

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	5
第二章 胶体的制备和性质	7
第一节 胶体的制备和净化	7
一、胶体制备的一般条件	7
二、胶体制备的方法	8
三、凝聚法原理	10
四、溶胶的净化	12
五、单分散溶胶	15
六、超细颗粒	19
第二节 溶胶的运动性质	28
一、扩散	28
二、布朗运动	30
三、沉降	32
第三节 溶胶的光学性质	40
一、光散射	40
二、显微镜及其对粒子大小和形状的测定	45
第四节 溶胶的电学性质和胶团结构	54
一、电动现象及其应用	54
二、质点表面电荷的来源	60
三、胶团结构	61
四、双电层结构模型和电动电位(ζ 电位)	62
五、扩散双电层的数学计算	67
六、 ζ 电位的计算	73

第五节 胶体稳定性	76
一、溶胶的稳定性	76
二、溶胶的聚沉	80
三、高聚物稳定胶体体系的理论	84
第六节 流变性质	87
一、基本概念和术语	88
二、稀胶体溶液的粘度	91
三、浓分散体系的流变性质	94
第七节 胶体的形貌	99
一、胶粒的形状	99
二、胶粒的平均大小与多分散度	99
三、分形(Fractal)理论	100
第三章 凝胶	105
第一节 概述	105
一、凝胶及其通性	105
二、凝胶的分类	106
第二节 凝胶的形成	106
一、凝胶形成的条件	106
二、凝胶形成的方法	107
第三节 凝胶的结构	109
第四节 胶凝作用及其影响因素	115
一、溶胶 \rightleftharpoons 凝胶转变时的现象	115
二、影响胶凝作用的因素	116
第五节 凝胶的性质	119
一、触变作用	119
二、离浆作用	121
三、膨胀作用	123
四、吸附	128
第六节 凝胶中的扩散和化学反应	130
一、扩散作用	130
二、化学反应	131
第七节 几种重要的凝胶	133
一、硅酸铝凝胶的制备和结构特性	133

二、高吸水性聚合物的合成和性能	137
三、凝胶色谱用凝胶	140
四、凝胶薄膜	144
第四章 界面现象和吸附	147
第一节 表面张力和表面能	147
一、净吸力和表面张力的概念	147
二、影响表面张力的因素	149
三、测定液体表面张力的方法	152
四、测定固体表面张力的方法	155
第二节 弯曲界面的一些现象	157
一、曲界面两侧压力差	157
二、曲界面两侧压力差与曲率半径的关系	158
三、毛细管上升和下降现象	160
四、弯曲液面上的饱和蒸气压	161
第三节 润湿和铺展	163
一、润湿现象和润湿角	163
二、铺展	167
三、润湿热	168
第四节 固体表面的吸附作用	170
一、固体表面的特点	170
二、吸附作用和吸附热	171
三、吸附曲线	178
四、吸附量测定的实验方法	181
第五节 吸附等温方程式	184
一、Freundlich 吸附等温式	185
二、Langmuir 吸附等温式——单分子层吸附理论	186
三、BET 吸附等温式——多分子层吸附理论	190
第六节 固体—气体界面吸附的影响因素	197
一、温度	197
二、压力	198
三、吸附剂和吸附质性质	198
第七节 固体—溶液界面吸附	199
一、吸附剂、溶质和溶剂的极性及其他性质对吸附量的影响	200

二、混合(物)吸附	203
三、多分子层吸附	205
四、对高分子的吸附	206
五、对表面活性剂的吸附	208
六、对电解质的吸附	212
七、二元液体混合物中的吸附	217
第五章 常用吸附剂的结构、性能和改性	219
第一节 多孔性物质物理结构的测定方法	219
一、密度	219
二、比表面积	221
三、孔体积	226
四、平均孔半径	228
五、孔径分布	229
六、粒度	238
第二节 常用吸附剂的结构和性能	242
一、硅胶	242
二、活性氧化铝	255
三、活性炭	260
四、吸附树脂	266
五、粘土	269
六、硅藻土	275
七、分子筛	278
第三节 固体的表面改性及其应用	290
一、表面改性效果的评定	291
二、表面改性方法和机理	298
三、表面改性的应用	307
第六章 表面活性剂	313
第一节 表面活性剂概述	313
一、表面活性剂定义	313
二、表面活性剂的结构特点	315
第二节 表面活性剂的分类和结构特点	317
一、表面活性剂的分类方法	317
二、表面活性剂的结构特点及应用	318

第三节	表面活性剂在界面上的吸附	329
一、	Gibbs 吸附公式	329
二、	Gibbs 公式的物理意义和有关注意事项	332
三、	吸附层结构	333
四、	表面吸附层的状态方程式及单分子层表面膜的应用	337
五、	LB 膜	340
第四节	表面活性剂的体相性质	344
一、	各种性质对浓度的转折点	344
二、	表面活性剂的溶度	345
第五节	胶束理论	347
一、	胶束与临界胶束浓度	347
二、	胶束的结构	350
三、	临界胶束浓度及其影响因素	351
第六节	表面活性剂的亲水亲油平衡(HLB)问题	358
一、	概述	358
二、	求算 HLB 值的方法	361
三、	关于 HLB 值的几个问题	363
第七节	表面活性剂的作用及应用	366
一、	增溶作用	366
二、	润湿和渗透	371
三、	分散和絮凝	374
四、	起泡和消泡	376
五、	去污作用	377
六、	胶束催化	379
第七章	乳状液	383
第一节	概述	383
第二节	乳状液的制备和物理性质	384
一、	混合方式	384
二、	乳化剂的加入方式	385
三、	影响分散度的因素	386
四、	乳状液的物理性质	387
第三节	乳状液类型的鉴别	389
一、	稀释法	389

二、染色法	389
三、导电法	389
第四节 影响乳状液稳定性的因素	389
一、乳状液是热力学不稳定体系	389
二、油-水间界面的形成	390
三、界面电荷	391
四、乳状液的粘度	392
五、液滴大小及其分布	392
六、粉末乳化剂的稳定作用	392
第五节 乳化剂的选择	394
一、乳化剂的分类	394
二、乳化剂的 <i>HLB</i> 值及其应用	394
三、转相温度(<i>PIT</i>)	396
第六节 乳状液的变型和破乳	397
一、乳状液的变型	397
二、影响乳状液变型的因素	398
三、乳状液的破坏	399
第七节 微乳状液	402
一、微乳状液的微观结构	402
二、助表面活性剂的作用	403
三、微乳状液的形成机理	403
四、微乳状液的制备	407
五、微乳状液相图	408
六、微乳状液的性质	409
七、微乳状液的应用前景	412
第八节 乳状液的应用	413
一、控制反应	413
二、农药乳剂	413
三、沥青乳状液	413
四、稠油的乳化降粘	413
五、纺织工业	414
六、制革工业	414
七、乳化食品和医药用乳剂	414

第九节 液膜分离	415
一、基本情况	415
二、液膜分离机理	415
三、液膜分离实例	417
第八章 高分子溶液	419
第一节 聚合物的分子量和分子量分布	420
第二节 高聚物的溶解、溶胀及其在溶液中的形态	422
第三节 溶液中高分子的大小	424
一、均方根末端距	425
二、均方回转半径	425
第四节 高分子溶液的运动性质	425
一、扩散与超离心力场下的高分子沉降速度	426
二、高分子溶液的粘度	426
第五节 高分子溶液的平衡性质	429
一、高分子溶液的渗透压	429
二、Donnan 平衡	431
三、聚电解质的渗透压	433
第六节 高分子溶液的光散射	434
一、静态光散射——弹性光散射	435
二、动态光散射——准弹性光散射(QELS)	439
第七节 聚电解质	443
一、解离平衡	445
二、粘度	446
三、聚电解质应用举例——絮凝剂	447
参考文献	454

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、生活实际有着紧密的联系,无论是在工农业还是在衣、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“科学”,“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

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(1~100) nm^①(按胶体颗粒的直径计)。小于1 nm的为分子或离子分散体系,大于100 nm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

① 也有人主张胶体颗粒的范围为(1~1000) nm。

的，显然，只要不同聚集状态分散相的颗粒大小在(1~100) 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本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。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)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(如溶液的依数性、粘度、电导等)上与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被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傅鹰教授说过：“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轻的科学。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；其他像做豆腐、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 Реїсс 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。现今我们所用到的一些名词，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)发明了超显微镜，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

^① 傅鹰. 胶体科学(讲义). 北京: 北京大学, 1957

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发展(像超离心机、光散射, X 射线、多种电子显微镜、红外线以及各种能谱等的应用),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视为第三类胶体体系。在胶体化学中,人们不仅要研究这些体系本身的许多基本性质,而且要研究与这些基本性质相联系的许多实际问题。例如明矾为什么能净水?肥皂为什么能去污?向高空抛撒的粉剂为什么能人工降雨?鱼汤为什么能“冻”起来以及怎样脱去原油中所含的水分等问题,都要靠胶体化学来解答。所有这些问题,归根结底都涉及到分散体系的形成、破坏以及它们的物理化学性质等问题,所以都是胶体化学研究的对象。

胶体化学和许多科学领域、国民经济的各个部门以及日常生活都密切相关。近年 Hiemenz 列举了如下一些涉及胶体和表面化学的实例:(1)分析化学中的吸附指示剂、离子交换、沉淀物的可滤性、色谱等;(2)物理化学中的成核作用、过饱和及液晶等;(3)生物化学和分子生物学中的电泳、膜现象、蛋白质和核酸等;(4)化学制造中的催化剂、洗涤剂、润滑剂、粘合剂等;(5)环境科学中的气溶胶、泡沫、污水处理等;(6)材料科学中的陶瓷制品、水泥、纤维、塑料等;(7)石油科学中的油品回收、乳化等;(8)日用品中的牛奶、啤酒、雨衣等。这里要特别提及的是,胶体和表面化学与石油化工的关系尤为密切。从油、气的地质勘探、钻井、采油、储运,一直到石油炼制和油品的二次和三次加工等各个方面,都要用到大量的胶体化学原理和方法。因此,胶体和表面化学的基础知识在实际工作中能帮助我们广开思路,打开眼界。

第四节 胶体与表面化学的发展

胶体与表面化学是一门应用性极强的学科。近百年来,它的发展同步于工农业生产的发展,有些方面甚至是超前的,究其原因有二。一是整体自然科学水平的提高,带动胶体与表面化学素质增幅:(1)利用现代物理与化学理论解决胶体与表面化学中的基本理论问题,如用量子化学研究吸附与催化、用分形理论研究胶粒形貌、用统计力学研究高分子等;(2)应用现代精密仪器和方法解决胶体与表面化学中悬而未决的实际问题,如用不同力(学)显微镜研究胶粒间的力(大小)及表面上分子(或原子)的形态、用不同能谱仪综合研究胶团表面分子相互作用细节等;(3)将胶体与表面化学的观点和方法应用于医、生理、土壤、环境、大气、海洋湖泊等等诸多学科之中,既丰富了这些学科的内容,也促进对胶体与表面化学更深层次知识的探索。二是工农业的飞跃发展对胶体与表面化学提出许多高而新的要求:(1)新产品的开发,如单分散溶胶的制备、不同维数的超细材料生产、组装分子器件的探求等;(2)老产品的升级换代,如洗涤剂、化妆品、颜料、复印用炭粉、石墨乳等;(3)旧工艺更新,如批量单分散固态胶粒的制造与收集、血液流变、高分子流变、三次采油中的微乳液配方、粘土胶用于二次采油、正电溶胶用于钻井液、微囊包封材料的应用等。

作为一门科学,长期以来,国外一直出版着多种胶体与表面化学杂志(可惜国内迄今尚无一本正式出版的胶体与表面化学杂志)。美、前苏联、英、德、日、荷兰、瑞典等国均建有多所胶体与表面化学研究机构。两年一度的世界性胶体与表面化学会议如期举行,会上宣读的论文逐年增多,这几届已近千篇。90年代以来,不少国家对纳米材料制定了跨世纪的长期研究计划,致使众多的物理学家加盟表面科学研究,其目标在于开发纳米级或分子(原子)级具有多种功能的电子器件,从目前的研究情况来看,大有呼之欲出之势。

90年代以前,国内设有胶体与表面化学研究机构的只有北京大学、华东师范大学与山东大学三家。90年代以后,在大专院校内成立一大批研究胶体与表面化学的实体,如南京大学、吉林大学、东北

师范大学、华东理工大学、云南大学、青岛化工学院、中国科学院感光化学研究所等，他们既从事研究工作也注重人才培养。各大学化学系和工科院校的有关专业均开设了胶体与表面化学课程。建国以来，若干部委(如化学工业部、石油工业部、轻工业部和纺织工业部等)在其所属院校或研究所内均有一大批从事胶体与表面化学的研究人员，并定期出版刊物。1983年以来，两年一度的全国性“胶体与表面化学学术讨论会”已开过六届，会议上宣读的论文在150~200篇左右。

最后，应当指出，在高等工科院校，“胶体与表面化学”作为一门课程，就其性质说，它是一门基础性的应用科学，此点应十分明确。

在党中央的正确方针政策指引下，可以预期，我国的胶体与表面化学将会获得更加飞速的发展，并为我国的“四化”建设作出巨大的贡献。

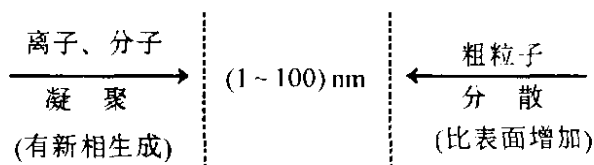
第二章 胶体的制备和性质

第一节 胶体的制备和净化

既然胶体颗粒的大小在(1~100) nm 之间, 故原则上可由分子或离子凝聚而成胶体, 当然也可由大块物质分散成胶体, 方法虽不一样, 但最终均可形成胶体体系(图 2-1)。用第一种方法制备胶体称凝聚法, 用第二种方法制备胶体称分散法。

一、胶体制备的一般条件

1. 分散相在介质中的溶解度须极小



硫在乙醇中的溶解度较大, 能形成真溶液。但硫在水中的溶解度极小, 故以硫磺的乙醇

图 2-1 胶体形成示意图

溶液逐滴加入水中, 便可获得硫磺水溶胶。又如三氯化铁在水中溶解为真溶液, 但水解成氢氧化铁后则不溶于水, 故在适当条件下使三氯化铁水解可以制得氢氧化铁水溶胶。因此, 分散相在介质中有极小的溶解度, 是形成溶胶的必要条件之一。当然, 在这前提下, 还要具备反应物浓度很稀、生成的难溶物晶粒很小而又无长大条件时才能得到胶体。如果反应物浓度很大, 细小的难溶物颗粒突然生成很多, 则可能生成凝胶。

2. 必须有稳定剂存在

用适当的办法将大块物体分散成胶体时, 由于分散过程中颗粒的比表面积(specific surface, 指每 1 g 物质所具有的总表面积)增大, 故体系的表面能增大, 这意味着此体系是热力学不稳定的。如欲制得稳定的溶胶, 必须加入第三种物质, 即所谓的稳定剂(stabilizing agent)。例如制造白色油漆, 是将白色颜料(TiO_2)等在油料(分散介

质)中研磨,同时加入金属皂类作稳定剂来完成的。用凝聚法制备胶体,同样需要有稳定剂存在,只是在这种情况下稳定剂不一定是外加的,往往是反应物本身或生成的某种产物。这是因为在实际制备时,总会使某种反应剂过量,它们能起到稳定剂的作用。

二、胶体制备的方法

1. 分散法

分散法有机械分散、电分散、超声波分散和胶溶等各种方法。根据制备对象和对分散程度的不同要求,可选用不同类型的机械设备。工业上常用的粉碎设备有气流磨、各种类型高速机械冲击式粉碎机、各种类型搅拌磨、振动磨、转筒式球磨、胶体磨、行星球磨、离心磨、高压辊磨等。产品细度一般在(1~74) μm 范围,粉碎方式可干、可湿、可连续也可间歇。在粉碎过程中,随着粉碎时间的延长,颗粒比表面积增大,颗粒团聚的趋势增强,这时,除了在物料中添加助磨剂(或称分散剂)外,最重要的是要及时地分出合格粒级产品,避免合格粒级物料在磨机中“过磨”,同时也提高了粉碎效率。为此,必须在粉碎工艺中设置高效率的精细分级设备,如表2-1所示^①。

表 2-1 一些常见的干式和湿式分级机

类型	设备名称	分级粒径 $d_{97}/\mu\text{m}$	生产厂
干式	涡轮式 ATP 型分级机	4~180	(德)Alpine 公司
	MSS 超微细分级机	2~20	(日)细川公司
	WX 型微细分级机	5~150	瓦房店化工机械厂
	ERC 型超微细分级机	2~20	长沙矿山研究院
	WFJ 型超微细分级机	5~150	嵯县特种粉碎设备厂
	FYZ 型空气分级机	1~150	上海化工机械三厂
	TC 系列空气分级机	0.5~150	日清株式会社
湿式	FUJi 微粉分级机	2~3	富士产业株式会社
	卧式螺旋离心分级机	<5	四川江北机械厂
	水力旋分机	$d_{98}=5, d_{90}=2$	上海化工机械厂
	Mozley 分级机	2~30	北京海淀区流体技术开发公司 (英)Mozley 有限公司

① 郑水林, 孙成林. 粉体技术, 1994(1)

电分散法主要用于制备金属(如 Au、Ag、Hg 等)水溶胶。以金属为电极, 通以直流电(电流 5A~10A、电压 40V~60V), 使产生电弧(图 2-2)。在电弧的作用下, 电极表面的金属气化, 遇水冷却而成胶粒。水中加入少量碱可形成稳定的溶胶。

超声波分散主要用来制备乳状液。

胶溶法是在某些新生成的沉淀中, 加入适量的电解质, 或置于某一温度下, 使沉淀重新分散成溶胶。例如现在国内用的一种正电荷溶胶——MMH (mixed metal hydroxide) 或 MMLHC (mixed metal layered hydroxide compound) 溶胶,

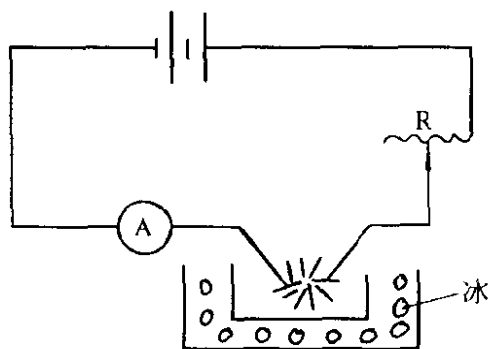


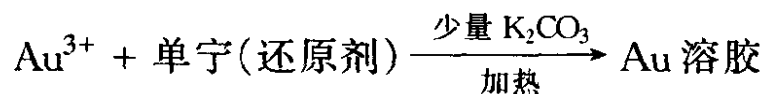
图 2-2 电分散法图示

用量之多堪为国内溶胶之冠, 年需量在 2 kt 以上。它就是在一定比例的 AlCl_3 和 MgCl_2 混合溶液中, 加入稀氨水, 形成混合金属氢氧化合物沉淀(半透明凝胶状), 经多次洗涤后(目的在于控制其中的氯离子浓度), 置该沉淀于 80°C 下恒温, 凝胶逐渐形成带正电荷的溶胶。MMH 溶胶的用途很广, 如钻井液添加剂、聚沉剂、防沉剂等。最近, 又研制成 MMH 干粉, 运输与使用都很方便^①。又如在新生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀中, 加入适量的 FeCl_3 可制成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶。一般来说, 沉淀老化后就不容易发生胶溶作用。

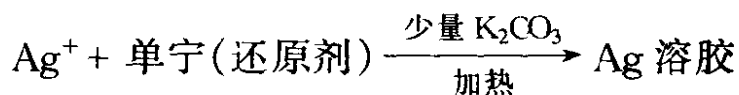
2. 凝聚法

用物理或化学方法使分子或离子聚集成胶体粒子的方法叫凝聚法。将硫磺-乙醇溶液逐滴加入水中制得硫磺水溶胶, 是物理凝聚法制备胶体的一个例子。下面主要介绍化学凝聚法。

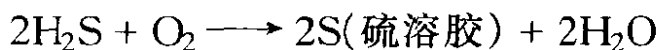
(1) 还原法 主要用来制备各种金属溶胶。例如



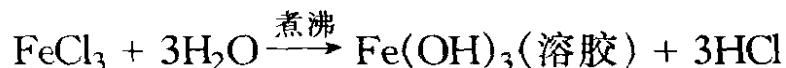
① 山东大学胶体与界面化学研究所. 硕士论文集. 1995



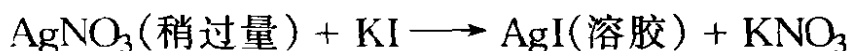
(2) 氧化法 用硝酸等氧化剂氧化硫化氢水溶液，可制得硫溶胶。



(3) 水解法 多用来制备金属氧化物溶胶。例如



(4) 复分解法 常用来制备盐类的溶胶。例如



三、凝聚法原理

物质在凝聚过程中，决定粒子大小的因素是什么？控制哪些因素可以获得一定分散度的溶胶？这是溶胶制备的核心问题。许多人的研究认为，由溶液中析出胶粒的过程，与结晶过程相似，可以分为两个阶段。第一个阶段是形成晶核(nucleation)，第二个阶段是晶体的成长。Weimarn (1908)认为晶核的生成速度 V_1 ，与晶体的溶解度和溶液的过饱和度(degree of supersaturation)有如下关系：

$$V_1 = \frac{dn}{dt} = K_1 \left(\frac{c - S}{S} \right) \quad (2-1)$$

式中 t 为时间； n 为产生晶核的数目； c 为析出物质的浓度，即过饱和浓度； S 为其溶解度，故 $(c - S)$ 为过饱和度； $(c - S)/S$ 为相对过饱和度； K_1 为比例常数。由式(2-1)可见，浓度 c 越大，溶解度 S 越小，则生成晶核的速度越大。由于体系中物质的数量一定，要生成大量的晶核，就只能得到极小的粒子。

关于晶体(晶核)的成长速度 V_2 可用式(2-2)表示。

$$V_2 = K_2 D(c - S) \quad (2-2)$$

式中， D 为溶质分子的扩散系数； $(c - S)$ 为过饱和度； K_2 为另一比例常数。由此式可见， V_2 也与过饱和度成正比，但 V_2 受 $(c - S)$ 的影响较 V_1 为小。在凝聚过程中， V_1 、 V_2 是相互联系的。当 $V_1 \gg V_2$ 时，溶液中会形成大量晶核，故所得粒子的分散度较大，有利于形成溶胶；当 $V_1 \ll V_2$ 时，所得晶核极少，而晶体成长速度很快，

故粒子得以长大并产生沉淀。因此粒子的分散度与 V_1 成正比，与 V_2 成反比，亦即与 V_1/V_2 的比值成正比。

Weimarn 曾研究过在乙醇-水混合物中，由 $\text{Ba}(\text{CNS})_2$ 和 MgSO_4 反应所得 BaSO_4 沉淀的颗粒大小和反应物浓度的关系。他发现：在浓度很低时[约 $(10^{-4} \sim 10^{-5}) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，此浓度对形成晶核已有足够的过饱和度]，由于晶体成长速度受到限制，故形成溶胶；当浓度较大时[约 $(10^{-2} \sim 10^{-1}) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]，相对说，此有利于晶体成长，故产生结晶状沉淀；当浓度很大时[约 $(2 \sim 3) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$]，此时生成的晶核极多，紧接着过饱和度 $(c - S)$ 的降低也很多，故晶体成长速度减慢，这又有利于形成小粒子的胶体。应当注意，在这种情况下，由于形成的晶核太多，粒子间的距离太近，故易于形成半固体状凝胶。上述整个过程可用图 2-3 示明。总之，根据 Weimarn 理论，欲制备胶体，必须 V_1 大、 V_2 小。而欲 V_1 大，必须过饱和度高，这意味着盐的溶解度要尽可能小。反之，若 V_2 大、 V_1 小(例如溶解度很大的 NaCl 就是这样)，溶液的过饱和度低，则形成大的晶体。溶液的过饱和度和 V_1 、 V_2 及晶粒大小的关系可用图 2-4 来说明。

温度、杂质、溶液 pH 值，甚至搅拌等因素对成核和晶核成长速度都有影响，此处不再讨论。

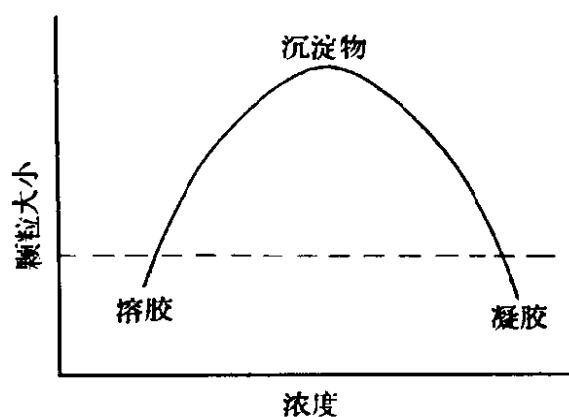


图 2-3 BaSO_4 颗粒大小与反应物浓度的关系

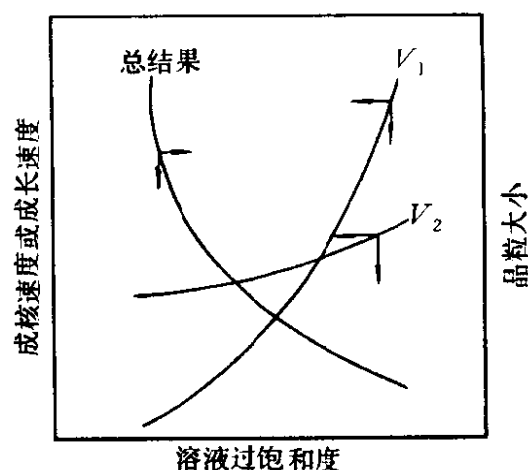


图 2-4 过饱和度对 V_1 、 V_2 和晶粒大小的影响

Weimarn 理论不能说明为什么有些沉淀是无定形的，而有的却是结晶状的问题。Haber 认为，这主要取决于凝结速度和定向速度。若前者大于后者，则生成无定形沉淀；若后者大于前者，则得结晶状沉淀。当然，凝结速度和饱和度成正比，而定向速度是指分子或离子以一定的方式在晶格中排列的速度，它主要取决于物质的极性大小。例如 AgCl 、 ZnS 、 HgS 等分子小、极性大，故定向速度快，能生成结晶状沉淀，或具有晶体结构的胶粒。而 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或硅酸等含羟基多(还有水分子结合在其中)，结构复杂，分子极性较小，且溶解度极微，故其凝结速度远大于定向速度，因而极易生成无定形结构的凝胶状沉淀。

四、溶胶的净化

用凝聚法制得的溶胶都是多分散性的，即体系中含有大小不等的各类粒子，其中有一些可能会超出胶体颗粒的范围。而用化学法制得的溶胶通常都含有较多的电解质，虽然适量的电解质可以作为溶胶的稳定剂，但过多电解质又会降低溶胶的稳定性。因此，欲得比较纯净、稳定的溶胶，必须将制得的溶胶加以净化。

溶胶中的粗粒子，可以通过过滤(胶体粒子小，可以通过普通滤纸的孔隙)、沉降或离心的办法将其除去。过多的电解质，必须用渗析(亦称透析，dialysis)的办法除去。

所谓渗析，主要是利用羊皮纸或由火棉胶(collodion)制成的半透膜，将溶胶与纯分散介质隔开，这是因为这种膜的孔隙很小，它仅能让小分子或离子通过，而胶粒不能通过。渗析时把要净化的溶胶装入半透膜袋内，然后连袋浸入蒸馏水中，进行渗析(图 2-5)。搅拌溶胶或适当加热(要注意加热对该溶胶的稳定性有无影响)可加快渗析。渗析在许多方面有重要的应用价值。

目前医院为治疗肾病变患者所采用的人工肾就是用来部分替代排泄功能的体外血液渗析设备[图 2-5(b)]，通过渗析可除去血液中的代谢废物如尿素、尿酸或其他有害的小分子。此处常用的半透膜有铜氨膜、醋酸纤维素膜等。临床上除考虑膜孔大小外，还要注意膜的稳

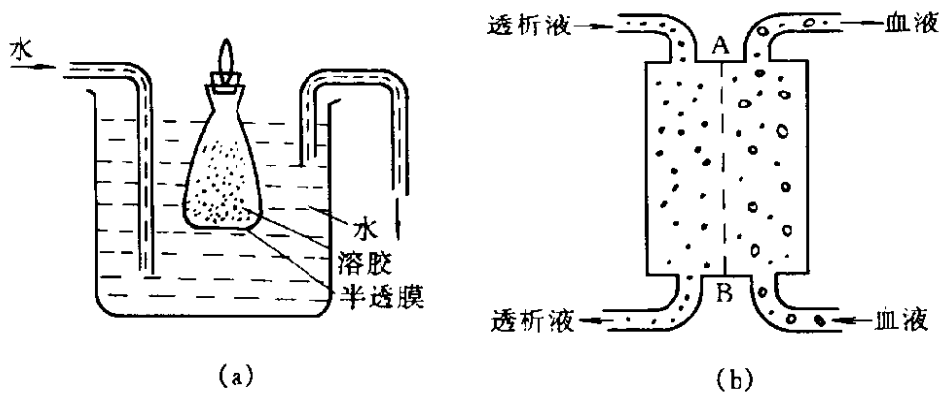


图 2-5 渗析装置

(a)溶胶的渗析;(b)血液渗析器示意图(AB为半透膜)

定性和血液的相容性等问题^①。

在工业上以及许多实验室中，为加快渗析速度，普遍采用所谓“电渗析”（electrodialysis）。电渗析的实验装置示于图 2-6。当电极与直流电源接通以后，在电场作用下，溶胶中的电解质离子分别向带异电的电极移动，因此能较快地除去溶胶中过多的电解质。实验室中常用的半透膜为火棉胶等。

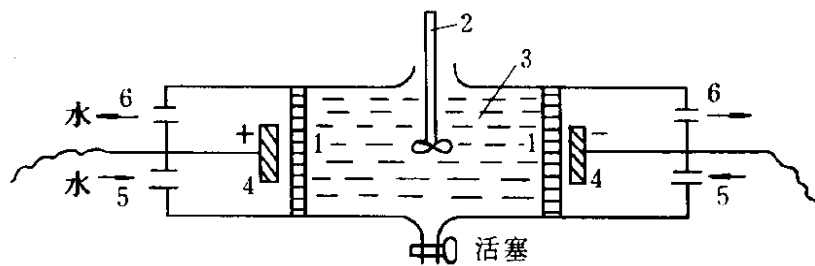


图 2-6 电渗析示意图

1—半透膜；2—搅拌器；3—溶胶；4—铂电极；5—进水管；6—出水管

若将离子交换膜用于电渗析中，则可用来制备高纯水、处理含盐废水和海水淡化等方面。咸水淡化常用的电渗析半透膜有醋酸纤维膜、聚乙烯醇异相膜等。异相膜是由磨碎的离子交换树脂颗粒与粘合

^① 马远鸣等，安徽大学学报(胶体与界面化学专辑)，1987(1)

剂(如聚乙烯)混合,经挤压制成的。用电渗析对咸水淡化的装置示于图 2-7。在此装置中,将阳离子和阴离子选择性交换膜交替地排列着,这样可组成多室电渗析池。

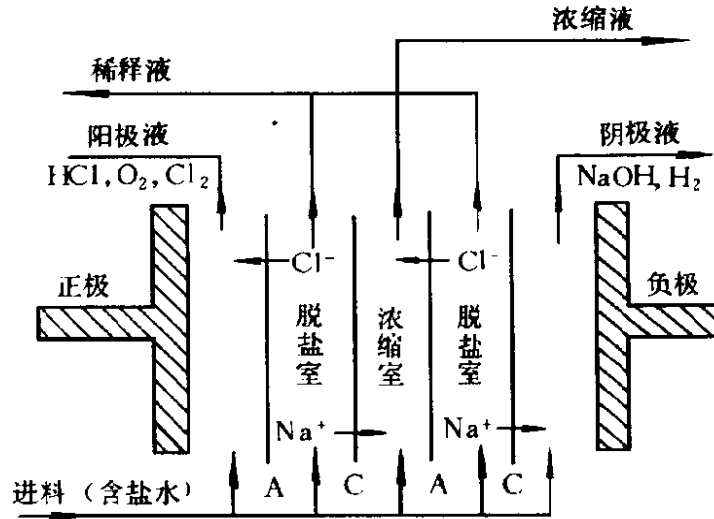


图 2-7 咸水淡化示意图

A—阴离子选择性交换膜；C—阳离子选择性交换膜

电渗析技术当前已扩展到化工、食品、医药、废水处理等各个领域。例如氨基酸是典型的两性电解质,控制溶液 pH 值,可使之呈不同的荷电状态。pH 值在等电点时,氨基酸的净电荷为零,在直流电场作用下几乎不移动;当 pH 值大于等电点时,荷负电,可通过阴离子交换膜向正极移动;当 pH 值小于等电点时,荷正电,可通过阳离子交换膜向负极移动。基于此种特点,故可用电渗析与等电聚焦技术分离与纯化氨基酸^①。

目前化工生产中采用的转鼓真空过滤器、叶式过滤器以及古老的板框压滤器等,实际上也是一种净化工具,只是在这种场合下,被净化的不是溶胶,而是大颗粒的悬浮体或凝胶状沉淀。

通常提到的“超过滤”(ultrafiltration),实际上是利用半透膜代替普通滤纸在压差下来过滤溶胶的一种方法。

① 欧阳平凯等. 化工进展, 1991(2)

五、单分散溶胶

单分散溶胶(monodispersed sol)系指人们可以制取指定的胶粒尺寸、形状和组成皆相同的溶胶。过去制得的溶胶粒径是多分散的,给研究与使用带来许多不便。有了单分散溶胶,我们至少可以做以下一些工作。

(1) 稳定性研究

40年代形成的DLVO理论,原则上虽可解释溶胶的稳定性,但总与实际体系不完全贴切,关键问题是实际体系是多分散的,而理论的导出前提是单分散的体系。因此,有了单分散溶胶,就有可能开拓多分散溶胶稳定性理论的研究。

(2) 光散射研究

溶胶的光散射研究状况,同稳定性研究一样,亦是以单分散体系为前提套用于多分散体系的。

(3) 流变学研究

单分散溶胶将使微观流变学建立在更为坚实的实验基础上,丰富了宏观流变学的内涵。

(4) 标准粒子

单分散溶胶可用以校核Coulter粒度仪、电子显微镜、光散射仪等。

(5) 生物膜等研究

用单分散溶胶可以确定生物膜的孔径大小与分布,对研究网状内皮组织系统及血清诊断研究都极为有效。

实践证明,单分散胶体用作涂布剂、催化剂、汽化剂、感光材料、电子材料、颜料等方面,在性能上皆优于多分散胶体。

70年代以来,以Matijević为首的一批胶体科学工作者^①做了大量工作,制备了众多不同大小与形状的单分散溶胶,积累了大量的经验,丰富了胶体科学的内容,给这门古老的学科注入了新的活力。

关于单分散性溶胶的形成机理,一个较传统的说法是LaMer的观点。众所周知,用凝聚法制备的溶胶是多分散性的,原因是一般条

① Matijević E. Chem Mater, 1993(5)

件下新核的生成与已有核的长大同时进行，因此，最终得到的颗粒是由不同时刻形成的核长大而成的。如欲制备单分散溶胶，必须控制溶质的过饱和程度，使之略高于成核浓度(见图 2-8)，于是在很短的

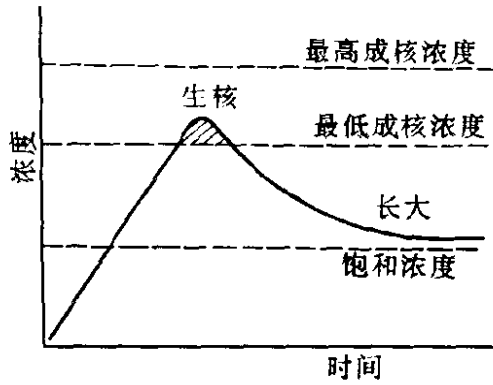


图 2-8 将生核期与生长期分开的 LaMer 模型图

时间内形成全部晶核，称之为爆发式成核。晶核形成之后，溶液浓度迅速降低到低于成核浓度，于是不再生成新的晶核，但浓度仍略高于饱和浓度，故已有的核能因扩散而以相同的速度慢慢长大，形成单分散性溶胶。这就是 LaMer 等人提出的“成核扩散控制”模型。但在具体制备上由于体系的性质不同，除反应物浓度外，还有许多因素都可影响

溶胶的单分散性。常见的因素有试剂纯度、pH 值、老化时间、老化温度、添加剂性质与浓度、搅拌方式、容器清洁程度等，所以，只有在非常严格的操作条件下，实验才能重演，这点，读者在制取多分散金溶胶时或许已有体会。

目前，单分散溶胶有下列 4 种制备方式。

(1) 金属盐水溶液高温水解法

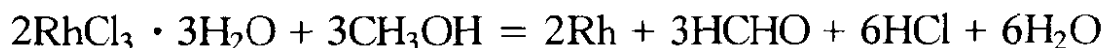
以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 单分散溶胶为例。将浓度为 $(0.8 \sim 4.0) \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ 溶液，在 75°C 下恒温老化 26 h，若溶液中存有 SO_4^{2-} 与 PO_4^{3-} 时，则可生成粒径为几百纳米的单分散球形 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 溶胶；若溶液中没有 SO_4^{2-} 与 PO_4^{3-} ，就制不出单分散溶胶，若 $\text{Cr}^{3+}/\text{SO}_4^{2-}$ 比在 $1/3 \sim 2/3$ 时，析出的是无定形胶粒且粒径较粗。溶液 pH 值在 $9 \sim 10$ 时，胶粒带负电荷；pH 值小于 7 时，胶粒带正电荷。

(2) 金属络合物高温水解法

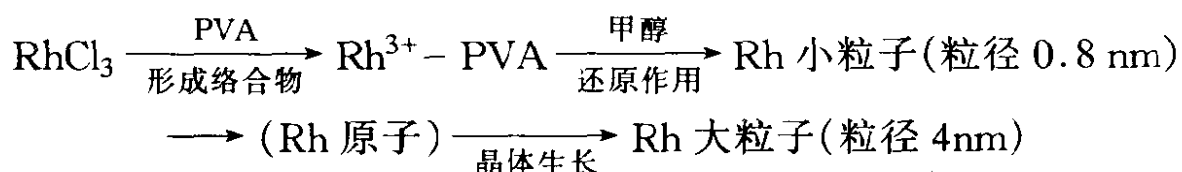
以铑为例^①。在 100 ml 的回流瓶中，加 8.8 mg RhCl_3 与 150 mg

① 中尾幸道等. 表面, 1979(4)

聚乙烯醇(PVA, 聚合度为 500), 续加 25 ml 甲醇与 25 ml 水, 加热回流(1~4) h, 可得黑色 Rh 溶胶:



此法重现性好, 在空气中可稳定一年以上, 干后为黑色透明膜状物, 加水可以再成溶胶, 性能不变。生成的球形 Rh 粒径(4 nm)不受回流加热时间影响, 关键是 PVA 与 Rh^{3+} 形成了络合物, 在回流时于 260 nm 处出一峰, 此峰是 PVA 与 RhCl_3 本身没有的, 机理可能是:



用此法可得 Pd、Pt、Ir 及 Os 黑色单分散溶胶, 粒径分别为 5.3 nm、2.7 nm、1.4 nm、与 1.0 nm。此法不能用来制取 Ru、Au 与 Ag 单分散溶胶。制取 Fe、Co、Ni 与 Cu 单分散溶胶时, 不能用甲醇作还原剂。

若单用醇作溶剂(甲醇除外, 因若无水则甲醇无还原能力), 于聚合度为 3250 的聚乙烯吡咯酮作用下, 回流 0.5 h, 可得粒径 2.2 nm 的 Rh 单分散溶胶。

聚合物与贵金属不能络合得太强, 如聚丙烯酸、聚谷氨酸, 它们的羧基与 Rh^{3+} 结合得太强, 故制不出单分散 Rh 溶胶。反之, 若结合得太弱, 如聚乙二醇, 只能得到 Rh 沉淀。聚合物的聚合度也不宜太高, 高了会导致金属胶粒聚沉。

(3) 微乳液法^①

微乳液是一个热力学稳定体系, 它的另一特点是分散相(也叫内相, inner phase)是单分散的, 液滴直径定义在(10~100)nm 之间。为此, 人们常用油包水型(W/O 型)微乳液制取单分散溶胶。微乳液体系一般由表面活性剂、助表面活性剂、有机溶剂、水 4 个组分组成。阴离子表面活性剂(如十二烷基硫酸钠 SDS、十二烷基苯磺酸盐 SDBS)、阳离子表面活性剂(如十六烷基三甲基溴化铵 CTAB)及非离

^① 王笃金, 吴谨光. 粉体技术, 1994(1)

子表面活性剂(如 Triton X 系列)等均可用来形成微乳液。常见的二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠(AOT)可不需助表面活性剂存在便能形成 W/O 型微乳液。有机溶剂一般是非极性溶剂,如烷烃或环烷烃。

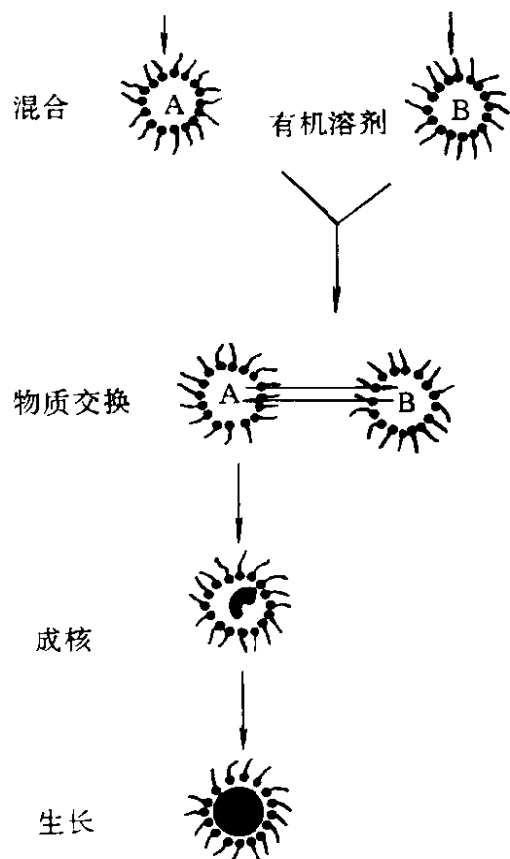


图 2-9 W/O 型微乳液水核内单分散溶胶的生成机理

微乳液有一个重要的参数,即水核半径 R_0 , 它与体系中水及表面活性剂的浓度有关。令 $\omega = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{表面活性剂}]$, 则 R_0 随 ω 的增大而增大。

以 Lianos^① 制取球形的 CdS 胶粒为例, 其生成机理如图 2-9 所示。表面活性剂为 CTAB 或 SDS; 助表面活性剂为戊醇或己醇; 有机溶剂为甲苯或庚烷; A 为高氯酸镉 $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ 水溶液, 浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; B 为 Na_2S 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 水溶液, 浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。先分别制成 A 和 B 两个微乳液, 二者混合后, 由于液滴碰撞, 发生了微乳液液滴间物质的相互交换, 在微乳液的水核内生成 CdS (成核和生长)。水核的尺寸控制了单分散

CdS 胶粒的最终粒径。

(4) 溶胶-凝胶转变法^②

常见的是溶胶-凝胶转变法(sol-gel transformation)。以制备单分散球形 Fe_3O_4 为例。先将 FeSO_4 溶液与 KOH 溶液相混合, 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 凝胶, 然后加入 KNO_3 溶液(它是 Fe^{2+} 的温和氧化剂), 这时凝胶内有很多非常细小的 Fe_3O_4 粒子($< 0.1 \mu\text{m}$)生成, 由于凝胶网

① Lianos P, et al. J Colloid Interface Sci, 1987, 117(2): 505~512

② Sugimoto T. Adv Colloid Interface Sci, 1987(28): 65~108

络关系，这些粒子既无明显的生长也不聚沉。当这些一级粒子积累了相当多以后，凝胶网络也部分溶解，它们就突然开始聚沉成簇，这些簇包含一定数量的一级粒子，并作为二级粒子的核团聚邻近的一级粒子。而余下的未溶解的部分凝胶网络则阻止隔离的二级粒子聚沉，从而形成单分散的球形 Fe_3O_4 粒子，其生成机理可用图 2-10 示意，粒子的电镜图见图 2-11。

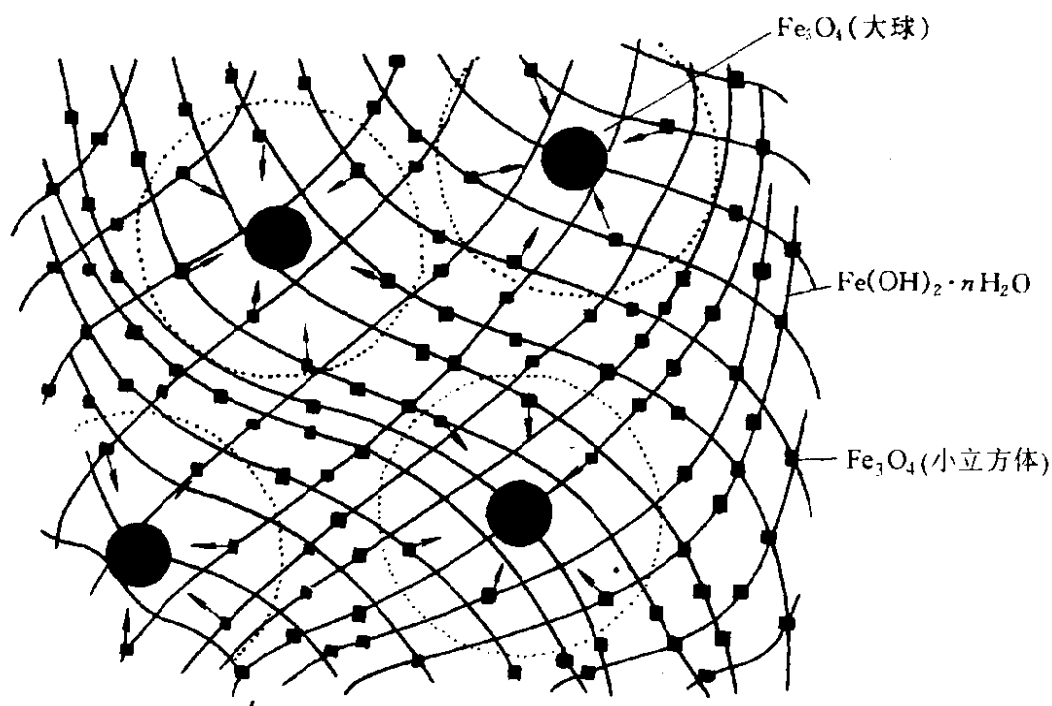


图 2-10 Fe_3O_4 单分散球形粒子生成机理示意图

其他的一些制备单分散溶胶的方法，还有氧化-还原反应法、不良溶剂沉淀法、离子直接反应法等，这里不一一枚举。

六、超细颗粒

人们把眼睛看得见的物质体系叫宏观体系 (macroscopic system)，将原子与分子甚至更小的体系叫微观体系 (microscopic system)，将宏观与微观之间的体系叫介观体系 (mesoscopic system)。这一体系主要是用人工方法将原子或分子组装 (build up)，形成具有新特性的颗粒，被称为超细颗粒 (ultrafine particle)。当前关于颗粒的划分还比较混乱，一般泛指 $1 \mu\text{m}$ 以下的颗粒为超细颗粒，准确地说这是不对的，

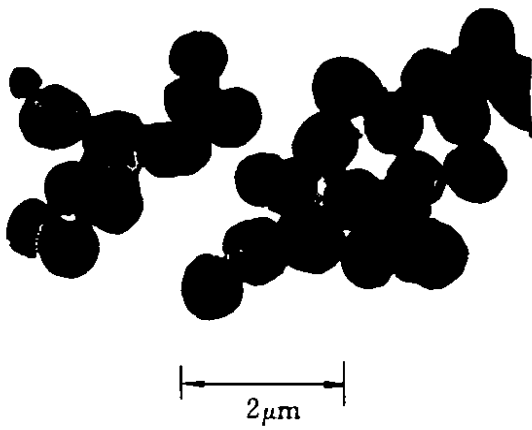


图 2-11 Fe₃O₄ 单分散球粒透射电镜图

体系中含 $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Fe(OH)}_2$ 并过剩 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ FeSO}_4$ 老化温度 90°C ; 老化时间 120 min.

只能叫广义的超细颗粒, 真正的超细颗粒应该指 (1~100) nm 范围内的颗粒(图 2-12)。“超细”的含意, 一指其尺寸已超越常规机械粉碎手段所获得的颗粒; 另一则是从功能材料的角度出发, 当颗粒尺寸降低到一定临界尺寸时, 例如其尺寸可与光波波长、自由电子波长、超导相干长度、磁畴尺寸等物理特征长度相当或更小时, 或者颗粒中分子能级的间距与热能、磁能、电能、光子能量相当或更大时, 量的变化会引起某些理化性能的质变。

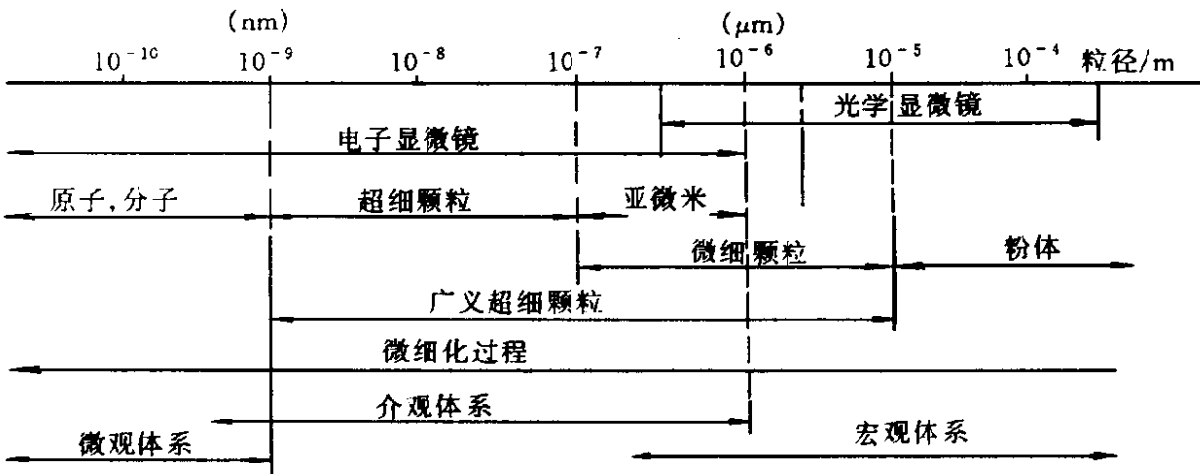


图 2-12 各种颗粒的粒径

在室温条件下, 产生理化性能显著变化的颗粒尺寸多数处于 $0.1 \mu\text{m}$ (100 nm) 之内, 而这一尺寸与胶体颗粒的大小相一致。

1. 超细颗粒的特性

超细颗粒的特性与粒子尺寸紧密相关, 因此它的许多特性可表现在表面效应与体效应两方面。首先由于粒子分散度提高到一定程度后, 分布于粒子表面的原子数与总原子数之比随粒径变小而急剧增加

(见图 2-13)。由图可见，当粒径降至 10 nm 时，表面原子所占的比例为 20%，而粒径为 1 nm 时，几乎全部原子都集中在粒子的表面。据此可以理解，表面原子配位不足及高的表面能必将成为影响其化学特性的重要因素。同时由于表面原子数增加，粒子内包含的原子数减少，使能带中能级间隔加大，并影响其电子行为，从而必产生体效应，影响粒子的熔点和磁性、电性、光学性能等。目前一些比较清楚的特性可归纳如下^①。

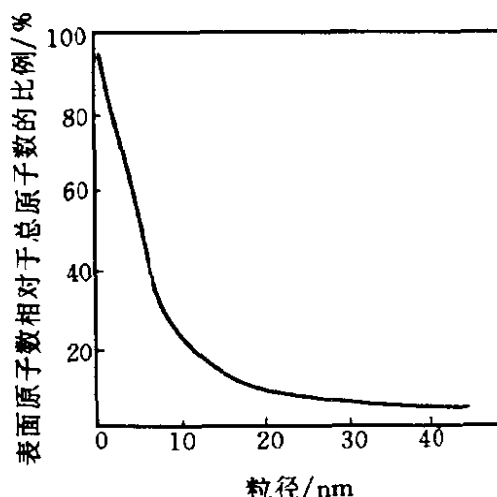


图 2-13 表面原子数与粒径的关系

(1) 比表面积大。例如平均粒径为(10~100)nm 的超细颗粒，其比表面积为(10~70) m²/g，故具有优良的吸附和化学反应活性。像耐热耐蚀的 TiN 陶瓷材料，当平均粒径降至 45 nm 时在大气中加热便可燃烧成 TiO₂。

(2) 易形成团聚体。由于超细粒子的表面能很大，粒子间易形成团聚体，这给粉体的收集带来困难。为此经常采用分散在溶液中进行收集，或对其进行表面有机化改性以降低表面能。

(3) 熔点低。金属超细粒子的熔点随粒径减小而下降。例如块状 Au 的熔点为 1063℃，若粒径降至(2~5) nm，则熔点为 300℃左右。

(4) 磁性强。铁系合金的超细粒子的磁性比其块状的强得多。

(5) 光吸收强。大块金属由于对可见光的反射和吸收能力不同而具有不同颜色的光泽。但超细金属粒子对可见光反射率低、吸收率强，故几乎呈黑色。

(6) 热导性能好。超细粒子在低温或超低温下几乎没有热阻。

2. 超细颗粒的应用

由于超细粒子具有以上特性，使其在应用中表现出许多优越的性

^① 李良果. 现代化工, 1993(8)

能并开拓出许多新颖的应用领域。下面简单介绍超细粒子的应用，较详细的介绍请阅读张立德、牟季美的《纳米材料学》一书。

(1) 化学工业

超细颗粒在化学工业中的应用十分广泛。由于超细颗粒具有高比表面积和表面能，活性点多，因而由其制备的催化剂的活性和选择性均大大高于传统催化剂，是一种高效催化剂。例如用 Rh 超细粒子作光解水催化剂，比常规催化剂产率提高 2~3 个数量级。用粒径为 30 nm 的 Ni 作环辛二烯加氢生成环辛烯反应的催化剂，选择性为 210，而用传统 Ni 催化剂时选择性仅为 24。当然，由于超细粒子单独存在时不稳定，实际应用时常将其负载于某种载体上。其他像 Al、 β -高铬酸铵、Cu-Zn、Pt、Pd、Ag、 Fe_3O_4 、Fe、Au、钨碳酸酯等均可制成超细粒子的高效催化剂。

超细颗粒还可应用于电极(Ni、Ag)、微细过滤器(Ni)、导电纤维(Cu、Ni)、导电橡胶(Cu、Ni)、涂料、润滑剂、粘结剂、填料(8~9 nm 粒径的 Si 用于冰箱隔热)、显像管(石墨)、磨料(Al_2O_3 、SiC)等方面。

(2) 电子工业

超细颗粒还可用于磁记录材料(Fe、Co、Ni)、传感器，其中有 X 射线用的 $(\text{Ca}\cdot\text{Cd})_{10}(\text{PO}_4)_6$ ，照像机自动曝光用的 CdS，测温度用的 NiO、FeO、MnO、 BaTiO_3 ，测压力用的 LiNbO_3 与 ZnO，测湿度用的 $\text{ZnO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 与 $\text{ZnO}-\text{NiO}$ 。超细颗粒还可用于电磁波与光波的吸收材料(钨钴微粒、铁氧体微粒)，低温烧结导电浆料(Cu、Ag、Fe、Ni)，精密陶瓷的原材料，其中有集成电路基板用的 Al_2O_3 、电容用的 BaTiO_3 、延展性陶瓷用的 TiO_2 及 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、发动机耐热部件用的 Al_2O_3 及 AlN、结构陶瓷用的 SiC 与 Si_3N_4 ，高强度材料用的 SiC 与 Si_3N_4 。

(3) 医药工业

超细颗粒还可用于细胞内染色剂(妊娠试剂用的 Au)、药物载体(磁铁矿)、药速速度调节剂(Si)、人造红血球(粒径小于 $0.2\ \mu\text{m}$ 的氟碳化合物)等。

(4) 机械工业

超细颗粒可用于轴密封(强磁性材料磁流体)等。

3. 超细颗粒(材料)的制备*

人们将超细材料的制备方法^①大体划分为物理方法和化学方法两大类。

(1) 物理方法

(a) 气相沉积法(PVD) PVD法是利用电弧、高频或等离子体等高温热源将原料加热,使之气化或形成等离子体,然后骤冷,使之凝聚成超细粒子。其中真空蒸发法是目前进行理论研究和超细粒子制备的最常用方法之一。一般做法是将原料放在加热器上,先将系统抽真空($\sim 10^{-4}$ Pa),然后注入少量惰性气体(He、Ar等)或 N_2 、 NH_3 、 CH_4 等载气(压力为10 Pa~数万帕),加热原料使之蒸发后,再在低温基板上凝聚形成超细粒子。所使用的装置和真空镀膜装置相同。该法的优点是可通过改变载气压力来调节微粒大小,微粒表面光洁、粒度均匀。此方法也存在粒子形状难以控制、最佳工艺条件难以掌握等问题。该方法常用于金属或合金超细材料的制备。

(b) 机械粉碎法 由固体物质直接制备超细材料的方法一般是粉碎法。但常规的粉碎法难以得到平均粒径小于100 nm的超细粉末,而需采用强化粉碎手段。如对脆性化合物TiC、SiC、ZrBr等可采用低温粉碎法和超声波粉碎法。由于粉碎过程中易混进杂质,且粒子的形状难以控制,所以不能满足许多工业应用的要求。

(2) 化学方法

(a) 化学气相沉积法(CVD) CVD法是将金属化合物蒸发后,在气相中进行化学反应而制备超细粉末。气相反应可以是单一化合物的热分解 [$A(\text{气}) \rightarrow B(\text{固}) + C(\text{气})$],也可以是两种物质的反应 [$A(\text{气}) + B(\text{气}) \rightarrow C(\text{固}) + D(\text{气})$]。如把碳氢化合物加热分解制得炭黑、 $TiCl_4$ 氧化得到 TiO_2 等。该方法的优点是制备的超细颗粒纯度高,分散性好,粒度分布窄,除能制备氧化物外,还能制备由液相法

* 这里只介绍各类制备的轮廓,具体制法须查阅有关资料。这部分内容仅供参考。

① 候万国,王果庭.化工进展,1992(5):21

和固相法难以直接合成的金属，氮化物、碳化物等非氧化物系超细材料(见表 2-2)，其中许多已实现了工业化。

表 2-2 CVD 法制备超细材料实例

反应物	反应条件/℃	生成物	粒径/nm
Mg-O ₂	900~1100	MgO	20~400
TiCl ₄ -O ₂	1000	TiO ₂	20~100
SiH ₄		Si	
WCl ₆ -H ₂		W	
ZrCl ₄ -NH ₃	1000~1500	ZrN	<100
VCl ₄ -NH ₃	700~1200	VN	10~100
Si(CH ₃) ₄	900~1400	SiC	10~200
MoO ₃ -CH ₄	1350	Mo ₂ C	10~30
TiI ₄ -CH ₄	1200~1400	TiC	10~160

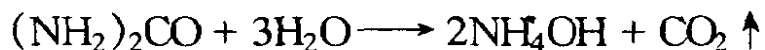
利用气相法制备超细材料需解决粉末的收集和存放问题，这是目前正在研究的重要课题之一。

(b) 沉淀法 沉淀法是通过化学反应使原料的有效成分生成沉淀(沉淀颗粒的大小和形状可由反应条件来控制)，然后再经过滤、洗涤、干燥、有时还需经过加热分解等工艺过程而得到超细材料。加热分解时，温度是决定因素。沉淀法又包括直接沉淀法、共沉淀法、均相沉淀法、水解法等。

① 共沉淀法 共沉淀法是把沉淀剂加入到含有多种阳离子的混合溶液中产生均质的混合沉淀物的方法。利用本方法可以合成含有两种以上金属元素的复合氧化物超细材料。例如，向 BaCl₂ 和 TiCl₄ 的混合溶液中滴加草酸，可得到高纯度的 BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O 沉淀，过滤、洗涤后在 550℃ 以上的高温下热分解，可获得超细 BaTiO₃ 粉末，该材料的烧结性能很好。目前，共沉淀法已被广泛用于制备钙钛矿型、尖晶石型、BaTiO₃ 系材料、敏感材料、铁氧体和荧光材料等。

② 均相沉淀法 向金属盐溶液中直接添加沉淀剂，易造成沉淀剂的局部浓度过高，使沉淀中夹杂其他杂质。均相沉淀法是在溶液中加入某种物质，使之通过溶液中的化学反应缓慢地生成沉淀剂。只要控制好生成沉淀剂的速度，就可避免浓度不均匀现象，使过饱和度控

制在适当的范围内，从而控制粒子的生长速度，获得粒度均匀、纯度高的超细粒子。常用的试剂是尿素，其水溶液在 70℃ 左右发生分解作用



生成的 NH_4OH 起沉淀剂作用，可得到金属氢氧化物或碱式盐沉淀。采用氨基磺酸可制得金属硫酸盐沉淀。如合成的球型含水碱式硫酸铝，是制取超细 Al_2O_3 颗粒的原料。

③ 水解法 一些金属盐溶液在高温下可水解生成氢氧化物或水合氧化物沉淀，经加热分解后可得到氧化物粉末。如 NaAlO_2 水解可得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀、 TiOSO_4 水解可得 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀，加热分解后可分别制得氧化铝和 TiO_2 超细颗粒。该法也可制备复合氧化物超细颗粒。如将 ZrOCl_2 和 YCl_3 混合溶液经水解、热分解后可得到粒径小于 100 nm 的 Y_2O_3 和 ZrO_2 的固溶体。

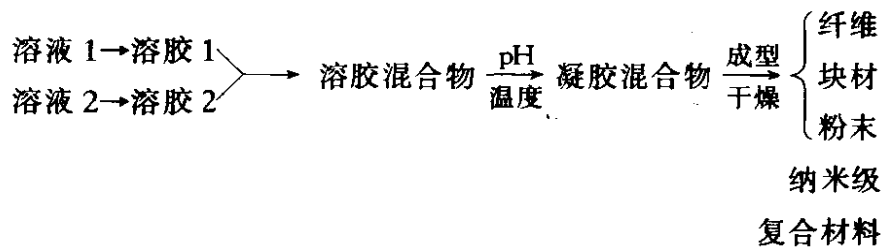
利用金属醇盐的水解制备超细材料已有人深入研究，并开始应用。金属醇盐是金属与醇反应生成的含有 $\text{Me}-\text{O}-\text{C}$ 键的金属有机化合物，其通式为 $\text{Me}(\text{OR})_n$ ， Me 为金属； R 为烷基或烯丙基。金属醇盐易水解，生成金属氧化物、氢氧化物或水合物沉淀。金属醇盐一般具有挥发性，故易精制。水解时只加水，不需添加其他物质，因而生成的沉淀纯度高。如用 $\text{Ba}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$ 混合液水解得到的 BaTiO_3 粒子粒径小于 15 nm (平均 5 nm)，纯度达 99.98 %。该方法可制备 H_5TiO_3 、 SrTiO_3 和 ZrO_2 等一系列陶瓷超细材料。缺点是成本较高。

(c) 限制化学环境法 有不少超细材料的制备方法采用表面键合有机基团、高聚物、多孔玻璃、沸石、磷脂囊 (phospholipid vehicles)、微生物、反胶团及微乳液等的化学反应环境，进行合成反应，我们将这些依赖化学环境制备超细材料的方法统称为限制化学环境法。Herron 等人^① 利用 $\text{Na}-\text{Y}$ 沸石，经离子交换将 Cd^{2+} 引入沸石，

① Herron N, et al. J Am Chem Soc, 1989(111): 530

然后控制条件在 H_2S 气氛中制取 CdS 。Meldrum 等人^① 利用蛋白质中的储铁蛋白与 H_2S 作用生成 FeS 。Lianos 等人^② 利用 AOT 形成的反胶团制取 CdS 。在 SDS/正己醇/ H_2O /庚烷微乳液体系中制取 CdS 和 PbS 。在限制化学环境法中，以反胶团法与微乳液法受到人们较大的重视，因这两种方法的装置简单，操作方便，并且可以人工控制合成颗粒的大小，特别是在制备纳米级粒子方面是其他化学方法无法比拟的。

(d) 溶胶-凝胶转变法 这个方法的优点是易进行工业化生产，特别是适合制备某些均匀涂层、薄膜及一般方法难以制备的体系。溶胶-凝胶转变法制取纳米级复合材料的示意图如下。凝胶的结构、性能



直接影响其后的干燥过程；干燥条件的选择与控制又对产品性能的优劣有着不可低估的作用。体系的 pH 值和温度等因素是实现溶胶向凝胶转变的关键，干燥过程的控制则可引入化学添加剂，使溶剂蒸发时凝胶内部应力均匀而不致干裂，如利用超临界干燥法 (hypercritical drying procedure) 就比较有效。

用溶胶-凝胶转变法，现已制得 $MgO(4.5\text{ nm})$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 及 $(BaPb)TiO_3$ 等纳米级材料。通过干凝胶浸渍高聚物单体，然后再聚合，可得纳米级多相复合材料，如用此法制得的 SiO_2-SiC -聚甲基丙烯酸甲酯，其耐磨性可与石英玻璃相比。

(e) 溶剂蒸发法 采用沉淀法制备超细材料时，存在沉淀的过滤和洗涤困难、添加的沉淀剂易影响产品纯度、不同金属离子开始沉淀时的 pH 值不同或沉淀速度不同以致沉淀物不均质等问题。为解决这些问题，提出了溶剂蒸发法，即先把金属盐溶液做成微小液滴，再加

① Meldrum F C, et al. Nature, 1991(349): 684

② Lianos P, et al. J Colloid Interface Sci, 1987(117): 505

热使溶剂蒸发，溶质便析成所需的颗粒产品。根据溶剂的蒸发方式和有无化学反应发生，可分为喷雾干燥法、喷雾热分解法和冷冻干燥法。

① 喷雾干燥法和喷雾热分解法 喷雾干燥法系用喷雾器将金属盐溶液喷入热风中，溶剂迅速蒸发从而析出金属盐的超细颗粒。喷雾热分解法是把溶液喷入高温的气氛中，溶剂的蒸发和金属盐的热分解同时迅速进行，从而得到金属氧化物超细颗粒。所使用的溶剂一般是可燃性的，可利用其燃烧热提高温度。如将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的乙醇溶液进行喷雾热分解，可得到超细的 $\text{Mg}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{-Fe}_2\text{O}_4$ 颗粒。表 2-3 是喷雾热分解法制备超细粉末的一些实例。喷雾干燥法和喷雾热分解法可连续进行，因而制备能力大。但有些盐类热分解时产生大量有害气体，污染环境，因而给工业化生产带来一定困难。已用这种方法生产的超细材料有铁氧体、氧化锆和氧化铝等。

表 2-3 喷雾热分解法制超细粉末实例

原 料	产物组成	粒径/nm	
		平均	范围
硝酸盐	$\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$	70	15~120
氯化物	$\text{CoO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	70	20~170
氯化物	$\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	70	15~180
氯化物	$\text{MnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	50	20~160

② 冷冻干燥法 把金属盐水溶液喷雾到低温有机溶剂中，使其迅速冷冻，然后在低温减压条件下使冰升华，脱去水分制成无水金属盐颗粒，加热分解即可得氧化物超细颗粒。这种方法可制得组成均一性高、多孔性球状超细粒子。

另外，用高温煅烧金属化合物、无机盐和有机物的混合物，热分解某些金属与柠檬酸、酒石酸、乳酸等的络合物的方法也可制取超细粉末，但都还存在一些技术问题没有解决，有待于深入地开发研究。

第二节 溶胶的运动性质

溶胶中的粒子和溶液中的溶质分子一样，总是处在不停地、无秩序地运动之中。从分子运动的角度看，胶粒的运动和分子运动并无本质区别，它们都符合分子运动理论，不同的是胶粒比一般分子大得多，故运动强度小。在这一节中主要介绍胶粒的布朗运动(Brownian motion)、扩散(diffusion)和沉降(sedimentation)等问题。这些性质统属于溶胶的运动性质(kinetic properties)。

一、扩散

和真溶液中的小分子一样，溶液中的质点也具有从高浓度区向低浓度区的扩散作用，最后使浓度达到“均匀”。当然，扩散过程也是自发过程。若胶粒大小相同，且沿 x 方向胶粒浓度随距离的变化率为 dc/dx (亦即浓度梯度，图 2-14)，则在 x 方向上的扩散速度应与 dc/dx 成正比：

$$\frac{dm}{dt} = -D \frac{dc}{dx} \cdot A \quad (2-3)$$

这就是 Fick 第一扩散定律。式中， dm/dt 表示单位时间通过截面 A 扩散的物质数量。因为在扩散的方向上，浓度梯度为负值，故式(2-3)右端加一负号，使扩散速度为正值。比例常数 D 为扩散系数(diffusion coefficient)， D 越大，质点的扩散能力越大。Einstein 指出，扩散系数 D 与质点在介质中运动时阻力系数(frictional coefficient) f 之间的关系为

$$D = \frac{RT}{N_A f} \quad (2-4)$$

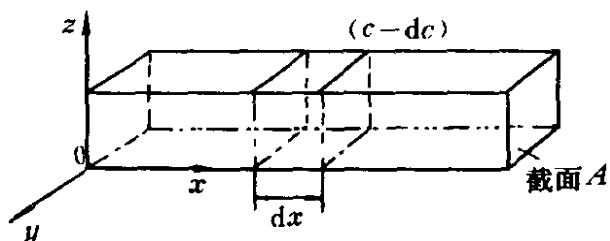


图 2-14 胶粒的扩散和浓度梯度的关系

式中， N_A 为 Avogadro 常数； R 为气体常数。若粒子为球形，可根据 Stokes 定律确定阻力系数 f 。

$$f = 6\pi\eta r \quad (2-5)$$

式中， η 为介质的粘度； r 为质

点半径。将式(2-5)代入式(2-4)得

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (2-6)$$

此式常称为 Einstein 第一扩散公式。据此式可以求出扩散系数 $D(\text{m}^2/\text{s})$ 。反之,若已知 D 和 η ,则亦可求出质点半径 r ,并计算出“质点量”。

由以上介绍可知,就体系而言,浓度梯度越大,质点扩散越快;就质点而言,半径越小,扩散能力越强,扩散速度越快。

胶体质点之所以能自发地由浓度大的区域向浓度小的区域扩散,其根本原因在于存在化学位。胶粒扩散的方式与布朗运动有关。

测定扩散系数的常用方法有孔片法、自由交界法和光子相关谱法 3 种,其中以光子相关谱法又快又准。

扩散属于物质在无外力场时的传质过程,故有着广泛的应用。

(1) 计算球形胶粒的半径

从式(2-6)可知,有了 D 数据,就可算出 r 。该 r 为胶粒的流体力学半径,对多分散体系而言; r 为平均值。

(2) 计算非球形胶粒的轴比值

当胶粒形状偏离球体时,通常可视其为椭球体(它指的是一个椭圆平面围绕自身的一个轴旋转而成的空间体)。描述椭球体需要两个参量,即旋转半轴 a 和最大旋转半径 b 。轴比 a/b 表示胶粒偏离球形的程度。 $a/b=1$ 时,即为球体; $a/b>1$ 时,属长椭球体; $a/b<1$ 时,为扁椭球体; $a/b\gg 1$ 时,胶粒为棒状; $a/b\ll 1$ 时,为盘状或片状;胶粒又长又扁时,则呈带状。

从扩散研究确定非球形胶粒的轴比值,具体步骤如下。

第一步,用其他方法测出待研究物质未溶剂化时的分子量,由此计算等效圆球的阻力系数 f_0 。

第二步,按式(2-4),自扩散系数 D 算出阻力系数 f 。

第三步,自 f 与 f_0 计算阻力系数比 f/f_0 ,由此确定轴比。非球形胶粒的 f/f_0 永远大于 1,其值与轴比(a/b)有关。胶粒越不对称,则 f/f_0 偏离 1 的程度越大。

(3) 估算最大溶剂化量

以马血清白蛋白为例。每个马血清白蛋白分子的质量为 $1.16 \times 10^{-19} \text{ g}$ ，即其分子量为 $70\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。以密度为 $1.34 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 计，则可算出未溶剂化等效球的半径为 2.75 nm ，相应的阻力系数 f_0 为 $5.15 \times 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ 。自扩散系数 D 算出的阻力系数 f 为 $6.6 \times 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ ，所以 $f/f_0 = 1.28$ 。采用球模型，这相当于每克干蛋白质结合 0.8 g 水；若属未溶剂化的长椭球体，则轴比为 5.5 。再辅之以特性粘度的测定，可以论定该蛋白质分子的轴比为 5.0 ，溶剂化量为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 水。

二、布朗运动

1827年英国植物学家布朗(Brown)在显微镜下观察到悬浮在水中的花粉粒子处于不停地无规则的运动之中，后来发现其他微粒(如炭末和矿石粉末等)也有这种现象。如果在一定时间间隔内观察某一颗粒的位置，则可得如图 2-15 所示的情况，这种现象习惯上称为布朗运动。

关于布朗运动的起因，经过几十年的研究，才在分子运动学说的基础上作出了正确的解释。悬浮在液体中的颗粒处在液体分子的包围之中，液体分子一直处于不停的热运动状态，撞击着悬浮粒子。如果粒子相当大，则某一瞬间液体分子从各方向对粒子的撞击可以彼此抵消；但当粒子相当小时(例如胶粒那样大)，此种撞击可以是不均衡的。这意味着在某一瞬间，粒子从某一方向得到的冲量要多些，因而粒子向某一方向运动，而在另一时刻，又从另一方向得到较多的冲量，因而又使粒子向另一方向运动。这样我们就能观察到微粒作如图 2-15 所示的、连续的、不规则的折线运动(zigzag motion)。

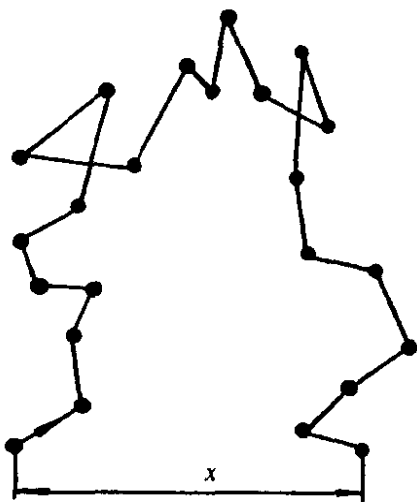


图 2-15 布朗运动

消；但当粒子相当小时(例如胶粒那样大)，此种撞击可以是不均衡的。这意味着在某一瞬间，粒子从某一方向得到的冲量要多些，因而粒子向某一方向运动，而在另一时刻，又从另一方向得到较多的冲量，因而又使粒子向另一方向运动。这样我们就能观察到微粒作如图 2-15 所示的、连续的、不规则的折线运动(zigzag motion)。

由于布朗运动是无规则的，因

-8)即得“Einstein 布朗运动”公式(2-7)

$$\bar{X} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \cdot \frac{t}{3\pi\eta r}}$$

式(2-7)表明,当其他条件不变时,微粒的平均位移的平方 \bar{X}^2 与时间 t 及温度 T 成正比,与 η 及 r 成反比。由于式中诸变量均可由实验确定,故利用此式可以求出微粒半径 r ,当然也可求得 Avogadro 常数 N_A 。用这个公式求出的 N_A 值与用其他方法求得的 N_A 值相当一致,这不仅表明此公式本身是正确的,同时又反过来证明全部分子运动学说的正确性。这也是研究布朗运动的理论意义。

例如 Perrin 在 290 K、以粒子半径为 0.212 μm 的藤黄水溶胶(水的粘度为 1.1 $\text{mPa}\cdot\text{s}$)进行实验,经 30 s 后,测得粒子在 x 轴方向上的平均位移 \bar{X} 为 7.09 cm/s ,根据这些数据算得 $N_A = 6.5 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

Svedberg 用超显微镜把半径为 270nm 和 52nm 的两种金溶胶粒摄影在感光片上,测定 \bar{X} 值和曝光相隔时间 t ,得到如表 2-4 所示的结果。由此可见,计算结果和实验结果相当一致。无论是 Perrin 还是 Svedberg 的工作,都证明了 Einstein 布朗运动公式的正确性。

总之,在运动性质方面,胶体体系和分子分散体系并无本质区别,其中的质点运动都服从同样的普遍规律——分子运动理论。

表 2-4 Einstein 布朗运动公式的验证

t/s	位移 $\bar{X}/\mu\text{m}$			
	粒子半径 $r=270 \text{ nm}$		粒子半径 $r=52 \text{ nm}$	
	观察值	计算值	观察值	计算值
1.48	3.1	3.2	1.4	1.7
4.44	5.3	5.4	2.9	2.9
8.80	7.8	7.6	4.5	4.2

三、沉降

分散于气体或液体介质中的微粒,都受到两种方向相反的作用力。

(1)重力。如微粒的密度比介质的,微粒就会因重力而下沉,这种现

象称为沉降；(2)扩散力(由布朗运动引起)。与沉降作用相反，扩散力能促进体系中粒子浓度趋于均匀。当这两种作用力相等时，就达到平衡状态，谓之“沉降平衡”。平衡时，各水平面内粒子浓度保持不变，但从容器底部向上会形成浓度梯度(见图 2-17)，这种情况正如地面上大气分布的情况一样，离地面越远，大气越稀簿，大气压越低。大气压随高度的分布为

$$p_h = p_0 \cdot e^{-Mgh/RT} \quad (2-9)$$

式中， p_0 为地面大气压力； p_h 为 h 高度处的大气压力； M 为大气的平均分子量； g 为重力常数； R 为气体常数； T 为绝对温度。

〔例〕 试计算离地面 137 km 高处的大气压力为多少(设温度为 -70°C ，空气的平均分子量为 29)?

〔解〕 式(2-9)可改写为

$$\ln \frac{p_h}{p_0} = - \frac{Mgh}{RT}$$

按 SI 制， $M=0.029 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $g=9.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$ ， $h=137 \times 10^3 \text{ m}$ ，将这些数据代入上式得

$$\ln \frac{p_h}{1.01 \times 10^5} = \frac{0.029 \times 9.8 \times 137 \times 10^3}{8.314 \times 203}$$

$$\therefore p_h = 1.01 \times 10^{-5} \text{ Pa}$$

因为胶体粒子的布朗运动与气体分子的热运动实质上相同，因此胶粒随高度变化的分布规律也可用式(2-9)的形式加以描述。但为使这个公式适用于胶体体系，需要进行几点修正：(1)式(2-9)中的压力比 p_h/p_0 即为气体分子的浓度比，对胶体来说即为不同高度处的胶粒浓度比 n_2/n_1 ；(2) M 在此为胶粒的“摩尔质量”，在数值上等于 $N_A \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi r^3 (\rho - \rho_0)$ 。此外 N_A 为 Avogadro 常数； r 为胶粒半径； ρ 为胶粒密度； ρ_0 为介质的密度；(3) h 在此表示胶粒浓度为 n_1 和

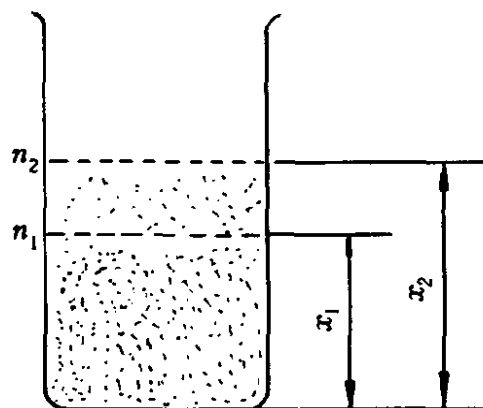


图 2-17 沉降平衡

n_2 两层间的距离, 即 h 等于 $(x_2 - x_1)$ (图 2-17)。因此胶粒的浓度随高度的变化为

$$n = n_1 e^{-\left[\frac{N_A}{RT} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0)\right] (x_2 - x_1) g} \quad (2-10)$$

由式(2-10)可见, 胶粒浓度因高度而改变的情况与粒子的半径 r 和密度差 $(\rho - \rho_0)$ 有关, 粒子半径越大, 浓度随高度变化越明显。表 2-5 为几种分散体系中粒子浓度随高度变化的情形。

表 2-5 粒子浓度随高度的变化

体 系	粒子直径/nm	粒子浓度降低一半时的高度
氧气	0.27	5 km
高度分散的金溶胶	1.86	215 cm
粗分散金溶胶	186	2×10^{-5} cm
藤黄悬浮体	230	2×10^{-3} cm

表 2-5 数据表明, 粒度为 186 nm 的粗分散金溶胶在沉降平衡时, 只要高度上升 2×10^{-5} cm, 粒子浓度就减少一半, 这说明实际上已完全沉降, 也说明这种体系的布朗运动极为微弱, 动力学不稳定性——沉降是其主要特征。随着粒子的大小减小到胶体范围, 扩散能力显著增加, 达到沉降平衡时, 浓度分布要均匀得多。例如粒子直径为 1.86 nm 的金溶胶, 实际已看不出明显的沉降。

下面分别介绍在不同外力作用下的沉降情况。

(一) 在重力作用下的沉降

1. 沉降速度 (sedimentation velocity)

由表 2-6 数据可见, 当粒子相当大时, 放置一段时间以后, 似乎都会沉降到容器底部。但实际上, 一些粗分散的溶胶, 甚至悬浮液, 仍能在较长时间内保持稳定而不沉降。这是因为达到沉降平衡需要一定的时间。粒子越小, 所需时间越长。有许多因素(如介质的粘度、外界的振动、温度波动所引起的对流等)都会妨碍沉降平衡的建立。也正因为如此, 许多溶胶往往需要几天甚至几年才能达到沉降平衡。这个事实不仅说明了溶胶在相当长的时间内能保持稳定而不沉降的原因, 而且也从根本上说明了为什么溶胶是不平衡体系。

表 2-6 球形金属微粒在水中的沉降速度

(按 $\rho = 10 \text{ g/cm}^3$, $\rho_0 = 1 \text{ g/cm}^3$, $\eta = 1.15 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 时的计算值)

粒子半径	$v/\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$	沉降 1cm 所需时间
10^{-3} cm	1.7×10^{-1}	5.9 s
10^{-4} cm	1.7×10^{-3}	9.8 s
100nm	1.7×10^{-5}	16 h
10nm	1.7×10^{-7}	68 d
1nm	1.7×10^{-9}	19 a

研究质点的沉降速度，不仅能使我们更全面地认识到分散体系的动力稳定性，而且还可以得到关于粒子大小和其他重要物理量的数据。

在重力作用下，介质中粒子所受的重力为

$$F_1 = V_0(\rho - \rho_0)g \quad (2-11)$$

式中 V_0 为粒子体积。对于半径为 r 的球形质点

$$F_1 = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g \quad (2-12)$$

按 Stokes 定律，粒子沉降时所受的阻力为

$$F_2 = 6\pi\eta r v \quad (2-13)$$

式中 v 为粒子的沉降速度。当 $F_1 = F_2$ 时，粒子以匀速下降，且

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2(\rho - \rho_0)g}} \quad (2-14)$$

或

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} \quad (2-15)$$

这就是球形质点在液体中的沉降公式。

由式(2-15)可见，在其他条件相同时， v 和 r^2 成正比，即半径增大时，沉降速度显著增加。粒子越小，沉降速度将很快降低(表 2-6)。

〔例〕 设微粒半径为 10^{-3} cm ，粒子密度 ρ 为 10 g/cm^3 ，水的密度为 1 g/cm^3 ，水的粘度为 $1.15 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，试计算沉降速度 v 。

〔解〕 将有关数据代入式(2-15)得

$$v = \frac{2(10^{-3})^2(10 - 1) \times 980}{9 \times 1.15 \times 10^{-3}} = 1.7(\text{cm/s})$$

自式(2-15)还可以看出, 沉降速度 v 与介质的粘度成反比。因此增加介质的粘度, 可以提高粗分散粒子在介质中的稳定性。生产中常常利用这一道理, 加入增稠剂, 以使粗分散体系稳定。

另外, 沉降公式中各种物理量都是可以测定的, 因此若测出沉降速度 v 等的的数据, 便可求得粒子半径 r 。反之, 若已知粒子的大小, 则可以从测定一定时间内沉降的距离来计算 η , 落球式粘度计就是根据这个原理设计的。

2. 沉降分析——称重法

粒子的沉降速度与粒子大小等因素有关。对于较粗粒子的分散体系, 其沉降速度可进行实际的测定, 并可据此求出粒子大小。但对一个具体的悬浮液来说, 往往是多级的分散体系, 即其中的粒子有大有小, 我们无法测出单个粒子的沉降速度, 但可以求出其中某一定大小粒子所占的质量分数(即通常所说的粒度分布), 此种工作, 通常称为沉降分析。

沉降分析通常是在沉降天平中进行的。常用的沉降天平是一种扭力天平(torsion balance, 图 2-18)。试验时测定不同的时间 t 下粒子在小盘上的净沉降量 p , 并据此作出 $p-t$ 曲线, 亦即所谓的沉降曲线(图 2-19)。在沉降曲线上选定不同时间 t , 并于其上作切线, 令其交于纵轴, 求截距, 再据小盘至液面的高度 h , 并结合沉降公式(2-14)便可求出不同时间下体系中半径大于相应于某一 r 值的粒子所占的质量分数 Q , 作 $Q-r$ 曲线

[亦称积分分布曲线, 图 2-20 (a)]。由 $Q-r$ 曲线可以进一步作

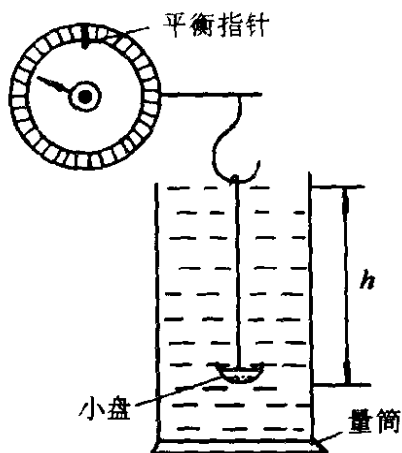


图 2-18 扭力天平

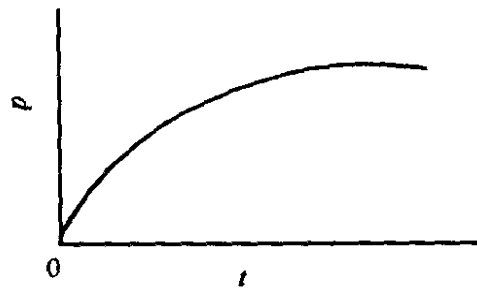


图 2-19 沉降曲线

出 $dQ/dr - r$ 曲线[亦称微分分布曲线, 图 2-20 (b)], 这就是通称的粒子大小分布曲线。

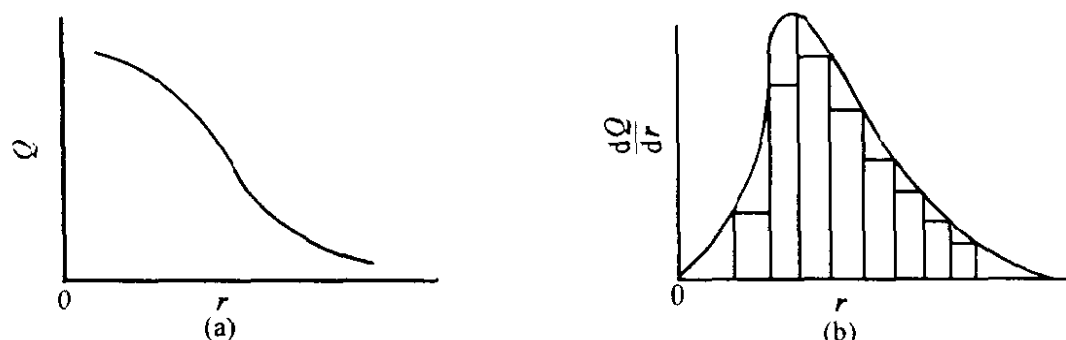


图 2-20 粒子大小分布曲线
(a)积分分布曲线;(b)微分分布曲线

沉降分析在许多部门, 特别是土壤学研究、颜料、硅酸盐等工业中有着广泛的应用。

(二) 在离心力场中的沉降

由表 2-6 数据可见, 对于典型胶体溶液来说(其粒子大小在 $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$), 在重力场下其沉降速度太小, 完全可以忽略不计。这意味着溶胶具有动力学稳定性, 同时也说明沉降公式(2-14)、(2-15)或上述沉降分析实际上不能应用于溶胶。溶胶中的胶粒, 只能在超离心力场中才能以显著的速度沉降出来。

在分析化学中, 普通离心机的转速约为 3000 r/min (50 r/s)。若 ω 为离心机的角速度, x 为旋转轴至粒子的距离(设为 20 cm , 图 2-21), 则离心加速度为 $\omega^2 x = (50 \times 2\pi)^2 \times 20 = 1.974 \times 10^6 (\text{cm/s}^2)$, 这说明此离心机的效率比地心为引力大 $1.974 \times 10^6 / 980 = 2000$ 倍。

1924 年瑞典科学家 Svedberg 发明了超离心机, 使转速大大提高。新型超离心机的转速可达 $(10 \sim 16)$ 万 r/min , 其离心力约为重力的 100 万倍。在这样大的离心力场中, 胶粒或高分子物质(如蛋白质分子)都可以较快地沉降。

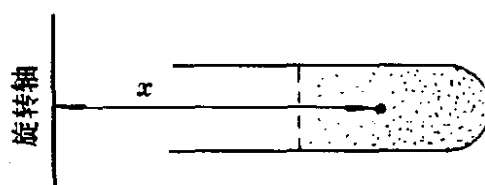


图 2-21 旋转轴与粒子的距离

在离心力场中，沉降公式仍可应用，只是用离心加速度 $\omega^2 x$ 代替重力加速度 g 。同时，粒子在沉降过程中， x 会改变， v 也是个变值，故须将 v 改成 dx/dt 。当离心力和阻力相等时，则

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot (\rho - \rho_0)\omega^2 x = 6\pi\eta r \cdot \frac{dx}{dt} \quad (2-16)$$

将(2-16)式作定积分

$$6\pi\eta r \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot (\rho - \rho_0)\omega^2 \int_{t_1}^{t_2} dt$$

于是

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{2r^2 \cdot (\rho - \rho_0)\omega^2(t_2 - t_1)}{9\eta}$$

或

$$r = \sqrt{\frac{9}{2}\eta \cdot \frac{\ln(x_2/x_1)}{(\rho - \rho_0)\omega^2(t_2 - t_1)}} \quad (2-17)$$

式中 x_1 和 x_2 分别为离心时间 t_1 和 t_2 时界面和旋转轴之间的距离。显然，测出此种数据并取得其他有关数据，按式(2-17)便可求得粒子的半径 r 。

必须指出，在超离心机作沉降试验时，体系中含有大量粒子，而且在许多情况下，粒子也不一定是球形的，因此人们常以 1 mol 粒子为基准，并求出粒子或大分子的摩尔质量 M 。为此可将式(2-16)的左端改写为

$$\begin{aligned} N_A \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot (\rho - \rho_0)\omega^2 x &= V(\rho - \rho_0)\omega^2 x \\ &= \frac{M}{\rho}(\rho - \rho_0)\omega^2 x = M(1 - \bar{V}\rho_0)\omega^2 x \end{aligned}$$

此处 \bar{V} 为粒子比体积，因此式(2-16)也可写作

$$M(1 - \bar{V}\rho_0)\omega^2 x = 6\pi\eta r N_A \frac{dx}{dt} \quad (2-18)$$

将式(2-6)代入式(2-18)得

$$\frac{RT}{D} \cdot \frac{dx}{dt} = M(1 - \bar{V}\rho_0)\omega^2 x \quad (2-19)$$

将式(2-19)稍加整理后积分得

$$M = \frac{RT \ln(x_2/x_1)}{D(1 - \bar{V}\rho_0)(t_2 - t_1)\omega^2} \quad (2-20)$$

式中所有符号的意义均同前。

用式(2-17)或式(2-20)求出的粒子半径或粒子的摩尔质量，都是基于“沉降速度法”求出的。在离心加速度较低时(例如约为重力加速度的 $10^4 \sim 10^5$ 倍)，可采用所谓“沉降平衡法”来测定粒子的摩尔质量。在这种情况下，由于粒子向管底沉降时产生浓度差，故反方向的扩散作用(或者说渗透压力)足以与沉降力抗衡，这样在一定时间后即达沉降平衡。

溶胶也有渗透压力(尽管很小)

$$dp = RTdc = RT \frac{dn}{N_A} \quad (2-21)$$

式中， c 为摩尔浓度； n 为粒子数； N_A 为 Avogadro 常数； R 为气体常数。若在沉降池中考虑 1cm^2 之截面，则在 dx 厚度的一层内的粒子数为 ndx (见图 2-22)，故离心力为

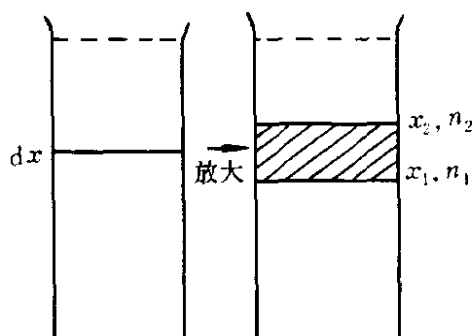


图 2-22 dx 厚度层内的粒子数

$$\begin{aligned} & \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \omega^2 x (ndx) \\ &= \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) \omega^2 \cdot x (c N_A dx) \\ &= M(1 - \bar{V} \rho_0) \omega^2 x \cdot c dx \end{aligned} \quad (2-22)$$

平衡时，渗透压力与超离心力相等，即

$$RTdc = M(1 - \bar{V} \rho_0) \omega^2 x \cdot c dx \quad (2-23)$$

$$\text{积分} \quad \int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{c} = \frac{M(1 - \bar{V} \rho_0) \omega^2}{RT} \int_{x_1}^{x_2} x dx$$

$$\text{或} \quad \ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{M(1 - \bar{V} \rho_0) \omega^2}{2RT} (x_2^2 - x_1^2) \quad (2-24)$$

$$\text{或} \quad M = \frac{2RT \cdot \ln(c_2/c_1)}{(1 - \bar{V} \rho_0) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2)} \quad (2-25)$$

显然，测出平衡时距旋转轴不同距离处 x_1 和 x_2 的浓度 c_1 和 c_2 代入式(2-25)，便可计算出质点的摩尔质量 M 。测 M 时，沉降平

衡法比沉降速度法的优点是，不必测定扩散系数 D 。但此法达到平衡所需时间较长，这是其主要缺点。

第三节 溶胶的光学性质

溶胶的光学性质(optical properties)是其高度分散性和不均匀性的反映。通过光学性质的研究，不仅可以帮助我们理解溶胶的一些光学现象，而且还能使我们直接观察到胶粒的运动，对确定胶体的大小和形状具有重要意义。

当光线射入分散体系时，只有一部分光线能自由通过，另一部分被吸收、散射或反射。对光的吸收主要取决于体系的化学组成，而散射和反射的强弱则与质点大小有关。低分子真溶液的散射极弱；当质点大小在胶体范围内，则发生明显的散射现象(即通常所说的光散射, light scattering)；当质点直径远大于入射光波长时(例如悬浮液中的粒子)，则主要发生反射，体系呈现浑浊。

一、光散射

1. 丁道尔效应(Tyndall effect)

许多溶胶外观常是有色透明的。以一束强烈的光线射入溶胶后，在入射光的垂直方向可以看到一道明亮的光带(见图 2-23)，这个现象首先被 Tyndall 发现，故称为丁道尔效应(或丁道尔现象)。用纯水或真溶液作试验，用肉眼观察不到此种现象。悬浮液中的粒子大于入射光波长，故主要是反射光，体系呈混浊状。丁道尔现象在日常生活

中能经常见到。例如夜晚的探照灯或由电影机所射出的光线在通过空气中的灰尘微粒时，就会产生丁道尔现象。丁道尔现象是溶胶的特征。

溶胶为什么会有丁道尔效应？简言之，是胶粒对光的散射的结果。所谓散射，就是在光的前进方向之外也能观察到光的现象。

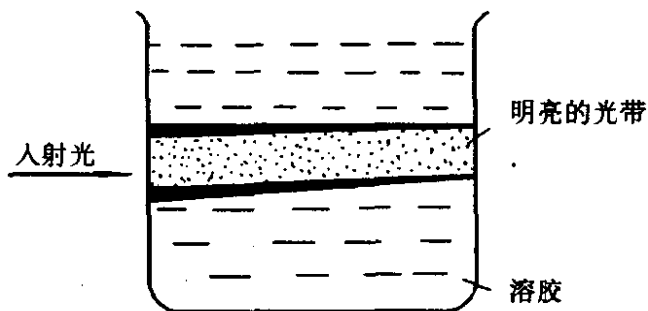


图 2-23 丁道尔效应

光本质上是电磁波。当光波作用到介质中小于光波波长的粒子上时，粒子中的电子被迫振动(其振动频率与入射光波的频率相同)，成为二次波源，向各个方向发射电磁波，这就是散射光波，也就是我们所观察到的散射光(亦称乳光)。在正对着入射光的方向上我们看不到散射光，这是因为背景太亮，就像我们白天看不到星光一样，因此，丁道尔效应可以认为是胶粒对光散射作用的宏观表现。

2. Rayleigh 散射定律

Rayleigh 曾详细研究过丁道尔现象，并发现非导电性球形粒子(如硫溶胶)的散射光强度 I 与入射光强度 I_0 之间有如下关系

$$I = \frac{24\pi^3 c v^2}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2 \cdot I_0 \quad (2-26)$$

式中， c 为单位体积中的质点数； v 为单个粒子的体积(其线性大小应远小于入射光波长)； λ 为入射光波长； n_1 和 n_2 分别为分散介质和分散相的折射率。

式(2-26)称为 Rayleigh 散射定律。由此定律可知：

(1) 散射光强度与入射光波长的 4 次方成反比，即波长越短的光越易被散射(散射的越多)。因此，当用白光照射溶胶时，由于蓝光($\lambda \sim 450 \text{ nm}$)波长较短，较易被散射，故在侧面观察时，溶胶呈浅蓝色。波长较长的红光($\lambda \sim 650 \text{ nm}$)被散射的较少，从溶胶中透过的较多，故透过光呈浅红色。人们曾用这个事实来解释天空呈蓝色，以及日出日落时太阳呈红色的原因。

(2) 散射光强度与单位体积中的质点数 c 成正比，通常所用的“浊度计”就是根据这个原理设计而成的。当测定两个分散度相同而浓度不同的溶胶的散射光强度时，若知一种溶胶的浓度，便可计算出另一种溶胶的浓度。

目前测定污水中悬浮杂质的含量时，主要使用浊度计。

(3) 散射光强度与粒子体积的平方成正比。在粗分散体系中，由于粒子的线性大小大于可见光波长，故无乳光，只有反射光。在低分子溶液中，由于分子体积甚小，故散射光极弱，不易被肉眼所观察，因此利用丁道尔现象可以鉴别溶胶和真溶液。

(4) 粒子的折射率与周围介质的折射率相差越大, 粒子的散射光越强。若 $n_1 = n_2$, 则应无散射现象, 但实验证明, 即使纯液体或纯气体, 也有极微弱的散射。Einstein 等认为, 这是由于分子热运动所引起的密度涨落造成的。局部区域的密度涨落, 也会引起折射率发生变化, 从而造成体系的光学不均匀性。因此光散射是一种普遍现象, 只是胶体体系的光散射特别强烈而已。

应当注意, 式(2-26)中的散射光强度是粒子所散射的光的总能量。实际上散射光在各个方向上的强度是不同的。细小粒子各方向的散射光强度 I 可以式(2-27)表示

$$I_{\theta} = \frac{9\pi^2 c v^2}{2\lambda^4 R^2} I_0 \cdot \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (2-27)$$

式中, I_{θ} 为 θ 方向的散射光强度; θ 为观察者与入射光方向的夹角; R 为观察者距样品的距离; 其他符号的意义均同式(2-26)。据式(2-27)可以画出不同角度 θ (亦即不同方向) 的散射光强度(图 2-24)。

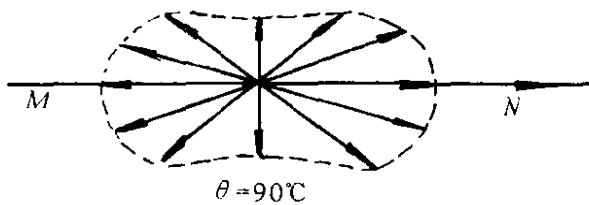


图 2-24 散射光的角分布
(对小粒子体系)

图 2-24 中向量的长度表示散射光强度的相对大小。由图 2-24 可见, 散射光强度在与入射方向 MN 垂直的方向上 ($\theta = 90^\circ$) 最小, 随着与 MN 线相接近而逐渐增加, 且这种增加是完全对称的, 亦即在 θ 或 $(180^\circ - \theta)$ 的方向上散

射光强度相同。显然在 $\theta = 0^\circ$ 或 180° 时散射光强度最大。

若质点较大, 例如线性大小 $> \lambda/10$, 超过 Rayleigh 定律的限制, 则散射光强度的角分布将发生改变, 其对称性受到破坏, 在这种情况下, 在与入射光射出的方向呈锐角时, 散射光强度最大(图 2-25)。根据这个现象, 人们可以估计溶胶的分散度和粒子形状。



图 2-25 散射光的角分布
(对大粒子体系)

3. 溶胶的颜色

很多溶胶是无色透明的。但许多溶胶常有各种颜色，例如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶是红色的， CdS 溶胶是黄色的，金溶胶因粒子大小不同可以是红色的、紫色的或蓝色的。溶胶产生各种颜色的主要原因，是溶胶中的质点对可见光产生选择性吸收。金属溶胶的散射光强度和波长与粒子大小的关系相当复杂，不符合 Rayleigh 散射定律。

这里首先谈谈溶胶对光的选择吸收的问题。若溶胶对可见光(波长为 400 nm~700 nm)的各部分吸收很弱，且大致相同，则溶胶是无色的；若溶胶能较强地选择性吸收某一波长的光，则透过光中该波长部分变弱，这时透过光就不再是白光，而会呈现某种颜色。例如红色的金溶胶，是由于质点对波长(500~600) nm 的可见光(即绿色光)有较强的吸收，因而透过光呈现它的补色——红色。

质点对光的吸收主要取决于其化学结构。当光照射到质点上时，如果光子的能量与使分子从基态跃迁到较高能态所需的能量相同时，这些光子的一部分将被吸收，而能量较高和较低的光子不被吸收。与跃迁所需的能量相对应，每种分子都有自己的特征吸收波长。如果其特征吸收波长在可见光范围内，则此物质显色。例如， AgCl 几乎不吸收可见光，所以它是白色的； AgBr 和 AgI 只吸收蓝色光，所以它们呈黄色和深黄色。

前已述及，溶胶的颜色除与粒子对光的选择吸收有关外，还与胶粒的散射有关。分析化学中曾介绍过 Beer 光吸收定律，用来讨论在纯液体和真溶液中光吸收的基本规律。例如在溶液中，Beer 定律可表示为

$$I = I_0 e^{-Ecd} \quad (2-28)$$

式中， I 和 I_0 分别为透过光和入射光的强度； c 为溶液浓度； E 为吸收常数，与所选用的浓度单位有关，它表示物质对光的吸收能力； d 为吸收层厚度。

溶胶是非均相体系，粒子除有光的吸收外，还有散射作用。因此 Beer 定律须改写为

$$I = I_0 e^{-cd(E+A)} \quad (2-29)$$

式中， E 为吸收系数，若胶粒无色(不吸收这种光线)，则 $E=0$ ； A

为散射系数，它是粒子半径的函数，即 $A = f(r)$ ； $(E + A)$ 是消光系数；式中其他符号的意义与式(2-28)中的相同。

在金属溶胶中，散射光强与粒子大小和波长有关。由于金属胶粒对光有强的选择吸收作用，所以 Rayleigh 定律在此不适用。实验证明，金溶胶的散射光强度，在一定波长下，与粒子大小之间的关系均有一极大值。散射光强度极大值随粒子变大向长光波方向移动，即主要散射长光波；散射光强度极大值随粒子变小移向短波长方向，即主要散射短光波(图 2-26)，金溶胶的颜色主要取决于光被粒子的吸收和散射。一般说，粒子较小时，吸收占优势(散射很弱)，长波长的光不易被吸收，所以透过光趋向于波长较长的红光部分，溶胶显红色；当粒子较大时，散射增强，且峰值向长波长方向移动，所以透过光趋向于波长较短的蓝光部分，故溶胶显蓝色。图 2-26 中与粒子半径为 20 nm、50 nm 和 70 nm 的金溶胶相对应的消光最大值处在光谱为绿光、黄光和红光区，故溶胶分别呈现其补色，即红色、紫色和蓝色。有人曾做过一个很有意思的试验：将蓝色的金溶胶在离心机中分离，由于溶胶是多分散性体系，较大的粒子首先下沉，故溶胶的颜色由蓝变紫，最后呈深红色。

银溶胶也是一个比较典型的例子。其对光的吸收和散射，也因分

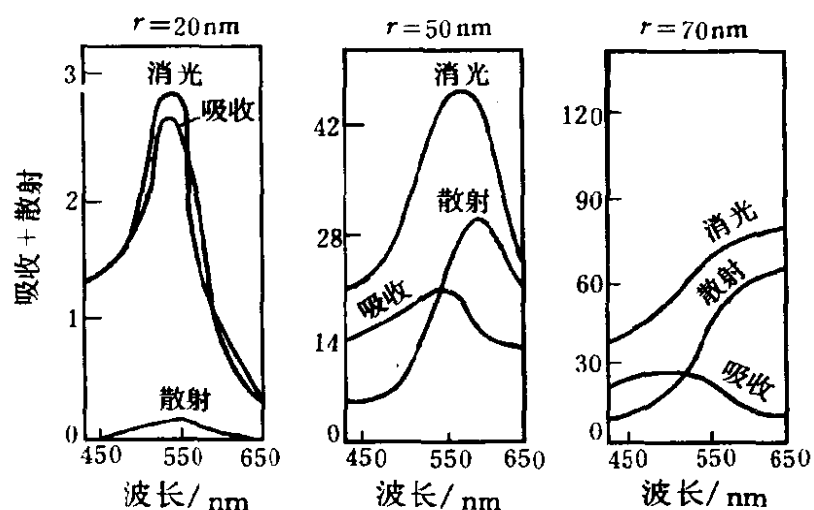


图 2-26 三种大小不同粒子的金溶胶的消光系数与波长的关系

散度改变而变化(表 2-7)。

表 2-7 不同大小粒子的银溶胶的颜色

粒子直径/nm	透射光	侧面光
10~20	黄	蓝
25~35	红	暗绿
35~45	红紫	绿
50~60	蓝紫	黄
70~80	蓝	棕红

透射光的颜色主要由光的吸收决定, 并且要对着光线的入射方向进行观察; 而散射光必须在溶胶的侧面进行观察, 这两种颜色常常是互补的。

总之, 溶胶的颜色是一个相当复杂的问题, 它与粒子大小、

分散相与分散介质的性质、光的强弱、光的散射和吸收等问题有关。目前还没有一个能说明溶胶颜色的包括多种因素在内的定量理论。

二、显微镜及其对粒子大小和形状的测定

1. 超显微镜

这里, 我们首先熟悉一下普通显微镜的分辨率(resolving power)。据 Abbe 理论, 分辨率 A 为

$$A = \frac{\lambda}{2n \cdot \sin\alpha} \quad (2-30)$$

式中, λ 为入射光波长; n 为物体和接物镜介质的折射率; α 为被观察物体轴点发出的光与射于接物镜上边缘线间的夹角(常称孔径角), 在一般估算中近似按 90° 计算。例如, 当使用 500 nm 的入射光时

$$\text{在空气中}(n=1) \quad A = \frac{500}{2 \times 1 \times 1} = 250(\text{nm})$$

$$\text{在水中}(n=1.333) \quad A = \frac{500}{2 \times 1.333 \times 1} = 188(\text{nm})$$

$$\text{在油中}(n=1.575) \quad A = \frac{500}{2 \times 1.575 \times 1} = 159(\text{nm})$$

若使用波长为 350 nm 的紫外光, $A = \frac{350}{2 \times 1.575 \times 1} = 110(\text{nm})$

可见, 普通显微镜的分辨率约为 200 nm, 在极端条件, 也只能看到 110 nm 大小的粒子, 因而不能直接用来观察胶体颗粒。

超显微镜(ultramicroscope)是在普通显微镜的基础上, 采用了特殊的聚光器, 使光线不直接进入物镜, 背景是黑的。这样, 我们便可在黑暗的背景上看到胶粒因光散射而呈现的闪烁亮点(就像夜晚看星

星一样)。尽管超显微镜实质上并没有提高显微镜的分辨率,但由于粒子发出强烈的散射光信号,所以即使小至(5~10) nm 的胶粒亦可被观察到。

超显微镜通常有两种类型,即狭缝式超显微镜(图 2-27)和具有

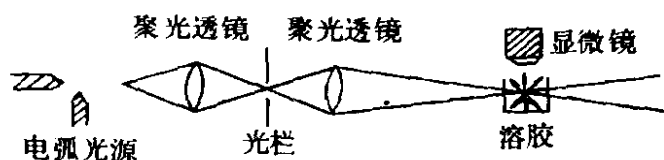


图 2-27 狭缝式超显微镜示意图

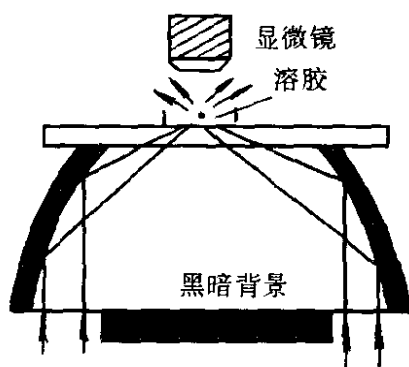


图 2-28 抛面镜聚光器

心形聚光器或抛面镜聚光器(图 2-28)的超显微镜。在狭缝式超显微镜中,以电弧为光源,经过透镜和可调节的狭缝(光栏)使细小的光束从侧面照射溶胶。

抛面镜聚光器也必须和普通显微镜配合使用,通常将聚光器放在显微镜的普通聚光器位置上,由反光镜来的光在其中改变方向后会聚

于一点(此处放置溶胶),从而可在黑暗的背景上通过显微镜观察到胶粒的布朗运动。

超显微镜在胶体化学的发展历史上曾起了很大的作用。尽管我们在超显微镜下,不能直接看到胶粒的大小和形状,但结合其他数据仍可计算出粒子的平均大小并推断出胶粒的形状。例如,在超显微镜下数出视野中粒子的平均个数,然后再换算出每毫升溶胶所含的胶粒数 n 。若胶粒的密度为 ρ ,每个胶粒的体积为 v ,则每毫升溶胶中胶粒的总质量 m 应为 $m = n \cdot v \cdot \rho$ 。若胶粒是球形的,其半径为 r ,则

$$v = \frac{m}{n \cdot \rho} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

或

$$r = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi n\rho}} \quad (2-31)$$

式中，胶粒的总质量 m 通过定量分析求得。显然，求得胶粒半径 r 后，据式(2-32)便可求出胶体粒子的“粒子质量” M 。

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho N_A \quad (2-32)$$

式中 N_A 为 Avogadro 常数。

用超显微镜也可以推断粒子的形状。例如，在视野中若看到的“光点”（胶粒的散射光）闪烁不定，时明时暗，则表明此种粒子为不对称的棒状（如 V_2O_5 等）或片状物（如蓝色的金溶胶等）；如散射光亮度不变，即“光点”不产生闪烁现象，则表明此为对称的球形或立方体胶粒（如 Ag、Pt 等胶粒）。请读者考虑一下为什么会有这样的结论？

总之，超显微镜在胶体研究中的应用相当广泛，除上述应用外，它还能给出关于布朗运动、沉降平衡、电泳淌度以及絮凝进程等方面的知识。但要真正了解胶体的形状和大小，还必须应用电子显微镜。

2. 电子显微镜的种类和原理*

电子显微镜和光学显微镜在主要原理方面有类似之处，例如用电子波代替光波，以电磁聚光镜代替普通聚光镜等。此外，显微镜中的物像多用肉眼直接观察，而电子显微镜中的物像是在荧光屏或感光片上显示出来的(图 2-29)。下面介绍电子显微镜的种类和原理。

电子显微镜是一种电子光学微观分析仪器。它是将聚焦成很细的电子束打到试样上待测定的一个微小区域，产生不同的信息，加以收集、整理和分析，得出试样的微观形貌、结构和化学成分等有用资料的仪器。自 1933 年德国 Ruska 和 Knoll 等人在柏林制成第一台电子显微镜后，几十年来，有许多用于表面结构分析的现代仪器先后问世，如透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、扫描隧道显微镜(STM)、场电子显微镜(FEM)、场离子显微镜(FIM)、低能

* 电镜的细节不作为本课的基本要求。

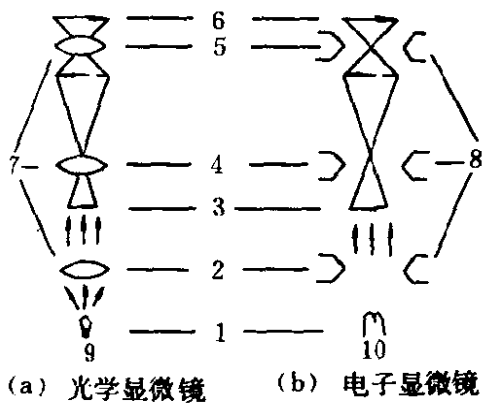


图 2-29 光学显微镜与
电子显微镜的比较

- 1—光源；2—聚光镜；3—物体；
4—物镜；5—目镜(或投影透镜)；
6—像；7—一般透镜；8—电磁铁；
9—灯泡；10—灯丝

电子衍射 (LEED)、俄歇谱仪 (AES)、光电子能谱 (ESCA)、电子探针、原子力显微镜 (AFM)、激光力显微镜 (LFM)、静电力显微镜 (EFM) 等, 这些工具在表面科学各领域的研究中起着重要的作用。但任何一项技术在应用上都会存在这样或那样的局限性, 这里只介绍常见的 TEM、SEM 和 STM 3 种。

电子光学仪器的分辨率有两重意思: 一是对成像而言, 分辨率指观察时能分清两个点的中心距离的最小尺寸, 称为分辨率或仪器的分辨能力; 另一则是在分析微区成分

时, 能够分析的范围的最小尺寸。

正常人的眼睛在距离观察物 25cm 时, 能分清两点的中心之间的最小距离为 $2 \times 10^5 \text{ nm}$, 因此人眼的分辨率为 0.2mm。

以可见光为光源 (波长以 500nm 计), 光学显微镜的分辨率为 200nm, 即用光学显微镜观察胶粒的细节是不可能的。

为了突破光学显微镜在分辨率等方面的局限性, 人们发明了利用电子束为光源的电子显微镜, 电子的波长比光的波长短得多, 故可大大提高分辨率。电子波的波长 λ 与加速电位差 V 有关

$$\lambda = \sqrt{1.5/V} (\text{nm}) \quad (2-33)$$

可见, 加速电位差越大, 电子速度越快, 电子波波长越短。例如 V 为 50000V 的加速电位差, 波长仅为 $5.47 \times 10^{-3} \text{ nm}$, 可见电子显微镜的分辨率极高。在显微镜中, 常采用一种与分辨率有关的指标, 即所谓的“放大率”。放大率是指人眼可以分辨的最小距离 (通常为 $2 \times 10^5 \text{ nm}$) 与所用显微镜的分辨率之比。若某显微镜的分辨率为 200nm, 则放大率为 $2 \times 10^5 / 200 = 1000$ (倍)。普通光学显微镜的最大放大率约为 2500 倍, 即使用波长更短的紫外线, 也只能提高到 3500 倍。但

电子显微镜的放大率一般可达 25~30 万倍，甚至 50 万倍。因此，利用电子显微镜不仅可以直接观察到胶粒的大小和形状，而且利用扫描电镜还可以直接观察到多孔性物质(例如硅胶)中孔洞的大小^①。

当一束聚焦的高速电子沿一定方向轰击样品时，电子与固体物质中的原子核和核外电子发生作用，产生很多信息(图 2-30)，有二次

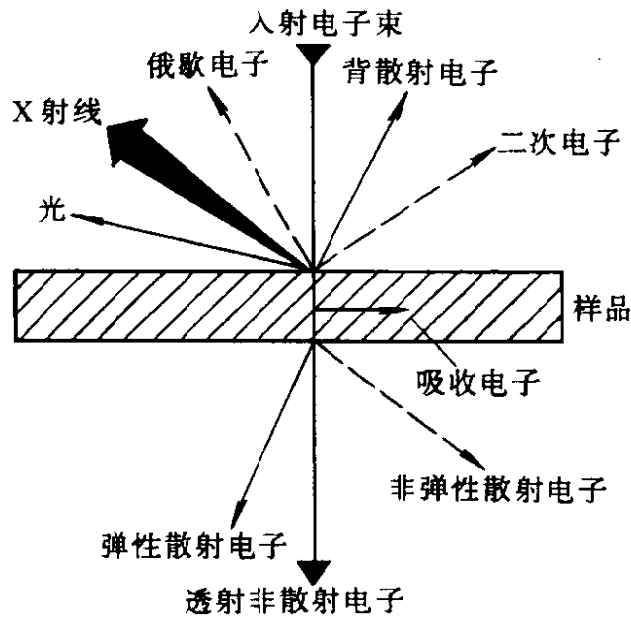


图 2-30 电子束与固体物质相互作用产生的信息示意图

电子、背散射电子、俄歇电子、吸收电子、透射电子等。当样品厚度小于入射电子穿透的深度时，一部分入射电子穿透过样品从下表面射出。TEM 就是利用穿透样品的透射电子成像的。若样品很薄(几十个纳米的厚度)，则透射电子的主要部分是弹性散射电子，这时成像清晰，电子衍射斑点明锐。在白色背景上可观察到样品的黑色颗粒。若样品较厚，则透射电子数减少，且含一部分非弹性散射电子，这时成像模糊，电子衍射斑点也不明锐。图 2-31 为透射电镜电子光学部分结构示意图，最好的分辨率大约为 0.2~0.5nm。

SEM 技术是在试样表面的微小区域形成影像的，图 2-32 为其

① 柴志宽等。化学通报，1978 (5)

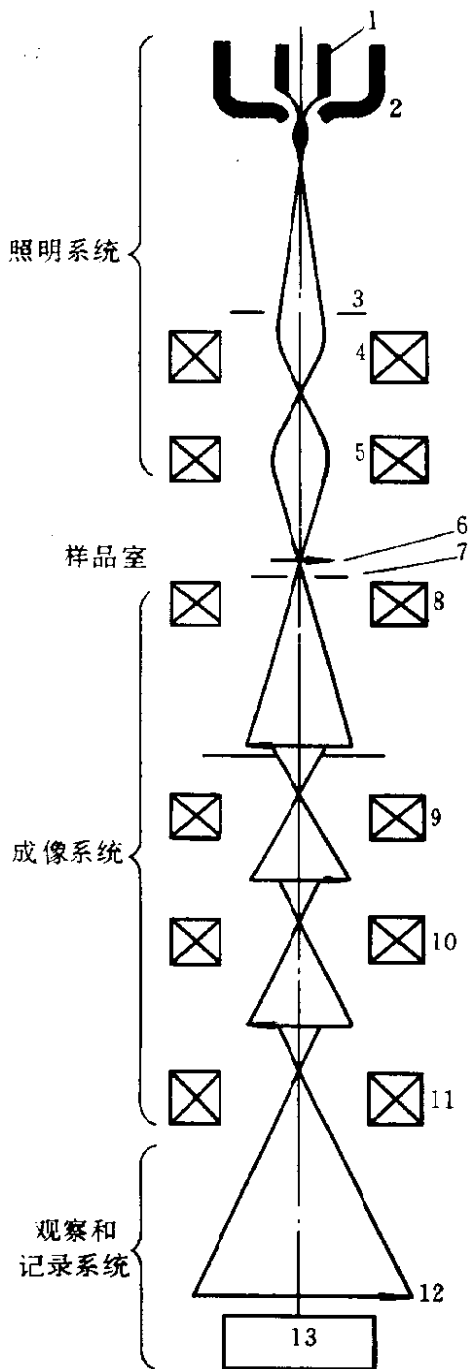


图 2-31 透射电镜电子光学部分结构示意图

- 1—灯丝；2—栅极；3—加速阳极；
 4—第一聚光镜；5—第二聚光镜；
 6—样品；7—物镜光阑；8—物镜；
 9—中间镜；10—第一投影镜；
 11—第二投影镜；12—荧光屏；
 13—照相机

结构示意图，图 2-33 为其电子图象成像过程示意图。图 2-32 中的电子枪与透镜系统的作用是形成直径(5~10)nm 的电子束，经中间的扫描线圈(图 2-33 中的 21)使电子束在试样上逐点扫描，以便电子束轰击试样表面，使其发射出二次电子、背散射电子、X 射线等(图 2-30)。不同的信息，反映试样本身不同的物理、化学性质，采用不同的信号探测器接收从试样发出的这些信息后，经放大送到显像管上，形成二次电子信号。由于试样高低不平，从其表面上发出的二次电子信号随形貌不同而变化，由于显像管和电镜镜筒中的扫描线圈受同一扫描发生器控制，所以是严格同步的，因此，试样上每一点的二次电子信号与显像管上的亮度强弱也是一一对应的。试样上电子束扫描区是可控的，扫描区域越小，放大倍数就越大。例如，在试样上扫描区域为 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ ，经放大后在显像管上为 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ ，放大倍数为 100 倍；如果扫描区域为 $0.001\text{ mm} \times 0.001\text{ mm}$ ，则放大倍数为 10 万倍。

SEM 是研究固体材料表面三维结构形态的有效工具之一，虽然其分辨率不如 TEM，但对粗糙的

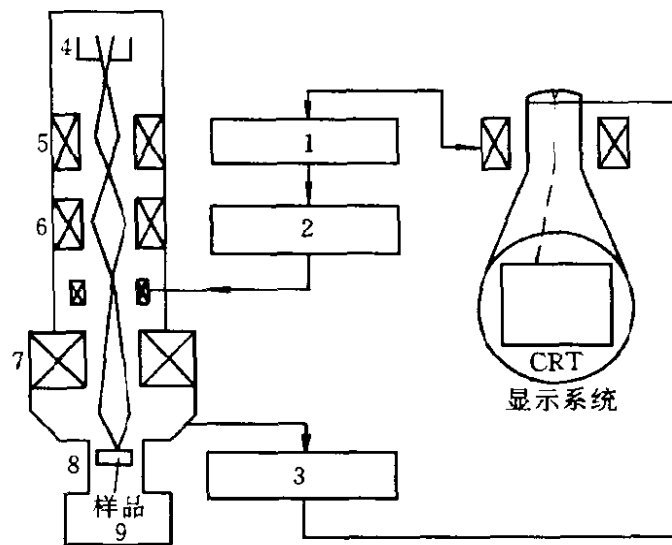


图 2-32 扫描电子显微镜结构图

- 1—扫描电源;2—放大装置;3—信号放大器;4—电子枪;
5—第一聚光镜;6—第二聚光镜;7—物镜;8—样品室;
9—真空系统

试样表面仍可以构成细致的图像，分辨率极限可达 6nm，且具有景深长、富有立体感、放大倍数连续可变(一般是 10~150000 倍)，可放置大块试样直接进行观察的优点。SEM 图在黑色的背景上可观察到白色颗粒。此外，SEM 若配上其他专用附件，即可实现一机多用，从而具有 TEM、EPMA(电子探针 X 射线显微分析仪)和 ED(电子衍射仪)等功能。

STM^①的基本原理是利用量子理论中的隧道效应，将原子线度的极细探针和被研究物质的表面作为两个电极，当试样与针尖非常接近时(通常小于 1nm)，在外加电场作用下，电子会穿过两个电极之间的势垒，流向另一电极，这种现象即隧道效应。待测试样应具有一定的导电性才可以产生隧道电流。隧道电流强度对针尖与试样表面间距非常敏感，距离若减小 0.1nm，隧道电流将增加一个数量级，因此，利用电子反馈线路控制隧道电流的恒定，并用压电陶瓷材料控制针尖

① 白春礼. 扫描隧道显微术及其应用. 上海: 上海科技出版社, 1992

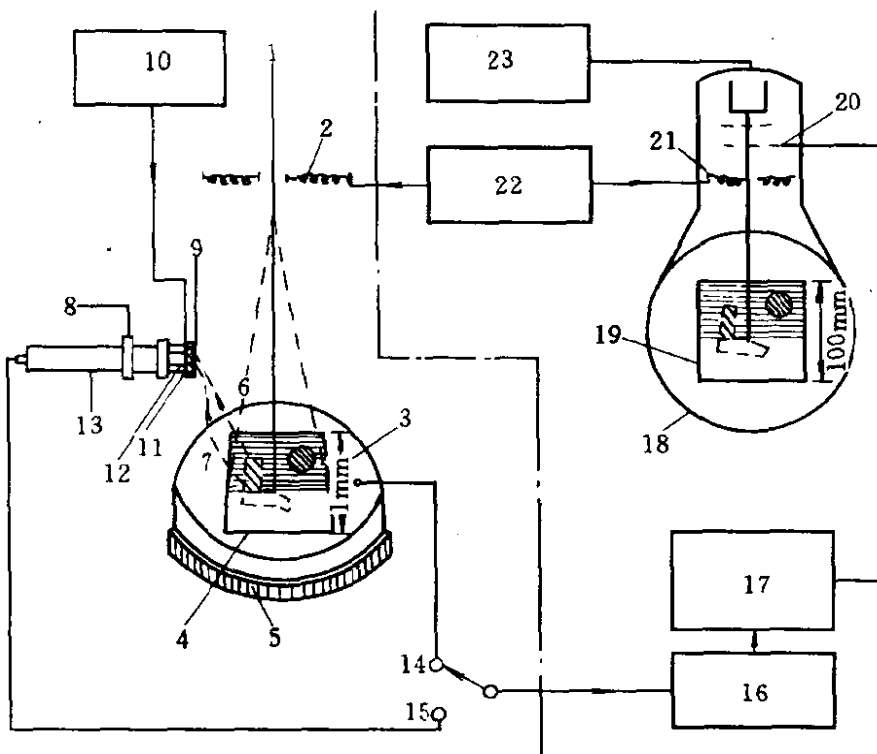


图 2-33 扫描电子显微镜电子图像成像过程的示意图

- 1—电子束;2—偏转线圈;3—样品;4—样品表面扫描范围;
 5—绝缘板;6—背散射电子;7—二次电子;8—闪烁探测器;
 9—栅偏压(0~500V)环状收集器;10—正10kV闪烁器电源;
 11—闪烁体;12—光导管;13—光电倍增管;14—吸收电子
 图像开关;15—背散射电子,二次电子图像开关;16—直流放大器;
 17—强度调制线路;18—阴极射线管;19—荧光屏上扫描范围;
 20—栅极;21—扫描线圈;22—扫描电源;23—显示单元电子网络

在试样表面的扫描,则探针在垂直于样品方向上高低的变化就反映出了试样表面的起伏[图2-34(a)]。将针尖在试样表面扫描时运动的轨迹直接在显像管或记录纸上显示出来,就得到了试样表面密度的分布或原子排列的图像。这种扫描方式可用于观察表面形貌起伏较大的试样,且可通过加在 z 向驱动器上的电压值推算表面起伏高度的数值。对于起伏不大的试样表面,则可控制针尖高度守恒扫描,通过记录隧道电流的变化亦可得到表面态密度的分布[图2-34(b)]。这种扫描方式的特点是扫描速度快,能够减少噪音和热漂移对信号的影

响，但一般不能用于观察表面起伏大于 1nm 的试样。

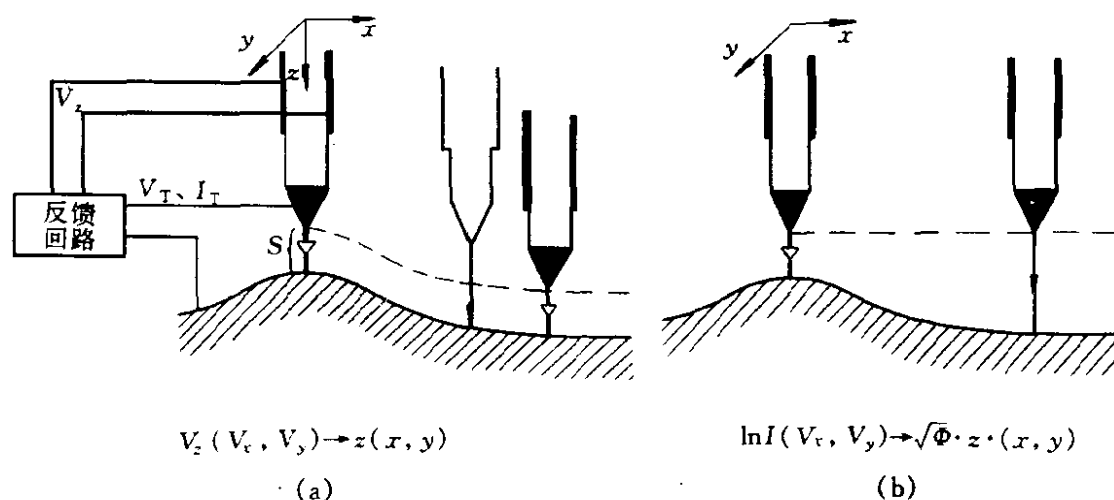


图 2-34 扫描模式示意图

(a) 恒电流模式；(b) 恒高度模式

S 为针尖与样品间距； I 、 V_b 为隧道电流和偏置电压；

V_z 为控制针尖在 z 方向高度的反馈电压

STM 具有以下优点。

(1) 具有原子级的高分辨率。在平行与垂直于试样表面方向的分辨率分别为 0.1nm 和 0.01nm，即可分辨出单个原子。

(2) 可实时地得到空间中表面的三维图像，可用来研究具有周期性或不具有周期性的表面结构、表面吸附和表面扩散等动态过程。

(3) 能观察单个原子层的局部表面结构，而不是体相或整个表面的平均性质，因而可直接观察到表面缺陷、表面重构、表面吸附体的形态和位置，以及由吸附体引起的表面重构等。

(4) 可在真空、大气、常温等不同环境下工作，甚至可将样品浸在水和其他溶液中，不需要特别的制样技术，并且探测过程对试样无损伤。这些特点特别适用于研究生物试样和在不同实验条件下对试样表面的评价，例如对于多相催化机理、超导机制、电化学反应过程中电极表面变化的监测、LB 膜缺陷的检测等。

(5) 配合扫描隧道谱可以得到有关表面电子结构的信息，如表面不同层次的态密度、表面电子阱、电荷密度波、表面势垒的变位和能隙结构等。

表 2-8 列出 STM 与 TEM、SEM 的几项综合性能指标, 从其对比中不难看出 STM 的优点。

表 2-8 STM 与 TEM、SEM 的各项性能指标比较

	分辨率	工作环境	样品环境温度	对样品破坏程度	检测深度
STM	原子级 (垂直 0.01 nm) (横向 0.1 nm)	实环境、 大气、溶液、 真空	室温 或低温	无	1~2 原子层
TEM	点分辨 (0.3~0.5 nm) 晶格分辨 (0.1~0.2 nm)	高真空	室温	小	接近扫描电镜, 但实际上为样品厚度所限, 一般小于 100 nm
SEM	6~10 nm	高真空	室温	小	10 nm(10 倍时) 1 μ m(10000 倍时)

STM 也有其不足之处, 如试样必须具有一定程度的导电性, 它无法直接观察绝缘体; 另一个是对试样表面微粒之间的某些沟槽不能准确探测(指在恒电流工作模式), 这一点不如 TEM。

以高定向石墨(HOPG)吸附金属银为例。通过 STM 观察 HOPG 表面上的单层金属银岛状吸附的局域原子结构, 发现银的晶格是长方形, 而不是体相时的面心立方密堆积结构。在 0.1% 覆盖度、恒高度扫描模式下, 能同时观察单个银原子、吸附岛状结构、岛吸附的边缘和邻近的石墨晶格结构(图 2-35)。

第四节 溶胶的电学性质和胶团结构

这里所说的电学性质主要指胶体体系的电动现象(electrokinetic phenomena)。

一、电动现象及其应用

早在 1809 年 Рейсс 就发现, 在一块湿粘土上插入两只玻璃管, 用洗净的细砂覆盖两管的底部, 加水使两管的水面高度相等, 管内各插入一个电极, 接上直流电源(图 2-36), 经过一段时间后便发现: 在正极管中, 粘土微粒透过细砂层逐渐上升, 使水变得浑浊, 而水层却

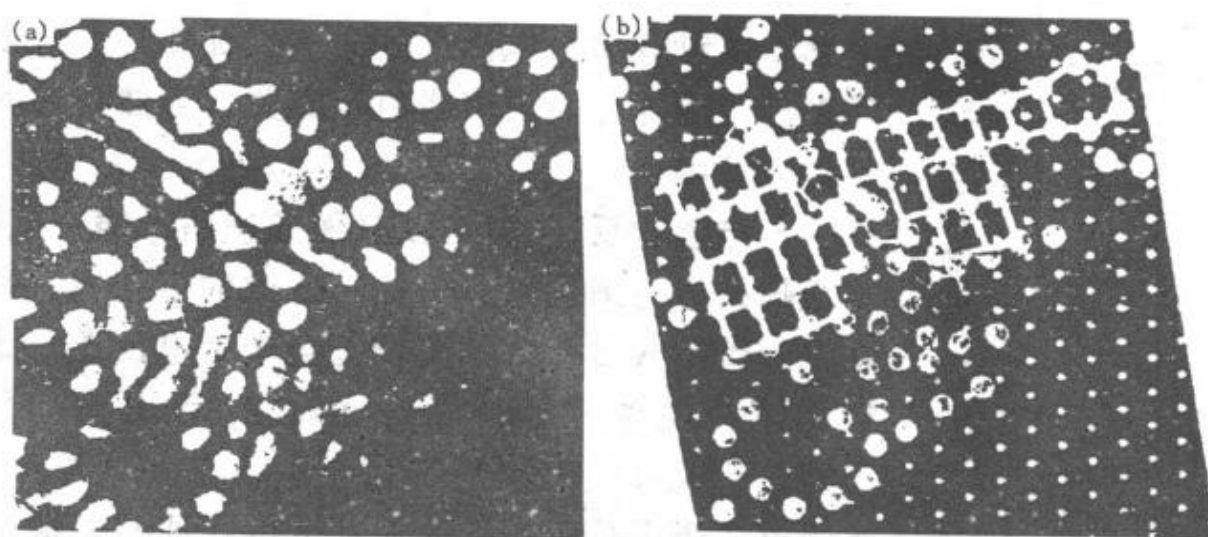


图 2-35 高定向石墨吸附银的 STM 照片及计算机模拟图
 (a) 石墨表面的银岛单层吸附($3.5\text{nm} \times 3.5\text{nm}$), 右下方可见石墨的蜂窝状晶格; (b) 计算机模拟图, 吸附原子的位置以圆点表示

慢慢下降。与此同时, 在负极管中, 水不浑浊, 但水面渐渐升高。这个实验充分说明, 粘土颗粒带负电, 在外电场的作用下, 向正极移动。后来发现, 任何溶胶中的胶粒都有这样的现象: 带负电的胶粒向正极移动, 带正电的胶粒向负极移动, 人们把这种现象称为电泳 (electrophoresis)。在 Рейсс 实验中, 水在外加电场的作用下, 通过粘土颗粒间的毛细通道向负极移动的现象称为电渗 (electroosmosis)。试验证明, 液体通过其他多孔性物质 (如素瓷片、凝胶甚至棉花等) 皆有电渗现象。

电泳和电渗都是外加直流电场作用于胶体体系所引起的电动现象。与这些现象相反, 人们还发现: 在无外加电场作用的情况下, 若使分散相粒子 (如粘土粒子) 在分散介质 (例如水) 中迅速沉降, 则在沉降管的两端会产生电位差, 此谓

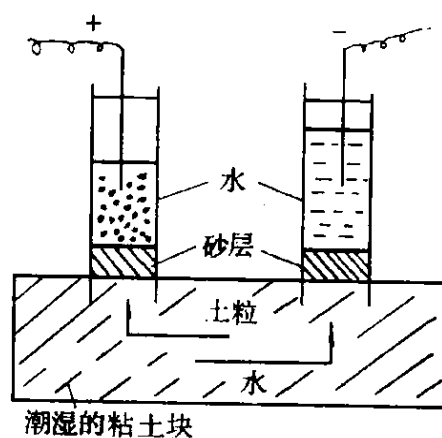
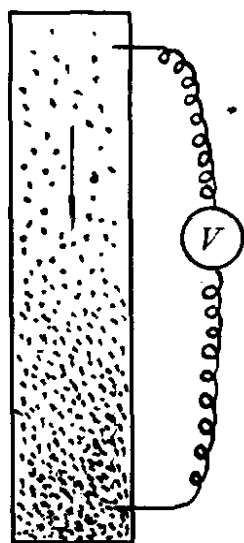


图 2-36 Рейсс 实验



之沉降电位 (sedimentation potential, 图 2-37)。显然, 这种现象是电泳的逆过程。面粉厂、煤矿等的粉尘爆炸可能与沉降电位有关, 当然还有其他的一些因素。

与电渗相反, 若用压力 (例如使用压缩空气) 将液体挤过毛细管网或由粉末压成的多孔塞, 则在毛细管网或多孔塞的两端也会产生电位差, 此谓之流动电位 (streaming potential, 图 2-38)。显然, 此现象是电渗的逆过程。在多孔地层中, 水通过泥饼小孔所产生的流动电位在油井电测工作中具有重要意义。此外, 在通过硅藻土、粘土等滤床的过滤中, 流动电位也可沿管线造成危险的高电位, 因此这种管线往往需要接地。

图 2-37 沉降电位

1. 电泳

通过电泳试验可以确定胶粒的电荷符号。研究胶粒电泳的仪器称为电泳仪。常用的界面移动电泳仪示于图 2-39 中。有色溶胶可直接观察溶胶界面的移动, 无色溶胶可在仪器的侧面用光照射, 使产生 Tyndall 现象以判定胶粒的泳动方向。试验证明, 氢氧化铁、氢氧化铝溶胶以及次甲蓝等碱性染料荷正电, 而金、银、铂、硫、三硫化二砷、硅酸等溶胶以及淀粉颗粒、微生物等常荷负电。要注意的是, 胶体颗粒所带电荷往往与溶胶制备的条件和介质的 pH 值有关, 例如碘化银溶胶, 当 AgNO_3 过量时, 胶

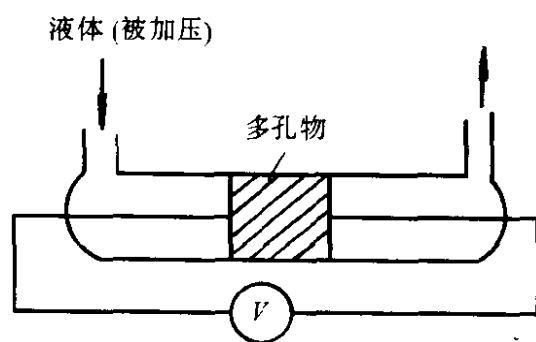


图 2-38 流动电位

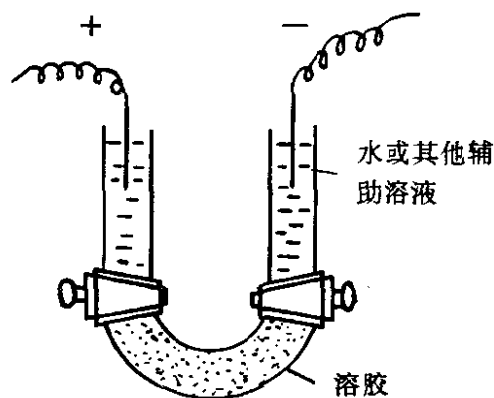


图 2-39 界面移动电泳仪

粒荷正电；当 KI 过量时，胶粒荷负电(原因见后)。而高分子电解质——蛋白质，当介质的 pH 值大于等电点时荷负电，小于等电点时荷正电。

通过电泳试验发现，胶粒的绝对泳动速度与普通离子的泳动速度非常相近。这就说明，胶粒所带的电荷量是相当多的，否则质量比离子大很多倍的胶粒不可能具有和普通离子相似的运动速度。

电泳的应用相当广泛，生物化学中常用电泳来分离各种氨基酸和蛋白质等，医学中利用血清的“纸上电泳”可以协助诊断患者是否有肝硬化。

所谓纸上电泳，是按图 2-40 所示装置，将血清样品点在湿的滤纸条上，通电后，血清中荷负电的清蛋白以及 α 、 β 、 γ 三种球蛋白，由于其分子量和电荷密度不同，向正极的泳动速度不同，故可将它们彼此分离。各蛋白在滤纸上分离后，再经显色等处理，便可获得如图 2-41 所示的电泳图谱。

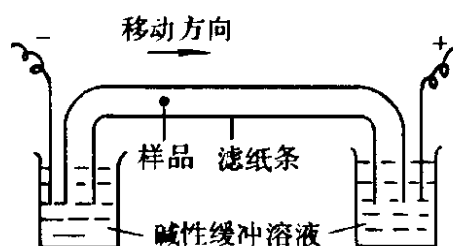


图 2-40 纸上电泳

显然，纸上电泳是用惰性的滤纸作胶体泳动时的支持体，试验时不仅样品用量少(微量)，而且可避免电泳时扩散和对流的干扰，因此特别适合于混合物的分离和组分含量的测定。近年来已用醋酸纤维膜、淀粉凝胶、聚丙烯酰胺凝胶等代替滤纸，以提高分辨能力。特别

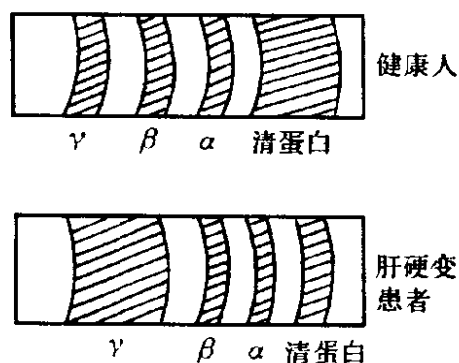


图 2-41 血清蛋白质电泳图谱

是利用凝胶作支持体，由于凝胶具有三维空间的多孔性网状结构，故混合物中因分子大小和形状不同被分离时除有“电泳”作用外，还有“筛分”作用，因而具有很高的分辨能力。例如血清在纸上电泳时(缓冲液 pH8.6)一般能分离出 6~7 个组分，而在淀粉凝胶上则可分离出 20~30 个组分。目前“凝胶电

泳”在医学和生物化学中被广泛应用^①。

下面再简单介绍一下“显微电泳”。所谓显微电泳(亦称颗粒电泳)就是在显微镜下直接观察粒子的电泳速度,此法对在显微镜下能看到的质点(如悬浮体、乳状液等)比较合适。对于可溶性物质(如蛋白质分子等)可令其吸附于适当的载体质点上来研究。利用黑暗背景上产生的光散射现象可以考察更小质点的电泳速度。图2-42是显微电泳仪装置的示意图。试验时可观察一个粒子移动一定距离(约100nm)所需时间,并据此计算泳动速度。控制电场强度可以调节泳动速度。

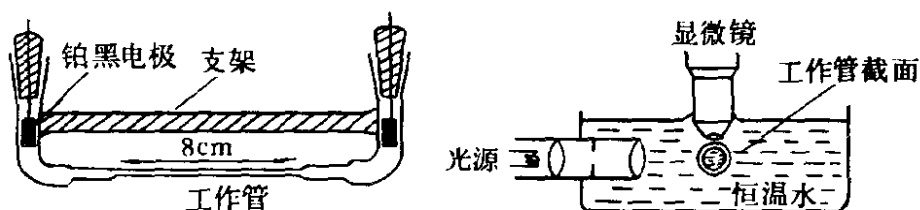


图2-42 显微电泳仪装置

显微电泳的主要优点是方法简单,样品用量少,测定速度快。在试验过程中还要考虑同时产生的电渗作用的影响。电泳池(即工作管)的内壁总是带电的,通电时管壁附近的液体必然产生电渗流动,由于管子是封闭的,电渗流动必然引起液体的反向流动,因此必须找到一个场所,该处的液体电渗流动与反流恰好抵消,这个场所可视为“静止层”(据计算,若电泳池的毛细管半径为 r ,则从离毛细管内壁 $0.292r$ 处的地方直到毛细管的中心都是静止层)。只有在静止层内测定质点的泳动速度才是真正的电泳速度。

关于微电泳仪的设计与制造,自80年代以来华东师范大学陈邦林教授曾作过卓有成效的研究,先后制作过3种型号的微电泳仪,在不断改进的基础上最近完成了第四型。此产品的主要特点是将电极直接置于开放式电泳池内(便于操作和清洗),所用光源的功率仅几十微

① 中山大学编. 生化技术导论. 北京: 人民教育出版社, 1979. 214

瓦(不会因发热而影响测量结果),所有数据采集和处理均由计算机通过彩色图像(经放大的分散相颗粒)在屏幕上显示(图 2-43)。测量一个样品的 Zeta 电位仅需数分钟,测量结果的重复性误差通常在 5% 以内。目前上海杰成实业有限公司已生产此微电泳仪,型号为 JS94B。

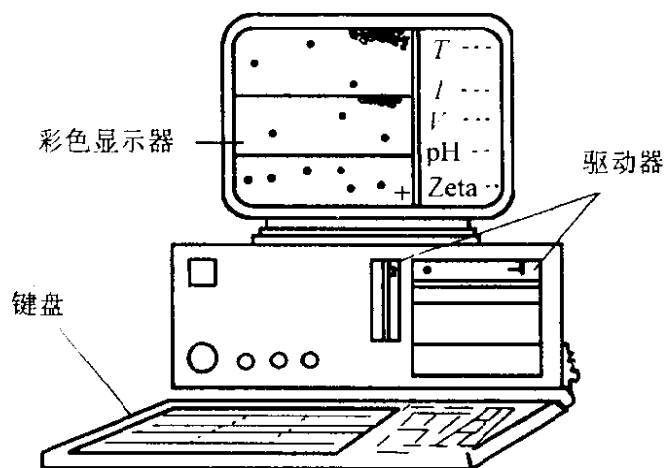


图 2-43 JS94B 型微电泳仪主机及显示器部分

目前工业上的“静电除尘”实际上就是烟雾气溶胶的电泳现象。带有尘粒的气流在高压直流电场(30kV~60kV)下因电极放电而使气体电离,尘粒吸附阴离子而荷负电并迅速向正极(集尘极)移动,最后也因放电而下落。静电除尘的效率可达 99%,但成本较高。

陶瓷工业中利用电泳使粘土与杂质分离,可得很纯的粘土,用以制造高质量瓷器。

电泳电镀在工业上也有广泛的应用。例如电泳镀漆就是将油漆配成稀乳状液,以欲镀之金属部件为一电极,通电后,油漆质点因电泳而均匀地沉积在镀件上。天然橡胶、胶乳电镀也有很好的效果。

2. 电渗

当固体与液体接触时,固-液两相界面上就会带有相反符号的电荷(原因见后),并形成双电层。因此,在外电场的作用下,异电离子及其溶剂化层将向某电极移动(图 2-44),从而使该极区水面上升,这种现象就是前节所说的电渗。实际上,实验时用的是充满液体的多

孔填料，或由粉末(例如 SiO_2)拌成的糊状物(图 2-45)。在这种情况下，多孔物为连续相，表面带有某种电荷而孔洞中的液相是高度分散的(其中含有异电离子)，所以也可将电渗看成是电泳的反现象。

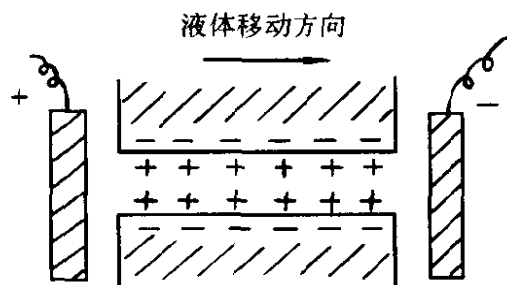


图 2-44 电渗示意图

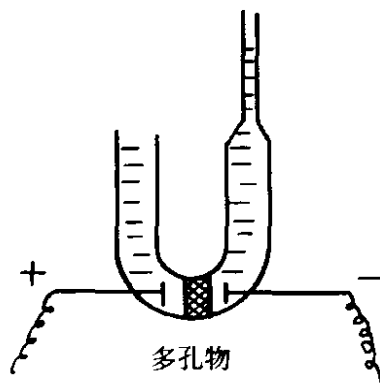


图 2-45 电渗仪图示

电渗在科学研究中应用很多，在生产上目前应用较少。对于一些难于过滤的浆液(如粘土浆、纸浆等)的脱水可用电渗法；用金属丝切砖坯时，为防止粘土附于金属丝上，可将切砖用的金属丝连于电源负极，砖坯连于正极，因电渗可使一层水膜附于金属丝的表面，它起到润滑剂的作用，使切出的砖十分光洁。

二、质点表面电荷的来源

电动现象的存在，说明了胶体质点在液体中是带电的。质点表面电荷的来源大致有以下几个方面。

1. 电离

粘土颗粒、玻璃等皆属硅酸盐，在水中能电离，故其表面荷负电，而与其接触的液相荷正电。硅溶胶在弱酸性和碱性介质中荷负电，也是因为质点表面上硅酸电离的结果。高分子电解质和缔合胶体的电荷，均因电离而引起。例如蛋白质分子含有许多羧基($-\text{COOH}$)和氨基($-\text{NH}_2$)，当介质的 pH 值大于其等电点(isoelectric point)时，蛋白质荷负电；反之，当介质的 pH 值小于其等电点时，蛋白质荷正电。

肥皂属缔合胶体(亦称胶体电解质)，在水溶液中它是由许多可电离的小分子 RCOONa 缔合而成的，由于 RCOONa 可以电离，故质点

表面可以荷电。

2. 离子吸附

有些物质(例如石墨、纤维、油珠等)在水中不能离解,但可以从水或水溶胶中吸附 H^+ 、 OH^- 或其他离子,从而使质点带电,许多溶胶的电荷常属于此类。凡经化学反应用凝聚法制得的溶胶,其电荷亦来源于离子选择吸附。实验证明,能和组成质点的离子形成不溶物的离子,最易被质点表面吸附,这个规则通常称为 Fajans 规则。根据这个规则,用 $AgNO_3$ 和 KBr 反应制备 $AgBr$ 溶胶时, $AgBr$ 质点易于吸附 Ag^+ 或 Br^- ,而对 K^+ 和 NO_3^- 吸附极弱。 $AgBr$ 质点的带电状态,取决于 Ag^+ 或 Br^- 中哪种离子过量。

3. 晶格取代

这是一种比较特殊的情况。例如粘土晶格中的 Al^{3+} 往往有一部分被 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 取代,从而使粘土晶格带负电。为维持电中性,粘土表面必然要吸附某些正离子,这些正离子又因水化而离开表面,并形成双电层。晶格取代是造成粘土颗粒带电的主要原因。

在水溶液中质点荷电的原因大致有上述 3 方面。

4. 非水介质中质点荷电的原因

在非水介质中质点荷电的原因研究得比较少。比较古老的说法是,质点和介质间因摩擦而引起带电。但此种说法并无直接的证据。Coehn 曾研究过非水介质中质点的荷电规律。他认为,当两种不同的物体接触时,介电常数(dielectric constant) D 较大的一相带正电,另一相带负电。例如玻璃($D=5\sim6$)在水($D=81$)中或丙酮($D=21$)中带负电,在苯($D=2$)中带正电。这个规则常称为 Coehn 规则。但玻璃在二氧杂环己烷(dioxane, $D=2.2$)中荷负电,不符合 Coehn 规则。因此 Coehn 规则并没有得到公认。

目前有许多人认为,非水介质中质点的电荷也起源于离子选择吸附。体系中离子的来源,有可能是某些有机液体本身或多或少地有些解离,也可能是含有某些微量杂质(例如水)造成的。

三、胶团结构

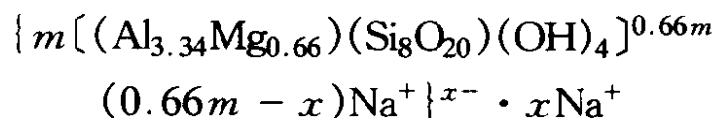
因为胶粒的大小常在(1~100)nm 之间,故每一胶粒必然是由许

多分子或原子聚集而成的。例如用稀 AgNO_3 溶液和 KI 溶液制备 AgI 溶胶时，由反应生成的 AgI 首先形成不溶性的质点，即所谓的“胶核” (colloidal nucleus)，它是胶体颗粒的核心。研究证明， AgI 胶核也具有晶体结构，它的表面很大，故制备 AgI 溶胶时，如 AgNO_3 过量，按 Fajans 规则，胶核易从溶液中选择性地吸附 Ag^+ 而荷正电。留在溶液中的 NO_3^- 离子，因受 Ag^+ 地吸引必围绕于其周围。但离子本身又有热运动，毕竟只可能有一部分 NO_3^- 紧紧地吸引于胶核近旁，并与被吸附的 Ag^+ 一起组成所谓“吸附层”，而另一部分 NO_3^- 则扩散到较远的介质中去，形成所谓“扩散层”。胶核与吸附层组成“胶粒” (colloidal particle)，而胶粒与扩散层中的反离子组成“胶团” (micelle)。胶团分散于液体介质中便是通常所说的溶胶。

可以理解，若 KI 过量，则 I^- 优先被吸附，并使胶粒荷负电。

大分子物质(如蛋白质、石花菜、淀粉、藻酸等)质点上的电荷大多是表面基团电离的结果。又如土壤胶体中的腐植质多以胶态形式存在，它们不仅成分复杂(有时就是混合物)，构造也很复杂。这些质点表面上的电荷，既有吸附也有电离因素。因此，对于这类物质的胶团结构，只能用其主要成分之结构单位表示，或者画出示意图来表示。

粘土胶粒表面上的电荷主要起因于晶格取代(当然也有电离)。例如仅由晶格取代引起带电的钠微晶高岭土的胶团可表示为



在石油中胶质和沥青质相互结合成胶团，它们的基本单元结构都是以稠合芳环为核心、兼含非烃化合物的复杂混合物，难于用胶团结构式表示。

四、双电层结构模型和电动电位(ζ 电位)

在讨论电渗时，实际上已经应用了双电层概念。在讨论胶团结构时也把双电层概念具体化，并从扩散双电层的观点来说明胶粒带电的原因。这里简单介绍双电层结构的各种模型和 ζ 电位概念。

1. Helmholtz 模型(1879)

Helmholtz 最早提出了双电层结构的模型。他认为胶粒的双电层

结构类似于简单的平行板电容器 [图 2-46(a)], 双电层的里层在质点表面上, 相反符号的外层则在液体中, 两层间距离很小, 约为离子半径的数量级。据静电学知识, 表面电荷密度 σ 、两层间的距离 δ 和表面电位 ψ_0 之间的关系为

$$\sigma = \frac{D}{4\pi\delta}\psi_0 \quad (2-34)$$

式中, D 为介质的介电常数。按此模型, ψ_0 随距固体表面的距离 x 增大而直线下降 [图 2-46(b)], 到溶胶中 (δ 以远) $\psi_0 = 0$ 。尽管此模型在早期的电动现象研究中起过一定的作用, 但它不能解释电动现象, 不代表实验事实。

2. Gouy-Chapman 模型(1910~1913)

平行板模型最大的问题是认为反离子平行地束缚在相邻质点表面的液相中。Gouy-Chapman 修正了这种概念, 认为溶液中的反离子是扩散地分布在质点周围的空间里, 由于静电吸引, 质点附近处反离子浓度要大些, 离质点越远, 反离子浓度越小, 到距表面很远处(约 $1\text{nm} \sim 10\text{nm}$) 过剩的反离子浓度为零, 此种扩散双电层模型及电势变化示于图 2-47 中。图中 AB 曲线表示电位随距离的变化。

由于在水溶液中质点总是结合着一层水(其中含有部分反离子), 此水和其中的反离子可视为质点的一部分, 故在电泳时固-液之间发

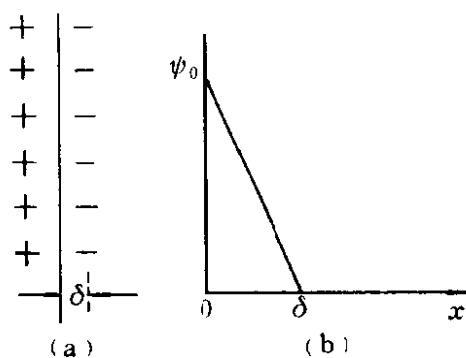


图 2-46 平行板电容器模型及电势变化

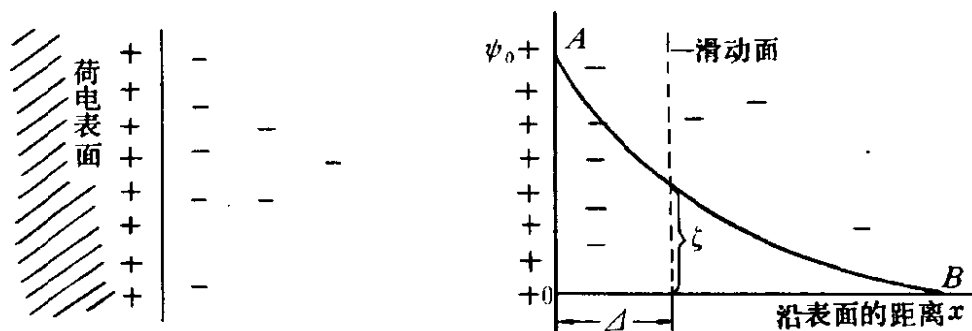


图 2-47 扩散双电层模型及电势变化

生相对移动的“滑动面”应在双电层内距表面某一距离 Δ 处。该处的电位与溶液内部电位之差即为 ζ 电位。可见 ζ 电位是表面电位 ψ_0 的一部分。表面电位亦称热力学电位，它是指从粒子表面到均匀液相内部的总电位差。显然， ζ 电位的大小取决于滑动面内反离子浓度的大小。进入滑动面内的反离子越多， ζ 电位越小，反之则越大。 ζ 电位的数值可以通过电泳或电渗速度的测定计算出来。同时也只有当粒子和介质作反向移动时才能显示出来，所以 ζ 电位也称电动电位。

扩散双电层模型解释了电动现象，区分了热力学电位和 ζ 电位，并能解释电解质对 ζ 电位的影响，但它不能解释为什么 ζ 电位可以变号，而有时还会高于表面电位的问题。

3. Stern 模型(1924)

Stern 认为 Gouy - Chapman 的扩散双电层可分为两层，一层为紧靠粒子表面的紧密层(亦称 Stern 层或吸附层)，其厚度 δ 由被吸附离子的大小决定。显然，在此层中电势变化的情况与平行板模型相似，成直线下降。另一层相似于 Gouy - Chapman 双电层中的扩散层(电势随距离的增加呈曲线下降)，其浓度由本体溶液的浓度决定。由于质点表面总有一定数量的溶剂分子与其紧密结合，因此在电动现象中这部分溶剂分子与粒子将作为一个整体运动，在固 - 液相之间发生相对移动时也有滑动面存在。尽管滑动面的确切位置并不知道，但可以合理地认为它在 Stern 层之外，并深入到扩散层之中。Stern 模型及电势变化示于图 2-48 中。图中 ψ_s 为 Stern 电位，它是 Stern 层与扩散层之间的电位差。由图 2-48 可见， ζ 电位略低于 Stern 电位。在足够稀的溶液中，由于扩散层厚度相当大，而固相所束缚的溶剂化层厚度通常只有分子大小的数量级，因此 ζ 和 ψ_s 可近似认为相等，并无多大误差。但当电解质浓度很大时， ζ 和 ψ_s 的差别也将增大，不能再视为相同了。倘若质点表面上吸附了非离子型表面活性剂或高分子物质，则滑动面明显外移，此时 ζ 与 ψ_s 也会有较大的差别。特别要注意的是，当溶液中含有高价反离子(counter-ion)或表面活性剂离子时，质点将对它们发生强的选择性吸附，此吸附目前常称特性吸附

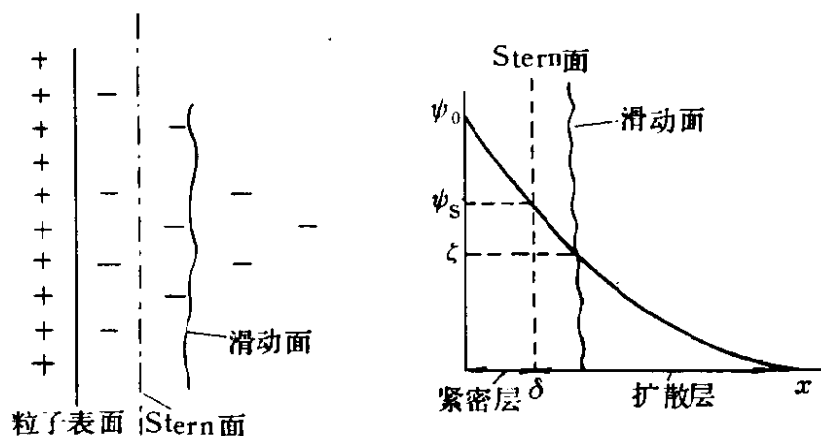


图 2-48 Stern 双电层模型及电势变化

(specific adsorption)。由于特性吸附吸附了大量的这些离子，从而使 Stern 层的电势反号〔图 2-49(a)〕，即 ψ_s 的电位符号将与 ψ_0 的电位符号相反，这时胶粒所带电荷符号也相反。同理，若能克服静电斥力而吸附了大量的同号离子 (co-ion，也常常是一些活性剂离子)，则可能使 Stern 层的电位高于表面电位 ψ_0 〔图 2-49(b)〕。

确定反离子在粒子表面上是否产生特性吸附最方便的方法是，在被研究的体系中加入该反离子并同时测量 Zeta 电位，若能使粒子电荷反号，表明有特性吸附。例如在含有高岭土的污水中(污水的 pH 值为 7.5，高岭土的等电点为 3.8)加入铝聚沉剂，当加入量超过 40×10^{-6} 时，则电荷反号，Zeta 电位由负值转变为正值〔图 2-50(a)〕；

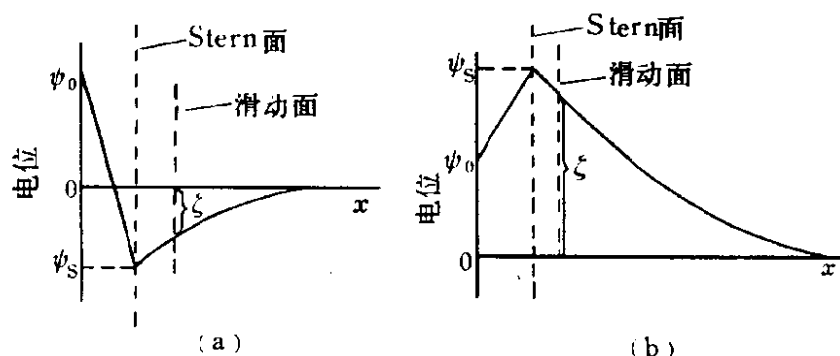


图 2-49 Stern 电位的变化

(a) 吸附高价反离子使 ψ_s 反号；(b) 吸附同号离子使 ψ_s 升高

在 pH 值为 8.9 的白炭黑混悬液中加入阳离子表面活性剂, 当其浓度超过 $30 \mu\text{mol/L}$ 时亦可使电荷反号[图 2-50(b)]。这些结果都说明铝聚沉剂或阳离子表面活性剂可在荷负电的高岭土或白炭黑表面上发生特性吸附。关于特性吸附的问题, 还可通过等电点的移动规律来确定, 细节请阅顾惕人等编著的《表面化学》一书。

Stern 模型至少在定性上能较好地解释电动现象, 反映更多的实验事实。但此理论的定量计算尚有困难。关于吸附层的详细结构、介质的介电常数随离子浓度和双电层电场的变化以及表面电荷的不均匀分布等问题均未解决, 所以该理论仍在发展中。

目前比较受重视的理论是 1947 年 Grahame 提出的双电层详细模型。他进一步发展了 Stern 的双电层概念。将溶液相中的电层分为内层和扩散层。内层中又分为两层: (1) 内 Helmholtz 层, 其中有未水化的离子, 也有一层水分子, 它们紧贴在粒子表面上。水的介电常数仅为 6, 这一层实际上就是 Stern 模型中的 Stern 层; (2) 外 Helmh-

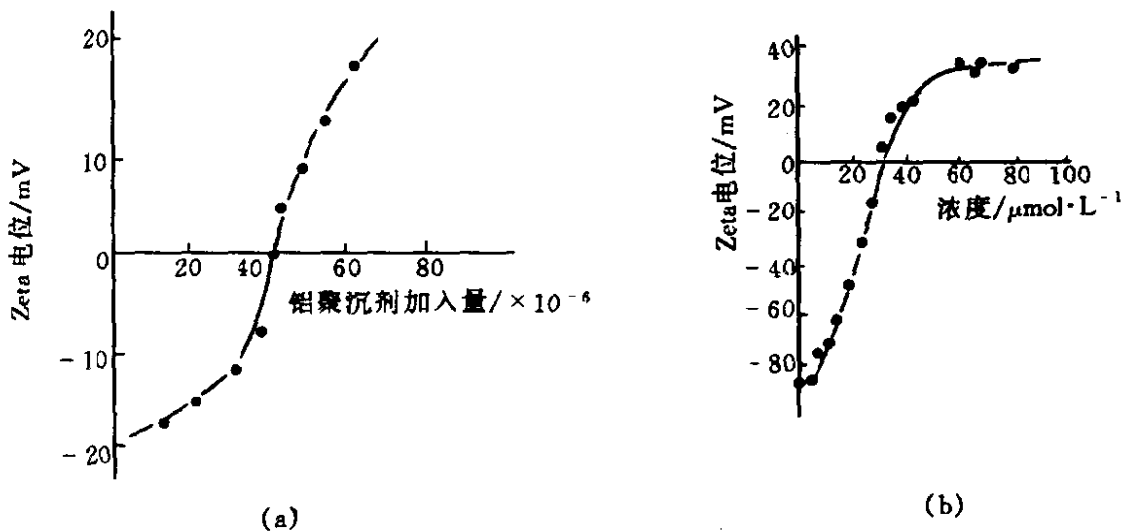


图 2-50 Zeta 电位的变化

(a) 高岭土的 Zeta 电位与铝聚沉剂加入量的关系 (pH=7.5) ①

(b) 白炭黑的 Zeta 电位与阳离子表面活性剂浓度的关系 (pH=8.9) ②

① 韩庆平, 陈邦林等. 分散体系界面电性质理论与应用研讨会论文汇编. 上海: 华东师范大学, 1995

② 沈钟, 邵长生等. 江苏石油化工学院学报, 1995(4)

oltz 层, 其中有水化离子, 它们与粒子吸附较紧, 且可随粒子一起运动, 此层和溶液间有滑动面。在此种模型中, Grahame 强调电荷在粒子表面上的分布是不均匀的, 是一簇簇地分布着, 当离子在 Stern 层中吸附后, 周围表面电荷又会重新分布等。看来双电层模型有向更复杂、更“混乱”的方向发展。

五、扩散双电层的数学计算

要进行双电层的数学处理, 模型必须清楚而合理。Stern 模型虽然比较清楚, 但以此模型为基础所导出的扩散双电层公式相当复杂, 公式中的许多参数无法直接求定, 这就使它难于定量计算。但此模型的扩散层部分完全可以用 Gouy - Chapman 理论处理, 因此目前普遍讨论 Gouy - Chapman 扩散双电层模型的数学计算。此种计算主要解决怎样计算扩散双电层的厚度, 探寻扩散双电层中电位随距离的变化规律以及表面电荷密度和表面电位的关系等问题。

1. 扩散双电层的厚度和电位随距离的分布规律

在对扩散双电层进行定量处理时, Gouy - Chapman 作了以下假设: (1) 质点表面是无限大的平面, 表面电荷分布均匀; (2) 扩散层中的反离子是点电荷, 并按 Boltzmann 公式分布; (3) 溶剂的介电常数到处相同。

为简便起见, 假设溶液中只有一种对称型电解质, 正负离子 i 的价数均为 Z_i , 粒子的表面电位为 ϕ_0 , 扩散层内某点处的电位为 ϕ , 据 Boltzmann 分布定律, 该处 i 离子的浓度为

$$n_i = n_{i0} \cdot \exp(-Z_i e \phi / kT) \quad (2-35)$$

式中, n_i 为扩散层中距表面 x 处的离子浓度(离子数/ml); n_{i0} 为离表面很远处(即 $\phi = 0$ 处)的离子浓度(常称体相浓度); 指数 e 为单位电荷; k 为 Boltzmann 常数。因为单位体积内的电荷密度 ρ 为 $Z_i e n_i$, 故

$$\rho = \sum_i Z_i e n_i = \sum_i Z_i e n_{i0} \cdot \exp(-Z_i e \phi / kT) \quad (2-35a)$$

按幂级数展开式

$$e^{(-Z_i e \psi / kT)} = 1 - \frac{Z_i e \psi}{kT} + \frac{(Z_i e \psi / kT)^2}{2!} - \dots$$

当溶液很稀时, ψ 很小, 等式右方从第 3 项起可忽略, 再将此关系代入式(2-35a)可得

$$\rho = \sum_i Z_i \cdot e n_{i0} - \sum_i \frac{n_{i0} Z_i^2 \cdot e^2 \psi}{kT} \quad (2-35b)$$

因为体系是电中性的, 正负离子的电荷数量相等, 即 $\sum_{(+和-)} Z_i e n_{i0} = 0$, 于是式(2-35b)成为

$$\rho = -\frac{e^2 \psi}{kT} \sum_i n_{i0} Z_i^2 \quad (2-35c)$$

为求解 ψ , 需要找出另外一个联系 ζ 和 ψ 的关系式, 此即电学上的 Poisson 方程

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (2-35d)$$

式中, ϵ 为介质的介电常数。因为此处讨论的是平表面质点, ψ 只沿垂直于平表面的方向变化(x 坐标轴), 在 y 和 z 方向上不变, 即

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = 0, \text{ 于是}$$

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (2-35e)$$

将式(2-35c)代入上式得

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{4\pi e^2 \psi}{\epsilon kT} \sum_i (n_{i0} \cdot Z_i^2) = K^2 \psi \quad (2-35f)$$

$$\text{式中} \quad K^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum_i n_{i0} Z_i^2 \quad (2-35g)$$

在双电层中 K 是一个很重要的参数。

$$\text{据式(2-35f)} \quad \frac{d^2 \psi}{dx^2} - K^2 \psi = 0$$

$$\text{其通解为 } \psi = A \exp(-K_x) + A' \exp(K_x) \quad (2-35h)$$

欲求积分常数 A 和 A' 必须引入边界条件

当 $x \rightarrow \infty$ 时, $\psi = 0$, 代入(2-35h)得

$$\psi = A e^{-K_x}$$

当 $x \rightarrow 0$ 时(粒子表面上), $\psi \rightarrow A = \psi_0$, 于是

$$\psi = \psi_0 \cdot e^{-Kx} \quad (2-35i)$$

因为指数 Kx 无量纲, 所以“ $1/K$ ”具有长度单位, 人们常用它来代表扩散双电层的厚度(以后再讨论它为什么是双电层厚度)。式(2-35i)十分重要, 它表明扩散层内的电势 ψ 随离表面的距离 x 而指数下降, 下降的快慢由 K 的大小决定。

因为 n_{i0} 的浓度单位为离子个数/ml, 若以常用浓度 c_{i0} (mol/L) 表示, 则 $n_{i0} = \frac{c_{i0} N_A}{1000}$ (N_A 为 Avogadro 常数), 以此代入式(2-35g)得

$$K = \left(\frac{4\pi e^2 N_A}{1000 \epsilon k T} \sum_i c_{i0} Z_i^2 \right)^{1/2} \quad (2-35j)$$

于是

$$\frac{1}{K} = \left[\frac{1000 \epsilon k T}{4\pi e^2 N_A \sum_i c_{i0} Z_i^2} \right]^{1/2} \quad (2-35k)$$

例如某电解质水溶液, $T = 298.2\text{K}$, $\epsilon = 78.54$, $e = 4.802 \times 10^{-10} \text{esu}$, $k = 1.380 \times 10^{-16} \text{erg} \cdot \text{K}^{-1}$, 代入式(2-35j)和(2-35k), 则

$$K = 3.29 \times 10^7 |Z| c_{i0}^{1/2} (\text{cm}^{-1})$$

$$\frac{1}{K} = 3.04 \times 10^{-8} |Z|^{-1} c_{i0}^{-1/2} (\text{cm})$$

据此可以计算出对称型电解质在不同浓度和不同价时的 K 和 $1/K$ 值(见表 2-9)。

表 2-9 几种电解质水溶液在不同浓度和价数时的 K 及 $1/K$ (298.2K)

浓度/mol·L ⁻¹	Z ₊ :Z ₋	K/cm ⁻¹	K ⁻¹ /cm
0.001	1:1	1.04 × 10 ⁶	96.1 × 10 ⁻⁸
	2:2	2.08 × 10 ⁶	48.1 × 10 ⁻⁸
	3:3	3.12 × 10 ⁶	32.0 × 10 ⁻⁸
0.01	1:1	3.29 × 10 ⁶	30.4 × 10 ⁻⁸
	2:2	6.58 × 10 ⁶	15.2 × 10 ⁻⁸
	3:3	9.87 × 10 ⁶	10.1 × 10 ⁻⁸
0.1	1:1	1.04 × 10 ⁷	9.61 × 10 ⁻⁸
	2:2	2.08 × 10 ⁷	4.81 × 10 ⁻⁸
	3:3	3.21 × 10 ⁷	3.2 × 10 ⁻⁸

由表 2-9 数据可见, 无论哪种电解质, 都是溶液浓度越大, 扩散双电层厚度越小; 当溶液浓度相同时, 离子价越高, 扩散双电层厚度越小。

显然, 已知 K 值并据式 (2-35i) 便可作出各类电解质在不同浓度和价数时的电位分布曲线 (2-51)。图 2-51 中黑点代表 K^{-1} 值。这些曲线再次表明, 电解质浓度越大, 离子价越高, 电位分布曲线下降越快, 扩散层厚度越薄。

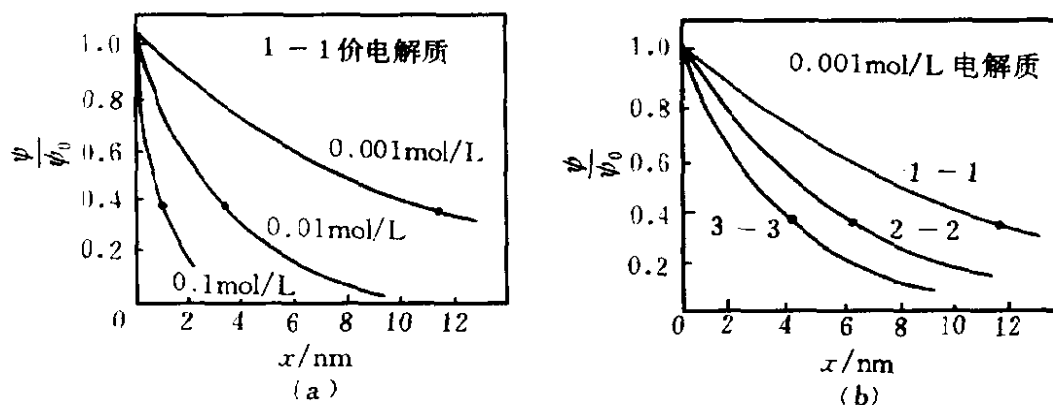


图 2-51 双电层电势分数与表面距离的关系

(a) 1-1 价型电解质不同浓度的分布曲线;

(b) 同一浓度 0.001 mol/L 下不同价型电解质的分布曲线

2. 表面电荷密度和表面电势的关系

根据电中性原理, 固体表面上的电荷数与在扩散双电层中的异号电荷数相等, 所以, 固体表面电荷密度 (即单位面积上的电荷数) 必然等于从固体表面到无穷远处在溶液内那部分体积中的电荷数, 但电荷符号相反, 所以

$$\sigma = - \int_0^{\infty} \rho dx \quad (2-35l)$$

将式 (2-35e) 代入, 得

$$\sigma = \frac{\epsilon}{4\pi} \int_0^{\infty} \frac{d^2 \psi}{dx^2} dx$$

积分得

$$\sigma = \frac{\epsilon}{4\pi} \cdot \frac{d\psi}{dx} \Big|_0^{\infty}$$

因为在无穷远处 $\frac{d\psi}{dx} = 0$, 故

$$\sigma = -\frac{\epsilon}{4\pi} \cdot \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_0 \quad (2-35m)$$

显然, 在表面电势 ψ_0 很低的情况下, 对式(2-35i)微分则得

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_0 = \lim_{x \rightarrow 0} [-K\psi_0 \exp(-Kx)] = -K\psi_0$$

将此结果代入式(2-35m)得

$$\sigma = \frac{\epsilon K}{4\pi} \psi_0 = \frac{\epsilon}{4\pi K^{-1}} \psi_0 \quad (2-35n)$$

式(2-35n)表达了粒子的表面电荷密度 σ 和表面电势 ψ_0 的关系。显然, 此结果和平行板电容器所代表的结果(即式 2-34)在形式上完全相同, 即 K^{-1} 相当于平行板模型的厚度 δ , 所以 K^{-1} 常称为扩散双电层的厚度。

3. Gouy - Chapman 扩散双电层的完整公式

上面讨论的结果是在固体表面电势 ψ_0 很小的情况下得到的。若 ψ_0 不很小, 则 σ 和 ψ_0 的关系就显得复杂。

将式(2-35a)代入式(2-35e), 得

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{-4\pi e}{\epsilon} \sum_i Z_i n_{i0} \exp\left(-\frac{Z_i e\psi}{kT}\right) \quad (2-35o)$$

将(2-35o)式两端乘以 $2 \frac{d\psi}{dx}$, 得

$$2 \frac{d\psi}{dx} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{-8\pi e}{\epsilon} \sum_i Z_i n_{i0} \exp\left(-\frac{Z_i e\psi}{kT}\right) \frac{d\psi}{dx}$$

因为上式左端是 $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2$ 对于 x 的导数, 即

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{-8\pi e}{\epsilon} \sum_i Z_i n_{i0} \exp\left(-\frac{Z_i e\psi}{kT}\right) \frac{d\psi}{dx} \quad (2-35p)$$

将(2-35p)式两端均乘以 dx , 再积分得

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi kT}{\epsilon} \sum_i n_{i0} \exp\left(\frac{-Z_i e\psi}{kT}\right) + C \quad (2-35q)$$

显然, 式中积分常数 C 极易确定: 当 $x \rightarrow \infty$ 时, $\psi \rightarrow 0$,

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x \rightarrow \infty} = 0, \quad \left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = 0, \quad e^{-Z_i e\psi/kT} = 1$$

所以积分常数 $C = \frac{-8\pi kT}{\epsilon} \sum_i n_{i0}$ 。将 C 代回式(2-35q)得

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi kT}{\epsilon} \sum_i n_{i0} \left[\exp\left(\frac{-Z_i e\psi}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2-35r)$$

对于对称的 $Z_+ : Z_-$ 型电解质(2-35r)式可写成

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi kT n_0}{\epsilon} \left[\exp\left(\frac{-Ze\psi}{kT}\right) + \exp\left(\frac{Ze\psi}{kT}\right) - 2 \right] \quad (2-35s)$$

式中, Z 为价数的绝对值。可以看出, 式(2-35s)中方括号内项的值等于 $[\exp(-Ze\psi/2kT) - \exp(Ze\psi/2kT)]^2$, 因此式(2-35s)可以写成

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi kT n_0}{\epsilon} [\exp(-Ze\psi/2kT) - \exp(Ze\psi/2kT)]^2 \quad (2-35t)$$

因为从式(2-35l)积分成式(2-35m)时, 并未对电势函数的性质作何种假设, 因此可以联合式(2-35m)和(2-35t), 从而得出

$$\sigma = \frac{\epsilon}{4\pi} \left(\frac{8\pi kT n_0}{\epsilon}\right)^{1/2} \left[\exp\left(\frac{Ze\psi_0}{2kT}\right) - \exp\left(\frac{-Ze\psi_0}{2kT}\right) \right] \quad (2-35u)$$

式(2-35u)表达了对电势值不加限制时表面电荷密度 σ 随表面电势 ψ_0 的变化。

考虑到绘制 $\sigma - \psi_0$ 图更为方便, 因此根据双曲正弦函数公式 $2\sinh x = e^x - e^{-x}$, 并结合式(2-35g), 式(2-35u)可以写成

$$\sigma = \frac{\epsilon kTK}{2\pi Ze} \sinh\left(\frac{Ze\psi_0}{2kT}\right) \quad (2-35v)$$

这样, 对于一特定的 ψ_0 值, 查阅双曲正弦函数表便可算出 σ 值, 反之亦然。图 2-52 (a) 表示一价电解质在 3 种不同浓度时 σ 与 ψ_0 之间的关系; 图 2-52 (b) 表示 0.01 mol/L 的 1-1 价、2-2 价和 3-3 价

电解质溶液的相互曲线。显然, 对式(2-35v)求导数 $\frac{d\sigma}{d\psi_0}$ 得

$$\frac{d\sigma}{d\psi_0} = \frac{\epsilon}{4\pi} \cdot \frac{1}{K^{-1}} \cosh\left(\frac{Ze\psi_0}{2kT}\right)$$

当 $\psi_0 \rightarrow 0$ 时, 双曲余弦 $\cosh\left(\frac{Ze\psi_0}{2kT}\right) \rightarrow 1$, 于是

$$\frac{d\sigma}{d\psi_0} = \frac{\epsilon}{4\pi} \cdot \frac{1}{K^{-1}} \quad (2-35w)$$

式(2-35w)结果和式(2-35n)相同, 所以此时和低电势的情况一致。图 2-52 中曲线起始部分的切线就是按式(2-35n)画出的。

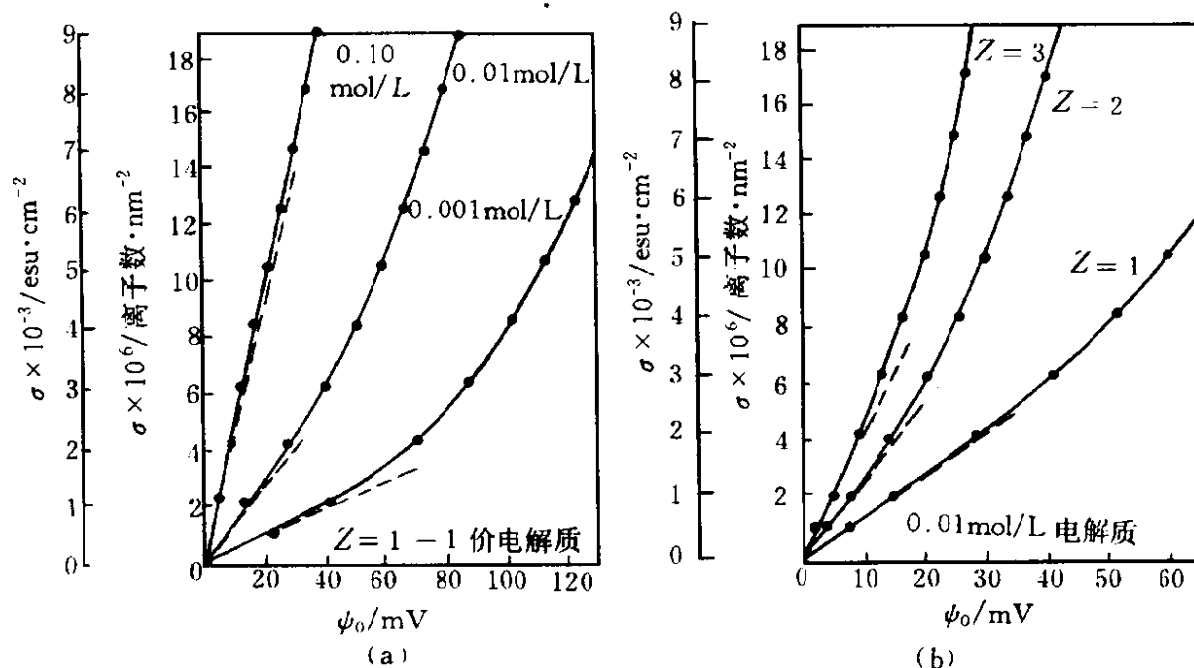


图 2-52 按式(2-35v)作图

(a)电解质浓度对 σ 和 ψ_0 的影响;(b)离子价对 σ 和 ψ_0 的影响

六、 ζ 电位的计算

胶体的 ζ 电位通常是由电泳或电渗速度的数据计算的。

1. 由电泳速度数据计算 ζ 电位

设胶粒带电荷 q , 在电场强度为 E 的电场中(若两电极间的距离为 l 、电位差为 ΔV , 则 $E = \Delta V/l$, 即单位距离上的电位差), 作用在粒子上的静电力为

$$f = qE \quad (2-36a)$$

若球形粒子的半径为 r , 泳动速度为 v , 按 Stokes 定律, 其摩擦阻力为

$$f' = 6\pi\eta rv \quad (2-36b)$$

当粒子恒速泳动时(2-36a)与(2-36b)两式相等, 即

$$qE = 6\pi\eta rv$$

或

$$v = \frac{qE}{6\pi\eta r} \quad (2-37)$$

式(2-37)也可改写为

$$\frac{v}{E} = \frac{q}{6\pi\eta r} \quad (2-38)$$

式中 $v/E (= U)$ 为单位电场强度下带电粒子的泳动速度, 称为粒子的绝对运动速度, 亦称电泳淌度 U (electrophoretic mobility), 其单位为 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

一般胶粒的带电性质不常用其带有多少个电荷来表示, 而用 ζ 电位的大小来表示。按静电学定律

$$\zeta = \frac{q}{Dr} \quad (2-39)$$

式中 D 为双电层间液体的介电常数。将式(2-38)代入式(2-39)得

$$\zeta = \frac{6\pi\eta v}{DE} \quad (2-40)$$

可见在一定条件下测出胶粒的泳动速度 v , 便可据式(2-40)计算出溶胶的 ζ 电位。

必须注意, 式(2-40)仅适用于球形胶粒。对于棒状胶粒, 通常在式(2-40)中乘以一个校正系数 $2/3$, 即

$$\zeta = \frac{4\pi\eta v}{DE} \quad (2-41) \textcircled{2}$$

[例] 在 Sb_2O_3 溶胶(设为棒形粒子)的电泳试验中, 两电极之间的距离为 0.385 m , 电压为 182 V , 通电 40 min 后溶胶界面向正极移动 0.032 m 。已知该溶胶的粘度为 $1.03 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 介质的介电常数

① Alexander A E, Johnson P. Colloid Science. 1950. 300

② 在 SI 单位中, 介电常数 D 应为介质的相对介电常数(无量纲)与真空的绝对介电常数($= 8.854 \times 10^{-9} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$)之乘积。

D 为 $9.02 \times 10^{-9} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ($1 \text{ F} = 1 \text{ C} \cdot \text{V}^{-1}$), 试计算 ζ 电位。

[例] 据题给数据, 胶粒的泳动速度 $v = \frac{0.032}{40 \times 60} = 1.333 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $E = \frac{182}{0.385} = 472.7 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 。将有关数据代入式(2-41)得

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{4\pi\eta v}{DE} = \frac{4 \times 3.14 \times 1.03 \times 10^{-3} \times 1.333 \times 10^{-5}}{9.02 \times 10^{-9} \times 472.7} \\ &= 0.0404 \text{ V} = 40.4 \text{ mV} \end{aligned}$$

表 2-10 列出了一些常见的溶胶和悬浮粒子的 ζ 电位。

表 2-10 各种质点在 1 V/cm 时的电泳速度和 ζ 电位

	质点大小 / μm	$V/\times 10^3$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	ζ/mV		质点大小 / μm	$V/\times 10^3$ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	ζ/mV
油滴	2	32	46	金溶胶	<0.1	40	58
石蜡颗粒	0.72	22.4	57.4	铂溶胶	<0.1	30	44
石英颗粒	1	30	44	氢氧化铁 溶胶	<0.1	30	44
泥土悬浮体	1	19.9	48.8				

由表 2-10 数据可见, 胶体质点的 ζ 电位一般在几十毫伏左右, 而且电泳速度与质点大小的关系不大, 这只能用质点越大, 所带电荷越多的观点来解释。

2. 由电渗速度数据计算 ζ 电位

由电渗速度数据也可以计算 ζ 电位。由电渗计算 ζ 电位的公式也可用类似于推导电泳公式的方法导出。但更方便的办法是将式(2-41)直接应用于电渗, 此时式中的 v 应指液体的流动线速度。设实验时, 单位时间流过毛细管的液体体积为 $V \text{ ml}$ (见图 2-34), 毛细管的截面积为 $A \text{ cm}^2$, 则 $V = \frac{V'}{A}$ 。又据 Ohm 定律和电导公式

$$\text{电位差} = IR = I \left(\frac{l}{KA} \right)$$

又因电场强度 $E = \frac{\text{电位差}}{l}$, 将这些关系代入式(2-41)得

$$\zeta = \frac{4\pi\eta v}{DE} = \frac{4\pi\eta(V'/A)}{D(I/KA)} = \frac{4\pi\eta KV'}{DI} \quad (2-42)$$

式中 K 为液体的电导率； I 为电流；其余符号的意义均同前。

显然，由实验测得在一定电流 (A) 下，电渗一定时间 (s) 流过毛细管的液体体积 V' (ml/s)，并知 D 、 η 和 K 便可算出 ζ 电位。

由式(2-41)和式(2-42)可以看出，无论电泳或电渗速度均与外加的电场强度、 ζ 电位和液体的介电常数成正比，与液体的粘度成反比，而与粒子大小或毛细管的长度无关。这些结论均已被实验所证实。

原则上胶体体系的任何一种电动现象(包括电泳、电渗、沉降电位和流动电位)，都可用来测定 ζ 电位，但最方便、最常用的是从电泳试验来测定。

ζ 电位反映了质点表面带电的情况，与胶体体系的稳定性密切相关。

第五节 胶体稳定性

胶体体系的稳定性是一个具有理论意义与应用价值的课题，历来受到人们的重视。P. Hiemenz^① 说“胶体化学是在研讨胶体稳定性过程中发展起来的”，此话虽有些过头，但有一定的道理。随着工农业的迅猛发展，这一课题将日益突出并持续地讨论下去。

本节所涉及的胶体稳定性，均指体系是化学稳定的，即其中不涉及化学反应，尽管该问题非常重要，但限于篇幅，只能割爱。

“稳定性”一词在胶体科学中随处可见，若欲确切理解其含义，须注意三点：(1)稳定性只具有动力学意义，故而是相对的；(2)在该领域中，国内外在使用术语时亦未完全统一，特别是不同行业的从业人员出于传统的或职业上的原因对同一现象而有不同的称呼，那是不足为奇的；(3)必须要知道问题的来龙去脉，否则，容易产生误解。

一、溶胶的稳定性

胶体溶液的稳定性实指其某种性质(例如分散相浓度、颗粒大小、体系粘度和密度等)有一定程度的不变性。正是由于这些性质在“一

^① Hiemenz P. Principles of Colloid and Surface Chemistry. 1977

定程度”内的变化不完全相同，就必然对稳定性有不同的理解，为此，宜用热力学稳定性、动力学稳定性和聚集稳定性三者来表征：(1)热力学稳定性。胶体体系是多相分散体系，有巨大的界面能，故在热力学上是不稳定的。现已知道，微乳液在热力学上是稳定的。但也不排斥在一定条件，可以制取热力学稳定的溶胶；(2)动力学稳定性。实指在重力场或离心力场中，胶粒从分散介质中析离的程度。胶体体系是高度分散的体系，分散相颗粒小，有强烈的布朗运动，能阻止其因重力作用而引起的下沉，因此，在动力学上是相对稳定的；(3)聚集稳定性。系指体系的分散度是否随时间变化而言。例如体系中含一定数目的细小胶粒，由于某种原因，团聚在一起形成一个大粒子并不再被拆散开，这时体系中不存在细小胶粒，即分散度降低，这称为体系的聚集稳定性差，反之，若体系中的细小胶粒长时间不团聚，则体系的聚集稳定性高。

本世纪 40 年代以前，人们以研究聚沉的现象为主，所用药剂多为无机化合物，有机化合物次之。那时，高分子化合物品种不多，且绝大部分为天然产物及其衍生物，人工合成者甚鲜。人们在观测胶体沉淀物的形成与性状过程中，积累了大量感性知识和可贵的数据，既导出了以无机聚沉为对象的 DLVO 理论，又发现无机电解质和高分子化合物之间的沉淀规律有很大差异。不过，那时区别两者的社会需求并不迫切，在造词用句上无须严格区分，有把沉淀过程叫作聚集作用 (aggregation)、或聚沉作用 (coagulation)、或絮凝作用 (flocculation)。一直到 1963 年，LaMer^① 建议用聚沉作用定义无机电解质使胶体沉淀的作用；用絮凝作用定义高分子化合物使胶体沉淀的作用；在不知为何种药剂，但能使胶体沉淀时，则笼统地称为聚集作用。约定俗成，至今为大多数胶体科学工作者沿用。

胶体本质上是热力学不稳定体系，但又具有动力学稳定性，这是一对矛盾。在一定条件下它们可以共存，在另一条件下它们又可以转化。制备出来的溶胶之所以能在相当长的一段时间内保持稳定(例如

① LaMer V, et al. Rev Pure Appl Chem, 1963(13)

Faraday 制备的金溶胶放置了几十年才聚沉下来), 或许就是由于这个原因。

从扩散双电层观点来说明溶胶的稳定性已普遍为人们所采用。它的基本观点是胶粒带电(有一定的 ζ 电位), 使粒子间产生静电斥力。同时, 胶粒表面水化, 具有弹性水膜, 它们也起斥力作用, 从而阻止粒子间的聚结。关于胶体稳定性的研究, 最初只注意到质点上的电荷及静电作用, 后来才注意到溶胶中粒子间也有 Van der Waals 引力, 这就使人们对胶体稳定性的概念有了更深入的认识。多年来, 经过许多学者的工作, 在扩散层模型的基础上, Derjaguin、Landan、Verwey、Overbeek 等于 40 年代初发展了关于溶胶稳定性的理论(通常称为 DLVO 理论)。该理论认为, 溶胶在一定条件下是稳定存在还是聚沉, 取决于粒子间的相互吸引力和静电斥力。若斥力大于吸力则溶胶稳定, 反之则不稳定。

(1) 胶粒间的相互吸引 胶粒间的相互吸引本质上是 Van der Waals 引力。但胶粒是许多分子的聚集体, 因此, 胶粒间的引力是胶粒中所有分子引力的总和。一般分子间的引力与分子间距离的 6 次方成反比, 而胶粒间的吸引力与胶粒间的距离的 3 次方成反比。这说明胶粒间有“远距离”的 Van der Waals 引力, 即在比较远的距离时胶粒间仍有一定的吸引力。

(2) 胶粒间的相互排斥 根据扩散双电层模型, 胶粒是带电的, 其四周为离子氛(ionic atmosphere)所包围(如图 2-53 所示)。图 2-53 中胶粒带正电, 线圈表示正电荷的作用范围。由于离子氛中的反离子(counterion)的屏蔽效应, 胶粒所带电荷的作用不可能超出扩散层离子氛的范围, 即图中线圈以外的地方不受胶粒电荷的影响。因此, 当两个胶粒趋近而离子氛尚未接触时, 胶粒间并无排斥作用。当胶粒相互接近到离子氛发生重叠时(见图 2-54), 处于重叠区中的离子浓度显然较大, 破坏了原来电荷分布的对称性, 引起了离子氛中电

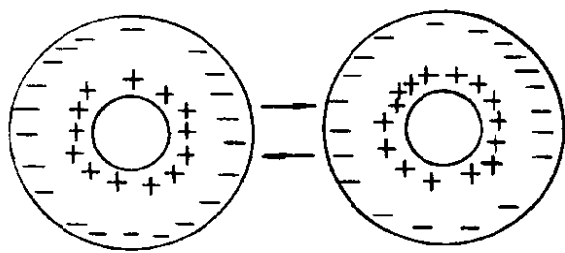


图 2-53 离子氛示意图

荷重新分布，即离子从浓度较大的重叠区间向未重叠区扩散，使带正电的胶粒受到斥力而相互脱离。计算表明，这种斥力是胶粒间距离的指数函数。

当两个胶粒相互接近时，体系相互作用的能量(吸引能 + 排斥能)变化的情况可用图 2-55 表示。图

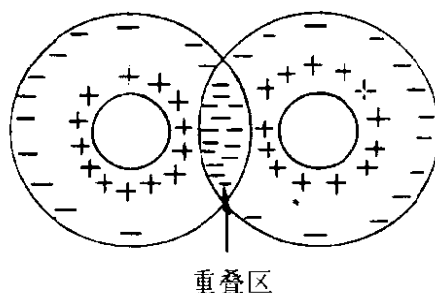


图 2-54 离子氛重叠

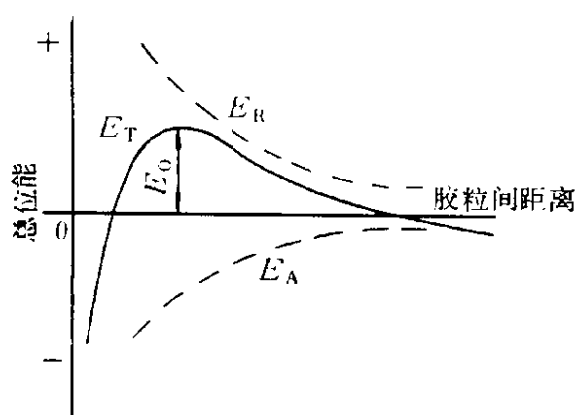


图 2-55 胶粒间作用能和距离的关系

2-55 中曲线 E_R 表示两胶粒靠近时排斥能 (repulsive energy) 增加的情况；曲线 E_A 表示吸引能 (attractive energy) 变化的情况。显然， E_R 和 E_A 之间的关系是相反的。若以相斥为正，相吸为负，则曲线 E_T 代表总位能 (total potential energy, $E_A + E_R$) 与胶粒间距离的关系。由图 2-55 可知，当两胶粒相距较远时，离子氛尚未重叠，粒子间“远距离”的吸引力在起作用，

即引力占优势，曲线在横轴以下，总位能为负值；随着胶粒间距离变近，离子氛重叠，斥力开始起作用，总位能逐渐上升为正值，至一定距离处，总位能最大，出现一个能峰 E_0 。位能上升，意味着两胶粒不能进一步靠近，或者说它们碰撞后又分离开来。如越过位能峰 E_0 ，位能即迅速下降，说明当胶粒间距离很近时，吸引能 E_A 随胶粒间距离的变小而激增，使引力占优势，总位能下降为负值，这意味着胶粒将发生聚集。由此可以得出结论：如要使胶粒聚集在一起，必须通过位能峰 E_0 ，这就是胶体体系在一定时间内具有“稳定性”的原因。这种稳定性，习惯上称为溶胶的“聚集稳定性”。聚集稳定性是保持溶胶分散度不易自行降低的一种性质。聚集稳定性和前述的动力学稳定性是两个不同的概念，请读者加以区别。

一般外界因素(如分散体系中电解质的浓度等)对 Van der Waals

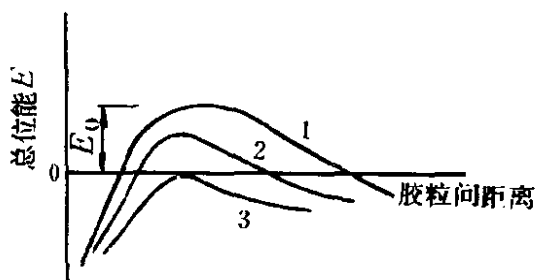


图 2-56 能峰 E_0 逐渐减小

引力影响很小,但外界因素能强烈地影响胶粒之间的排斥位能 E_R 。例如若降低胶粒的 ζ 电位,减少粒子的电性,则其排斥位能减小(E_0 减少),聚集稳定性降低(见图 2-56 曲线 2)。这可以理解为,如果胶粒表面电位降低到某个程度(在极端情况下, ζ 电位为零),使能

峰降到约与横轴相切时($E_0=0$, 曲线 3),则此溶胶的聚集稳定性最低,溶胶将很快聚沉。

研究溶胶稳定性问题的另一个要考虑的因素是溶剂化层的影响。我们知道,胶粒表面因吸附某种离子而带电,并且此种离子及其反离子都是溶剂化的,这样,在胶粒周围就好像形成了一个溶剂化膜(水化膜)。许多实验表明,水化膜中的水分子是比较定向排列的,当胶粒彼此接近时,水化膜就被挤压变形,而引起定向排列的引力力图恢复水化膜中水分子原来的定向排列,这样就使水化膜表现出弹性,成为胶粒彼此接近时的机械阻力。另外,水化膜中的水较之体系中的“自由水”还有较高的粘度,这也成为胶粒相互接近时的机械障碍。总之,胶粒外的这部分水膜客观上起了排斥作用,所以也常称为“水化膜斥力”。胶粒外水化膜的厚度应该和扩散双电层的厚度相当,估计约为(1~10)nm。水化膜的厚度受体系中电解质浓度的影响,当电解质浓度增大时,扩散双电层的厚度减小,故水化膜变薄(参考表 2-9 数据)。

二、溶胶的聚沉

溶胶的“稳定”是有条件的,一旦稳定条件被破坏,溶胶中的粒子就合并(聚集)、长大,最后从介质中沉出,这种现象称为聚沉(coagulation)。影响聚沉的因素很多,如加入电解质、加热、辐射以及溶胶本身的一些因素都可影响溶胶的聚沉。加入电解质对聚沉的影响,研究得最多。

1. 电解质的聚沉作用

在溶胶中加入电解质时，电解质中与扩散层反离子电荷符号相同的那些离子将把反离子压入(排斥)到吸附层，从而减小了胶粒的带电量，使 ζ 电位降低， E_0 减小(见图 2-56)，故溶胶易于聚沉。当电解质浓度达到某一定数值时，扩散层中的反离子被全部压入吸附层内，胶粒处于等电状态， ζ 电位为零，胶体的稳定性最低。如加入的电解质过量，特别是一些高价离子，则不仅扩散层反离子全部进入吸附层，而且一部分电解质离子也因被胶粒强烈地吸引(即前述的特性吸附)而进入吸附层，这时胶粒又带电，但电性和原来的相反，这种现象称为“再带电”。显然，再带电的结果使 ζ 电位反号。再带电现象可用图 2-57 来说明。电解质对 ζ 电位的影响示于图 2-58 中(同时可参阅图 2-49)。

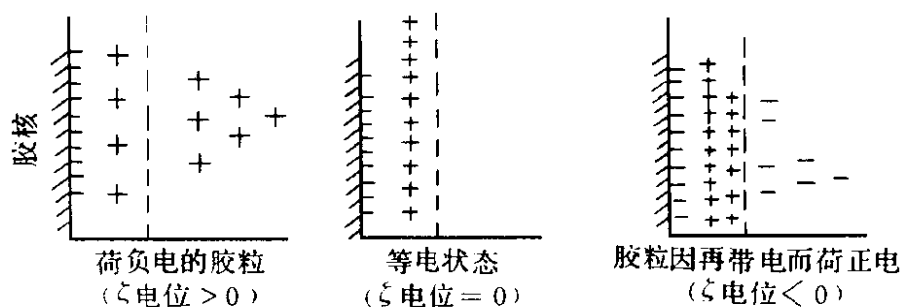


图 2-57 再带电现象

前已述及，电解质对溶胶稳定性的影响不仅取决于其浓度，还与离子价有关。在相同浓度时，离子价越高，聚沉能力越大，“聚沉值”越小。所谓聚沉值是指，能引起某一溶胶发生明显聚沉所需外加电解质的最小浓度(mmol/L)。Яерягин 等曾导出电解质的聚沉值 r_c 和反离子价 Z 之间的关系为

$$r_c = C \frac{D^3(KT)^5}{A^2 e^6 Z^6} \quad (2-43)$$

式中， C 为与电解质阴阳离子性质有关的常数； D 为介质的介电常数； K 为 Boltzmann 常数； T 为绝对温度； A 为 Van der Waals 引力常数； e 为单位电荷； Z 为反离子价数。可见，在其他条件相同时，

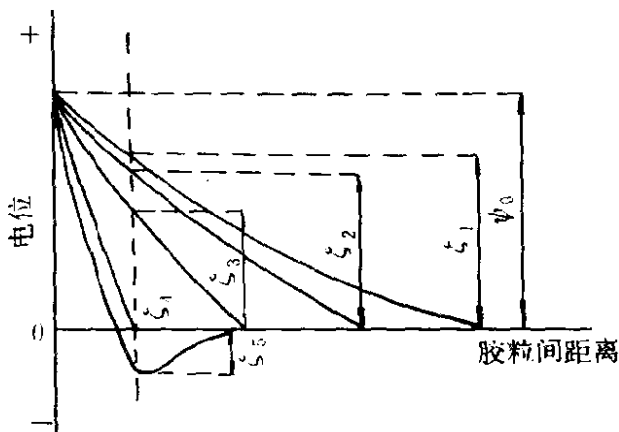


图 2-58 电解质对 ζ 电位的影响
 ζ_1 —加电解质前 ($\zeta_1 > 0$); ζ_2 、 ζ_3 —加电
 解质后 (ζ 减小, 后者电解质浓度较大);
 ζ_4 —等电状态 ($\zeta_4 = 0$); ζ_5 —再带电 ($\zeta_5 < 0$)

电解质的聚沉值为

$$r_c \propto \frac{1}{Z^6} \quad (2-44)$$

这个规律和 Schulze - Hardy 从实验中得到的“价数规则”基本一致, 具体数据见表 2-11。

表 2-11 所列聚沉值分别是 NaCl_2 、 MgCl_2 、 AlCl_3 对荷负电的 As_2S_3 溶胶聚沉的实验结果。应当指出, 此种结果只是相对的, 因为制备条件如稍有不同, 所得溶

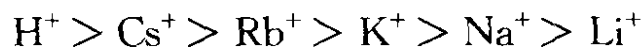
胶之浓度及胶粒上的电荷多少也不同, 况且聚沉试验本身也有它的相对性, 所以该值实际上是一种相对的变化趋势。因此, 企图将这种关系定量化(例如式 2-43 是从理论上导出的), 并不能获得精确的结果。

表 2-11 反离子价和聚沉值之间的关系

反离子价	聚沉值	聚沉值比	按式(2-44)的计算值
1	55	1	1
2	0.6	0.013	0.016
3	0.091	0.0017	0.0013

关于电解质中不同价的阴离子对荷正电的溶胶的聚沉值, 也有大致的变化规律。例如 KCl 、 K_2CrO_4 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 对荷正电的 Fe_2O_3 溶胶, 其聚沉值分别为 103、0.325、0.096。

相同价数离子的聚沉能力不同。例如具有相同阴离子的各种阳离子, 其对负电性溶胶的聚沉能力为



显然, 这种顺序与离子的水化半径有关, Li^+ 半径最小, 水化能

力最强，水化半径最大，故聚沉能力最小。

具有相同阳离子的各种阴离子，其对正电性溶胶的聚沉能力为



这种将同符号、同价的离子按聚沉能力排成的顺序，通常称为感胶离子序(lyotropic series)。

离子型有机物(如脂肪酸盐、季铵盐等表面活性物质)以及一些所谓的“高分子絮凝剂”(如水解聚丙烯酰胺等)几乎与溶胶的电性无关，它们都有很强的聚沉能力，这主要是因为它们能在胶粒表面上强烈地吸附，并使许多胶粒通过高聚物的链节“桥联”在一起，联成质量较大的聚集体而发生聚沉(有关这方面的细节可参阅：永泽满等主编. 高分子水处理剂. 陈振兴译. 化学工业出版社, 1985)。

利用电解质使胶体聚沉的实例很多。在豆浆中加入卤水做豆腐就是一例。豆浆是荷负电的大豆蛋白胶体，卤水中含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 等离子，故能使荷负电的胶体聚沉。又如江海接界处，常有清水和浑水的分界面，这实际上是海水中的盐类对江河中荷负电的土壤胶体聚沉的结果，而小岛和沙洲的形成正是土壤胶体聚沉后的产物。

在生产中也经常遇到利用电解质或高分子絮凝剂使溶胶聚沉的例子。

2. 溶胶的相互聚沉

将两种电性不同的溶胶混合，可以发生相互聚沉作用。但仅在这两种溶胶的数量达到某一比例时才发生完全聚沉，否则可能不发生聚沉或聚沉不完全。表 2-12 是荷正电的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶(浓度为 3.036 g/L)和带负电的 As_2S_3 溶胶(浓度为 2.07g/L)以不同比例混合时所得到的结果。

溶胶的相互聚沉在日常生活中经常见到。例如明矾的净水作用就是利用明矾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 在水中水解生成荷正电的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶使荷负电的胶体污物(主要是土壤胶体)聚沉，在聚沉时生成的絮状沉淀物又能夹带一些机械杂质，使水获得净化。不同牌号的墨水相混可能产生沉淀、医院里利用血液的能否相互凝结来判明血型，这些都与胶体的相互聚沉有关。

三、高聚物稳定胶体体系的理论

以双电层重叠时的静电斥力为稳定来源的胶体体系，DLVO 理论解释基本上是成功的。但在解释有高分子化物或非离子型表面活性剂存在时的胶体体系，DLVO 理论往往是不成功的，不成功的原因是 DLVO 理论忽略了高聚物吸附层的作用，在聚合物稳定的水溶胶，特

表 2-12 溶胶的相互聚沉

混合物/ml		现象	混合后粒子的电荷	混合物/ml		现象	混合后粒子的电荷
Fe(OH) ₃	As ₂ O ₃			Fe(OH) ₃	As ₂ O ₃		
9	1	无变化	+	3	7	完全聚沉	不带电
8	2	长时间后微浑	+	2	8	发生聚沉	-
7	3	立即发生聚沉	+	1	9	发生聚沉	-
5	5	立即发生聚沉	+	0.2	9.8	浑浊但不聚沉	-

别是非水溶胶中，稳定的主要因素是聚合物吸附层而不是扩散层重叠的静电斥力。吸附的高聚物层对胶体稳定性的影响有三：(1)带电聚合物被吸附后，增加了胶粒之间的静电斥力位能(E_R)，这一点与吸附简单离子的影响相同，同样可用 DLVO 理论处理；(2)高聚物的存在通常会减少胶粒间的引力位能(E_A)；(3)胶粒吸附高聚物后，产生了一种新的斥力位能——空间斥力位能(E_R^S)，见图 2-59 中的 E_R^S 曲线。

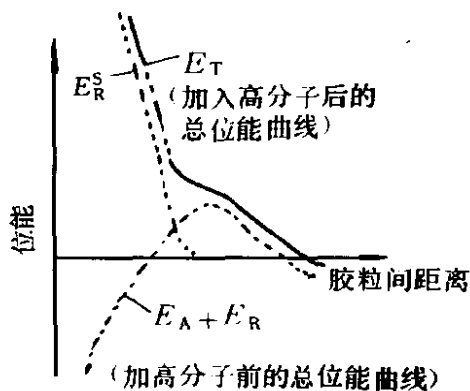


图 2-59 吸附高分子后对溶胶稳定性的影响

胶体体系总的位能(E_T)应是 $E_T = E_A + E_R + E_R^S$ ，从图 2-60 可以看出，加与不加高分子化合物，曲线形状完全不同，在这种曲线情况下，要使胶粒合并是不可能的。这种因正吸附了高聚物而导致的稳定作用称为“空间稳定”，相应的理论称为“空间稳定理论”。

1. 空间稳定理论(steric stabilization)

在这一理论中，我们讨论以下三项内容。

(1) E_R^S

当两个带有聚合物吸附层的胶粒相互靠拢，直至吸附层相互接触，会出现如图 2-60 所示的两种情况：一种情况是吸附层被压缩而不互相渗透[图 2-60(a)]。若高聚物分子为刚性棒状，则在它们相互作用区内，聚合物分子失去结构性而产生熵斥力位能(E_R^E)，胶粒间存在斥力，此斥力的范围由被吸附的聚合物分子链长来决定。Mackor 等人曾计算过这种斥力位能的大小，它随胶粒间距离的变化

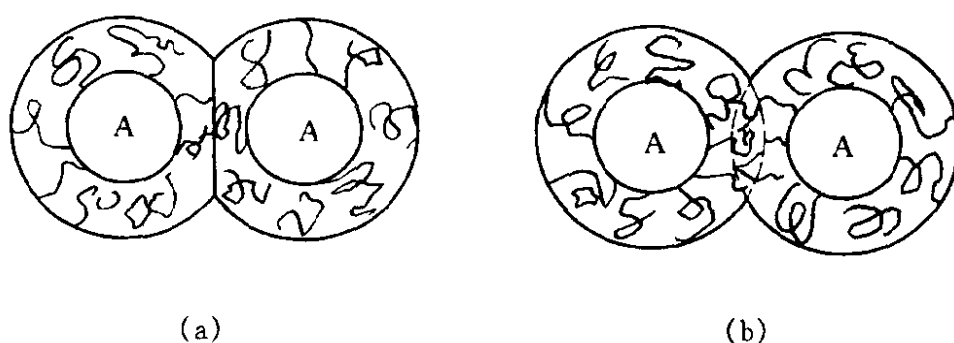


图 2-60 两个带有高聚物吸附层胶粒(A)相互作用情况

(a)吸附层被压缩;(b)吸附层相互渗透

呈一条很陡的曲线，见图 2-59 中的 E_R^S 线。如果聚合物分子不是刚性体而是弹性体，则吸附层受到压缩而产生弹性斥力位能(E_R^E)，Jäckel 曾计算过不同吸附层弹性模量下的 E_R^E ，而吸附层的弹性模量实验值不易测定。另一种情况是吸附层发生相互重叠、互相渗透，如图 2-60(b)所示。在重叠区内，高聚物浓度增大，出现渗透压及“溶液的浓缩”，相应产生渗透斥力位能(E_R^O)和焓斥力位能(E_R^H)，因此，可将 E_R^S 写成： $E_R^S = E_R^E + E_R^O + E_R^H$ ，1958 年 Fisher 首次从理论上处理了渗透效应对 E_R^S 的贡献。相互重叠区内出现过剩化学位，与之相应的为过剩渗透压(π_E)，由 π_E 所产生的渗透斥力位能构成 E_R^S 的一部分，使胶体处于稳定状态。通过计算，Fisher 认为良溶剂能使高聚物充分分散，有利于 E_R^O 增大，使胶体稳定提高；吸附力越强的高聚物，越有利于增大 E_R^O 及提高胶体稳定性；高聚物吸附层越厚，

胶体也越稳定, 1972年 Bagchi 推导出焓斥力位能公式, 只要实验测出高聚物在分散介质中积分稀释热与浓度的关系, 就可以求得 E_R^H 。只要高聚物稀释时放热, 则 E_R^H 为正值, 导致胶体稳定性提高。

(2) E_A

具有高聚物吸附层的粒子之间的引力位能, 可能大于也可能小于裸粒子之间的引力位能, 也就是说吸附层既可以使胶体稳定, 也可以使胶体絮凝。这将取决于高聚物-溶剂-高聚物、溶剂-高聚物-胶粒、胶粒-高聚物-胶粒三者亲和力之间的消长。若吸附层使 E_A 增加, 胶体的稳定性下降; 相反, 则胶体稳定性增加。

(3) 影响空间稳定性的因素

一是吸附高聚物分子的结构。一般来说, 最有效的高聚物是嵌段聚合物或接枝聚合物, 即其分子一端“锚”在胶粒表面上, 另一端伸向溶剂, 形成空间位垒, 阻碍胶粒并在一起。二是高聚物的分子量和吸附层厚度。分子量高的比低的稳定, 高聚物吸附层厚的比薄的稳定。三是分散介质的影响, 良溶剂可使胶体处于稳定状态; 不良溶剂导致胶体絮凝。

2. 空位稳定理论(depletion stabilization)^①

空间稳定理论阐述了胶粒吸附高聚物的情况。相反, 若胶粒对高聚物是负吸附, 即胶粒表面层内的高聚物浓度低于体相中的浓度, 导致胶粒表面生成空位层。1954年 Asakura 等首先提出空位絮凝作用, 他们建立了平行板模型——两平行板胶粒浸入高聚物溶液中, 溶质分子被视作刚性球或刚性棒且不被吸附。当两平板胶粒相互靠近时, 会将两平板中间的溶液挤走, 在此过程中有两种力产生: 一种是引力, 即两平板胶粒间的 Van der Waals 引力; 另一种是斥力。由于负吸附, 两平板间的高聚物浓度小于体相溶液浓度, 将高聚物分子从两板之间移向高浓度的体相溶液不是自发过程, 而是使两平板胶粒分离的过程; 但使溶剂从两平板之间移向体相溶液却是自发过程, 这种溶剂的渗透压力使两平板胶粒相互靠近。

① 郑忠编. 胶体科学导论. 北京: 高等教育出版社, 1989

高聚物的浓度决定了这两种力的大小，而力的大小决定了胶粒的絮凝或稳定。若两平板胶粒间有较多的高聚物分子移向体相溶液，将消耗较多的功，从而使两胶粒较难靠近，胶体呈稳定状态，称之为空位稳定作用。若高聚物浓度不大，两平板胶粒间高聚物分子数目不多甚至没有，移出就不困难，就无力抵挡两平板胶粒靠近，胶体出现絮凝，称之为空位絮凝作用。

1975年 Vincent 等人首先发现了空位层导致胶体稳定。换言之，这种稳定是靠体相溶液中自由高聚物分子达到的，因此，空位稳定作用也叫做自由高聚物稳定作用。1980年 Feigin 从空位层的链节密度变化和空位层重叠时自由能的变化，定量地阐述了空位稳定作用和空位絮凝作用。

在水中，Cowell 等人用分子量为 750 的聚氧乙烯使聚苯乙烯乳胶产生空位稳定，然后再加入不同分子量的聚氧乙烯作自由高聚物。当加入的聚氧乙烯分子量为 10000、体积浓度为 0.055 时，乳胶絮凝；当浓度增大到 0.21 时，乳胶重新稳定，即在低浓度下发生空位絮凝作用，而在高浓度下发生空位稳定作用。

在乙苯中，用分子量为 2×10^6 的聚苯乙烯可使 SiO_2 胶粒产生空位稳定作用；当聚苯乙烯的体积浓度为 0.015 后， SiO_2 胶体开始稳定。

理论与实践都表明，高聚物的分子量、胶粒大小以及溶剂等都是影响空位稳定的因素。

在自然界与工农业产品中，我们可见到许多聚沉(絮凝)和稳定现象。这些现象能否用上述 3 个稳定性理论来解释，需要具体问题具体分析，而绝大多数情况则是综合性的，务请读者留意。

第六节 流变性质

所谓流变性质(rheologic properties)，是指物质在外力作用下的变形(deformation)和流动(flow)的性质。胶体体系的流变性质有许多特点。许多重要的生产问题(如油漆、钻井用泥浆、照相乳剂的涂布、陶土的成形等)都与胶体的流变性质有关。此外，从胶体溶液的流变

性质，常常可估计质点的大小、形状以及质点与介质间的相互作用。这些都说明了研究胶体体系流变性质的重要性。本节将着重介绍溶胶和悬浮液的流变性质及其在生产中的应用。

一、基本概念和术语

1. 切变速度与切应力

我们最熟悉的流变性质是粘度(viscosity)。所谓粘度，定性地说就是物质粘稠的程度，它表示物质在流动时内摩擦的大小。为了给粘度一个确切的定义，下面首先分析一下液体的流动状况。

我们都有这样的经验，在流速较慢的河里，河道各处的水流方向虽然一致，但速度很不相同，中心处的水流最快，越靠河岸，水流越慢。因此，在流速不太快时，可以把流动着的液体看作是许多相互平行移动的液层(见图 2-61)，由于各层的速度不同，便形成速度梯度 $\frac{dv}{dx}$ ，这是流动的基本特征。因为有速度梯度存在，流动较慢的液层阻滞着较快液层的运动，因此产生流动阻力。为了使液层能维持一定的速度梯度流动，就必须对它施加一个与阻力相等的反向力，在单位液层面积上所需施加的这种力称为切应力(shearing force)，简称切力，单位为 N/m^2 ，常用 τ 表示。速度梯度也叫切变速度，简称切速，习惯上用 D 表示，单位为 s^{-1} 。切应力与切变速度是表征体系流变性质的两个基本参数。

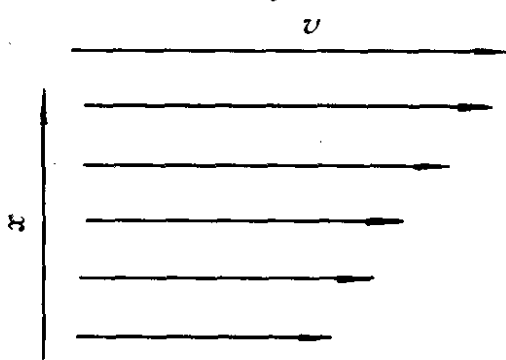


图 2-61 流动时形成速度梯度

2. 牛顿公式

因为流动时在液体内部形成速度梯度，故产生流动阻力。反映此阻力大小的切力 τ 应和切变速度 D 有关。实验证明，纯液体和大多数低分子溶液在层流条件下的切应力与切变速度成正比

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} = \eta D \quad (2-45)$$

这就是著名的牛顿(Newton)公式，式中的比例常数 η 称为液体的粘

度。液体的粘度标准是这样规定的：将两块面积为 1 m^2 的板浸于液体中，两板距离为 1 m ，若加一个 1 N 的切应力，能使两板之间的相对速率为 1 m/s ，则此液体的粘度为 $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，其因次为 $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ 。

凡符合牛顿公式的流体称为牛顿流体 (Newtonian fluid)，反之则称为非牛顿流体 (non-Newtonian fluid)。非牛顿流体的切应力与切速间无正比关系，比值 τ/D 不再是常数，而是切速的函数。我们用 η_a 表示此时的 τ/D ，称为表观粘度 (apparent viscosity)。

测定粘度的方法主要有毛细管法、转筒法及落球法。下面简单介绍前两种方法。

(1) 毛细管粘度计

实验室中测定液体、溶液或胶体溶液的粘度时，用毛细管粘度计最方便。从物理学知道，毛细管粘度计的基本公式是 Poiseuille 公式

$$\eta = \frac{\pi r^4 p}{8lv} \cdot t \quad (2-46)$$

式中， r 、 l 分别为毛细管的半径和长度； v 为在 t 秒内液体所流过的毛细管体积； p 为毛细管两端的压力差。据此式可以测出液体的粘度。但液体粘度的绝对值不易测定，一般都用已知粘度的液体测出粘度计的毛细管常数，然后令待测液体在相同条件下流过同一支毛细管。因为同一毛细管的 r 、 l 、 v 一定，故液体在毛细管中的流动仅受压力差 p 的影响，在此处压力差即为重力，即 $p = h\rho g$ ，故可据下式求出待测液体的粘度

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0} \quad (2-47)$$

式中 η_0 、 ρ_0 、 t_0 分别为标准液体 (如纯水、纯苯等，其粘度已知) 的粘度、密度和流过一定体积毛细管所经过的时间； η 、 ρ 、 t 为待测液体的粘度、密度和流过同一体积毛细管所经过的时间。若溶液很稀，则 $\rho \approx \rho_0$ ，这时

$$\eta = \frac{t}{t_0} \eta_0 \quad (2-48)$$

所以，只要测出标准液体 (η_0 已知) 和待测液体的流经时间，便可据式 (2-48) 算出待测液体的粘度。

常常用作标准液体的水和苯在 20°C 时其粘度分别为 $1.009 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 和 $6.47 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

(2) 转筒式粘度计

转筒式粘度计特别适用于非牛顿型液体粘度的测定，在实际工作中主要用它来确定流体的流型。

转筒式粘度计由两个同心筒组成，两筒间保持一定的间隙(例如 $1\text{mm} \sim 3\text{mm}$ 左右)，此间隙为待测样品所充满。两筒中一筒转动，另一筒固定，这样在样品液体内部存在速度梯度，并产生流动阻力。作用于单位面积上的阻力亦即切应力的大小，可用下面的方法测定：若外筒不动，靠外加重量(砝码)使内筒转动(见图 2-62)，就可由砝码重量、力臂长度、筒侧面积求出切应力值。

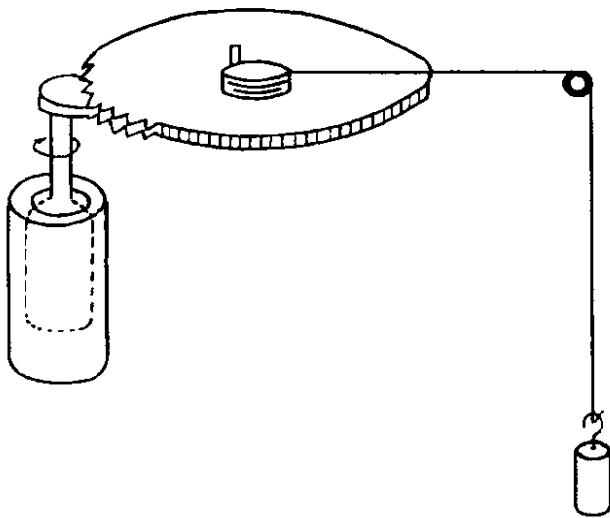


图 2-62 转筒式粘度计示意图

转筒式粘度计的类型较多，较常用的是 Stormer 粘度计。无论哪种类型，体系粘度、筒的转速和所加重量 W (有些仪器是根据弹簧丝的偏转角 θ) 之间的关系为

$$\eta = K \frac{W}{\text{转速}} \quad (2-49)$$

式中 K 为仪器常数，与转筒的半径、高度以及两筒间间隙等有关。用已知粘度的牛

顿液体(通常用甘油)进行测量，以 W 对转速(r/min)作图，便可从直线的斜率求出仪器常数 K 。对同一台仪器测量不同转速下所需外加的重量，便可画出流变曲线，并可据此确定体系的流型。

3. 层流与湍流

只有在层流条件下牛顿公式才成立。层流的特点是体系的流动处于稳恒状态，体系中任何一点的流速(大小和方向)不随时间而改变。当流速超过某一限度时，层流就变为湍流，有不规则的或随时间而改

变的旋涡生成，这时牛顿公式就不适用了。

液体的流动状况可以用一个无因次的数来表示，这就是雷诺数 (Reynolds number, 通常以 Re 表示)。 Re 超过某一临界值时，层流就变为湍流。对于在管中流动的液体， Re 可用下式表示

$$Re = \frac{vd\rho}{\eta} \quad (2-50)$$

式中， v 为流速； d 为管直径； ρ 为液体的密度。临界 Re 数约在 1400~2000。

二、稀胶体溶液的粘度

液体流动时，为克服内摩擦需要消耗一定的能量。倘若液体中有质点存在，则液体的流线在质点附近受到干扰，这就要消耗额外的能量，因此溶胶或悬浮液的粘度均高于纯溶剂的粘度。通常将 $\eta_{\text{溶液}}/\eta_{\text{溶剂}}$ 称为相对粘度 η_r 。 η_r 的大小与质点的大小、形状、浓度、质点与介质的相互作用以及它在流场中的定向程度等因素有关，情形相当复杂。这里先讨论比较简单的稀胶体溶液的粘度。

1. 分散相浓度的影响

对于稀的溶胶或悬乳液，Einstein 曾导出下列关系式

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\Phi) \quad (2-51)$$

式中， η 为溶胶的粘度； η_0 为介质的粘度； Φ 为分散相所占的体积分数。在推导此式时曾假定：(1)质点是远大于溶剂分子的圆球；(2)质点是刚体，且与介质无相互作用；(3)溶液很稀，液体经过质点时，各层流所受到的干扰不相互影响；(4)无湍流。

许多实验证明，对于浓度不大于 3% (体积分数) 的球形质点， η_r 与 Φ 间确有线性关系，但式(2-51)中常数往往大于 2.5。这可能是由于质点溶剂化，从而使实际的体积分数变大的缘故。

倘若浓度较大，由于质点间的相互干扰，体系的浓度将急剧增加，Einstein 公式就不再适用了。

2. 温度的影响

温度升高，液体分子间的相互作用减弱，因此液体的粘度随温度升高而降低(具体数据见表 2-13)。因此，测量液体的粘度必须十分

注意控制温度。

溶胶的粘度也随温度升高而降低，由于溶剂的粘度也相应降低，故 η_r 随温度的变化往往不大。但对于较浓的胶体体系，由于在低温时质点间常形成结构，甚至胶凝，而在高温时结构又常被破坏，故粘度随温度变化的幅度要大得多。

表 2-13 液体粘度随温度的变化

粘度 / Pa·s \ 温度 / °C	0	20	50	100
液体				
甲 醇	8.08×10^{-4}	5.93×10^{-4}	3.95×10^{-4}	—
水	1.794×10^{-3}	1.008×10^{-3}	5.49×10^{-4}	2.84×10^{-4}
甘 油	12.04	1.45	0.176	0.01

3. 质点形状的影响

早就发现，像 V_2O_5 、硝化纤维等胶体即使是浓度很稀时，溶胶的粘度也比 Einstein 公式所预期的高得多。这些体系的共同特点是质点具有不对称的形状。倘若质点是球形的，则粘度之增加主要是由于液体经过质点时流线受到干扰所造成的。若质点是不对称的，则在液体流经时质点发生转动，消耗额外的能量，同时质点之间也可以发生相互干扰，因而粘度大大增加。刚性棒状质点在速度梯度的定向作用可以忽略的条件下式

$$\eta_r = 1 + \left(2.5 + \frac{J^2}{16}\right) \Phi \quad (2-52)$$

中， J 为分子的长短轴之比。与 Einstein 公式比较可以看出，质点越不对称，溶液的粘度越高，此结论从图 2-63 即可一目了然。对于其他形状的质点，虽然定量关系的形式不同，但溶胶粘度都随质点轴比 (axial ratio) 的增加而变大。

质点形状不对称的必然结果是偏离牛顿公式，此时切应力与切变速度的比值不再是常数，而是随切速增加而下降，这主要是由于不对称质点在速度梯度场中的定向所造成的。图 2-64 表示一个棒状质点处于速度梯度场中 (凡是流动必存在速度梯度) 的情况。由图 2-64 可

见，在棒状质点两端处液体的流速不同，故质点受到一个转矩作用，促使其轴与流线平行定向，但 Brown 运动能使质点作无规取向，这两个相反作用的结果使质点与流线成一定的取向。速度梯度越大，定向作用越强。定向的结果，往往可使质点与流动方向趋于一致，这当然会减小对液体流动的干扰，因此表观粘度随速度梯度增加而下降。

4. 粘度与质点大小的关系

由 Einstein 公式可见，球形质点稀溶液的粘度仅与质点的体积分数有关，与质点大小无关，因此不能由粘度的测定来确定质点大小。

若质点形状很不对称时，则粘度与质点大小很有关系，因为质点变大的结果常使其不对称性增大(例如线性高聚物分子就是这样)，故溶液的粘度也随之增大，因而有可能将粘度和质点大小定量地联系起来。例如，用粘度法测定线性高分子溶液中高分子的分子量，已是实验室中最经常采用的一种方法。

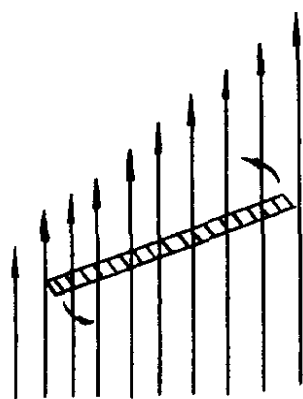


图 2-64 质点在流场中的定向

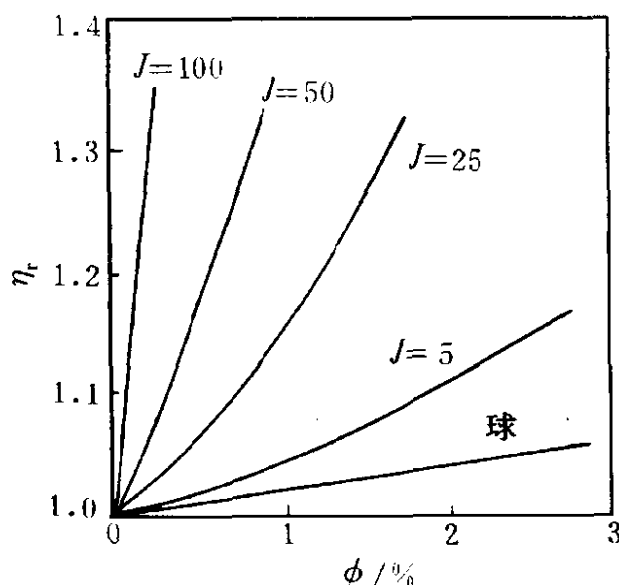


图 2-63 玻璃球和轴比不同的玻璃毛悬浮液的粘度

对于像 V_2O_5 这样的无机胶体，目前还没有普遍适用的定量关系式。

5. 电荷对粘度的影响

若粒子带电，则溶液的粘度增加，这种额外的粘度通常称为电粘滞效应 (electroviscous effects)。Смолуховский 曾导出了溶液粘度 η 和粒子半径 r 以及 ζ 电位之间的关系式

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2.5\Phi \left[1 + \frac{1}{\eta_0 r^2 k} \left(\frac{\epsilon \zeta}{2\pi} \right)^2 \right] \quad (2-53)$$

式中, k 为电导率; ϵ 为介电常数; ζ 为 Zate 电位; 其他符号的意义均同前。显然, 当粒子带电时, 粒子大小直接影响溶液的粘度。当 ζ 电位为零时, 则式(2-53)又转变为 Einstein 公式。这也说明电粘滞效应与 ζ 电位共存。例如在两性的蛋白质或白明胶溶液中, 调节介质的 pH 值使质点处于等电点(isoelectrie point), 此时溶液的粘度最小。图 2-65 为白明胶溶液粘度和 pH 值的关系(白明胶的等电点 pH 值为 4.7)。两性质点在等电点 pH 值的两侧均荷电, 会造成某些附加的溶剂化作用(使 Φ 增大), 同时也可能增加溶胶在流动时粒子运动的不规则程度。

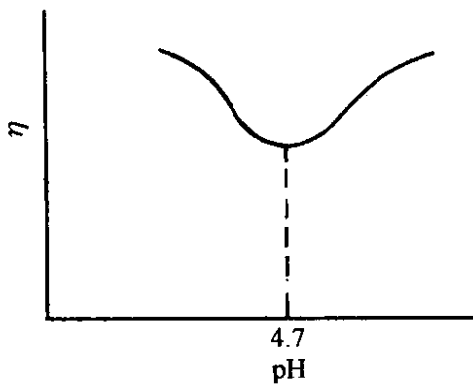


图 2-65 pH 值对白明胶溶液粘度的影响

三、浓分散体系的流变性质

以上所讨论的情况, 只适用于稀溶胶或稀的悬乳液, 但生产中遇到的大多是浓分散体系, 它们的流变性质要复杂得多, 在实用上也更为重要。

首先介绍几种流型。

以切变速度 D 对切应力 τ 作图(不同 τ 下的 D 值常由转筒式粘度计测得), 可得如图 2-66 所示的

流变曲线, 它表示了体系的流变特性。按流变曲线的类型, 可将流体分成以下几种。

1. 牛顿体

$D - \tau$ 关系为直线, 且通过原点。即在任意小的外力作用下, 液体就能发生流动。对于牛顿液体单用粘度就足以表征其流变特性。另外, 从 $D - \tau$ 直线关系可见, 直线的斜率越小, 液体的粘度越大。大多数纯液体(如水、甘油^①、低粘度油以及许多低分子化合物溶液和

① 有人发现在低切应力时, 甘油不完全是牛顿流体。

稀的溶胶)都是牛顿液体。

牛顿型液体常称为真液体。

2. 塑性体(plastic fluid)

塑性体也叫 Bingham 体。大致说,其流变曲线也是直线,但不经过原点,而是与切力轴交在 τ_y 处,亦即只有当 $\tau > \tau_y$ 时,体系才流动, τ_y 称为屈服值(yield value)。下面讨论塑性体的特点。

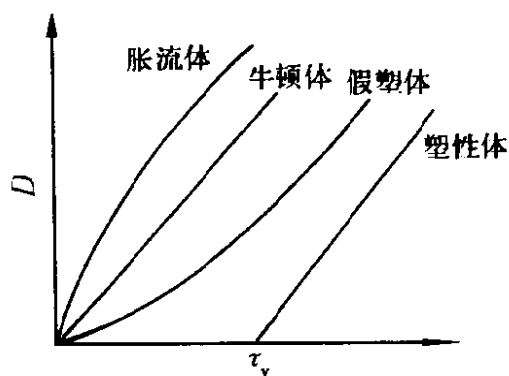


图 2-66 几种基本流型

我们在挤牙膏时若用力很轻,牙膏并不流出,只是膏面由平变凸,一松手又变平;但用力稍大时牙膏就会从管中流出,再也不能缩回。也就是说,像牙膏这类流体,当外加切应力较小时它不流动,只发生弹性变形;而一旦切应力超过某一限度时,体系的变形就是永久的,表现出可塑性,故称其为塑性体。使塑性体开始流动所需加的临界切应力,即为屈服值。

塑性体流变曲线的直线部分可表示为

$$\tau - \tau_y = \eta_{\text{塑}} \cdot D \quad (\tau > \tau_y) \quad (2-54)$$

式中, $\eta_{\text{塑}}$ 称为塑性粘度(或结构粘度),它和屈服值 τ_y 是塑性体的两个重要流变参数。

对于塑性体流变曲线的解释是,当悬浮液浓到质点相互接触时,就形成三维空间结构(见图 2-67), τ_y 就是此结构强弱的反映。只有当外加切应力超过 τ_y 后,才能拆散结构使体系流动。所以 τ_y 相当于使液体开始流动所必须多消耗的力。由于结构的拆散和重新形成总是

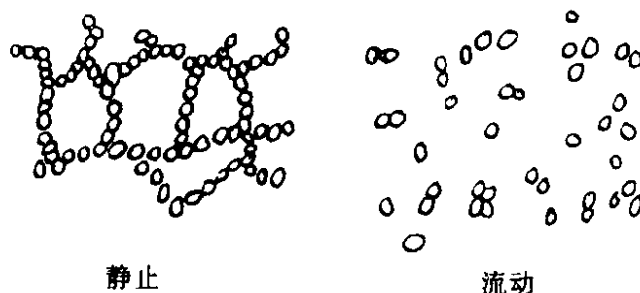


图 2-67 塑性体的解释

同时发生的，所以在流动中，可以达到拆散速度等于恢复速度的平衡态，即总的来看结构拆散的平均程度保持不变，因此体系有一个近似稳定的塑性粘度 $\eta_{塑}$ 。

石油工业中钻井用泥浆是一种典型的塑性流体。由于粘土颗粒的不规则形状和表面的不均匀性，极易形成结构。泥浆在高速循环时结构被拆散，流动阻力减小；而在停止循环时(例如停钻)又重新形成结构。这时泥浆的屈服值 τ_y 保证了它能悬浮钻屑(如细石块等)，不致使其沉入井底而引起卡钻，同时也可防止泥浆渗入地层，造成漏失。因此泥浆的塑性流动特点在钻井中起着十分重要的作用。

油墨、油漆、牙膏等都是塑性体。

3. 假塑体(pseudoplastic fluid)

假塑体无屈服值，其流变曲线通过原点，表观粘度 η_a 随切力增加而下降，亦即搅得越快，显得越稀。其流变曲线为一凹向切力轴的曲线(见图 2-66)。

假塑体也是一种常见的非牛顿流体。大多数高分子溶液和乳状液都属于此类。对于这种流体，其 $D-\tau$ 关系可用指数定律表示

$$\tau = KD^n \quad (0 < n < 1) \quad (2-55)$$

式中， K 和 n 是与液体性质有关的经验常数。 K 是液体稠度的量度， K 越大，液体越粘稠。 n 值小于 1，是非牛顿性的量度， n 与 1 相差越多，则非牛顿行为越显著。按式(2-55)若以 $\lg\tau$ 对 $\lg D$ 作图，应有直线关系，据此可求出 K 和 n 。

假塑体的形成原因有二：(1)这类体系倘若有结构也必然很弱，故 τ_y 几乎为零，在流动中结构不易恢复，故表观粘度 η_a 总是随切速增加而减小；(2)这类体系也可能无结构， η_a 的减小是不对称质点在速度梯度场中定向的结果。

流体的假塑性质在生产中有很多应用。例如油井进行压裂处理时，为使压裂液具有较强的携砂能力和产生较大的压裂应力，希望压裂液在地层中具有较高的粘度；但压裂液在管道中高速流动时又希望其粘度要小，以减少能量消耗，假塑体的流动特性正符合这些要求。生产中使用的压裂液有聚丙烯酰胺稠化水压裂液以及稠化的水包油压

裂液等。图 2-68 为甲基纤维素、藻蛋白酸钠等高分子水溶液的假塑体流变曲线。

血液在高切速时是牛顿流体，但在低切速时则表现为假塑体。血液流变学的研究对许多疾病的诊断和治疗具有重要意义。

4. 胀流体(dilatant fluid)

胀流体的流变曲线也通过原点，但与假塑体相反，其流变曲线为一凸向切力轴的曲线(见图 2-66)。胀流体的表观粘度 η_a 随切速增加而变大；也就是说，这类体系搅得越快，显得越稠。式(2-55)在此也适用，但 $n > 1$ 。

胀流体通常需要满足以下两个条件：(1)分散相浓度需相当大，且应在一狭小的范围内。例如淀粉大约在 40%~50% 的浓度范围内可表现出明显的胀流型。分散相浓度较低时为牛顿体，较高时为塑性体；(2)颗粒必须是分散的，而不是聚集的。这两个条件不难理解，设切力不大时颗粒全是散开的，故粘度较小。切力大时，许多颗粒被搅在一起，虽然此种结合并不稳定，但大大增加了流动阻力，搅得越剧烈结合越多，阻力也越大，也就显得越稠(见图 2-69)。当分散相浓度太小时结构不易形成，当然无胀流现象；浓度太大时颗粒本来已经接触了，搅动时内部变化不

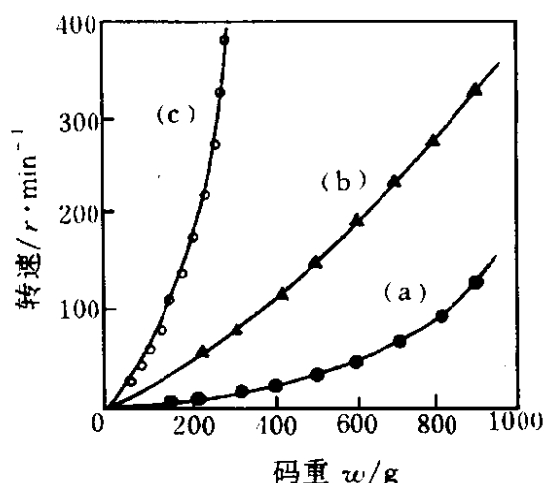


图 2-68 假塑体的流变曲线

$T = 30^\circ\text{C}$, $D = 0.95(\text{r/min})(\text{s}^{-1})$,

$$\tau = 0.174\omega(\text{N}\cdot\text{m}^{-2})$$

(a) 2% 藻蛋白酸钠水溶液；

(b) 2.29% 甲基纤维素水溶液；

(c) 1% 木质素磺酸钠水溶液

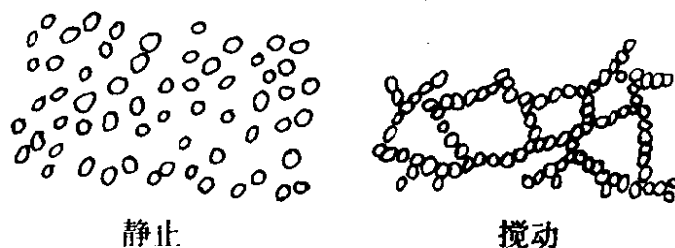


图 2-69 胀流的产生

多，故胀流现象也不显著。做馒头的面团具有胀流性质。钻井时如遇到胀流性很强的地层，会发生卡钻的严重事故。图 2-70 为氧化铁木质素磺酸钠、淀粉等悬浮液胀流体的流变曲线。

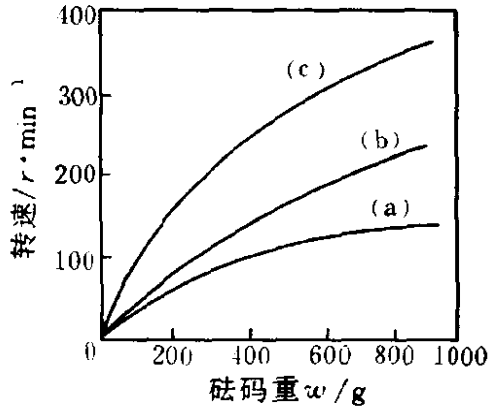


图 2-70 胀流体的流变曲线

$T = 30^{\circ}\text{C}$, $D = 0.25(\text{r/min})(\text{s}^{-1})$,

$$\tau = 0.113w(\text{N}\cdot\text{m}^{-2})$$

(a) 12.4% 氧化铁木质素磺酸钠水溶液；

(b) 46.9% 淀粉乙二醇溶液；

(c) 39.2% 硫酸钡木质素磺酸钠水溶液

5. 触变流型

流变型属于塑性体的体系，大多有一种特点，即所谓之触变性 (thixotropy)。若将浓度相当大的 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 V_2O_5 的水溶胶或铝皂在苯中的溶胶于试管中静置一些时间，即成半固体的状态，将试管倒置，样品并不流出；若将试管激烈摇动，又可恢复到原来的流体状态。此种现象可任意重复，人们把这种摇动变成流体、静置后又变成半固体的性质叫做触变性。泥浆、油漆等都有触变性。利用泥浆的触变性可将岩屑自井中运到井

外，油漆因有触变性才不致使新刷的油漆立即从器壁上流下来。

关于触变性产生的原因，解释很多。比较流行的看法是，针状或片状质点较之球形质点更易于表现触变性，这是由于它们的边角和末端间的相互吸引易于搭成架子。流动时结构被拆散，但被拆散的质点要靠 Brown 运动使边角相碰才能重建结构，这个过程需要时间，因此表现出触变性。触变体系的流变曲线和塑性流型大体相似，但较复杂，流变曲线上都出现滞后圈 (见图 2-71)。所谓滞后圈是指用转筒法测定不同切力下的切速时，从低到高直至达到预先选定的某一最高值 (例如图中的 C 点) 后，再逐步减小 τ 值，并同时记录相应的 D

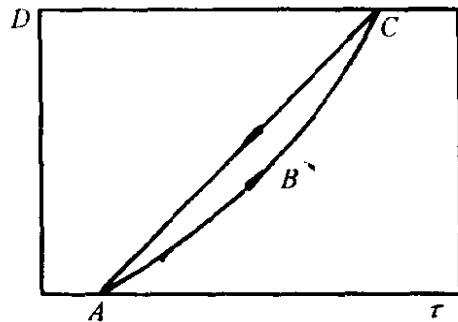


图 2-71 触变流型的滞后圈

值。实验表明，上行线 ABC 与下行线 CA 形成一个月牙形的圈，这个圈就是滞后圈。一般说，滞后圈的大小可以作为触变性大小的度量。尽管人们用“拆散的颗粒要搭成架子(结构)需要时间”的观点来说明触变滞后现象，但有些触变体系相当复杂，不少问题还难于说明，有待进一步研究。

第七节 胶体的形貌

一、胶粒的形状

在胶体科学中，胶粒的形状对体系的性能有十分重要的影响。例如球形的聚苯乙烯胶乳浓度虽高达 10%~20%，但其粘度比介质的高出有限，流动性甚佳。丝状的 V_2O_5 溶胶，当其浓度仅为 0.01% 时就已不能流动而形成冻胶。

胶粒形状固然是表征胶体的一个重要的结构参数，但由于胶粒形状很复杂，故引入适当几何模型近似地描述较为恰当。胶粒最简单的形状是球体，如天然与人工合成的胶乳、球蛋白分子、金溶胶、 SiO_2 溶胶等，只需要用半径 r 这样一个参量表征。有些胶粒虽不呈球形，但形状对称，可以近似地视为球形。

胶粒为椭球形时(如氧化铁溶胶)可用轴比来表征(参见本章第二节扩散)。

线形大分子则视为无规线团，可用均方回转半径或均方根末端距表征(参见第八章第三节)。

二、胶粒的平均大小与多分散度

以前曾叙述过胶粒大小完全均一的体系称为单分散体系，但实际上除非特意制备，绝大多数胶体体系是多分散的，即胶粒大小是不均匀的。表征多分散体系的方法，最直接的是用图或表的形式将体系中各种大小的胶粒分布情况列出，但这一做法太费事，而且能够得到粒子大小分布的准确可靠实验方法有限。为此，通常用胶粒的平均大小和分布宽度来表征多分散体系。

在胶体科学中，常用胶粒直径(或半径)的平均值表征胶粒。平均值的含义随实验方法而异，这是由于不同的实验方法进行统计平均所

用的加权因子的性质不同之故。

(1) 数均直径(\bar{d}_n)

$$\bar{d}_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} = \sum f_i d_i \quad (2-56)$$

式中, n_i 代表直径为 d_i 的胶粒数目; $f_i (= n_i / \sum n_i)$ 是此种胶粒在胶粒总数中占的分数, 亦即加权因子。用显微镜法测得的胶粒平均直径具有数均性质。

(2) 面均直径(\bar{d}_s)

测定胶粒总数后, 自吸附实验可求得胶粒的平均表面积 \bar{A} , 再由表面积折算胶粒直径

$$\bar{A} = \frac{\sum n_i A_i}{\sum n_i} = \frac{\pi \sum n_i d_i^2}{\sum n_i} = \pi \sum f_i d_i^2$$

$$\therefore \bar{A} = \pi (\bar{d}_s)^2$$

$$\therefore \text{表面积平均直径 } \bar{d}_s = (\sum f_i d_i^2)^{1/2} \quad (2-57)$$

(3) 体均直径(\bar{d}_v)

测定胶粒总数后, 自密度测量可得胶粒的平均体积(\bar{V})

$$\bar{V} = \frac{\sum n_i V_i}{\sum n_i} = \frac{\pi \sum n_i d_i^3}{6 \sum n_i} = \frac{\pi}{6} \sum f_i d_i^3$$

$$\therefore \bar{V} = \frac{\pi}{6} (\bar{d}_v)^3$$

$$\therefore \text{体积平均直径 } \bar{d}_v = (\sum f_i d_i^3)^{1/3} \quad (2-58)$$

对于单分散体系, $\bar{d}_n = \bar{d}_s = \bar{d}_v$; 对于多分散体系, 则是 $\bar{d}_n < \bar{d}_s < \bar{d}_v$, 它们之间的差别越大, 表明分布越宽。通常用 \bar{d}_s / \bar{d}_n 表示多分散度。

(4) 其他

胶粒直径还有用沉降分析求得的胶粒直径, 称之为水力直径等。

三、分形(fractal)理论

本世纪 70 年代初, 美籍法国数学家 Mandelbrot 创造了 fractal 一词, 它源于拉丁文 faractus, 意为“不规则的”、“破碎的”。目前中文译为“分形”, 它是指一类介于有序和完全无序、微观与宏观之间的

新的中间状态。分形的外表特征往往是极其破碎、无规和复杂的，而其内部特征具有自相似性(self-similarity)或自仿射性(self-affinity)。前者是指把考察的对象的一部分沿各个方向以相同比例放大后，其形态(shape)与整体相同或相似；后者则指以不同的比例放大后，其形态与整体相同或相似。因此，分形的一个较为通俗的定义是，其组成部分以某种方式与整体相似的形态叫分形。分形理论的基本观点是，维数的变化可以是连续的，处理的对象总是具有非均匀性和自相似性。大家知道，普通的几何对象具有整数维数，点为零维，线为一维，面为二维，立方体为三维。然而自然界中也存在着另一类几何对象——分形，它们不具有整数的维数，而是分维(fractal dimension)，记为 D 。分维是描述分形的定量参数。

分形概念来自大自然。在许多形貌不规则的事物群体中，却包藏着局部与整体的相似性规律，例如人们发现椰菜花的局部与其整体外形相似等。分形正是用以研究包藏着这样一种内在规律的混沌系统。

不妨举一个简单的一维模型——Cantor 缺口组合模型为例。设想有一个单元长度的棒，以它与另一等长的棒组成线段，两棒之间留一同样长度的缺口，如此，总延伸长度扩展了 3 倍；第二次以这个“棒-缺口-棒”的组合为单元棒，再按同样比例关系扩展组合，依此类推，如图 2-72 所示。由图中看到，前一级的图形是其后一级图形的局部，并且二者按比例相似，这种相似性是分形的基本含义。同时还看到随着扩展的进程，扩展区间(实线加虚线总长)的增长比棒总长(实线累积长度)的增加为快；每一次扩展长度(R)为 3 倍，实线长度(l)则为 2 倍，以数学关系式定量描述则为

$$l \propto R^D \quad (2-59)$$



图 2-72 Cantor 棒-缺口-棒组合模型
实线—棒；虚线—缺口

即

$$D = \lg l / \lg R = \lg 2 / \lg 3 = 0.63$$

在欧氏几何学中，每当图形放大(或缩小)，其相似比例必为线性、平方或立方关系，即整数的指数关系($D=0, 1, 2, 3$)，而现在却得到一个分数指数 $D(=0.63)$ ， D 即称为分维，分维是分形特征的定量表述。 D 的非整数说明按缺口模型的推演过程中出现了规整几何学所没有的变化——不规整性。但 D 值是定值，又说明变化中包含着一定的规律：分维与整数维又是彼此衔接的。在分维的定量表达式中，关联的内容不同，关系式两边的物理量不同，分维指数也应不同。如研究材料首先涉及质量、体积、表面积、长度和材料的各种物化参数，其分维也相应地有质量分维、表面分维、强度分维等。同一分形体的几个分维数值也未必相等，但它们同样关联着按比例放大相似的规律。

又如两个初级微粒互相靠近时，中间可容纳一定的空隙；当两团各自包含若干初级微粒的粒子再聚团时，其间又出现一定的空隙，且随着团粒的增大空隙也相应地变大，图 2-73 近似示意二次组合情况(三维图可仿此类推)，并可继续推进。

若把粒子代替棒，空隙就等于缺口，这样就可以把这个团聚过程当作和缺口组合模型相似的过程。于是就发现聚团粒子外形的扩大比微粒实体的增加速度更快。其定量关系式可仿式(2-59)将式中的 l 和 R 换成体积，即 $l^3 \propto (R^3)^D$ ，其中微粒实体的质量 $m \propto l^3$ ，于是聚集粒子的质量 $m \propto R^{3D}$ ，已知缺口组合模型中 $D < 1$ ，尽管现在 D

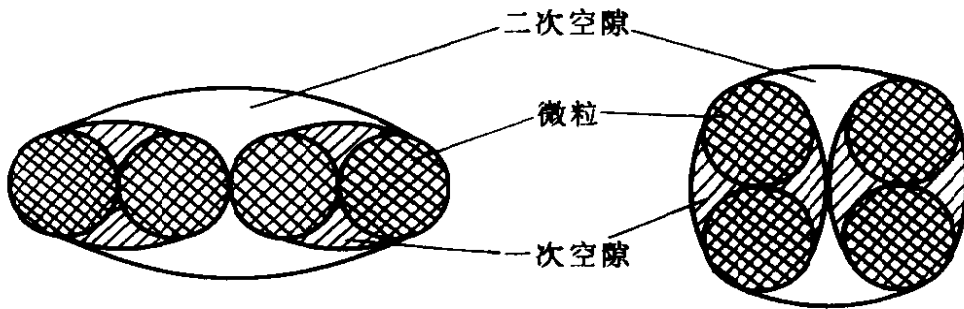


图 2-73 聚集作用(aggregation)示意图

的数值不同,但仍然小于1,所以

$$m \propto R^{D_m}, D_m < 3 \quad (2-60)$$

式(2-60)是微粒遵循上述机理团聚集合而成的不规则疏松材料的质量和团粒外形大小的指数关系式,指数 $D_m < 3$ 说明其具有质量分形结构, D_m 是质量分维数。

催化剂表面是不规整的,是一个分形结构,可用表面分维 D_s 表征, $2 \leq D_s < 3$ 。 D_s 越大,体现表面越凹凸不平,其极限是3。高分形的有多孔硅胶($D_s = 2.94$)、活性氧化铝($D_s = 2.78$)等,低分形的有石墨(vulcan3G, $D_s = 2.07$)、Aerosil 无孔氧化硅($D_s = 2.02$)等。

过去,我们讨论 N_2 、乙炔、乙烯、甲烷、乙烷、丙烷等气体在活性炭上的吸附,都认为它们是单分子层吸附,即吸附质分子处于二维空间。但大量实验数据并用分形理论处理,求得 $D_s = 2.30 \pm 0.07$ 。也就是说被吸附的分子不是处于二维状态,而是介于二维和三维之间的状态,这就打破了传统的吸附观念,使人们对吸附与催化的认识更为深入。

下面举一个具体求算活性氧化铝表面分维 D_s 的例子^①。

数学上已有结论:对于一个表面分维为 D_s 的固体,若用半径 r 足够小的小球去单层覆盖单位面积,则所需小球的最少数目 N 与 r^{-D_s} 成正比,即 $N(r) \propto r^{-D_s}$ 。若吸附质分子的截面积为 σ , 单层吸附量为 n_m , 因为 $\sigma \propto r^2$, 且 $n_m \propto N(r)$, 故

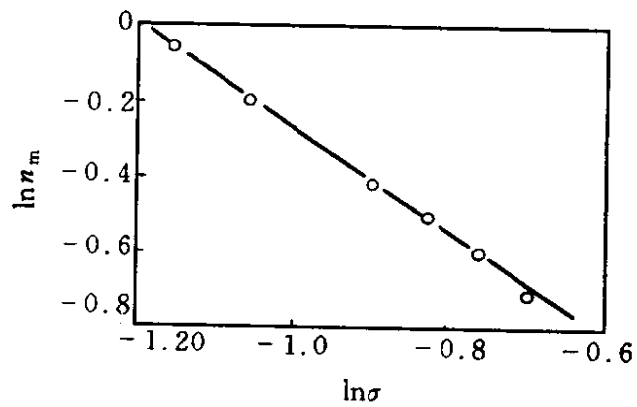
$$n_m \propto \sigma^{-D_s/2} \quad (2-61)$$

今有某活性氧化铝,令其吸附分子大小不同但有效截面积又是几何相似的一系列分子(见表2-14),则由式(2-61)以 $\ln n_m$ 对 $\ln \sigma$ 作图可得一直线(图2-74),由直线之斜率可求得 D_s 为2.78。可见此活性 Al_2O_3 表面是高度不规则的,它属于分形表面。

^① 葛庆峰,李绍芬等. 化工学报 1993(2)

表 2-14 活性氧化铝上不同吸附质的单层吸附量

名 称	σ/nm^2	$n_m/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$
正丁烷	0.347	0.825
苯	0.314	0.954
正己烷	0.408	0.663
正庚烷	0.438	0.615
正辛烷	0.468	0.558
正壬烷	0.497	0.490

图 2-74 活性氧化铝上单层
吸附量与分子截面的关系

第三章 凝 胶

第一节 概 述

一、凝胶及其通性

将一定量的明胶置于水中加热使其溶解，则形成明胶溶液——一种大分子化合物真溶液。如果溶液浓度足够大，在放置过程中就会自动地“冻”起来，像鱼汤放在那里变成鱼冻一样。同样，将水玻璃溶液加入酸中所形成的硅酸溶胶放置一定时间后也会“冻”起来，失去流动性，通常人们把这类“冻”称为冻胶(jelly)，或更笼统地称为凝胶(gel)。

所有新形成的凝胶，都含有大量液体(液体含量通常在95%以上)。所含液体为水的凝胶称为水凝胶(hydrogel)。所有水凝胶的外表很相似，呈半固体状，无流动性。凝胶不同于通常的沉淀，沉淀是分散相粒子从分散介质中沉降出来，很明显地分为固-液两相。而凝胶中却带有大量或全部的分散介质，它们被机械地包藏于具有多孔结构的凝胶的孔洞中。凝胶与通常的浆糊也不一样，浆糊是高浓度、失去了流动性的悬浮体，这样的体系有时称为假凝胶。

一定浓度的溶胶或大分子化合物的真溶液在放置过程中自动形成凝胶的过程称为胶凝(gelatination)。凝胶有一定的几何外形，因而显示出固体的力学性质，如具有一定的强度、弹性和屈服值等。但从内部结构看，它和通常的固体却不一样，它由固-液(或气)两相组成，属胶体分散体系，它具有液体的某些性质，例如离子在水凝胶中的扩散速度接近于在水溶液中的扩散速度。这个事实说明，在新形成的水凝胶中，不仅分散相(搭成网结)是连续相，分散介质(水)也是连续相，这是凝胶的主要特征。

水凝胶脱水(例如经过干燥)后即成干胶(xerogel)，通常的硅胶以

及市售的明胶、阿拉伯胶等均为干胶。

凝胶的存在极其普遍，例如工业中的橡胶、硅-铝催化剂和离子交换剂、日常生活中的棉花纤维、豆腐、木材、水泥，甚至动物体的肌肉、毛发、细胞膜等等都是凝胶。因此了解的凝胶的形成条件、结构和性能，在生产和科学研究中具有重要意义。

二、凝胶的分类

根据分散质点的性质(是柔性的还是刚性的)以及形成凝胶结构时质点间联结的特点(主要指结构强度)，凝胶可以分为弹性凝胶和非弹性凝胶两类。

1. 弹性凝胶

由柔性的线型大分子物质，如明胶^①(是一种蛋白质)、洋菜(学名琼脂,主要成分是多糖类)等形成的凝胶属于弹性凝胶(elastic gel)。这类凝胶的干胶在水中加热溶解后，在冷却过程中便胶凝成凝胶。此凝胶经脱水干燥又成干胶，并可如此重复下去，说明这一过程完全是可逆的，故又称为可逆凝胶(reversible gel)。

2. 非弹性凝胶

由刚性质点(如 SiO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 等)溶胶所形成的凝胶属于非弹性凝胶(non-elastic gel)，亦称刚性凝胶(rigid gel)。这类凝胶脱水干燥后再置水中加热一般不形成原来的凝胶，更不能形成产生此凝胶的溶胶，因此这类凝胶也称为不可逆凝胶(irreversible gel)。

值得注意的是，从传统的习惯说，凡由柔性大分子物质构成的凝胶多称为冻胶或软胶，而凝胶一词常狭义地指非弹性凝胶。但近年来人们对这两种概念常不加以区别。本书中，广泛使用凝胶这一术语。

第二节 凝胶的形成

一、凝胶形成的条件

从固体(干胶)或溶液出发都可能制得凝胶。前者比较简单，干胶

① 明胶是以动物的皮和骨为原料，经提纯、水解加工而制成的淡黄色半透明固体，广泛用于医药、食品和化工等部门。

吸收亲和性液体后体积膨胀而形成凝胶，许多大分子物质都具有这个特点，例如明胶在水中、硫化橡胶在苯中皆因吸收溶剂膨胀而形成凝胶。从溶液制备凝胶时不受此条件限制，无论是大分子还是小分子的溶液或溶胶，只要条件合适都能形成凝胶，但应满足两个基本条件：(1) 降低溶度，使被分散的物质从溶液中以“胶体分散状态”析出；(2) 析出的质点既不沉降，也不能自由行动，而是构成骨架，通过整个溶液形成连续的网状结构。后一点很重要，否则即使溶度降低而产生过饱和，如果条件控制不当，还有可能产生沉淀。

一般大分子物质由于分子链长而又柔顺易于搭成网架，故比通常的溶胶更易于形成凝胶。从溶液形成凝胶，与溶液的浓度、温度及电解质等因素有关。

二、凝胶形成的方法

1. 改变温度

许多物质(如洋菜、明胶、肥皂)在热水中能溶解，冷却时溶解度降低，质点因碰撞相互连结而形成凝胶，例如 0.5% 洋菜水溶液冷至 35℃ 即成凝胶。也有因升温而转变成凝胶的，例如 2% 的甲基纤维素水溶液加热至 50~60℃ 亦成凝胶。

2. 加入非溶剂

在果胶(是植物体中的多糖类物质)水溶液中加入酒精，可形成凝胶；将在 $\text{Ca}(\text{Ac})_2$ 的饱和水溶液加入酒精中，亦制成凝胶。在这些试验中，应注意沉淀剂(酒精)的用量要合适，并注意快速混合，使体系均匀。固体酒精就是用这种方法将高级脂肪酸钠盐与乙醇混合制得的。

3. 加入盐类

在亲水性较大和粒子形状不对称的溶胶中，加入适量的电解质可形成凝胶。例如在 V_2O_5 (棒状质点)溶胶中，加入适量的 BaCl_2 溶液即得 V_2O_5 凝胶。

电解质引起溶胶胶凝的过程，可以看作是溶胶整个聚沉过程中的一个特殊阶段。现以电解质对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的作用为例，来说明胶凝和聚沉之间的关系(图 3-1)。

如图 3-1 所示, 3.2% 的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶是牛顿液体, 在其中加入电解质 KCl 后(约为 8 mmol/L)则胶粒相连, 部分地形成结构, 因

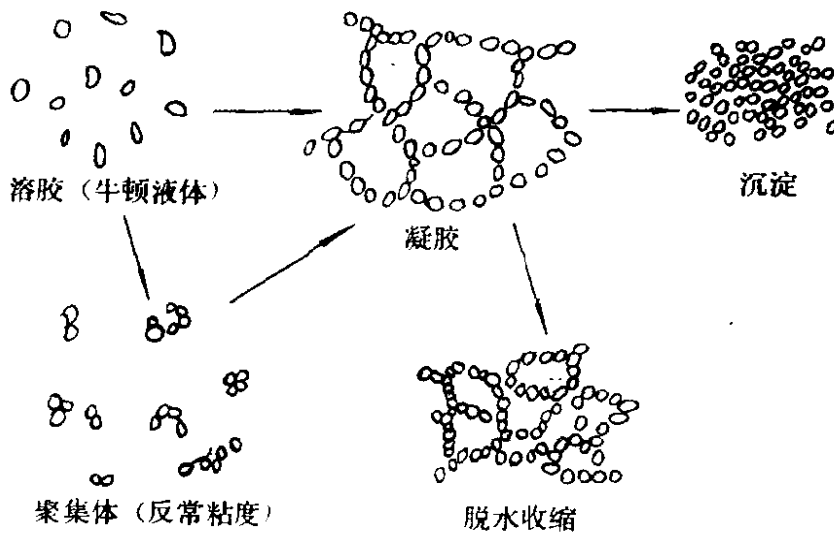


图 3-1 电解质对溶胶的作用

而出现反常粘度。当电解质增至 22 mmol/L 时, 由于体系内部结构进一步发展, 将整个分散介质包住, 体系固化变成凝胶。此水凝胶静置一段时间, 由于凝胶老化, 质点间进一步靠近, 一部分分散介质自水凝胶中析出, 此即所谓的脱水收缩作用(syneresis)。当 KCl 浓度增至 46 mmol/L 时, 溶胶发生聚沉, 分散相以沉淀的形式析出。其他像白土等在电解质作用下也发生胶凝作用。

对于大分子溶液(例如明胶溶液), 加入盐类的浓度必须很高才能引起胶凝作用, 这显然与盐析作用有关。典型的大分子电解质溶液的胶凝作用除与盐类浓度有关外, 还与盐的性质、介质的 pH 值等因素有关。

4. 化学反应

利用化学反应生成不溶物时, 如果条件合适也可以形成凝胶。不溶物形成凝胶的条件是: (1) 在产生不溶物的同时生成大量小晶粒; (2) 晶粒的形状以不对称的为好, 这样有利于搭成骨架。以 $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ 与 MnSO_4 作用为例, 当二者浓度很稀时, 相混可得粒度小至几十纳米的 BaSO_4 溶胶; 在中等浓度时, 二者相混有沉淀析出;

若二者为饱和溶液，由于生成的 BaSO_4 浓度很大，相混可得 BaSO_4 凝胶，此法制得的凝胶不太稳定。

在煮沸的 FeCl_3 浓溶液中加入 NH_4OH 溶液，亦可制得 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 凝胶。其他像硅酸凝胶、硅-铝凝胶等都是借化学反应生成凝胶的。

一些大分子溶液(主要是蛋白质等)也可以在反应过程中形成凝胶。例如在加热时，鸡蛋清蛋白质分子发生变性，从球形分子变成纤维状分子，这当然有利于形成凝胶，这就是鸡蛋白加热凝固的原因。血液凝结是血纤维蛋白质在酶作用下发生的胶凝过程。凝胶渗透色谱(GPC)中常用的有机聚苯乙烯凝胶也是通过苯乙烯与交联剂二乙烯苯在适当条件下经聚合反应而制得的。

第三节 凝胶的结构

凝胶具有三维的网状结构。视质点形状和性质不同，所形成的网状结构有如图 3-2 所示的 4 种类型。

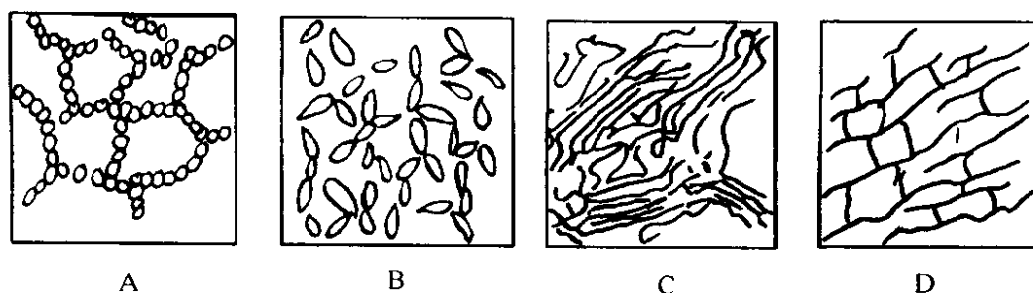


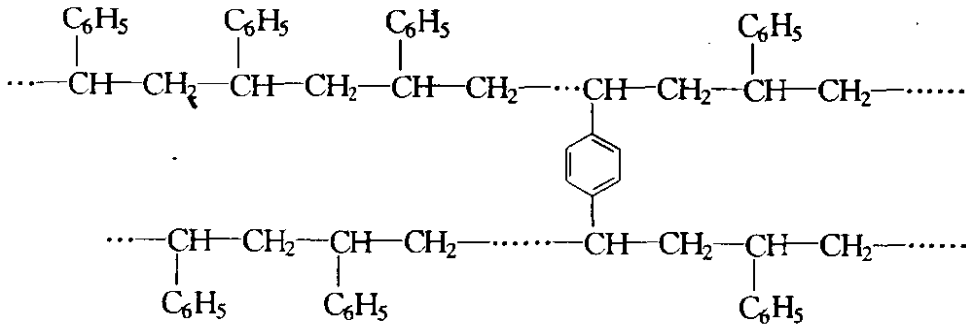
图 3-2 凝胶结构的 4 种类型示意图

A—球形质点相互联结，由质点联成的链排成三维的网架，如 TiO_2 、 SiO_2 等凝胶。

B—棒状或片状质点搭成网架，如 V_2O_5 凝胶、白土凝胶等。

C—线型大分子构成的凝胶，在骨架中一部分分子链有序排列，构成微晶区，如明胶凝胶、棉花纤维等。

D—线型大分子因化学交联(chemical cross-linking)而形成凝胶，如硫化橡胶以及含有微量二乙烯苯的聚苯乙烯都属于此种情形，后者的交联结构为



由此可见，不同凝胶结构间的区别主要表现在质点形状、质点的刚性或柔性和质点之间联结的特殊方式等3个方面。

1. 质点形状

质点形状对形成凝胶所需的最低浓度值有明显的影响。形状越不对称，所需浓度越低。对球形质点说，由球形质点搭成骨架结构时需要质点的体积分数(ϕ)与质点的堆积情况有关。据计算，在堆积最松时(堆积配位数为3,图3-3), $\phi=0.056$, 即分散相体积相对于总体积来说占5.6%。实际上许多凝胶中分散相骨架所占体积分数远低于此值, 这是由于质点形状不是理想的球体, 而是很不对称的形状的

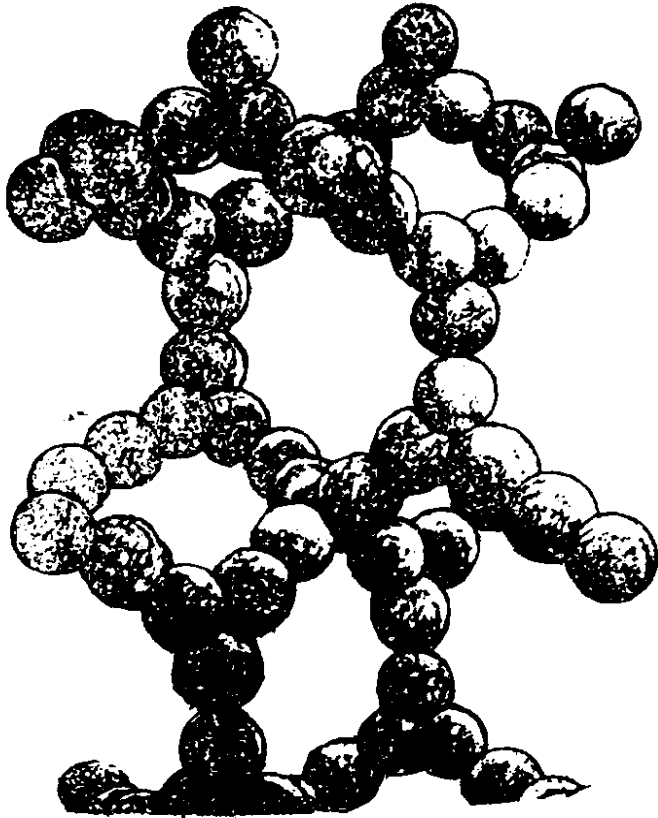


图3-3 配位数为3的球堆积

缘故。例如明胶形成凝胶的最低浓度为0.7%~0.9%, 洋菜的为0.2%, V_2O_5 溶胶的为0.005%。胶凝时质点形状固然重要, 但还必须相互连结成网状结构, 否则不能形成凝胶。例如通常的火棉胶(collodion)溶胶是具有线型分子($L/D=100\sim 500$)的硝化纤维在乙醚和乙醇的混合剂中所形成的溶液, 其浓度高达4%仍不胶凝。

2. 质点的柔性或刚性 柔性大分子通常形成

弹性凝胶，而刚性质点形成非弹性凝胶，这两类凝胶的许多性质都不一样。

3. 网状结构中质点联结的性质

质点联结的性质对凝胶性质有很重要的影响，下面分3种情形讨论。

(1) 靠质点间的分子吸引力(范德华力)形成结构

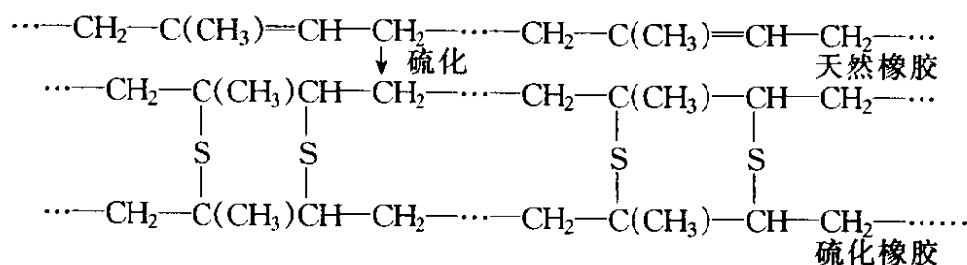
这类结构不稳定，往往具有触变性，在外力作用下结构遭到破坏，静置后又可复原，如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、白土等凝胶即属于此类结构。线型大分子靠范德华力形成的凝胶也属此种类型，例如未经硫化的天然橡胶、未经交联的聚苯乙烯等。这类凝胶吸收液体膨胀时，因质点间联结力很弱，最后将转变为溶胶，这时凝胶结构遭到破坏，发生无限膨胀。

(2) 靠氢键形成结构

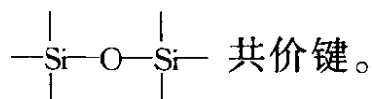
这类凝胶主要是蛋白质类，如明胶等。这类凝胶的结构较前类牢固些，所以也比较稳定。在水凝胶中所含液体量较大，并具有一定弹性。靠氢键形成内部结构时，分子链可以部分平行排列成束，形成局部有序结构。由于结构比较牢固，干明胶在室温下只能发生有限膨胀，但加热时可转变为无限膨胀。

(3) 靠化学键形成网状结构

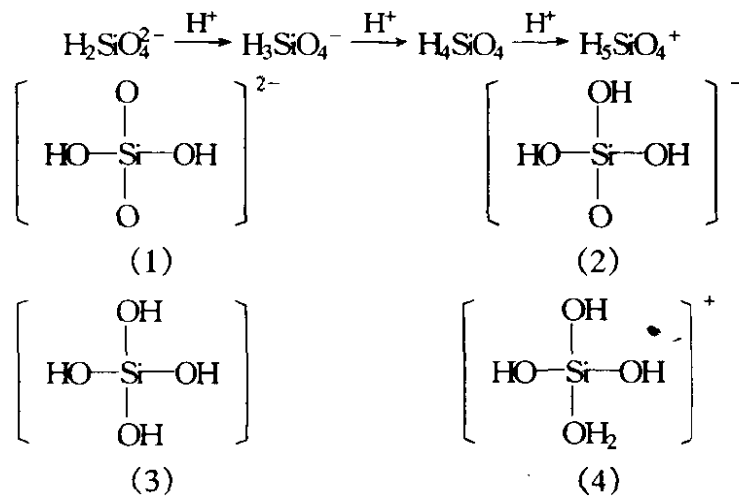
这类结构非常稳定。若形成网状结构的单元是线型大分子，则此类凝胶在吸收液体后只能发生有限膨胀，加热后也不会变成无限膨胀。如硫化橡胶以及上述有化学交联的聚苯乙烯等凝胶均是。



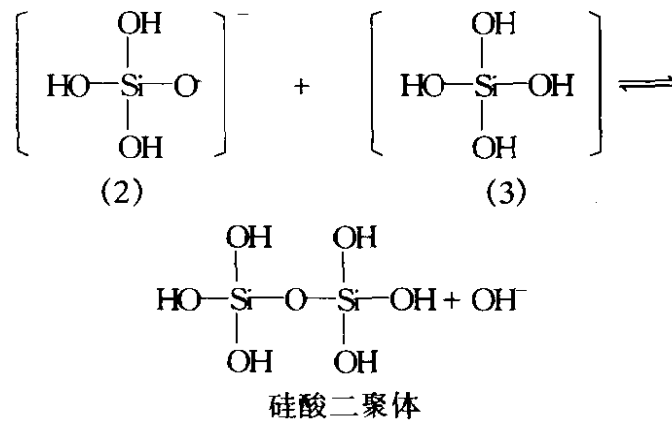
若形成网状结构的单元是刚性质点，则此类凝胶(例如 SiO_2 干胶)吸收液体后，即使加热也无膨胀作用，这是因为质点间形成了



任何硅酸凝胶皆由硅酸聚合成硅溶胶，硅溶胶再经胶凝形成硅酸水凝胶。硅酸的聚合过程并没有完全搞清楚，戴安邦教授等^①对此问题作了大量研究，提出了在不同 pH 值的范围内，硅酸聚合的两种机理。他们认为在水玻璃溶液中不存在简单的偏硅酸根离子 SiO_3^{2-} ，偏硅酸钠的实际结构式为 $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{SiO}_4)$ 和 $\text{Na}(\text{H}_3\text{SiO}_4)$ ，因此在溶液内的负离子只有 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 和 H_3SiO_4^- ，这二者在溶液内随着外加酸浓度的增高而逐步地与 H^+ 结合。



在碱液和稀酸溶液内，原硅酸(orthosilicic acid)(3)和负一价的原硅酸离子(2)间进行氧联反应，生成硅酸的二聚体(dimer)



此二聚体又可进一步与(2)作用生成三聚体、四聚体等多硅酸(polysilicic acid)。在形成多硅酸时， $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 链也可以在链的中部形成这样可得到支链多硅酸。多硅酸进一步聚合便形成胶态二氧化硅(colloidal silica)质点，也就是通常所说的 SiO_2 溶胶。按 Carman 的观

① 戴安邦，陈荣三等。南京大学学报（化学版），1963（1）

点，可用图 3-4 表示由硅酸聚合成胶态二氧化硅质点的聚合作用。

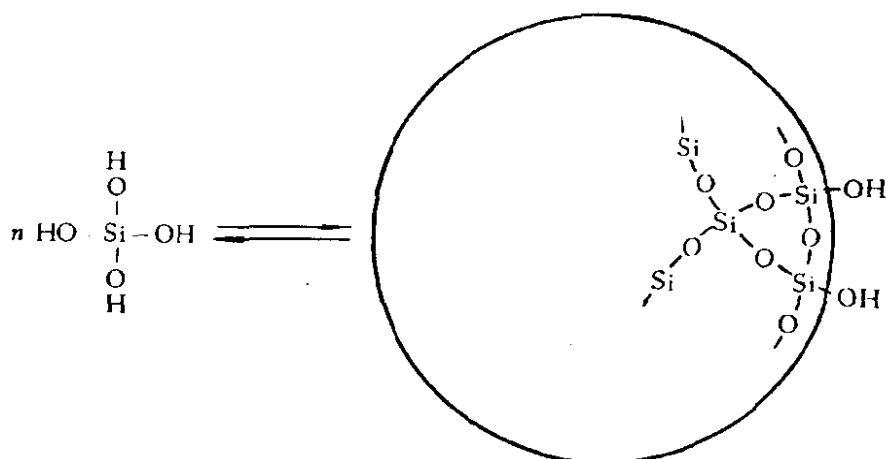
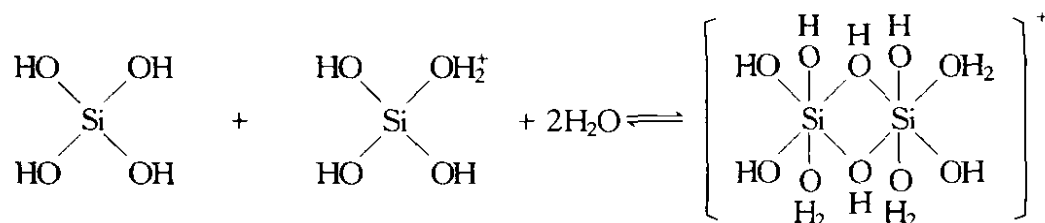


图 3-4 胶态 SiO_2 质点形成示意图

但在浓酸溶液中 ($\text{pH} < 2$), 硅酸根离子的配位数为 6, 此时硅酸分子和正一价硅酸离子间进行羟联反应, 形成双硅酸



由双硅酸、三硅酸……多硅酸一直聚合下去, 便生成硅溶胶或硅凝胶。

研究表明, 胶态 SiO_2 质点是由无序排列的硅氧四面体所组成, 粒子内部无孔隙, 粒子表面为羟基所覆盖, 视介质 pH 值不同而有不同的表面电荷以及不同程度的溶剂化膜, 因而其稳定程度不同。

硅溶液在胶凝过程中, 粒子可以进一步长大, 但当溶胶中 SiO_2 含量超过 1% 时, 这些原粒子 (primary particles) 可相互凝结形成十分开放而连续的凝胶结构, 在此凝胶中粒子可以继续缩合形成 Si—O—Si 键, 这就使体系具有一定的刚性。水凝胶在干燥过程中, 粒子间进一步靠近, 从而骨架收缩, 形成三维的具有网状结构的 SiO_2 干胶, 亦即通常所说的硅胶 (silica gel)。硅胶表面有 SiOH 基 (silanol group), 近年用扫描电子显微镜研究观察到硅胶中细小球形颗粒的堆积。硅酸

铝凝胶的结构与硅胶相似。

弹性凝胶或大分子凝胶的结构比较复杂，它与胶凝速度、老化程度等因素有关。

大分子溶液的胶凝过程与自溶液中的结晶过程有些相似。由于线型大分子链很长，形状弯曲，容易相互缠结，所以在“结晶”时长链不能完全舒展，只能在较小的区域内发生有序的取向排列，这就是通常所说的大分子凝胶具有微晶结构的特征。在这样的凝胶结构中，晶区与无定形区相间，同一大分子链可以参与许多微晶区的形成。微晶区的大小和数目与胶凝条件及凝胶的老化程度有关。若胶凝速度快、溶液浓度大，则所成凝胶中的晶区细小〔图 3-5 (a)〕；反之，若胶凝速度缓慢，溶液浓度较稀时，将有利于形成粗大的晶区〔图 3-5 (b)〕。当然，无论在那种情况下，大分子链的有序和无序排列之间都存在着许多过渡情形。



图 3-5 两种凝胶晶区大小的比较

(a) 晶区细小；(b) 晶区粗大

大分子凝胶结构中微晶区的存在已为 X 射线分析结果所证实。凝胶在老化过程中，在 X 射线图上晶区衍射线的强度与清晰度均有增强，说明老化过程中无定形部分可以进一步重排，使微晶区得以长大。

第四节 胶凝作用及其影响因素

一、溶胶 \rightleftharpoons 凝胶转变时的现象

1. 转变温度

大分子溶液转变(transformation)为凝胶时,无严格恒定的转变温度,它往往与冷却快慢有关,并且凝点(胶凝温度)常比熔点(液化温度)低,两者相差可达(10~20)℃或更大些。例如0.5%的洋菜溶液冷却到35℃即变成凝胶,而欲使其液化则必须加热至90℃以上。产生此种滞后现象(hysteresis phenomena)的原因大致为,大分子溶液过冷到一定程度后才开始固化并进行结晶作用。凝胶的液化与晶区的熔化有关,晶区的“熔点”与其有序程度及范围大小有关,微晶区越大,熔点越高。胶凝开始后,凝胶中晶区仍在不断扩大,因而使其熔点升高,造成熔点与凝点很不一致,产生温度上的滞后现象。另外,浓凝胶的液化温度比稀的高;老化后凝胶的液化温度比新鲜的高,这些事实也支持了上面的解释。

2. 热效应(thermal effect)

大分子溶液形成凝胶时常常放热,这可视为结晶作用的潜热。因为大分子凝胶中的微晶区有大有小,故放出的热量是连续的,在冷却曲线(cooling curve)上无突变的转折点。

一般溶胶胶凝时与结晶作用无关,热效应极小,几乎测不出来。

3. 光学效应(optical effect)

溶胶转变为凝胶时,Tyndall效应(光散射)增强,这是由于质点增大、水化程度减弱的缘故。明胶、洋菜、硅胶等都有这个现象。

4. 流动性质

溶胶转变为凝胶后流动性质变化很大,溶胶失去了流动性,凝胶获得了弹性、屈服值等。例如明胶溶液在胶凝过程中粘度不断增大直到胶凝。胶凝后凝胶的弹性也随时间而不断增加,这时粒子间的相互联结不断强化,作为凝胶特征的内部结构之坚固性也在增加。

5. 电导(electrical conductivity)

溶胶胶凝后,体系的电导无明显变化。这说明凝胶中离子的迁移

率未受到阻碍，从而说明水凝胶中必然含有连通的毛细管空间系统，其中充满着分散介质。低分子物质在凝胶中的扩散速度与在纯溶剂中的一样，这个事实也支持了上面的结论。

最后有一个现象应予注意。通常，溶胶中的质点表面若具有亲水性基团，则胶凝后其表面仍具有亲水性，例如硅溶胶转变为硅酸水凝胶时就是这样。明胶是蛋白质类高聚物，其分子的极性基团氨基和羧基分布在整个分子的长链上，使它表现为水溶性高分子；当溶液胶凝时，明胶分子间通过极性基团间的氢键交联成网状结构，并使极性基团互相封闭，而其憎水的碳氢链指向空气，于是凝胶表面具有高度的憎水性。马季铭等^①曾测得水在明胶上的接触角为 $108^\circ \pm 1^\circ$ ，这正是明胶水溶液涂布于胶片片基上所得干胶涂层表现出强憎水性的原因。

二、影响胶凝作用的因素

这里主要讨论两种有代表性的凝胶的胶凝情况。

(一) 明胶溶液

1. 溶液浓度

胶凝过程可以看作是质点间的相互吸引，浓度大时质点间距离近，故胶凝速度快。例如，当明胶浓度为 10% 时，一经冷至室温即成凝胶；当浓度低于 0.7% ~ 0.9%，则不形成凝胶，此浓度范围是胶凝的最低浓度值。洋菜溶液胶凝的最低浓度为 0.2%， V_2O_3 溶液胶凝的最低浓度为 0.005%。溶液胶凝的最低浓度数值与质点形状和溶剂化程度有关。

2. 温度

温度升高，分子热运动加剧，不利于形成结构，故使胶凝速度减慢。例如，当明胶溶液的温度超过 $(40 \sim 50)^\circ\text{C}$ 时不胶凝。但也应注意，若某体系中分散相的溶解度或稳定性因温度升高而降低时，则胶凝可能加快。

3. 电解质

电解质的影响十分复杂，特别是当它与明胶有化学反应时。盐类

① 马季铭等. 高等学校化学学报, 1984(1)

对明胶胶凝的影响主要是阴离子的作用，按对胶凝影响的大小阴离子可排成下列顺序：



这就是 Hofmeister 感胶离子序。 Cl^- 以前的诸离子能加速胶凝，从 Cl^- 开始及以后的能减慢胶凝，而 I^- 和 SCN^- 能阻止胶凝(或者说它们有胶溶的能力)。胶溶现象具有重要意义，例如要制备很浓的明胶溶液而又不使其胶凝，则可以采用高浓度(约 2 mol/L)的 KSCN 或 KI 溶液作分散物质，在这种情况下，明胶溶液的“熔点”甚至可降至 0℃ 以下。

总之，中性盐对胶凝作用的影响在浓度稀时与聚沉作用有关(带电粒子的双电层受到压缩后，粒子能更快地相互联结)；当盐浓度相当高时，与盐析作用有关(SCN^- 和 I^- 除外)。从上述顺序可见， SO_4^{2-} 促使胶凝作用的能力最强，所以它是各种蛋白质溶液常用的沉淀剂。

当然，也有人认为胶凝过程和结晶过程相类似，因此凡能加速或减慢结晶过程的因素也会对胶凝过程发生同样的作用，盐的作用可用这种观点来解释。

(二) 硅溶胶

通常的稀硅溶胶应用面不广，而 SiO_2 含量在 30% 左右的浓硅溶胶则是一种精细化工产品，它广泛应用于各个工业领域。关于浓硅溶胶的制备，国内外商品浓硅溶胶的性质和具体应用可参阅有关文献^①。这里主要讨论稀硅溶胶的一般性质和影响胶凝的因素。

1. 浓度

在一定温度和 pH 值下，硅溶胶中 SiO_2 浓度大，胶凝快；浓度小，胶凝慢；当浓度小于约 1% 时，即难成凝胶。

2. 温度

温度对胶凝时间的影响与硅溶液的 pH 值有关。酸性硅溶胶随温度的升高，胶凝速度加快；碱性硅溶胶常与此相反，温度升高，胶凝减慢。Hurd 等在研究酸性硅溶胶时发现，若以胶凝时间的对数和绝

① 陈荣三等. 化工进展, 1985 (2)

对温度的倒数作图，得直线关系，据此利用 Arrhenius 公式可以求得胶凝活化能。

3. 电解质

由水玻璃和酸反应所制得的硅溶胶中含有大量电解质，电解质的存在对溶胶的稳定性不利，因此在浓硅溶胶的制备中必须除盐，否则将凝结成硅凝胶。但在稀硅溶胶中外加碱金属盐类只有当浓度相当大时才促进胶凝。例如 Hurd 曾观察到在 pH 值为 5 的硅溶胶中每升加入 1 mol NaCl，胶凝时间约减少一半；而加入 1 mol Na₂SO₄，胶凝时间仅减少 20%。其他离子的影响相当复杂。

4. 水溶性有机物

水溶性有机物(如醇类、醛类、酮类、脲类等)对硅酸胶凝时间的影响与溶胶的 pH 值有关。在酸性介质中，这些水溶性有机物能减慢胶凝；在碱性介质中，均加快胶凝；在中性介质中，影响很小。在同系物中，水溶性有机物的分子量越大，其减慢或加速胶凝的能力越大。

产生上述现象的原因可能是：在酸性介质中，上述外加物的极性基团通过氢键吸附于胶态 SiO₂ 质点的表面上，起到了保护作用；在

碱性介质中，SiO₂ 质点荷负电，上述外加物能降低介质的介电常数，从而减弱质点的电性，故有利于胶凝。

目前商品浓硅溶胶中有少数属酸性的(pH3~4)，它之所以能够在相当长的时间内稳定(例如半年以上)，就是因为加入适宜的极性水溶性有机物面获得的。

5. pH 值

pH 值对硅溶胶胶凝时间的影响最大。当溶胶 pH 值在 7 附近时胶凝最快，而在显著

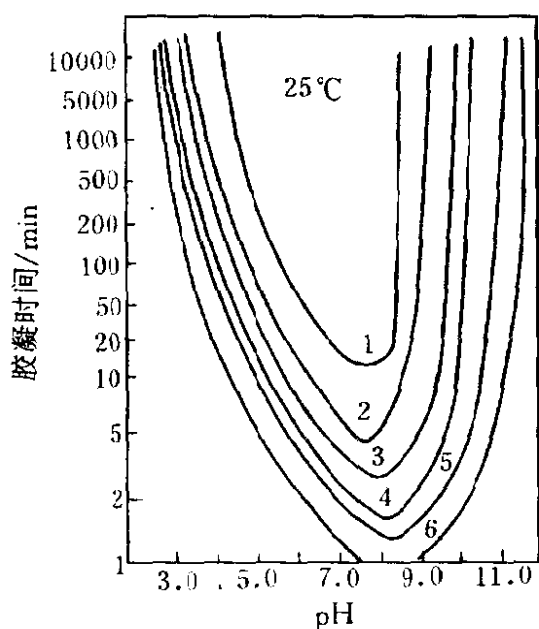


图 3-6 pH 对硅溶胶胶凝时间的影响

SiO₂ 浓度/% (质量分数): 1-1.00;

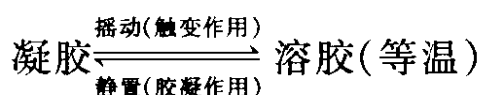
2-1.50; 3-2.00; 4-2.50; 5-3.00; 6-3.50

的酸性或碱性范围内胶凝时间大为延长(图 3-6)。在强碱性介质中, SiO_2 主要以原硅酸根离子(1)和(2)存在(见第三节), 且二者皆荷负电, 故不易发生胶凝。当加入一定量的酸后, 溶液中生成一部分原硅酸(3), 此时溶液中主要以(2)、(3)两种形式存在, 最易发生聚合反应, 故胶凝加快。当继续加酸时, 原硅酸(3)的浓度越来越小, 使聚合速度减慢, 胶凝时间增加, 因此胶凝曲线上有最低点, 这样就形成如图 3-6 所示的“V”形曲线。戴安邦等^① 在更宽的 pH 范围内研究了胶凝时间与 pH 值关系的“N”形曲线。硅溶胶 pH 值不仅强烈影响胶凝速度, 还影响硅胶的孔结构和吸附性能。研究 pH 值对硅溶胶胶凝速度的影响, 对土壤加固也具有重要意义, 因为所灌注的硅溶胶必须有适宜的胶凝速度。

第五节 凝胶的性质

一、触变作用

在浓 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶中加入少量电解质时, 溶胶的粘度增加并转变为凝胶; 将此凝胶稍加振动, 便等温可逆地转变为溶胶; 静置后又成凝胶。此种操作可重复多次, 并且溶胶或凝胶的性质均没有明显的变化。这种现象就是以前提过的触变作用(thixotropy)。触变作用实际上是从有结构的体系转变为“无结构”的体系, 此种变化可表示为



由于在外力作用下体系的粘度减小, 流动性变大, 因此这个现象习惯上也称为切稀。

试验表明, $\text{Al}(\text{OH})_3$, V_2O_5 、白土凝胶等均有明显的触变或切稀现象。

油漆、钻井用泥浆、药膏以及抗菌素油剂等都要求有一定的触变性能。

值得注意的是, 具有触变性的溶胶转变为凝胶时, 必须静置一定

^① 戴安邦, 陈荣三等. 南京大学学报(化学版), 1963(1)

时间，这意味着凝胶结构的恢复有个时间过程，而不能立即恢复。从切力-切速关系(即 $\tau - D$ 曲线)来看,应有如图 2-59 所示的结果,即它具有明显的逆时针方向的触变滞后圈(hysteresis loop),这也说明触变性与时间有关,其大小与滞后圈面积成正比。

关于触变过程的机理,主要有两种观点:一种观点认为颗粒上有离子,因而有电性吸引和排斥作用,在某种距离时这两种力达到平衡而形成结构。这种说法对于非水介质不很合适,而且不能解释为何非球形颗粒(如棒状或片状的)特别易于表现出触变性。第二种观点认为颗粒之间搭成架子,流动时架子被拆散。之所以存在触变性是因为被拆散的颗粒再搭成架子时需要时间。因为颗粒的末端及边缘吸引特别强烈,故此种架子理论能说明为什么棒状和片状颗粒较之球形颗粒更易于表现出触变性。

凝胶摇动转变为溶胶后,切力使颗粒定向,但 Brown 运动又使定向的颗粒之末端或边缘直接在一起而结合,这一结合过程需要时间。

但架子理论并不能说明现时所知的一切现象,例如石英粉的悬胶无触变性,当加入一些极细的 Al_2O_3 粉末时体系即显触变性。

与触变作用相反的现象是负触变作用。此体系的基本特点是在外力(切力或切速)作用下体系的粘度升高,但静置一段时间后粘度又恢复原状,且 $\tau - D$ 曲线上出现顺时针方向的滞后圈。显然,负触变现象正好与触变性相反,是一种具有时间因素的切稠现象。

具有负触变性的体系绝大部分为高分子溶液,在悬浮分散体系内极为罕见。但在钠蒙脱土、 SiO_2 等悬浮分散体系中加入高分子溶液(例如部分水解的聚丙烯酰胺),在一定条件下也会出现负触变性。关于负触变性产生的原因,目前常用“聚集作用”(高分子在流动时能聚集为双分子粒子)等理论来说明。当体系中含有粘土等微粒时可用“屏蔽效应”说明。此理论认为体系处于静止状态时,若高分子对固体微粒有弱的吸附力,则在一定程度上屏蔽了高分子之间的吸引力,故体系的粘度较低;当体系流动或在外力作用下,由于微粒的弱吸附性,它们会从高分子上逐渐脱附,从而高分子间的吸引力增强,故粘

度上升,产生负触变性^①。

二、离浆作用

大分子溶液或溶胶胶凝后,凝胶的性质并没有全部被固定下来。随着时间的延续,凝胶的性质仍在继续变化的现象通常称为老化(aging)。凝胶老化的表现形式之一是离浆,也叫脱水收缩。离浆就是水凝胶在基本上不改变外形的情况下,分离出其中所包含的一部分液体,此液体是大分子稀溶液或稀的溶胶。水凝胶产生离浆作用的原因,是由于溶胶在形成具有

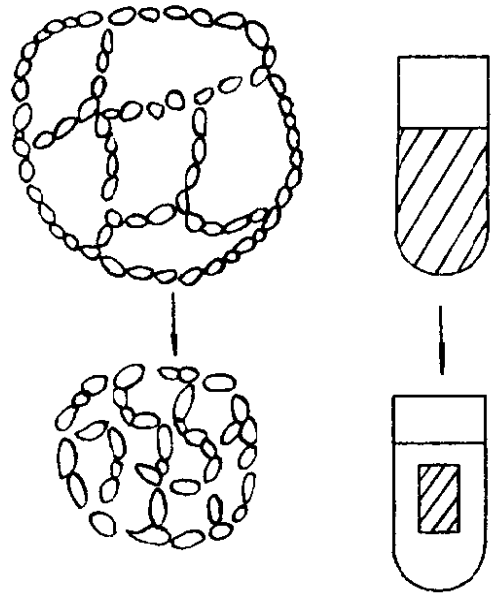


图 3-7 凝胶的离浆

网状结构的凝胶后,粒子之间的距离还不是最小的,粒子之间仍继续相互作用,使粒子进一步靠近和更完全地定向,从而使凝胶的骨架收缩(图 3-7),于是一部分液体被从粒子间挤压出来,产生“出汗”离浆现象。

无论是弹性凝胶(如明胶)还是非弹性凝胶(如硅酸水凝胶等)都有离浆作用。日常生活中常见到的冬瓜或西瓜久置后流“水”,就是因为部分网架腐烂,使液体从网眼中流出;稀饭胶凝后久置,特别在夏天也有离浆现象。生物体中的离浆作用对研究人体衰老过程具有重要意义。

水凝胶的离浆作用是自发的过程,其离浆速度是粒子间距离的函数,因此也是浓度的函数。随着浓度的增高、粒子间距离的缩短,离浆速度也增大。从原则上说,离浆速度可表示为

$$U_{\text{离浆}} = \frac{dl}{dt} \quad (3-1)$$

式中, l 为粒子间的距离; t 为时间。(3-1)式在实际应用时不方便,通常采用单位时间内分离出来的液体量来度量离浆速度,并采用以下

^① 陈宗洪等. 化学通报, 1991 (2)

方程式

$$U_{\text{离心}} = \frac{dV}{dt} = K(V_{\text{max}} - V) \quad (3-2)$$

式中， V 为时间 t 内分离出的液体体积； V_{max} 为能够分离出的最大液体体积； K 为离浆常数。显然，差值 $(V_{\text{max}} - V)$ 与浓度成正比。曾有人以天竺葵凝胶在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的离浆速度来证明式 (3-2) 的正确性 (见表 3-1 数据)。实验证明，在其他条件相同时，稀凝胶趋向于脱水收缩，其速度随凝胶浓度的增加而增大，亦即浓凝胶脱水收缩作用完成较快。

凝胶的脱水收缩作用是自发过程，弹性凝胶的离浆作用是“可逆的”，它是膨胀作用的逆过程。水凝胶脱水收缩后所析出的液体量，理论上应等于固体高聚物膨胀时所能吸收的液体量。用 $V_{\text{凝}}$ 代表凝胶体系的总体积， $V_{\text{分}}$ 代表分散相的体积 (其中也包括与分散相结合的液体体积)，根据 $V_{\text{凝}}$ 和 $V_{\text{分}}$ 的大小可以判定凝胶是处于离浆还是膨胀过程：

- 若 $V_{\text{凝}} > V_{\text{分}}$ ，则可观察到凝胶离浆；
- 若 $V_{\text{凝}} < V_{\text{分}}$ ，则可观察到凝胶膨胀；
- 若 $V_{\text{凝}} = V_{\text{分}}$ ，则凝胶既不膨胀也不离浆。

表 3-1 天竺葵凝胶的离浆速度

持续时间/h	分离出的液体量/ml	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{V_{\text{max}}}{V_{\text{max}} - V}$
3	1.0	0.0228
12	3.0	0.0227
24	6.0	0.0370
48	6.3	0.0227
72	6.8	—

多数凝胶的离浆作用是不完全可逆的，例如明胶、洋菜等。产生不完全可逆的原因，是因为这类物质的化学性质往往不均匀，经常是分子量不同的混合物，且容易发生某些副反应。

非弹性凝胶 (例如硅酸水凝胶) 离浆时是不可逆的，往往按溶胶 → 凝胶 → 浓缩凝胶 → 致密沉淀这一过程进行。引起不可逆的原

因，主要是由于凝胶中粒子间发生进一步的强相互作用(包括粒子表面羟基间的脱水)。

温度升高能加速离浆作用。例如天竺葵凝胶在 25℃ 以下于 5 天内脱水收缩可达到平衡，在 6℃ 则需 24 天。添加电解质或其他聚沉剂都能促进离浆作用。例如天竺葵凝胶加 NaCl、明胶加醚类化合物时，都促进离浆。蛋白质弹性凝胶在其等电状态附近也容易发生离浆作用。

最后要注意的是，离浆不同于物质在干燥处理时的失水，因为在潮湿的空气中和低温下也可以发生离浆。

三、膨胀作用

凝胶的膨胀(亦称溶胀,swelling)作用，是指凝胶在液体或蒸气中吸收这些液体或蒸气时，使自身质量、体积增加的作用。膨胀作用是弹性凝胶所特有的性质。

凝胶在介质中膨胀有选择性。膨胀有“无限膨胀”和“有限膨胀”两种类型，这两种情况也不是绝对的，改变条件可以改变这两类膨胀的性质。例如明胶在 20℃ 水中为有限膨胀，但加热到 40℃ 或在室温下，令其于 2 mol/L KSCN 或 2 mol/L KI 水溶液中膨胀，均发生无限膨胀。

1. 膨胀度

膨胀度(degree of swelling)是指一定条件下，单位质量或单位体积凝胶所能吸收液体的极限量，其定义式为

$$S = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (3-3)$$

或
$$S = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \quad (3-4)$$

式(3-3)中，S 为膨胀度； m_1 、 m_2 分别为膨胀前和膨胀后凝胶的质量。式(3-4)中， V_1 、 V_2 分别为膨胀前后凝胶的体积。

凝胶的膨胀度随凝胶和液体的性质不同而异。温度升高，膨胀度增大。

2. 膨胀速度

膨胀的发生不是瞬时的，达到膨胀平衡要有一个过程。实验发现凝胶的膨胀速度符合一级反应的动力学方程式

$$\frac{dS}{dt} = K_{\text{膨}}(S_{\text{max}} - S) \quad (3-5)$$

式中， S 为膨胀度，即 1 g 凝胶在膨胀时间为 t 时吸收的液体量； S_{max} 为吸收液体的最大量（平衡态下）； $K_{\text{膨}}$ 为膨胀速度常数。由 (3-5) 式可见，膨胀速度 $\frac{dS}{dt}$ 与 $(S_{\text{max}} - S)$ 成正比，即开始时膨胀速度最大，而后逐渐减小，接近最大膨胀度时速度为零。这与固体在液体中溶解相似，所不同的是，在这种情况下仅是低分子溶剂往凝胶中扩散。

将式 (3-5) 积分得

$$K_{\text{膨}} = \frac{1}{t} \ln \frac{S_{\text{max}}}{S_{\text{max}} - S} \quad (3-6)$$

$$\lg(S_{\text{max}} - S) = \left(-\frac{K_{\text{膨}}}{2.303} \right) t + \lg S_{\text{max}} \quad (3-7)$$

显然，以 $\lg(S_{\text{max}} - S)$ 为纵坐标，以 t 为横坐标作图，应得一直线，由直线之斜率可以求得 $K_{\text{膨}}$ ，由直线截距可以求得 S_{max} 。试验证明，现今的超强吸水剂（如淀粉接枝丙烯腈等）在水中的膨胀完全符合此规律。明胶在水中的膨胀数据也符合关系式 (3-6)，具体数据见表 3-2。在许多情况下，明胶膨胀还伴有溶解，在这种情况下式 (3-6) 不适用。因此膨胀作用不是一个简单的过程，实验测定的膨胀体积和时间的关系比较复杂（图 3-8）。

表 3-2 明胶在水中的膨胀数据

膨胀时间/min	S/ml	$K_{\text{膨}}$	膨胀时间/min	S/ml	$K_{\text{膨}}$
5	0.6050	0.0045	20	1.6256	0.0041
10	1.0457	0.0043	25	1.8067	0.0037
15	1.3568	0.0040	∞	2.1120	—

3. 膨胀机理

凝胶的膨胀可分为两个阶段。

第一阶段——形成溶剂化层。即溶剂分子很快地钻入凝胶中,与凝胶大分子相互作用形成溶剂化层。这个阶段时间很短,速度快,表现出的特征有:

(1)液体的蒸气压很低 最初进入的溶剂分子与凝胶中的大分子相互作用形成溶剂化层,使溶剂分子的活度大大降低,故体系的蒸气压很低,并且这部分液体与大分子结合紧密,很难完全除去。

(2)体积收缩 凝胶膨胀时,凝胶的体积增大,但就整个体系说,其增量比吸收的液体体积为小,也就是说,体系的体积是收缩的,这是因为溶剂化层中的分子排列相当紧密的缘故。

(3)热效应 凝胶膨胀时放出的热叫膨胀热,膨胀热可以直接测量。人们测得的膨胀热往往是积分膨胀热,即1 g干胶吸收一定量(1 g)液体膨胀时所放出的总热量。

凝胶的微分膨胀热的最大值和低分子物质的微分溶解热相近(磷酸和硫酸在水中 q_0 值分别为628 J/g和2303 J/g),这是由于膨胀的第一阶段和溶解一样,其共同特点是溶质分子的真实溶剂化作用。

(4)溶剂熵值降低 在膨胀的开始阶段(例如液体的吸收量约占干凝胶物质质量的20%~40%时),由于溶剂化层中液体分子排列有序,故体系的熵值降低。例如25℃时骨胶肫的 $T(\Delta S) = -8457 \text{ J/mol}$ 。溶剂熵值降低值可据其他热力学数据 ΔH 和 ΔG 计算出来。

第二阶段——液体的渗透和吸收。在这个阶段中,液体的吸收量不是干胶质量的百分之几十(质量分数),而是几倍、几十倍,同时也没有明显的热效应和体积收缩现象。

在膨胀进行的第二阶段,需要较长时间使溶剂分子渗透到凝胶内部,这时凝胶表现出很大的压力,称为膨胀压(swelling pres-

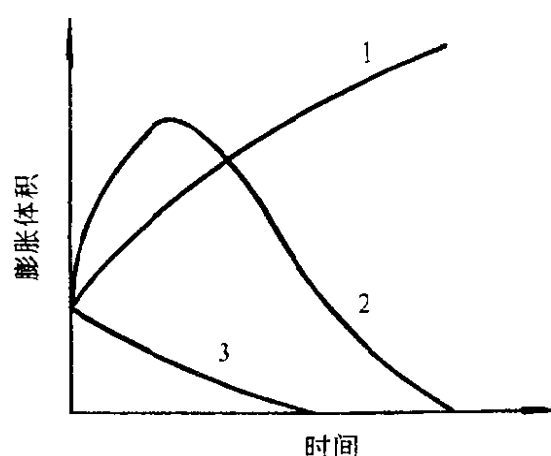


图 3-8 膨胀的几种情形
1—无溶解的膨胀;2—同时有溶解的膨胀;3—仅有溶解

sure)。古代人在石头上钻孔，楔入木尖，然后用水浸泡木头使之膨胀，利用膨胀压力使古块炸开，就是这一现象的应用。

4. 影响膨胀因素

(1) 温度 温度升高，膨胀速度加快。膨胀的变化有两种情况。其一，当体系平衡态时(有限膨胀)，升高温度，最大膨胀减小，如纤维在碱溶液中膨胀就是这种情况。这主要是因为膨胀过程是放热的。其二，若温度升高，能使凝胶中质点连结强度减弱，则可使有限膨胀转变为无限膨胀，如明胶在水中的膨胀就是这种情况。

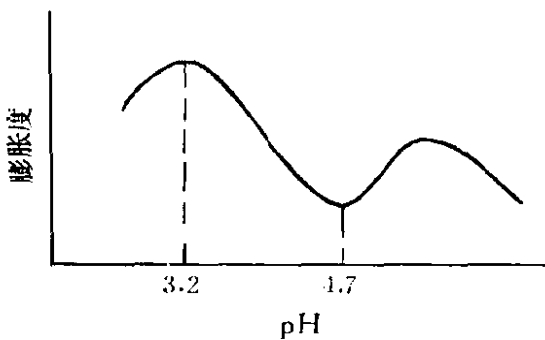
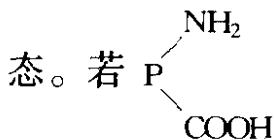


图 3-9 明胶的膨胀度与 pH 值的关系

(2) 介质的 pH 值 蛋白质、纤维素等在水中膨胀时，介质的 pH 值影响很大。以明胶为例，其膨胀度与 pH 值的关系如图 3-9 所示。曲线上有一个最低点、两个最高点，pH=4.7 为其等电点，此时膨胀度最小。介质酸度或碱度增大时，膨胀度亦随之增大，经最大值后又下降。现今普遍采用 Don-

nan 膜平衡来解释 pH 值的影响。明胶是一种复杂的蛋白质，由各种氨基酸所组成。Procter 等认为已经膨胀的凝胶具有半透膜性质，整个膜是多孔的，孔壁由蛋白质组成，壁上附着许多氨基和羧基；孔洞里充满了水，故将大块明胶放在盐酸水溶液中，盐酸溶液可以看作膜外的状态，细孔内的水和孔壁上的一NH₂ 和一COOH 可视为膜内状



H⁺、Cl⁻ 在膜两侧(即凝胶内外)的分布可用图 3-10 示意。此种分布是由于明胶浸入盐酸溶液后，膜外的 HCl 必然要进入膜内，且 H⁺ 必

然部分与一NH₂ 结合成 $\begin{matrix} \text{NH}_3^+ \\ \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{matrix}$ ，若平衡时，膜外 HCl 的浓度为 x，

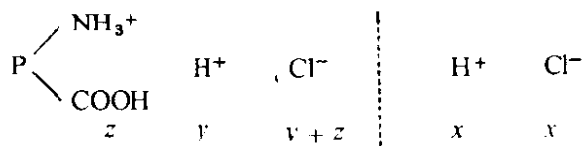


图 3-10 离子在凝胶内外的分布

膜内 HCl 的浓度为 y ，蛋白质离子 $\text{P} \begin{matrix} \text{NH}_3^+ \\ \text{COOH} \end{matrix}$ 的浓度为 z ，则据 Donnan 平衡

$$[\text{H}^+]_{\text{外}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{外}} = [\text{H}^+]_{\text{内}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{内}}$$

或 $x^2 = y(y+z)$ (3-8)

凝胶在电解质溶液中之所以能够继续膨胀，是由于膜内离子浓度大于膜外离子浓度所引起的。此外，膜内能透过离子的浓度为 $(2y+z)$ ，膜外能透过的离子浓度为 $2x$ ，故膜内过剩的离子浓度为 $(2y+z) - 2x$ ，这必然会产生额外的渗透压 P_e 。据渗透压公式

$$P_e = CRT = (2y+z-2x)RT$$
 (3-9)

因为 $(2y+z) = \sqrt{(2y+z)^2} = \sqrt{4y^2+4yz+z^2}$ ，又据式(3-8)得 $4x^2 = 4y^2 + 4yz$ ，将这些关系代入式(3-9)得

$$P_e = (\sqrt{4x^2+z^2} - 2x)RT$$
 (3-10)

溶液中酸浓度增加时，对 P_e 值可以有两种影响：溶液中酸浓度不大时，酸与蛋白质分子结合成盐，使 z 增加， P_e 也增加，这有利于膨胀；溶液中酸浓度很大时，孔壁上的蛋白质分子全部结合成蛋白质离子，过多的酸不再与蛋白质结合，这意味着溶液中的 x 将较大，故 P_e 减小。因此，如果从等电点时的蛋白质溶液开始(此时 z 最小， P_e 最小)，逐渐往其中加入酸，开始因 z 值变大膨胀度也增大，但不久，因 x 值增大又使膨胀度减小，从而出现一个最大值。

人体被蜂或蚁叮咬后皮肤上出现肿块，许多人认为这是由于蛋白质凝胶在酸性介质(蚁酸)中出现最大膨胀度的缘故。

用碱代替酸也能说明膨胀曲线的另一个极大值，在这种情况下，

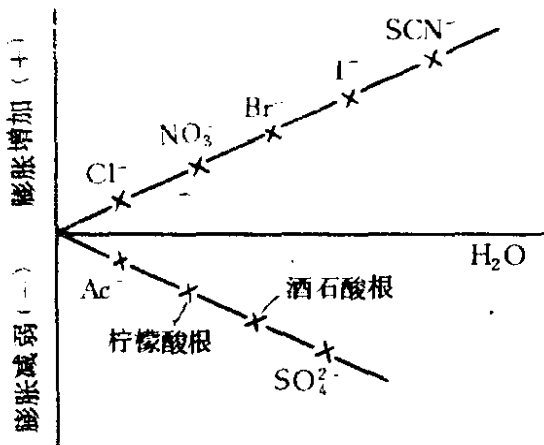
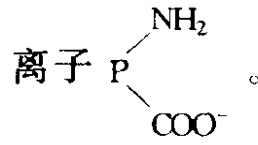


图 3-11 盐类对明胶膨胀的影响

碱与蛋白质分子结合成蛋白质阴



(3) 盐类 在膨胀过程中, 盐类的影响很显著。例如将明胶浸泡在浓度相同的下列诸钠盐溶液中, 则各类盐对明胶膨胀的影响为 $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{柠檬酸根} > \text{酒石酸根} > \text{SO}_4^{2-}$ 。应当

注意的是: Cl^- 及其前列离子均促使膨胀 (SCN^- 最显著), 而 CH_3COO^- 以后的诸离子均使凝胶收缩, 其中以 SO_4^{2-} 最显著(图 3-11)。另外, 这些结果只有盐浓度相当高以及介质 pH 为中性或弱碱性才适用。若为强酸, 则所有阴离子都能使膨胀作用减弱。总之, 盐类的影响相当复杂, 既与介质 pH 有关, 还与盐的浓度有关。

(4) 其他 凝胶的老化程度、交联度等对凝胶的膨胀也有影响。毫无疑问, 凝胶老化得越厉害, 或交联度越高, 膨胀度越小。

四、吸附

一般说非弹性凝胶的干胶都具有多孔性的毛细管结构, 因而比表面积较大, 从而表现出较强的吸附能力。而弹性凝胶干燥时由于高分子链段收缩, 形成紧密堆积, 故其干胶几乎无可测量的孔度。

1. 非弹性凝胶的吸附

硅胶是典型的非弹性凝胶, 广泛用作干燥剂、吸附剂或催化剂载体。此种凝胶无论是吸附蒸气还是自溶液中吸附时, 其本身体积基本不变, 亦即无明显的膨胀作用。硅胶的孔结构不同, 常有各种类型的吸附等温线。一般细孔硅胶的吸附等温线常呈 Langmuir 型, 且吸附和解吸附等温线往往重合, 无明显的滞后圈。而粗孔硅胶则有显著的吸附滞后现象(图 3-12)。关于滞后现象产生的原因将在第五章中讨论。从等温线的类型来看, 粗孔硅胶吸附苯蒸气属 BET 第 IV 型, 亦

即兼具多分子层吸附和毛细管凝结作用的特点。

图 3-12 是一个示意图,不是数据图,滞后圈是经过放大的了的。

细孔和粗孔两种硅胶的苯吸附量差别很大,在低相对压力下(例如 $p/p_0 = 0.1$),细孔硅胶的吸附量约为 2.5 mmol/g ,粗孔硅胶仅为 1 mmol/g 左右,在高相对压力下(例如 $p/p_0 = 0.8$),细孔硅胶为 $3 \sim 3.5 \text{ mmol/g}$,而粗孔硅胶可高达 $8 \sim 9 \text{ mmol/g}$ 。当然,对于不同的吸附质,吸附量也不同。

2. 弹性凝胶的吸附

明胶、生胶、纤维素以及用苏打煮过的棉花等在水蒸气中都发生吸附。其吸附等温线的特点是,在整个相对水蒸气压力(p/p_0)范围内基本上都有弱的滞后现象(图 3-13)。当然,吸附等温线的类型也随体系的性质而不同,像洋菜吸附水蒸气为 BET 第 II 型等温线,硫化橡胶在苯蒸气中的吸附等温线为第 III 型,有的体系也会出现第 IV 型。所有弹性凝胶在低压力下的吸附量都相当小,这是因为它们的比表面积较之非弹性凝胶(如硅胶等)要小得多,例如棉花、木材、羊毛

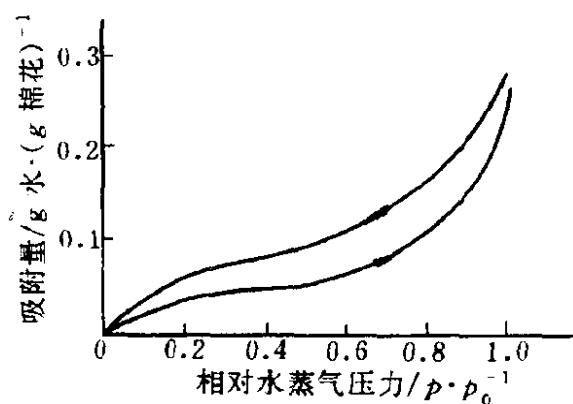


图 3-13 水蒸气在苏打煮沸过的棉花上的吸附等温线(25°C)

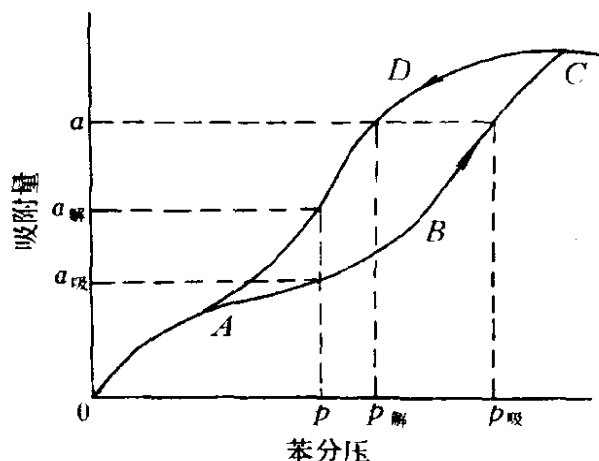


图 3-12 粗孔硅胶的苯蒸气吸附-解吸附等温线

等其比表面积仅数平方米每克。在高的相对水蒸气压力下吸附量迅速增大,这是因为在吸附过程中其结构逐渐被吸附质分子推开而远离了,使表面更多地被暴露出来,产生毛细管凝结,在极端的情况下甚至会完全分开而形成液态溶液。这实际上就是以前讨论过的某些弹性凝胶的无限膨胀

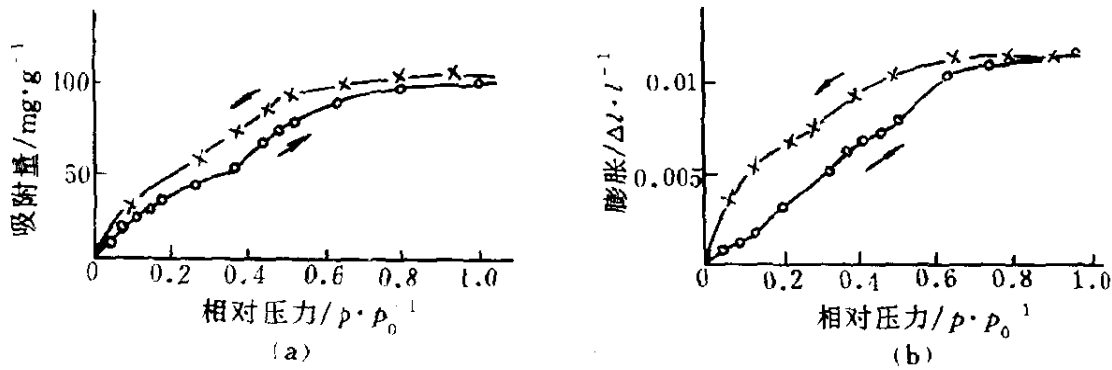


图 3-14 吸附和膨胀对比

(a) 吸附等温线; (b) 膨胀等温线

○—吸附; ×—解吸

过程。

关于弹性凝胶的吸附滞后现象，有一种看法认为是由于凝胶的膨胀引起的。吸附时，吸附越多，膨胀越大；解吸附时，水蒸气压力逐渐降低，这时凝胶收缩，由于膨胀和收缩的力量不相等（收缩力小于膨胀力），于是产生滞后现象。利用吸附的膨胀作用来解释滞后现象早为人们提出。即使对于膨胀度很小的非弹性凝胶，也有人用这种观点来说明。特别有意思的是，Bangham 等用经过压紧的煤（Coal，含碳 78.5%，粒度约为 72 目，所用压力为 42.75 MPa）作水蒸气吸附试验，同时用膨胀仪（extensometer）测定样品在吸附水蒸气过程中的长度变化分数 $\Delta l/l$ 。他们发现样品吸附等温线和膨胀等温线（swelling isotherm）很相似（图 3-14），这有力地支持了滞后现象的膨胀学说。

第六节 凝胶中的扩散和化学反应

水凝胶中的水是连续相（构成凝胶骨架的分散相也是连续相）。从这个角度看，凝胶和液体一样，可以作为在其中进行各种物理过程和化学反应的介质。前者如导电和扩散等，后者可以是凝胶中的物质和外加溶液间的化学反应，也可以是两种溶液在凝胶中进行化学反应。

一、扩散作用

物质在凝胶中的扩散与凝胶浓度、结构以及扩散物质的本性有

关。在低浓度凝胶中，低分子物质的扩散速度与在纯液体中的扩散速度几乎没有差别〔例如 NaCl 在浓度小于 2% (质量分数) 的明胶或洋菜中扩散时，与纯水中的扩散系数相同〕；而凝胶的浓度越高，物质的扩散速度越慢。后者的原因有二：(1) 因为凝胶有骨架，物质在其中的扩散途径变得弯曲，从而延长了扩散时间；(2) 凝胶浓度增加后，结构中的空隙变小，特别是在水化层中的运动更受阻碍，使扩散速度减慢。

由于物质在浓凝胶中的扩散速度减慢、在凝胶中无机械搅动和液体的对流等现象，故在凝胶中对结晶特别有利，易于获得大的晶体。例如以 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 和 KI 在溶液中反应时，只能得到颗粒极细的 PbI_2 沉淀；而在凝胶中反应时，则可得到叶片状的大结晶。

物质在凝胶中扩散时，常伴有吸附现象，这当然会使扩散速度减慢。纤维(是一种凝胶)的染色也与吸附作用有关。

另一方面，扩散分子的大小对扩散速度的影响也很大。分子越大，其在凝胶中的扩散速度越慢，尤其是在浓凝胶中更为显著，例如大于 20 nm 的溶胶粒子在凝胶中几乎是不扩散的。因此，利用已知大小胶粒的扩散作用，可以确定凝胶中空隙的大小，反之，也可以判断扩散物质的分子大小。

凝胶中若含有电解质，凝胶是可以导电的，若无吸附作用和化学反应且凝胶浓度不大时，电解质在凝胶中的电导值与纯水相同。当凝胶浓度很大时，由于离子迁移速度减小，电导值也将下降。

二、化学反应

在凝胶中进行化学反应时，由于凝胶内部的液体不能“自由”流动，因而没有对流，所以生成的不溶物呈现出一种特殊的现象。例如在 3.3% 的热明胶溶液内，加入少量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (含量为质量分数 0.1%)，倒入试管中冷却，胶凝后，在凝胶上面倒入一层 0.5 mol/L AgNO_3 溶液，几天后在试管中可见到褐色的 $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 沉淀，从上而下一层层地分布下来，而层与层之间是没有沉淀的空白区〔图 3-15 (a)〕，这种现象最初是 Liesegang (1892) 发现的，称为 Liesegang 环。若上述试验在培养皿中进行，即令含 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的明胶溶液在培养皿中

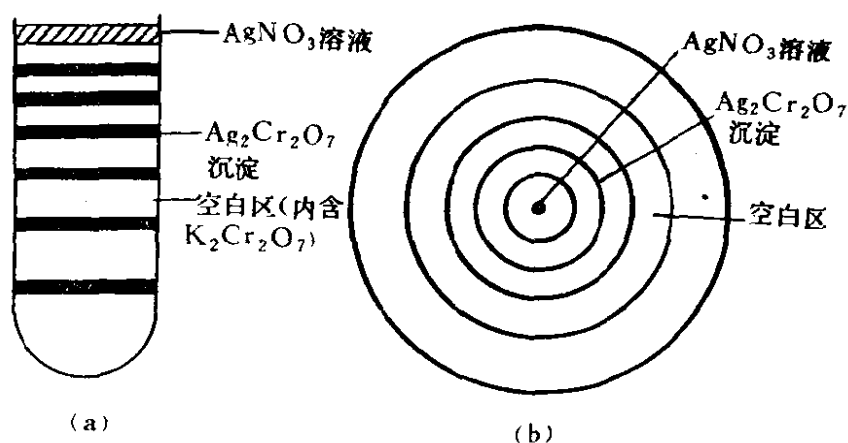


图 3-15 Liesegang 环

胶凝后，于皿的中心处滴几滴浓的 AgNO_3 溶液，几天后也可以观察到 $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 沉淀以同心圆环状向外分布着〔图 3-15 (b)〕，当然这也是 Liesegang 环。许多其他难溶性沉淀如 PbI_2 、 CuCrO_4 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等也可以形成 Liesegang 环。

目前对 Liesegang 环的解释仍以 Ostwald 的过饱和理论为好。Ostwald 认为，当高浓度的 AgNO_3 由上往下扩散时，低浓度的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 也由下往上扩散，二者相遇，要生成 $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 沉淀必须达到过饱和程度才行。在最初形成的 $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 沉淀后，紧靠第一个环的区域中 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的浓度就降低了，于是出现空白区。过此地带后，又能满足过饱和条件，从而出现第二、第三个环……。

Liesegang 现象受凝胶及沉淀种类的影响很大。如银盐及亚铜盐在明胶凝胶中有间歇性沉淀，但在洋菜凝胶中则没有。又如 PbI_2 间歇性沉淀仅在洋菜凝胶中生成，而铜盐的环状沉淀则在硅酸凝胶中形成。

人们还注意到另外一些事实，将用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液润湿的惰性粉末（如石英、硅藻土等）置于试管中，上部放 AgNO_3 溶液，同样可以得到间歇性的层状沉淀。这说明凝胶的存在能促进环的生成，但不是必要的。形成间歇层的主要条件，可能是由于在体系中无液体对流的存在。

利用在凝胶中进行的化学反应，可以获得毫米级的单晶。目前已

制备出的单晶以无机物最多，有机金属络合物较少，有机化合物最少。但近年在有机凝胶中，利用有机化合物在不同溶剂中的溶度不同，为培养有机化合物单晶提供了条件。利用凝胶法制备的单晶特别适用于单晶结构的分析。

在自然界中常看到层状或环状沉淀(例如南京的“雨花石”、许多矿石和玛瑙等都有层状结构)，这实际上是一种 Liesegang 环。动物体的肾、胆、尿道等器官里形成的“结石”也可能与 Liesegang 现象有关，这可能是由于体内复杂的有机磷酸盐在病变条件下成层状析出的缘故。关于结石形成的机理还没有完全搞清楚，北京大学生物系等单位于 80 年代初即开始研究此问题。

第七节 几种重要的凝胶

这里介绍几种重要凝胶的基本情况，它们不仅在胶体化学中具有许多典型性质、在工业或科研中也具有实际意义。

一、硅酸铝凝胶的制备和结构特性

硅酸铝凝胶(简称硅铝凝胶, silica - alumina gel)在石油工业中是一种重要的吸附剂和催化剂。尽管在油品的催化裂化装置中分子筛催化剂已逐步取代硅铝催化剂，但作为分子筛催化剂担体的硅铝凝胶仍不可缺少，它的研究和应用仍有实际意义。这里从胶体化学的观点来讨论硅铝凝胶的制备条件和结构特性。

硅铝凝胶的制备通常采用 3 种方法：(1) 浸渍法，用铝盐溶液浸渍硅酸水凝胶；(2) 混合法，将纯净的 SiO_2 和 Al_2O_3 水凝胶湿法混合；(3) 共胶法，以水玻璃和铝盐溶液直接反应。这里讨论共胶法的制备条件对硅铝凝胶结构的影响。

共胶法也称共沉淀(coprecipitation method)。工业上生产硅铝小球的流程大致为

酸化硫酸铝溶液 } 在一定 pH 值下
水玻璃溶液 } 混合 → 硅铝溶液 → 制成硅铝凝胶小球 →
老化 → 铝盐活化 → 水洗 → 表面活性剂浸渍 → 干燥 → 焙烧(活化)

1. 硅铝溶胶的形成

用酸化的硫酸铝溶液和水玻璃反应可以制得硅铝溶胶。硅铝溶胶

的性质直接影响凝胶的结构和性质。溶液混合的顺序不同(例如是将水玻璃注入铝盐溶液中,还是相反)直拉影响凝胶的性质,因为混合顺序不同时成胶的浓度和 pH 值都不同。为了得到化学成分均匀的胶团和凝胶,目前均以水玻璃溶液和铝盐溶液在加压下以很细的液流形式同时注入混合器中(生成溶胶),并在一定高度的油柱中成型以生成凝胶。

硅铝溶胶中胶体粒子的大小可由几纳米变化到几十纳米,它是 Al_2O_3 和 SiO_2 粒子的“混合物”,但在粒子之间可以形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键。下面分别讨论溶胶形成条件对凝胶结构的影响。

(1) 氧化物浓度 无机溶胶中氧化物浓度直接由原料液浓度所决定。原料液浓度大,所成溶胶中氧化物浓度也大。一般浓度大的溶液过饱和度高,会产生大量胶核,它们不易长大,只能得到较小的颗粒,故有利于形成具有较细的孔结构和较大比面积的凝胶。例如用硫酸镁和水玻璃制备硅酸镁凝胶时,提高起始溶液浓度从 2%~4% 到 16% (按 MgO 和 SiO_2 的质量分数计)时,会导致凝胶孔径缩小,但也有许多人的工作指出,凝胶的孔体积随起始溶液的浓度提高而增加。图 3-16 的数据表明,和硅酸凝胶相似,随着硅铝凝胶中氧化物

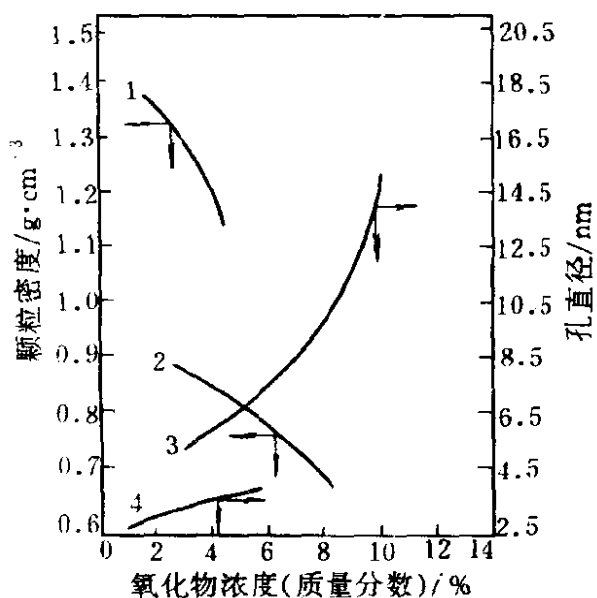


图 3-16 氧化物浓度对凝胶结构的影响

1, 4—硅铝凝胶; 2, 3—硅酸凝胶

浓度的增加,凝胶的孔径增大,而颗粒密度减小,但孔径随 SiO_2 浓度增大而增加的程度没有硅胶那样显著。

值得注意的是,影响非弹性凝胶类产品干胶最后结构的因素太多,特别是胶凝后的各种因素对干胶往往有决定性的影响,因而文献上常常出现不一致甚至相反的结果。

(2) pH 值 硅铝溶胶的 pH 值不仅对胶凝速度有影响,而且对凝胶的孔结构也有很大

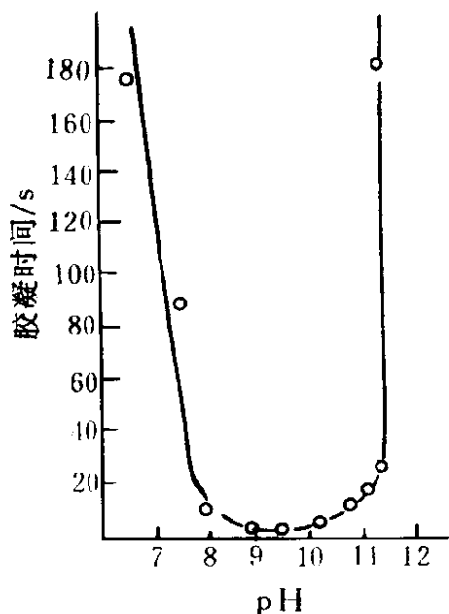


图 3-17 pH 值对硅铝溶胶胶凝时间的影响

(铝酸钠 + 水玻璃, 溶液中)

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 0.052$)

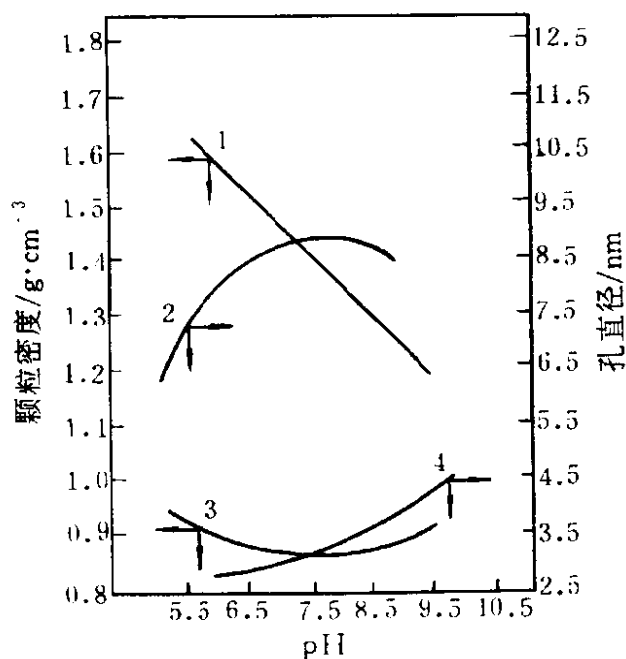


图 3-18 pH 值对凝胶结构的影响

1, 4—硅铝凝胶; 2, 3—硅酸凝胶

的影响。上面讨论了硅溶胶 pH 值对胶凝时间的影响, 硅铝溶胶的胶凝时间和 pH 值的关系也相似, 所不同的是, 胶凝速度最快的 pH 值大致为 9, 同时在强酸强碱介质中不胶凝(图 3-17)。

硅铝溶胶的 pH 值对凝胶结构的影响大体上和硅胶相似, 但细节上有区别。一般说, 介质 pH 值低, 胶粒会吸附大量 H^+ 并形成很厚的水化膜, 故其稳定性增大, 这意味着粒子的成长速度减慢或受到抑制; 反之, 介质 pH 值高, 则有利于粒子长大, 故形成的凝胶具有较大的孔隙和较小的颗粒密度(图 3-18)。

2. 成球

硅铝溶液通过分配伞流入油柱中时, 由于表面能的关系, 液滴必呈球形, 当溶胶 pH 值合适时, 液滴在沉降过程中即胶凝成凝胶。硅铝溶胶胶凝时, 随介质 pH 值的增加, 所得凝胶的孔径变大、比表面积降低。这是因为在 pH 值高的介质中, OH^- 离子浓度增大, 对粒子间的凝聚起催化作用, 有利于胶粒成长; 同时大的胶球粒子凝聚为凝胶时, 孔体积增大, 比表面积减小。

3. 老化

硅铝溶胶在油柱中胶凝后，虽然已形成网状结构，但还没有最后定型。在老化过程中，还要发生与胶粒凝聚有关的变化：骨架收缩、凝胶结构加固并有水(缩合水)析出。实验证明，延长老化时间、提高老化程度和增大老化过程中介质的 pH 值，都有利于形成大孔凝胶。例如有人发现，硅酸镁凝胶在 30℃、pH 值为 8.6 时，延长老化时间到 16 h，其大部分的孔半径可以从 1.5 nm 增加到 2 nm。如果其他条件不变，老化温度从 30℃ 升高到 65℃ (老化时间为 16 h)，其孔半径可由 2 nm 增大到 4.5 nm。

此种规律也适用于硅铝凝胶。

4. 铝盐活化

用铝盐活化硅酸铝凝胶，主要是把钠离子交换出来，这不仅能除去作为催化剂毒物的钠，而且能增加凝胶中的铝含量，有利于提高其催化活性。

5. 水洗

水洗主要是洗去凝胶中的 SO_4^{2-} 离子和其他杂质。已经证明，洗水 pH 值和表面张力对凝胶孔结构有很大影响。洗水 pH 值增大，或表面张力降低(例如在水中加入异戊醇等)，或用丁醇全部或部分取代水凝胶中的水，均可使硅铝凝胶的孔径增大。

洗水 pH 值高有利于形成较大孔径的凝胶，这是因为在 pH 值较高的介质中，粒子易于进一步长大，且凝胶骨架的亲水性较弱。

凝胶脱水干燥时，凝胶骨架的收缩是在毛细管力作用下进行的。凝胶具有毛细管结构，凝胶中的介质对毛细管壁说具有凹液面，故毛细管壁内外之间的压差 Δp 与毛细管半径 r 和液体的表面张力 σ 之间的关系为

$$\Delta p = \frac{2\sigma \cos\theta}{r} \quad (3-11)$$

式中， θ 为液体和毛细管壁之间的接触角。由(3-11)式可见，介质的表面张力 σ 降低或骨架的亲水性降低(θ 增大)，均促使收缩压 Δp 降低，故有利于形成较大孔隙的凝胶。例如硅铝水凝胶用丁醇或异丙

苯全部或部分取代水凝胶中的水，则可制得一系列孔径(2 nm~11 nm)的硅铝凝胶。

6. 表面活性剂浸渍

表面活性剂浸渍是为了防止凝胶在干燥过程中小球碎裂或龟裂以提高小球的完整率和机械强度，这一点在工程上是很重要的。

7. 干燥

水凝胶脱水干燥后其结构才最后固定下来。水凝胶脱水时毛细管收缩，但收缩过程中骨架的机械强度也逐渐增大，当骨架的强度大到足以对抗收缩压时，凝胶的孔结构就固定下来。若凝胶骨架的强度不足以抵抗毛细管压力，则在干燥过程中凝胶破碎或龟裂。

8. 焙烧

经低温(例如 120℃左右)脱水干燥的硅铝凝胶，能除去凝胶中的自由水和部分吸附水。要进一步除去更多的吸附水，必须把温度提高到 350℃左右。凝胶在此温度下焙烧，能提高其吸附性能和催化活性，故此步骤也称为活化(activation)。试验证明，活化温度超过 600℃时凝胶的活性将明显下降，这是因为过多地除去硅铝凝胶中的水分会大大减少其表面酸性，从而催化活性降低。

二、高吸水性聚合物的合成和性能

琼脂、明胶等水凝胶是人们所熟知的天然高分子物质。作为高吸水性材料不仅应含有相当多的亲水基团，而且本身还要不溶于水。近 20 多年来，人们研究了亲水性天然多羟基骨架高分子和亲水性合成高分子的接枝共聚体(例如淀粉-丙烯腈接枝共聚水解物、淀粉-丙烯酸接枝共聚物、纤维-丙烯腈接枝共聚高分子化合物、纤维-羧基化聚合物)，发现它们具有很高的吸水能力，这些聚合物的吸水量可达到自身质量的 500~1000 倍，最高的达 5300 倍。因此它们可以认为是一种新型超高吸水性材料，可作为液体吸收剂、土壤保水剂、化妆品增稠剂等。这里介绍 H-SPAN 水凝胶的合成原理、制备实例和特性。

H-SPAN 是水解的淀粉和丙烯腈接枝物，它是以淀粉、丙烯腈为基本原料，以 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 为引发剂，通过糊化(得糊化淀粉)

接枝、水解(加碱)而制得的^{①②}。

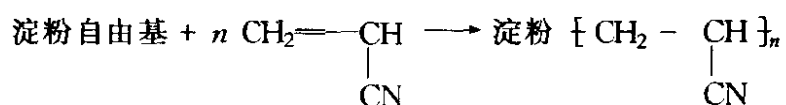
1. 接枝聚合原理

按合成步骤，整个反应过程如下：

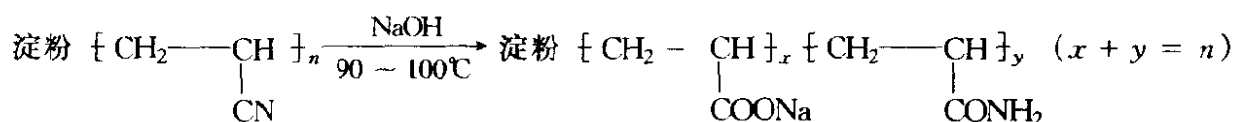
(1) 淀粉于 60~95℃ 糊化。糊化对产品性能的影响很大。糊化是淀粉颗粒在水中膨胀、分裂成为松乱的无规线团，并形成胶体溶液。

(2) 糊化淀粉在引发剂 Ce^{4+} (硝酸铈铵) 作用下产生淀粉自由基 (即淀粉分子中葡萄糖单元内引发产生碳自由基)。

(3) 淀粉自由基再引发丙烯腈单体聚合，形成接枝共聚物



(4) 接枝共聚物的水解



—CN 是憎水基团，无吸水性，加碱水解后可转变为亲水基团 —CONH₂ 和 —COONa，使聚合物的吸水能力大为提高。控制加碱量可控制凝胶的水解度和吸水能力。

2. 制造实例

取谷物淀粉(干燥)10 g，加水 167 ml，加热至 92~94℃ 糊化并同时通氮净化 1 h，然后冷却至 25℃，加入 0.338 g 硝酸铈铵与 3 ml 浓度为 1 mol/L 的 HNO₃ 混合液，搅拌，10 min 后加入 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液 400 ml，加热至 95℃ 皂化 2 h，再用 0.3 mol/L 的 HCl (或 H₂SO₄) 溶液中和至 pH 值为 2~3，用离心机分离，洗涤后产物用 NaOH 溶液调至 pH 值为 7.6，在 110℃ 下干燥 18 h，用粉碎机粉碎，产品的吸水率为 1200 g/g，吸尿 61 g/g。

3. 凝胶的结构、组成和吸水性能的关系

① 王果庭，于元章，姚克俊等. 第二届全国胶体与界面学术研讨会论文摘要汇编. 济南：1985 (详见于元章. [学位论文]. 山东大学：1986)

② 邹新禧编著. 超强吸水剂. 北京：化学工业出版社，1991

超强吸水剂为弹性凝胶，吸水后形成水凝胶。凝胶的种类不同，结构不同，其吸水能力相差很大。例如上述淀粉接枝丙烯腈水解物的吸水能力高于用纤维素接枝丙烯腈的水解物。这是由于二者分子结构有差别，造成接枝和水解程度不同所致。又如聚丙烯酸盐交联物及聚乙烯醇交联物，即使二者的聚合度和交联度相同，前者的吸水能力也远大于后者，这是因为离子性聚合物的亲水性比非离子性聚合物强。同样，在离子性聚合物中，离子化程度越高，吸水能力越强。

超强吸水剂应有很强的吸水能力，但从使用角度考虑，它应不溶于水。聚丙烯酸类吸水剂有很强的吸水能力，但易水溶。欲使其成为水不溶性的，必须加入某种交联剂使其成为交联化合物。又如上述淀粉接枝丙烯腈共聚物虽有较高的吸水能力，但吸水后不仅凝胶的强度较差，且有部分吸水剂溶解。为解决此问题，合成时应加入适量交联剂甲醛(或环氧氯丙烷等)，先制成淀粉-甲醛衍生物，然后再加单体进行接枝聚合(也可先接枝聚合再交联)。适度交联不仅能提高吸水剂的强度，吸水性能也可有所提高，例如用此法制得的所谓吸水硬胶体其吸水能力高达 3000 ml/g。应当注意，在制备超强吸水剂时，同种类型凝胶的一般规律是：交联度增加，吸水能力降低；但交联度太低，又可使凝胶吸水时成为无限膨胀。

影响凝胶吸水能力的因素主要决定于其本身的组成和结构，但外界条件(如水中含盐量、pH 值以及温度等)也有很大影响，有兴趣的读者可参阅邹新禧编著的《超强吸水剂》一书。

关于凝胶的吸水机理和水凝胶中水的性质和状态，王果庭等曾用量热法、核磁共振、DSC、吸取压等方法进行过探讨。他们认为凝胶的吸水可能以微孔吸附为主，另外还有渗透压、氢键等作用。水凝胶中的水按作用力的强弱可分为 4 种状态：(1)靠氢键与吸水剂相互作用的水；(2)亲水基团周围的极化水层；(3)网络微孔中的水；(4)颗粒间隙和大孔中的水。在这 4 种状态的水中，(1)、(2)仅占很小一部分，含量在 5 g/g 聚合物以下，但与聚合物的作用力很强。第(3)部分水，含量可达百分之几十，但其运动受到了限制。第(4)部分水，含量也很大，它虽存在于凝胶中，但能自由运动，和本体水的性质毫

无差别。

三、凝胶色谱用凝胶^①

凝胶色谱(gel chromatography)在生物化学中常称凝胶过滤,在分子化学领域中多称为凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography,简称 GPC)。凝胶是凝胶色谱的核心,是产生分离作用的基础。进行凝胶色谱实验十分重要的一环就是选择和搭配具有不同孔径和色谱性能良好的凝胶。因此对于凝胶的基本情况(如各类凝胶的特点和应用)应有所了解。

凝胶色谱用的凝胶,已经作为定型产品出售的有十几种。据凝胶材料来源的不同,可以分成有机和无机凝胶两类。一般有机凝胶要湿法装柱,柱效较高,但热稳定性、机械强度、化学惰性较差,凝胶易老化,对使用条件要求苛刻。无机凝胶通常可用干法装柱,柱效差一些,但长期使用时性能稳定。有机凝胶按制备方法可分成均匀、半均匀和非均匀的3种(图3-19)。这种分类主要反映了有机凝胶孔结构的差别。

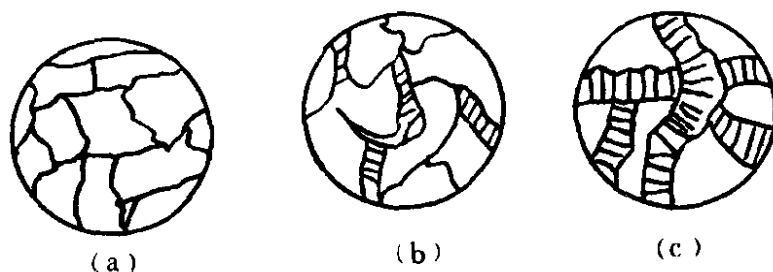


图 3-19 有机凝胶结构图示

(a) 均匀凝胶; (b) 半均匀凝胶; (c) 非均匀凝胶

均匀凝胶无论通过交联线性高分子制备还是用单体和交联剂共聚,都是均相共聚的产物。在溶剂中凝胶溶胀成一种由互相交联着的高分子链段组成的孔网络,干燥时高分子链段收缩形成紧密堆积,因此干胶无可测量的孔度,凝胶由于结构均匀而呈透明状。

半均匀凝胶是在良溶剂中聚合出来的。这种凝胶有一定的机械强

① 施良和. 凝胶色谱法. 1980. 123

度，不很溶胀，干胶有不大的孔度，呈乳白色半透明状。

非均匀凝胶是在不良溶剂中聚合的，即使是干胶也有很大的孔度，凝胶的结构很不均匀，因此凝胶呈白色不透明状。

从孔结构看，无机凝胶应属于非均匀凝胶。

根据凝胶使用的强度性质，也可将凝胶分成软胶、半硬胶和硬胶 3 大类。这种分类主要是为了适应 70 年代初发展高压液相色谱方法的需要。

根据凝胶对溶剂的适用范围，还可以把凝胶分为亲水性、亲油性和两性凝胶 3 类。亲水性凝胶主要应用于生化体系的分离和分析；亲油性凝胶用于合成高分子材料的分离和分析。

凝胶色谱中常用凝胶的基本情况列于表 3-3 中。关于这些凝胶的细节，请阅施良和编的《凝胶色谱法》一书。

表 3-3 凝胶色谱中常用凝胶

凝 胶	牌 号	来 源	有机胶① 无机胶②	均匀胶①	软胶①	亲油胶①
				半均匀胶②	半硬胶②	亲水胶②
				非均匀胶③	硬胶③	两性胶③
交联聚苯乙烯	NGX	天津化学试剂二厂	①	①②③	① ②	①
	JD	吉林大学化工厂	①	③	②	①
多孔玻璃	Bio-Glass	Bio-Rad(美)	②	③	③	①
多孔硅胶	NDG*	天津化学试剂二厂	②	③	③	① ②
	Porasil	Waters(美)	②	③	③	① ②
交联葡聚糖	交联葡聚糖凝胶	上海东风生化制品厂	①	①	①	②
	Sephadex	瑞 典	①	①	①	②
羟丙基化交联葡聚糖	交联葡聚糖凝胶 LH-20	上海东风生化制品厂	①	①	①	③
琼脂糖凝胶	珠状琼脂糖	上海东风生化制品厂	①	①	①	②
	Sepharose	瑞 典	①	①	①	②
交联聚丙烯酰胺	Bio-Gelp	Bio-Rad(美)	①	①	①	②

* 国产 NDG 硅胶原样是亲水硅胶。NDG 经扩孔后再经甲基化而制成亲油硅胶 NDG-L。目前 NDG-L 因比表面积和孔径不同共有 6 种规格，用来分离分子量范围不同的高分子化合物(化学通报,1978(5))。

前已述及凝胶是多孔性物质，当分子大小不同的混合物溶液通过特定的凝胶柱时，分子尺寸越小，其扩散进入孔的机会越多，在孔内停留的机会越多；反之，分子尺寸越大，进入孔的机会越少，在极端情况下它们不能进入凝胶的任何孔洞，只能留在凝胶颗粒之间的孔隙中，随着流动相的移动而最先被冲洗出柱外。简言之，分子量大的首先被淋洗出来，分子量最小的最后被洗出。因此 GPC 分离的特点是据混合物中溶质分子在凝胶孔洞中的扩散速度不同而获得分离的，此时各组分与凝胶之间应无吸附作用存在。这里介绍两种典型的 GPC 用凝胶的制备和性能^①。

1. 多孔硅胶的制备和性能

硅胶是最常见的无机硬胶，其化学组成为含水 SiO_2 ，由于制备条件不同，常具有不同的孔结构。但作为 GPC 用凝胶，视被分离样品的分子量范围不同，需使用不同孔径的硅胶(往往需扩孔)。又由于用常法所制备的硅胶都是亲水的，表面的硅羟基(silanol group)会对样品中的极性组分产生强烈的吸附作用，使 GPC 峰拖尾变宽，严重影响分离效果。为此，必须对硅胶进行表面化学处理，使表面硅羟基钝化。目前最常用的方法是用三甲基氯硅烷或六甲基二硅氮烷处理，

使硅胶表面 $-\text{OH}$ 转变为亲油的 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ，此为低能表面，无

吸附活性。GPC 用多孔硅胶的制备方法如下。

(1) 多孔硅胶的制备 将 pH 值为 4.6 的硅溶胶喷雾于油相，使固化成 SiO_2 微球，洗涤烘干后于 $(500 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的马福炉中预处理 1 h，以除去有机杂质。

(2) 硅微球加盐焙烧扩孔 在搪瓷盘中将一定量的 LiCl 、 KNO_3 、 NaCl 复盐溶液加入硅微球中，搅匀，放置 24 h 后于 120°C 烘干，然后在马福炉中逐步升温至 500°C 、 550°C 和 600°C 各维持 1 h，

① 成跃祖编. 凝胶渗透色谱法的进展及其应用. 北京: 中国石化出版社, 1993

最后经洗涤、干燥得扩孔硅胶。经此处理的硅胶孔径可扩大1个数量级以上, 而比表面积则大幅度降低。

(3) 硅微球的表面去极性处理 在带有回流冷凝器的三口瓶中, 加入石油醚、六甲基二硅氮烷溶液和硅胶, 在 $70^{\circ}\text{C} \sim 72^{\circ}\text{C}$ 下回流 12 h 以上(以彻底除去表面羟基), 再在索氏抽提器中用丙酮抽提 12 h, 最后令丙酮挥发并于烘箱中烘干后备用^①。硅胶的去极性处理也可使用三甲基氯硅烷或苯基三氯硅烷与硅胶反应来完成, 有兴趣的读者可参阅有关文献^②。

多孔硅胶的特点是化学惰性好, 可用于除碱以外的各种有机溶剂; 机械强度高, 使用寿命长, 并能承受高压而不破碎; 热稳定性好, 在高温溶剂下能经久耐用。天津化学试剂二厂生产的硅烷化多孔硅胶的牌号为 NDG-L, 共有 6 个品种, 其平均孔径分别为 $< 10 \text{ nm}$ 、 16 nm 、 36 nm 、 70 nm 、 120 nm 和 $> 200 \text{ nm}$, 可用来分离分子量(按聚苯乙烯)范围为 $10^2 \sim 5 \times 10^6$ 的组分, 视具体的分子量范围不同, 选用不同牌号的硅胶。

2. 交联聚苯乙烯凝胶的制备和性能

交联聚苯乙烯凝胶是一种应用最为广泛的有溶胀性的憎水有机凝胶。通常用悬浮聚合得到球形颗粒, 在单体油相中加稀释剂成孔, 通过控制交联剂含量和稀释剂的种类可得到不同孔径的产品。苯乙烯通过交联剂二乙烯苯在引发剂过氧化二苯甲酰作用下形成交联聚苯乙烯。交联度越大, 机械强度越大, 但溶胀度下降。具体制备过程为: 在三口烧瓶中加入溶有明胶的去离子水, 在搅拌下再加入含有单体苯乙烯、交联剂二乙烯苯和引发剂过氧化二苯甲酰和稀释剂的油相, 在水浴上逐渐升温至 95°C (为减少水分散失应在水面上加一层白油), 为使聚合反应充分进行, 应于此温度下保持 20 h。反应结束后倾去反应液, 用沸水洗涤聚合物小球, 晾干, 再用石油醚彻底浸泡以除去凝胶中的稀释剂和微量苯乙烯单体, 最后将凝胶置通风橱中充分干燥后

① 邵长生, 沈钟等. 橡胶工业, 1991 (2)

② 沈钟, 陈丽特等. 化学学报, 1990 (9)

备用。

试验中所用稀释剂为煤油和甲苯的混合物，明胶为悬浮剂。这样制得的凝胶化学和热稳定剂均好，适用于有机溶剂体系，可在 150℃ 下使用。美国 Waters 公司生产的牌号为 μ -Styragel 的交联聚苯乙烯凝胶通常有 6 个品种，其平均孔径分别为 10 nm、50 nm、100 nm、 10^3 nm、 10^4 nm、 10^5 nm，可用来分离分子量(按聚苯乙烯)范围为 $100 \sim 3 \times 10^6$ 的组分，视具体分子量范围不同选用不同牌号的凝胶。天津化学试剂二厂生产的交联苯乙烯凝胶的物理结构和色谱性能与 μ -Styragel 基本相似。

四、凝胶薄膜

在第二章溶胶的净化一节中曾提到半透膜问题。实际上任何天然或人工的半透膜都是凝胶薄膜，都是凝胶或干胶。这种膜不仅在生产上十分重要，而且在生物学上更为重要。因为膜的透过性在许多场合下不是简单的筛滤作用，还有膜的选择溶解作用，后者与膜孔大小、膜的化学性质、膜中所含液体的性质以及粒子的被吸附性和电荷等因素有关，这些均表现为膜具有选择透过性。

火棉胶膜是渗析试验中最常使用的一种半透膜，其膜孔大小可以人为地控制(例如改变硝化纤维素的浓度以及作为溶剂的乙醇和乙醚二者的比例)。纤维素膜在水中膨胀时，膜孔随膨胀度增大而变大。这种含水膜只能渗析水溶性物质如果用来渗析油溶性物质，则必需除净膜孔中的水而代之以苯，才能适用。

大分子电解质膜[例如含两性离子的蛋白质膜(动物膀胱膜)和阴性大离子的果胶膜(像苹果皮膜)等]在孔壁上因含有很多可电离的基团而带电，故电解质离子的扩散具有选择性。膜带正电时，负离子能通过；膜带负电时，正离子能通过。蛋白质膜的电性与介质的 pH 值有关，故膜的透过性也随酸度而变化。细胞膜是一种蛋白质和类脂相结合的半透膜，凡易溶于类脂的物质均易于透过细胞壁，否则就比较困难。总之，生物膜的透过性相当复杂，不少现象至今仍不很明了。

这里仍结合当今医药中极引人注目的凝胶薄膜作些讨论。现今医学中广泛使用的人工脏器(如人工肾、人工肝等)所使用的半透膜，除

要求有适宜的孔径(通常为数纳米)外,还必须与血液有良好的相容性,即薄膜材料对血液中的蛋白质不发生明显的吸附作用。为此要将膜材料表面肝素化,即将肝素离子结合于膜表面。在材料表面固定尿激酶生成伪内膜表面,也能提高与血液的相容性。

现代药物制剂广泛使用控制释放给药和定向给药。通常口服片剂经一定时间(一般不超过1~2h)血药浓度即达峰值,然后缓缓降低。药物释放速度的基本规律是,随着时间的延长,释药速度曲线递减,致使药物浓度大幅度波动,影响疗效。控释给药(例如茶碱控释片)便能使血药浓度维持在有效的治疗范围内。目前常用的剂型主要是微型胶囊(简称微囊)和渗透泵等。前者是将一些天然、合成或半合成的高分子材料,通过多种化学或物理的方法将其包覆于药物表面(此包膜实际上是半透膜),使其成为粒径约数十至数百微米的微囊,然后再制成通常的剂型使用。所谓微型渗透泵,是以渗透压为动力的药物控释装置。当泵内固体药物未溶完时,其释药速度不变。因此,可以通过改变半透膜的渗透性和泵内药物含量等方法来控制渗透泵的释药速度和时间。

在定向给药中较典型的代表是令药物与某种载体(例如磁性 Fe_3O_4 微球)相结合,制成磁性微囊或微球制剂,服用后在体外用适宜强度的磁场将药物导向病变部位。制备时常用人血清白蛋白水溶液、药物和一定粒度的 Fe_3O_4 微粒加至棉籽油中乳化分散,然后将其滴加至高速搅拌的 $110^\circ\text{C} \sim 165^\circ\text{C}$ 的棉籽油中,并保持一定时间,然后冷至室温,分出微球,并用石油醚洗涤数次,晾干备用。要特别注意的是,供注射用 Fe_3O_4 微粒的粒径应在 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 以下,以免堵塞血管。

目前抗癌药物磁性微球的研制已引起医药界的极大重视。周兴平等^①认为在上述制备中白蛋白在热固化时可包覆于药物和铁磁性粒子的表面,但表面有孔隙,药物可通过孔隙逐步释放出来。他们发现药

① 周兴平、陈龙武. 全国第五届胶体与界面化学学术讨论会论文摘要集. 武汉: 1991

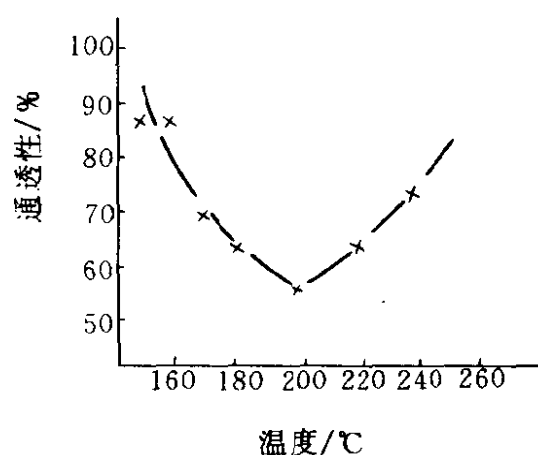


图 3-20 微囊的固化温度与其通透性的关系

当然，药物的通透性还与药物和白蛋白的含量等因素有关，这里不再讨论。

总之，在各类微囊制备中，所用包膜材料不同，药物释放速度不同。常用包膜材料的药物释放速度的顺序为

明胶 > 乙基纤维素 > 苯乙烯 - 马来酐共聚物 > 聚酰胺

明胶包膜具有网状结构，网孔很大，药物嵌入孔隙中，故释药速度很快。聚酰胺形成的膜孔很小(孔半径约 1.6 nm)，故释药速度小。实际上影响药物释放速度的因素很多，有兴趣的读者可阅读有关专业教材(见奚念朱、顾学裘主编的《药剂学》，人民卫生出版社，1987)。这些问题虽属“移花接木”，但所涉领域足以说明胶体化学与医药工作者密切结合，大有作为。

物微囊制备时的固化温度不同，对药物释放速度影响很大。体外试验表明：在 200℃ 附近固化，微囊在生理盐水中的通透性和释药速度较低，这有利于降低药物的副作用并提高疗效。若固化温度过低，蛋白固化不完全，微囊有部分溶解，造成通透性过大；若固化温度太高，蛋白固化过量，产生的孔隙较多，同样使通透性过大(具体关系见图 3 -

第四章 界面现象和吸附

任何表面都是界面(例如一杯水的表面是气-液界面,桌子的表面是气-固界面)。本书中所说的表面都是界面,有时这两种名词混用,不加以区别。

胶体化学中所说的界面现象,不仅要讨论物体表面上会发生怎样的物理化学现象以及物体表面分子(或原子)和内部的有什么不同,而且还要讨论一定量的物体经高度分散后(这时表面积将强烈增大)给体系的性质带来怎样的影响,例如粉尘为什么会爆炸、小液珠为什么能成球、活性炭为什么能脱色等等,这些问题都与界面现象有关。界面现象涉及的范围很广,研究界面现象具有十分重要的意义。这里仅介绍一些基本概念及其应用。

第一节 表面张力和表面能

一、净吸力和表面张力的概念

1. 净吸力

分子在体相内部与界面上所处的环境是不同的。例如在图 4-1 中,液体表面上的某分子 M 受到如图中所示的各个方向的吸引力,其中 a 、 b 可抵消, e 向下,并有 c 、 d 的合力 f (向下),故分子 M 受到一个垂直于液体表面、指向液体内部的“合吸力”,通常称为净吸力。由于有净吸力存在,致使液体表面的分子有被拉入液体内部的倾向,所以任何液体表面都有自发缩小的倾向,这也是液体表面表现表面张力的原因。

2. 表面张力

为说明表面张力的问题,首先看图 4-2 的表演示意图。由图 4-2 可见,当球形液滴被拉成扁平后(假设液体体积 V 不变),液滴表面积 S 变大,这就意味着液体内部的某些分子被“拉到”表面并

铺于表面上，因而使表面积变大。当内部分子被拉到表面上时，同样要受到向下的净吸力，这表明，在把液体内部分子搬到液体表面时，需要克服内部分子的吸引力而消耗功。因此，表面张力(σ)可定义为增加单位面积所消耗的功。

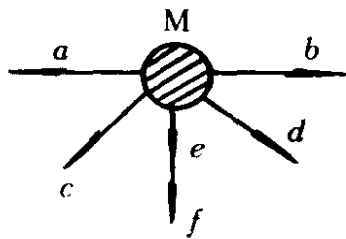


图 4-1 表面分子的处境

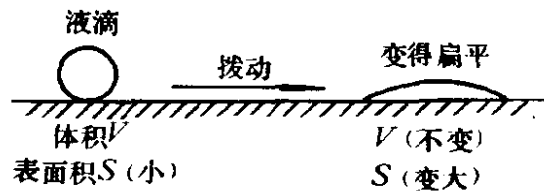


图 4-2 球形液滴变形

$$\sigma = \frac{\text{所消耗的功}}{\text{增加的面积}} = \frac{-\delta w'_{\text{可}}}{dA} \quad (4-1)$$

按能量守恒定律，外界所消耗的功储存于表面，成为表面分子所具有的一种额外的势能，也称为表面能。

因为恒温恒压下

$$-dG = \delta w'_{\text{可}}$$

式中， G 为表面自由焓。

代入式(4-1)得 $dG = \sigma dA$

或

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (4-2)$$

所以表面张力又称为比表面自由焓。在物理化学中由热力学定律极易导出表面张力定义的其他表达式，请读者自行复习。

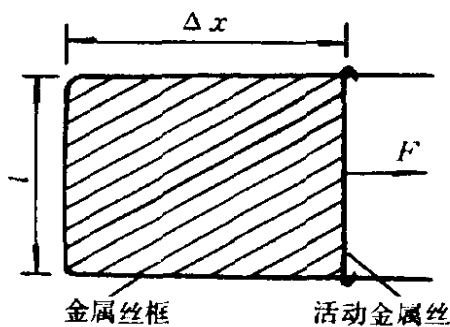


图 4-3 表面张力与表面功

表面张力的 SI 单位为 N/m 。可以用图 4-3 的演示来说明表面张力是作用在单位长度上的力。图 4-3 为一带有活动金属丝的金属丝框。将金属丝框蘸上肥皂水后缓慢拉活动金属丝。设移动距离为 Δx ，则形成面积为 $2l\Delta x$ 的肥皂膜(因为金属丝框上的肥

皂膜有两个表面,所以要乘以2)。此过程中环境所消耗的表面功为

$$-w'_{\text{可}} = F \cdot \Delta x \quad (4-3)$$

与式(4-1)比较,则

$$-w'_{\text{可}} = F \cdot \Delta x = \sigma \cdot \Delta A = \sigma \cdot 2l \cdot \Delta x$$

或
$$\sigma = \frac{F}{2l} \quad (4-4)$$

从这个演示可以看到,扩大肥皂膜时表面积变大;肥皂膜收缩时,表面积变小,这意味着表面上的分子被拉入液体内部。肥皂膜收缩时,力的方向总是与液面平行(相切)的,因此表面张力的方向也和表面平行。在活动金属丝收缩时,当然有垂直作用在金属丝框边缘上的力,所以表面张力也可认为是作用在金属丝框单位长度上的力。

综上所述,可以得出结论:分子间力可以引起净吸力,而净吸力引起表面张力。表面张力永远和液体表面相切,而和净吸力相互垂直。

二、影响表面张力的因素

表面张力是液体(包括固体)表面的一种性质,而且是强度性质。有多种因素可以影响物质的表面张力。

1. 物质本性

表面张力起源于净吸力,而净吸力取决于分子间的引力和分子结构,因此表面张力与物质本性有关。例如水是极性分子,分子间有很强的吸引力,常压下20℃时水的表面张力高达72.75 mN·m⁻¹。而非极性分子的正己烷在同温下其表面张力只有18.4 mN·m⁻¹。水银有极大的内聚力,故在室温下是所有液体中表面张力最高的物质($\sigma_{\text{Hg}} = 485 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$)。当然,其他熔态金属的表面张力也很高(一般是在高温熔化状态时的数据),例如1100℃熔态铜的表面张力为879 mN·m⁻¹。

2. 相界面性质

通常所说的某种液体的表面张力,是指该液体与含有本身蒸气的空气相接触时的测定值。在与液体相接触的另一相物质的性质改变时,表面张力会发生变化。Antonoff发现,两个液相之间的界面张力

是两液体已相互饱和(尽管互溶度很小)时两个液体的表面张力之差, 即

$$\sigma_{1,2} = \sigma'_1 - \sigma'_2 \quad (4-5)$$

式中, σ'_1 、 σ'_2 分别为两个相互饱和的液体的表面张力。这个经验规律称为 Antonoff 法则。

表 4-1 为常见有机液体与水之间的界面张力。

表 4-1 有机液体与水之间的界面张力 ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)

液体	表面张力			界面张力		温度 /°C
	水层 σ'_1	有机液层 σ'_2	纯有机液体	计算值	实验值	
苯	63.2	28.8	28.4	34.4	34.4	19
乙醚	28.1	17.5	17.7	10.6	10.6	18
氯仿	59.8	26.4	27.2	33.4	33.3	18
四氯化碳	70.9	43.2	43.4	24.7	24.7	18
戊醇	26.3	21.5	24.4	4.8	4.8	18
{ 5% 戊醇 95% 苯	41.4	28.0	26.0	13.4	16.1	17

在液-气界面上, 表面张力是液体分子相互吸引所产生的净吸力的总和, 空气分子对液体分子的吸引可以忽略。但在液₁-液₂界面上, 两种不同的分子也要相互吸引, 因而降低了每种液体的净吸力, 使新界面的张力比原有两个表面张力中较大的那个小些。

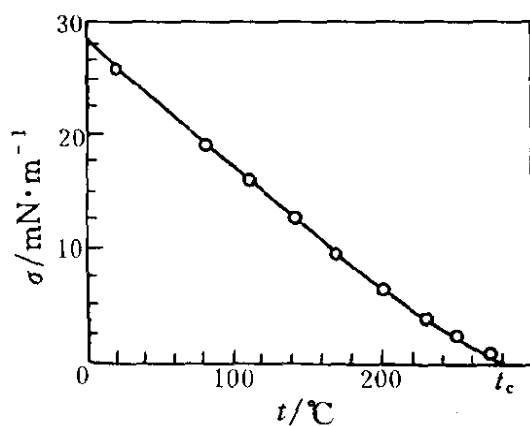


图 4-4 CCl_4 的 $\sigma-t$ 关系曲线

3. 温度

温度升高时一般液体的表面张力都降低, 且 $\sigma-t$ 有线性关系(图 4-4)。当温度升高到接近临界温度 t_c 时, 液-气界面逐渐消失, 表面张力趋近于零。温度升高, 表面张力降低的定性解释, 是因为温度升高时物质膨胀, 分子间距离增大, 故吸引力减弱, σ 降低。当然也可用温度升高时气-液两相的密

度差别减小这个事实来说明。

关于表面张力和温度的关系式，目前主要采用一些经验公式。实验证明，非缔合性液体的 $\sigma-t$ 关系基本上是线性的，可表示为

$$\sigma_T = \sigma_0[1 - K(T - T_0)] \quad (4-6)$$

式中， σ_T 、 σ_0 分别为温度 T 和 T_0 时的表面张力； K 为表面张力的温度系数。

当温度接近于临界温度时，液-气界面即行消失，这时表面张力为零，由此 Ramsay 和 Shields 提出了以下关系式

$$\sigma \bar{V}^{2/3} = K(T_c - T - 6.0) \quad (4-7)$$

式中， \bar{V} 为液体的摩尔体积； T_c 为临界绝对温度； K 为常数，非极性液体的 K 约为 $2.2 \times 10^{-7} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。式(4-7)是比较常用的公式。

某些液体在不同温度下的表面张力列于表 4-2 中。

表 4-2 几种液体在不同温度下的表面张力($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)

液体	0℃	20℃	40℃	60℃	80℃	100℃
水	75.64	72.75	69.56	66.18	62.61	58.85
乙醇	24.05	22.27	20.60	19.01	—	—
甲苯	30.74	28.43	26.13	23.81	21.53	19.39
苯	31.6	28.9	26.3	23.7	21.3	—

4. 压力

从气-液两相密度差和净吸力考虑，气相压力对表面张力是有影响的。因在一定温度下液体的蒸气压不变，因此研究压力的影响只能靠改变空气或惰性气体的压力来进行。可是空气和惰性气体都在一定程度上(特别在高压下)溶于液体并为液体所吸收，当然也会有部分气体在液体表面上吸附，而且压力不同溶解度和吸附量也不同，因此用改变空气或惰性气体压力所测得的表面张力变化应是包括溶解、吸附、压力等因素的综合影响。严继民^①等测过压力对表面张力的影响，例如水在0.098 MPa 压力下的表面张力 σ 为 $72.82 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，在

① 严继民，胡日恒. 化学学报, 1964 (2)

9.8MPa 下为 $66.43 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ；苯在 0.098 MPa 压力下的表面张力为 $28.85 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，在 9.8 MPa 下为 $21.58 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。可见表面张力随压力增大而减小，但当压力改变不大时，压力对液体表面张力的影响很小。

三、测定液体表面张力的方法

测定液体表面张力的方法很多，这里只简单介绍几种常用测定方法的原理，细节可参阅物理化学或胶体化学实验教程。

1. 毛细管上升法

这是一种最简单也是最准确的方法。当干净的玻璃毛细管插入液体中时，若此液体能润湿毛细管壁，则因表面张力的作用，液体沿毛细管上升，直到上升的力 ($2\pi r \cos\theta$) 被液程的重力 ($\pi r^2 \rho gh$) 所平衡 (见图 4-5) 而停止上升，这时

$$2\pi r \sigma \cos\theta = \pi r^2 \cdot \rho gh$$

或
$$\sigma = \frac{\rho gh r}{2 \cos\theta} \quad (4-8)$$

式中， r 为毛细管半径； σ 为表面张力； g 为重力加速度； h 为液柱高； θ 为接触角，当液体能完全润湿毛细管时， $\theta = 0^\circ$ 。因此测得液柱上升高度便能计算表面张力。

2. 环法 (也称 du Nouÿ 法)

通常用铂丝制成圆挂环，将它挂在扭力秤上，然后转动扭力丝，

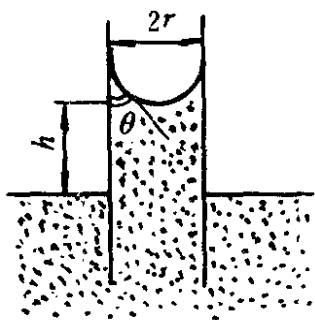


图 4-5 毛细管上升法

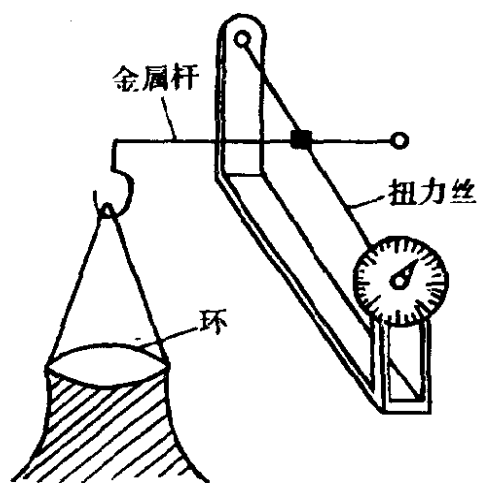


图 4-6 du Nouÿ 表面张力计示意图

使环缓缓上升，这时拉起来的液体呈圆柱形(图 4-6)。当环与液面突然脱离时(随时保持金属杆的水平位置不变)，所需的最大拉力为 F ，它和液柱重力 mg 相等，也和沿环周围的表面张力反抗向上的拉力相等。因为液膜有内外两面，所以圆环的周长为 $4\pi R$ ，故

$$F = mg = 4\pi R\sigma \quad (4-9)$$

式中， m 为拉起液柱的质量； R 为环的平均半径。设环的内半径为 R' ，铂丝本身的半径为 r ，环的平均半径即为 $R = R' + r$ (见图 4-

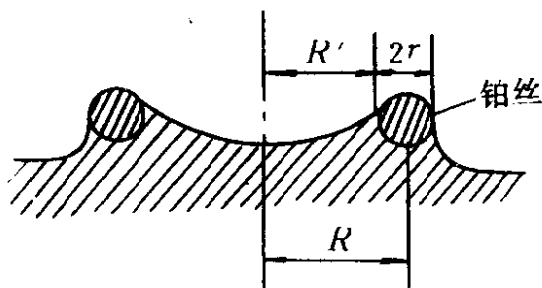


图 4-7 铂环的平均半径 R

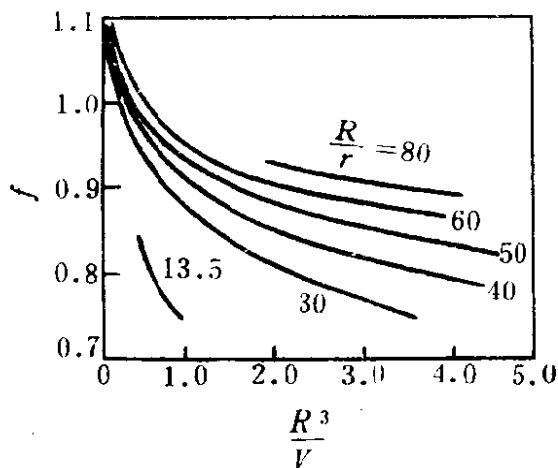


图 4-8 环法校正因子曲线图

7)。由式(4-9)可得

$$\sigma = \frac{F}{4\pi R}$$

若实验测出 F 便可以求得 σ 。但实际上拉起的液柱并不是圆柱形，故式(4-9)必须乘上一个校正因子 f ，从而

$$\sigma = \frac{F}{4\pi R} \cdot f \quad (4-10)$$

大量实验表明，校正因子 f 是 $(\frac{R^3}{V})$ 和 $(\frac{R}{r})$ 的函数。此处 V 是圆环拉起的液体体积， V 可自 $F = mg = V\rho g$ 的关系求出。 f 值可自图 4-8 查到。如需更精确的数据，可查阅有关专著^①。

3. 最大压力气泡法

① 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 1984. 20

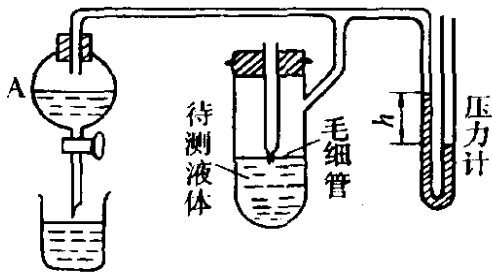


图 4-9 最大压力气泡法装置图

本法装置示于图 4-9。试验时令毛细管管口与被测液体的表面接触，然后从 A 瓶放水抽气，随着毛细管内外压差的增大，毛细管口的气泡慢慢长大，泡的曲率半径 R 开始时从大变小，直到形成半球形（这时曲率半径 R 与毛细管半径 r 相等）， R 达最小值（此时压差最大）；而后 R 又逐渐变大

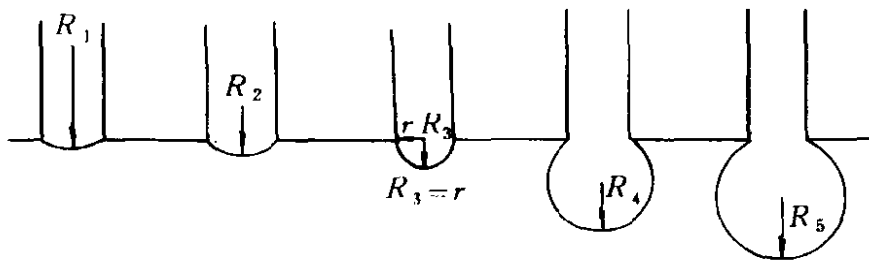


图 4-10 气泡从管端产生时曲率半径的变化

（见图 4-10）。在泡内外压差最大（即泡内压力最大）时压差计上的最大液柱差为 h ，则

$$\Delta p_{\max} = \rho gh \quad (4-11)$$

实验证明，最大压差与液体的表面张力成正比，与曲率半径成反比，即

$$\Delta p_{\max} \propto \frac{\sigma}{r}$$

或

$$\Delta p_{\max} = \frac{K\sigma}{r} \quad (4-11a)$$

实验和理论都证明比例常数 K 为 2，故

$$\Delta p_{\max} = \frac{2\sigma}{r} = \rho gh$$

或

$$\sigma = \frac{r}{2} \rho gh \quad (4-11b)$$

实验时若用同一支毛细管和压差计对表面张力分别为 σ_1 和 σ_2 的两种液体进行测试，其相应的液柱差为 h_1 和 h_2 ，则据式(4-11b)可得

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{h_1}{h_2} \quad (4-11c)$$

由此可从已知表面张力的液体求得待测液的表面张力。

本方法与接触角无关，也不需要液体密度数据，而且装置简单，测定迅速，因此被广泛应用。

四、测定固体表面张力的方法

液体的表面张力主要是通过扩大表面积来体现的。固体有表面，当然也应该有表面张力。但固体不同于液体，固体内部的原子或分子不像液体那样可以自由移动，因此固体表面张力的测定很困难，直至目前还没有直接可靠的测定方法。现在使用的主要是一些间接方法，或从理论上估算固体的表面张力。

早年苏联科学家利用刀片撞击晶体，当晶体裂开形成新表面时便可确定裂开晶体所需之功。例如用此法对 NaCl 晶体的测定值为 $150 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，此结果与由晶格能计算的结果极为一致。下面介绍几种常用的测定方法。

1. 临界表面张力测定法

目前广泛采用所谓“临界表面张力”法(critical surface tension)来测定固体的表面张力。60年代初 Zisman 等发现，若将一系列已知表面张力的液体置于表面张力较小的高分子固体表面上，并分别测定其润湿角 θ ，则各液体的表面张力和润湿角的余弦之间大致有直线关系(图 4-11)。若将直线外推到 $\cos\theta = 1$ (即 $\theta = 0^\circ$)，则对应液体的表面张力即为此固体的临界表面张力 σ_c 。由图 4-11 可见，聚乙烯的 σ_c 为 $31 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

的物理意义是，当液体的 σ 比聚乙烯的 σ_c 小时，该液体能润湿聚乙烯表面；反之，若液体的表面张力大于 σ_c 时，此液体不润湿固体表面。表 4-3 为几种固体的临界表面张力数据，由此数据可见，随着表面极性的增加 σ_c 也增大。

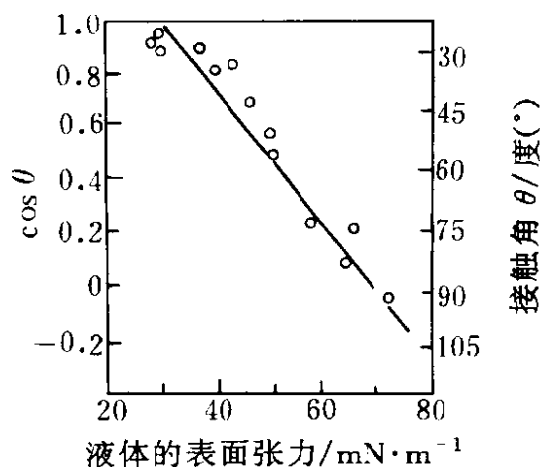


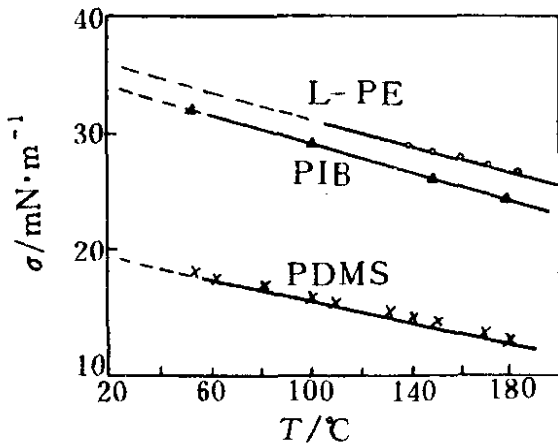
图 4-11 聚乙烯表面的 Zisman 曲线

表 4-3 几种固体临界表面张力($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)

固体	全氟十二烷酸	聚四氟乙烯	萘	正十六烷	聚乙烯	聚苯乙烯	聚氯乙烯	尼龙
σ_c	6	18	25	29	31	33~43	39	42~46

2. 利用高聚物液体或熔体的表面张力与温度的关系求固体的表面张力^①

一般液体的表面张力随着温度的升高而减小。据此,测定高聚物熔体在不同温度下的表面张力,再外推到相当于固体状态时的某一温度下的表面张力,即为该温度下的表面张力值。如线型聚乙烯(L-PE)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚异丁二烯(PIB)的表面张力与温度的关系如图 4-12 所示。

图 4-12 几种高聚物的 $\sigma-T$ 关系

的关系如图 4-12 所示。

由图 4-12 可见,将 $\sigma-T$ 关系线外推到 20°C 时, L-PE 的 σ 为 $35.7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, PIB 为 $34.0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, PDMS 为 $19.8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。显然,用外推法求 σ 时要注意相变对表面张力的影响,尽管通常认为此种影响不大,但用这种方法所得的结果也只能是近似的。

3. 估算法

固体是由位置固定的分子或原子组成的,因此若知道组成固体的晶格间力的关系,原则上就可以计算固体的表面张力。例如,若知某金属晶体的晶体结构以及表面上原子的配位数(即表面层上一个原子周围有几个原子与之相邻,不考虑第二层原子的作用)和蒸发能($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$),便可计算出每个原子的表面能和单位面积的表面能,即表面张力。用这种方法算得的 Cu 的表面张力为 $1.5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$,此结果与实验测定值相符^②。但此法不适用于离子晶体。对于离子晶体需用

① 宋焕成等编. 聚合物基复合材料. 北京: 国防工业出版社, 1986

② 天津大学. 界面化学讲义(二版). 1986. 135

其他方法计算。

关于固-液界面张力 $\sigma_{\text{固-液}}$ 还可以从颗粒大小不同的固体在液体中的溶解度不同的事实按下式计算。

$$\ln \frac{S_r}{S} = \frac{2\sigma_{\text{固-液}} \cdot M}{RT\rho r} \quad (4-12)$$

式中, S_r 、 S 分别为小颗粒和大颗粒固体的溶解度; M 为固体的分子量; ρ 为固体的密度; r 为小颗粒的半径。式(4-12)实际应用时有一定困难, 这是因为只有当颗粒极细时 S_r 和 S 的差别才显示出来, 但要用实验证明这种差别, 往往还有许多困难。

从理论上计算固体的表面张力还有其他方法, 这里不再介绍。

第二节 弯曲界面的一些现象

众所周知, 一杯水的液面是平面, 而滴定管或毛细管中的水面是弯曲液面。在细管中液面为什么是曲面? 弯曲液面有些什么性质和现象? 或者说, 液面弯曲将对体系的性质产生什么影响? 这些都是这一节里要讨论的基本问题, 也是界面现象中十分重要的问题。日常生活中常见的毛巾会吸水、湿土块干燥时会裂缝以及实验中的过冷和工业装置中的暴沸等现象都与液面或界面弯曲有关。

一、曲界面两侧压力差

在一杯水界面层处, 界面内外两侧的压力是平衡、相等的。但弯曲界面内外两侧的压力就不相同, 有压力差。为分析弯曲界面两侧为什么有压力差, 首先按图 4-13 的图示来规定凹面和凸面。

现在分析处于平衡态下的一个液滴(图 4-14)。

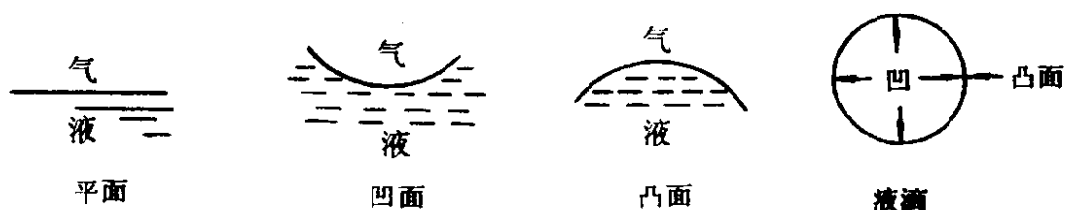
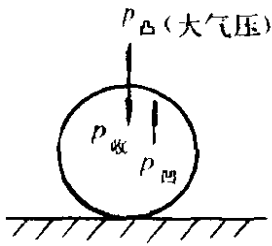


图 4-13 凹面、凸面的规定



设图 4-14 中的液滴的曲率半径为 R ；液面上某分子因受净吸力的作用而产生一个指向液滴内部的压力为 $p_{收}$ （通常称为收缩压，也称附加压力）；液滴的外部压力（即大气压，也就是凸面的压力）为

图 4-14 液滴所受到的压力 $p_{凸}$ 。此液滴所受到的压力为 $p_{收} + p_{凸}$ 。因液滴处于平衡态，故液滴的凹面上必有一个向外的与之相抗衡的压力 $p_{凹}$ ，即

$$p_{凹} = p_{收} + p_{凸}$$

或
$$p_{收} = p_{凹} - p_{凸} = \Delta p \quad (4-13)$$

显然，收缩压 $p_{收}$ 代表了弯曲液面两侧的压力差 Δp ，有些人也称它为毛细压力。

上面讨论的是球形液滴的情况， $p_{收}$ 指向液滴内部，且 $p_{凹} > p_{凸}$ ，即表面层处液体分子所受到的压力必大于外部压力。与此相反，若为凹液面，则 $p_{收}$ 指向液体外部（即指向大气），或者说 $p_{收}$ 总是指向凹面内部，这时关系式(4-13)依然成立（见图 4-15），且 $p_{凹} > p_{凸}$ ，但表面层处液体分子所受到的压力将小于外部压力。

总之，由于表面张力的作用，在弯曲表面下的液体与平面不同，在曲界面两侧有压力差，或者说表面层处的液体分子总是受到一种附加的指向凹面内部（球心）的收缩压力 $p_{收}$ ，且在曲率中心这一边的体相的压力总是比曲面另一边体相的压力大（图 4-15）。

二、曲界面两侧压力差与曲率半径的关系

设有一毛细管（图 4-16）内充满液体，管端有一半径为 R 的球状

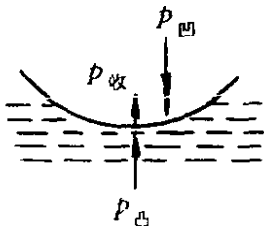


图 4-15 凹液面的 $p_{收}$ 方向

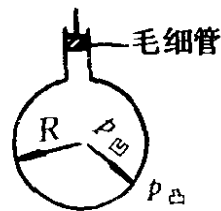


图 4-16 收缩压与曲率半径的关系

液滴与之成平衡。如果对活塞稍稍施加压力减少了毛细管中液体的体积，而使液滴的体积增加 dV ，相应地其表面积增加 dA ，此时为了克服表面张力，环境所消耗的体积功应为 $p_{\text{收}} dV$ [即 $(p_{\text{凹}} - p_{\text{凸}}) dV$]。当体系达到平衡时，此功的数值和表面能 $\sigma \cdot dA$ 相等，即

$$(p_{\text{凹}} - p_{\text{凸}})dV = \Delta p dV = \sigma \cdot dA \quad (4-14)$$

因为 球面积 $A = 4\pi R^2$; $dA = 8\pi R dR$

$$\text{球体积 } V = \frac{4}{3}\pi R^3; dV = 4\pi R^2 dR$$

代入式(4-14)得

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} \quad (4-15)$$

式(4-15)表明：(1) 液滴越小，液滴内外压差越大，即凸液面下方液相的压力大于液面上方气相的压力；(2) 若液面是凹的(即 R 为负)，此时凹液面下方液相的压力小于液面上方气相的压力；(3) 若液面是平的(即 R 为 ∞)，压差为零。

式(4-15)同样适用于气相中的气泡(例如肥皂泡)。但肥皂泡有两个气液界面，且两个球形界面的半径基本相等，此时气泡内外的压差即为

$$\Delta p = \frac{4\sigma}{R} \quad (4-16)$$

如果液面不是球形的一部分而是任意曲面，且曲面的主要半径为 R_1 和 R_2 ，则曲界面两侧压力差为

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (4-17)$$

式(4-17)通常称为 Laplace 公式。显然，当液面为球形时，式(4-17)即变为式(4-15)。

式(4-17)的推导(图 4-17)：平衡时若使曲面 $ABCD$ 扩

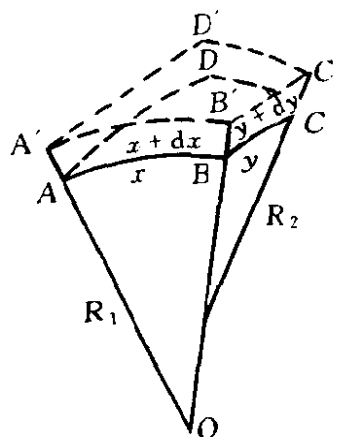


图 4-17 任意曲面扩大时所做功的分析

大无限小的量，即沿法线方向移动 dz 距离至 $A'B'C'D'$ ，其面积增量为 $\Delta A = (x + dx)(y + dy) - xy = xdy + ydx$ 。由于面积增加，体系得到的表面功为 $w' = \sigma(xdy + ydx)$ 。又因曲面两边有压差 Δp ，所以当曲面位移 dz 时需之体积功为 $w = \Delta p(xydz)$ 。

当体系达到平衡时，上述表面功 w' 和体积功 w 相等，即

$$\sigma(xdy + ydx) = \Delta p \cdot xydz \quad (4-18)$$

由图 4-17 可见， $\triangle AOB$ 与 $\triangle A'OB'$ 相似，于是

$$\frac{x + dx}{R_1 + dz} = \frac{x}{R_1} = \frac{dx}{dz} \text{ 或 } dx = xdz/R_1$$

$$\frac{y + dy}{R_2 + dz} = \frac{y}{R_2} = \frac{dy}{dz} \text{ 或 } dy = ydz/R_2$$

将 dx 、 dy 的关系式代入式(4-18)，得

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

这就是式(4-17)。

三、毛细管上升和下降现象

如图 4-18 (a) 所示，若液体能很好地润湿毛细管壁，则毛细管内的液面呈凹面。因为凹液面下方液相的压力比同样高度具有平面的液体中的压力低，因此液体将被压入毛细管内使液柱上升，直到液柱的静压 ρgh (ρ 为液体的密度) 与曲界面两侧压力差 Δp 相等时即达平衡，此时

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} = \rho gh$$

所以

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R} \quad (4-19)$$

式中， R 为曲率半径。由图 4-18 (a) 可见， R 和毛细管半径 r 之间的关系为 $R = r/\cos\theta$ (θ 为润湿角)，将此关系代入式(4-19)得

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho g r} \quad (4-20)$$

显然，若 $\theta = 0^\circ$ ，则

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g r}$$

这就是以前讨论的式(4-11b)。

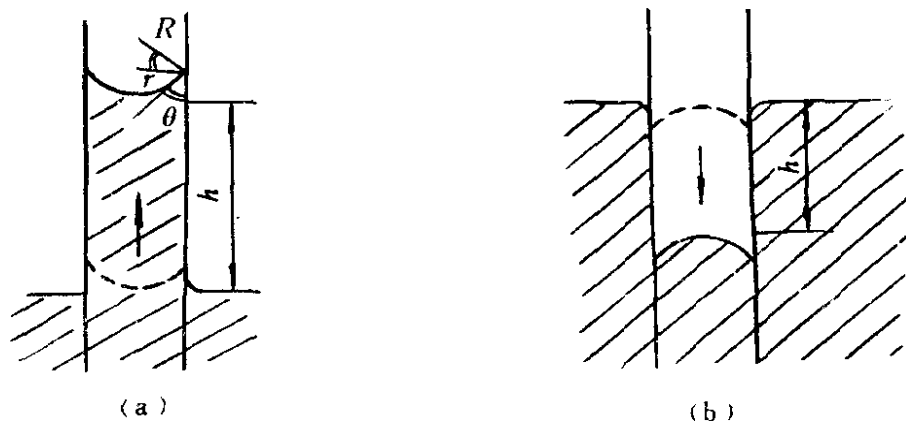


图 4-18 毛细现象

(a) 毛细管上升 (capillary rise); (b) 毛细管下降 (capillary depression)

同样, 若液体不能润湿管壁, 则毛细管内的液面呈凸面 [见图 4-18 (b)]。因凸液面下方液相的压力比同高度具有平面的液体中的压力高, 亦即比液面上方气相压力大, 所以管内液柱反而下降, 下降的深度 h 也与 Δp 成正比, 且同样服从式(4-20)。

四、弯曲液面上的饱和蒸气压

在一定温度下液体有一定的饱和蒸气压。我们的问题是: 若将液体分散成粒子半径为 r 的小液滴时, 小液滴的饱和蒸气压和平面液体的是否一样? 若不一样, 它和液滴半径 r 有什么关系?

如果图 4-19 中具有平液面的液体与分散成半径为 r 的小液滴的外压均为 p , 小液滴凹面上所受的壓力为 p'_r , 则小液滴因液面弯曲其曲界面两侧就有压力差 Δp (等于 $p'_r - p$)。据式(4-15), $\Delta p = p'_r - p = \frac{2\sigma_{液-气}}{r}$ 。

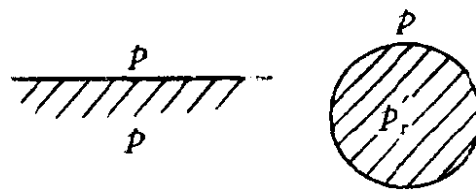


图 4-19 平液面液体与小液滴

在恒温下如果把 1 mol 水平液面的液体转变成半径为 r 的小液滴, 则自由焓的变化为

$$\Delta G = \widetilde{V} \Delta p = \widetilde{V} (p'_r - p) = \widetilde{V} \frac{2\sigma_{\text{液-气}}}{r} \quad (4-21)$$

式中 \widetilde{V} 为液体的摩尔体积。此处自由焓的变化是小液滴的化学位 μ_r 与平面液体的化学位 μ 之差，即 $\Delta G = \mu_r - \mu$ 。

设小液滴和平面液体的饱和蒸气压分别为 p_r 和 p_0 (注意 p_0 和 p_r 与外压 p 及液滴凹面上所受压力 p'_r 不同)。根据气-液平衡条件 $\mu_{\text{液}} = \mu_{\text{气}}$ ，以及液体化学位与其饱和蒸气压的关系式应有 $\mu_r = \mu_0 + RT \ln p_r$ ； $\mu = \mu_0 + RT \ln p_0$ ，所以

$$\Delta G = \mu_r - \mu = RT \ln \frac{p_r}{p_0} \quad (4-22)$$

比较式(4-21)和式(4-22)，并考虑 $\widetilde{V} = \frac{M}{\rho}$ (M 为液体的分子量， ρ 为液体的密度)，则得

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\sigma_{\text{液-气}} M}{RT\rho r} \quad (4-23)$$

这就是著名的 Kelvin 公式。

显然，由式(4-23)可见，液滴半径 r 越小，与之相平衡的蒸气压 p_r 越大。当 $r \rightarrow \infty$ 时， $p_r = p_0$ 。表 4-4 列出了 20°C 不同半径水滴的饱和蒸汽压与平液面水的饱和蒸汽压之比值，这个事实常被用来说明人工降雨的基本原理。例如在高空中如果没有灰尘，水蒸气可以达到相当高的过饱和程度(即比平液面时液体的饱和蒸汽压高许多倍)而

表 4-4 水滴半径与相对蒸汽压的关系

水滴半径 r/cm	p_r/p_0
10^{-4}	1.001
10^{-5}	1.011
10^{-6}	1.111
10^{-7}	2.95

不致凝结成水。因为此时高空的水蒸气压力虽然对平液面的水来说已是过饱和了，但对于将要形成的小水滴来说却尚未饱和，这意味着微小水滴难于形成。可以设想，这时如果在空中撒入凝结核心(例如 AgI 小晶粒)，使凝聚

水滴的初始曲率半径加大，则其对应的蒸汽压可以小于高空中已有的

水蒸气压力，因此蒸汽将迅速凝成水滴，形成人工降雨。

必须注意，当液体在毛细管中形成凹月面时，情况正好相反。此时曲率半径为负值，由式(4-23)可见 $p_r < p_0$ ，亦即在凹液面上方或小气泡中液体的蒸气压将小于平面时的蒸气压。且凹面越弯曲或气泡半径越小，泡内饱和蒸气压越低。众所周知，平液面的水达到沸点时其饱和蒸汽压等于外压。在沸腾时液体形成的气泡必须经过从无到有、从小到大的过程。最初形成的半径极小的气泡内其蒸气压远小于外压，这意味着在外界压迫下小气泡难于形成，致使液体不易沸腾而成为过热液体。过热较多时容易发生暴沸，这也是实验室或工业上经常造成事故的原因之一。为防止暴沸，在加热液体时要加入沸石或插入毛细管。这是因为多孔的沸石中已有曲率半径较大的气泡存在，因此泡内压力不致很小，故在达到沸腾温度时液体即沸腾而不致过热。

Kelvin 公式还可用来说明溶液的过饱和和液体的过冷现象等。

第三节 润湿和铺展

一、润湿现象和润湿角

手入水即湿，但涂油后入水就不湿了。干净玻璃上有水倒掉后，玻璃是湿的，但玻璃上有汞倒掉后玻璃上无汞。这些现象都是经常遇到的。要解释这些现象必须弄清楚什么叫润湿(wetting)和润湿角(亦称接触角, contact angle)。

1. 液体对固体的润湿——粘附概念的提出

液体与固体接触时液体能否润湿固体？从热力学观点看，就是恒温恒压下体系的表面自由焓是否降低？如果自由焓降低就能润湿，且降低越多润湿程度越好。图 4-20 表示界面均为一个单位面积时，固-液接触时体系表面自由焓的变化。

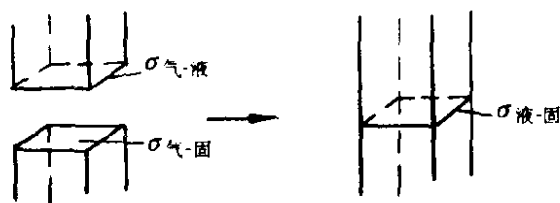


图 4-20 固-液接触时
表面自由焓的变化

此处

$$\Delta G = \sigma_{\text{液-固}} - \sigma_{\text{气-液}} - \sigma_{\text{气-固}} \quad (4-24)$$

当体系自由焓降低时，它向外做的功为

$$W_a = \sigma_{\text{气-液}} + \sigma_{\text{气-固}} - \sigma_{\text{液-固}} \quad (4-25)$$

式中 W_a 为粘附功。 W_a 越大，体系越稳定，液-固界面结合越牢固，或者说此液体极易在此固体上粘附(adhesion)。所以， $\Delta G < 0$ 或 $W_a > 0$ 是液体润湿固体的条件。但固体的表面张力 $\sigma_{\text{气-固}}$ 和 $\sigma_{\text{液-固}}$ 难于测定，因此难于用式(4-24)或式(4-25)进行计算和衡量润湿程度。幸而人们发现润湿现象还与润湿角有关，而润湿角是可以通过实验测定的。

2. 润湿角与润湿的关系

让液体在固体表面形成液滴(如图 4-21 所示)，达到平衡时，在气、液、固三相接触的交界点 O 处，沿气-液界面画切线，称此切线与固-液界面之间的夹角(包括液体在内)为润湿角 θ 。

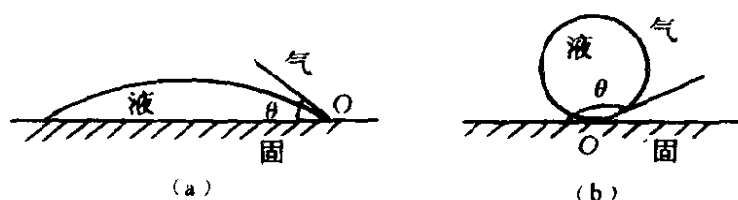


图 4-21 润湿角图示

(a) 水在玻璃上 ($\theta < 90^\circ$); (b) 汞在玻璃上 ($\theta > 90^\circ$)

根据界面张力的概念，在平衡时，3个界面张力在 O 点处相互作用的合力为零，此时液滴保持一定的形状，且界面张力与润湿角之间的关系为

$$\sigma_{\text{气-固}} = \sigma_{\text{液-固}} + \sigma_{\text{气-液}} \cos \theta \quad (4-26)$$

式(4-26)常称为杨氏(T, Young)方程或润湿方程。将式(4-26)代入式(4-24)得

$$-\Delta G = \sigma_{\text{气-液}} + \sigma_{\text{气-液}} \cos \theta = \sigma_{\text{气-液}} (1 + \cos \theta) \quad (4-27)$$

可见， θ 越小， $-\Delta G$ 越大，润湿程度越好。当 $\theta = 0^\circ$ 时， $-\Delta G$ 最大，此时液体对固体“完全润湿”，液体将在固体表面上完全展开，铺成一薄层。当 $\theta = 180^\circ$ 时， $-\Delta G$ 最小，此时液体对固体“完全不

润湿”，当液体量很少时则在固体表面上缩成一个圆球。故通常把 $\theta = 90^\circ$ 作为分界线， $\theta < 90^\circ$ 时能润湿 [例如水在玻璃上，图 4-21 (a)]； $\theta > 90^\circ$ 时不能润湿 [例如汞在玻璃上，图 4-21 (b)]。

3. 润湿角的测量方法

(1) 液滴法

用极细的毛细管将液体滴加在固体表面 2 上(图 4-22)，由幻灯机 1 射出的一束很强的平行光通过液滴和双凸透镜 3 将放大的像投影在幕 4 上(实际上可投在贴了纸的墙上)，调节 2、3 之间的距离，使图像清晰，然后用铅笔描图，再用量角器直接测出 θ 的大小。当然，实验中最好用感光纸摄成照片后量角比较精确。

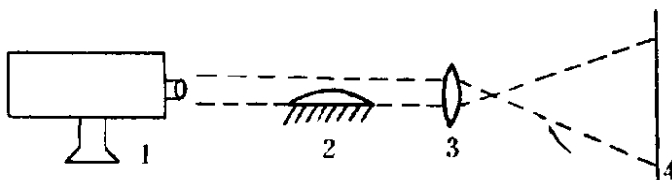


图 4-22 润湿角测定装置图

(2) 气泡法

将图 4-22 中的 2 改成光学玻璃槽，将欲测之液体盛入槽中，再把欲测之固体浸入槽内液体里，然后将小气泡由弯曲毛细管中放出，使气泡停留在被测固体的表面下(图 4-23)，再用光学法测出润湿角。

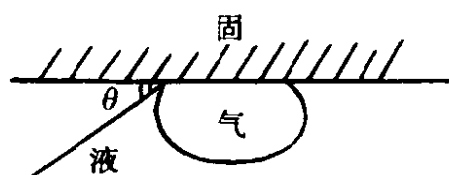
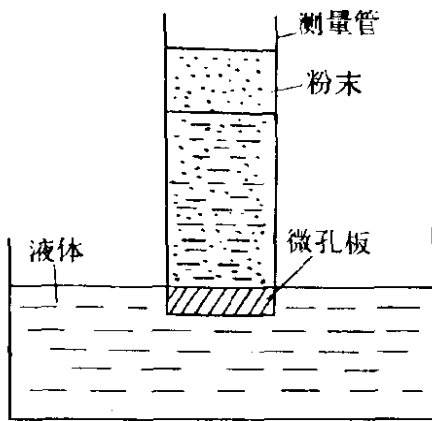


图 4-23 在固-液界面下的气泡

(3) 用动态法测定粉末-液体体系的润湿角[●]

(1)、(2)两种方法适用于液体对大块固体润湿角的测定，但在实际工作中常遇到固体粉末和液体的润湿问题，这时直接测量润湿角就困难了。目前应用较多的是 Washburn 的动态法测量前进润湿角(关于前进润湿角概念请参考陈宗淇等编的《胶体化学》第 42 页)。此法系

● 蒋子锋等. 化学通报, 1987 (7)



称一定量粉末(样品)装入下端用微孔板封闭的玻璃管内,并压紧至某固定刻度。然后将测量管垂直放置,并使下端与液体接触(图4-24),记录不同时间 t (s) 下液体润湿粉末的高度 h (cm),再按下式

$$h^2 = \frac{C\bar{r} \sigma \cos\theta}{2\eta} \times t \quad (4-28)$$

图4-24 粉末润湿角测定装置示意图

以 h^2 对 t 作图(式中, C 为常数, \bar{r} 为粉末间孔隙的毛细管平均半径,对指定的体系来说 $C\bar{r}$ 为定值; σ 为液体表面张力; η 为粘度)。显然 $h^2 - t$ 之间有直线关系(图4-25,图中直线未通过原点是因为微孔板的影响),由直线斜率、 η 和 σ 便可求得 $(C\bar{r} \cos\theta)$ 值。在指定粉末的液体系列中,选择最大 $(C\bar{r} \cos\theta)$ 值作为形式半径 $(C\bar{r})$ 并由此计算润湿角 θ 。如硅胶[H]-正己烷 $(C\bar{r} \cos\theta)$ 值为最大,即假定正己烷对硅胶

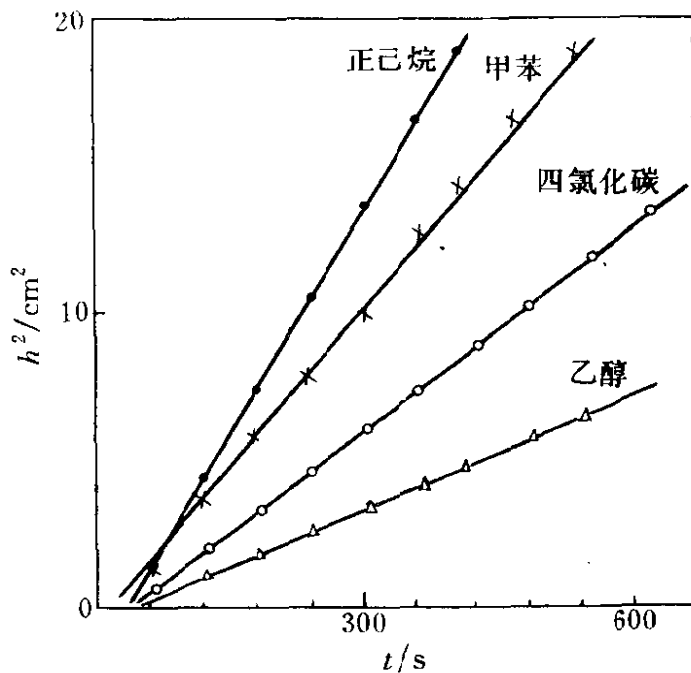


图4-25 层析用硅胶 [H] - 液体的 h^2 与 t 的关系 (20℃)

粉完全润湿, $\cos\theta = 1$ 。这样做显然有点勉强, 但有一定的妥当性和实用意义。用此法可以计算出不同液体如正己烷、甲苯、四氯化碳和乙醇等在层析用硅胶 [H] 上的 θ 分别为 0° 、 18° 、 31° 和 39° 。若某液体在此粉末柱上完全不上升 (完全憎液), 则 θ 为 90° , 所以此法所得结果只有相对意义。

二、铺展

铺展 (spreading) 过程表示在液-固界面取代了气-固界面的同时, 气-液界面也扩大了同样的面积。如图 4-26 所示, 原来 ab 界面是气-固界面, 当液体铺展后, ab 界面转变为液-固界面, 而且



图 4-26 液体在固体表面上自动铺展

增加了同样面积的气-液界面。在恒温恒压下当铺展面积为一个单位面积时, 体系表面自由焓的降低或对外做的功 S 为

$$S = \sigma_{\text{气-固}} - (\sigma_{\text{液-固}} + \sigma_{\text{气-液}}) \quad (4-29)$$

式中 S 称为铺展系数 (实为铺展功)。当 $S > 0$ 时, 液体可以在固体表面上自动铺展。

至于一种液体油 (O) 能否在另一种互不相溶的液体水 (W) 上铺展, 这就要由各液体本身的表面张力以及两液相之间的界面张力大小来决定。与固-液界面上铺展的情况相似, 若以 $S_{O/W}$ 表示油-水界面的铺展系数, 则

$$S_{O/W} = \sigma_W - \sigma_O - \sigma_{WO} \quad (4-30)$$

当 $S_{O/W} > 0$ 时, 即恒温恒压下体系表面自由焓 ΔG 降低, 则该种油能在水面上铺展。反之, 若 $S_{O/W} < 0$, 即 $\Delta G > 0$, 则表示油不能在水面上铺展, 而是在水面上形成一个“透镜”形状的油滴。

表 4-5 列出的是若干种液体在水面上的铺展系数。苯、长链醇、酸、酯等都能在水面上铺展, 而 CS_2 和 CH_2I_2 等不能在水面上铺展。

应当注意, 所谓两液体不溶, 实际上有时也会有少许溶解, 这时铺展系数就不能只由纯液体的液-液界面张力来决定, 还要考虑溶解后溶液的表面张力及界面张力。表 4-5 是纯液体在水面上的铺展系

表 4-5 若干种液体在水面上的铺展系数(20℃)

液 体	$S_{O/W}$	液 体	$S_{O/W}$
异戊醇	44.0	硝基苯	3.8
正辛醇	35.7	己烷	3.4
庚醇	32.2	邻溴甲苯	-3.3
油酸	24.6	二硫化碳	-8.2
苯	9.3	二碘甲烷	-26.5

数。若液-液发生少量互溶,则铺展系数就会改变,例如纯水的 σ_w 为 $72.75 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$,纯苯的 σ_o 为 $28.9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$,但二者互相饱和后, σ'_w 为 $62.2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, σ'_o 为 $28.8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$,据式(4-30)

$$S_{O/W} = 72.75 - 28.9 - 34.6 = 9.3$$

$$S'_{O/W} = 62.2 - 28.8 - 34.6 = -1.2$$

$S_{O/W}$ 为 9.3,此数据可以认为是最初的铺展系数,即将苯滴加于水面时,开始苯可以在水面上铺展,但经过一段时间互溶达饱和后, $S'_{O/W} = -1.2$,即最后的铺展系数又变为负值,此时已经铺展的苯又缩回形成“透镜”状油滴。

三、润湿热

液体和固体接触时能否润湿,这要由润湿角 θ 的大小来决定。粉末固体虽可压片后测定与液体的润湿角,但压缩程度及表面粗糙度不同会直接影响 θ 测定结果的准确性。用动态法虽然可以求得粉末的润湿角,但误差相当大而且求得的是相对值。

固体和液体接触时,特别是粉末固体,实际上可看作气-固界面

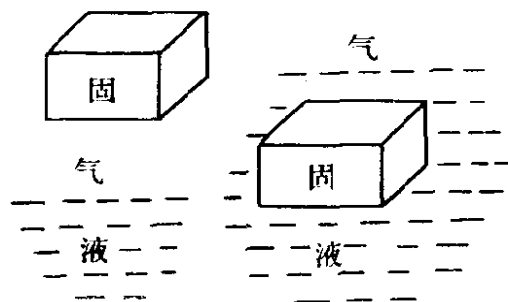


图 4-27 固体浸润

转变为液-固界面的过程(见图 4-27),而液体表面并没有变化。因此这个过程也可以称为浸润过程 (immersion),故润湿热 (heat of wetting) 实际上是浸润热。与前述讨论相似,在恒温恒压下,若浸润面积为一个单位面积,则此过程中

体系表面自由焓的变化为

$$\Delta G = \sigma_{\text{液-固}} - \sigma_{\text{气-固}} \quad (4-31)$$

或
$$W_i = \sigma_{\text{气-固}} - \sigma_{\text{液-固}} \quad (4-31a)$$

式中 W_i 称为浸润功，它的大小可以作为液体在固体表面上取代气体能力的量度。显然， $W_i > 0$ 是液体浸润固体的条件。另一方面，当液体浸润固体时，由于固-液分子间的相互作用必然要释放出热量，此热量称为润湿热(或浸润热)，它来源于表面自由焓的减少。既然润湿热能反映固-液分子间相互作用的强弱，因此极性固体(如硅胶、二氧化钛等)在极性液体中的润湿热较大，在非极性液体中的润湿热较小。而非极性固体(如石墨、高温热处理的炭或聚四氟乙烯等)的润湿热一般总是很小的。例如硅胶在水中的润湿热为 117.15 J/g ，但随着表面憎水化程度的增加，润湿热显著减小^①。固体润湿热的大小还与固体的粒子大小和比表面积有关，所以润湿热的单位也可用单位表面积所释放的热量表示。关于这方面的数据可参阅有关资料^②。

综上所述，通常所说的“润湿”是总称。实际上视具体情况的不同，有粘附、浸润和铺展 3 种类型。若将润湿方程式(4-26)分别依次代入各类功的公式——式(4-25)、式(4-31a)和式(4-29)，且假定这些润湿过程都能自发进行，即各形式的功均为正值。据此，如以接触角 θ 的大小作为各类润湿过程能否进行的判据，则

		θ 判据
粘附功	$W_a = \sigma_{\text{气-液}}(1 + \cos\theta) \geq 0$	$\leq 180^\circ$
浸润功	$W_l = \sigma_{\text{气-液}} \cos\theta \geq 0$	$\leq 90^\circ$
铺展系数	$S = \sigma_{\text{气-液}}(\cos\theta - 1) \geq 0$	$= 0^\circ (< 0^\circ \text{ 不存在})$

由此可见，若液体在固体上能粘附，必须 $\theta \leq 180^\circ$ ；欲浸润， $\theta \leq 90^\circ$ ；欲铺展， $\theta = 0^\circ$ ，要求最高。因此人们常说：铺展是润湿的最高标准，凡能铺展，必能浸润，更能粘附。

① 沈钟. 化学通报, 1961 (4)

② 表面的物理化学(上册). 顾惕人译. 1984. 348

第四节 固体表面的吸附作用

一、固体表面的特点

和液体一样，固体表面上的原子或分子的力场也是不均衡的，所以固体表面也有表面张力和表面能。但固体分子或原子不能自由移动，因此它表现出以下几个特点。

1. 固体表面分子(原子)移动困难

固体表面不像液体那样易于缩小和变形，因此固体表面张力的直接测定比较困难。任何表面都有自发降低表面能的倾向，由于固体表面难于收缩，所以只能靠降低界面张力的办法来降低表面能，这也是固体表面能产生吸附作用的根本原因。当然，固体表面上的分子或原子不能移动也不是绝对的，在高压下几乎所有金属表面上的原子都会流动；在高温或接近熔点时，许多固体表面上的高峰、棱角都会变得钝些，或发生熔结现象(sintering)；在加工或晶体形成过程中，晶体的外表面总要取自由焓最低的晶面才最稳定。

2. 固体表面是不均匀的

固体表面看上去是平滑的，但经过放大后即使磨光的表面也会有 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{cm}$ 左右的不规整性，即表面是粗糙的。这是因为在实际的表面上总是有台阶、裂缝、沟槽、位错等现象。图4-28是经过抛光的铝表面的断面形状。为使表面粗糙度这个概念数值化，可把最高的“峰”和最低的“谷”之间的高度作为最大高度 h_{\max} ，然后引一平分线，使上下的峰谷总面积相等，此时平分线与峰和谷之间的平均

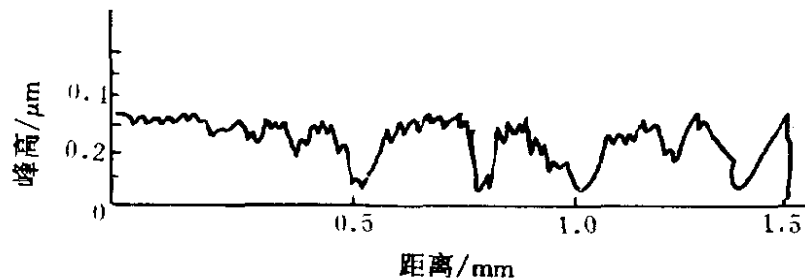


图4-28 铝表面的断面形状

距离以 h_{av} 表示, 于是

$$h_{av} = \frac{1}{n}(h_1 + h_2 + \cdots + h_n) \quad (4-32)$$

显然 h_{av} 越大, 表面越粗糙。这是实际工作中常用的粗糙度表示方法。

3. 固体表面层的组成不同于体相内部

由于加工方式或固体形成环境的不同, 固体表面层由表向里往往呈现出多层次结构。例如经研磨的多晶固体, 越接近表层晶粒越细(图 4-29)。特别是在接近表层几纳米处, 通过电子绕射分析发现已成为非结晶乃至特别细微的晶群结构。经研磨的高度分散的石英粉表面性质和硅胶相似, 具有一定厚度的无定形层^①。金属的表面组成更为复杂, 常因加工方式、环境气氛及其他条件的不同而异。例如铁在 570℃ 以下, 由表向里的成分依次为 $Fe_2O_3/Fe_3O_4/Fe$, 在 570℃ 以上则为 $Fe_2O_3/Fe_3O_4/FeO/Fe$ 。铜由

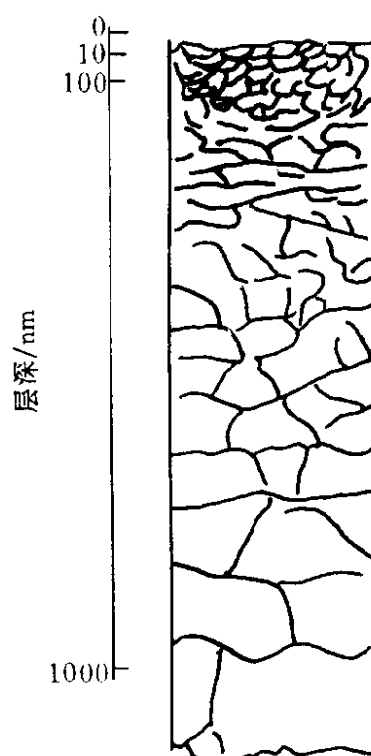


图 4-29 固体表面层结构的变化

表及里在 1100℃ 以下为 $CuO/Cu_2O/Cu$, 在 1100℃ 以上为 Cu_2O/Cu 。

总之, 固体表面结构和组成的变化, 将直接影响到它的使用性能、吸附行为和催化作用, 因此应给予足够的重视。

二、吸附作用和吸附热

活性炭脱色、硅胶吸水、吸附树脂脱酚等都是常见的吸附作用(adsorption)的例子。活性炭、硅胶等物质产生吸附的主要原因是固体表面上的原子力场不饱和, 有表面能, 因而可以吸附某些分子以降低表面能。固体从溶液中吸附溶质分子后, 溶液的浓度将降低, 而被

① Iler R K. The Colloid Chemistry of Silica and Silicates. 1955. 258

吸附的分子将在固体表面上浓聚，所以吸附是界面现象，是被吸附分子在界面上的浓聚。人们通常把活性炭、硅胶等比表面积相当大的物质称为吸附剂(adsorbent)，把被吸附剂所吸附的物质称为吸附质(adsorbate)。既然吸附是界面现象，当然就不同于吸收(absorption)，也不同于气体与固体的化学反应。吸收是整体现象，实际上是气体分子在固体中的溶解(例如 H_2 溶于钯)，也相当于 CO_2 在水中的溶解，因此被吸收的气体体积 V 与压力 p 的关系遵循 Henry 定律，故在定温下 $p-V$ 图有直线关系 [图 4-30 (a)]。氯化钙吸水也属于吸收(形成水合物)。图 4-30(b)表示水蒸气和硫酸铜的作用(化学反应)

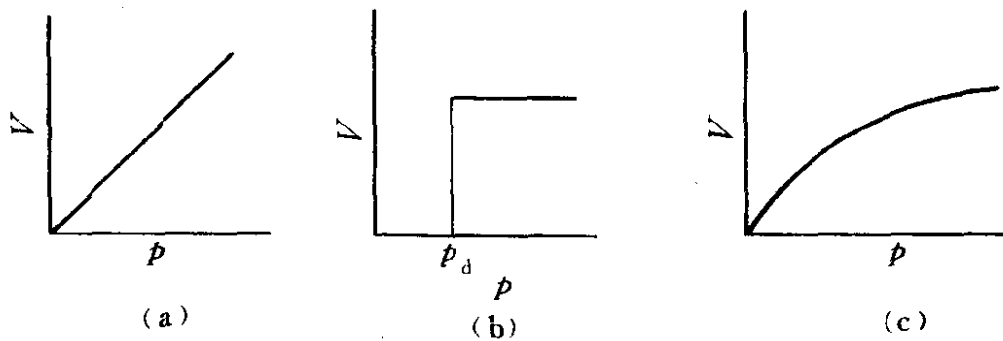
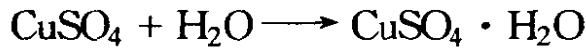


图 4-30 吸收、化学反应和吸附的 $p-V$ 曲线

(a) 吸收；(b) 化学反应；(c) 吸附

显然，当 $p < p_d$ (p_d 为固体的分解压)时，气体的反应量 $V=0$ ；当 $p \geq p_d$ 时， $V=常数$ 。图 4-30 (c)为吸附等温线。

实际工作中还有许多同时发生吸附和吸收作用的现象，例如在特细孔中的吸附(如分子筛吸附水蒸气)，常称此为“吸着”(sorption)或吸混作用(persorption)。

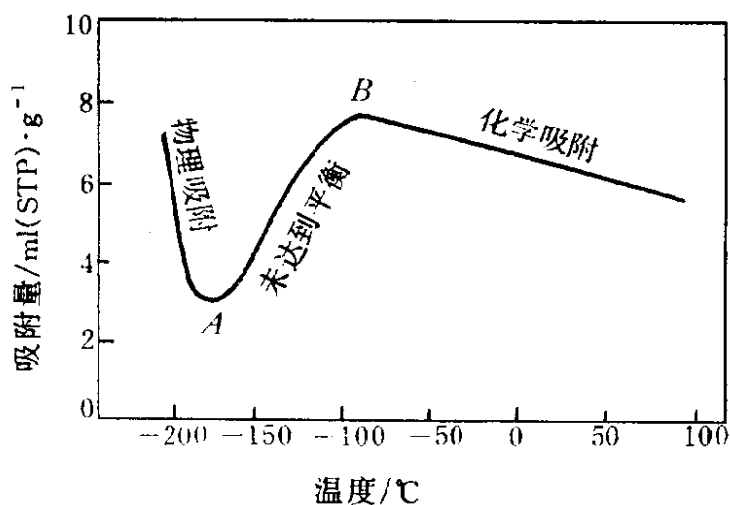
1. 物理吸附和化学吸附

吸附是固体表面质点和气体分子相互作用的一种现象，按作用力的性质可分为物理吸附(physisorption)和化学吸附(chemisorption)两种类型。物理吸附是分子间力(van der Waals 力)，它相当于气体分子在固体表面上的凝聚。化学吸附实质上是一种化学反应。因此这两种吸附在许多性质上都有明显的差别(见表 4-6)。

表 4-6 物理吸附和化学吸附的区别

吸附类别	物理吸附	化学吸附
主要特征		
吸附力	van der Waals 力	化学键力
选择性	无	有
吸附热	近于液化热($0 \sim 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	近于反应热($80 \sim 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
吸附速度	快, 易平衡, 不需要活化能	较慢, 难平衡, 需要活化能
吸附层	单或多分子层	单分子层
可逆性	可逆	不可逆(解吸物性质常不同于吸附质)

应当指出, 表 4-6 所列的区别并不是绝对的, 有时二者可相伴发生。例如氧在钨表面上的吸附, 有的是分子状态(物理吸附), 有的呈原子状态(化学吸附)。在气体吸附中, 因为吸附是放热的, 所以无论是物理吸附还是化学吸附, 吸附量均随温度的升高而降低(图 4-

图 4-31 H_2 在 Ni 上的吸附量随温度的变化(H_2 的压力为 26.7 kPa)

31)。这表明在低温时 H_2 主要是物理吸附, 当温度升高至曲线最低点 A 后, 这时可以使 H_2 分子活化, 开始缓慢的化学吸附, 但脱附速度很小, 在 A - B 域内未达到平衡, 故吸附量随温度升高而增大。这意味着吸附需要活化能, 所以也有人将此吸附称为活化吸附(activated adsorption)。但当温度升至 B 点后, 这时被活化的 H_2 分子迅速增加, 化学吸附可以达到平衡, 吸附量再次随温度的升高而降低。因

此可以说，同一个吸附系统，在低温下是物理吸附，在高温下则为化学吸附。化学吸附在催化作用中具有重要意义。关于分子的吸附状态，目前通过光谱数据可以提供许多信息。在紫外线、可见光及红外线光谱区，若出现新的特征吸收峰，就标志着存在化学吸附。物理吸附只能使吸附分子的特征吸收峰发生某些位移，或使原吸收峰的强度有所改变。

物理吸附与化学吸附的性质还可通过势能曲线来说明。图 4-32 为 H_2 在 Ni 上吸附过程的势能与距离的关系曲线示意图。由量子力学可分别算出 H_2 在 Ni 发生物理吸附过程的势能曲线 P ，而曲线 C

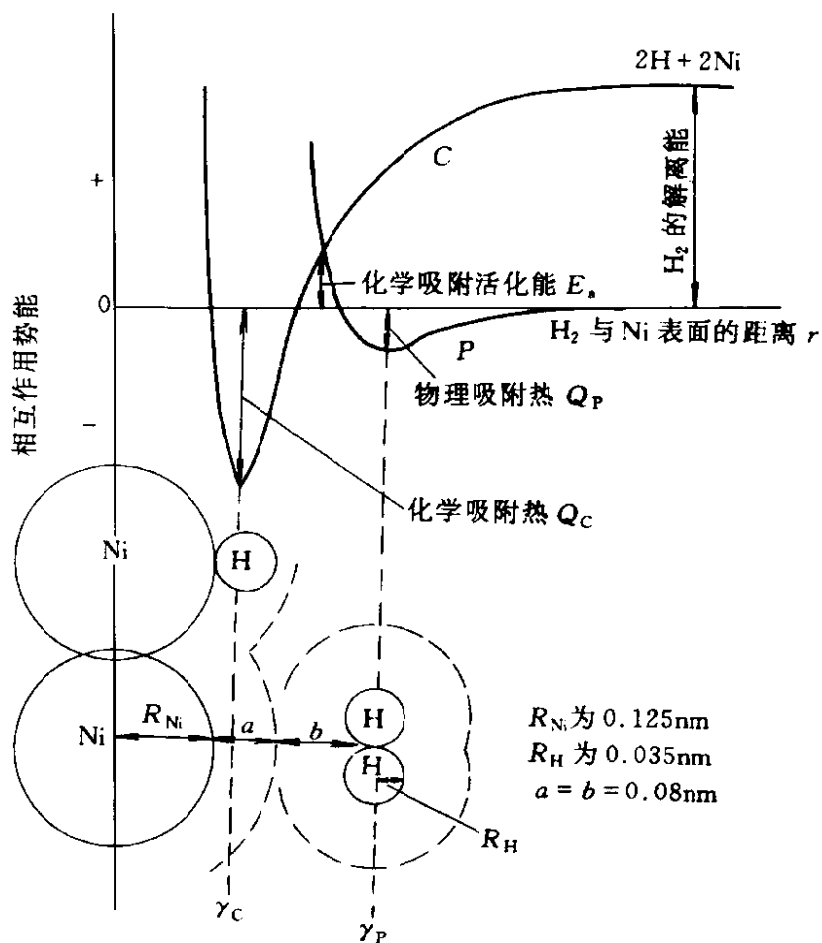


图 4-32 H_2 分子在 Ni 上的吸附势能曲线
 $[r_C = r_{Ni} + r_H = 0.125 + 0.035 = 0.16(\text{nm})$
 $r_P = 0.125 + 0.08 + 0.08 + 0.035 = 0.32(\text{nm})$,
 0.08nm 为 Ni 与 H 的范氏半径]

为化学吸附过程的势能曲线。当 H_2 远离 Ni 表面时，势能为零；当 H_2 逐渐接近 Ni 表面时，van der Waals 引力起主要作用，势能逐渐降低；吸附平衡时，势能最低，形成了相对稳定的物理吸附态。但分子进一步接近时，由于电子云重叠引起相斥作用而使势能迅速上升。曲线最低点的深度相当于物理吸附热 Q_p ，而相应的距离 r_p 相当于表面 Ni 原子和 H_2 分子的 van der Waals 半径之和(约 0.32nm)。代表化学吸附的曲线 C 中， H_2 为解离吸附， H_2 要解离为氢原子(2H)才被吸附，当一对氢原子接近表面时，由于吸引使势能逐渐降低，在曲线上出现的最低点相当于形成了稳定的化学吸附态。曲线最低点的深度相当于化学吸附热 Q_c ，相应的距离 r_c 为 Ni 和 H 原子的核间距(0.16nm)。

图 4-32 还说明，由于有物理吸附，分子将沿着能量很低的途径接近表面，然后在 P 和 C 两条曲线的交叉点上由物理吸附转变为化学吸附。这时系统吸收能量 E_a 成为过渡态。过渡态不稳定，系统的势能必迅速沿曲线 C 下降至最低点形成稳定的化学吸附态。 E_a 就是化学吸附的活化能。此点足以说明物理吸附对化学吸附有重要作用。若无物理吸附，则化学吸附的活化能就是吸附质分子(H_2)的解离能。显然，若某化学吸附的 E_a 很小，则吸附速率很快；若 E_a 不很小，则吸附速率较慢，若要有显著的化学吸附速度，温度必须超过某一定值(这暗示吸附需要活化能)。Taylor 将此吸附称为活化吸附。

2. 吸附热

在给定的温度和压力下，吸附都是自动进行的，所以吸附过程的表面自由焓变化 $\Delta G < 0$ 。而且气体分子被吸附在固体表面上时，气体分子由原来在三维空间中运动，转变为在二维空间上运动，混乱度降低，因而过程的熵变 $\Delta S < 0$ 。根据热力学公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，必然吸附热 $\Delta H < 0$ ，即等温吸附过程是放热过程。大多数实验结果也证实了气体在固体上的吸附是放热的(H_2 在 Cu、Ag、Au 和 Cd 上的吸附是吸热的，这与它们的化学吸附性质有关)。但在溶液吸附中，由于溶质吸附必然伴随溶剂的脱附，前者是熵减少的过程，后者是熵增加的过程，因此吸附过程的总熵变并不一定是负值，所以溶液吸附比

较复杂，有时吸附热 ΔH 有可能是正的，即是吸热过程^①。

吸附热的大小直接反映了吸附剂和吸附质分子之间的作用力性质。化学吸附的吸附热大说明吸附键强，反之，说明吸附键弱。这里介绍几种吸附热的定义。

吸附热可分为积分吸附热和微分吸附热。

积分吸附热是在吸附平衡时，已经被气体覆盖的那部分表面的平均吸附热。它反映了吸附过程中，一个比较长的时间内热量变化的平均结果。前面用以区分物理吸附和化学吸附的吸附热，就是积分吸附热。如果某吸附剂在恒温下吸附了 a mol 吸附质后，放出的总热量为 Q ，则积分吸附热 Q_i 为

$$Q_i = \left(\frac{Q}{a} \right)_{T, V^g} \quad (4-33)$$

式中下标 V^g 表示与吸附剂相接触的吸附质气体，在吸附过程中的体积不变。

微分吸附热 Q_d 是在吸附剂上再吸附少量气体 da mol 所放出的热量 dQ ，它反映了吸附过程中某一瞬间的热量变化。由于固体表面的不均匀性，吸附热随表面覆盖度 θ 的不同而改变，因此在吸附过程中，任一瞬间的 Q_d 并不相同。据此， Q_d 的定义为

$$Q_d = \left(\frac{\partial Q}{\partial a} \right)_{T, V^g} = \left(\frac{\partial Q}{\partial \theta} \right)_{T, V^g} \quad (4-34)$$

所以积分吸附热实际上是各种不同覆盖度下微分吸附热的平均值。

3. 吸附热测定的方法

测定吸附热有两种方法，一种是用量热计直接测定吸附热，另一种是间接计算法。这里主要介绍两种间接计算法。

(1) 根据吸附等量线计算 在保持吸附量不变的情况下，测定平衡压力和温度的关系，也就是根据所谓“吸附等量线”按 Clausius-Clapeyron 方程计算得到吸附热：

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_a = \frac{Q_a}{RT^2}$$

① 顾惕人，胶体与界面化学，安徽大学学报专辑，1987

$$\text{或} \quad \ln p_2 - \ln p_1 = Q_a (T_2 - T_1) / RT_1 T_2 \quad (4-35)$$

由式(4-35)可方便地算得某吸附量下的吸附热。此处 Q_a 称为等量吸附热，它实际上是一种微分吸附热。用 Clausius - Clapeyron 方程计算 Q_a 的前提是把物理吸附过程视为气体分子在固体表面上的液化。如果过程为可逆，则吸附热相当于液化热。因此平衡温度和压力与相变热的关系应符合 Clausius - Clapeyron 方程。

(2) 气相色谱法^① 这是近年提出来的一种方法。它是以吸附剂为填充物的气相色谱法，也是一种多次吸附、脱附或溶解分配的过程。据 Van't Hoff 等压方程

$$\ln K_p = - \frac{\Delta H}{RT} + \ln C \quad (4-36a)$$

式中， K_p 吸附平衡常数； C 为积分常数； T 为柱温； ΔH 为吸附热。

设吸附质为 A；在某吸附剂上吸附平衡时 A 在气相中的浓度为 c_A^g ；A 在吸附剂上的浓度为 c_A^s (图 4-33)，于是吸附平衡常数 K_p 为

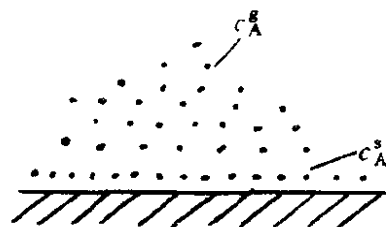


图 4-33 气体吸附

$$K_p = c_A^s / c_A^g \quad (4-36b)$$

因为 c_A^s 与色谱保留体积 V_R 成正比(即 $c_A^s \propto V_R$)，所以

$$\frac{c_A^s}{c_A^g} = K V_R = K_p \quad (4-36c)$$

将式(4-36c)代入式(4-36a)得

$$\ln K V_R = - \frac{\Delta H}{RT} + \ln C$$

或

$$\ln V_R = \frac{-\Delta H}{RT} + \ln C' \quad (4-36d)$$

因为

$$V_R = t'_R \cdot \bar{F} \quad (4-36e)$$

① 周日新，孟中岳。江苏化工，1981 (4)

式中, t'_R 为校正过的保留时间(已减去死时间); \bar{F} 为平均流速。将式(4-36c)代入式(4-36d)得

$$\ln V_R = \ln(t'_R \cdot \bar{F}) = -\frac{\Delta H}{RT} + \ln C'$$

或
$$\ln t'_R = -\frac{\Delta H}{RT} + \ln C'' \quad (4-36f)$$

可见, $\ln t'_R - \frac{1}{T}$ 具有直线关系, 由直线斜率便可求得吸附热 ΔH 。

色谱法所测吸附热与量热法基本一致, 对于相同物体, 两者相差约 2%, 色谱法的优点在于可以在近于反应温度下测定吸附热。

三、吸附曲线

吸附曲线主要反映固体吸附气体时, 吸附量和温度、压力的关系。实验证明, 对一定的吸附体系来说, 吸附量 Γ 和温度及气体压力有关, 即 $\Gamma = f(T, p)$ 。在一定温度下, 改变气体压力并测定相应压力下的平衡吸附量, 作 $\Gamma - p$ 曲线, 此曲线称为吸附等温线(adsorption isotherm, 图 4-34)。作出不同温度下的吸附等温线, 并固定某一压力, 作 $\Gamma - T$ 曲线, 此曲线称为吸附等压线(adsorption isobar, 图 4-35)。在图 4-34 中固定某一吸附量作 $p - T$ 曲线, 此曲线称为吸附等量线(adsorption isochore, 图 4-36)。可见这 3 种吸附曲线是相互联系的, 其中任何一种曲线都可以用来描述吸附作用的规律, 实际工作中使用最多的是吸附等温线。

前已述及, 吸附等温线描述一定温度下吸附量和压力的关系, 对

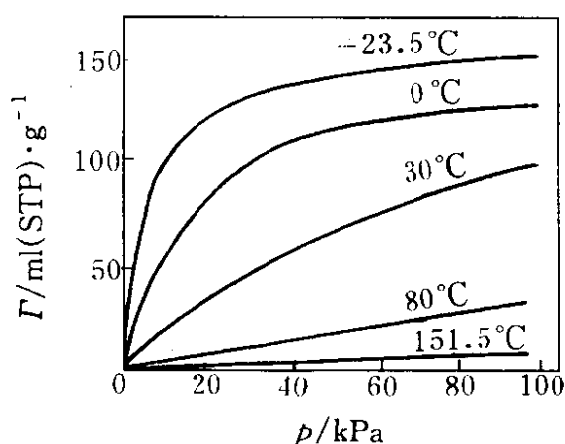


图 4-34 氨在炭上的吸附等温线

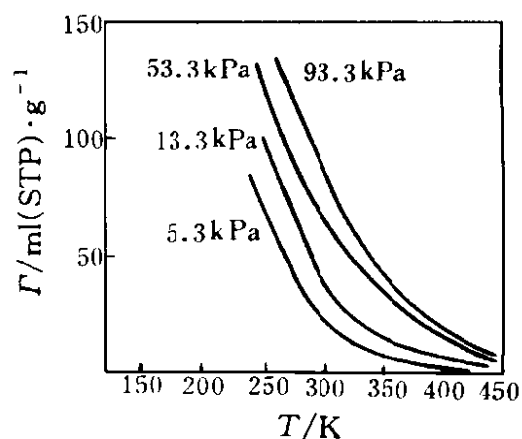


图 4-35 氨在炭上的吸附等压线

溶液吸附来说是描述吸附量和溶液吸附平衡浓度的关系。在许多情况下，吸附等温线都有如图 4-33 中 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近的那样的形状。但实验证明，不同吸附体系的吸附等温线形状很不一样，Brunauer 把它们分为 5 类(图 4-37)，图中 p_0 表示在吸附温度下，吸附质的饱和蒸气压。这 5 种吸附等温线反映了 5 种不同吸附剂的表面性质、孔分布性质以及吸附质与吸附剂相互作用的性质。

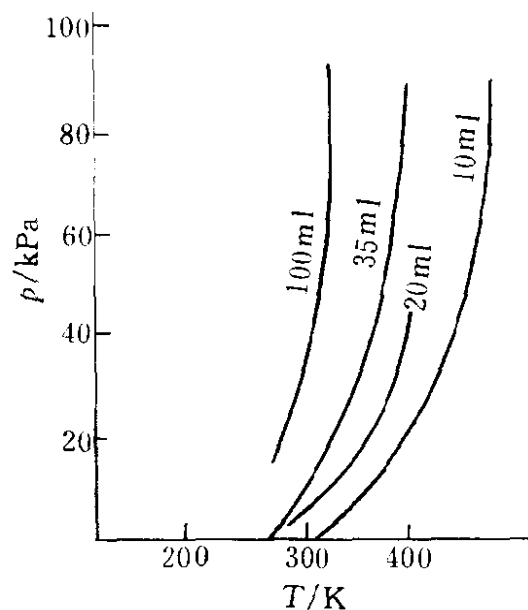


图 4-36 氨在炭上的吸附等量线

第 I 类吸附等温线 Langmuir 称之为单分子吸附类型，也称为 Langmuir 型。室温下氨、氯乙烷等在炭上的吸附及低温下氮在细孔硅胶上的吸附常表现为第 I 型。化学吸附通常也是这种等温线。从吸附剂的孔径大小来看，当孔半径在 $1.0\sim 1.5\text{ nm}$ 以下时常表现为第 I 型。此种等温线在远低于 p_0 时，固体表面就吸满了单分子层（严格

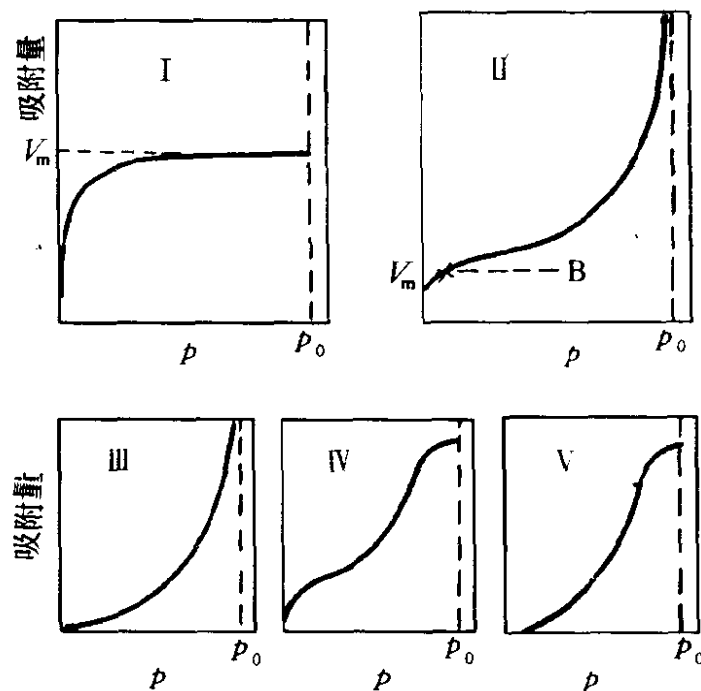


图 4-37 Brunauer 的 5 种类型吸附等温线

说是微孔中填满了吸附质分子), 此时的吸附量可称为饱和吸附量 V_m 。

第Ⅱ类吸附等温线形状如反“S”, 所以称为反S型等温线, 但更经常说成是S型等温线。这种等温线是常见的物理吸附等温线, 它的特点是在低压下首先形成单分子层吸附(相当于B点, 此时的吸附量为 V_m), 随着压力的增加逐渐产生多分子层吸附, 当压力相当高时, 吸附量又急剧上升, 这表明被吸附的气体已开始凝结为液相。这种吸附剂的孔半径相当大(孔很大时可近似看作无孔), 通常都在10 nm以上。 -78°C 下 CO_2 在硅胶上及室温下水蒸气在特粗孔硅胶上的吸附常表现为第Ⅱ型等温线。

第Ⅲ型等温线比较少见。在低压下等温线是凹的, 说明吸附质和吸附剂之间的相互作用很弱。但压力稍增加, 吸附量即强烈增大。当压力接近于 p_0 时便和Ⅱ型曲线相似, 曲线成为与纵轴平行的渐近线, 这表明吸附剂的表面上由多层吸附逐渐转变为吸附质的凝聚。低温下溴在硅胶上的吸附属于此种情况。

第Ⅳ型等温线在低压下是凸的, 表明吸附质和吸附剂有相当强的亲和力, 并且也易于确定像在Ⅱ型等温线B点的位置(相当于盖满单分子层时的饱和吸附量 V_m)。随着压力的增加, 又由多层吸附逐渐产生毛细管凝结, 所以吸附量强烈增大。最后由于毛细孔中均装满吸附质液体, 故吸附量不再增加, 等温线又平缓起来。室温下苯蒸气在氧化铁凝胶或硅胶上的吸附均属于这种情况。

第Ⅴ型等温线低压下也是凹的(和第Ⅲ型低压时相似)。随着压力的增大也产生多分子层和毛细管凝结, 此种情况和Ⅳ型曲线的高压部分相似。 100°C 水蒸气在活性炭上的吸附等温线为第Ⅴ型。

总之, 通过吸附等温线的测定, 大致可以了解吸附剂和吸附质之间的相互作用以及有关吸附剂表面性质的信息。当然在实际工作中, 有时遇到等温线形状并不那么典型, 这就要具体情况具体分析了^①。

① 水蒸气和苯蒸气在不同孔径和表面性质的硅胶上的吸附等温线基本上概括了上述5种类型 [详见: 沈钟. 化学学报, 1963 (2); 高等学校化学学报, 1989 (5)]。

四、吸附量测定的实验方法

测定吸附量的方法很多，有静态法和动态法两类。

1. 石英弹簧秤法(BET 质量法)

这个方法的原理是，根据挂在石英弹簧下的样品盘在吸附前后因质量变化而引起的弹簧伸长(通过测高仪测量)来计算吸附量。仪器装置示于图 4-38 中。试验时先校正弹簧，确定其载重和伸长的关系。然后抽空并同时加热样品以脱附原来吸附的杂质气体(此时活塞 a、b 均启开，但吸附质贮器外套以干冰冷阱)。然后关闭 a、b 移去冷阱，待吸附质熔化后缓慢开 b，使通入一定量的蒸气(产生吸附)，并在此压力下达到吸附平衡。吸附量由弹簧伸长算出。在一定温度下，改变压力可以获得一系列吸附量数据，因而可以作出吸附等温线。

BET 质量法须采用 $1.3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 的高真空进行脱气，设备比较复杂，吸附平衡时间也长，尽管这是一种标准方法，但目前使用的并不太多。

2. 流动法^①

流动法也是一种质量法。它的基本原理是：令一股饱和了某种吸附质(例如苯)蒸气的氮气流直接通过吸附管(室温下吸附剂不吸附 N_2)，当样品质量不再增加时即达吸附平衡。此系吸附质蒸气的相对压力(p/p_0)为 1 时的吸附量〔式(4-38)中 p_0 为试验温度下吸附质的饱和蒸气压〕。若欲测定不同 p/p_0 下吸附质的吸附量，则可用另一股纯氮气流来稀释此饱和蒸气(见图 4-39)。吸附质蒸气的相对压力 p/p_0 和两股氮气的流速(ml/min)有如下关系

$$p/p_0 = \frac{V_1}{V_1 + V_2(1 - p_0/p_A)} \quad (4-37)$$

式中， p_A 为大气压； V_1 是通过吸附质液体中 N_2 的流速； V_2 是用于稀释吸附质蒸气的 N_2 流速。显然，调节 V_1 、 V_2 ，并进行吸附试

① 沈钟. 化学通报, 1960 (5)

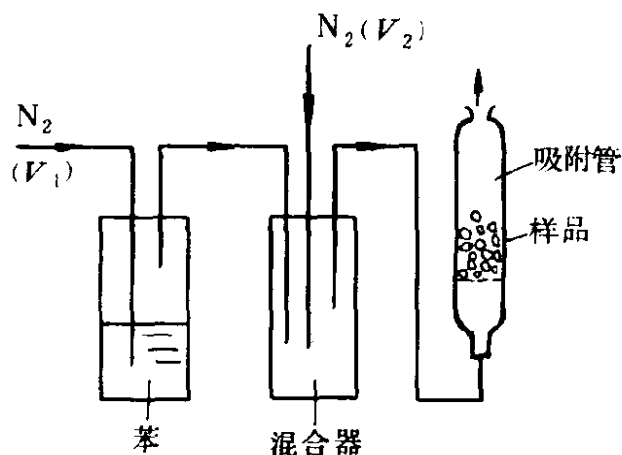
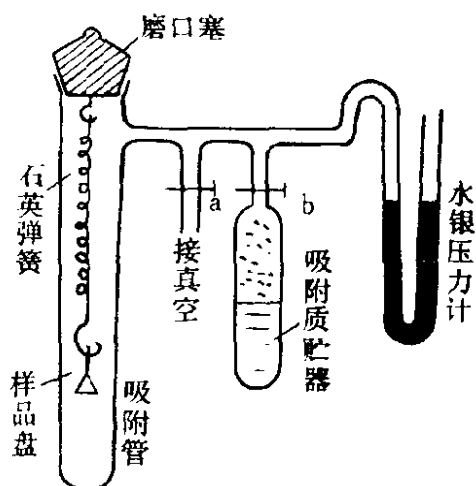


图 4-38 BET 质量法吸附有机蒸气 图 4-39 流动法测吸附量示意图

验，便可获得不同的 p/p_0 及各 p/p_0 下的吸附量，从而得到吸附等温线。此法设备简单，吸附平衡也较快，在实验室中被广泛应用。目前许多单位将此法和色谱结合起来，已成为一种快速测定吸附量的方法。

3. 连续流动色谱法(或称低温氮吸附色谱法)

连续流动色谱法测定吸附量的流程示于图 4-40 中。此法的基本原理是，在低温(液氮温度,约 -195°C)下进行 N_2 吸附，并用色谱法确定吸附量。采用这样低的温度是确保完全的物理吸附，因而吸附速度很快(即很快达到吸附平衡)。由于吸附平衡和吸附量均由色谱和记录仪示出，保证了整个测定过程是快速的。

本实验中以 N_2 作吸附质，以惰性气体 He (有时也可用 H_2) 作载气。当这两种气体以一定的流速混合后在室温下通过样品管时，两者皆不被吸附；当样品管外套上液氮杯后，样品立即自混合气体中吸附 N_2 (不吸附 He)，并很快达到平衡。混合气中 N_2 浓度的减少由热导池鉴定器反映出来，并在记录纸上出现一个吸附峰(图 4-41)。当液氮杯移去后(样品管处于室温下)，原来被吸附的 N_2 又从样品上脱附出来，这时混合气中 N_2 浓度升高，记录纸上又出现一个与吸附峰方向相反的脱附峰。最后将一股已知体积的纯 N_2 (通过“定体积管”)注入混合气体中，这时便得到一个“标准峰”。根据标准峰和脱附峰的

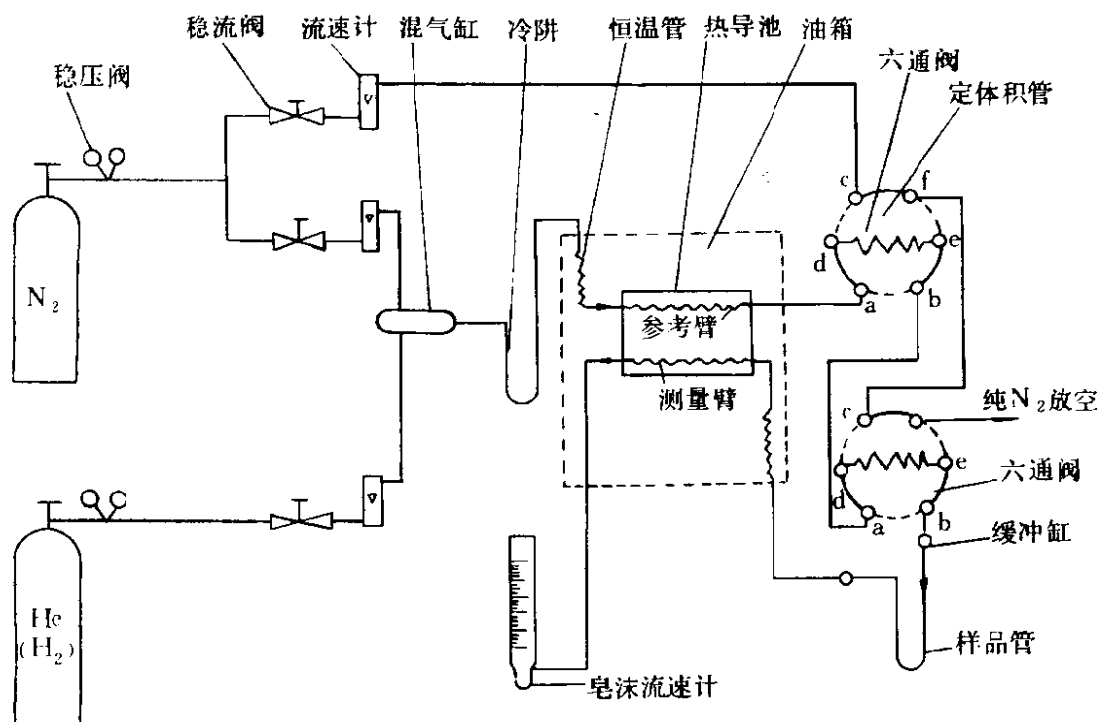


图 4-40 连续流动色谱法测定吸附量的流程图

进行吸附、脱附时 { 混合气走向: a→b→样品管
 纯 N₂ 气走向: c→d→定体积管→e→f→放空

打标准峰时, 转动六通阀后 { 混合气走向: a→d→定体积管→e→b→样品管
 纯 N₂ 走向: c→f→放空

面积大小以及与其标准峰相对应的纯 N₂ 的体积, 按比例法即可算出样品的吸附量 ml(STP)/g。这里采用脱附峰计算是因为脱附峰比较对称, 而吸附峰往往拖尾严重, 当然这两种峰的面积应该是相等的。如固定 He 流速, 逐渐改变 N₂ 流速, 便可配成各种浓度的混合气体, 因而可以测定不同相对压力下的吸附量, 并作出吸附等温线。

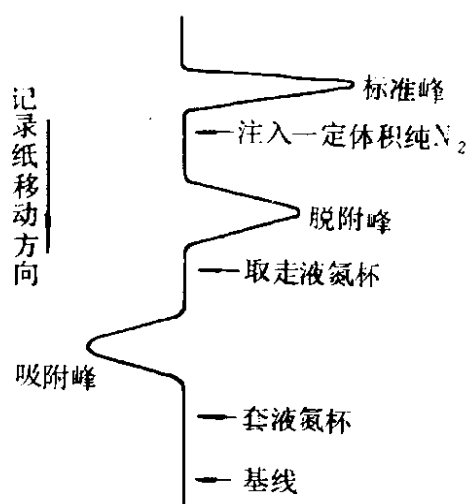


图 4-41 记录纸上 N₂ 的吸附、脱附峰

流动色谱法是一种简便快速而又有一定准确度的测试方法，目前在国内外被广泛应用。

4. “干燥器”法

这是一种古老的但在国内外一直被沿用的测定吸附量的方法。这种方法主要用来测定样品对水蒸气的吸附量。它的基本做法是，取一系列真空干燥器(约8~10个)，分别放置不同种类的饱和盐溶液。因为在一定温度下，不同盐的溶解度不同，故“干燥器”内的水蒸气压力 p 不同，因此其与同温下纯水的饱和蒸汽压力 p_0 的比值(p/p_0)不同。所以将样品(置称量瓶中)放在“干燥器”内吸附达到平衡(称重)，便可测出不同相对水蒸气压力下的吸附量，从而可作出吸附等温线。表4-7列出了不同温度下若干种饱和盐溶液的 p/p_0 值。

多孔性物质用“干燥器”法测定水蒸气吸附的吸附平衡时间比较长，抽空吸附可以缩短平衡时间。这种方法的最大优点是设备简单，在一次实验中可以同时测定许多种样品，只要保持温度恒定，水蒸气压力就不会改变。

表 4-7 不同饱和盐溶液的相对水蒸气压力

饱和盐溶液	p/p_0			饱和盐溶液	p/p_0		
	20℃	25℃	30℃		20℃	25℃	30℃
LiCl·H ₂ O	—	0.11	—	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	—	0.53	—
CaBr ₂ ·6H ₂ O	0.19	0.17	0.15	NH ₄ NO ₃	0.63	0.60	0.57
CaCl ₂ ·6H ₂ O	0.32	0.29	0.26	NaCl	0.75	0.75	0.75
MgCl ₂ ·6H ₂ O	—	0.33	—	KCl	0.86	0.85	0.85
K ₂ CO ₃ ·2H ₂ O	0.44	0.45	—	KNO ₃	0.95	0.94	0.94

第五节 吸附等温方程式

前已述及，从吸附等温线的类型可以获得关于吸附剂的表面性质、孔径以及吸附剂与吸附质相互作用的知识。反过来，人们又总想用某些方程式对实验测得的各种类型的吸附等温线加以描述，或提出某些吸附模型来说明所得的实验结果，以便从理论上加深认识，从而产生了一些吸附理论并总结、推导出若干种吸附等温方程式。

一、Freundlich 吸附等温式

Freundlich 通过大量实验数据，总结出(4-38)经验方程式，称为 Freundlich 吸附方程式。

$$V = Kp^{1/n} \quad (n > 1) \quad (4-38)$$

式中， V 为吸附体积； K 为常数，与温度、吸附剂种类、采用的计量单位有关； n 为常数，和吸附体系的性质有关，通常 $n > 1$ ， n 决定了等温线的形状。如果要验证吸附数据是否符合 Freundlich 公式，应将式(4-38)改为直线式(两边取对数)

$$\lg V = \lg K + \frac{1}{n} \lg p \quad (4-39)$$

并以 $\lg V$ 对 $\lg p$ 作图，察看是否为一条直线。由直线的截距可以求得 K ，由斜率可以求得 n 。实验证明，在压力不太高时(例如吸附平衡压力不超过约 13.33 kPa)，CO 在活性炭上的吸附按 Freundlich 直线式作图是很好的直线。图 4-42 为 NH_3 在木炭上的吸附结果。由图 4-42 可见，在中压部分 $\lg V$ 和 $\lg p$ 同样有很好的直线关系，但在低压和高压部分则不能得到很好的直线。另外图 4-42 还表明，温度升高，吸附量减小，即低温时的 K 值相对地比高温时大，而 $\frac{1}{n}$ 值则相反。此式的特点是没有饱和吸附值。它广泛应用于物理吸附和化学

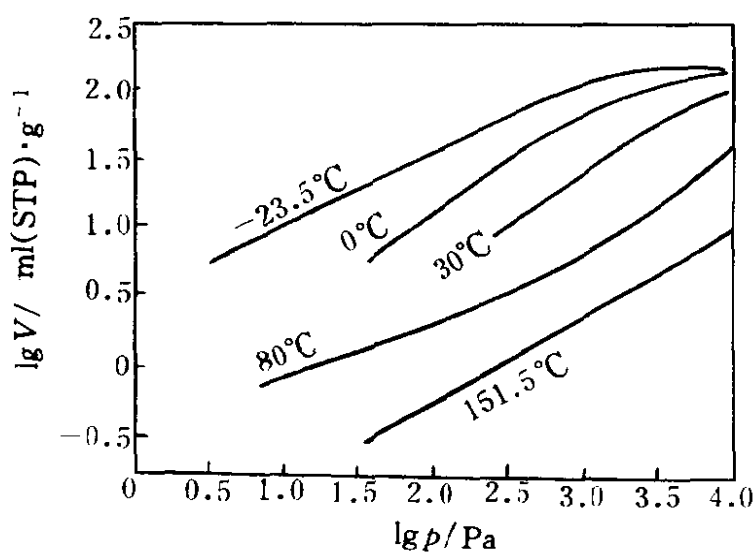


图 4-42 NH_3 在木炭上的吸附

吸附，也可用于溶液吸附。

Freundlich 公式原为经验式。但现今从固体的表面是不均匀的观点出发，并假定吸附热随覆盖度增加而指数下降，则可导出式(4-38)，这表明 Freundlich 公式有一定的理论依据。

二、Langmuir 吸附等温式——单分子层吸附理论

1. Langmuir 公式的推导及其意义

关于气体在固体上的吸附，早在 1916 年 Langmuir 就首先提出单分子层吸附模型，并从动力学观点推导了单分子层吸附方程式。他认为当气体分子碰撞固体表面时，有的是弹性碰撞，有的是非弹性碰撞。若是弹性碰撞，则气体分子跃回气相，且与固体表面无能量交换。若为非弹性碰撞，则气体分子就“逗留”在固体表面上，经过一段时间又可能跃回气相。气体分子在固体表面上的这种“逗留”就是吸附现象。根据单分子层吸附模型，在推导吸附方程时作了如下假设。

(1) 气体分子碰在已被固体表面吸附的气体分子上是弹性碰撞，只有碰在空白的固体表面上时才被吸附，即吸附是单分子层的。

(2) 被吸附的气体分子从固体表面跃回气相的或然率不受周围气体分子的影响，即不考虑气体分子间的相互作用力。

(3) 固体吸附剂表面是均匀的，即表面上各吸附位置(site)的能量相同。

设表面上有 S 个吸附位置，当有 S_1 个位置被吸附质分子占据时，则空白位置数为 $S_0 = S - S_1$ 。令 $\theta = S_1/S$ 并称其为覆盖度(degree of coverage)。若所有吸附位置上都被吸满分子，则 $\theta = 1$ 。所以 $(1 - \theta)$ 代表空白表面的分数。当吸附平衡时，吸附速度和脱附速度相等。若以 μ 代表单位时间内碰撞在单位表面上的分子数， a 代表碰撞分子中被吸附的分数，因为单位表面上只有 $(1 - \theta)$ 部分是空白的，所以据假设(1)，吸附速度为 $a\mu(1 - \theta)$ 。据假设(2)和(3)，单位时间、单位面积上脱附的分子数只与 θ 成正比，所以脱附速度为 $\gamma \cdot \theta$ (γ 为比例常数)。因此

$$a\mu(1 - \theta) = \gamma\theta$$

或

$$\theta = \frac{\frac{a}{\gamma}\mu}{1 + \frac{a}{\gamma}\mu} \quad (4-40)$$

从分子运动论导得 $\mu = p/(2\pi mKT)^{1/2}$ 。式中, p 是气体压力; m 是气体分子的质量; K 是 Boltzmann 常数; T 是绝对温度。将 μ 代入式(4-40)得

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (4-41)$$

式(4-41)就是著名的 Langmuir 吸附等温式。式中

$$b = \frac{a}{\gamma} \cdot \frac{1}{(2\pi mKT)^{1/2}} \quad (4-42)$$

若以 V_m 表示每克吸附剂表面盖满单分子层($\theta = 1$)时的吸附量(也叫饱和吸附量); V 表示在吸附平衡压力为 p 时的吸附量(均以标准状态下的体积表示), 则

$$\theta = \frac{V}{V_m} \quad (4-43)$$

于是 Langmuir 公式也可以写成

$$V = \frac{V_m bp}{1 + bp} \quad (4-44)$$

常数 b 称为吸附系数。如果一个分子被吸附时放热 q , 则被吸附分子中具有 q 以上的能量的分子就能离开表面跃回气相。按 Boltzmann 定理, 跃回气相的分子数与 $\exp(-q/KT)$ 成正比, 所以

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \exp(-q/KT) \quad (4-45)$$

代入 b 的定义式(4-42)得

$$b = \frac{a \cdot \exp(q/KT)}{\gamma_0 \cdot (2\pi mKT)^{1/2}} \quad (4-46)$$

由此可见, b 主要是温度和吸附热的函数。 q 增大, b 也增大。但 T 升高, b 减小。所以温度升高, 吸附量减小, 但这个结论仅适用于放热的吸附过程, 否则与此相反。

从式(4-44)及 Langmuir 吸附等温线(图 4-36 曲线 I)可见:

(1) 当压力足够低时, $bp \leq 1$, 则 $V \approx V_m bp$ 。这时 V 与 p 成直线关系, 即图 4-36 曲线 I 中的低压部分。

(2) 当压力足够大时, $bp \gg 1$, 则 $V \approx V_m$ 。这时 V 与 p 无关, 吸附已经达到单分子层饱和, 即图中压力较高部分。

(3) 当压力适中时, V 与 p 是曲线关系, 即图中的弯曲分部, 式(4-44)保持原来的形式。

2. Langmuir 吸附等温式的应用

Langmuir 公式也可以写成下列形式

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{1}{V_m} p \quad (4-47)$$

或
$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m b} \cdot \frac{1}{p} \quad (4-48)$$

显然, 若按式(4-47)以 $(\frac{p}{V})$ 对 p 作图, 应得直线。由直线的斜率和截距可以求得 V_m 和 b 。某组吸附数据是否符合 Langmuir 公式, 就要看按式(4-47)作图时是否有好的直线关系。若该吸附数据符合 Langmuir 公式并求得 V_m 后, 则可进一步按式(4-49)计算吸附剂的比表面积 $S_{比}$ 。

$$S_{比} = \frac{V_m}{22400} \cdot N_A \cdot \sigma_0 \quad (4-49)$$

式中, N_A 为 Avogadro 常数; σ_0 为吸附质分子的截面积。关于比表面积的测定问题, 以后要详细讨论。这里有几点应予注意。

(1) 上面已经分析, 在低压下 V 与 p 应有直线关系, 但实际上有时并非直线, 曲线常有点凸起, 这是由于固体表面上实际是不均匀的, 不符合假设(3)。在不均匀的表面, 吸附作用首先发生于具有最高 q 值的部位上, 即吸附热随覆盖度增加而降低, 这意味着 b 并不是常数。

(2) 一般单分子层吸附具有 Langmuir 型等温线。但微孔吸附剂 [孔半径在(1~1.5) nm 以下] 若孔太小, 则在孔中已经装满吸附质分子后, V 将不再随 p 而增大, 故同样呈现饱和吸附, 并得 Langmuir

等温线，即第 I 型曲线^①。例如某微孔吸附剂的比表面积为 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ ，在低温下吸附 N_2 所测得的饱和吸附值为 0.30 ml/g ，已知 N_2 的单层吸附厚度为 0.354 nm ，据此其计算的 V_m 值应为 0.177 ml/g 。此值远小于测定值，说明此时决非单分子层吸附。因此具有 I 型曲线者，并非均为单分子层吸附。

(3) 多数的物理吸附是多分子层的，所以在压力比较大时，往往不遵循 Langmuir 公式。但绝大多数的化学吸附是单分子层的，如果覆盖度较小、吸附热变化不大时实验结果能较好地与 Langmuir 公式相符。

3. 混合吸附

若气相中含有 A、B 两种气体，且均能被吸附，或被吸附的 A 分子在表面上发生反应后生成的产物 B 也能被吸附，这些都可以认为是混合吸附。在混合吸附中，在同一个表面上的吸附，各占一个吸附中心，此时

$$\text{A 分子的吸附速度 } V_1 = K_1 p_A (1 - \theta_A - \theta_B)$$

$$\text{A 分子的脱附速度 } V_2 = K_2 \theta_A$$

$$\text{吸附平衡时, } V_1 = V_2, \therefore K_1 p_A (1 - \theta_A - \theta_B) = K_2 \theta_A$$

$$\text{即 } \frac{K_1}{K_2} = \frac{\theta_A}{p_A (1 - \theta_A - \theta_B)}$$

$$\text{令 } \frac{K_1}{K_2} = b_A, \text{ 则 } \frac{\theta_A}{1 - \theta_A - \theta_B} = b_A p_A \quad (\text{甲})$$

$$\text{同样, B 分子的吸附速度 } V'_1 = K'_1 p_B (1 - \theta_A - \theta_B)$$

$$\text{B 分子的脱附速度 } V'_2 = K'_2 \theta_B$$

$$\text{吸附平衡时, } V'_1 = V'_2, \text{ 故 } \frac{K'_1}{K'_2} = \frac{\theta_B}{p_B (1 - \theta_A - \theta_B)}$$

$$\text{令 } \frac{K'_1}{K'_2} = b_B, \text{ 则 } \frac{\theta_B}{1 - \theta_A - \theta_B} = b_B p_B \quad (\text{乙})$$

解方程式(甲)和(乙)得

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (4-50)$$

① 严继民，张启元. 吸附与凝胶. 北京：科学出版社，1979. 91；143

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (4-50a)$$

显然，若有多种分子均能同时被吸附，则其中第 i 种气体的 Langmuir 吸附等温式为

$$\theta_i = \frac{b_i p_i}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2 + \cdots + b_i p_i} = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_1^i b_i p_i} \quad (4-51)$$

4. 解离吸附

若一个粒子被吸附时解离成两个粒子，并各占一个吸附中心，则吸附速度 $V_1 = K_1 p (1 - \theta)^2$

脱附速度 $V_2 = K_2 \theta^2$

吸附平衡时， $V_1 = V_2$ ，则

$$\theta = \frac{b^{1/2} p^{1/2}}{1 + b^{1/2} p^{1/2}} \quad (4-52)$$

在低压下，式(4-52)可简化为 $\theta = b^{1/2} \cdot p^{1/2}$ ，即覆盖度 θ 与 \sqrt{p} 成正比，这一点可以用作判断是否发生解离吸附的标准。

三、BET 吸附等温式——多分子层吸附理论

从实验测得的许多吸附等温线看，大多数固体对气体的吸附并不是单分子层的，尤其物理吸附基本上都是多分子层的吸附。1938年 Brunauer、Emmett 和 Teller 三人在 Langmuir 单分子层吸附理论的基础上，提出多分子层吸附理论，简称 BET 吸附理论。

1. BET 吸附等温方程式的推导

在物理吸附中，不仅吸附剂与吸附质之间有范德华引力，而且吸附质分子间也有范德华引力，因此气相中的分子若碰撞在已被吸附的分子上时，也有被吸附的可能，所以吸附层可以是多分子层的。这一点不同于 Langmuir 的假设。但 BET 也假设固体表面是均匀的。

根据上述假设，在吸附达到平衡时，固体表面可能有一部分是空白的，而另一部分可能吸附了一层、二层、……或 i 层分子，甚至 ∞ 层分子。以 S_0 、 S_1 、 S_2 、…… S_i 分别表示被 0、1、2、…… i 层分子所覆盖的面积。如果将表面摊成平面，以图 4-43 为例，则 $S_0 = 3$ 个

位置, $S_1=3$ 个位置, $S_2=2$ 个位置, $S_3=1$ 个位置, $S_4=0$ 个位置, $S_5=1$ 个位置。达到吸附平衡时各种分子层覆盖的面积保持一定。例如从空白面积 S_0 来看, 吸附到 S_0 上的速度要和从 S_1 层脱附的速度相等。在这种动平衡的情况下, 空白面积保持不变。

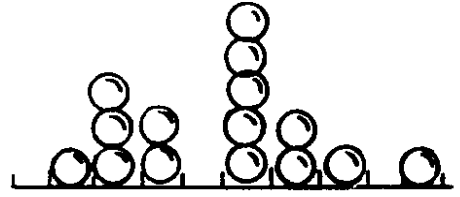


图 4-43 多分子层吸附示意图

在 S_0 上的吸附速度与气体的压力 p 以及面积 S_0 成正比, 而在 S_1 上的脱附速度与在 S_1 上具有第一层吸附热 θ_1 以上能量的分子数以及面积 S_1 成正比。即对第一层的情况来说

$$\text{吸附速度} \propto pS_0 \text{ 或 吸附速度} = a_1 pS_0$$

$$\text{脱附速度} \propto S_1 \exp(-Q_1/RT)$$

或 脱附速度 = $b_1 S_1 \exp(-Q_1/RT)$, 所以吸附平衡时

$$a_1 pS_0 = b_1 S_1 \exp(-Q_1/RT)$$

式中 a_1 、 b_1 为常数。上式表明, 在 S_0 上的吸附速度等于从 S_1 上的脱附速度。

同样, 在 S_1 上的吸附速度等于从 S_2 上的脱附速度

$$a_2 pS_1 = b_2 S_2 \exp(-Q_2/RT)$$

依此类推, 可逐一写出各层的吸附平衡式。第 i 层为

$$a_i pS_{i-1} = b_i S_i \exp(-Q_i/RT) \quad (4-53)$$

1 g 吸附剂的总面积 S 为

$$S = S_0 + S_1 + S_2 + \cdots + S_i + \cdots = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \quad (4-54a)$$

相应地, 吸附平衡时, 被吸附气体的总体积 V 为

$$V = V_0(1S_1 + 2S_2 + \cdots + iS_i + \cdots) = V_0 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} iS_i \quad (4-54b)$$

式中, V_0 是 1 cm^2 表面上覆盖一单分子层时所需气体的体积。将式 (4-54b) 除以式 (4-54a), 即得单位面积的吸附总量

$$\frac{V}{S} = V_0 \frac{\sum_{i=1}^{\infty} iS_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \quad (4-54c)$$

因为整个表面盖满单分子层时的吸附量为 V_m ，即 $V_m = SV_0$ ，结合式(4-54c)，则

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{V}{SV_0} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} iS_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \quad (4-54d)$$

应当注意，此处 V_m 的定义和 Langmuir 吸附式中的相同，但这里的覆盖度 θ 可以大于 1。基于只有第一层吸附质分子与固体表面接触，自第二层起吸附质只与自身分子接触，且因范德华引力的有效距离很小，故第二层以上的分子可以认为不受固体表面引力的影响或影响很小，因此又引进两个假设。

(1) $Q_2 = Q_3 = \dots = Q_i = Q_L$ ， Q_L 为吸附质的液化热。这就是说第二层以上的吸附热都等于吸附质的液化热。它们不同于第一层的吸附热 Q_1 。

(2) $b_2/a_2 = b_3/a_3 = \dots = b_i/a_i = g$ ， g 是常数。这就是认定第二层以上的脱附、吸附的性质和液态吸附质的蒸发、凝聚是一样的。换言之，就是将第二层以上的吸附质看作是液体。

$$\therefore a_1 p S_0 = b_1 S_1 \exp(-Q_1/RT)$$

$$\therefore S_1 = \frac{a_1 p S_0}{b_1 \exp(-Q_1/RT)}$$

$$\text{令 } y = \left(\frac{a_1}{b_1}\right) p \exp(Q_1/RT)$$

$$\text{于是 } S_1 = y S_0$$

$$\therefore a_2 p S_1 = b_2 S_2 \exp(-Q_2/RT)$$

$$\therefore S_2 = \frac{a_2 p S_1}{b_2 \exp(-Q_2/RT)}$$

$$\text{令 } x = \left(\frac{a_2}{b_2}\right) p \exp(Q_2/RT) = \left(\frac{p}{g}\right) \exp(Q_L/RT)$$

$$\text{于是 } S_2 = x S_1$$

$$\text{同样 } S_3 = x S_2 = x^2 S_1$$

.....

$$S_i = x^{i-1} S_1$$

∴ $S_1 = yS_0$, 代入上式得

$$S_i = yx^{i-1} \cdot S_0 = Cx^i \cdot S_0 \quad (4-54e)$$

$$\text{式中 } C \equiv \frac{y}{x} = \left(\frac{a_1}{b_1}\right) g \exp\left(\frac{Q_1 - Q_L}{RT}\right) \quad (4-54f)$$

据式(4-54a)

$$\begin{aligned} S &= \sum_{i=0}^{\infty} S_i = S_0 + S_1 + \cdots + S_i + \cdots \\ &= S_0 + \sum_{i=1}^{\infty} S_i = S_0 + \sum_{i=1}^{\infty} Cx^i \cdot S_0 \\ &= S_0(1 + C \sum_{i=1}^{\infty} x^i) \end{aligned} \quad (4-54g)$$

据(4-54b)式

$$V = V_0 \sum_{i=1}^{\infty} iS_i = V_0 \sum_{i=1}^{\infty} iCx^i S_0 = V_0 CS_0 \sum_{i=1}^{\infty} ix^i \quad (4-54h)$$

将式(4-54g)和式(4-54h)代入式(4-54d)

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot \sum_{i=1}^{\infty} ix^i}{1 + C \sum_{i=1}^{\infty} x^i} \quad (4-54i)$$

因为 $\sum_{i=1}^{\infty} x^i = x^1 + x^2 + \cdots = \frac{x}{1-x}$

$$\sum_{i=1}^{\infty} ix^i = x \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)^2}$$

将此二关系式代入式(4-54i)并简化

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad (4-55)$$

因为原假设在固体表面上的吸附层可无限多, 所以吸附量不受限制。只有当压力等于凝结液的饱和蒸即 $p = p_0$) 时, 才能使 $V \rightarrow \infty$ 。从式(4-55)可知, 只有 $x = 1$ $V \rightarrow \infty$ 。

因为 $x = \left(\frac{p}{g}\right) \exp(Q_L/RT)$, 所以, 上述关系代入 x 得

$$1 = \left(\frac{p_0}{g}\right) \exp(Q_L/RT)$$

或

$$p_0 = g \exp(-Q_L/RT)$$

这说明 x 就是相对压力(即 $x = p/p_0$)。将 x 代入式(4-55)得

$$V = \frac{V_m \cdot Cp}{(p_0 - p)[1 + (C - 1)p/p_0]} \quad (4-56)$$

式(4-56)就是著名的 BET 二常数公式。式中 V_m 为常数, 系表面盖满一个单分子层时的饱和吸附量[ml(STP)·g⁻¹]。C 亦为常数, 其物理意义是

$$C = \left(\frac{a_1 b_2}{a_2 b_1}\right) \exp\left(\frac{Q_1 - Q_L}{RT}\right)$$

从 a 、 b 的性质看, $a_1 b_2 \approx a_2 b_1$, 所以

$$C \approx \exp\left(\frac{Q_1 - Q_L}{RT}\right) \quad (4-57)$$

显然, 如能得到 C 值, 并从表中查得吸附质的液化热 Q_L , 就可以计算出第一层的吸附热 Q_1 。

为便于验证, BET 公式(4-56)还可以写成下列直线形式

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (4-58)$$

或

$$\frac{p/p_0}{V(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (4-59)$$

据实验数据用 $\frac{p/p_0}{V(1 - p/p_0)}$ 对 p/p_0 作图, 若得直线, 说明该吸附规律符合 BET 公式, 且通过直线的斜率和截距便可计算出常数 V_m 和 C 。

应当指出, 若吸附发生在多孔物质上, 吸附层数就要受到限制。设只有 n 层, 则式(4-54i)将改写成

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \sum_{i=1}^n i \cdot x^i}{1 + C \sum_{i=1}^n x^i} \quad (4-60)$$

因为
$$\sum_{i=1}^n x^i = \frac{x(1-x^n)}{1-x}$$

$$\sum_{i=1}^n ix^i = x \cdot \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^n x^i = x \cdot \frac{d}{dx} \left[\frac{x(1-x^n)}{1-x} \right]$$

所以
$$V = \frac{V_m C x}{(1-x)} \cdot \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (C-1)x - Cx^{n+1}} \quad (4-61)$$

式(4-61)中有3个常数(V_m 、 C 和 n)，因此称为BET三常数方程式。当 $n=1$ 时，式(4-61)可简化为Langmuir单分子吸附方程式

$$V = \frac{V_m C x}{(1 + Cx)} = V_m \frac{(C/p_0) p}{1 + (C/p_0) p} = V_m \frac{bp}{1 + bp}$$

当 $n=\infty$ 、 $x^\infty=0$ 时，式(4-61)又变成二常数方程式。

2. BET方程的性质和应用

BET理论归纳了I、II、III3种类型的等温吸附规律。当 $n=1$ 时，BET公式可用于单分子层吸附等温线。当 $n>1$ 时，根据不同的 C 值BET公式可用来说明第II或第III等温线。据式(4-57)， $C \approx \exp[(Q_1 - Q_L)/RT]$ ，若 $C>1$ ，则 $Q_1 > Q_L$ ，即吸附剂与吸附质分子之间的吸引力大于吸附质为液体时分子之间的引力，这时低压下曲线是凸的，于是等温线呈S型，即第II型。反之，若 $C \leq 1$ ，则 $Q_1 \leq Q_L$ ，即吸附质分子之间的吸引力大于吸附剂与吸附质分子之间的吸引力，这时低压下曲线是凹的，这就是第III型等温线。图4-44是用BET二常数式，当常数 C 值由小增大时，吸附层数($n = V/V_m$)随相对压力 x 变化的曲线。由图4-44可见， C 从50到0.1，吸附等温线由II型过渡到III型。对于II型等温线， C 越大，曲线越凸，等温线的转折点越明显。Brunauer等人将等温线的转折点 B (图4-37中的II型曲线)所对应的体积 V_B 视为单分子层饱和吸附量，此值与 V_m 的真值一般

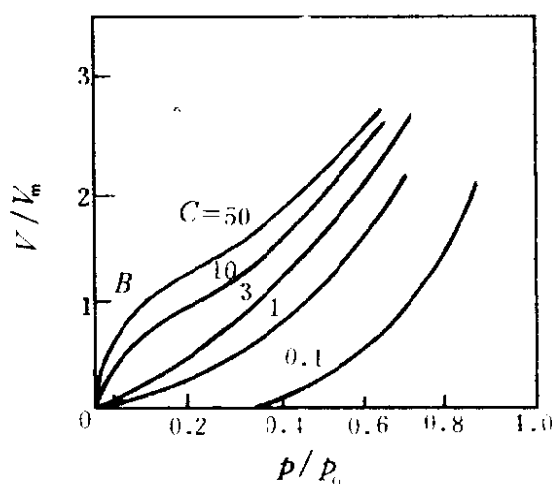


图4-44 不同 C 值的BET吸附等温线

误差在 10% 以内。对于吸附剂，求得 V_m 值可以计算该吸附剂的比表面积，这可以说是 BET 二常数方程式的一个重要用途。这个问题下章中将详细讨论。

关于吸附层数 n 对等温线形状的影响可作如下说明。例如在

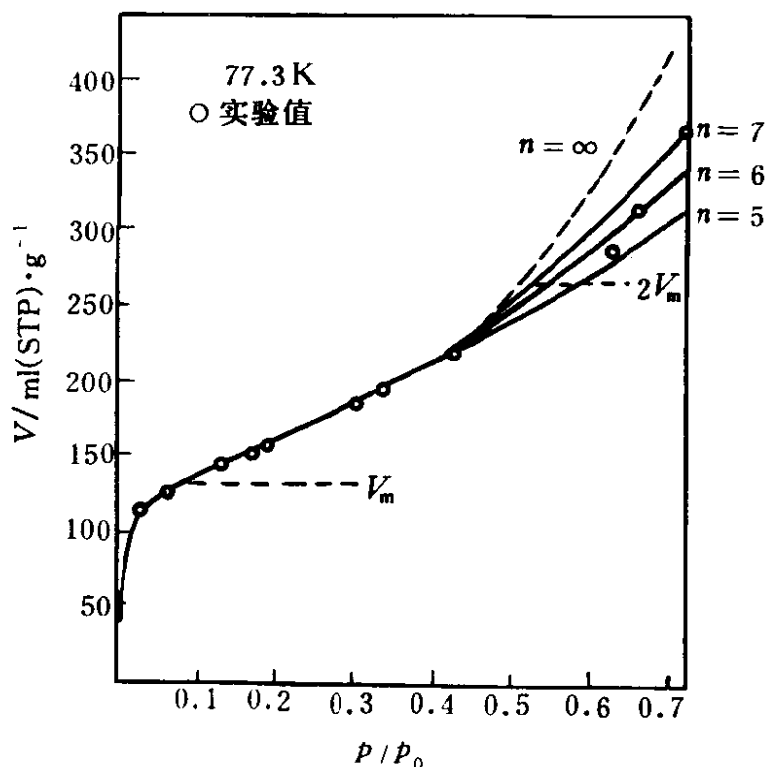


图 4-45 N_2 在铁催化剂上的吸附等温线

77.3K 下， N_2 在铁催化剂上吸附，实验测得 p/p_0 在 0.05~0.35 的吸附体积为 V ，将此数据代入 BET 二常数式以求得 V_m 和 C 值。然后再将这些数据代入三常数式(4-61)，当 $p/p_0 < 0.35$ 时， $n = 5, 6, 7, \infty$ 四条等温线都重叠在一起(见图 4-45)。当 $p/p_0 > 0.35$ 时，4 条线开始分离。当 $n = 5$ 、 p/p_0 为 0.58 时，曲线与实验值(图中圆圈)重合；当 $n = 6$ 、 p/p_0 为 0.66 时以及 $n = 7$ 、 p/p_0 为 0.72 时，实验值与计算曲线重合。这些结果说明了 BET 多分子层吸附理论的正确性。

第 IV 和 V 型等温线属于有毛细管凝聚作用的吸附，因此 BET 二常数或三常数公式均不能说明这两种类型等温线变化的规律。因为气

体在毛细管中凝聚时，最后的吸附层要被两个面所吸引，并且有两个面消失，这时不仅有液化热，而且有两倍于表面张力的能量释出。考虑到这个因素，又有人导出 BET 四常数公式，这个公式更为复杂，虽然实用意义不大，但它却可以半定量地说明第 IV 型和第 V 型等温线。

总之，BET 理论没有考虑到表面的不均匀性和分子之间的相互作用，而这两点正是近代吸附理论要解决的问题。

另外，在工业上人们遇到的吸附问题几乎总是混合气体的吸附。顾惕人^①曾推导了 BET 型混合气体吸附公式，并与其他作者所导出的公式进行了对比。

第六节 固体—气体界面吸附的影响因素

固—气界面吸附是最常见的一种吸附现象。研究固—气界面吸附规律及影响因素，无论在工业生产上还是科学研究中都具有十分重要的意义。总的说，固—气界面吸附的机理和影响因素要比溶液吸附简单，因此许多吸附理论首先出自固—气界面吸附。

影响固—气界面吸附的因素很多，当外界条件(如温度、压力)固定时，体系的性质，即吸附剂(包括催化剂)和吸附质分子的本性是根本因素。

一、温度

前已述及，气体吸附是放热过程，因此无论物理吸附还是化学吸附，温度升高时吸附量减少。当然在实际工作中要根据体系的性质和需要来确定具体的吸附温度，并不是温度越低越好。

在物理吸附中，要发生明显的吸附作用，一般说，温度要控制在气体的沸点附近。例如通常的吸附剂(如活性炭、硅胶、三氧化二铝等)要在 N_2 的沸点 $-195.8^\circ C$ 附近才吸附 N_2 ，要在 He 的沸点 $-268.6^\circ C$ 附近才吸附 He 气，而在室温下这些吸附剂都不吸附 N_2 、He 和空气，所以在色谱试验中也才能用 He 等气体作载气。在化学吸附中情况比

① 顾惕人，化工学报，1984 (1)

较复杂，例如 H_2 (沸点为 -252.5°C) 在室温下，不被上述吸附剂所吸附，但在 Ni 或 Pt 上则被化学吸附。温度不仅影响吸附量，还能影响吸附速率和类型。因为化学吸附实际上是表面化学反应，据此，温度升高，吸附速率增大。又如 H_2 在 $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 催化剂上的吸附，在 -78°C 为物理吸附，而在 100°C 则为化学吸附。

总之，温度对吸附的影响，无论对吸附工艺条件的控制还是吸附剂的再生都具有十分重要的意义，有兴趣的读者可参阅有关专著。

二、压力

无论物理吸附还是化学吸附，压力增加，吸附量皆增大。物理吸附类似于气体的液化，故吸附随压力的改变而可逆地变化，图 4-36 的 5 种类型的等温线反映了压力对吸附量的影响。通常在物理吸附中，当相对压力 p/p_0 超过 0.01 时才有较显著的吸附，当 p/p_0 大约在 0.1 左右，便可形成单层饱和吸附，压力较高时易形成多层吸附。实际上是一种表面化学反应的化学吸附只能是单分子层的，但它开始有显著吸附所需的压力较物理吸附低得多。化学吸附过程往往是不可逆的，即在一定压力下吸附达到平衡后，要使被吸附的分子脱附，单靠降低压力是不行的，必须同时升高温度。因此，吸附剂或催化剂表面纯化(脱气)时，必须在真空条件下同时加热来进行。无论物理吸附还是化学吸附，吸附速率均随压力的增加而增加。

三、吸附剂和吸附质性质

由于吸附剂(或催化剂)和吸附质品种繁多，因此吸附行为也十分复杂。这里只介绍影响吸附的一些基本规律。

(1) 极性吸附剂易于吸附极性吸附质。如硅胶、硅铝催化剂、 Al_2O_3 等极性吸附剂易于吸附极性的水、氨、乙醇等分子。

(2) 非极性吸附剂易于吸附非极性吸附质。如活性炭、炭黑是非极性吸附剂，故其对烃类和各种有机蒸气的吸附能力较大。炭黑的情况比较复杂，表面含氧量增加时，其对水蒸气的吸附量将增大。

(3) 无论是极性还是非极性吸附剂，一般吸附质分子的结构越复杂、沸点越高，被吸附的能力越强。这是因为分子结构越复杂，范德华引力越大；沸点越高，气体的凝结力越大，这些都有利于吸附。

(4) 酸性吸附剂易吸附碱性吸附质，反之亦然。例如石油化工中常见的硅铝催化剂、分子筛、酸性白土等均为酸性吸附剂或固体酸催化剂，故它们易于吸附碱性气体(如 NH_3 、水蒸气和芳烃蒸气等)。

其他像铂催化剂(如 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$)在使用过程中极易被 H_2S 或 AsH_3 所中毒，这也是因为这些气体分子中的 As 或 S 均有孤对电子，它们能纳入 Pt 原子的“空轨道”而形成配位键。这是一种很强的化学吸附，故使催化剂中毒。

(5) 吸附剂的孔结构。

以上的这些吸附规律在很大程度上反映了吸附剂表面性质对吸附的影响。事实上在许多情况下，吸附剂的孔隙大小不仅影响其吸附速度，而且还直接影响吸附量的大小。最典型的例子是分子筛的吸附行为。例如 A 型分子筛的孔径为 $0.4\sim 0.5\text{ nm}$ ，X 和 Y 型分子筛的孔径为 $0.9\sim 1\text{ nm}$ ，苯分子的临界大小为 0.65 nm ，故 X 和 Y 型分子筛能吸附苯，而 A 型分子筛则完全不吸附苯。又如硅胶是极性吸附剂，有很大的吸水能力，但扩孔后则比表面积强烈降低，从而对水蒸气的吸附量急剧减小^①。

第七节 固体—溶液界面吸附

固体自溶液中的吸附是最常见的吸附现象之一。溶液吸附规律比较复杂(这主要是由于溶液中除了溶质外还有溶剂)，因而固体自溶液中的吸附理论不像气体吸附那样完整，至今仍处于初始阶段。固体对气体的吸附，主要由固体表面与气体分子的相互作用的强弱来决定。而固体自溶液中的吸附，至少要考虑 3 种作用力，即在界面层上固体与溶质之间的作用力、固体与溶剂之间的作用力以及在溶液中溶质与溶剂之间的作用力。当固体和溶液接触时，总是被溶质和溶剂两种分子所占满，换句话说，溶液中的吸附是溶质和溶剂分子争夺表面的净结果。若固体表面上的溶质浓度比溶液内部的大，就是正吸附，否则就是负吸附。

① 沈钟. 化学通报, 1965 (4); 高等学校化学学报, 1989 (5)

从吸附速度看，溶液中的吸附速度一般比气体吸附速度慢得多，这是由于吸附质分子在溶液中的扩散速度比在气体中的慢。在溶液中，固体表面总有一层液膜，溶质分子必须通过这层膜才能被吸附，再加上孔的因素，因此吸附速度就更慢了，这意味着溶液吸附平衡时间往往很长。

溶液吸附的应用极为广泛，例如常见的活性炭脱色、大孔吸附树脂脱酚以及岩石对表面活性剂的吸附等，它们不仅具有研究的理论意义，更有巨大的实用价值。为了更好地解决实际问题，人们必须搞清楚在不同情况下吸附的基本规律。

溶液吸附虽然比气体吸附复杂，但测定吸附量的实验方法却比较简单。只要将一定量的固体放入一定量的已知浓度的溶液中，不断振荡，当吸附达到平衡后，测定溶液的浓度，从浓度的变化就可以计算每克固体吸附了多少溶质。设 c_0 和 c 分别表示吸附前后溶液的浓度， V 是溶液的体积， m 是吸附剂的质量，溶质的吸附量 Γ 为

$$\Gamma = \frac{x}{m} = \frac{(c_0 - c)V}{m} \quad (4-62)$$

式中， $\frac{x}{m}$ 的单位是每克吸附剂上吸附溶质的物质的量 (mol/g)。这种计算没有考虑溶剂的吸附，所以通常称为表观吸附量。

在溶液吸附中，溶液的平衡浓度 (c) 和吸附量 ($\frac{x}{m}$) 之间的定量关系目前尚不能自理论导出，但考虑到液相吸附和气相吸附有许多相似之处，因此人们还利用气相吸附的关系式 (如 Freundlich、Langmuir 和 BET 公式) 来处理液相吸附结果。因为这些公式是“借用”的，公式中常数的物理意义不很明确，故只能算作经验公式。实际使用时只要把公式中的 p 改为 c ，相对压力 p/p_0 改为相对浓度 c/c_0 (此处 c_0 为饱和溶液的浓度) 即可。

一、吸附剂、溶质和溶剂的极性及其他性质对吸附量的影响

1. 同系物的吸附——Traube 规则

大量的实验结果证明，同系有机物在溶液中被吸附时，“吸附量随着碳链增长而有规律地增加” (这就是 Traube 规则)。例如炭自水

溶液中吸附脂肪酸时，吸附量的顺序为：丁酸 > 丙酸 > 乙酸 > 甲酸 [图 4-46 (a)]，这表明丁酸的吸附能力在这种情况下最大，甲酸最小。吸附能力大，表明它在固-液界面上降低界面能多，从 Lang-

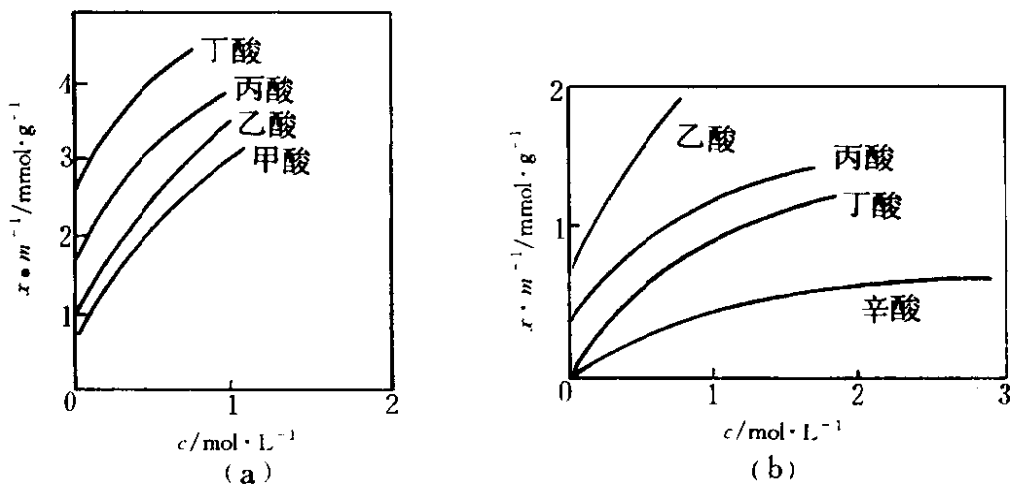


图 4-46 Traube 规则的例证

(a) 炭自水溶液中吸附脂肪酸；(b) 硅胶自甲苯中吸附脂肪酸

muir 公式看，公式中与吸附热有关的吸附系数 b 必然是丁酸最大，甲酸最小。要解释这种现象并不困难。因为炭是非极性吸附剂，而“非极性吸附剂总是易自极性溶剂中优先吸附非极性组分”。同样，硅胶自甲苯中吸附脂肪酸 [图 4-46(b)] 吸附量的顺序为：乙酸 > 丙酸 > 丁酸 > 辛酸，这也符合“极性吸附剂总是易自非极性溶剂中优先吸附极性组分”这一规律。当然由于体系性质不同，吸附量顺序正好和图 [4-46(a)] 中的相反，所以有时也称为反 Traube 规则。关于有机同系物在两种典型吸附剂活性炭和硅胶上的吸附行为，A. W. Adamson 等^①曾作了一系列的研究。他们指出，自溶液中吸附时，影响 Traube 规则的因素很多，已经证明，同系物的吸附次序可因吸附剂性质、吸附剂活化条件、溶液浓度或溶剂的不同而完全相反。因此根据体系的性质预示吸附规律时，必须十分小心。

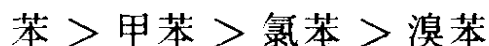
2. 溶质的溶解度对吸附量的影响

① Adamson A W 著. 表面的物理化学 (下册). 顾惕人译. 1985. 405

实验表明，溶解度越小的溶质越容易被吸附。因为溶质的溶解度越小，说明溶质与溶剂之间的相互作用力相对地越弱，于是被吸附的倾向越大。例如脂肪酸的碳氢链越长，在水中的溶解度越小，被活性炭吸附的也就越多〔图 4-46(a)〕。反之，在四氯化碳溶剂中，脂肪酸的碳氢链越长，溶解度越大，其被活性炭吸附的越少^①。以上两个实例是在吸附剂和溶质都相同的情况下，比较在不同溶剂中溶解度不同对吸附量的影响。又如苯甲酸在 CCl_4 中的溶解度远大于在水中的溶解度，但硅胶在这两种溶剂中对同浓度的苯甲酸溶液(约 0.01 mol/L)吸附时，自 CCl_4 中的吸附量却远比自水中吸附的大。这是因为硅胶是极性吸附剂，而水的极性比苯甲酸强，硅胶对水有强烈的吸引力，因而苯甲酸分子很难将硅胶表面上的水分子顶走，结果硅胶对苯甲酸的吸附量就少了；而硅胶与非极性的 CCl_4 分子吸引力较弱，所以极性分子的苯甲酸较容易地将 CCl_4 自硅胶表面顶走，因而硅胶对苯甲酸的吸附量较大。所以，溶解度只是影响吸附的一种重要因素，但不是唯一的因素。

3. 界面张力对吸附量的影响

吸附是界面现象。可以理解，界面张力越低的物质越易在界面上吸附。李培森等^②用硅胶对苯-甲苯、苯-氯苯、甲苯-氯苯、甲苯-溴苯及氯苯-溴苯 5 个理想二元溶液在全组成范围内的吸附进行了研究，结果表明选择吸附的次序是：



这 4 种物质的偶极矩依次为 0、0.39Debye、1.73Debye 和 1.71 Debye，若从极性考虑，吸附次序应为氯苯 > 溴苯 > 甲苯 > 苯，这显然与实验不符。李培森等认为，从这些组分在水中的溶度以及和水相的界面张力数据来解释上述实验的吸附次序比较合理。

硅胶表面含有羟基，即硅胶表面具有类似于水的性质。因此可以设想，越易溶于水中的物质，将越易为硅胶所吸附。换言之，可以用

① 顾惕人等. 科学通报, 1973(18): 223

② 李培森, 顾惕人. 武汉大学学报(自然科学版), 1980(4)

物质在水中的溶度大小来衡量其在硅胶表面上吸附的多少。而溶度与液-液界面张力有密切关系。一般有机液体在水中的溶度越大,则其与水的界面张力越低,因此也可以用界面张力的大小来衡量吸附次序。表4-8中列出了上述诸物质的溶度和界面张力数据。据这些数据可以定性说明硅胶对上述诸物质的选择吸附顺序。

表 4-8 硅胶的吸附顺序和界面张力数据

吸附顺序	溴苯 < 氯苯 < 甲苯 < 苯
在水中的溶度 / $\text{g} \cdot (1000\text{g})^{-1}$	$0.446^{30^\circ\text{C}} < 0.488^{30^\circ\text{C}} < 0.627^{25^\circ\text{C}} < 1.80^{25^\circ\text{C}}$
与水相的界面张力 / $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$38.82 > 37.941 > 36.1 > 34.6$
与硅胶的界面张力次序	溴苯 > 氯苯 > 甲苯 > 苯

作者特意介绍这个例子,是说明在较复杂的情况下如何对实验结果进行解释。其原则就是要从已有的实验事实,综合各方面的因素给出力所能及的解释。

二、混合(物)吸附

上面讨论的溶液吸附,都是吸附剂从溶液中吸附某一种溶质。这里讨论的混合(物)吸附是指溶液中的溶质有两种以上成分同时被吸附。这是一个重要课题,因为实际应用时人们涉及的总是混合溶液的吸附。但对此研究却很少,赵振国等^①为考察 Langmuir 型混合吸附公式(参见公式4-51)在这种情况下的适用性,曾选用孔径较大的硅胶作吸附剂,自 CCl_4 中吸附多种直链脂肪醇的混合溶液。

在溶液吸附中,Langmuir 公式可表示为

$$\frac{x}{m} = \frac{(x/m)_m bC}{1 + bC} \quad (4-63)$$

式中, $(x/m)_m$ 是单分子层饱和吸附量; b 是与吸附热有关的常数。显然对混合吸附,式(4-63)可改写为

$$\left(\frac{x}{m}\right)_i = \frac{(x/m)_{m,i} b_i C_i}{1 + \sum b_i C_i} \quad (4-64)$$

① 赵振国,顾惕人,化学学报,1981(39):503

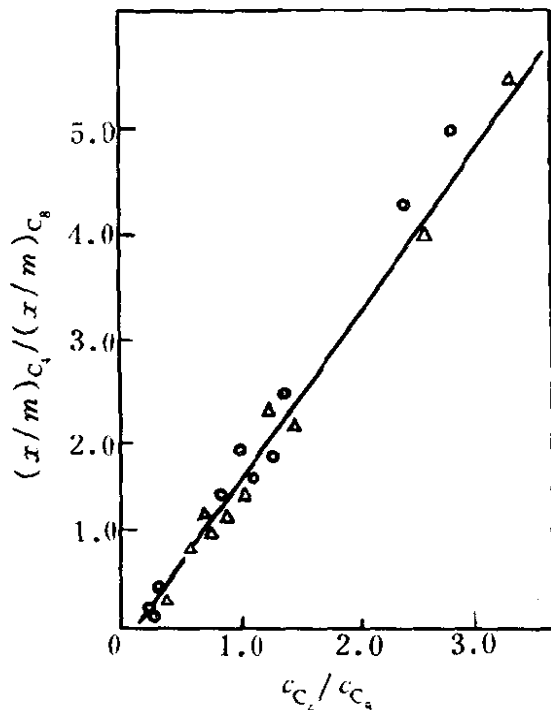


图 4-47 Langmuir 型混合吸附公式的应用

○ - 正戊醇 - 正辛酸二元混合物;
△ - 正丁醇 - 正戊醇 - 正辛醇三元混合物

此式若可应用于混合吸附, 则
有几种溶质的混合溶液中任意
两种溶质的吸附量之比应与平
衡浓度之比有如下关系

$$\frac{(x/m)_i}{(x/m)_j} = \frac{(x/m)_{m,i} b_i c_i}{(x/m)_{m,j} b_j c_j} \quad (4-65)$$

据式(4-65), 若以 $(x/m)_i / (x/m)_j$ 对 c_i / c_j 作图应得
一条通过原点的直线。实验证
明对于“ $\text{SiO}_2 - \text{CCl}_4$ - 直链脂肪
醇”体系, 无论溶质是二元还
是三元混合液, 数据点皆大致
落在理论直线的附近(见图 4-
47, 图中直线是根据单纯溶液吸
附的 Langmuir 公式中的常数值
计算的)。这表明, 式(4-65)

对本吸附体系基本正确, 且两种溶质的相对吸附量只与两种溶质的相
对浓度有关, 与第三种溶质的存在与否无关。但许多作者用活性炭自
水溶液中吸附混合酸(包括盐酸 - 乙二酸、乙酸、丙酸、丁酸或二元酸的
混合物), 按式(4-65)以两溶质的吸附量之比对相应的平衡浓度比作
图并无直线关系, 或只能定性符合。据分析, 这可能是因为活性炭中
有大量微孔, 且脂肪酸在水中会部分电离, 而这些因素在 Langmuir
吸附模型中均未顾及。

尽管混合物的研究处于初始阶段, 在许多情况下定量描述尚有困
难, 但在所有混合吸附中, 一种溶质 A 的吸附量会因另一种溶质 B
的加入而降低, 且 B 的浓度越大, A 的吸附量降低越多。这个现象目
前主要用顶替物(B)顶替表面上的溶剂来说明。由于固体表面上的溶
剂被顶替, 改变了吸附平衡, 从而导致被顶替物(A)的吸附量降低。

在混合吸附中顾惕人等有趣地发现: 在溶液中若有一种能被强烈

吸附的主要溶质(其浓度相当大)存在, 则其他痕量溶质的吸附等温线皆是直线型的。此结果极易理解, 若主要溶质是 1, 且 C_1 很大, 而其他各溶质的浓度都很小, 故式(4-64)中 $1 + \sum b_i C_i \approx b_1 c_1$, 于是

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{x}{m}\right)_1 &= \left(\frac{x}{m}\right)_{m,1} & (i=1) \\ \left(\frac{x}{m}\right)_i &= \left(\frac{x}{m}\right)_{m,i} b_i c_i / b_1 c_1 & (i \neq 1) \end{aligned} \right\} \quad (4-66)$$

可见当 c_1 固定时, $\left(\frac{x}{m}\right)_i$ 与 c_i 成线性关系

$$\left(\frac{x}{m}\right)_i = H_i c_i \quad (4-67)$$

式中 $H_i = \left(\frac{x}{m}\right)_{m,i} b_i / b_1 c_1$, H_i 称为 Henry 系数, 其值只与该溶质本身的性质和主要溶质的性质及浓度有关, 而与溶液中其他痕量溶质是否存在无关, 即若主要溶质的浓度固定, 则各痕量溶质的直线等温线的斜率不因其他痕量溶质的存在而改变。关于直线型吸附等温线的实例和细节, 请阅顾惕人等的《表面化学》(科学出版社, 1994), 由此还可以查阅到他们的许多原始研究报告。

产生直线型吸附等温线的原因, 看来可以从 Langmuir 公式(4-63)予以说明。当浓度 c 小到一定程度, 单纯溶质的吸附等温线应为直线, 但实验表明当用硅胶、活性炭等作吸附剂时, 在可分析的浓度范围内并非直线, 而在混合溶液情况下, 更易得到直线式等温线。对此, 顾惕人等从固体表面不均匀性和改正的 Henry 系数作了说明。这再次证明科学工作者善于发现问题、分析问题, 并尽可能作出力所能及的科学解释的这种工作方法对培养青年学生成材是何等重要。

三、多分子层吸附

大多数稀溶液的吸附行为可用 Langmuir 或 Freundlich 公式描述。但 Hansen 和傅鹰等用炭黑和石墨自水溶液中吸附某

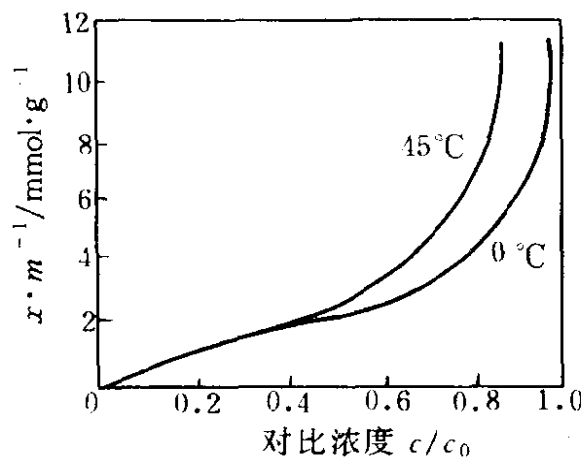


图 4-48 硅胶自庚醇溶液中吸附水的等温线

些酸或醇(碳原子数 ≥ 4)时,等温线没有极限饱和值;当浓度接近饱和溶液的浓度时,吸附量急剧上升,这表明溶液吸附中也可以是多分子层的。图4-48是Bartell等用硅胶自庚醇中吸附水的实验结果。由图可见,相对浓度 c/c_0 在0.8附近时,吸附等温线上升很快。在气体吸附中,这种性质是毛细凝结的特征,此处实际上也是水在毛细管中相分离的结果。由于等温线具有S型,故BET三常数公式大体上可以适用^①。

四、对高分子的吸附

高分子的吸附研究与高分子化学的整个领域密切相关。因为这里讨论的是溶液吸附,所以高分子必须是可溶的,而且主要是线性高分子(例如合成橡胶、纤维、聚乙烯等),吸附剂大多用炭(这与橡胶工业有关),溶剂大多是极性较大的有机溶剂。

按目前情况看,高分子的吸附大致有如下特点:(1)高分子的分子体积大,形状可变,在良溶剂中可以舒展成带状,在不良溶剂中卷曲成团,吸附时常呈“多点吸附”,且脱附困难;(2)由于高分子总是多分散性的(即分子量有大有小),所以吸附时与多组分体系中的吸附相似,即吸附时会发生分级效应;(3)由于分子量大,移动慢,向固体内孔扩散时受到阻碍,所以吸附平衡极慢;(4)吸附量常随温度升高而增加(也有相反的例子)。

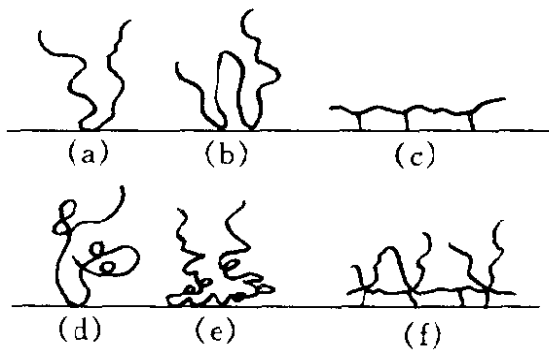


图4-49 高分子在固体表面上的吸附形态

高分子在固体表面上的吸附形态(构型)可用图4-49示意。图中a为高分子链的单点吸附,较易脱附,不多见;b为多点吸附,实为链段吸附;c为平躺的多点吸附,最牢固;d为无规线团的吸附,可认为是高分子在溶液中的构型,吸附层的厚度接近于无规线团的直

① Adamson, A W 著. 表面的物理化学(下册). 顾惕人译. 1981. 410

径；e 为不均匀的链段分布，距表面越远，链段密度越低；f 为多层吸附，亦不多见。

高分子的吸附等温线常有如图 4-50 所示的形状，这是铁粉在不同温度下自 CCl_4 中吸附聚乙酸乙烯酯的结果。这类等温线的特点是：

在低浓度时吸附量迅速上升，而后变得平缓并很快达到饱和吸附。总体说，这类等温线常符合 Langmuir 公式。高分子在非孔性固体上吸附时，饱和吸附量 A_s 与高分子的分子量 M 通常有如下关系

$$A_s = KM^\alpha \quad (4-68)$$

式中 K 为常数，与溶剂性质有关，在不良溶剂中， K 值增大； α 是与分子量和吸附状态有关的参数，常有下列几种情况。

(1) $\alpha = 0$ ， $A_s = K$ ，吸附与分子量无关，此时高分子的链段平躺在固体表面上 [图 4-49 (c)]；

(2) $\alpha = 1$ ，吸附量与分子量成正比，此时高分子链为单点吸附 [图 4-49 (a)]；

(3) $0 < \alpha < 0.1$ ，高分子以半径等于或正比于转动半径的球体被吸附 [图 4-49 (d)]；

(4) $\alpha = 0.5$ ， $A_s = KM^{1/2}$ ，此时高分子在表面上纠缠成无规团状，尤其是分子中含有多个可被吸附的基团 [图 4-49 (e)]。

关于 α 对分子量的影响，曾有人指出 α 应随 M 增加而减小。

描述高分子的吸附形态，单靠吸附数据是不够的，必须综合各种影响因素加以全面考虑。

图 4-50 已表明温度对吸附量的影响：温度升高，吸附量增加。这表明此吸附过程是吸热的。可以理解，高分子吸附熵将降低，但被吸附的众多溶剂分子脱附时又使溶剂的熵增加，所以总熵还是增加的。这说明，在此情况下高分子的吸附是由熵因素控制的，而不是焓

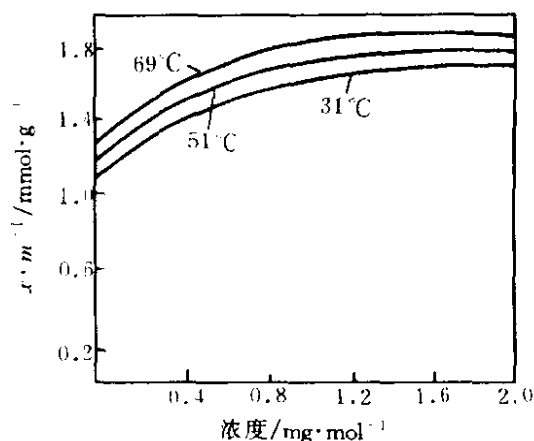


图 4-50 铁粉自 CCl_4 中吸附聚乙酸乙烯酯

(能量)因素控制的。

关于在 高分子溶液中的吸附细节, 包括吸附速率以及影响吸附的各种因素可参阅有关专著^①

近年杨一奇等^②曾详细研究了活性炭在水介质中吸附羧甲基纤维素的行为, 获得了有实用意义的结果。赵振国等^③也研究过不同分子量的聚乙二醇等在活性炭-水界面上的吸附规律, 证明各等温线均为 Langmuir 型。他们还据式(4-68)确定了这些聚合物都近似以平躺的方式吸附在活性炭表面上。

五、对表面活性剂的吸附

表面活性剂在固体表面上的吸附在实际应用中具有重要意义, 例如洗涤、印染、润湿(包括油田用“活性水”驱油)等都与此现象有密切关系。总的说, 溶液吸附的一些规律在此也仍然适用。

表面活性剂在固体表面上的吸附, 通常有 4 种类型。第一类, 以十二烷基羧酸钠在硫酸钡上的吸附等温线为代表(图 4-51), 这显然是 Langmuir 单分子层吸附, 习惯上称为 L 型吸附等温线, 但是从实

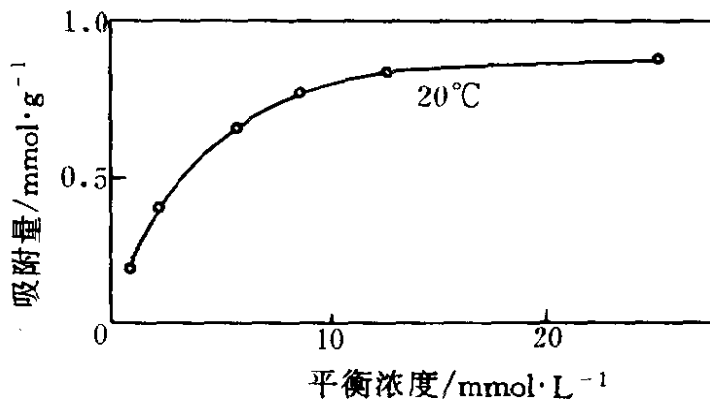


图 4-51 十二烷基羧酸钠在 BaSO₄ 上的吸附

-
- ① 1. T. 佐藤等著. 聚合物吸附对胶态分散体稳定性的影响. 江龙等译. 1988;
 - 2. 王果庭著. 胶体稳定性. 北京: 科学出版社, 1990
 - ② 杨一奇, 王菊生. 第二届全国胶体与界面科学讨论会论文摘要汇编. 1985. 127
 - ③ 赵振国, 顾惕人. 物理化学学报, 1989 (2)

验结果得到的每个分子所占面积要比分子本身截面积大得多,这可能是由于分子间相互排斥的结果。第二类如图 4-52 所示。在吸附趋于平衡前,吸附曲线出现两次台阶形,类似于 BET 吸附等温线,戊醇、己酸在石墨或炭黑上的吸附,十二烷基氯化铵在炭黑上的吸附,以及十六烷基三甲基溴化铵在硅胶上的吸附都属于这种形式,习惯上称此为 LS 型或双平台型吸附等温线。由最大吸附量计算每个分子所占的面积皆小于吸附分子本身应占的面积,因此可以推论这类吸附为多分子层吸附。第三类如图 4-53 所示。这类等温线的特点是,在低浓度下等温线是凹的,吸附量很小。当浓度增至一定值后,吸附量急剧上升,然后减缓,最后出现平台,吸附量不再随浓度而变化,整个等温线形如 S,故称 S 型等温线。属于这类等温线的还有癸基甲基亚砷($C_{10}H_{21}SOCH_3$)等在极性吸附剂硅胶上的吸附。第四类如图 5-54 所示。这类等温线比较复杂。开始时吸附量随浓度的增加而较快增大,然后经过极大值又逐渐降低。产生这个现象的原因,可能是由于形成了胶束(micelle),使活性剂的有效浓度相对减少,因而吸附量逐渐降低。这种说法有一定道理,因为在吸附量开始下降时所对应的浓度正好在 CMC(临界胶束浓度)附近(例如 $R_{12}COOK$ 在 $25^\circ C$ 、 $R_{12}SO_4Na$ 在 $40^\circ C$ 时的 CMC 分别为 12.5mmol/L 和 8.7mmol/L)。近年人们发现硅酸

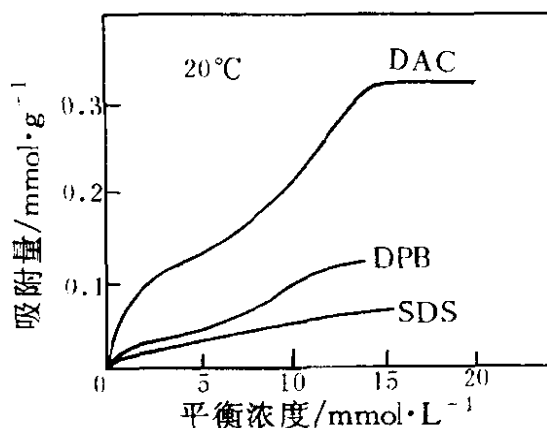


图 4-52 SDS(十二烷基硫酸钠)、DPB(十二烷基溴化吡啶)、DAC(十二烷基氯化铵)在氧化铝上的吸附等温线

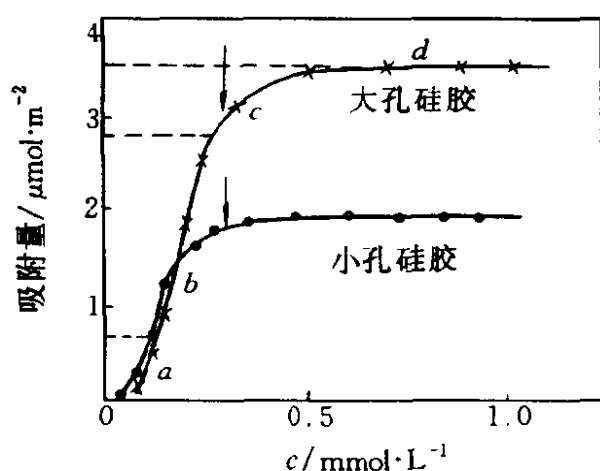


图 4-53 TX100 在两种硅胶上的吸附等温线($25^\circ C$)(图中箭头指示 CMC)

因,可能是由于形成了胶束(micelle),使活性剂的有效浓度相对减少,因而吸附量逐渐降低。这种说法有一定道理,因为在吸附量开始下降时所对应的浓度正好在 CMC(临界胶束浓度)附近(例如 $R_{12}COOK$ 在 $25^\circ C$ 、 $R_{12}SO_4Na$ 在 $40^\circ C$ 时的 CMC 分别为 12.5mmol/L 和 8.7mmol/L)。近年人们发现硅酸

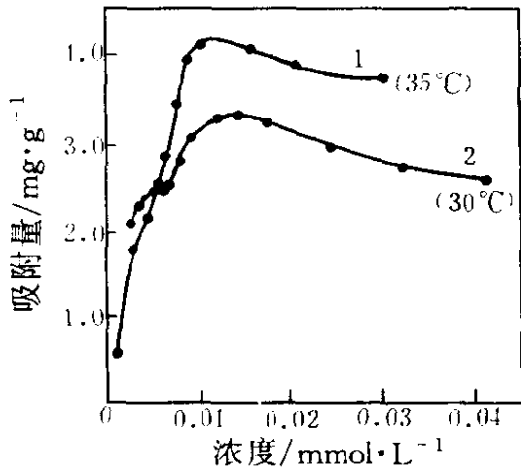


图 4-54 十二烷基酸钾(1)、十二烷基硫酸钠(2)在石墨上的吸附等温线

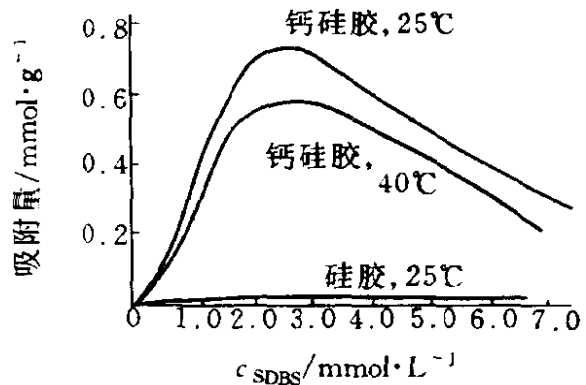


图 4-55 硅胶和钙硅胶对 SDBS 的吸附等温线

盐粘土矿物(如高岭土等)对阴离子表面活性剂的吸附等温线多有极大值。目前普遍认为产生极大值的原因可用“沉淀-加溶”机理^①说明。当十二烷基苯磺酸钠(SDBS)浓度逐步增大时,其与粘土表面的多价阳离子产生表面沉淀,使吸附量增大,当浓度大于 CMC 时,此表面沉淀又加溶于胶束中,使吸附量减少,故出现极大值。为验证这个问题,作者^②曾用钙硅胶吸附 SDBS(见图 4-55),发现等温线在 SDBS 的 CMC(经实测 25°C 为 1.6mmol/L)附近也有极大值,与高岭土的吸附结果颇相似。

表面活性剂在固-液界面上的吸附在许多工业过程中都有重要应用。朱琚瑶等长期以来广泛研究了众多的表面活性剂在固-液界面上吸附的规律,发现用二阶段吸附模型和质量作用定律导出的吸附等温线通用公式,能定量地统一描述上述前 3 类吸附等温线。所谓二阶段吸附模型是指:在第一个阶段中个别表面活性剂分子或离子通过静电吸引和/或 van der Waals 引力与固体表面直接相互作用而被吸附;在第二阶段中,表面活性剂分子或离子通过碳氢链间的疏水相互作用形成表面胶束(surface micelle, 文献上也称半胶束, hemimicelle),使吸附

① 赵滩, 毕只初等. 第五届胶体与界面化学学术研讨会论文摘要集. 武汉: 1991

② 沈钟, 邵长生等. 江苏石油化工学院学报, 1993 (1)

量急剧上升，这时第一阶段的吸附单体是形成表面胶束的活性中心。有关此理论的详细论述和推导此处不可能介绍，有兴趣的读者可阅读他们的论文^①。这里对上述3种等温线的吸附过程作些描述。

(1) L型 属于这类等温线的例子很多，除图4-51外，还有不同 n 值的非离子型活性剂 $C_9H_{19}-C_6H_4O(C_2H_4O)_n$ H 在 $CaCO_3$ 上的吸附以及十六烷基三甲基溴化铵在炭黑上的吸附均是。这类等温线为 Langmuir 型，当然是单层吸附。若表面活性剂浓度已大于 CMC，此时溶液中虽有胶束形成，但胶束不被吸附，而单个活性剂分子或离子的浓度不变，故等温线出现平台。

(2) LS型 阳离子在 SiO_2 上的吸附 ($pH < 6$) 常具有 LS 型等温线(图4-56)。此等温线可分为4个区域^②：(a) 活性剂阳离子通过静电作用吸附于荷负电的 SiO_2 表面上，属离子交换，此过程中电泳淌度降低；(b) 表面电荷完全中和，等温线出现第一个平台 Γ_1 ；(c)

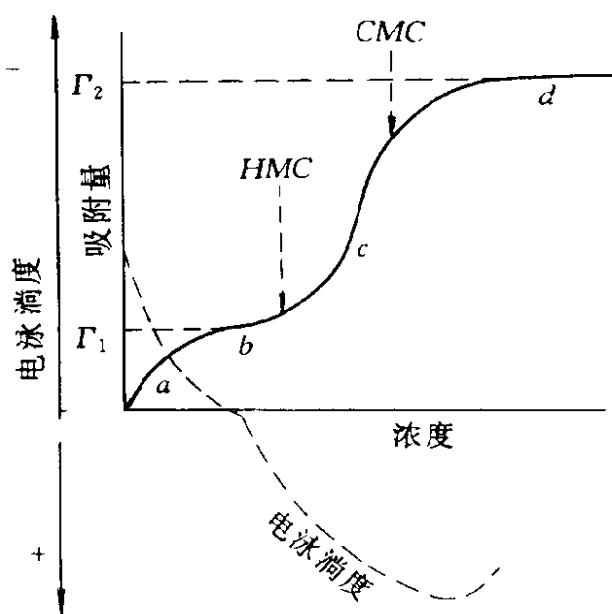


图4-56 阳离子表面活性剂在 SiO_2 上的吸附等温线和对应的电泳淌度曲线

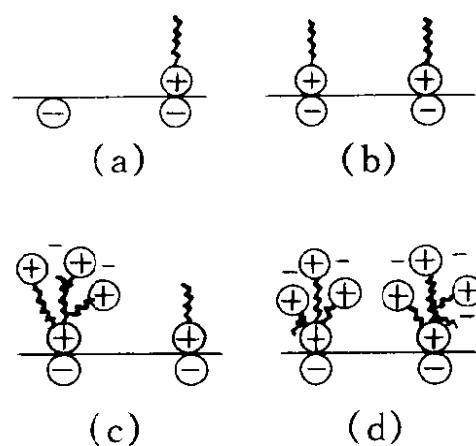


图4-57 图4-56中4个区域的吸附层结构示意图

① 朱玳瑶，顾惕人. 化学通报，1990 (9)

② Rupprecht H, 顾惕人. Colloid Polym Sci, 1991, 269 (5): 506

随着浓度增加至一定值后，由于碳氢键之间的憎水相互作用形成表面胶束，使吸附量强烈增大，此时表面电荷反号，由负值转变为正值；(d) 当浓度大于 CMC 时，等温线出现第二个平台 Γ_2 ，表明形成饱和吸附。上述 4 个不同浓度区域的吸附层结构可用图 4-57 示意。

在 LS 型等温线中，由 C 区中吸附量急剧上升的直线部分外延到与第一平台的延长线相交处所对应的浓度称为临界表面胶束浓度 (CSMC)，它是指表面开始形成胶束所必须的最低浓度；由 Γ_2/Γ_1 之比值可视为形成表面胶束的聚集数 (aggregation number)。

(3) S 型 非离子型表面活性剂在极性吸附剂 (例如 SiO_2 、 TiO_2 等) 上的吸附等温线常为 S 型。图 4-53 系 TX100 在硅胶上的吸附等温线，此曲线也可分为 a、b、c、d 四个区域^① (系指大孔硅胶的 4 个区域)：(a) 少数活性剂分子的亲水基在固体表面上吸附，吸附力较弱；(b) 当浓度增至一定值 (CSMC) 后，因表面活性剂覆盖度增加、相邻分子的憎水基团之间的侧面相互作用增强，导致吸附量迅速增大，形成表面胶束；(c) 当浓度增大至 CMC 以后，吸附量的增加逐渐减缓，这可能由于部分小胶束被吸附所致 [TX100 是异辛基苯酚聚氧乙烯，其分子式为 $iso-C_8H_{17}-C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$ ，此处 n 为 9~10，实际上是乙氧基链长不同的分子的混合物]；(d) 等温线出现平台，达饱和吸附，此时表面上所有的吸附部位皆被亲水基伸入水相的表面胶束所占据。在 S 型等温线中，CSMC 可由吸附量迅速上升的直线部分外延到与浓度轴相交之处的浓度得到。

总之，关于吸附等温线的形状及各种影响因素很复杂，赵国玺曾从实验角度总结了这个问题 (详见赵国玺《表面活性剂物理化学》(修订本)，1991 年)；朱瑛瑶等从表面活性剂在固液界面上的吸附理论进行了分析 (详见化学通报，1990, 9)。这些问题都是当前表面活性剂吸附研究中的热门课题。

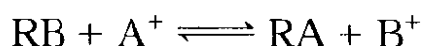
六、对电解质的吸附

① 高月英，顾惕人等。中国科学 (B 辑)，1986 (2)

1. 离子交换吸附^①

(1) 离子交换吸附的基本规律

离子交换吸附是指离子交换剂(ion-exchanger, 亦称离子交换树脂, ion-exchange resin)或某些粘土在电解质溶液中吸附某种离子时, 必然有等当量的同电荷的离子从固体上交换出来。例如某阳离子交换剂 RB (R 代表交换剂的一个结构单位) 在溶液中吸附 A^+ 离子时, 其交换反应为



离子交换吸附作用, 实际上起因于离子的静电引力, 但它有交换平衡, 符合质量作用定律。在上述交换反应中, 交换平衡常数 K 可表示为

$$K = \frac{a_{RA} \cdot a_{B^+}}{a_{RB} \cdot a_{A^+}} = \frac{[RA] \cdot \gamma_{RA}[B^+] \cdot \gamma_{B^+}}{[RB] \cdot \gamma_{RB}[A^+] \cdot \gamma_{A^+}} \quad (4-69)$$

式中 a 为相应组分的活度; γ 为活度系数; 方括号代表浓度。平衡常数 K 反映了交换体系的平衡行为, 其值取决于温度。由于树脂相中的离子活度很难准确测定, 实际应用时稀溶液的 A^+ 和 B^+ 浓度较低, 可近似认为水相离子的活度系数为 1, 即 $\gamma_{B^+}/\gamma_{A^+} \approx 1$, 且不计树脂相活度系数 γ_{RA} 及 γ_{RB} 的影响, 于是式(4-69)可表示为

$$\bar{K} = \frac{[RA][B^+]}{[RB][A^+]} \quad (4-70)$$

此处 \bar{K} 称为表观平衡常数, 它反映了树脂对某离子的吸附亲和力大小。在此例中, 若树脂 RB 对 A^+ 的吸附亲和力大于 B^+ , 则可说此树脂对 A^+ 离子的选择性大于 B^+ 离子, 所以 \bar{K} 也称为选择性系数, 并可用 K_B^A 表示, 此外 $K_B^A > 1$ 。若 $K_B^A < 1$, 则表明该树脂对 B^+ 离子的吸附亲和力大于 A^+ 离子, 即树脂中含有 B^+ 的浓度大于 A^+ 的浓度。若 $K_B^A = 1$, 选择性相同, 此时溶液中的两种离子无法用该树脂分离。

树脂的选择性系数与离子交换的特性有关。离子价数高、水合离子半径小、极性强的离子, 由于其静电作用强, K_B^A 的数值大。

① 姜志新等. 离子交换分离工程. 天津: 天津大学出版社, 1992

对普通强酸性阳离子交换树脂来说，在稀溶液中同价离子的选择性顺序如下：

一价： $\text{Ag}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+$

二价： $\text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Be}^{2+}$

强碱性阴离子交换树脂对一些阴离子的选择性顺序如下：

柠檬酸根 $> \text{SO}_4^{2-} > \text{草酸根} > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HCOO}^- > \text{OH}^- > \text{F}^-$

(2) 离子交换平衡关系表达式

在离子交换过程中，树脂相中某离子所能达到的平衡浓度 q 在定温下决定于该离子的平衡浓度 c ，即

$$q = f(c) \quad (4-71)$$

具体的平衡关系式常有如下两种。

(a) 线性平衡关系(Henry 型)

$$q = mc \quad (4-72)$$

式中 m 为比例常数。此式如同气-液平衡关系中的 Henry 定律，但它只适用于某些特殊情况及低浓度范围，且一般不宜外推。

(b) Langmuir 型平衡关系

此种关系如图 4-58 所示。它表示树脂相中离子浓度 q 随水相浓度增加而增大的情况。曲线上的任何一点均代表固液两相中离子浓度 q 与 c 的平衡分配比。在水相离子浓度较低时，曲线 OA 段的下部可看作直线，并可用直线平衡关系表

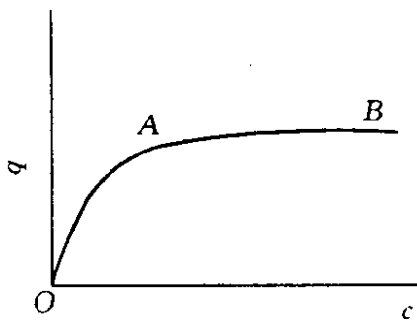


图 4-58 Langmuir 型平衡曲线

征。随水相浓度的增高，平衡曲线的斜率 (dq/dc) 减小，即交换离子与树脂间的亲和力随溶液浓度提高而不断下降。在水相离子浓度相当高时，树脂相离子浓度可达极限值，此时 q 为常数。图 4-58 的平衡关系可用 Langmuir 型方程表达为

$$q = \frac{nc}{l + mc} \quad (4-73)$$

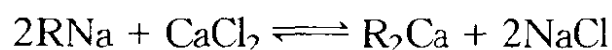
式中 l 、 m 、 n 为常数。变换式(4-73)可得 $\frac{1}{q} \sim \frac{1}{c}$ 、 $\frac{c}{q} \sim c$ 以及 $q \sim \frac{q}{c}$ 三个直线关系式，由此可求得 3 个常数。

关于离子型表面活性剂在交换树脂或某些粘土上的吸附平衡实验规律，已在前面讨论过，此处不赘。

(3) 离子交换吸附在水处理等方面的应用

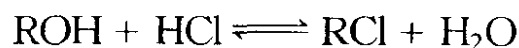
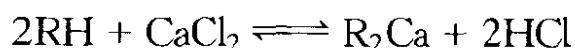
长期以来，工业中所使用的水大多均经过处理。所谓水处理通常包括水的软化、脱盐和高纯水的制备等。锅炉中使用的水要用软水(不含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})；高压锅炉中补充用水、电子工业中的高纯水以及食品制造、生化用水甚至生活用水都要求脱盐。这里简单介绍硬水软化和水的脱盐过程。

含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子的水一般称为硬水。硬水(设其中含有 CaCl_2)软化通常在装有钠型树脂的交换柱中进行，其交换反应为



钠型树脂软化水后即转变为钙型，并失去软化能力。欲恢复软化能力，需用浓的 NaCl 溶液(8%~10%)对其“再生”，使其转变为钠型。

水的脱盐处理是除去水中所有的阳、阴离子。为此，实际操作时需使用氢型阳离子交换树脂(RH)和羟型阴离子交换树脂(ROH)，其交换反应为



即由 RH 交换及产生的 HCl 继续与 ROH 树脂反应便结合成水和另一种阴离子(氯型)树脂，从而可脱除水中的盐。树脂脱盐后需分别用酸、碱使 R_2Ca 和 RCl 再生。水的脱盐可在串联的单个阳、阴离子交换塔中进行，也可在混合塔(即把 RH 和 ROH 按一定比例装在一个交换塔内)进行。经过脱盐的水可称为“去离子水”，它广泛用于化学实验室和工业生产中，以代替蒸馏水。但医药工业中使用的注射用水，为保证无菌、无热原等要求，常以交换水为原料，再用蒸馏法制备。

离子交换技术还广泛应用于湿法冶金(如稀土分离)、生化提取

(如发酵产物的分离回收)和“三废”处理(如含放射性物质废水的处理)等方面。

离子交换吸附作用并不限于典型的有机离子交换剂,在许多无机物中也屡见不鲜。

利用土壤(土壤为硅酸盐,其在水介质中皆应电离而荷负电)的离子交换作用(令其与有机阳离子进行交换),已成为现今制造“有机土”(具有憎水性表面)的一种重要方法,在石油工业中具有重要意义。其他像许多金属氧化物(如 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MnO_2 、 TiO_2)甚至像普通的硅胶在适当条件下都可视为无机交换剂,都可进行离子交换吸附^①。硅胶表面含有羟基,它可以和许多无机离子(如 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 等)进行交换,也可以与贵金属元素的络离子[如 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 等]进行交换,并释出 H^+ 而使溶液的 pH 值降低。经交换上去的金属离子能牢固地附载在硅胶表面上,而不被去离子水洗去,这实际上已成为用浸渍法制备金属附载催化剂的一种方法。

2. 离子晶体对电解质离子的选择吸附

在由 AgNO_3 和 KBr 溶液混合后制备 AgBr 沉淀时,若 KBr 溶液过量,则 AgBr 晶体表面将选择吸附 Br^- 从而使 AgBr 带负电;而若 AgNO_3 溶液过量,则 AgBr 选择吸附 Ag^+ , 这时 AgBr 晶体带正电。此例即为离子晶体对电解质离子的选择吸附。其规律是晶体总是选择吸附与其晶格相同或相似的离子,并形成难溶盐。这个规律常称为 Fajans 规则。当然晶体选择吸附某种离子后,则反离子较多地分布在表面附近形成所谓 Stern 层吸附。产生 Stern 层吸附的原因既有静电吸引力,也有特异性的化学作用力。离子在固体表面上的吸附常常是 Langmuir 型吸附。

如果吸附剂是非极性的,则在电解质溶液中的吸附规律与吸附剂的组成和表面性质有关。例如无灰分和未吸附气体的活性炭对于强酸和强碱都不吸附。但若活性炭吸附了一些 O_2 , 在碳的作用下氧原子

① Iler R K. The Chemistry of Silica. 1979. Chap 6; 沈钟, 邵长生等. 江苏石油化工学院学报, 1996, 7 (4): 1

可从碳原子获得两个电子变成氧离子 O^{2-} ，一个氧离子与一个水分子作用可在表面上生成两个 OH^- ，因此它能吸附强酸，而不吸附强碱；若遇中性盐则此炭能使盐水解，水解生成的酸被吸附掉一些，于是溶液呈碱性。若活性炭吸附一些 H_2 ，则表面上就形成一层氢离子，因此它能吸附碱，而不吸附酸；遇中性盐时也会发生“水解”吸附，使溶液 pH 降低。

离子吸附在分析化学中经常遇到，大家最熟悉的例子就是在分析卤化物时常用到的 Fajans 吸附指示剂法。

七、二元液体混合物中的吸附

通常，溶液吸附的吸附量总是根据某一组分吸附前后浓度的变化来计算的，但事实上固体表面对溶液中各组分都有吸附作用，只是吸附的多少不同罢了。在稀溶液中，溶质的吸附量可用式(4-62)表示。但在浓溶液中(例如任一组分的摩尔分数可以从 0 到 1)，溶质和溶剂的概念是相对的，这时实验测定的吸附量是相对吸

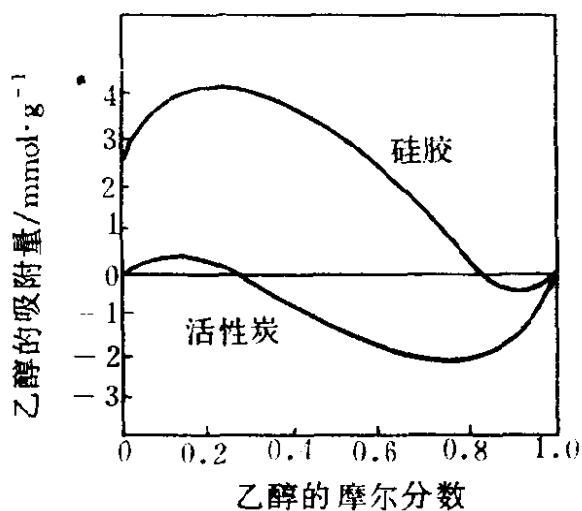


图 5-59 硅胶和活性炭自乙醇-苯溶液中吸附乙醇的等温线

附量，也叫表观吸附量。例如硅胶和活性炭自乙醇-苯溶液中吸附乙醇的等温线(图 4-59)，开始时乙醇的吸附量随其浓度增加而上升，达到最高点后又逐渐下降而变为负吸附(即溶液中乙醇的浓度较吸附剂表面上的大)。当吸附量为零时并不意味着两物皆未被吸附，而是吸附层的浓度和溶液中的一样。应当注意，在图 4-58 中，当用硅胶或活性炭作吸附剂时，二者的等温线虽均为 S 型，但差别很大。在二元液体混合物中的吸附等温线还有 U 型的，图 4-60 和图 4-61 分别示出活性炭自水溶液中吸附脂肪酸(如乙酸、丙酸、丁酸)以及活性炭从 CCl_4-CHCl_3 体系中吸附 $CHCl_3$ 的 U 型等温线。

尽管这类等温线早在 30 年代前后 Bartell 等^① 就研究过，但这个问题一直是人们感兴趣的课题。近年顾惕人^② 较详细地介绍了固体自二元液体混合物中吸附所取得的一些成就和现状。

影响溶液吸附的因素很多，如温度、溶质和溶剂性质、吸附剂的表面状态和孔性结构等，这些在周祖康等编著的《胶体化学基础》一书中已作了详细介绍。

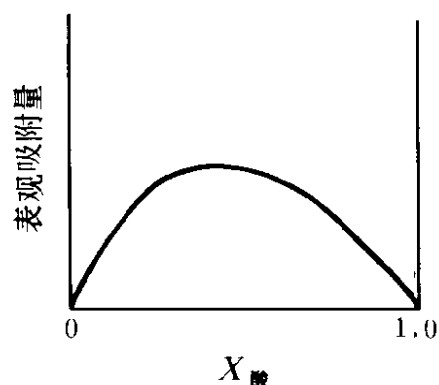


图 4-60 活性炭在水中吸附脂肪酸

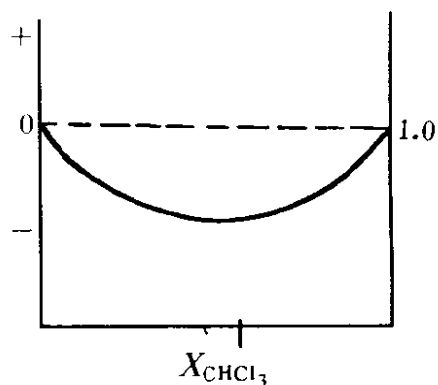


图 4-61 活性炭从 CCl_4 中吸附 CHCl_3

① Bartell F E, et al. J A C S, 1931 (53): 2501

② 顾惕人. 化学通报, 1986 (3)

第五章 常用吸附剂的结构、性能和改性

第一节 多孔性物质物理结构的测定方法

许多吸附剂、催化剂载体或某些粉状填料(如炭黑、白炭黑、硅藻土等)都是多孔性物质。这些孔是由组成上述物质的微粒堆成的。正因为这些物质是多孔性的,所以它们往往具有高度发达的内表面(亦即由毛细管壁或微孔内壁所组成的表面)及一定的孔分布或平均孔半径。由于物质的孔结构不同,必然会影响到它们的密度和一系列孔结构参数,下面结合这些参数的意义,介绍它们的测定方法。

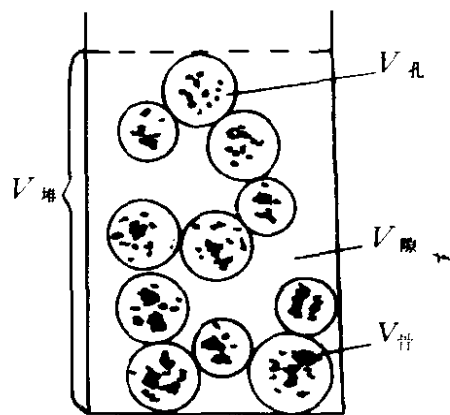
一、密度

多孔性物质的密度是其孔隙结构、化学组成和相组成的反映。和通常物质密度的定义一样,密度 $d = \frac{m}{V}$, 式中 m 为多孔物的质量, g; V 为多孔物的体积, ml。多孔物的外观体积 $V_{堆}$ 不仅包括颗粒与颗粒之间的孔隙体积 $V_{隙}$, 而且包括颗粒内部的微孔体积 $V_{孔}$ 及多孔物本身骨架的体积 $V_{骨}$ (骨架体积也叫真体积), 即 $V_{堆} = V_{隙} + V_{孔} + V_{骨}$ 。这几种体积的关系可以盛放在量筒中的球形硅胶为例(图 5-1)来说明。在实际工作中, 根据所测定的体积的不同可有不同的密度表示方法。

1. 堆密度 $d_{堆}$ (packing density, 亦称假密度)

通常是在 100 ml 量筒(或特制的量筒)中装入样品, 并在桌上拍打至体积不变后, 称重样品得

$$d_{堆} = \frac{m}{V_{堆}} \quad (5-1)$$



细孔硅胶的堆密度为(600~700) g/L, 粗图 5-1 几种体积关系图示

孔硅胶为(400~500) g/L。以 Al_2O_3 为载体的低铂重整催化剂的 $d_{\text{堆}}$ 为0.76 g/ml, 高铂重整催化剂为0.84 g/mL。堆密度的测量带有一定的经验性, 数据比较粗糙, 作为工业品的质量指标在工厂中广泛应用。在固定床(反应器)中吸附剂或催化剂装量的计算要用到堆密度数据。

2. 颗粒密度 $d_{\text{颗}}$ (apparent density, 亦称表观密度)

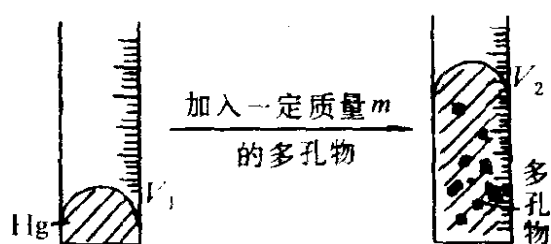


图 5-2 汞取代法示意图

$d_{\text{颗}}$ 是指多孔物颗粒本身单位体积的质量, 其中包括大量微孔。 $d_{\text{颗}}$ 通常用“汞取代法”^①测定。由于在常压下汞不能钻入多孔物的微孔, 所以可在带刻度的测量仪中, 测定由一定质量的样品所能排代的汞的体积来计算

$d_{\text{颗}}$ 。如图 5-2 所示, 多孔物的体积亦即颗粒的体积, $V_{\text{颗}}$ 为 $(V_2 - V_1)$, 从而

$$d_{\text{颗}} = \frac{m}{V_{\text{颗}}} \quad (5-2)$$

上海细孔硅胶的 $d_{\text{颗}}$ 为1.18 g/ml, 粗孔硅胶为0.76 g/ml。 $d_{\text{颗}}$ 的测定可以相当精确(对粉末样品测定有困难), 而且据颗粒密度和真密度数据还可以计算多孔物的微孔总体积, 因此在科研中经常测量 $d_{\text{颗}}$ 。

3. 真密度 $d_{\text{真}}$ (true density, 亦称骨架密度 $d_{\text{骨}}$)

$d_{\text{真}}$ 是指颗粒中固体骨架的密度, 通常用“比重瓶法”测定。在比重瓶中, 选用某种液体(常用的有苯、水、异丙醇等)在抽真空的条件下浸泡多孔物, 使该液体尽可能填充多孔物中除骨架以外的所有微孔, 用下式即可求得样品的真密度。

$$d_{\text{真}} = \frac{m}{V_{\text{真}}} = \frac{m}{m + W_1 - W_2} \times d_{\text{介质}} \quad (5-3)$$

式中, m 为样品质量; W_1 为盛满置换介质的比重瓶质量; W_2 为盛

① 沈钟等. 药学学报, 1984(11)

有样品和置换介质的比重瓶质量； $d_{\text{介质}}$ 为置换介质的密度。显然，被多孔物骨架所排代的液体体积即为 $V_{\text{真}}$ 。硅酸铝的真密度为 $(2.24 \sim 2.31) \text{ g/ml}$ ，各种硅胶的真密度均为 2.20 g/ml 。

在测定 $d_{\text{真}}$ 时应注意：(1) 所选液体介质应与多孔物无化学反应和溶解作用；(2) 液体分子要尽可能小些，以便分子能钻进多孔物的所有孔隙中(实际上这是不可能的。较理想的做法是用“He 置换”法，因为氦原子能钻入所有的微孔中，但这种装置复杂，操作麻烦。不过用适当的液体置换测 $d_{\text{真}}$ 现今被广泛采用)；(3) 用液体置换法时，对块状或粉状样品都必须抽真空，以保证赶尽微孔中的空气。

在上述 3 种密度的表示中，很明显， $d_{\text{真}} > d_{\text{颗}} > d_{\text{堆}}$ 。

二、比表面积

固体有一定的几何外形，借通常的仪器和计算可求得其表面积。但粉末或多孔性物质表面积的测定比较困难，它们不仅具有不规则的外表面，还有复杂的内表面。通常称 1 g 固体所占有的总表面积为该物质的比表面积 S (specific surface area, m^2/g)。

多孔物比表面积的测量，无论在科研还是工业生产中都具有十分重要的意义。一般比表面积大、活性大的多孔物，吸附能力强。测定比表面积的方法很多，大致可以分为气体吸附法和溶液吸附法两类。

(一) 气体或蒸气吸附法

直至目前，测定比表面积的公认标准方法还是 BET 低温氮吸附法。这个方法的基础是在低温 ($-195 \text{ }^\circ\text{C}$) 下令样品吸附氮气，并按经验在 N_2 的相对压力 p/p_0 为 $0.05 \sim 0.35$ 范围内，测定 5~8 个不同 p/p_0 下的平衡吸附量 [$\text{ml}(\text{STP})/\text{g}$]，然后将这些数据用 BET 二常数式的直线式处理(式中各符号的意义均同前)

$$\frac{p/p_0}{V(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} (p/p_0)$$

以 $\frac{p/p_0}{V(1 - p/p_0)}$ 对 p/p_0 作图，应得一直线，直线的斜率为 $\frac{C - 1}{V_m \cdot C}$ ，

截距为 $\frac{1}{V_m \cdot C}$ ，解此二式得

$$V_m = \frac{1}{\text{截距} + \text{斜率}} \quad (5-3a)$$

式中 V_m 为盖满单分子层的饱和吸附量。显然，若已知 V_m ，便可按下式计算样品的比表面积 S

$$S = \frac{V_m \cdot N_A \cdot S_0 \times 10^{-20}}{22400} \quad (5-4)$$

若样品在室温附近吸附某些蒸气，则盖满单分子层的饱和吸附量 Γ_m 的单位为 g/g ，此时可按下式计算比表面积 S

$$S = \frac{\Gamma_m \cdot N_A \cdot S_0 \times 10^{-20}}{M} \quad (\text{m}^2/\text{g}) \quad (5-5)$$

式(5-4)或式(5-5)中， N_A 为 Avogadro 常数； S_0 为每个吸附质分子的截面积(对 N_2 ， S_0 为 0.162 nm^2 ；对 H_2O ， S_0 为 0.106 nm^2 ；对苯， S_0 为 0.40 nm^2)； M 为吸附质的分子量。

[例] 0°C ， 1.876 g 某催化剂在不同压力下吸附丁烷，所得吸附量数据如下：

p/kPa :	7.91	11.93	16.69	20.88	23.90	24.99
V/ml , STP:	17.09	20.62	23.74	26.09	27.77	28.30

已知 0°C 时丁烷的饱和蒸气压为 103.24 kPa ，正丁烷分子的截面积为 0.446 nm^2 ，试计算此催化剂的比表面积。

[解] 按题所给数据可算得以下数据

p/p_0 :	0.073	0.116	0.162	0.202	0.232	0.242
$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} \times 10^3$:	4.61	6.36	8.14	9.70	10.88	11.28

以 $\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} \times 10^3$ 对 p/p_0 作图，得图 5-3，直线的斜率为 38.95×10^{-3} ，截距为 1.85×10^{-3} ，由式(5-3a)得

$$V_m = \frac{1}{\text{截距} + \text{斜率}} = \frac{1}{1.85 \times 10^{-3} + 38.95 \times 10^{-3}} = 24.51 \text{ (ml)}$$

$$\therefore S = \frac{24.51 \times 6.023 \times 10^{23} \times 0.446 \times 10^{-18}}{22400 \times 1.876} = 156.6 \text{ (m}^2/\text{g)}$$

· 固体比表面积测定中应注意下列事项。

1. 关于吸附质分子的截面积

固体比表面积准确度的准确与否不仅取决于实验测定的 V_m 值，还与所用分子的截面积值 S_0 有关。但在固体表面上吸附质分子的截面积难于准确测定，因为一种吸附质分子不仅在不同固体表面上的截面积不同，而且同一种吸附质分子在同一种固体表面的不同几何位置上，其截面积也不尽相同。即使是理想晶

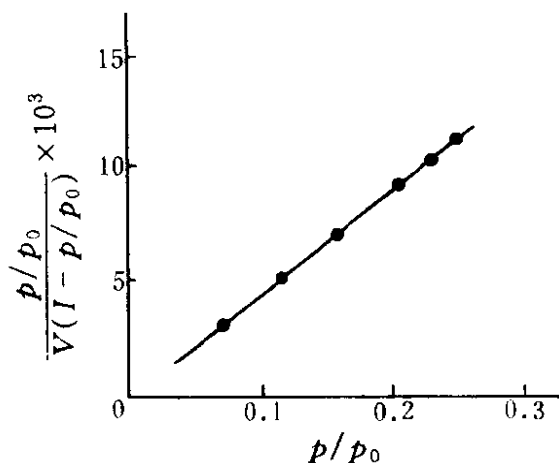


图 5-3 BET 公式的直线图

体，在不同晶面上其吸附性能也不同。实际上，固体表面的结构与制备方法和条件有关。一般固体表面都具有大小不同的孔隙，对于各种大小不同的分子具有筛吸作用，所以要准确测定一种吸附质分子的适用截面积是困难的。由于测定 S_0 值的困难，引起测定比表面积的偏差常可达 10%~20%，而测定 V_m 值的偏差仅在 5% 以内。为了减少偏差，可采用同一种吸附质，用同一个 S_0 值来计算比表面积，这样才有可能比较各种吸附剂比表面积的相对大小。目前国际上规定低温下吸附氮时， N_2 分子的 S_0 为 0.162 nm^2 。由于实验条件不同，对于不同类型的吸附剂，还采用了其他吸附质（例如 Ar、 $n-C_4H_{10}$ 、 CCl_4 、 C_6H_6 、 H_2O 等）。为了取得比较一致的标准，常用吸附参比法来确定它们的截面积。通常以 N_2 分子的截面积为标准，采用同样的吸附剂（最好用无孔晶体），分别进行低温下 N_2 和另一种吸附质的单分子层饱和吸附量的测定，则吸附质分子的参比截面积 $S_{0,x}$ 为

$$S_{0,x} = S_{0,N_2} \cdot \frac{n_{N_2}}{n_x} \quad (5-6)$$

式中， S_0 为吸附质分子的截面积； n 为盖满单分子层饱和吸附量的摩尔数。

目前 S_{0,N_2} 由液体密度法确定。假设分子呈球形，且吸附在表面上时是最紧密堆积，据此可求得 N_2 分子的截面积为

$$S_0 = 1.09 \left(\frac{M}{N_A \cdot \rho} \right)^{2/3} \quad (5-7)$$

式中 M 、 ρ 分别是吸附质的分子量和液氮密度。在 -195°C 时，液氮密度 ρ 为 0.808 g/cm^3 ，代入式(5-7)式得

$$S_{0, \text{N}_2} = 0.162 \text{ nm}^2$$

确定各种吸附质分子截面积最常用的方法是液体密度法和吸附参比法等。目前文献中共收集了 106 种吸附质分子的参比截面积，表 5-1 介绍几种常用分子的 S_0 值。

表 5-1 某些分子的截面积值

吸附质	温度 $^\circ\text{C}$	每个分子的表现截面积/ $\times 10^{-2} \text{ nm}^2$			
		所有的实验平均值	无孔吸附剂所得平均值	液体密度法	推荐值
Ar	-195, -183	14.7 ± 4.1	14.1 ± 4.4	13.8	13.8
Kr	-196	20.3 ± 3.3	20.2 ± 2.6	—	20.2
Xe	-184	23.2 ± 6.7	23.2 ± 6.7	18.6(-109 $^\circ\text{C}$)	—
H ₂ O	25	12.5 ± 6.5	—	10.5	12.5
CH ₃ OH	20~25	21.9 ± 9.0	—	18	—
C ₂ H ₅ OH	25	28.3 ± 11.2	—	23.1	—
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0	44.8 ± 9.8	44.4 ± 8.1	32.3	44.4
C ₆ H ₆	20	43.6 ± 9.8	43.0 ± 6.0	32	43.0

通过对固体表面吸附质分子截面积值的确定可以看出，固体比表面积值具有一定的相对性，因此各种固体比表面积的数值都应注明测定方法和所采用吸附质分子的截面积值。

2. 关于用“B点”法计算比表面积的问题

在第四章讲到，第 II 和第 IV 型等温线随着 N_2 的相对压力由小到大变化，曲线先是直线上升，然后扭转并维持或长或短的一段直线，Emmett 等将等温线的扭转点（即第二段直线部分开始的点）称为 B 点，并可将与 B 点对应的吸附体积 V_B 视为单分子层饱和吸附量 V_m ，再由此计算比表面积。实验表明，大多数的 II 型或 IV 型等温线的 V_B 与 V_m 很接近，由 V_B 代替 V_m 引起的误差一般在 10% 以内。值得注意的是，扭转点越明显， V_B 越易求定。当 C 值很小时，由于

扭转点不明显，或如Ⅲ型等温线那样不存在扭转点，这时就不能用B点法了。大多数固体的低温N₂吸附常呈现Ⅱ型或Ⅳ型等温线，因此用B点法求V_m具有实际意义。

3. 关于用“一点法”计算比表面积的问题

在液氮温度下，大多数固体表面对N₂的吸附热比较大，据 $C \approx \exp(Q_1 - Q_L/RT)$ ，即 $Q_1 > Q_L$ ，所以常数 $C \gg 1$ 。由于C很大，所以在BET图上截距b很小，可视为等于零，这样式(5-3)中

$$V_m = \frac{1}{\text{截距} + \text{斜率}} \approx \frac{1}{\text{斜率}} \quad (5-8)$$

在BET直线图中，直线的斜率为 $\frac{1}{V(1-p/p_0)}$ ，于是

$$V_m \approx \frac{1}{\text{斜率}} = V(1-p/p_0) \quad (5-9)$$

这样，实验时只要在 p/p_0 约为0.1~0.2附近测定一个点的吸附量V，便可按式(5-9)求得V_m。这就是所谓的用“一点法”计算比表面积的基本依据。

用“一点法”所得V_m和“多点法”比较，误差常在5%以内。对硅胶、氢氧化铝等吸附剂可以满意地使用一点法计算比表面积。显然，一点法可以大大加快试验进度，节省工作量。至于某种吸附剂是否能用一点法计算比表面积，应事先与多点法进行比较，不要盲目使用。

B点法看起来只需要一个 p/p_0 下的吸附量(V_B)数据就可计算比表面积，但确定B点时要先作吸附等温线，所以实际使用时不如一点法方便。

(二) 溶液吸附法

在溶液吸附中，若测得溶质盖满单分子层时的饱和吸附量 $\left(\frac{x}{m}\right)_m$ 并知溶质分子的截面积S₀，便可按下式计算比表面积

$$S = \left(\frac{x}{m}\right)_m \cdot N_A \cdot S_0 \quad (5-9a)$$

式中各符号的意义均同前。

由溶液吸附法测比表面积所采用的吸附质通常有两类：一类是脂

肪酸,另一类是染料。脂肪酸分子在固体表面上吸附时大多紧密排列,且垂直地吸附在固体表面上,这时 $S_0 = 0.205 \text{ nm}^2$ 。估计脂肪酸分子与固体表面形成氢键,或与含氧表面生成盐的化学吸附,所以一般采用极性溶剂比较好,这样可以避免多分子层吸附。但是有时发现采用 S_0 为 0.205 nm^2 时,计算所得比表面积比用气体吸附法测定的偏低,这可能是由于脂肪酸分子的吸附排列较松所致(例如硬脂酸分子在半石墨化炭上吸附时是平躺着的)。有时结果也会出现偏高,这可能是出现多分子层吸附的缘故。

用染料作吸附质时,采用比色法测定更为方便。但同种染料在不同表面性质的吸附剂上吸附时,定向方式可能不同,因而染料分子的确切截面积也较难确定。为尽量减少系统误差,测定同一类吸附剂比表面积可采用参比法。即先用一个比表面积已知的吸附剂(由低温氮吸附法测定)来确定溶液中吸附质的 S_0 ,然后再用此 S_0 来计算同类吸附剂的比表面积。例如若用亚甲(基)蓝吸附法测定硅胶的比表面积,可选用具有相同表面性质的石英粉作基准物质(定 S_0)。但用染料吸附法时,由于染料分子较大,吸附剂的孔结构将严重影响测定结果,使测出的比表面积数值严重偏低^①。测定比表面积还有其他简易方法,这里不再讨论。

三、孔体积

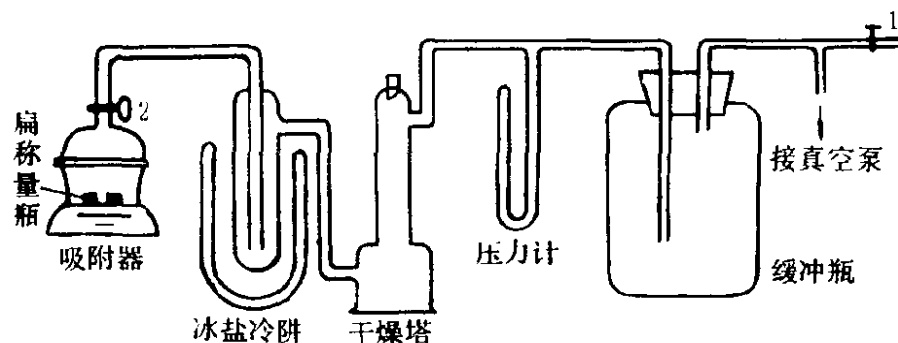
测定多孔物孔体积(pore volume)的方法较多,最常用的有下面几种。

1. 四氯化碳吸附法

此法以 CCl_4 作吸附质,由样品吸附 CCl_4 的质量来计算样品的孔体积,亦即样品内部的微孔总体积 $V(\text{ml/g})$ 。实验装置示于图 5-4 中。

实验时在吸附器(可用真空干燥器)中加入 CCl_4 与正十六烷的混合液 200 ml,二组分的体积比为 86.9:13.1。此溶液中 CCl_4 的相对压力 p/p_0 约为 0.95。在上述溶液中再加入 CCl_4 10 ml,然后将盛有

① 沈钟,沈力人等. 化学世界, 1987(5)

图 5-4 CCl_4 吸附法测定孔体积装置示意图

样品的扁称量瓶放入吸附器内(另外再放入一只同样大小的称量瓶,以校正吸附在瓶上的 CCl_4 质量)。抽空,直至冷阱中凝结 CCl_4 的量正好为 10 ml(这样可保持相对压力仍为 0.95)。关闭活塞 2,停止抽气,令样品吸附 CCl_4 蒸气约 16 h,以保证吸附平衡。然后打开吸附器,迅速称量样品增加的质量。孔体积 V 为

$$V = \frac{W_{\text{样}(\text{CCl}_4)} - W_{\text{空}(\text{CCl}_4)}}{W_{\text{样}} \cdot \rho} \quad (5-10)$$

式中, $W_{\text{样}(\text{CCl}_4)}$ 为样品吸附 CCl_4 的质量, g; $W_{\text{空}(\text{CCl}_4)}$ 为空瓶吸附 CCl_4 的质量, g; $W_{\text{样}}$ 为样品质量, g; ρ 为吸附温度时 CCl_4 的密度, g/ml。

实验证明,当 $p/p_0 > 0.95$ 时,在样品颗粒之间的孔隙中也将发生凝聚,这将使 V 值偏高,所以通常采用 $p/p_0 = 0.95$ 为宜。对 CCl_4 说,在 25°C 、 $p/p_0 = 0.95$ 时,半径在 40 nm 以下的所有孔隙都可被 CCl_4 所充满。另外,样品的平衡时间与样品的孔结构有关,这里所说的吸附平衡 16 h,是指对硅胶或颗粒活性炭而言的。关于测定的细节可参阅实验材料^①。

2. 密度法

如果已经测得多孔物的颗粒密度 $d_{\text{颗}}$ 和真密度 $d_{\text{真}}$,则可以求得样品的孔体积 V

$$V = \frac{1}{d_{\text{颗}}} - \frac{1}{d_{\text{真}}} \quad (5-11)$$

① 复旦大学等编. 物理化学实验(上册). 1979. 175

此法测定方便,但样品必须具有较大的颗粒,若为粉末状就不方便了,甚至不好测定。另外,颗粒密度计中使用了大量水银,测试时要十分小心。经过推导证明,汞取代法在常压下,汞不能钻入孔半径小于 7500 nm 的孔。结合 CCl_4 吸附法的测定结果,二者的差值可以反映出样品的微孔在(40~7500) nm 部分的孔体积。细孔硅胶的孔体积为(0.30~0.39) ml/g,粗孔硅胶为(0.78~0.86) ml/g。

目前工厂化验室对某些粉状样品(如微球硅酸铝催化剂等)还采用所谓“水滴定”法^①测定样品的微孔总体积。此法的根据是粉末样品有很好的流动性,逐渐加入水后粉末成团,当样品表面形成不规则的裂纹块时即为终点,这时所用水量便相当于样品的微孔总体积(ml/g)。显然,此法简便快速,但带有经验性,终点不易看准。

为了描述多孔物的孔体积,文献中还常用所谓孔隙率 ϵ 或孔度(%)来表示。孔隙率是指样品中孔隙体积与样品总体积之比。若已知样品的 $d_{\text{颗}}$ 和 $d_{\text{真}}$,则孔隙率 ϵ (%)为

$$\epsilon = 1 - \frac{d_{\text{颗}}}{d_{\text{真}}} \quad (5-12)$$

四、平均孔半径

电子显微镜显示^②,多孔物(如凝胶等)中孔的形状极为复杂,从硅胶的剖面照片上可看到圆形、椭圆形、三角形、哑铃状及各种不规则形状的孔,孔的立体结构更为复杂。在实际工作中为简化问题,常假定微孔是圆柱状的。圆柱体体积 $V = \pi r^2 l$,空心圆柱体(即孔隙)的内表面积 $S = 2\pi r l$ 。式中, r 为圆柱体半径; l 为柱长。上两式联立可得圆柱体的平均孔半径(average radius) \bar{r}

$$\bar{r} = \frac{2V}{S}$$

当 V 的单位为 ml/g、 S 的单位为 m^2/g 时,则

$$\bar{r} = \frac{2V}{S} \times 10^3 (\text{nm}) \quad (5-13)$$

① 张晏清.石油化工,1980(4)

② 柴志宽等.化学通报,1978(5)

若孔为圆锥形,则

$$\bar{r} = \frac{3V}{S} \times 10^3(\text{nm}) \quad (5-14)$$

有时也可用两者的平均值

$$\bar{r} = \frac{2.5V}{S} \times 10^3(\text{nm}) \quad (5-15)$$

使用最多的是式(5-13)。

由式(5-13)~式(5-15)可见,若测得样品的比表面积和孔体积便可计算多孔物的平均孔半径。对孔径比较均匀的吸附剂(如硅胶、等孔树脂,甚至某些微孔发达的活性炭)测定 \bar{r} 都有意义,基本上能反映样品的孔结构特点^①。

五、孔径分布

测定多孔物的平均孔半径比较方便,在许多情况下也有实际意义。要了解多孔物的孔结构的全貌,必须测定样品的孔径分布(pore radius distribution)。特别是催化剂的催化活性常与样品的孔径分布有关。多孔物孔分布的测定方法,视样品的孔径范围大小而定。通常孔半径在 10 nm 以下的样品,用低温氮吸附或有机蒸气吸附法测定,孔半径在 10 nm 以上时须用压汞法测定,且孔径越大,用压汞法测定越方便。

(一) 气体或蒸气吸附法

1. 毛细凝聚与 Kelvin 公式

实验证明,细孔硅胶在室温下对苯蒸气的吸附等温线为 Langmuir 型,逐渐降低苯蒸气压力进行脱附时,脱附等温线基本上和吸附等温线重合,即无滞后圈。但粗孔硅胶的吸附-脱附曲线在中等或较高压力范围内不重合(图 5-5),有滞后圈,图中 OABC 是吸附等温线, CDAO 是脱附等温线。为什么会有滞后圈?要解释这个现象,先要明确如图 5-5 所示的吸附曲线属于第 IV 型,它具有多分子层吸附和毛细管凝结的特征。前面已经讲过 Kelvin 公式

① 阎虎生,张全兴. 沈阳化工, 1984(4); 王善等. 石油化工, 1985(6)

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{-2\sigma M \cos\theta}{rT\rho R} \quad (5-16)$$

式中， p_r 为毛细管内凹液面上液体的蒸气压； p_0 为相同温度下同种液体在平面上的蒸气压； σ 、 M 和 ρ 分别为液体的表面张力、分子量和密度； r 为毛细管半径； θ 为润湿角，若某液体对固体是润湿的，则常假定 $\theta=0^\circ$ 。式(5-16)中的负号，是因为在毛细管中的凹液面上 $p_r < p_0$ 。从式(5-16)可见， r 越小， p_r 越低，即在毛细管内发生凝聚所需的蒸气压越低。这意味着，在吸附过程中，在较低的压力下，蒸气在半径较小的孔中先凝聚；在较高的压力下，在半径较大的孔中接着发生凝聚，直到达到饱和蒸气压时才在孔的平坦部分凝结。

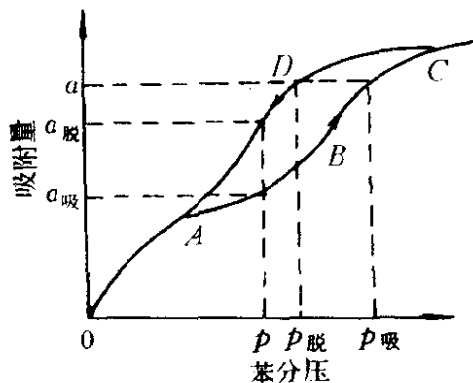


图 5-5 粗孔硅胶的吸附-脱附等温线

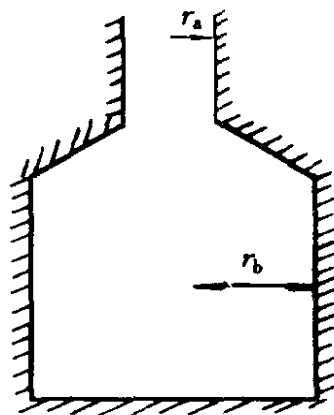


图 5-6 孔的墨水瓶模型

所谓吸附滞后是指在脱附过程中，脱附曲线和吸附曲线有一部分不重合。这表明在滞后圈内，在同一压力下，吸附量为 $\alpha_{吸}$ ，脱附量为 $\alpha_{脱}$ ，而 $\alpha_{脱}$ 总是大于 $\alpha_{吸}$ ；另一方面，与同一吸附量 α 相对应的蒸气压，在吸附线上为 $p_{吸}$ ，在脱附线上为 $p_{脱}$ ，而 $p_{吸}$ 总是大于 $p_{脱}$ 。

用毛细凝聚和 Kelvin 公式可以解释滞后现象。最早解释此现象的是加拿大物理化学家 McBain 的墨水瓶理论 (Inkbottle Theory)。他认为凝胶中的孔像墨水瓶(图 5-6)，瓶口半径为 r_a ，瓶体半径为 r_b ，显然 $r_b > r_a$ 。按 Kelvin 公式，在瓶口(即相当于半径为 r_a 的毛细管)与液体呈平衡的蒸气压为

$$p_a = p_0 \exp \left[\frac{-2\sigma M}{r_a T \rho R} \right] \quad (5-17)$$

在瓶体(即相当于半径为 r_b 的毛细管)与液体呈平衡的蒸气压为

$$p_b = p_0 \exp \left[\frac{-2\sigma M}{r_b T \rho R} \right] \quad (5-18)$$

因为 $r_b > r_a$, 比较式(5-17)和式(5-18)得 $p_b > p_a$, 即在瓶内凝聚所需压力比瓶口处高。吸附时, 人们控制的压力由低到高, 当压力达到 p 时吸附量为 $a_{\text{吸}}$, 此时与此压力相对应的瓶体(r_b 处)开始凝聚, 随着压力的增加, 瓶体逐渐被充满, 直到瓶口。但脱附时(压力由高到低), 当压力再降至 p 时吸附量为 $a_{\text{脱}}$ (注意, 不回到 $a_{\text{吸}}$), 这时因为脱附总是从半径为 r_a 的瓶口处开始的, 由于 $r_a < r_b$, 所以在压力 p 下, 瓶口处的液体不蒸发, 故 $a_{\text{脱}} > a_{\text{吸}}$, 这就是滞后现象。

滞后现象也可以从另一个角度说明。当压力达到 $p_{\text{吸}}$ 时, 吸附量为 a , 此时凡半径小于或等于按 Kelvin 公式计算的 r_b 的瓶形孔中均被液体充满。脱附时, 孔中液体必从孔口蒸发, 且 $r_a < r_b$, 如欲达到相同的吸附量 a , 只有将压力继续降低到 $p_{\text{脱}}$ 时瓶口处的液体才开始蒸发, 这就产生了滞后现象。

实际吸附剂中孔的形状很复杂, 若孔的形状为两端开口的圆柱形或四边开口的平行板孔, 也产生滞后圈; 而一端封闭的圆柱状孔或平行板孔, 则不产生带后圈^①。由于毛细孔的形状不同, 可产生各种形状的滞后圈。反之, 据滞后圈的形状也可大致推断孔结构的均匀性和孔大小(图 5-7)。

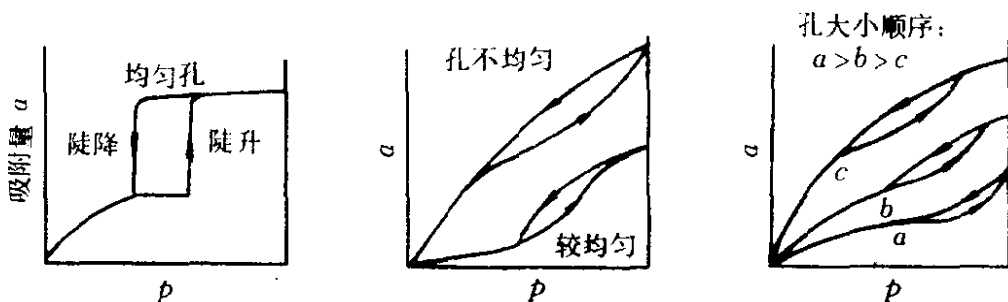


图 5-7 滞后圈和孔结构

2. 孔径分布的测定

① 陈宗淇等. 胶体化学. 1984. 98

用气体或蒸气吸附法测定孔径分布是经常使用的方法。此法的基本考虑是，吸附总量即为半径小于某一数值的孔内所凝聚的液体总量，利用 Kelvin 公式可以算出在某一蒸气压力下哪些孔发生凝聚，这样便可找出凝聚液体的体积和孔半径的关系。

测定时首先通过实验作出吸附和脱附等温线(如图 5-5)，再利用 Kelvin 公式算出各相对压力(p/p_0)下发生孔隙凝聚的孔半径 r (通常假设 $\theta=0^\circ$)，然后据图 5-5 数据作出吸附量随孔半径变化的曲线(图 5-8)，此曲线上任一点 r 处的斜率，即为该 r 的孔的出现率。最后由图 5-8 曲线的斜率 $\frac{\Delta V}{\Delta r}$ 对 r 作图(图 5-5 中的吸附量 a 也可换算成吸附体积 V)，即可得图 5-9 所示的孔径分布曲线。曲线的最大值表示半径为 r_p 的孔在此吸附剂中所占的比例最大，故常称为“最可几孔半径”。

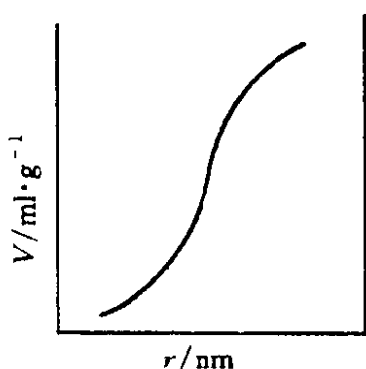


图 5-8 吸附剂的 $V-r$ 曲线

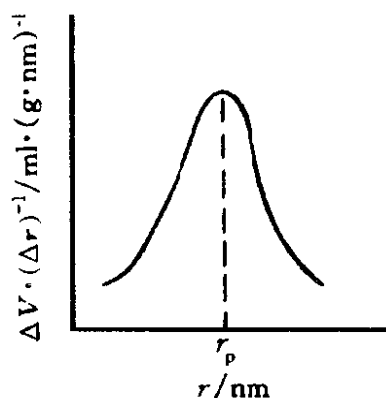


图 5-9 孔分布曲线

孔分布曲线下的面积代表微孔总体积，因此可计算出一定半径范围内的孔体积在总孔体积中所占的百分数。

应当指出，求孔径分布时通常用脱附曲线，这是因为 Kelvin 公式涉及毛细管凝结和蒸发作用，公式中的 M/ρ 为液体的摩尔体积， θ 为该液体和毛细管壁的润湿角，且脱附时孔隙中的气-液平衡更接近于液体的蒸发和气体凝聚的平衡。另外，气-液之间有一个弯月面，脱附时液体是从孔端弯月面上蒸发的，但此时并非孔中的凝聚液全部脱走，而是留下厚度为 t 的吸附膜，而从 Kelvin 方程计算的孔半径 r_K 不包括吸附膜厚度，故真正的毛细孔半径 $r = r_K + t$ 。对于低

温氮吸附, N_2 的单分子层厚度为 0.43 nm; 多分子层吸附膜的厚度 t 与相对压力有关, 常用的经验公式为

$$t = -0.43[5/\ln(p/p_0)]^{1/3} \quad (5-19)$$

(二) 压汞法(mercury penetration method)

1. 压汞法原理

由于汞对一般固体不润湿, 所以汞滴大于孔径者不能钻入。欲使汞入孔, 必须加压[图 5-10(a)]。

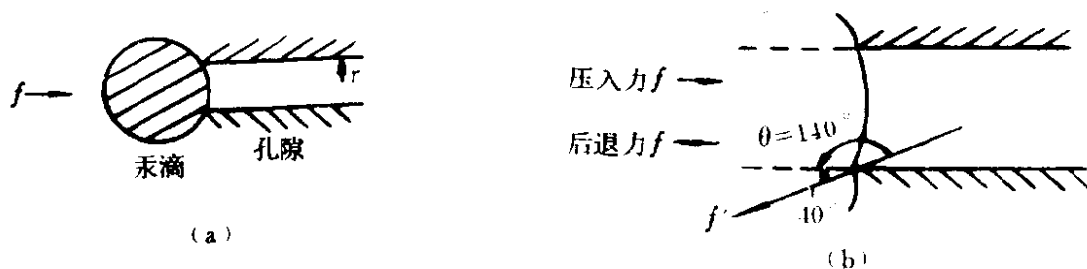


图 5-10 汞压入孔隙中的示意图

因为孔端面的面积为 πr^2 , 所以将汞压入的力 $f = \pi r^2 \cdot p$ 。图 5-10(b)为汞压入孔隙的放大图。加压时汞表面要扩大, 表面能也变大, 因而使它又产生了缩小的趋势(即 Hg 要往回缩), 其方向为 f' 。因为孔隙端面的周长为 $2\pi r$, 按表面张力 σ 的定义, $\sigma = f'/2\pi r$, 所以孔隙中汞表面的收缩力 $f' = 2\pi r \cdot \sigma$ 。为将 f' 校正成水平方向的力, 则

$$f = f' \cos 40^\circ = 2\pi r \cdot \sigma \cdot \cos 40^\circ = -2\pi r \sigma \cdot \cos 140^\circ$$

平衡时, 两个对抗的力(即压入力 f)和由表面张力引起的后退力 f' 相等, 于是

$$\begin{aligned} \pi r^2 \cdot p &= -2\pi r \cdot \sigma \cdot \cos 140^\circ \\ \text{或} \quad r &= -\frac{2\sigma \cos 140^\circ}{p} = -\frac{2 \times 0.480(-0.766)}{p} \\ &= \frac{7350 \times 10^5}{p} (\text{nm}) = \frac{7260}{p_{(\text{atm})}} (\text{nm}) \end{aligned} \quad (5-20)$$

式中, p 为外加压力, Pa; r 为孔半径, nm; σ 为汞的表面张力, 通常取 0.480 N/m; θ 为汞与固体表面的润湿角, 通常取 140° 。

式(5-20)是用压汞法测孔分布的基本公式。它的意义是: 若 $p = 1.013 \times 10^5$ Pa (~ 1 atm), 则 $r = 7260$ nm, 表示对于半径为 7260

nm 的孔，必须以 0.1 MPa 的压力才能把汞压入；同样， $p = 1013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ($\sim 1000 \text{ atm}$) 时， $r = 7.3 \text{ nm}$ ，表示对于半径为 7.3 nm 的孔，必须以 101 MPa 的压力才能把汞压入。因而压汞法常用于测定孔径较大的多孔物(因为压力越高,实验条件越困难)，目前压汞仪(或称汞孔度仪)常用的最大压力为 200 MPa 左右。

2. 压汞仪

压汞仪(图 5-11)通常包括抽空系统、电阻测量系统和加压系统。加压系统是核心，其中的膨胀仪(亦称汞孔度计)是关键设备。在膨胀仪中装有样品和汞，测试时通过加压把汞压入孔中。 p 越大，进

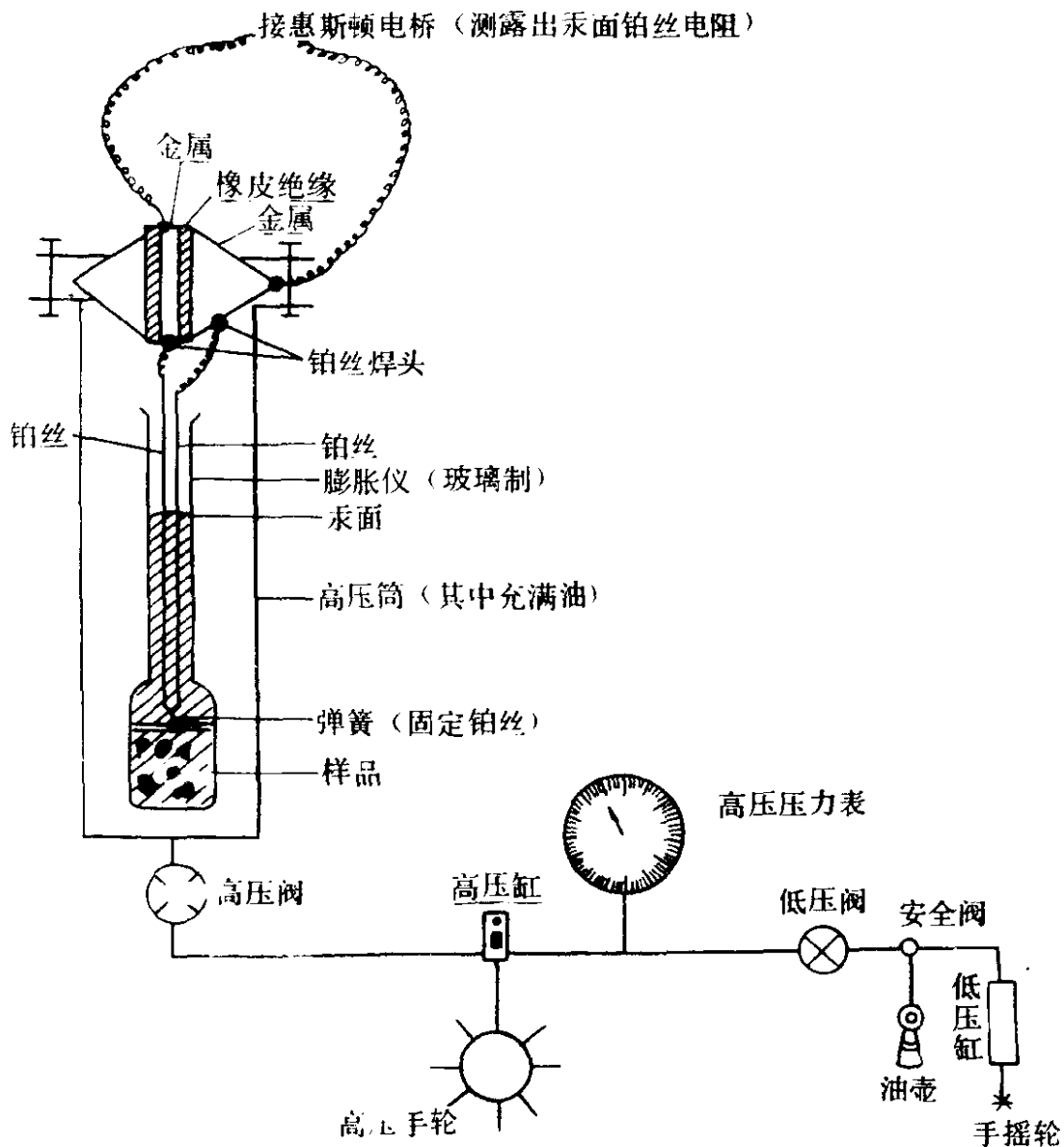


图 5-11 压汞仪装置示意图

入孔中的汞越多，膨胀仪中汞面越低，从而露出汞面的铂丝越长，铂丝的电阻越大，因此可能通过测量铂丝的电阻值计算出压入孔中汞的体积(膨胀仪应事先校正，以确定铂丝电阻每变化 1Ω 汞体积的变化值)。

3. 孔分布测定方法要点

(1) 将装好样品和汞的膨胀仪放入高压筒中，并在筒内加油至筒口；(2) 盖好高压筒盖，并转紧螺丝；(3) 测膨胀仪的电阻；(4) 打开高压阀、低压阀，并退出高压手轮和低压缸之手摇轮；(5) 摇低压手摇轮，当压力达 20 MPa 时，关低压阀，摇高压手轮，在 100 MPa 以前，每加 5 MPa 测一次电阻，在 100 MPa 后，每加 10 MPa 测一次电阻。视样品结构不同，所加的最高压力不同。

4. 实验数据处理

(1) 根据加压过程中“压力和电阻”的关系以及已知的“电阻和汞压入量”的关系，可以得到“压力和汞压入量 V_{Hg} ”的关系，从而可以作出 $V_{\text{Hg}} - p$ 图[图 5-12(a)]；(2) 由 $V_{\text{Hg}} - p$ 图及 $r = \frac{7350 \times 10^5}{p}$ 的关系式可得 $V_{\text{Hg}} - r$ 图[图 5-12(b)]；(3) 由 $V_{\text{Hg}} - r$ 图可以作出 $\frac{dV}{dr} - r$ 图[图 5-12(c)]。这就是通常所说的孔分布图，其意义和用吸附法所测得者相同。这种计算方法的具体数据可参阅有关文献^①。

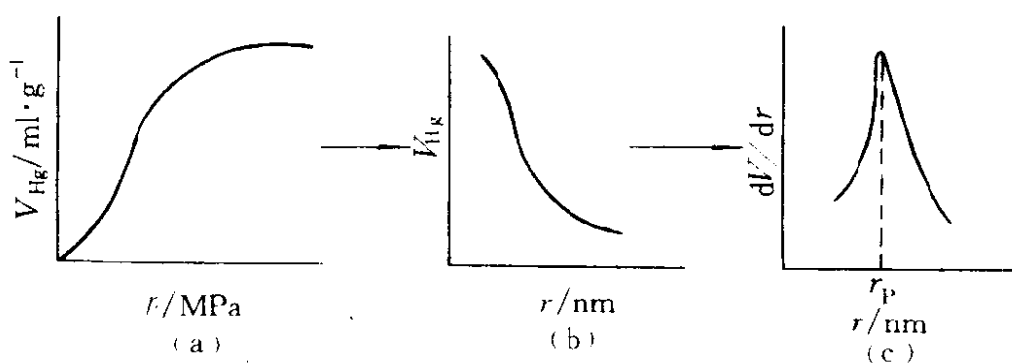


图 5-12 压汞法测孔分布数据处理图

① 钱树安. 化学通报, 1959(11)

因为压汞仪实际使用压力最大约 200 MPa, 故据式(5-20)可知, 其可测的孔隙半径范围约为(3.75~750) nm。用低温氮吸附可测的孔半径范围为(1~30) nm, 因此对于某些样品其最可几孔半径为 10 nm 左右时, 可将这两种方法所测孔分布结果进行对比。实验证明, 尽管这两种方法原理不同, 但所得结果却非常一致(图 5-13)。

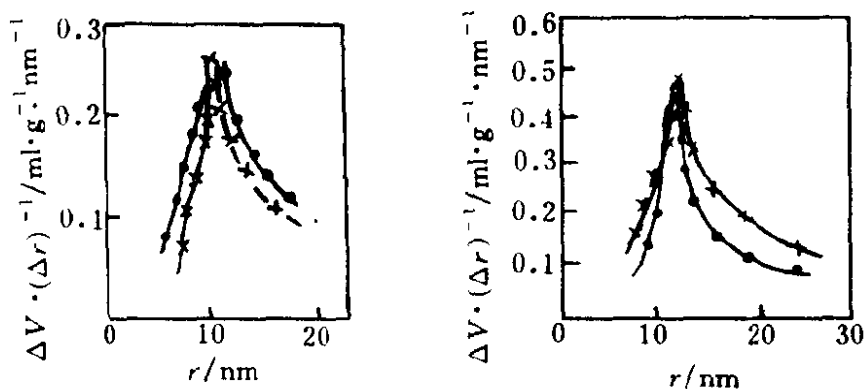


图 5-13 两种不同催化剂的孔径分布图

•—压汞法; ×—吸附法

压汞法测定孔分布, 相对地比较快速, 特别是对于大孔吸附剂更具有实际意义。但汞有毒是其主要缺点, 某些能和汞生成汞齐的金属催化剂就不能用压汞法测孔分布。基于此, 曾有人设计了“甘油测孔仪”^①, 用来测定较大孔径样品的孔分布。此仪器的原理与压汞仪相似, 也是将一种非润湿性液体压入多孔固体, 因此样品要事先用防水剂预处理, 使其表面对甘油表现为非润湿性的。常用的防水剂有硬脂酸、聚甲基氯硅烷等。根据防水剂的化学结构, 其厚度估算约为 5 nm, 因此甘油测孔仪常用来测量孔径为 50 nm 以上的孔。例如对于孔半径为几十微米的多孔 PVC 样品, 用甘油测孔仪与压汞仪测定所得的结果极为相近。目前甘油测孔仪在高压下使用还需要进一步研究。

(三) 迎头色谱法测定孔径分布

有人曾用色谱热脱法测定吸附等温线以求得孔径分布曲线, 虽然测定速度快了一些, 但在吸附—脱附滞后圈上的点不易测准。近年戴

① 张晏清. 石油化工, 1980(4)

闽光等^①根据理论分析和实验测定,发现通过接近饱和蒸气压的迎头色谱图可以计算多孔性固体材料的孔径分布曲线。他们根据吸附质浓度 c (mmol/ml) 与色谱峰高 h (cm) 成线性关系

$$c = kh \quad (5-21)$$

式中 k [(mmol)/(ml·cm)] 为色谱仪的仪器常数。在实验条件下,设吸附质蒸气(例如苯蒸气)服从理想气体状态方程式,则式(5-21)可以写作

$$p = khRT \quad (5-21a)$$

式中, p 为吸附质的分压; R 为气体常数; T 为室温(K)。采用 Kelvin 毛细孔凝聚方程式来计算相应的毛细孔凝聚的等效半径 r_K (比毛细孔半径小了一定的吸附层厚度), 则

$$r_K = -2\sigma V/RT \cdot \ln(p/p_0) = -K/\ln(p/p_0) \quad (5-21b)$$

式中, σ 、 V 、 p_0 分别为吸附温度下液体吸附质的表面张力、摩尔体积和饱和蒸气压; K (nm) 称为 Kelvin 常数。联立式(5-21a)和式(5-21b)得

$$r_K = -K/\ln(h/h_0) \quad (5-21c)$$

式中 h_0 为吸附温度下吸附质液体饱和蒸气的峰高。若吸附平衡瞬时建立,据色谱理论可知,吸附量 a (mmol/g) 可以由色谱峰的面积来计算

$$a = \frac{1}{W} \int c \cdot dv = \frac{FK}{Wu} \int h dx = \frac{F}{RTWu} \int p \cdot dx \quad (5-21d)$$

式中, F 为脱附时气体流量(ml/min), 可由皂沫流量计测得; u 为记录仪纸速(cm/min); W 为吸附剂质量(g); x 为纸走距离。因为

$$\frac{da}{dr_K} = \frac{da}{dx} \cdot \frac{dx}{dp} \cdot \frac{dp}{dr_K}$$

所以从式(5-21b)及式(5-21d)可以求出孔径分布函数

$$\frac{da}{dr_K} = \frac{F \cdot k \cdot K}{W \cdot u} \cdot \frac{(h/r_K)^2}{(dh/dx)} \quad (5-21e)$$

① 戴闽光, 郑威. 化学学报, 1984(26): 1026

式(5-21e)表明, 只要根据迎头色谱上各点的高度 h 和对应的 r_K 值以及在该点处的斜率(dh/dx), 就可以得到相应的孔径分布函数, 而不必计算吸附量 a 。按照这种数学模型, 利用微机采样和数据处理, 就可直接打印 $\frac{da}{dr_K} - r_K$ 的孔径分布图, 从而可大大缩短计算时间(约 1 h~2 h), 因此这是一种快速测定孔径分布的方法。图 5-14 和图 5-15 分别为静态吸附法和迎头色谱法所得的孔径分布曲线的实验结果。由图可见, 这两种方法所得结果很相似。

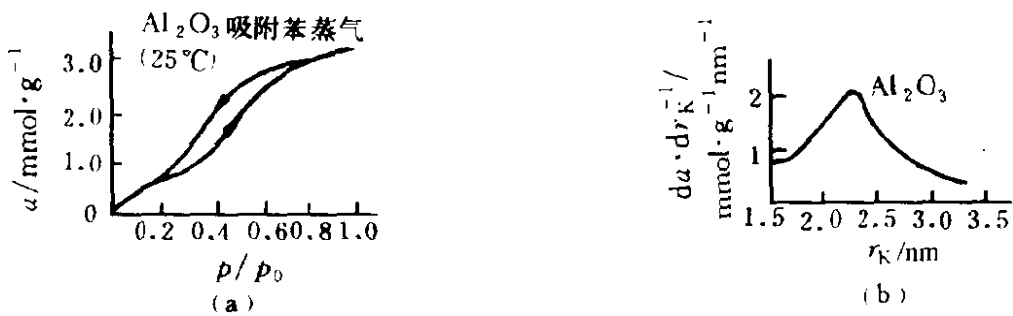


图 5-14 静态吸附法结果
(a) 吸附等温线; (b) 孔径分布曲线

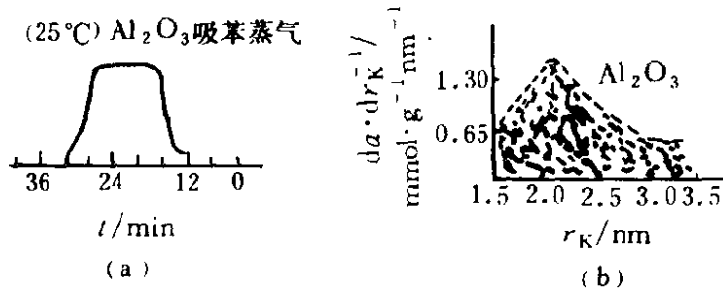
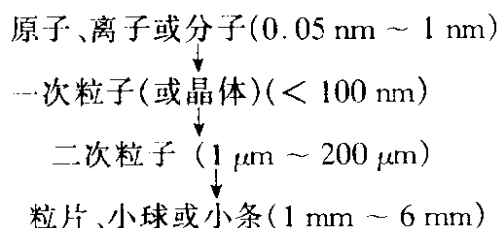


图 5-15 迎头色谱法结果
(a) 迎头色谱曲线; (b) 孔径分布曲线

六、粒度

粒度 (particle size 或 mesh size) 也称颗粒度或粒子大小。关于粒子大小的概念, 有所谓的一次粒子或原粒子 (primary particle)、二次粒子 (secondary particle) 和粒片 (granule 或 tablet) 等。一般由若干原子、分子或离子所组成的原粒子 (晶粒) 称为一次粒子; 由若干一次粒子所组成的粒子称为二次粒子; 若干二次粒子可组成粒片、小球或小条, 其关系大体为



在化工中，固定床反应器常使用粒片、小条或小球状催化剂；在流化床反应器或高分子材料中所使用的粉状填料多为二次粒子(如微球型催化剂)。这里主要讨论二次粒子大小的测定方法。

1. 筛分分析法

这种方法特别适于测定 $80 \mu\text{m}$ 以上较粗粒子的粒度。试验时，将一套适当目数(mesh)的筛子上下相叠，网孔由上至下逐层变小，将称量后的样品倒入最上层的筛子后在电动震动机上进行筛分。为防止样品粘在筛子上，测定前必须保证各类型样品的湿度符合要求。震动一定时间后称量每个筛子里样品的质量，算出粒度百分数。美国 ASTM 标准筛目数与网孔直径的对应关系列于表 5-2。

表 5-2 标准筛目数与网孔直径关系

目 数	100	120	140	170	200	250	270	325	400	625
网孔直径/ μm	149	125	105	88	74	62	53	44	37	20

我国生产的分样筛、标准筛，直接在铭牌上标明目数和网孔直径大小。检验标准筛的目数和质量可用经纬密度仪。

2. 显微镜法

光学显微镜常用来检测 $1 \mu\text{m}$ 以上的粒子粒度。测量时必须用带有刻度标尺(置于显微镜的目镜中)的显微镜，可在放大几十至几百倍的条件下进行观测。刻度标尺必须用“标准测微尺”(通常是在 1 mm 的直线上刻了 100 等分，每一格相当于 0.01 mm)加以校正。显然，显微镜放大倍数不同，目镜标尺的“1 格”可代表不同的长度(μm)，例如放大 100 倍(10×10)时，标尺 1 格 = $10 \mu\text{m}$ ；放大 400 倍时，1 格 = $2.5 \mu\text{m}$ ；放大 1000 倍(10×100)时，1 格 = $1 \mu\text{m}$ 。

测试时取少量试样置于载玻片上，轻敲载玻片使粉末散开(或加 1 滴液体后盖上盖玻片)，然后置其于载物台上。调节显微镜螺丝，当观

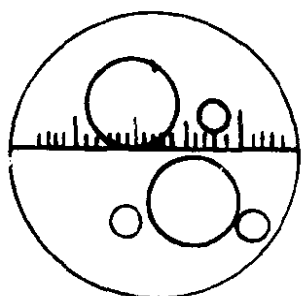


图 5-16 放大后视野
中的粒子

察到清晰的图样(图 5-16)时, 测量落在标尺上或标尺附近各粒子所占的格数, 或者说在视野中计数: 1 格以下的粒子有多少? 1~2 格的粒子有多少? 2~3 格的粒子有多少? 等等。朝一个方向改变视野, 一般至少要统计 200~300 个粒子。设被统计的粒子总数为 N , 则

$$N = \sum_i n_i \quad (5-22)$$

式中 n_i 为各粒径范围 d_i (取平均值) 的粒子数。

所以各粒径范围的粒子百分数为

$$N_i = \frac{n_i}{N} \quad (5-22a)$$

由此可作出粒度分布曲线。整个样品的平均粒径 \bar{d} 可按下式定义

$$\bar{d} = \frac{\sum_i n_i \cdot d_i}{\sum_i n_i} \quad (5-22b)$$

实际上粉末样品中不仅粒子大小不同, 而且粒子也不完全是球体。为便于解决问题, 目前常采用一些权宜的办法来规定“平均值”的定义。例如式(5-22b)所定义的平均粒径 \bar{d} , 是粒子直径的平均值, 称为“数均平均直径”。也可以根据粒子的体积(即粒径的立方)求得平均粒径, 即“体积平均直径” \bar{d}_v 。

$$\bar{d}_v = \left[\frac{\sum_i n_i \cdot d_i^3}{\sum_i n_i} \right]^{1/3} \quad (5-22c)$$

还有以粒子的表面积求得的“表面平均直径” \bar{d}_s 。

$$\bar{d}_s = \left[\frac{\sum_i n_i \cdot d_i^2}{\sum_i n_i} \right]^{1/2} \quad (5-22d)$$

多分散体系的 $\bar{d}_v > \bar{d}_s > \bar{d}$ 。单分散体系的这个 3 个参数值相等^①。

① 胶体与表面化学原理. 周祖康等译. 1986. 32

3. 沉降分析法

利用粒子在液体(或气体)介质中的沉降速度测定该物质的分散度,称为沉降分析法。根据 Stokes 定律可以导出粒子半径 r 和沉降速度 V 的关系

$$r = 0.06773 \sqrt{\frac{\eta V}{D - d}} \quad (5-23)$$

式中, η 为介质的粘度; D 、 d 分别为固体粒子和介质的密度; V 为沉降速度。于是

$$r = K \sqrt{\frac{H}{t}} \quad (5-23a)$$

式中, $K = 0.06773 \sqrt{\frac{\eta}{D - d}}$; H 为小盘至水面的高度; t 为沉降时间。由试验测得不同时间 t 的沉降量 P (已减去空盘质量), 便可作出沉降曲线 [$P-t$ 图, 图 5-17(a)]。由 $P-t$ 图上作各时间的切线, 并求出相应截距 L 。若已知沉降曲线的极限值为 P_c , 则半径大于某一 r 值的粒子所占的百分数 Q 为

$$Q = \frac{L}{P_c} \times 100\% \quad (5-23b)$$

据式(5-23a)可以求得与不同时间 t 所对应的 r 值(K 和 H 均可通过实验求定)。以 Q 为纵坐标, r 为横坐标, 作 $Q-r$ 图 [图 5-17(b)], 这就是通常所说的粒子的积分分布曲线。由积分曲线求 $\Delta Q / \Delta r$, 并作 $\frac{\Delta Q}{\Delta r} - r$ 图 [图 5-17(c)], 即粒子的微分分布曲线。

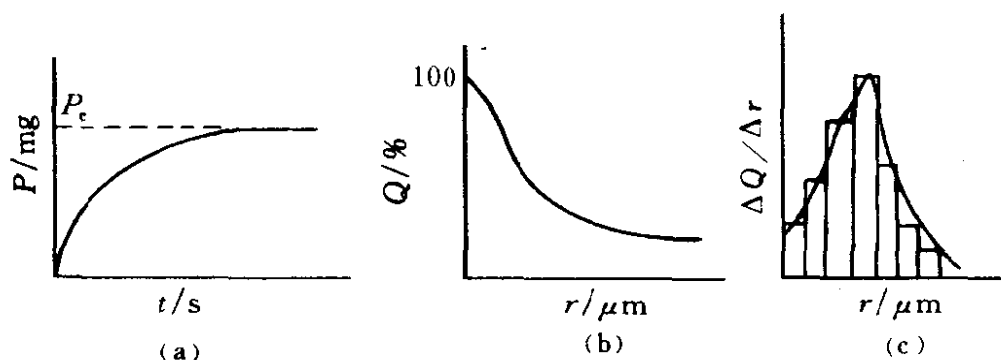


图 5-17 沉降分析法测粒子分布数据

(a) 沉降曲线; (b) 积分分布曲线; (c) 微分分布曲线

沉降分析法适合于分析粒度为(0.1~50) μm 的粒子, 测试仪器常用扭力天平。此法目前被广泛应用。

4. 原粒子大小的测定

若粉末样品粒子内部无孔, 且看作球体, 则每个粒子的质量为 $\frac{4}{3}\pi r^3 \times \rho$ (r 为球粒半径; ρ 为粒子的密度)。若 1 g 样品中含有 n 个微粒, 按比表面积 S 的定义(S 是每克物质所具有的表面积), 则

$$S = n \cdot 4\pi r^2 = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \times \rho} = \frac{3}{\rho r} = \frac{6}{\rho d}$$

或
$$d = \frac{6}{\rho S} \times 10^3 (\text{nm}) \quad (5-24)$$

式中, d 为球粒的直径。若 ρ 的单位为 g/cm^3 , S 的单位为 m^2/g , d 的单位为 nm , 则公式中应乘以 10^3 。显然, 只要测准样品的比表面积, 便可算出原粒子的平均直径。作者^①曾用低温 N_2 吸附法测得国产钡剂(即 BaSO_4 晶粒)的比表面积为 $3.36 \text{ m}^2/\text{g}$, 用比重瓶法测得真密度为 $4.248 \text{ g}/\text{cm}^3$, 从而算得此钡剂的平均颗粒直径为 $0.4 \mu\text{m}$ 。

用式(5-24)计算结晶粒子的直径, 应该符合建立公式的条件。实际上无定形的凝胶状物质也经常使用该式, 因为许多无机氧化物凝胶皆由原粒子组成。使用式(5-24)的前提是要能准确地测定这些多孔性物质的比表面积。某种粗、细孔硅胶的比表面积分别为 $184 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $453 \text{ m}^2/\text{g}$, 真密度均为 $2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$, 则硅胶中原粒子的直径分别为 6.0 nm 和 14.5 nm ^②。扩孔硅胶中的原粒子大小可高达数百纳米, 铝胶为 5.4 nm 。这些数据都是用式(5-24)式计算出来的。

第二节 常用吸附剂的结构和性能

一、硅胶

硅胶(silica gel)是典型的多孔吸附剂, 它广泛应用于生产和科学

① 杨仁杰, 沈钟等. 中华放射学杂志, 1986(6)

② 沈钟. 高等学校化学学报, 1989(5)

研究中。在一般工业上，主要作为干燥剂，其性能较氯化钙为优；在色谱分析中，常用作吸附剂或载体；在催化领域中，它是常用的催化剂载体。

硅胶的化学组成为 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，属于无定形结构，其基本结构单位为大小不等的二氧化硅粒子在空间的堆积，并形成硅胶的骨架。堆积时粒子间的空洞即为硅胶的孔隙。硅胶中的水有吸附水和结构水，后者以羟基的形式和硅原子相连而覆盖于硅胶表面。

以往生产的硅胶为块状(不规则形状)，为提高硅胶的机械强度和使用寿命，现在生产的硅胶大多为球形或微球形。

按硅胶的孔径分类，作者以前曾提出过^①凡平均半径在(1~2) nm 以下的为细孔硅胶，(4~5) nm 以上的为粗孔硅胶，超过 10 nm 的为特粗孔硅胶(即目前所谓的扩孔硅胶)，低于(0.2~0.25) nm(主要是分子大小的孔隙)的为特细孔硅胶。显然，孔半径在(2~4) nm 范围内的可以认为是中孔硅胶(例如 50 年代上海泰仁化工厂生产的块胶)。

(一) 硅胶的制备方法

硅胶通常按照化合→胶凝→老化→洗涤→氨水浸泡→干燥→活化的流程制备。在这些过程中，变更操作或处理条件都会直接影响硅胶的孔结构和吸附性能。

1. 化合

通常以稀释的水玻璃($\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$)和硫酸溶液反应生成硅酸。硅酸不稳定，分子间通过缩合而形成多聚硅酸，以至硅溶胶。从硅酸变成硅溶胶的过程虽随溶液 pH 值的不同而异，但总的说是比较快的，当溶液 pH 值近于中性时所需时间很短。硅溶胶 pH 值的不同将直接影响硅胶的孔结构和吸附性能(图 5-18)。

2. 胶凝(gelling)

硅溶胶在放置过程中会自动凝固成硅酸水凝胶，这种现象称之为胶凝。胶凝过程可能是溶胶中二氧化硅质点通过氢键(至少在开始时

① 沈钟. 化学通报, 1959(6)

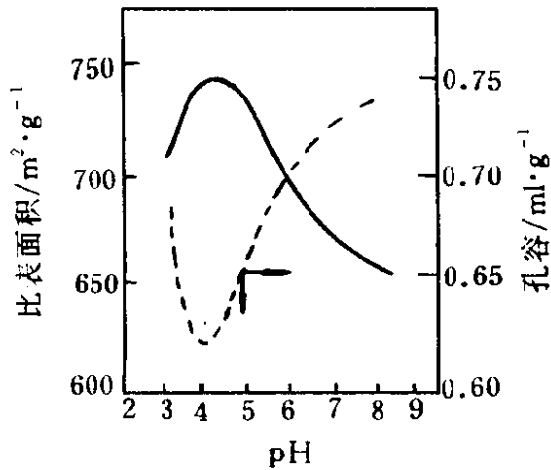


图 5-18 硅溶胶 pH 对硅胶比表面积和孔容的影响

是这样的)而连结成多孔性的水凝胶。在新形成的水凝胶中胶粒保持原来的分散度,在老化过程中,粒子将进一步脱水缩合而长大。

硅溶胶的胶凝速度受很多因素的影响,其中最重要的是硅溶胶的 pH 值。通常胶凝时间和 pH 值的关系为 V 形曲线,最低点的 pH 值约 6~7。Her 综合诸家研究结果,认为胶凝时间和 pH 值的完整曲线应为 N 形,最低点的 pH

值为 5.5,最高点的 pH 值为 2。戴安邦教授^①从理论和实验证明了 N 形曲线的存在(图 5-19),以 HCl 为酸化剂,曲线的最低点 pH 值为

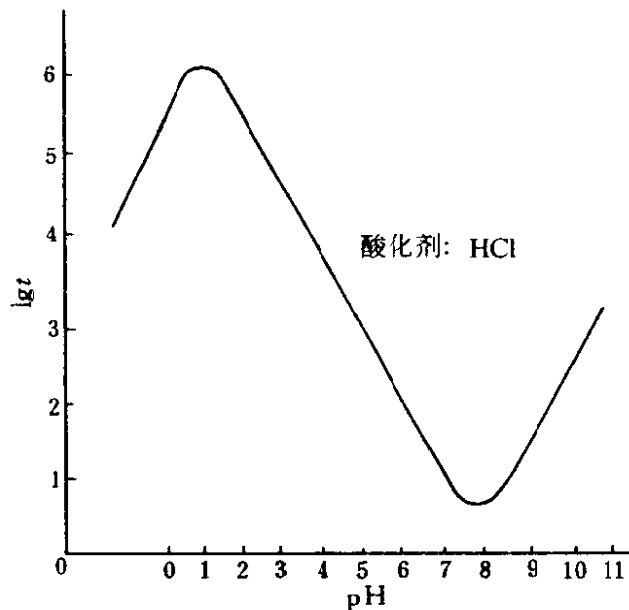


图 5-19 单硅酸的 pH 值-胶凝时间(min)标准曲线

8,最高点 pH 值为 1.5。影响胶凝速度的其他因素不一一赘述,一般温度高(pH>10.45 的碱性硅溶胶除外)、氧化硅浓度大或加入某些电解质,胶凝速度均加快。在硅胶制备过程中,掌握胶凝速度是很重要

① 戴安邦. 南京大学学报(化学版), 1963(1)

的。胶凝速度不同将直接影响硅胶的结构^①和吸附性能。

3. 老化

硅溶胶胶凝后需经一定时间的老化(ageing),使水凝胶骨架坚固。老化过程中常有“出汗”离浆现象,其速度取决于硅溶胶的 pH 值、浓度和老化温度。通常也有以水凝胶产生离浆现象为老化完成的标志。实际上从溶胶转变为凝胶并非变化的终点,因为水凝胶不是稳定体系。水凝胶骨架中的质点因相互作用会进一步缩合长大和靠近,从而缩小了网架结构中的空间,并将其中包含的水部分挤出,这就是离浆。

因为质点缩合时表面 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si—OH} \\ \diagdown \end{array}$ 基脱水并形成 Si—O—Si 键,从而增强了骨架的强度。

4. 洗涤(washing)

水凝胶老化后如为块胶,应适当切割粉碎,以利洗去由反应生成的盐和剩余的酸或碱。当硅胶作为催化剂载体时,一般都要严格限制杂质离子的含量,因为有时很少量的杂质也会影响催化剂的活性。

凝胶的洗涤过程也是凝胶老化过程的继续,因此选择洗涤温度和洗涤液时应考虑杂质离子能很快除去,并兼顾对凝胶性质的影响。在实验室中多用蒸馏水洗涤,在工业上常用自来水或含有少量杂质的循环水洗涤。洗涤看起来简单,实际上洗液性质不同将强烈影响硅胶的结构和性能。一般用蒸馏水或酸化的自来水洗涤酸性水凝胶易形成细孔硅胶,用自来水洗易形成粗孔硅胶。这可能是由于自来水(通常都为弱碱性)中含有少量的钙、镁离子,它们与硅胶表面的羟基作用形成难溶性的硅酸盐,减少了硅胶表面的亲水性,增大了接触角,从而降低了毛细管压力,增加了硅胶骨架的强度和抗压缩性,故有利于形成较粗孔径的硅胶。反之,若用蒸馏水洗涤,无上述过程,故亲水性较强的骨架在脱水时易于收缩而形成细孔硅胶。在酸性介质中,由于硅胶表面不易和钙、镁离子发生交换吸附,所以仍形成细孔硅胶。在实际工作中也观察到用自来水浸洗的水凝胶硬度大于用蒸馏水浸洗

① 北京化工研究院. 石油化工, 1981(9)

的，这也在客观上支持了上述看法。

5. 氨水浸泡(impregnation)

早年, Plank 等曾注意到用质量百分数为 1 % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液 (pH 值为 8.7) 或 1 % NH_4OH (pH 值为 11.0) 处理硅酸水凝胶, 可获得孔半径分别为 6.3 nm 和 6.9 nm 的粗孔硅胶。现在生产粗孔硅胶, 已将用氨浸泡列入工艺操作规程。例如经水洗合格的水凝胶 (浸水中 SO_4^{2-} 的质量分数 $< 0.004\%$), 用质量分数为 (0.15~0.2) % 的氨水浸泡 6 h (当浸液 pH < 8 时应重新氨泡) 可制得粗孔硅胶。氨浸泡实际上是一种扩孔措施, 在氨浸泡过程中, 水凝胶外观“发硬”, 强度增大, 这意味着凝胶骨架难于收缩而有利于形成粗孔硅胶。在氨浸泡过程中, 碱性介质对凝胶孔壁的溶解作用可能也起了重要作用。

6. 干燥和活化(drying and activation)

水凝胶的干燥是很重要的一环, 它直接影响硅胶的孔性结构。水凝胶干燥过程中骨架收缩是毛细压力作用的结果。在干燥过程中, 毛细管中的水(凹液面)在不断蒸发溢出时, 毛细管壁受到巨大的压力而不断靠拢使凝胶骨架收缩, 而组成毛细管壁的溶剂化的微粒之间的斥力又力图维持骨架的原状而成为骨架变形的抗力。随着骨架的收缩和脱水, 抗力不断增大, 当毛细压力与抗力达到平衡时, 凝胶停止收缩, 其孔结构也就固定下来。如果凝胶的骨架弹性较大, 则易于得细孔硅胶; 若骨架强度较大, 则得粗孔硅胶。若凝胶的弹性和强度都不足以对抗毛细压力的作用, 则凝胶在干燥过程中将发生龟裂或粉碎。

在干燥大块水凝胶时, 外层比内层先失水, 造成外层水分含量比内层含量低。失水收缩的外层会向体积还未发生变化的内部挤压, 也会造成龟裂和变形。同时先经干燥的外层将使扩散的阻力增大, 妨碍水分向外层移动。由于收缩和扩散系数降低, 使表面结出一层水分不能完全透过的“皮”(即内部水分不能被除去), 这就是硅胶生产中常见的表面“结壳”现象, 使硅胶部分发白。降低干燥速率或添加某些表面活性剂, 可以缓和或消除这种现象。硅胶龟裂、球胶破碎或产生结壳发白, 不仅影响外观, 还直接影响使用性能, 应当避免。

硅胶的干燥方式是各种各样的。实验室中一般在带鼓风的烘箱内

逐步升温脱水干燥，最后在 150 °C 下干燥 8 h，这样可以除去硅胶中的自由水和物理吸附水，而不影响表面羟基含量。工业生产中曾使用过各种干燥方式。最初上海泰仁化工厂生产硅胶时，经洗净后的水凝胶先在太阳下晒干，直至胶块间有“金属声”即入烘炉中干燥和活化。60 年代前后青岛海洋化工厂生产硅胶时，首先将水凝胶在低温干燥室内于(110~120) °C 下通风干燥约 20 h，当凝胶中含水量约为 10 % 时，再在高温烘炉中于(150~160) °C 活化(6~7)h 得产品。目前微球粗孔硅胶的干燥和活化多在滚筒炉中进行。

活化是硅胶制备的最后阶段。活化的目的是提高硅胶的活性。无论干燥还是活化都应能除去硅胶的吸附水而又不改变其表面性质和物理结构，这个处理温度以 150 °C 为好，不能超过 200 °C。若超过 200 °C，无论是酸性硅胶还是碱性硅胶，随着温度的升高其水蒸气吸附量均逐渐降低。孔结构只在热处理温度超过 700 °C 才有显著的变化^① (表 5-3)。

表 5-3 热处理温度对青岛细孔硅胶孔结构的影响

热处理 温度/°C	细孔硅胶		
	$S/m^2 \cdot g^{-1}$	$V/ml \cdot g^{-1}$	r/nm
150	542	0.294	1.09
600	431	0.243	1.09
700	418	0.228	1.06
940	68	0.039	1.15

各种“专用”硅胶(包括层析硅胶、“特效”硅胶、橡胶填料用硅胶、铂化硅胶、憎水硅胶、变色硅胶等)的制备方法可以参考作者的专文介绍^②。近年发展很快的扩孔硅胶，将在下面论述。

关于目前工业上制备的球形硅胶，系将一定浓度的水玻璃和酸溶液，按一定比例、流速在混合喷头内强力混合，形成硅溶胶，然后通

① 沈钟. 化学学报, 1963(29): 67

② 沈钟. 化学通报, 1961(8)

过分配伞流入装有油和水的成型塔。硅溶胶因表面张力在油相中成球并胶凝，然后落入水层，再经老化、洗涤、干燥等处理而成球胶。

(二) 硅胶的物理结构和吸附性能

这里所说的物理结构就是孔结构。硅胶的孔结构由组成硅胶的胶态 SiO_2 质点(即原粒子)的大小及其堆积方式决定的。一般原粒子的大小与溶胶的 pH 值和缩合条件有关，粒子的堆积方式与胶凝速率、特别是水凝胶的各种后处理条件有关。一定的孔结构决定了硅胶一定的吸附性能。一般细孔硅胶对苯或水蒸气的吸附等温线为第 I 型或不典型的第 I 型等温线，粗孔硅胶对上述两种蒸气的吸附等温线常为第 IV 型。

近 20 年来发展的扩孔硅胶(即特粗孔硅胶)，在各方面有广泛的应用。下面讨论两种典型的扩孔方法及扩孔硅胶的孔结构和吸附性能的特点。

1. 高压水蒸气扩孔

干硅胶的孔结构是在水凝胶的干燥过程中最后固定下来的。普通的硅酸水凝胶经过老化、干燥等一系列脱水过程后，体积缩小到原来的 1/10 以下时凝胶骨架的机械强度才能抵抗得住孔内液体的毛细收缩力，并保持“稳定”状态。由于毛细收缩力和表面张力、润湿角等的关系为

$$\Delta p = \frac{2\sigma \cos\theta}{r} \quad (5-24a)$$

所以扩孔措施也多据此式考虑。例如以乙醇置换水凝胶中的水，然后再以乙醚置换乙醇，最后于 220℃ 干燥，可得到孔体积为 $4.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、比表面积为 $960 \text{ m}^2/\text{g}$ 的硅胶。如将硅胶随即浸泡于水中，然后在 120℃ 干燥，则孔体积降低到 $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，比表面积变为 $870 \text{ m}^2/\text{g}$ ，说明水的表面张力对最终的孔结构有强烈的影响。其他扩孔措施(像改变表面亲水性、增加润湿角)均有利于形成孔径较大的硅胶。这些方法虽可降低比表面积、增大孔径，但改变的幅度不大，例如要使硅胶的比表面积降至 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，孔半径增大至 10 nm 以上就比较困难。为解决许多催化剂载体所要求的小比表面积、大孔径硅胶，目前广泛

采用高压水蒸气扩孔和加盐焙烧扩孔。

高压水蒸气扩孔是60年代初前苏联 Киселев 等首先提出的^①。他们在高压釜中放置硅胶和蒸馏水，然后加热至所需压力并保持一定时间，则可得扩孔硅胶，其结构特性示于表5-4中。

表5-4 高压水蒸气处理对硅胶孔结构的影响

样品 序号	处理条件			堆密度 /g·ml ⁻¹	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔体积 ml·g ⁻¹	质点直 径/nm	孔直径 /nm
	p/MPa	t/h	T/°C					
1	—	—	—	0.45	286	1.01	10	14
2	5.07	2	280	0.49	31	0.90	90	120
3	8.11	0.2	300	0.49	34	0.90	80	110
4	8.11	2	300	0.50	20	0.87	140	180
5	15.71	2	335	0.48	12	0.92	220	300
6	22.29	2	345	0.48	9	0.92	300	410
7	28.68	11	350	0.50	4.7	0.87	380	740

由表5-4可见：(1) 硅胶经高压水蒸气处理后比表面积强烈减少，平均质点直径和平均孔直径则急剧增加，堆密度和微孔总体积改变很少；(2) 在相同水蒸气压力下，样品之比表面积随加热时间延长而减少。之所以产生此种结果，是因为组成硅胶的原粒子在高温高压条件下得以进一步联结成更大的粒子，使堆积松弛、比表面积减少、孔径变大，而微孔总体积变化不大，故孔洞数减少。

高压水蒸气扩孔实验也可用盐溶液代替蒸馏水，这样可以在较低的压力下进行。如果用水凝胶进行水蒸气扩孔处理，也可在比较温和的条件制成特粗孔硅胶。

2. 加盐焙烧扩孔

这种方法比较简单，不需要高压釜，实验时只要将一定量的硅胶和一定浓度的盐溶液混合(也可用几种盐的混合液)，先在低温下干燥，再在马福炉中高温焙烧，便可制得扩孔硅胶。例如以 LiCl·H₂O-NaCl-KNO₃ 三元复盐浸湿硅胶，并于 550 °C 进行焙烧扩孔

① 沈钟. 化学通报, 1965(4)

2 h, 则可制得比表面积为 $19 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔径为 120 nm 的扩孔硅胶^①。

普通粗孔硅胶对苯蒸气的吸附等温线属第Ⅳ型, 用水蒸气扩孔后, 比表面积强烈降低, 孔径强烈增加, 致使等温线类型改变(图 5-20)。

特粗孔硅胶不仅可用作催化剂载体, 还是高温气相层析和凝胶色谱(新型液体色谱)的重要填充剂。有关这方面的问题, 可参阅施良和编《凝胶色谱法》(科学出版社, 1980年)。

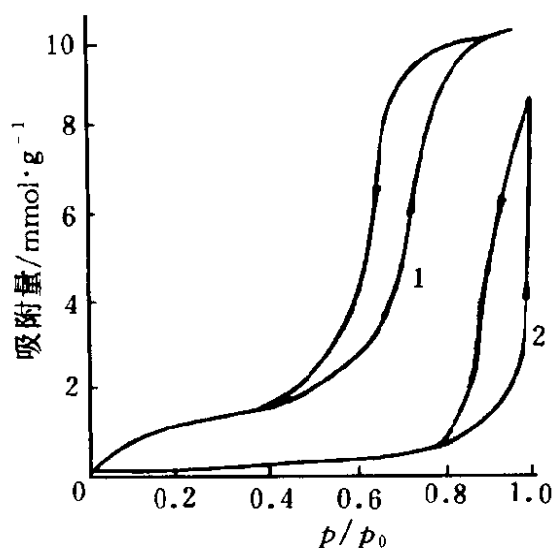


图 5-20 苯蒸气在硅胶上的吸附-解吸等温线

1—普通粗孔硅胶(原样); 2—特粗孔硅胶(原样经压热处理)

在结束上述两种扩孔方法的讨论前, 还应介绍一下近年再度引人注目的气凝胶制备研究。在水蒸气扩孔中已提到用醇置换凝胶的水, 若将此含醇凝胶置高压釜中再以液体 CO_2 置换凝胶中的醇, 然后升温并在 CO_2 的超临界条件(例如 39°C 、 8.4 MPa)下处理一段时间, 再放出 CO_2 (气), 同样可得高比表面积、低密度的多孔性硅胶。这类硅胶习惯上称为 SiO_2 气凝胶(aerogel)。由于这类凝胶是在超临界条件下干燥的, 不

仅原粒子基本上未进一步长大, 且凝胶的结构也未被破坏, 因而比表面积甚大, 原粒子大小也在纳米量级范围, 这就为研究超细粒子之间的相互作用创造了条件。目前已制备出晶态 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气凝胶、多组分氧化物气凝胶、碳气凝胶等。由于这类纳米多孔材料的性质特殊, 其研究被列为当代十大热门科学技术之一^②。

① 柴志宽. 化学通报, 1978(5)

② 陈龙武等. 第六届、第七届全国胶体与界面化学学术会议论文摘要集. 北京: 1993; 长春: 1996

(三) 硅胶的表面结构和性能

1. 硅胶的表面结构^①

硅胶的骨架(SiO_2)是以硅原子为中心、氧原子为顶点的Si-O四面体在空间不太规则地堆积而成的无定形体。 SiO_2 一旦和湿空气接触,其表面上的硅原子就和水“反应”,产生羟基,这就是化学吸附的水。除此之外,表面上也有物理吸附水。在什么温度和抽空条件下能除去吸附水,文献报导不完全一致。例如 DeBoer 等认为硅胶在空气中于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥能除去所有物理吸附水,微孔中的水要到 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 才能除去,但这时已开始脱去部分表面羟基。

红外光谱、核磁共振等方法的研究均证明硅胶表面上有羟基存在,这些羟基对硅胶的吸附行为具有重要意义。硅胶红外光谱中 3750 cm^{-1} 的尖峰及 3450 cm^{-1} 的宽峰表明硅胶表面上存在两种类型羟基,前者是孤立的“自由羟基”的 O—H 伸缩振动,后者是强“氢键缔合的羟基”和吸附的水分子。在热处理硅胶时,约 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 时缔合羟基开始缩合脱水, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时有略少于 50% 的缔合羟基被去除, $750\text{ }^\circ\text{C}$ 左右 3450 cm^{-1} 峰基本消失,这时表面上主要是未缔合的自由羟基,说明自由羟基的热稳定性很高。在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时自由羟基完全消失而转变为 β -鳞石英。

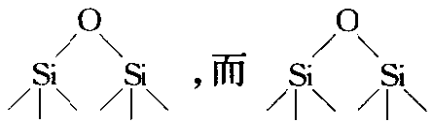
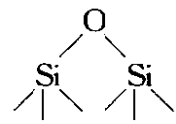
SiO_2 表面羟基浓度随着热处理温度的升高而逐渐减少(表 5-5)。

表 5-5 表面羟基浓度和温度的关系

处理温度 $^\circ\text{C}$	表面羟基浓度/羟基数 $\cdot\text{nm}^{-2}$		处理温度 $^\circ\text{C}$	表面羟基浓度/羟基数 $\cdot\text{nm}^{-2}$	
	粉状 SiO_2 (真空下处理)	自制硅胶 (大气下处理)		粉状 SiO_2 (真空下处理)	自制硅胶 (大气下处理)
200	4.7	5.46	600	1.6	
300	3.4		700	1.4	1.40
400	2.0		800	0.9	
500	1.8	2.05	900	0.7	0.72

但实验表明,在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以下热处理时硅胶的比表面积变化不大,这可能

① 高玉英, 顾惕人. 石油化工, 1984(3)

是因为这时缔合羟基脱水成  ,而  的键长和键角与正常硅氧四面体的完全一样,即表面尺寸未变,故无熔结现象。在更高的温度下,表面上只有自由羟基,它们之间的距离较大,彼此间缩合脱水较困难,因此 Киселев 认为此时发生的是粒子间的脱水,故导致比表面积降低;而戴闽光等认为这可能是自由羟基在高温下因表面迁移而挨近,然后再脱水。显然,在这样高的温度下可能使 Si—O 键断裂,引起硅胶熔结,孔结构坍塌,因此比表面积和孔体积均明显降低。

2. 硅胶表面羟基浓度的测定

硅胶表面羟基含量的测定通常有两种方法。一种是在大气下于 120 °C 干燥硅胶样品以去除物理吸附水,再加热至 (1100~1200) °C (也可在 950 °C 灼烧 2 h, 由失水量来计算羟基含量 N_{OH} 。

$$N_{OH} = \frac{W_{OH} \times 10^{-2} \times N_A}{S \times 10^{18} \times M/2} = \frac{2 \times 10^3 \times W_{OH}}{3S} \quad (5-25)$$

式中, N_A 为 Avogadro 常数; M 为水的分子量; S 为 N_2 吸附法测得的 SiO_2 比表面积, m^2/g ; W_{OH} 为灼烧后 SiO_2 的失重百分数(相对于 120 °C 下干燥过的 SiO_2)。此法测得的 N_{OH} (单位为羟基数/ nm^2) 与用红外光谱得出的结果基本一致。

另一种方法是采用石英弹簧秤测定硅胶对 BCl_3 的吸附量^①。设 BCl_3 与硅胶按下式反应



即一个 BCl_2 基取代一个氢原子,也相当于一个羟基,于是

$$N_{OH}/\text{单位表面积} = \frac{W_{BCl_3} \times N_A}{M_{BCl_3} \times S_{N_2}} \quad (5-26)$$

式中, W_{BCl_3} 为 BCl_3 的吸附量, g/g ; M_{BCl_3} 为 BCl_3 的分子量; S_{N_2} 为 BET 法比表面积, m^2/g 。

在高月英的综述中,还介绍了许多人的测定方法。有意义的是,

① 中国科学院兰州化学物理研究所. 石油化工, 1976(5)

不同方法测定的结果相当一致，对热稳定的、完全羟基化的无定形 SiO_2 非孔性的平表面上的 N_{OH} 约为 $(4\sim 5)$ 个羟基/ nm^2 。若以样品处理温度对羟基浓度作图，实验点都落在如图 5-21 所示的阴影部分内。

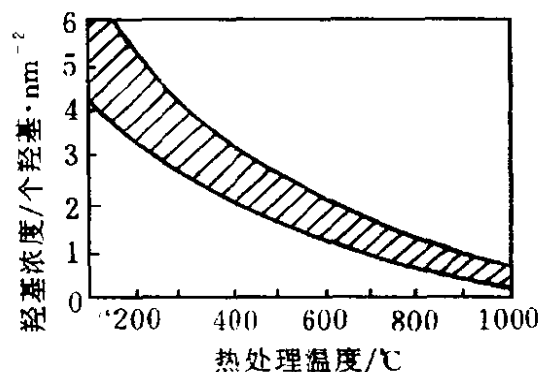


图 5-21 硅胶表面羟基浓度与热处理温度的关系

关于表面羟基的类型及其检定方法，目前仍在研究之中。现今比较普遍的看法是：除孤立的自由羟基(I)和缔合羟基(II)外，还有双

生的羟基(III)，即两个羟基同时连在一个硅原子上。因(I)、(III)的吸收峰都在 3750 cm^{-1} ，所以红外光谱图不能鉴别，需要通过和 BCl_3 的反应才能鉴别。关于(I)、(II)，Киселев认为若表面羟基之间的距离 $>0.3\text{ nm}$ ，则形成自由羟基；若距离 $<0.3\text{ nm}$ 且其位置有利于彼此形成氢键，则形成缔合羟基。总之，了解表面羟基的类型及其性质在吸附研究中具有重要意义。例如通过热处理($400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 或至 $600\text{ }^\circ\text{C}$)可以制得主要含自由羟基的硅胶。由于三甲基氯硅烷只与自由羟基反应，故通过三甲基氯硅烷处理，可以制得只含缔合羟基的硅胶^①。

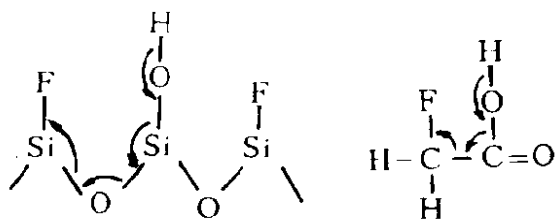
3. 硅胶的表面性质和催化作用的关系

硅胶表面上的3种羟基随制备条件的不同，其含量和分布也不同，这可能是造成表面能量不均匀的原因之一。尽管硅胶对芳烃的吸附表现出Lewis酸的行为，但在水溶液中对过渡金属离子能发生离子交换吸附，这意味着硅胶表面 Si-OH 中的质子 H^+ 有交换能力^②，这个性质已被用来制备高分散的金属晶粒均匀负载于硅胶表面的催化剂。硅胶反复用 NaOH 和 HCl 溶液处理，经洗涤和干燥后所得的“Na

① 赵振国等. 第二届全国胶体与界面科学学术讨论会议摘要. 1985. 3; Blake P, et al. Colloid and Surfaces, 1985(15): 101

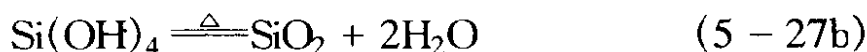
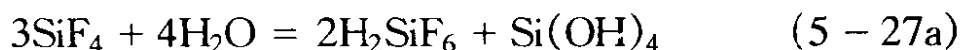
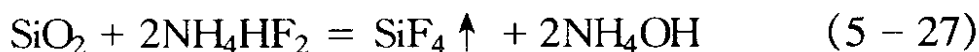
② 赵九生等. 催化剂生产原理. 1986. 147

型硅胶”可和碱金属阳离子进行离子交换。一般认为纯硅胶既不显酸性也不显碱性，所以极少有直接用硅胶作催化剂的，而是广泛用作催化剂载体。然而经过 NH_4F 处理过的硅胶却具有大量的质子酸部位。根据 Chapman^① 等的观点，质子酸的形成是通过高电负性的氟原子借助于诱导效应使硅羟基中的 $\text{O}-\text{H}$ 键变弱造成的，这与一个氟原子取代甲基中一个氢原子时使 CH_3COOH 酸性增高的情况相似。



于庚涛等^②利用 NH_4HF_2 处理硅胶，不仅使硅胶的物理结构发生了变化，还增强了硅胶的表面酸性，提高了催化剂的选择性。下面简单介绍一下用 NH_4HF_2 进行“化学扩孔”的基本原理。

NH_4HF_2 与细粒硅胶有如下反应



在中性或弱酸性介质中用 NH_4HF_2 处理硅胶时生成的 SiF_4 会进行式 (5-27a) 反应，生成的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 会沉积在较大的硅胶微粒上，经焙烧得 SiO_2 。这样，小粒子可以不断长大，而小的 SiO_2 微粒又可堵塞小孔，故比表面积减少，孔径扩大。用氟氢化铵处理硅胶能增强表面酸性的原因可用 Chapman 的观点予以说明。由于硅胶表面酸性增强，所以它在烯醛一步法合成异戊二烯的反应中，选择性能约提高 10%。在乙醇转化成乙烯的催化反应中，氟化硅胶能提高乙醇的转化率和乙烯的选择性。通过正丁胺吸附(代表总酸量)和 2,6-二甲基吡啶吸附(代表质子酸)的数据分析，可以确定在含氟硅胶上主要是质子酸增加，Lewis 酸量变化不大。

① Chapman 著. 固体酸碱及其催化性质. 赵君生等. 北京: 化学工业出版社, 1979. 57

② 于庚涛. 吉林石油化工, 1984(4); 陈丽特, 沈钟等. 江苏化工学院学报, 1989(1)

改变硅胶表面酸性的方法很多，如将硅胶浸以硼酸及磷酸或浸渍铝盐溶液，均可制成典型的酸性催化剂，后者是石油工业中常用的 $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ 裂化催化剂。硅胶借电离辐射也能产生催化活性，其活性中心也是酸性的，它们能催化丁烯和环丙烷的异构化反应，后者使环丙烷转化成丙烯^①。

二、活性氧化铝^②

活性氧化铝(activated aluminium oxide)是具有吸附和催化性能的多孔大表面氧化铝，它广泛用作炼油、橡胶、化肥、石油化工中的吸附剂、干燥剂、催化剂或载体。氧化铝按晶型可分为8种，即 α 、 γ 、 θ 、 δ 、 η 、 χ 、 κ 和 ρ 型。通常所说的“活性氧化铝”，一种含义是指 $\gamma\text{—Al}_2\text{O}_3$ ；另一种含义是泛指 χ 、 η 和 γ 型氧化铝的混合物。

活性氧化铝一般由氢氧化铝加热脱水制得。首先简单介绍一下氢氧化铝。

(一) 氢氧化铝

1. 氢氧化铝的品种

氢氧化铝也称氧化铝水合物或水合氧化铝，其化学组成为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，按所含结晶水的数目又分为三水和一水氧化铝两类。在三水氧化铝中主要有 $\alpha\text{—Al}(\text{OH})_3$ ，即 $\alpha\text{—三水氧化铝}$ ^③(亦称 $\alpha\text{—三水铝石}$)，还有 β_1 和 $\beta_2\text{—三水氧化铝}$ (分别称为湃铝石和诺水铝石)。在一水氧化铝中主要有 $\alpha\text{—单水氧化铝}$ (亦称薄水铝石)等。还有一类是低结晶氧化铝水合物，统称为凝胶，结构中的水分子数不很确定，它是传统的胃酸中和药。

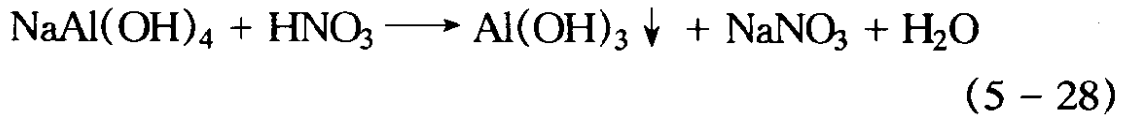
2. 氢氧化铝的制备和热转化

氢氧化铝的制备常用酸中和法。此法以铝酸钠为原料，在搅拌情况下加入酸或通入 CO_2 气而得到氢氧化铝沉淀(凝胶)。

① 沈钟译. 石油快报, 1966(8)

② 赵九生等. 催化剂生产原理. 北京: 科学出版社, 1986; 朱洪法. 催化剂载体. 北京: 化学工业出版社, 1980

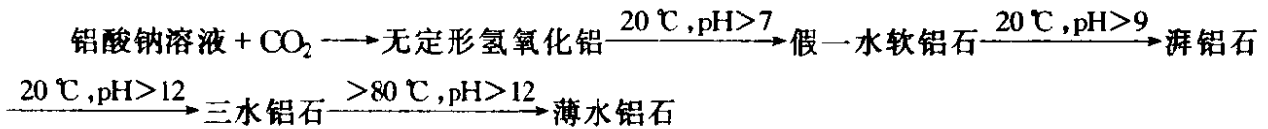
③ 邵长生, 林明德, 沈钟等. 塑料工业, 1988(6)



或

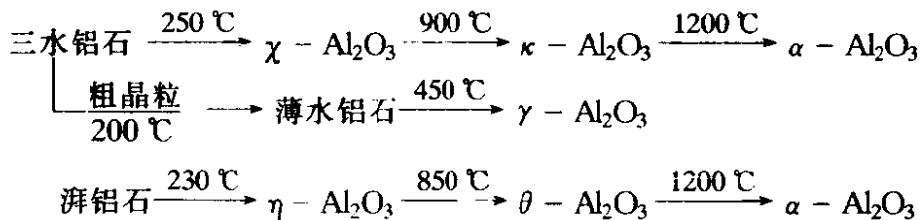


这种无定形氢氧化铝在一定温度、pH值等条件下逐渐产生相结构的变化,其转化的一般规律可表示为



这种规律是一般的转变过程,要想借此得到纯氢氧化铝是不可能的。

不同种类的氧化铝在空气中加热脱水生成不同晶型的氧化铝。



氢氧化铝的热转化在氧化铝生产中十分重要。在此种工作中要用差热分析确定不同氧化铝水合物的相变化温度范围,并配合X光衍射确定其晶相组成。

(二) 氧化铝的孔结构

1. 氧化铝孔的产生及类型

据电子显微镜观察,氧化铝是由大小不同的粒子堆积而成的。粒子间的空隙就是孔的来源。孔的大小及形状取决于粒子大小、形状和堆积方式。通常用电子显微镜测得的粒子大小比X射线法大得多,因为后者所测的是结晶物质的一次粒子大小,而前者所测的是二次粒子大小。二次粒子由更小的一次粒子聚结而成,并且在聚结体内形成大小不等的微孔。氧化铝中的孔可分为3种类型:一次粒子晶粒间的孔、二次粒子晶粒间的孔以及氧化铝产品成型时形成的缺陷孔。

2. $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的孔结构及制备条件对孔结构的影响

薄水铝石加热脱水生成 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 。不同晶粒度的薄水铝石孔分布见图 5-22,以 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体的催化剂的主孔径与薄水铝石的

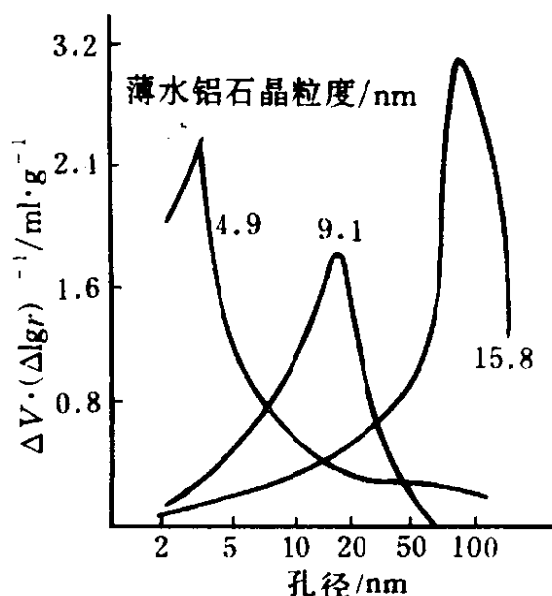


图 5-22 薄水铝石的孔径分布

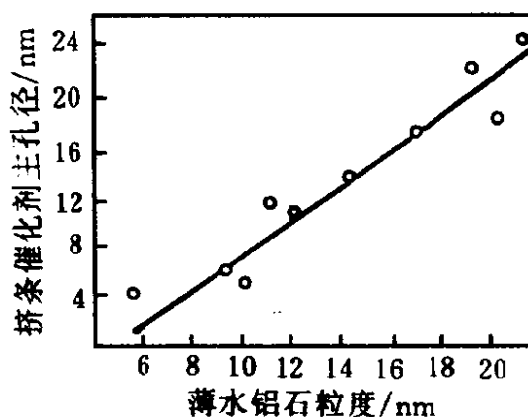


图 5-23 薄水铝石粒度对催化剂孔径的影响

此，要制备不同孔径的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，可以通过制备不同粒度的薄水铝石来获得。

制备条件对氧化铝的孔结构有强烈影响。例如用氨水中和氯化铝溶液，温度升高，使氧化铝中小孔减少，大孔增加，平均孔半径上升，孔容也增大(表 5-6)，所以在制备 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时，控制薄水铝石的生成温度是很重要的。

表 5-6 不同中和-沉淀温度对氧化铝性质的影响

中和温度/℃		50	60	70	80
孔分布 /nm	0~5	40.0	35.1	30.1	27.6
	5~20	47.3	45.6	50.4	51.0
	20~37.2	8.7	19.3	19.5	21.4
比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$		227	265	253	257
BET 孔容/ $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$		0.495	0.667	0.777	0.766
平均孔径/nm		4.36	5.04	6.15	6.06

关于洗涤介质的影响，实验表明，用水洗涤氢氧化铝凝胶时，比表面积、孔容均会降低；用异丙醇或乙醇等洗涤时，比表面积、孔容均增加(表 5-7)，这显然是毛细管中液体的表面张力对收缩压的

影响。

表 5-7 洗涤介质对氧化铝性质的影响

洗涤介质/洗涤次数	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔容 /ml·g ⁻¹	平均孔径 /nm	晶粒度 /nm	晶相
水/3次	240	0.445	7.4	3.52	薄水铝石
异丙醇/3次	340	0.686	8.1	3.24	薄水铝石

在高压釜中将铝凝胶于(100~400)℃下加热一定时间(即氢氧化铝凝胶的水热处理法),样品的孔半径明显增大,比表面积减小。所以水热法是制备大孔径低表面积氧化铝的一种方法。

关于 Al(OH)₃ 的干燥方式以及外加物等对 Al₂O₃ 孔结构的影响,近年李大东^①作了介绍,这里不再讨论。

(三) 氧化铝的表面性质和吸附性能

1. 氧化铝表面的形成和性质

氧化铝的表面绝大部分是由内部的孔体系提供的。孔来源于氢氧化铝脱水形成的微孔和颗粒间隙。氧化铝的表面积受热分解温度影响很大(表 5-8):未达到分解温度时,无脱水孔形成,表面积很小;达到分解温度后则大量脱水,形成脱水孔;温度再升高,脱水孔烧结可使表面积下降。

表 5-8 氧化铝分解温度对表面积的影响

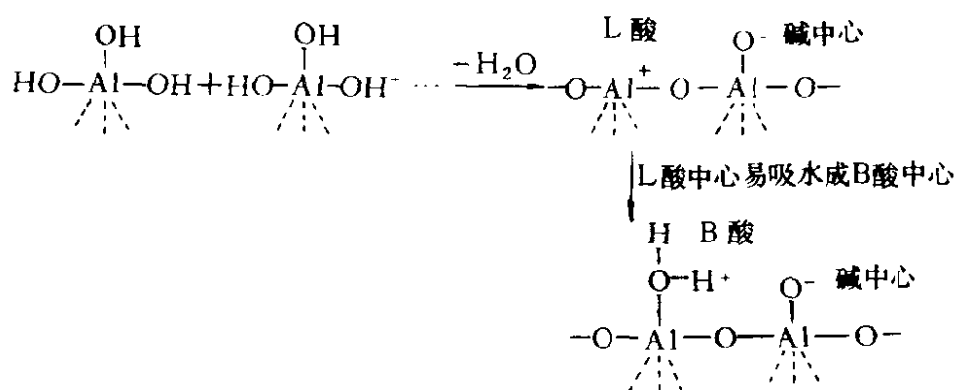
分解温度/℃	表面积/m ² ·g ⁻¹	分解温度/℃	表面积/m ² ·g ⁻¹
150	64	600	263
400	318	800	125

在内表面中,颗粒间隙孔提供的表面积占有很大比重,随着温度的升高,微孔烧结增加。这部分表面积受晶粒度影响较大,它一般随晶粒度减小而增大。

γ -Al₂O₃ 及 η -Al₂O₃ 具有酸性,这是由氢氧化铝脱水而产

① 李大东. 石油化工, 1989(7)

生的。



L 酸中心易吸水成 B 酸中心。由上式可见氧化铝表面上既有 L 酸、B 酸，还有碱性中心。许多数据表明，氧化铝表面的酸性部位是 L 酸，质子酸是非常弱的，不能与吡啶反应。山田等人用苯甲酸的滴定表明，当氧化铝吸附了足以遮盖所有酸性部位的水时，碱性部位才开始出现，测得的碱量可高达 0.4 mmol/g (图 5-24)。因此氧化铝起着酸碱双功能催化剂的作用。

2. 氧化铝的水蒸气吸附行为

活性氧化铝有良好的吸水能力，用它干燥过的气体露点可达 $-55^\circ\text{C} \sim -60^\circ\text{C}$ ，其干燥效力低于 A 型分子筛，高于普通的干燥剂硅胶。

氧化铝吸水有化学吸附和物理吸附两种形式。活性氧化铝的表面可以认为是由氧离子的立方密堆积排列而成的，在化学吸附水蒸气时可使表面氧离子形成羟基，其吸附等温线为 Langmuir 型，单层饱和吸附量通常不超过 5% (质量分数)。随着水蒸气压的增加将有更多的水分子通过氢键与表面羟基结合，更多的水分子则表现为物理吸附和毛细管凝结，此时吸附等温线常表现为 BET 第 II 型曲线。

(四) 活性氧化铝的质量指标

活性氧化铝是一种多孔性吸附剂，不仅具有相当大的比表面积，

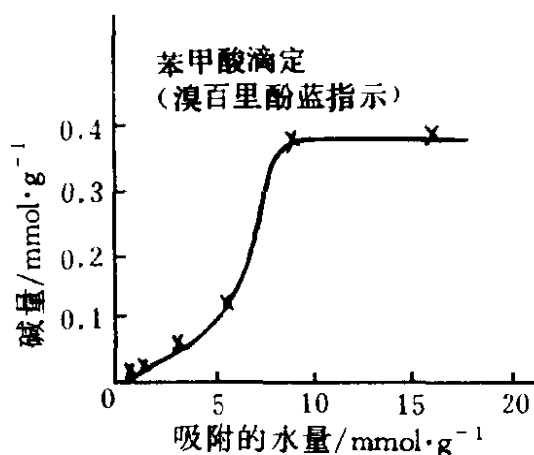


图 5-24 吸附在 Al_2O_3 上的水量和碱量之间的关系

而且具有很高的机械强度、物化稳定性、耐高温及抗腐蚀等性能。但它不宜在强酸、强碱条件下使用。这里介绍上海分子筛厂生产的活性氧化铝质量指标：

化学成分(质量分数) $\text{Al}_2\text{O}_3 > 95\%$, $\text{SiO}_2 < 0.2\%$,

$\text{Na}_2\text{O} < 0.2\%$, 总硫量 $< 0.1\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.1\%$

晶相类型 η 、 γ 或 $\eta-\gamma$ 混合型

比表面积 $(200\sim 400)\text{m}^2/\text{g}$

孔容 $(0.3\sim 0.6)\text{ml}/\text{g}$

孔径分布 $(1\sim 2)\text{nm}$ 占 $(35\sim 45)\%$, $(2\sim 3)\text{nm}$ 占 $(32\sim 36)\%$

堆密度 直径 $(3\sim 5)\text{mm}$ 、球形 $(0.8\sim 0.9)\text{kg}/\text{L}$ [载体用含 10% 高岭土者 $(0.7\sim 0.8)\text{kg}/\text{L}$]

抗压强度 $> 1.47\text{MPa}$ (点压)

耐磨度 $> 98\%$

饱和平衡吸附量 $> 28\%$ 水(质量分数)

露点 $< -55\text{ }^\circ\text{C}$

活性氧化铝的脱水温度为 $(180\sim 200)\text{ }^\circ\text{C}$, 在常压下一般再生活化温度为 $(350\sim 400)\text{ }^\circ\text{C}$, 清除有机碳化物温度为 $(500\sim 550)\text{ }^\circ\text{C}$ 。热处理温度须不超过 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 以免引起物相变化, 致使产品变质。

三、活性炭

活性炭(activated carbon)是一种多孔性含碳物质, 具有很强的吸附能力。它主要由各种有机物质(如木、煤、果核、果壳等)经炭化和活化制成的。活性炭的强吸附能力主要是由于它具有高度发达的孔隙结构产生的。由于活性炭的强吸附能力以及其表面有足够的化学稳定性和良好的机械强度, 使它在化学工业、国防工业、环境保护、食品工业等方面得到了广泛的应用。它不仅可以作为催化剂载体(有时其本身就是催化剂), 还可以作为脱色剂和吸附剂。

(一) 活性炭的种类

活性炭由于原料及制备条件不同, 种类较多。

按应用分类有: 药用炭、化学工业脱色和精制用炭、军用炭、催化剂载体用炭等。

按外形分类有：(1) 粒状炭 常以果壳和煤等作原料，多用作催化剂载体、净化水、回收吸附各种有机气体；(2) 粉状炭(200 目以下) 多用于食品、药物脱色或药用；(3) 纤维型活性炭 制品有活性炭纤维布或纤维板等。

其他还有所谓氮化活性炭(具有离子交换性能)、炭分子筛等，新品种不断出现。

(二) 活性炭的制备方法和制炭理论

活性炭的制备主要包括炭化和活化两个阶段。

1. 炭化

所谓炭化就是把有机原料在隔绝空气的条件下加热以减少非碳成分，制出适合于后一步活化反应的碳质材料。炭化通常都在 1000℃ 以下进行，有下面 3 个阶段：

(1) 在 400℃ 以下，发生脱水、脱酸等一次分解反应，但炭中还残存 —O— 结合。

(2) 在 (400 ~ 700)℃， —O— 结合被破坏，氧以 H_2O 、 CO 、 CO_2 等形式析出，而芳核间的结合开始形成。

(3) 脱氢，芳核间大量产生直接结合，产生二维平面结构，同时结合上 $\text{—CH}_2\text{—}$ ，形成三维立体结构。

2. 活化

活化是使炭具有活性的关键过程，系气体同碳发生氧化反应，将碳化物表面侵蚀，使之产生微孔发达的构造，同时高温产生的水煤气能将附在炭表面上的有机物除去，使炭产生活性。活化时所使用的活化剂有高温水蒸气和 ZnCl_2 等。在水蒸气活化中，反应温度为 (800 ~ 1000)℃，此时碳和 H_2O 反应生成 CO 、 CO_2 和 H_2 ，皆为吸热反应。

用 ZnCl_2 、磷酸等药品活化时，将药品加到原料里，在 (600 ~ 700)℃ 同时进行炭化和活化。药品活化主要是由于 ZnCl_2 的吸水性很强，可以使原料中的氢和氧主要以水蒸气的形式释出，而不是以碳氢化合物的形式释出，这样可避免焦油状有机物在活性炭表面上覆盖而降低炭的质量。但用 ZnCl_2 活化会产生酸性气体腐蚀设备、污染环境，且氯化锌等不易全部回收，生产成本也较高，所以目前不如用气

体活化的多。

关于活性炭的形成过程和结构的问题涉及制炭理论，这也是多年来人们感兴趣的课题。以前认为焦炭、木炭和活性炭都是无定形炭。现在来看，所谓无定形物质都具有微结晶的特征，无定形炭也具有结晶的平面。X射线研究表明，活性炭中 C—C 间的距离为(0.139~0.141)nm，石墨为0.142nm。石墨为层状结构，每层之间的距离为0.335 nm，而活性炭各层之间为(0.35~0.37) nm。目前普遍认为活性炭具有微晶结构：其二维平面结构与石墨相似，由成六角形排列的碳原子的平行层片组成，但其层间结构与石墨有所不同，其各层不规则地相互重叠，每一微晶中约包含5~15层。这种排列称为乱层结构，基本微晶的相对方位是完全紊乱的，它们的大小主要取决于炭化温度。

在(400~1300)℃之间，随着温度的升高，微粒平面的大小会逐渐增大，这就是说，活性炭的炭化是个聚合过程。炭化包括脱氢脱水而形成双键，一些双键进一步形成芳烃，少量芳烃被包围在大量杂环结构中，在700℃炭化时，结晶平面层生成加快，因此微结晶的大小取决于炭化温度。

活性炭的活化是一个造孔过程。造孔是通过将微晶之间碳素等物质经化学反应而去掉(或称烧掉)来实现的。随着活化过程的加深，炭的得率逐渐下降，而活性和比表面积则逐渐增加。水蒸气活化需要较高的温度，制得的炭孔结构较发达。ZnCl₂活化可以在较低的温度下进行，形成的孔径较大。

(三) 孔结构

活性炭的孔结构相当复杂，孔隙形状也异。Dubinin 曾将孔结构分为微孔、过渡孔及大孔3类。

微孔是其有效半径约低于(1.8~2.0)nm 这样一些小孔，在这些孔中不发生毛细凝聚。不同活性炭的微孔体积大约为(0.15~0.50) ml/g，它们的比表面积为(400~1200)m²/g，约占总表面的95%。

过渡孔是那些能发生毛细凝聚的孔隙，表现在吸附-脱附曲线上能产生滞后圈，其有效孔半径约从(2~50) nm 或 100 nm 的范围。过

渡孔的孔体积通常为 $(0.02 \sim 0.10)$ ml/g，它们的比表面积为 $(20 \sim 70)$ m²/g，约占总表面积的5%。过渡孔的功能是作为被吸附物质到微孔的通道。过渡孔可用电子显微镜观察，用压汞法可以测得过渡孔的孔径分布。

大孔是指孔半径大于100 nm以上的孔。大孔直接向粒子的外表面开口，其孔体积为 $(0.2 \sim 0.8)$ ml/g，比表面积为 $(0.5 \sim 2.0)$ m²/g。

一般活性炭的结构中都包含这3种孔，其孔分布因初始原料及制造方法而异，许多活性炭常具有双峰孔分布曲线。

应当指出，多孔物孔大小的尺寸，不同产品中常有行业自己的习惯规定，看来有些混乱。为此现今国际理论与应用化学联合会(IUPAC)对各类多孔物的孔径大小(宽度)统一推荐使用：微孔(micropores) < 2 nm；中孔(mesopores) (2~50) nm；大孔(macropores) > 50 nm。目前不主张使用过渡孔(transitional pores)这个术语。

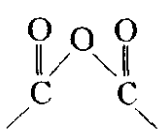
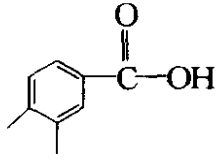
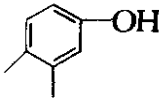
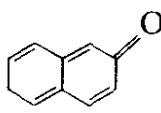
关于活性炭孔结构的测定方法文献已有不少报道，这里要提出的是近年戴闽光等^①以氮、甲醇、四氯化碳、苯和水蒸气为吸附质，对3种不同微孔结构的活性炭进行研究时，认为用甲醇作为吸附质来测定活性炭的比表面积和孔分布是适宜的，若以微机进行数据处理，则在一二小时内便可完成测试工作。

(四) 活性炭的表面化学结构

活性炭的主要成分是碳，也有一些化学结合的元素氧、氢以及少量灰分。纯的炭表面应该是非极性的，但实际上表面总有若干碳-氧络合物 C_xO_y ，其组成可变。在 $(300 \sim 500)$ °C时，碳与 O_2 反应形成表面氧化物，与水作用生成酸性表面基团。炭在 $(800 \sim 1000)$ °C加热，特别是在真空或惰性气体中加热，再冷却到室温并暴露在空气中，便形成碱性基团。实际上，在同种炭上酸性和碱性基团同时存在，前者可达20%，后者仅2%，由于碱性氧化物形成条件不易控制，故目前主要集中于酸性氧化物的研究。

^① 戴闽光等. 林产化学和工业, 1984(2)

各种测试表明^①，活性炭表面的酸性氧化物为 $=C=O$ 或

，同时还有羧基 、酚羟基 、醌型羰基  等。对这些基团的测定常用化学法如酸碱滴定等。由于含碳物质超过 94% 时红外线辐射不能透过，所以 IR 法的应用极为困难。

(五) 活性炭的吸附行为

作为吸附剂，活性炭的应用面极为广泛。在气相吸附中它不仅用来吸附各类有机蒸气、油品蒸气，还能吸附许多有毒有害气体。从吸附条件说，沸点及临界温度较高的物质、分子量较大的有机物，以及在较低温度下均有利于吸附。从吸附状态说，当气体的相对压力适宜时，在活性炭的中孔内可发生毛细凝结，大孔中则是单层或多层吸附。对活性炭吸附起主要作用的是由微孔提供的巨大表面积。在微孔中的吸附机制是微孔填充。近年人们为减少油品蒸发损失常用活性炭作吸附剂，此工作中不仅要求有大的吸附容量，还要求有大的快速的脱附容量。显然前者与微孔提供的比表面积有关，比表面积大，吸附容量大，而后者则与整体孔结构有关，若 $< 2 \text{ nm}$ 的微孔份额太多，则脱附困难。

在溶液吸附中，它广泛用于各类水溶液的脱色、除臭；水的净化；食品、药物精制以及各种废水的处理等。尽管溶液吸附的形式繁多，但吸附量归根结底取决于活性炭的孔结构、表面性质和吸附质性质。

活性炭自水溶液中吸附有机物的研究甚多。韩相奎等^②曾介绍过有机物的分子结构与被吸附能力的关系。尽管这是一个在特定起始浓度 (1000 mg/L) 下的吸附数据，但仍能半定量地予以如下比较。

(1) 活性炭对有机同系物(如醇、醛、酸类化合物)的吸附，随分

① 谢光月等. 碳素, 1986(2)

② 韩相奎, 曲善慈. 化学工程师, 1990(5)

子量增大而增大，符合 Traube 规则。

(2) 当分子量相近时，含有双键的有机物比不含双键者更易被吸附；一元醇比二元醇更易被吸附；直链有机物比有支链或环状物更易被吸附；含芳烃^①的有机物较吡啶、吗啉类更易被吸附。

活性炭就主体而言为非极性吸附剂，因此极易从水溶液中吸附非极性物和长链有机物。但活性炭表面有含氧基团，所以对某些极性物（特别是在非水体系中）也有吸附能力，提高含氧基浓度，对极性物的吸附量增大；反之，若降低含氧基团浓度，即进一步提高表面的非极性部分，则能提高对非极性或小极性分子的吸附^②。关于活性炭在更加复杂情况下的吸附，顾惕人等自 50 年代以来一直怀着很大的兴趣进行了颇有成效的研究^③。

反映活性炭溶液吸附的另一个侧面是染料吸附的研究。前已述及，活性炭表面兼具酸性和碱性氧化物，有一定的等电点(IEP)。据此，其对离子性物质的吸附要考虑溶液 pH 和表面电性质的影响。近年戴闽光等^④曾系统研究过活性炭对阳离子染料甲基绿(MG)、甲基紫(MV)和阴离子染料酚红(PR)、洋红(CM)和达旦黄(TY)的吸附。她们所用活性炭的等电点 pH 为 6.2，显然，当 pH 大于等电点，炭表面荷负电，有利于对阳离子染料的吸附；反之，pH 小于等电点，表面荷正电，则有利于对阴离子染料的吸附(见图 5-25)。作者们通过对吸附速率的研究，求算了动力学参数(如吸附速率常数和活化能等)，并确定了吸附机理；通过对吸附等温线和有关平衡浓度的分析，求算了吸附热力学参数(如 ΔH 、 ΔG 和 ΔS 等)，并据此确定了吸附过程的推动力。此种研究不仅具有一定的理论意义，还有重要的应用价值，为染料的废水处理提供依据。

-
- ① 芳烃如苯和甲苯在水中的溶度极小，此处的起始浓度分别为 416 mg/L 和 317 mg/L。
 - ② 赵振国，沈钟等. 高等学校化学学报，1989(11)
 - ③ 顾惕人，Manes M. 化学学报，1984(6)
 - ④ 戴闽光等. J Colloid Interface Sci, 1994(164): 223; 林产化学与工业，1994(2); 应用化学，1995(5)

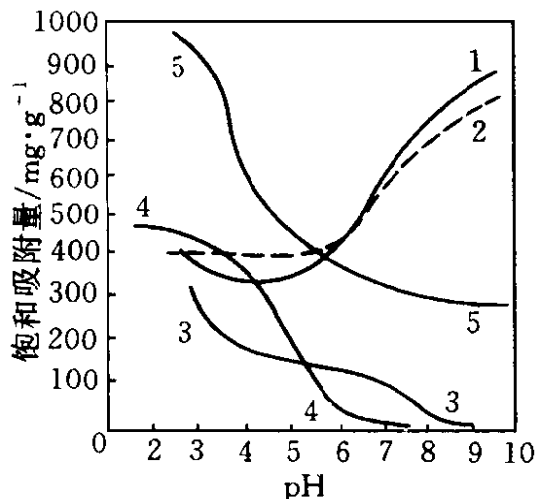


图 5-25 pH 对活性炭吸附染料的饱和吸附量的影响

1—甲基绿;2—甲基紫;3—酚红;
4—洋红;5—达旦黄

四、吸附树脂^①

吸附树脂 (adsorption resin) 就是树脂吸附剂, 是在离子交换树脂的基础上发展起来的。众所周知, 离子交换树脂是一种人工合成的具有离子交换能力的离子交换剂, 它是一种不溶于水的高分子酸、碱或盐。有时吸附树脂和离子交换树脂两者很难严格区分。吸附树脂和上述吸附剂(如硅胶、氧化铝、活性炭等)的吸附作用很相像, 但又不尽相同, 它的特点是容易再生, 可以反复使用。

吸附树脂和其他吸附剂的不同点还在于, 吸附树脂的化学结构和物理结构可以较易地人为控制, 根据不同需要可合成出结构和性能不同的树脂, 因此吸附树脂品种多, 应用范围广。目前吸附树脂在废水处理、药物提取、化学试剂的提纯、医学分析、急性药物中毒的处理和作为色谱载体等方面得到了广泛的应用。

(一) 吸附树脂的制备原理

在单体聚合时(有引发剂存在)要添加致孔剂, 在聚合物小球骨架固定后再用蒸馏或溶剂提取等方法把致孔剂抽走, 即留下多孔结构, 得到表面积很大的多孔性海绵状物质——吸附树脂, 这就是吸附树脂的制备过程。它与大孔型离子交换树脂骨架的制备方法相似, 其关键在于致孔。

致孔剂是某些惰性物质, 它能与单体混溶, 不溶于水, 对聚合物能溶胀或沉淀, 其本身不参加聚合反应。常用的致孔剂有甲苯等。

(二) 影响树脂吸附的因素

这里主要介绍树脂结构的影响。

① 何炳林. 石油化工, 1977(3); 钱庭宝. 石油化工, 1978(1); 阎虎生, 张全兴等. 沈阳化工, 1984(4); 1985(1); 何炳林等. 离子交换与吸附, 1988(5)

大孔吸附树脂的结构包括化学结构和物理结构。通过带有各种功能基团的单体的聚合或聚合物进行功能基反应(如硝化、卤代等),可得到不同化学结构的吸附树脂。按树脂极性的不同,吸附树脂可分为4类(见表5-9)。

表 5-9 吸附树脂按极性大小的分类

极性分类	单体偶极矩/Debye	实 例
非极性树脂	0.3	烃类聚合物,如聚苯乙烯等
中极性树脂	1.8	带酯基的聚合物,如聚丙烯酸酯
极性树脂	2.9	带有酰胺基等的聚合物,如聚丙烯酰胺等
强极性树脂	4.3	含有氧化氮、吡啶基等的聚合物

树脂的物理结构主要是其孔结构。表5-10列出了几种常见吸附树脂的化学和物理结构。

表 5-10 几种吸附树脂的化学和物理结构

牌 号	化学结构	极 性	骨架密度 /g·ml ⁻¹	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	孔直径 /nm	生产单位
Amberlite: XAD-1	St/DVB	非极性	1.07	100	20	美 Rohm - Haas
XAD-2	St/DVB	非极性	1.07	330	9	
XAD-6	丙烯酸酯/ EDMA	中极性		498	6.3	
XAD-10	丙烯酰胺	极性		69	35.2	
XAD-12	含氧化氮基	强极性	1.17	25	130	
401 (系列产品之一)	St	非极性				上海试剂 一厂
GDX-101 (系列产品之一)	St/DVB	非极性		330		天津试剂 二厂
D ₈₂	St/DVB	非极性	0.995	462	5.9	南开大学
H-103	St/DVB	非极性	1.22	~1000	8.9	

注:St为苯乙烯;DVB为二乙烯苯;EDMA为双(α-甲基丙烯酸)乙二醇酯。

吸附树脂的物理结构和化学结构对吸附性能的影响表现在以下几方面。

(1) 比表面积 因为吸附是在表面上进行的,所以在保证良好扩散的条件下,树脂的比表面积越大,吸附量越高。

(2) 孔径 一般树脂的孔径越大,吸附质分子在孔内的扩散速度就越大,越有利于达到吸附平衡。但也不是孔径越大越好,因为孔体积不变时,增大孔径会降低比表面积,从而降低平衡吸附量。所以吸附树脂孔径设计的原则是,在保证适当扩散速度的前提下,孔径要尽可能小些,以保证树脂具有较大的比表面积。经验表明,当吸附剂孔径与吸附质分子的直径比为6:1左右时,吸附性能最佳。

(3) 孔容 当孔径固定时,比表面积与孔容成正比,所以孔容的影响和比表面积一致,即随着孔容的增加,树脂的吸附量增加。

(4) 孔径分布 孔径,准确地说是孔径分布的情况对吸附量有影响。若孔径分布很宽,则小孔部分可能由于受吸附质分子扩散速度的限制而不能充分利用,并且大孔部分将使树脂的比表面积下降。所以树脂的孔径分布越窄,吸附性能越好。等孔树脂(isoporous resin)比具有相同比表面积和普通吸附树脂有较好的吸附性能,其原因之一就是它的孔分布较窄。

(5) 极性相近原则 和通常的吸附规律一样,极性树脂较易吸附极性物质,非极性树脂较易吸附非极性物质,即有极性相近相吸的规律。如果被吸附分子的一端为亲水基团,另一端为憎水基团,则既可能被极性树脂吸附,也可被非极性树脂吸附。

(6) 形成氢键或电子转移络合物 如果树脂上的基团与吸附质分子之间可形成氢键或电子转移络合物,则有强的吸附作用,此时的吸附力主要为化学力(氢键及电荷转移为弱化学力)。例如中极性的XAD-7(化学结构为甲基丙烯酸酯/EDMA)对富维酸的吸附量很大,其原因之一是由于富维酸含有羟基、酚基和氨基等基团,这些基团与XAD-7上的酯基可以形成氢键。

由何炳林教授主编的《离子交换与吸附》杂志集中反映了我国各类离子交换树脂(包括吸附树脂)研究的最新进展和应用,是这方面科技工作者的必读文献。

五、粘土^①

粘土(clay)是岩石经过风化作用形成的。粘土成分相当复杂,组成粘土矿的主要元素是硅、氧和铝,粘土中还常含有石灰石、石膏、氧化铁和其他盐类。

从吸附角度粘土可分为有吸附活性的“吸附土”及基本无吸附能力的“非吸附土”两类。非吸附土的典型代表是高岭土(kaolinite),也叫陶土。吸附土中一种是本身就有吸附活性的,如漂白土(fuller's earth);另一种是经过活化才有显著活性的土,如蒙脱土(montmorillonite, 亦称班脱土, bentonite),商业上称为膨润土。

高岭土的化学组成经验式为 $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ 或 $2Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 4H_2O$ 。蒙脱土的化学组成为 $Al_4[Mg](Si_8O_{20})(OH)_4 \cdot xH_2O$,式中[Mg]可以在晶格中取代Al离子, xH_2O 为层间水。高岭土和蒙脱土在化学组成上的区别在于二者的硅铝比不同,前者 SiO_2/Al_2O_3 为2:1,后者为3~4:1。利用这个比值可以鉴别这两种土。高岭土广泛用于陶瓷和塑料填料,蒙脱土常用作吸附剂。

(一) 粘土的晶体结构

粘土具有晶体结构,主要有3种晶格类型,即高岭土、蒙脱土和伊利土。主要介绍前两种。

高岭土和蒙脱土的基本结构单位为Si-O₄四面体和Al-O₆八面体。

1. 高岭土

高岭土是由一层Si-O₄四面体和一层Al-O₆八面体通过共同的氧离子互相联结而成的,所以被称为1:1型层状硅酸盐(图5-26)。四面体尖顶上的氧离子都向着八面体,八面体中只有2/3的位置被铝离子所占据。由图可见,晶胞中电荷是平衡的,化学组成的通式可写作 $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$,或 $2Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 4H_2O$,故硅铝比 $SiO_2/Al_2O_3 = 2:1$,其理论上的组成是:SiO₂ 46.54%、Al₂O₃ 39.50%、H₂O 13.96%。分析结果表明高岭土中极少有同晶置换,由于高岭土晶层间

^① 王果庭等编. 工农泥浆(讲义). 济南: 山东大学, 1974; H. S. 卡茨等著. 塑料用填料及增强剂手册. 李佐邦等译. 1985

没有阳离子，故 O^{2-} 离子面和 OH^- 离子面直接重叠，使层与层之间靠氢键连接起来，故高岭土显得比较结实，既无膨胀性也无离子交换能力。

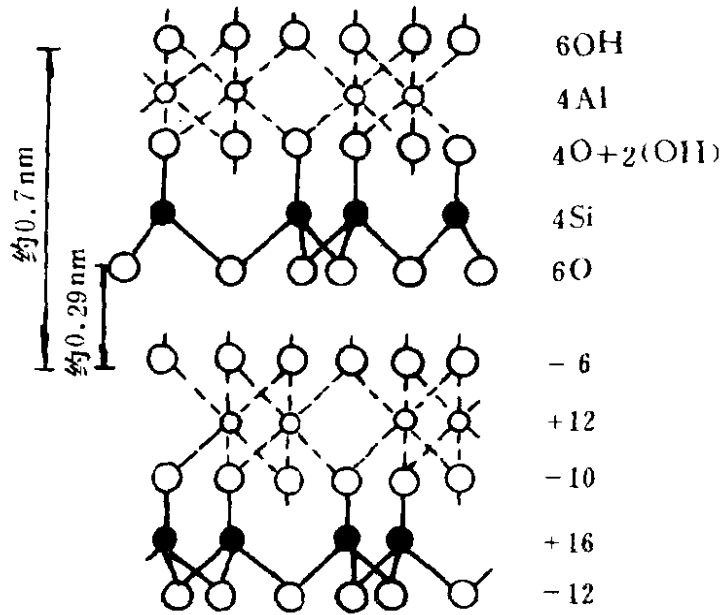


图 5-26 高岭土结构简化表示图

2. 蒙脱土

在粘土矿物中，以蒙脱土的矿物种属最多，成分变化也最复杂，而且有许多过渡类型。蒙脱土的外观有白、浅黄、浅红、紫，直到黑绿色，是质地致密的鳞片状微晶集合体，有些结构疏松而多孔，有些性脆而硬，有些柔软且有滑感，平均折光率在1.5左右。

蒙脱土的化学组成通式为 $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot xH_2O$ ，或 $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ，故 $SiO_2/Al_2O_3 = 4:1$ 。各地蒙脱土的化学成分差别很大，即使是同一矿床，不同深度的化学组成亦有异。蒙脱土主要含 SiO_2 [(50~70)%]、 Al_2O_3 [(15~20)%]，其次是 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O ，尚有微量 Li、Ni、Zn、Cr 等元素。化学组成不同是蒙脱土具有广泛的离子交换性能和吸附性能的基础。同时，蒙脱土中的同晶置换极为普遍， Al^{3+} 和 P^{3+} 可以在一定限度内 (<15%) 置换四面体中的 Si^{4+} ；Mg、Fe、Zn 等可置换八面体中的 Al^{3+} ，置换的结果将

使电荷不平衡，从而易于吸附阳离子。

蒙脱土属于3层结构的粘土矿物，其结构单元是由两层Si-O₄四面体中间夹着一层Al-O₆八面体构成的，所以可称为2:1型层状硅酸盐。四面体和八面体通过共用一氧离子层而相互结合。因相邻两晶层之间均为O²⁻而不能形成氢键，故层间结合力较弱，且水分子易于进入晶层之间，从而表现出较强的吸水能力。无水时蒙脱土的晶层间距离约为(0.9~1)nm，吸附了有机阳离子后可增大至2nm，含水时为4nm左右。蒙脱土层间结构简化图示于图5-27中。

3. 凹凸棒土

凹凸棒土(简称凹土, attapulgite)是一种较少见的多孔性含水富镁纤维状硅酸盐粘土矿物。美国早在40年代即已开采并将其用于工农业和脱色剂等方面。我国地矿部门自80年代以来曾在江苏、安徽等地发现了储量相当丰富的凹土矿资源。江苏盱眙储量达15Mt,为此该地区成立了大小众多的凹土开发公司,生产凹土含量>70%的原矿粉和活性凹土,供油脂脱色、动物饲料、橡塑填料、铸造、钻井泥浆等部门使用。

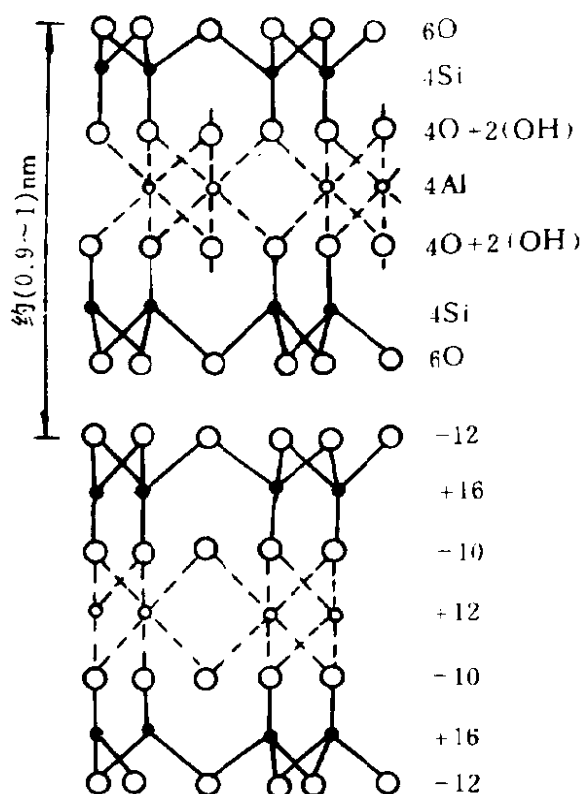


图5-27 蒙脱土结构简化表示图

凹土的晶体结构示于图5-28。由图可见，凹土的基本结构单位为两层硅氧四面体和一层镁(铝)氧八面体构成2:1型的粘土矿物。其中含有结晶水(亦称化合水OH₂，它在孔道两侧与Mg²⁺相联结)和处于结构内部的羟基(亦称结构水，实为与Mg²⁺联结的OH基)，各基本结构单位通过四角的公共氧原子相互联结，构成与键平行的孔道，孔道的截面积约为0.37nm×0.60nm，其中有吸附水和层间水。

凹土的化学组成通式为Mg₅[Al](Si₈O₂₀)(OH)₂(OH₂)₄·4H₂O，

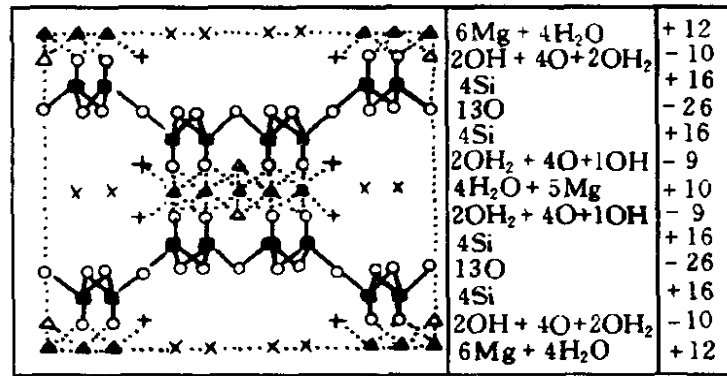


图 5-28 凹凸棒土晶体结构示意图

▲—Mg; ×—H₂O; △—OH; ○—O; +—OH₂; ■—Si

通过电镜观察其颗粒为棒状或短纤维状，这是因为它具有层链状的晶层结构。凹土在某些方面的应用已经提及，从成效说，它对于油品脱色的效果已充分肯定^①。经有机化改性的凹土在橡胶中也有良好的填充效果^②。凹土在含重金属离子的无机废水以及含酚、含油、印染、造纸等有机废水的处理中也有广阔的应用前景和实际意义^③。

(二) 粘土的某些物理化学性质

市售高岭土主要有天然水合高岭土和经煅烧的无水高岭土两种。经煅烧的高岭土相对密度为2.63，在水中(20%)的pH值为4.2~6.0，BET比表面积为(5~12)m²/g，平均粒度(当量直径)为(0.9~3.0)μm，最大自由水含量为0.5%。

作为商品出售的膨润土有钠质和钙质两种，也有经酸处理的活性膨润土。其质量指标如蒙脱石含量(最低≤60%)、粒度、含水量等视用途而异。但总的说，其pH值较高，比表面积相当大，可达数十平方米每克以上。

1. 水化作用和分散性

一般而言，粘土矿物中的水有5类：(1) 吸附水 它吸附在粘土颗粒表面上；(2) 重力水 存在于粘土颗粒缝隙中，是一种可移动的

① 连丕勇. 精细化工, 1988(3); 陈丽特, 沈钟等. 化学工程师, 1993(6); 1994(2)

② 沈钟, 褚翠英等. 化学工程师, 1996(2)

③ 裘祖楠等. 化工时刊, 1993(10)

自由水；(3) 层间水 水分子挤入晶层之间，使之膨胀，直至层与层完全分离，这就是蒙脱土等在水中能分散的原因；(4) 化合水 它是粘土结构中的一部分，在高温下会脱除；(5) 毛细管水 是保存在粘土矿物毛细管内的一部分水，干土入水时，首先是毛细管吸水，造成土块崩裂。

以蒙脱土为基础的氢土($\text{pH} < 7$)和钙土($\text{pH} = 7.0 \sim 8.5$)在水中不易分散。因钠离子容易水化，水化壳较厚且带电量较小，故钠土易于分散，膨胀性也较大，所以在油田钻井配制泥浆时，要设法使粘土转变成钠土。凹凸棒土也因晶格取代而荷负电，从而也易于吸附阳离子而有很好的水化和分散作用，又由于它具有纤维状结构，故在钻井泥浆中具有很好的造浆性能。高岭土由于层间无阳离子，故其水化、分散和膨胀性能都很差。

2. 离子交换

前已述及，蒙脱土由于有晶格取代，故具有离子交换能力，其交换容量可代表粘土的荷电数量和同晶取代的程度。例如蒙脱土的交换容量为 $(60 \sim 100) \text{mmol}/(Z \cdot 100 \text{ g 土})$ ，凹凸棒土约为 $(20 \sim 30) \text{mmol}/(Z \cdot 100 \text{ g 土})$ ，而高岭土极小，约 $(3 \sim 15) \text{mmol}/(Z \cdot 100 \text{ g 土})$ ， Z 为电解质中阳离子的价数。

3. 粘土-水体系的流变性质

在实际工作中粘土浆体的流变性能十分重要。例如钻井用的泥浆其粘度应在合适的范围内，粘度太小，不易将岩屑带上来，而一旦停钻，岩屑又易于下沉，引起卡钻事故；粘度过大不仅动力消耗太多，而且钻头容易发生泥包现象；妨碍进尺。影响泥浆粘度的因素很多，如：

(1) 颗粒大小 当体积浓度相同时，颗粒分散度越高，固-液接触面越大，内摩擦增加，故粘度上升。

(2) 颗粒形状 若质点形状不对称，在速度梯度下发生流动时，质点不仅有平移，还有转动，相应地运动时能量消耗增大，使粘度上升。所以在这种情况下，体系的粘度与外加切力大小有关。

(3) 浓度 单位体积内质点数增加时，接触机会增多，内摩擦增

大。稀悬浮液的粘度和浓度的关系可用 Einstein 公式描述。当浓度相当大时，产生结构粘度，这时体系的粘度随浓度而迅速上升。

(4) 电解质 外加电解质的影响主要是能改变粘土颗粒的聚结状态。电解质的加入一般能促使粘土的 ζ 电位降低，从而减弱了水化和分散程度。若粘土的分散度增大，则粘度增加。若促使颗粒间聚结而形成结构，则粘度显著增加。

(5) 温度 浓度较大的粘土浆体体系的粘度随温度的升高而增大，这与液体的情况相反，这可能与质点的 Brown 运动增强、易于形成结构有关。

(三) 具有吸附作用的粘土

最常见的具有吸附作用的粘土是白土或漂白土。白土可分为天然的及经过化学处理的两种。

1. 天然白土

蒙脱土是最常见的天然白土，也是分布较广的粘土资源。新开采的白土含水约(50~60)%，相当软，有塑性。天然白土的处理方法大致为：将采出后的土在空气中晒干、破碎，必要时在烘炉中干燥，使含水量 $<12\%$ ，然后粉碎、过筛。产品的质量主要由加热情况决定。干燥和加热处理使水分蒸发，在白土中留下很多微孔，因此比表面积很大，具有吸附性能。好的白土可有(60~70)%的孔隙，其比表面积约为(120~140) m^2/g ，能吸附自身质量(12~15)%的有机杂质。白土粉碎后能吸收自身质量(30~80)%的有机液体而不显潮湿。白土浸于水中时 pH 值约为6.5~7.5，虽然它是中性物质，但却能中和强酸，这可能是吸附所致。白土的化学性质并不活泼，但却有些催化作用，因而常称这种白土是活性白土。

2. 酸化白土

蒙脱土须经过活化才有足够的吸附活性。常用的活化方法是将蒙脱土与水制成浆，过筛，泵送入反应器，加入 HCl (约为土质量之28%~30%)，以过热蒸汽加热至 105℃，2~3 h 后反应完毕。压滤、水洗涤至近中性(除去盐及残余之酸)、干燥、粉碎。虽可用 H_2SO_4 (价低)代替 HCl，但加热时间须长一倍，而且成品之质量也较差。

另外，洗土时需用水，因硬水可以抵消酸化作用。虽然在理论上此过程的化学处理很简单，但操作时要严格控制条件，否则会影响产品质量。经酸活化的白土称为酸化白土，亦称活性白土或漂土。

白土最大的用途是漂自动植物和矿物油。白土可以除去动植物油中的恶味、臭味及颜色，因此在食品、油漆、酿造等工业中大量使用。经过白土处理的汽油不易产生胶质，其氧化稳定性也增加。酸性白土不但脱色效率比天然白土高(可高3~5倍)，而且还是炼油时常用的催化剂(代替以前常用的 AlCl_3 或某些金属氧化物催化剂)，能使烯类聚合成高级润滑油。

白土经酸处理后能提高吸附活性的原因是多方面的，但主要原因之一可能是八面体中的 Al^{3+} 或 Mg^{2+} 部分被溶出，从而在空位处形成—OH基，这将有利于对色素分子的吸附。

和酸性白土比较，天然白土价格低，并可重复使用，但酸性白土的效率较高。我国白土资源丰富，随着石油化学工业的发展，白土的用途必将进一步扩大。

六、硅藻土^①

硅藻土(diatomaceous earth)由无定形的 SiO_2 组成，并含有少量 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 及有机杂质。硅藻土通常呈浅黄色或浅灰色，质软，多孔而轻，工业上常用来作为保温材料、过滤材料、填料、研磨材料、水玻璃原料及催化剂载体等。近年还在实验室及模拟工业生产的条件下证明了浙江嵊县蓝色硅藻土，特别是经酸活化者在油品脱色中具有优良的脱色效果，可望实际应用于工业生产^②。

在显微镜下可观察到天然硅藻土的特殊多孔性构造，这种微孔结构是硅藻土具有特征理化性质的原因。

硅藻土作为载体的主要成分是 SiO_2 。例如工业钒催化剂的活性组分是 V_2O_5 ，助催化剂为碱金属硫酸盐，载体为精制硅藻土。实验表明， SiO_2 对活性组分起稳定作用，且随 K_2O 或 Na_2O 含量的增加

① 朱洪法编. 催化剂载体. 北京: 化学工业出版社, 1980. 480

② 陈丽特, 王占华等. 江苏化工, 1990(3)

而加强。催化剂的活性还与载体的分散度及孔结构有关。硅藻土用酸处理后，氧化物杂质含量降低， SiO_2 含量增高，比表面积和孔容也增大，所以精制硅藻土的载体效果比天然硅藻土好。

我国硅藻土矿源分布广，蕴藏量大，这里主要讨论我国部分地区所产硅藻土的物理化学性质，以作为选择硅藻土供催化剂载体使用时参考。

(一) 硅藻土的种类和化学组成

硅藻土一般是由统称为硅藻的单细胞藻类死亡以后的硅酸盐遗骸形成的，其本质是含水的非晶质 SiO_2 。硅藻在淡水和咸水中均可生存，种类很多，一般可分为“中心目”硅藻和“羽纹目”硅藻，每一目中，又有许多“属”，相当复杂。我国山东、浙江地区的硅藻土以中心目硅藻为主(占 95% 以上)，有的是在大量中心目硅藻中夹有少量羽纹目硅藻。

天然硅藻土的主要成分是 SiO_2 ，优质者色白， SiO_2 含量常超过 70%。单体硅藻无色透明，硅藻土的颜色取决于粘土矿物及有机质等，不同矿源硅藻土的成分不同，表 5-11 为我国部分地区所产硅藻土的化学组成。我国天然硅藻土中 SiO_2 含量以吉林长白县的最高，浙江嵊县的最低。

表 5-11 中所示精土是将天然硅藻土(简称原土)先经 90℃ 热水

表 5-11 我国部分地区硅藻土的化学组成

样品产地	吉林长白县		山东临朐县		浙江嵊县	
外观	白、灰白色块状		白色片状		灰白色、片状	
组分质量分数 / % 组分	土种		土种		土种	
	原土	精土	原土	精土	原土	精土
SiO_2	92.75	93.56	74.56	86.53	64.8	86.86
Fe_2O_3	0.50	0.17	3.94	0.10	2.91	0.23
Al_2O_3	2.57	1.38	9.04	2.08	16.40	4.22
CaO	0.24	0.13	1.37	—	—	0.33
MgO	0.19	0.17	0.86	—	—	0.16
烧失重(800℃)	2.89	3.3	5.66	—	—	3.1

除去泥砂杂质，再在高于 90 °C 及不断搅拌的情况下用 38% 硫酸按酸-土比为 1 的用量处理 12 h，以使 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 等杂质生成可溶性硫酸盐，然后过滤，再用 65 °C 的水洗去可溶性硫酸盐及游离酸后，于 100 °C 下干燥 20 h 所得。

(二) 硅藻土的孔结构

硅藻土是由各种微细构造的硅壳及杂质所组成的。各地硅藻土的孔结构(包括比表面积、孔体积及孔分布)都不相同。表 5-12 示出了我国部分地区硅藻土的孔结构。

表 5-12 我国几种硅藻土的孔结构

项 目	吉林长白县		山东临朐县		浙江嵊县	
	原 土	精 土	原 土	精 土	原 土	精 土
堆密度/ $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	0.32	—	0.43	0.29	0.57	0.45
孔体积/ $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$	0.45	1.00	0.87	1.40	0.60	1.35
比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	19.1	21.8	64.9	65.1	46.4	57.2
主要孔半径/nm	100~	50~	50~	50~	50~	50~
	800	500	500	800	800	800

由表 5-12 可见，山东硅藻土的孔体积、比表面积均最大，采用这类硅藻土作载体，可以提高催化剂的内表面利用率。用酸处理后的精土，其比表面积、孔体积等均增大，堆密度减少。这表明酸处理不仅可以把硅藻土表面的杂质大部分溶解掉，同时也能溶去孔中的杂质，从而改善硅藻土的孔结构。

天然硅藻土的相组成经 X 射线衍射测定，大多为无定形 SiO_2 的形式，带有少量 α -石英、蒙脱石等杂质。 α -石英的含量以浙江土较多、山东土较少，蒙脱石含量以山东土最多、浙江土次之、吉林长白县的最少。

(三) 硅藻土的热稳定性

为了考察硅藻土的热稳定性，将天然硅藻土和酸处理后的精土分别经 650 °C、900 °C、1200 °C 2 h 煅烧处理，然后观察硅藻土的比表面积变化，其结果如表 5-13 所示。

表 5-13 煅烧温度对硅藻土比表面积的影响

比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 条件	土种	山东临朐		吉林长白		浙江
		原土	精土	原土	精土	原土
未经煅烧		64.9	65.1	19.1	21.8	46.4
650℃, 2 h		64.3	74.4	20.1	23.3	43.2
900℃, 2 h		16.4	73.1	15.3	23.5	17.5
1200℃, 2 h		3.2	11.1	4.9	8.5	1.2

由表 5-13 可见,硅藻土在不同温度下煅烧后,比表面积都有不同程度的降低,原土降低显著;精土在 600~900℃ 热处理后比表面积反而有所提高,在 1200℃ 才显著降低。

通过电子显微镜观察,天然硅藻土于 900℃ 煅烧 2 h 后硅壳上有规则的孔结构仍保持完好;超过 1200℃ 煅烧 2 h 后,山东和浙江硅藻土的排列孔严重破坏,而吉林省抚松县所产硅藻土则基本保持完好。

关于硅藻土的结构特征、热稳定性和应用,还可参阅杨宇翔等的介绍^①。

七、分子筛

在石油工业和化学工业中,分子筛(molecular sieves)的使用极为广泛,它不仅用作吸附剂(干燥、纯化和有效地分离某些气体或液体混合物),而且还用作催化剂。

近二十几年来,我国迅速地发展了自己的分子筛制造工业^②,使我国在分子筛方面的科学研究、生产及应用等都有了较大的发展。中国科学院大连化学物理研究所、南京大学、吉林大学等单位曾作出了很多贡献^③。

分子筛是以 SiO_2 和 Al_2O_3 为主要成分的结晶铝硅酸盐,其晶体中有许多一定大小的空穴,空穴之间有许多直径相同的孔(又称“窗

① 杨宇翔,陈荣三.江苏化工,1989(3)

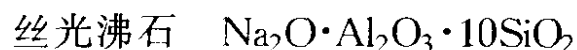
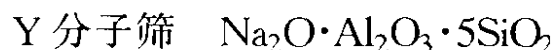
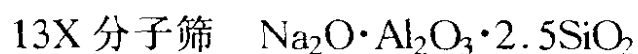
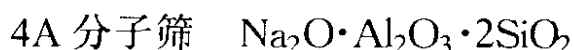
② 上海试剂五厂编.分子筛制备与应用.上海:上海人民出版社,1976

③ 大连化学物理研究所编著.沸石分子筛.北京:科学出版社,1978

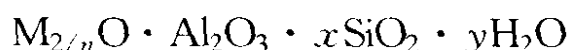
口”)相连。因它能将比孔径小的分子吸附到空穴内部,而把比孔径大的分子排斥在外面,起到筛分分子的作用,所以称为分子筛。分子筛是白色晶状粉末,为了使用上的需要,常加入某些粘合剂制成球状、条状、片状等不同的形状。目前人工合成的分子筛种类很多,约有数十种,其中最常用的有A型、X型、Y型、丝光沸石等。最近在国内外发展很快的ZSM-5分子筛^①是目前热稳定性最高的沸石,也是石油化工中前景最好的分子筛催化剂之一。在合成的分子筛中,有的在自然界也存在着与它类似的岩石,这类岩石原称为泡沸石(或沸石, zeolite),所以分子筛又称为合成泡沸石(synthetic zeolite)。

(一) 分子筛的种类和化学组成

从化学组成上看,分子筛的组成物质有 Na_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 ,由于三者含量的比例不同,因而有不同类型的分子筛。几种常用分子筛的化学组成经验式为



分子筛中的 Na^+ 可被其他金属离子所取代。由于分子筛中总含有相当数量的结晶水,因此其化学组成经验式可写成通式



式中,M为分子筛中的金属离子; n 为金属离子的价数; x 为 SiO_2 的量(摩尔); y 为结晶水的量(摩尔)。

分子筛中 SiO_2 与 Al_2O_3 的摩尔比通称为分子筛的“硅-铝比”,当分子筛足够纯时,可用硅-铝比确定分子筛的类型。由上述化学组成经验式可以看出,A型、13X型、Y型和丝光沸石的硅-铝比依次为2、2.5、5和10。而前述ZSM-5分子筛的硅铝比可高达12~100,因而这种分子筛属于高硅分子筛。实际上,某种类型分子筛的硅-铝比常在一定范围内变化,因此要准确确定分子的类型必须使用

^① 孙文温等. 石油化工, 1982(4); 化工技术, 1985(4)

X 射线衍射法。

某些常见的天然沸石列于表 5-14 中。若干以碱金属(主要为钠和钾)铝硅酸盐为主的合成分子筛(按英文字母排)的类型、孔径、吸附性能和某些应用情况在大连化学物理研究所编著的《沸石分子筛》一书中已详细介绍,此处不再列述。

表 5-14 某些常见的天然沸石

沸石类型	沸石名称	经验式	孔体积/ml·g ⁻¹
I 纤维状	钠沸石 Natrolite	Na ₂ (Al ₂ Si ₃ O ₁₀)·2H ₂ O	0.095
	钙沸石 Scolecite	Ca(Al ₂ Si ₃ O ₁₀)·3H ₂ O	0.138
	钡沸石 edingtonite	Ba(Al ₂ Si ₃ O ₁₀)·4H ₂ O	0.110
	杆沸石 thomsonite	NaCa ₂ (Al ₅ Si ₅ O ₂₀)·6H ₂ O	0.140
II 层状	黄束沸石 heulandite	Ca(Al ₂ Si ₆ O ₁₆)·5H ₂ O	0.148
III 网状	菱沸石 chabasite	(Ca, Na ₂)Al ₂ Si ₄ O ₁₂ ·6H ₂ O	0.214
	钠斜沸石 gmelinite	(Na ₂ , Ca)Al ₂ Si ₄ O ₁₂ ·6H ₂ O	0.211
	丝光沸石 mordenite	(Ca, K ₂ , Na ₂)Al ₂ Si ₁₀ O ₁₄ ·6 $\frac{2}{3}$ H ₂ O	0.135
	钡十字沸石 Harmotome	(K ₂ , Ba)Al ₂ Si ₅ O ₁₄ ·5H ₂ O	0.141
	方沸石 analcite	NaAlSi ₂ O ₆ ·H ₂ O	—

(二) 分子筛的结构特点

各种分子筛的区别主要表现在晶体结构上的不同。不同的结构决定了分子筛具有不同的吸附性能。

1. 分子筛的基本构成单位

从化学成分看,分子筛都是以硅-氧(以及铝-氧)四面体组成的。若几个硅氧四面体相互结合,则硅原子之间通过“氧桥”把它们连接起来。当四面体中的硅原子被铝原子取代时,便形成铝氧四面体。由于硅是 4 价,铝是 3 价,所以铝氧四面体中有一个氧原子的价没有得到中和,这样就使整个铝氧四面体带负电,为保持电中性,必须有某种正离子来平衡它的负电荷,在分子筛实验式中的金属离子 M 就是起这样的作用。图 5-29 为用 Na⁺ 平衡的铝氧四面体。

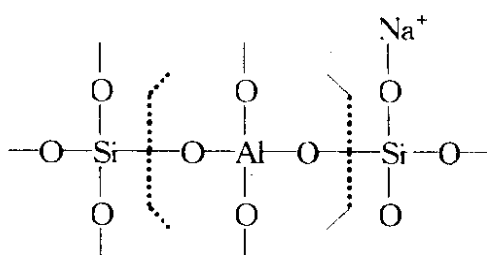


图 5-29 铝氧四面体中的金属钠离子

2. 环

四面体通过氧原子相互联结时，可以形成环(ring)。由 4 个四面体形成的环叫四元环，由 5 个四面体形成的环叫五元环，依此类推，可有六元环、八元环、十二元环、十八元环。为简便起见，一般用四方形表示四元环，用六方形表示六元环，依此类推。在四方形或六方形上的每个顶角都代表一个硅原子或铝原子，每条边都代表一个氧原子。应该指出，两个铝氧四面体不能直接借氧桥相互联接，也就是说，两个铝氧四面体不能相邻。

在多元环的中间是一个孔。一般环的元数越多，孔径越大。不同多元环的孔直径列于表 5-15 中。

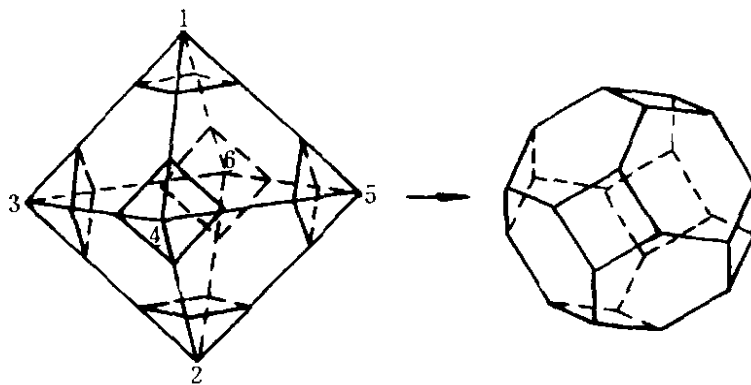
表 5-15 多元环的最大直径

环的元数	最大直径/nm	环的元数	最大直径/nm
4	0.155	8	0.45
5	0.148	10	0.63
6	0.28	12	0.80

可见，环的孔径大小和一般分子的大小相近，若分子的大小比孔径小时，就能钻进去。四元环和五元环的孔径很小，即使是小分子也钻不进去，Y 型分子筛中有四元、六元及十二元环。

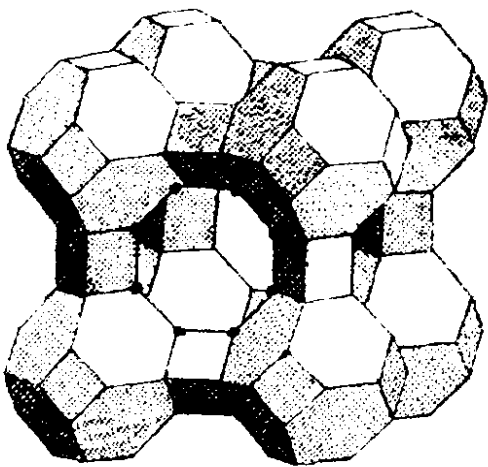
3. β -笼

四面体通过氧桥相互联接可形成环，而各种不同的环通过氧桥相互联结又可形成具有三维空间的“笼”。笼的形状各式各样，其中最重要的一种叫“ β -笼”(β -cage)，它是组成 A 型、X 型、Y 型分子筛晶体结构的基础。

图 5-30 β -笼

β -笼也称削角八面体笼(图 5-30)。若削角八面体上的六角面用六元环代替,四角面用四元环代替,于是每个顶角上都有一个硅(或铝)原子,每条边上都是一个氧原子,而削角八面体的当中是空的,这样就形成了 β -笼。 β -笼中的空穴(cavity)体积为 0.16 nm^3 ,平均直径为 0.66 nm 。

4. A 型分子筛的晶体结构



A 型分子筛的结构类似于 NaCl 的晶体结构。若将 NaCl 晶格中的 Na^+ 和 Cl^- 全部换成 β -笼,并且相邻的两个 β -笼之间通过四元环用四个氧桥相互联结起来,这样就得到了 3A 型分子筛的晶体结构(图 5-31)。从图 5-31 可以看出,在 8 个 β -笼相互联结之后,当中又形成了一个新的笼子,称为“ α -笼”。 α -笼比 β

图 5-31 A 型分子筛的晶体结构 β -笼大得多,它的平均直径为 1.14 nm ,体积为 0.76 nm^3 ,它是以八元环和周围的 α -笼相互沟通的。八元环的直径为 0.42 nm ,这是 A 型分子筛的主要通道的孔径,当金属离子不同时,主要通道的孔径也不同。例如钠离子型分子筛的主要通道孔径为 0.42 nm ,故称 4 A 分子筛。若 4 A 分子筛中 40% 以上的钠离子被钙离子所取代,孔径变为约 0.5 nm ,称为 5 A 分子筛。若分子筛中的钠离子被钾离子所取代,称为 3 A 分子筛,其孔径为 0.3

nm。由此可见，金属离子不同，孔径不同，分子筛所能吸附的分子不同，因此其用途也不相同。

5. X型、Y型分子筛的晶体结构

X型、Y型分子筛都属于八面沸石型，它们的晶体结构完全相同，两者的区别在于硅-铝比不同。它们的结构单元也是 β -笼，但其排列情况和金刚石的结构相似，即金刚石中的碳原子被 β -笼代替，且相邻的两个 β -笼之间通过六元环用6个氧桥相互联结(β -笼有8个六元环，只用其中的4个)，这样联结起来的结构就是八面沸石型(X型、Y型)晶体结构(图5-32)。和A型分子筛一样，在Y型分子筛中，当削角八面体相互联结时，也形成两种新的

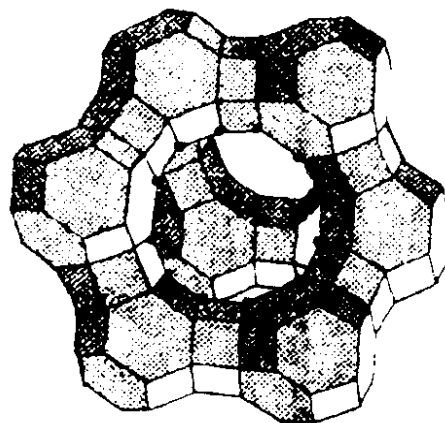


图5-32 X型和Y型分子筛的晶体结构

笼子。一种是当两个 β -笼通过六元环用氧桥相互联接时形成的笼子，实际上是一个“六方棱柱体”，它的体积比 β -笼要小。另一种新笼子是由 β -笼和六方棱柱体所包围而形成的大笼子，叫“八面沸石笼”，它的体积为 0.85 nm^3 ，平均直径为 1.25 nm 。

八面沸石笼是X型、Y型分子筛的最主要空穴，它通过六元环和四元环可以和周围的 β -笼相通，更重要的是，通过4个十二元环和周围相邻的另外4个“八面沸石笼”相通。十二元环直径为 $(0.8 \sim 0.9) \text{ nm}$ ，为X型和Y型分子筛的主要通道的孔径。

X型和Y型分子筛的晶体结构相同，但后者的硅-铝比要比前者的大，所以Y型分子筛的热稳定性和耐酸稳定性均较X型的高。

6. 丝光沸石的晶体结构

在丝光沸石(mordenite)的结构中，含有大量的五元环(也有四元环、六元环和八元环)，这些五元环成对地联结在一起，即相邻的两个五元环共用两个硅(铝)氧四面体。若成对的五元环又通过氧桥与另一对五元环联结，则在联接处形成四元环(图5-33)。若继续联结，可围成八元环和十二元环。十二元环呈椭圆形，其最大直径(长轴向)

为 0.7 nm，最小直径(短轴向)为 0.58 nm, 平均为 0.66 nm(图 5-34)。

图 5-34 表示的是丝光沸石晶体结构中的某一层。丝光沸石是由许多这样的层重叠在一起通过适当的方式联结而成的，结构比较复杂。由十二元环组成的孔道是丝光沸石的主孔道，被吸附的分子主要在主孔道出入。

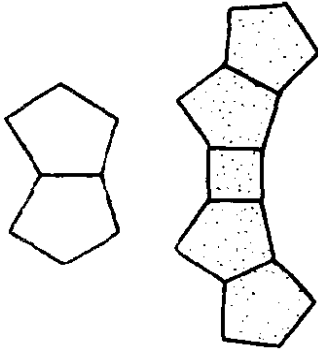


图 5-33 双五元环及其联结

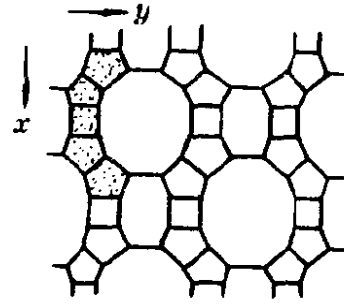


图 5-34 丝光沸石的结构

(三) 分子筛的吸附性能^①

由于沸石晶穴内部强大的库仑场和极性作用，使处于分子筛孔穴中的被吸附分子受到孔壁四周叠加的相互作用力，故吸附力特别强。

分子筛的吸附作用有如下特点。

1. 吸附作用的选择性

合成沸石之所以称为分子筛，就是因为它具有选择性吸附效能。

(1) 根据分子大小和形状的不同选择吸附

例如 5 A 分子筛可选择吸附正丁烷(分子的临界直径为 0.49 nm)，基本上不吸附异丁烷和苯(临界直径分别为 0.56 nm~0.59 nm 和 0.65 nm~0.68 nm)。而活性炭和硅胶对这些物质的吸附基本上无选择吸附作用(具体数据见表 5-16)，这是因为这两种吸附剂具有相当宽的孔分布。

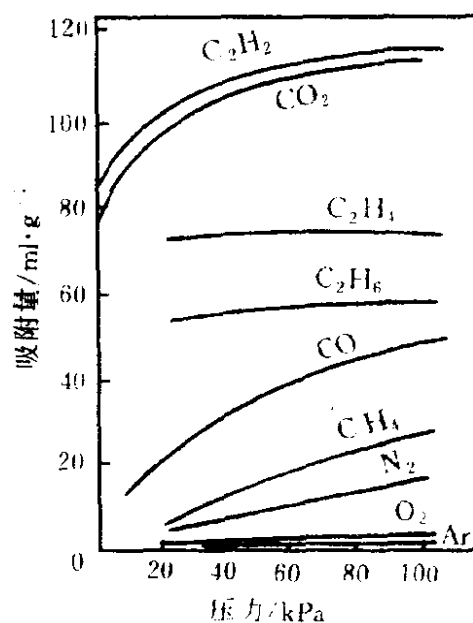
① 沈钟. 科学通报, 1963(4)

表 5-16 5 A 分子筛的选择吸附

吸 附 质	温 度 / $^{\circ}\text{C}$	压 力 /kPa	吸 附 量 (质量分数) /%		
			5 A	硅 胶	活 性 炭
正丁烷	25	6.27	9.8	3.4	24
异丁烷	25	13.07	0.5	4.8	26
苯	25	6.67	0.5	3.5	44

(2) 根据分子极性、不饱和度和极化率的不同选择吸附

由于分子筛是一种极性吸附剂，故它对极性分子及不饱和分子有很高的亲和力；在非极性分子中，对于极化率大的分子有较高的选择吸附作用。图 5-35 是若干种气体在 4 A 分子筛上的吸附等温线。图中所有分子的大小都小于 4 A 分子筛的孔径。CO 和 Ar 的吸附量差别说明了对极性分子的选择优势(这两者的分子大小和沸点相近)。C₂H₆、C₂H₄ 和 C₂H₂ 吸附量的差别说明，随着不饱和度的提高吸附量显著增大。对于非极性分子(如 C₂H₆、CH₄、N₂ 和 O₂ 等)的吸附量大小主要取决于极化率的大小。沸点越低的物质，越不易被吸附。总之，由于分子筛对气体的吸附有高度的选择性，所以它是分离混合物的理想吸附剂。

图 5-35 4 A 分子筛对某些气体的吸附等温线(0 $^{\circ}\text{C}$)

2. 分子筛的高效吸附特性

(1) 低水蒸气压下的高吸水量

图 5-36 为几种干燥剂在不同相对湿度时的吸水量。由图可见，在低水蒸气压下，沸石具有很高的吸水能力，所以沸石是一种高效干燥剂。

(2) 在高温下仍有高的吸水能力

图 5-37 为几种干燥剂的吸水等压线。由图可见，温度高于室

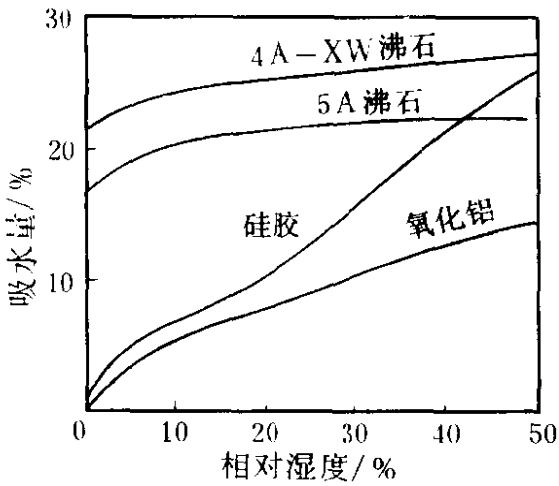


图 5-36 几种干燥剂在 25℃ 的吸水量

温时，硅胶及氧化铝的吸水量迅速下降，超过 120℃ 时吸水量接近于零；而 5A 沸石在 100℃ 时的吸水量仍高达 13%，在 200℃ 时尚保留 4% 的吸水量。沸石在高温下的高吸水量，是它的一个突出优点。

(3) 在高速气流中仍有较高的吸水量

湿气体在吸附柱中干燥时，均有确定的线速度。通常，线速

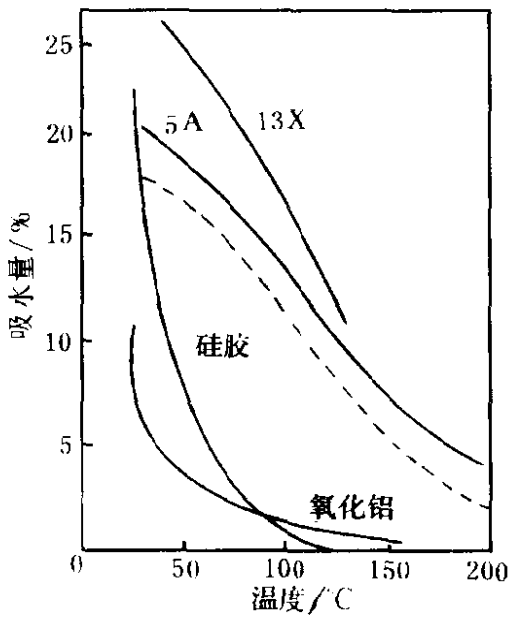


图 5-37 几种吸附剂的吸水等压线 (1.33 kPa)

虚线为 5A 沸石中含有 2% 剩余水时的吸附量

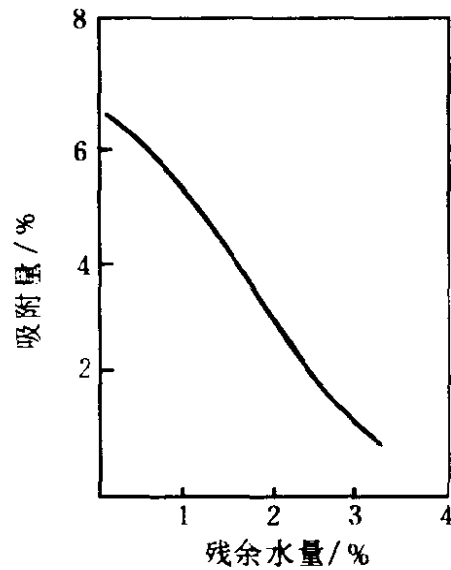


图 5-38 CaA 型沸石残余水量对乙烯吸附量的影响

(25℃, 26.66 kPa)

增大(停留时间减少)，吸附量降低。例如在 25℃、0.101 MPa、气体的相对湿度为 50% 时，当线速在 10.5 m/min 以下时，硅胶的吸水量高于分子筛，随着线速度的提高，硅胶的吸水量明显减少，而分子筛则变化不大(表 5-17)，这是它的另一个突出优点。

表 5-17 气体线速度对吸水量的影响(质量分数/%)

吸 附 剂	线速度 /m·min ⁻¹				
	15	20	25	30	35
分子筛(绝热)	17.6	17.2	17.1	16.7	16.5
硅胶(等温)	15.2	13.0	11.6	10.4	9.6

上面从几方面介绍了分子筛吸附的一般特性。从吸附等温线说, 由于它是一大类孔径大小均匀的多孔吸附剂, 所以其等温线(包括气体和溶液吸附)几乎无例外地为 Langmuir 型等温线。

(四) 分子筛的再生

用沸石作吸附剂时, 必须首先加热脱水活化, 在反复使用时也须加热脱附再生。如果活化、再生条件不合适, 沸石内的残留水分或其他杂质较多, 则将严重影响沸石的吸附性能。例如用 CaA 型沸石吸附乙烯时, 沸石中残余水量越多, 对乙烯的吸附量越小(图 5-38)。因此, 为使沸石更有效地发挥其吸附作用, 必须选定适宜的活化再生条件, 使残留水分越少越好(最好不超过 1%)。试验表明, A 型、X 型和 Y 型分子筛可在(450~500)℃(常压)或(350±10)℃(真空)条件下活化。如在通干燥气流的条件下活化, 则温度可适当降低。活化温度若超过 650℃, 则分子筛的晶体结构将会逐步破坏, 从而影响其吸附能力, 甚至失活。

活化时间应根据分子筛量的多少而定。通常 1 cm 薄层的分子筛在确定的活化温度下不应少于 20 min, 层厚增加或样品数量较多时均应延长活化时间。

(五) 某些新型分子筛

1. ZSM-5 分子筛

这是 70 年代初美国 Mobil 石油公司合成的一种高硅沸石。ZSM 是由 Zeolite Socony Mobil 缩写命名的。Socony 由 Standard Oil Company of New York 缩写而成。此沸石的硅铝比可高达 12~100, 是石油化工中极为重要的分子筛催化剂。这类分子筛合成时以水玻璃、硫酸铝水溶液为原料, 在有机胺存在下成胶, 然后晶化、洗涤、干燥得

ZSM-5 分子筛。反应混合物中引入一定量有机胺,可在骨架结构相同的条件下大范围内改变硅铝比。有机胺不仅可提供晶化过程中所需的部分 OH^- ,并对晶体结构的形成起导向作用^①。ZSM-5 具有独特的直筒形孔结构,孔道呈椭圆形,短径约 0.55 nm,长径约 0.7 nm,所以它介于 A 型与八面沸石之间,具有中等的孔结构。由于此种分子筛的硅铝比可以很高,表面电荷密度很小,故对极性的水分子吸附量很小。例如硅铝比为 93 的 ZSM-5,室温下对水的饱和吸附量为 5%(质量分数),而对正己烷则高达 10.4%(质量分数),表明此分子筛具有相当的憎水性。

1977 年美国联合碳化物公司以硅溶胶等为原料,在四丙基铵阳离子作用下水热合成了具有与 ZSM-5 晶体结构相同的疏水硅沸石(Silicalite-I),它接近于纯结晶性 SiO_2 ,其中 SiO_4 四面体相互连结成三维空间骨架,骨架呈中性,表面无亲水的 SiOH 基,因此它具有极高的热稳定性和化学稳定性。近年复旦大学龙英才等^②也以廉价的工业原料制成了疏水性能优良的硅沸石。此种沸石不仅能有效地从稀乙醇-水的混合液中分离和浓缩乙醇,而且还是一种新型环保用吸附剂,能从水中除去并回收有机小分子(如烃类、乙醚、乙醛等),或从含水气的空气中分离并浓缩有害气体(如 F-12、 SO_2 及 CO_2 等)。

最后应当指出,上面介绍了硅铝比极高(甚至可接近于无穷大)的硅沸石。现今已从实验室研究、制备出部分硅铝骨架及非硅铝骨架的沸石,即沸石中的铝和硅可以部分或全部地被某些其他元素所取代,而保持阴离子骨架结构不变的杂原子型沸石。例如以硼、镁、钛、锆等取代沸石中的铝,可制成含硼、含镁(A 型或 Y 型沸石)、含钛等的沸石;若以磷、锆、砷等取代沸石中的硅,则可制得含磷等沸石。这类新型沸石具有特殊的吸附和催化性能^③,但总的说对它们的了解还远远不够,吉林大学、南京大学等对此作出了很多贡献。

① 应慕良,项寿鹤等. 石油化工, 1982(2)

② 龙英才等. 石油化工, 1994(6); 化学世界, 1994(3)

③ 徐如人,庞文琴等. 沸石分子筛的结构与合成. 长春: 吉林大学出版社, 1987

2. 炭分子筛

炭分子筛也具有分子大小级的微孔结构，能筛分分子，故称炭分子筛。但炭分子筛由炭素所构成，完全不同于含水的铝硅酸盐沸石，所以不能称它为炭沸石。

P. H. Emmett 早在 1948 年便发现 Saran 树脂(氯乙烯和偏二氯乙烯的聚合物)的炭化物有分子筛作用。后来人们发现，其他类型的高聚物如聚糠醇在 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 于 N_2 中炭化，再用 CO_2 活化，也能得到孔径约 $< 0.6\text{ nm}$ 的炭分子筛。现今煤已成为制造炭分子筛的重要原料。例如将无烟煤首先粉碎成平均粒度为 $6\text{ }\mu\text{m}$ 的粒子，在 N_2 中加热至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，恒温 6 h 后于 0.1 MPa 下通入 CO_2 90%、 CO 10% 的气体活化(加入 CO 是为了减慢氧化反应速度，有利于均匀活化)，最后在 N_2 中冷却得炭分子筛。

炭分子筛中的炭以微晶炭的形式存在，其微孔结构呈狭缝状，狭缝入口的宽度约为 0.5 nm (和 5 A 沸石的“窗口”直径相当)，但其孔隙为平板状。由于组成和孔结构上的差异，其理化性质不同于沸石分子筛。一般说，炭分子筛的各种密度均小于沸石分子筛，而比表面积可能较大。炭分子筛的耐燃性、催化活性较小，但耐酸碱性、耐热性和机械强度较大。炭分子筛为非极性吸附剂，因而对非极性分子的亲和力较大，对极性分子的亲和性较小，从而它具有选择性吸附作用。再从孔结构看，5 A 分子筛不能吸附分子临界直径大于 0.5 nm 的苯和环己烷，当然也不能用来分离这二者，但炭分子筛则可使二者分离。这是因为苯和环己烷虽均为板状分子，其投影亦为矩形，矩形的长短边长分别为 0.72 nm 和 0.66 nm ，但其高度苯为 0.32 nm ，环己烷为 0.51 nm (见图 5-39)，炭分子筛狭缝入口的宽度为 0.5 nm ，故苯可被吸附，而环己烷的吸附量极小，基本上不被吸附。这可以认为是炭分子筛的微孔空间效应(steric effect)，也体现了它在某些方面优于沸石分子筛。

由于炭分子筛对 O_2 的吸附量远大于

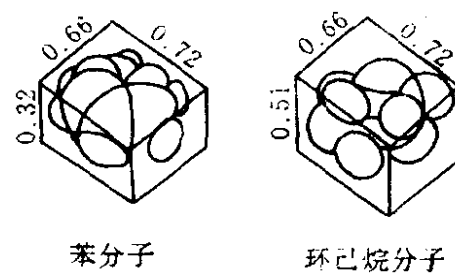


图 5-39 苯和环己烷分子模型投影图(单位为 nm)

N_2 ，因此当空气通过炭分子筛柱后，则 O_2 被吸附，从而排出的气体中 N_2 浓度获得提高。浙江瑞安空分设备厂使用炭分子筛直接从压缩空气中连续制取 N_2 ，其纯度高达 99.9%，产量为 $(0.5 \sim 1000) \text{ m}^3/\text{h}$ 。

第三节 固体的表面改性及其应用^①

现今，固体表面改性不仅是表面化学中的热门课题，也是界面工程中的重要研究课题。为达到某种目的，任何使固体表面性质发生变化的各种措施（包括化学的或物理的）都可以认为是表面改性（surface modification），或更通俗地称为表面处理。固体表面改性后，由于表面性质发生变化，其吸附、润湿、分散等一系列性质都将发生变化。在涂料中，对确定的基料来说，分散体系的稳定性（包括光化学稳定性等）直接由分散粒子的表面性质所决定。在复合材料中，材料的复合是通过界面直接接触实现的，因此界面的微观结构和性质将直接影响其结合力性质、粘结强度和复合材料的力学性能以及物理功能。例如使用量很大的钛白粉，无论用于涂料还是高聚物，凡是具有优良性能、在市场上有竞争力的产品都进行过表面改性。因此，固体表面改性的研究不仅具有学术意义，更有重要的实用价值。

在表面化学中研究表面改性主要是探讨表面化学中的一些基本问题，如改性方法和机理、改性样品（含吸附剂）和改性剂（含吸附质）之间的作用力性质、样品改性前后吸附作用与润湿性能的变化规律性，以及界面层结构等等。在工程上，表面改性主要着眼于改性工艺和效果以及改性产品在各方面的应用前景。

表面改性的研究已有较长的时间。Iler 曾以 SiO_2 为例叙述了 5 种类型的表面改性方法以及改性样品在某些领域中的应用。我国自 80 年代以来在此领域中也取得了不少进展。华东师范大学陈邦林教授等从粒子的电性质入手，曾用一系列无机物对众多的金属离子和有机物进行吸附，并据等电点移动等性质来探讨表面改性的程度和机理。在工业上，有些产品已经改性（如轻质碳酸钙等），但许多改性产品尚处

① 沈钟. 化工进展, 1993(2~4)

于开发阶段，未形成大批量生产，有待进一步发展。

表面改性的方法很多，总体上有化学法和物理法两种。在实际工作中要根据体系的性质以及改性目的、要求和成本来确定究竟采用哪种方法。在介绍这些方法前首先讨论表面改性效果的评定。

一、表面改性效果的评定

表面改性效果的评定是一个基本问题，也是正待深入研究和发展的课题。这里从传统的表面化学观点讨论几种基本评定方法。

1. 接触角(θ)

接触角是考察表面改性最直观的方法之一。某液体与固体表面的亲和、润湿性越好， θ 越小，反之则越大。在第四章中曾讨论过包括大块固体和粉体的 θ 测定方法。但这里有两点应当注意：(1) 固体表面的粗糙程度对 θ 有很大影响。若固体表面十分粗糙(如毛玻璃表面呈锯齿状)，则真实面积大于表观面积，二者面积之比即为表面粗糙度(surface roughness)。对于粗糙度为 γ 的固体表面，润湿方程(见 4-26 式)应为

$$\gamma(\sigma_{\text{气-固}} - \sigma_{\text{液-固}}) = \sigma_{\text{气-液}} \cos\theta' \quad (5-30)$$

式中 θ' 为粗糙表面上的接触角。将式(5-30)与式(4-26)相比，则 $\gamma = \frac{\cos\theta'}{\cos\theta}$ ，式中 θ 为平滑表面上的接触角。若锯齿状表面的突起部分和平面之间的夹角为 φ ，则 $\gamma = 1/\cos\varphi$ ，因此 $\gamma > 1$ ，即粗糙表面的 $\cos\theta'$ 的绝对值比平表面的大。故当 $\theta < 90^\circ$ 时， $\theta' < \theta$ ，即表面粗化使接触角变小，有利于液体润湿；当 $\theta > 90^\circ$ 时， $\theta' > \theta$ ，即表面粗化使接触角变大，更不利于液体润湿。这个结论是可以理解的，因为当 $\theta < 90^\circ$ 时，则液体将会渗入并填满凹坑，形成一个由部分固体和部分液体组成的表面，因液体对液体的接触角为零，故总的结果将使接触角变小。用相似的道理可以说明 $\theta > 90^\circ$ 时表面粗化使接触角变大。(2) 粉末样品虽可用动态法测定，但此法有一定的近似性，且所得结果只有相对意义，在任何情况下， θ 最大为 90° 。为此，北京大学胶体化学研究室的学者们在实际测定时常用性质相同的板片代替粉末，例如以石英玻璃代替 SiO_2 、以石墨片代替炭黑或活性炭等。

2. 粘度

恒温下在旋转粘度计中放入某种液体，测其粘度，然后加入一定量粉末(至少通过 200 目筛)，则悬浮液的粘度升高。在相同条件下测定改性样品的粘度，若此液体对改性样品有较好的润湿性，则悬浮液的粘度降低。张世华等用此法测定了云母钛珠光颜料在石蜡油中的粘度，未经表面处理者，粘度为 5420 mPa·s，经 NS-14 偶联剂(用量为颜料量的 1%)处理者，粘度降为 2100 mPa·s。作者^①以 NDJ-79 型旋转粘度计测得白炭黑和有机化白炭黑在液体石蜡中的粘度曲线(见图 5-40)，由图可见，样品有机化改性后，在液体石蜡中的粘度明显降低，且随样品用量增加，粘度降低的幅度增大，这充分说明改性后其与油介质的润湿性能大为提高，减弱了粒子间的聚集倾向，从而减少在流场中的流动阻力，使粘度降低。

3. 沉降性质

在粉体改性试验中，如何把粉体改性前后的润湿性和分散、沉降等性质联系起来是一个很有实际意义的工作。长期以来此种研究一直受到人们的重视。一般来说，极性粒子易分散于与之能润湿的极性液体中，而不易分散于非极性液体中；反之，非极性粒子易分散于与之能润湿的非极性液体中，而不易分散于极性液体中。粒子在介质中既然难于分散，从表面能的观点看，它必然易于聚集(aggregation)，此种情况可用图 5-41 示意。由图 5-41 可见，粒子的表面性质和分散液体的性质不同将直接影响粒子的分散性，从而也必然会影响到体系的沉降性质。所谓沉降性质是指粒子在介质中的沉降速度和沉降体积。影响沉降速度的因素很多，主要有粒子大小、相对密度、电荷、介质粘度等。关于沉降体积，由图可以理解，若粒子在液体中分散性好，则液体对粒子的润湿性必然好，因此粒子间不易聚集和粘结，在沉降时粒子易于排列(堆积)紧密，故沉降体积较小；相反，若粒子的分散性不好，则粒子间易于聚集，粒子间因桥联而留有较多空隙，此时不仅沉降速度较快，且沉降时易形成较松的沉降物，故沉降体积较

① 沈钟，邵长生等，江苏石油化工学院学报，1995(4)

大。表 5-18 的数据大体上说明了这个问题。最近王兰芬也进行了此种试验。试验时将一定量样品和液体共置于比色管中，振荡，放置一定时间后测量粒子的沉降体积(以沉降体高度计)和上清液的“澄清”时间。所谓澄清时间是指当上清液的浊度为零时所需要的时间。试验表明(表 5-19)，若液体能很好润湿(θ 很小)此固体，则沉降体积较小，澄清时间较长，说明悬浮液较稳定；若润湿性不好，则沉降体积较大，澄清时间较短，悬浮液的稳定性较差。

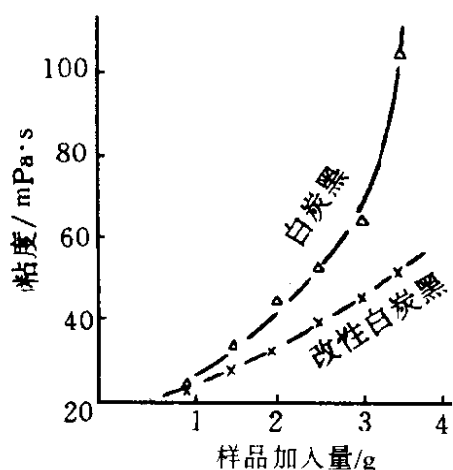


图 5-40 改性白炭黑在液体石蜡中的粘度($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$)

液体	极性液体 (水)	极性-非极性液体 (丁醇)	非极性液体 (己烷)
SiO ₂			
极性 (独立体)			
(小聚集体)			
部分极性 (独立体)			
(小聚集体)			
非极性 (独立体)			
(小聚集体)			

图 5-41 不同类型 SiO₂ 在不同液体中的分散状态

表 5-18 某些粉体在不同液体中的沉降体积(ml/g)

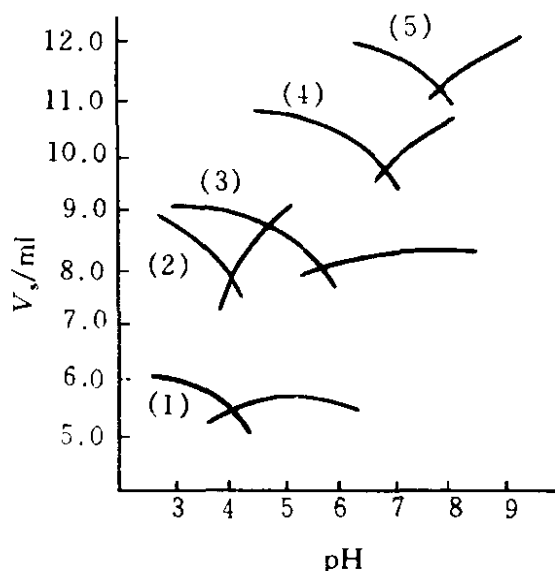
液 体	粉 体			液 体	粉 体		
	TiO ₂	玻璃球	炭 黑		TiO ₂	玻璃球	炭 黑
水	1.1	0.73	7.8	苯	2.1	2.7	6.7
正丙醇	—	0.78	—	甲苯	2.0	3.6	—
正丁醇	1.9	1.7	8.75	四氯化碳	2.5	3.2	8.9

上面介绍了分散体系的稳定性和沉降性质的关系。下面介绍一下界面电性质对沉降体积(V_s)的影响。戴闽光等^①在研究了膨润土、银粉、白炭黑、椰子炭、硅灰石等 13 种粉体的 V_s 、pH 值和零电荷

① 戴闽光，张平. 中国化学会分散体系界面电性质研讨会论文汇编. 上海：华东师大，1995. 11

表 5-19 接触角与沉降性质的关系

样 品	液 体	θ /度	沉降体积 h /mm	澄清时间 /h
轻质 CaCO_3	水	86.3	8.75	144
有机化改性 CaCO_3	水	99.5	浮于水面	6
轻质 CaCO_3	正庚烷	28	17.8	6
有机化改性 CaCO_3	正庚烷	0	5.0	72
天然硅灰石	水	47	—	288 未清
有机化改性硅灰石	水	85	3.8	144
天然硅灰石	正庚烷	32	17.5	6
有机化改性硅灰石	正庚烷	0	3.5	24

图 5-42 V_s -pH 值曲线

1—膨润土(<1.8); 2—银粉(2.2); 3—白炭黑(3.5); 4—椰壳炭(4.8); 5—硅灰石(3.6)
(括号内均为 pH_{zpc} 值)

点 pH 值(pH_{zpc})之间的关系时发现: 在 pH_{zpc} 时, V_s 并非最小, 在 zpc 附近, V_s 最小(见图 5-42)。这是因为在 zpc 时, 粒子易于絮凝, 絮凝体骨架中含有大量水, 从而沉积物疏松, 致使 V_s 较大。在 zpc 附近, 由于粒子间有一定的静电斥力, 难于絮凝, 故沉降时颗粒较小, 沉积物较致密, 从而 V_s 变得较小。这些很可能是 pH_{zpc} 和 V_s 最小时 pH 值不一致的原因。关于界面电性质对分散体系稳

定性的影响结论比较明确: 无论在水或非水体系中, 粒子的 Zeta 电势的绝对值越大, 粒子间的静电斥力越大, 分散稳定性越高。若粒子的 Zeta 电势不大, 通过表面改性, 增加粒子的表面电荷, 或添加某些高聚物或非离子型表面活性剂, 使粒子表面形成包覆层, 从而产生空间位阻, 这些都有利于提高分散体系的稳定性^①。

① 聂福德等. 化工进展, 1996(4)

最后应当指出，在分析一个粒子体系的稳定性和沉降性质等问题时，一定要十分注意体系的具体情况和条件，否则有可能得出相反的结论。

在实际工作中根据粉体样品在水中或油/水界面的浮沉情况可以更简便地确定其憎水性。若样品亲水，则全部沉入水中；若样品憎水，则可全部或部分漂浮于水面，或停留在油/水界面上。这些试验是定性的，但能解决问题。

4. 吸附试验

吸附是表面现象，表面性质改变后将直接影响其吸附性能。例如亲水性 SiO_2 表面含有羟基，它能自苯溶液中吸附甲基红分子。若亲水性 SiO_2 经有机化改性(酯化)，则无吸附能力。从 CCl_4 溶液中吸附乙酸也有类似的情况。硅胶有很强的吸水能力，但经甲基化改性后则对水蒸气的吸附量强烈降低(图 5-43)。Salazar 等不仅测定了不同甲基化程度白炭黑的吸水等温线(甲基化百分比越高，吸水量越低)，还确定了甲基化百分比和接触角的关系。甲基化百分比越高，对水的接触角越大。例如白炭黑原样的接触角为 0° ，但甲基化百分比为 19.2%、75.8% 和 100% 的样品，其接触角分别为 62° 、 91° 和 136° 。其他像 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、钛白粉等对水蒸气的吸附也有相似的情况。

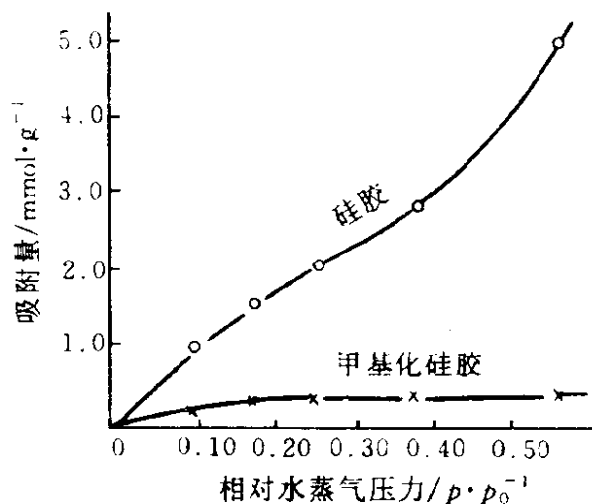


图 5-43 硅胶的水蒸气吸附等温线($30 \pm 0.5^\circ\text{C}$)

活性炭是非极性吸附剂，但表面上有相当多的含氧基团(赋予炭表面一定数量的极性部位)，若通过硅烷化处理使极性部位憎水化，则对水的接触角增大，有利于自水溶液中吸附非极性基团；反之，若通过氧化处理增加炭表面的含氧基团，使炭的亲水性增强，则能提高自非水溶剂中吸附极性有机物的能力。

5. 红外光谱

红外光谱(IR)是研究分子结构(特别是有机物)的重要物理方法之一。不论何种分子,只要有某种官能团或键,在红外光谱图中都会产生与该官能团或键相对应的特征吸收峰,因此它是现今研究表面改性的重要工具之一。例如作为填料的亲水性 SiO_2 ,其表面至少含有

两种羟基:一种是自由羟基 $\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{—Si—} \\ | \end{array} \right]$,其吸收峰波数为 3748 cm^{-1} ;

另一种为氢键缔合羟基 $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{Si} \quad \text{Si} \end{array} \right]$,其吸收峰波数为 3450 cm^{-1} 。

若样品经甲基化处理,则 3748 cm^{-1} 的峰减弱或消失,并产生新的 $\text{Si—O—Si}(\text{CH}_3)_3$ 吸收峰(2980 cm^{-1})。若样品经苯基三氯硅烷处理,则产生苯基氯硅氧烷基 $[\text{—OSiph}(\text{Cl})\text{O—}]$,此时 IR 图上出现一个弱的芳环振动吸收峰($\sim 1430 \text{ cm}^{-1}$)和两个明显的 Si—C 伸展振动吸收峰(742 cm^{-1} 和 701 cm^{-1})。又如硅胶吸附了 Ba^{2+} 后再吸附十二烷基苯磺酸钠(SDBS),可得如图 5-44 所示的 IR 图。图中曲线 1 为硅胶原样, 970 cm^{-1} 为 Si—OH 中 Si—O 伸展振动吸收峰。硅胶经 Ba^{2+} 处理后,由于 Ba^{2+} 取代 H^+ ,故 970 cm^{-1} 的峰基本消失(曲线 2)。曲线 3 为 Ba^{2+} -SDBS 改性硅胶,其中 2930 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 和 1465 cm^{-1} 分别为 SDBS 烃链中亚甲基的不对称、对称伸缩振动吸收峰和不对称变形振动吸收峰; 1045 cm^{-1} 、 690 cm^{-1} 、 1010 cm^{-1} 分别为 SDBS 中磺酸基的对称伸缩振动、弯曲振动吸收峰和苯核的 C—H 面内变形振动吸收峰。这些结果足以说明 SDBS 已通过 Ba^{2+} 结合到硅胶表面上,使硅胶改性。有机化改性硅胶经 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后,由于有机物被破坏,故 IR 图又恢复到 Ba^{2+} 处理硅胶的状态(对比曲线见图中的 4 和 2)。

6. 差热分析(DTA)

差热分析是一种热分析法,它可用来考察物质在加热过程中当达到某一温度时,若由于有相变或发生某化学反应而产生的热效应(出现放热峰或吸热峰)。热效应的大小可以通过测量与参比物的温差来

确定。例如经干燥的白炭黑在升温过程中(至 700 °C 左右)不出峰,但经有机化(例如庚醇酯化)改性后,由于表面上结合了有机基团,因此升温至该有机物的热破坏温度时产生放热峰,峰的面积代表了热效应的大小,也代表有机物含量的多少。图 5-45 为庚醇酯化白炭黑的差热曲线。由图可见,酯化白炭黑的庚氧基于 280 °C 开始破坏,325 °C 彻底破坏(曲线 2);若酯化白炭黑事先于 500 °C 热处理 4 h,由于酯基已彻底破坏,故 DTA 曲线上不再产生放热峰(曲线 3)。由于粉体无论用于油漆(熬漆)或橡塑(混炼)中均涉及有机化层的热稳定性

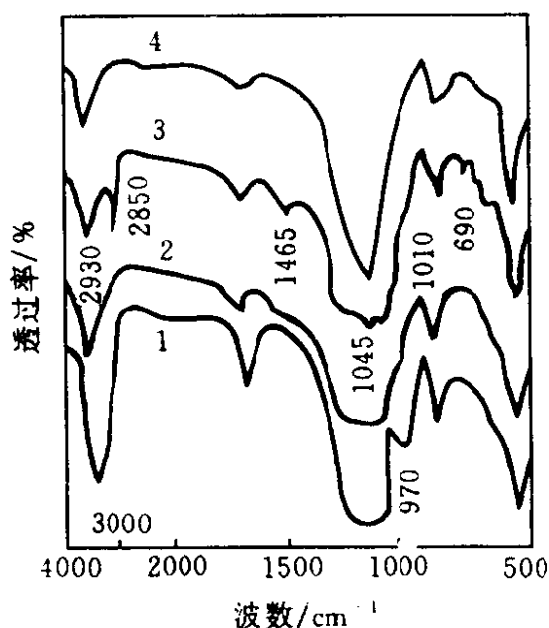


图 5-44 改性硅胶的 IR 图

1—硅胶原样;2—Ba²⁺ 处理硅胶;
3—Ba²⁺ -SDBS 改性硅胶;
4—同 3,于 600 °C 热处理 2 h

问题,因此有机化改性样品的差热分析具有重要意义。作者曾比较了不同改性样品的热稳定性,其热稳定性顺序为:苯基化硅胶>甲基化硅胶>硬脂酸钠 - Ba²⁺ - 硅胶>庚醇酯化硅胶。

值得注意的是,目前许多差热分析仪常和热重分析联用,即在测定差热曲线的同时记录了热重曲线。在差热曲线上出现放热峰的温度范围,正好是热重曲线上热失重的温度范围。据此可以直接确定有机物的总失重率(或阶段失重率),从而可以推断其破坏程度。

7. 物理结构

固体,特别是多孔固体经有机化改性后,不仅表面性质发生变化,其物理结构(如比表面积、骨架密度、表观密度、孔体积等)也均有一定的变化。一般来说,比表面积、孔体积、骨架密度降低,表观密度增加。这是因为多孔固体经有机化处理后,有机基团会堵塞某些微孔,从而使样品的比表面积和孔体积减小。又因为有机基团堵塞微孔后,样品表观体积未变而重量增加,故表观密度增加。通常有机物

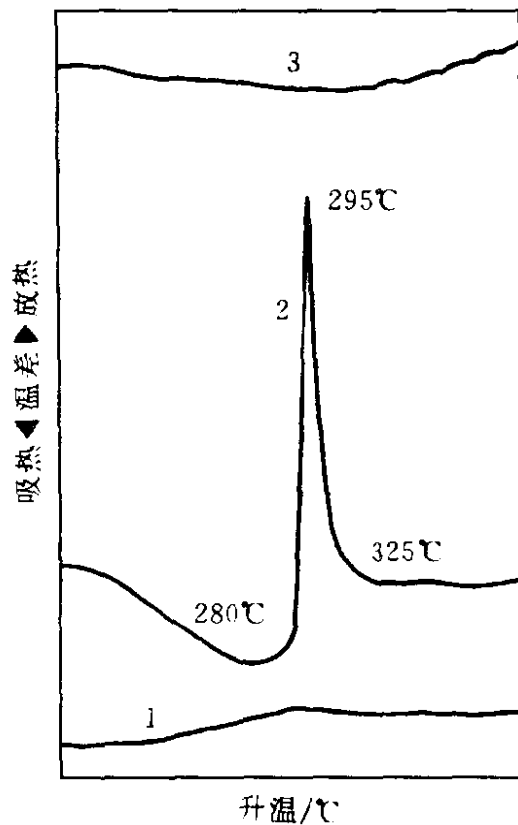


图 5-45 酯化白炭黑的差热曲线

1—白炭黑；2—酯化白炭黑；3—500℃热处理酯化白炭黑

的真密度均小于 SiO_2 、 Al_2O_3 等无机物，故有机化样品的骨架密度往往降低。应当注意，有些样品改性前后的差异可能较小，应具体情况具体分析。另一方面，一些结晶形样品（如经煅烧的 TiO_2 、 CaCO_3 等）经表面处理（特别是被 Al_2O_3 和 SiO_2 等所覆盖）后，比表面积会明显增大，这个道理也是很清楚的。

最后应当指出，近 10 余年来已发展了各种表面分析的新技术，如光电子能谱、二次离子质谱等，它们能揭示表面成分和有关化学键等的许多信息，但设备复杂，目前还难于普遍应用。

二、表面改性方法和机理

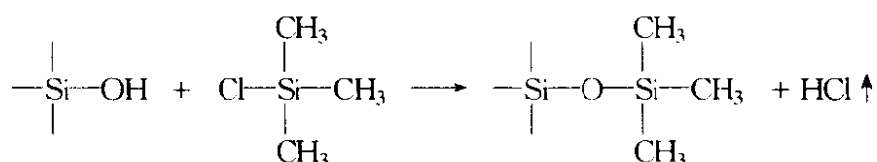
（一）无机粉体和增强材料的改性

表面改性方法很多，在实际工作中究竟用哪种方法？用什么改性剂？要根据粉体或增强材料以及所复合材料的性质来确定。但无论用哪种方法，从工程角度说，在考虑处理效果的同时，也要考虑处理费

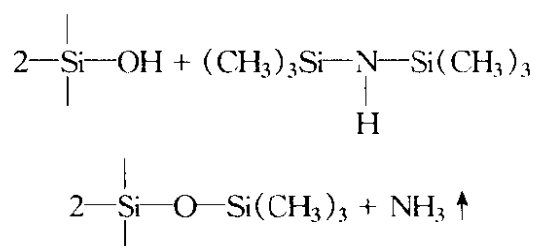
用、高聚物和填料价格、填充量以及材料的某些特殊功能所带来的综合经济效益。

1. 用硅烷偶联剂处理

硅烷偶联剂是研究最早、应用最广的偶联剂之一，它的通式为 $RSiX_3$ 。式中 R 为有机基团，视高聚物性质而不同，它应与聚合物分子有强的亲和力或反应能力，如甲基、乙烯基、 γ -氨基丙基等；X 为某些易于水解的基团，如氯、甲氧基或乙氧基等，这些基团应能与填料表面进行某种反应，使之牢固结合在粒子表面上。所以有效的偶联剂分子结构应是一端能与粉体或增强材料起反应，另一端能与高聚物有强相互作用的双功能基团化合物。如白炭黑的成分为 SiO_2 ，其表面覆盖着羟基，是极性粉体，若将其用于硅橡胶或非极性的天然橡胶中，为增加与胶料的相容性，必须将白炭黑进行表面改性。若采用三甲基氯硅烷处理，其反应过程为



即白炭黑表面的亲水性羟基转变为憎水的三甲基硅氧基。单从填料表面憎水性这个角度考虑，目前以六甲基二硅胺烷处理效果最好，因为它比三甲基氯硅烷的反应活性高，但价格很贵，其反应式为



用甲基氯硅烷处理 SiO_2 的实际过程比较复杂。在无水条件下硅烷偶联剂上的氧直接和表面羟基反应。在有水条件下，它能很快水解并生成硅醇，这时它可以自缩成聚合物，影响处理效果，所以甲基氯硅烷常在有机溶剂或干燥的气相中处理才有较好的效果。

另一种常用来处理玻璃纤维的硅烷偶联剂是苯胺甲基三乙氧基硅烷 [BMES, $C_6H_5NHCH_2Si(OC_2H_5)_3$]。研究证明，用 BMES 处理玻璃纤维时所形成的界面层相当复杂。在考察其与环氧树脂的粘结性能

时发现, BMES 与玻璃纤维形成的界面层中共有 3 个亚层, 即易被冷水解吸的物理吸附层(约占偶联剂总量的 20%)、易被沸水解吸的化学吸附层(约占 50%)和在沸水中不被解吸的稳定化学键桥层(残留层)。3 个亚吸附层各自对粘结性能的影响示于表 5-20 中。

表 5-20 玻璃纤维上 BMES 含量对环氧玻璃纤维增强塑料粘结性能的影响

洗涤条件	洗涤时间 /min	界面层吸附量 / $10^5 \text{mol} \cdot (\text{g 玻璃纤维})^{-1}$	解吸 /%	层间剥离功 / $10^3 \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$
未洗	—	1.83	0.0	0.57
冷水(室温)	240	1.47	19.7	0.59
沸水(100℃)	240	0.37	79.8	0.49

* 未经 BMES 处理的试样剥离功为 $0.43 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

表 5-20 中数据说明, 除去物理吸附层对粘结性能无影响; 但除去化学吸附层剥离功减小, 粘结性能明显降低。而未经 BMES 处理的试样剥离功仅为 $0.43 \times 10^3 \text{J}/\text{m}^2$, 这表明残留层起着相当重要的作用, 但它必须和化学吸附层一起才能更好地发挥作用。

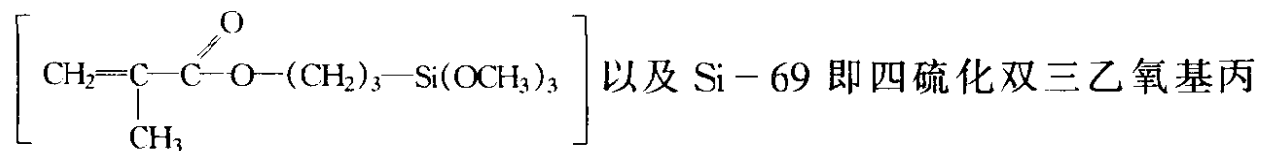
关于偶联剂的另一端与材料的结合问题, 已经明确偶联剂中 R 与高聚物有化学反应或有氢键力相互作用, 并能溶解、扩散于高聚物的界面区域中, 与大分子链发生纠缠者则结合力强, 从而使复合材料的力学性能得到提高。关于这个问题, 从 R 基团的性质以及高聚物的分子结构可以估计其相容性和结合力, 但从实验角度看通过薄层层析的滞留因子 R_f 可以进行半定量的预测, 有兴趣的读者可参阅有关资料^①。

总之, 偶联剂在填料与高聚物之间所形成的界面不是简单的二维界面, 而是包含着由两个表面之间的过渡区所形成的三维界面层。关于界面层理论有不同观点: 一种是上面介绍的偶联剂分子一端能与填料表面化学结合, 而另一端应能溶解、扩散于树脂的界面区域中的所

① 甘树榜, 吴叙勤等. 华东化工学院学报, 1985(1)

谓界面层扩散模型；另一种是以表面能为出发点的界面层理论，此理论认为无机填料、玻璃纤维等固体基质具有较高的表面能，当其与基体树脂复合时，树脂液应能对其润湿，这是最基本的热力学条件。为提高基质在树脂中的润湿性，基质必须用偶联剂处理，以降低基质的表面能。理论和实验证明，若硅烷偶联剂 R 基团中含有极性基（如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 或环氧基），则处理后基质具有较高的表面能；若 R 中含有不饱和双键，则基质具有中等的表面能；若 R 为饱和烃链，则表面能最低。因此选用不同的偶联剂处理基质以改变其表面能和树脂的润湿、吸附以及粘结性能等是复合工艺中的重要问题。

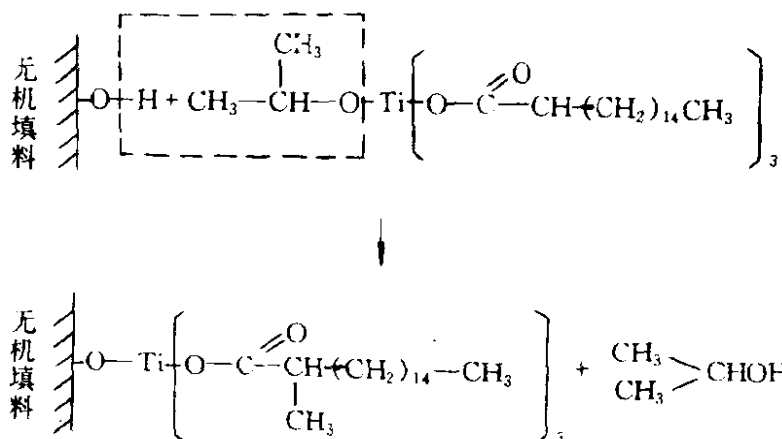
目前常用的硅烷偶联剂有乙烯基三乙基硅烷 $[\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ 、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷



基硅烷 $[(\text{OC}_2\text{H}_5)_3-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ 。南京曙光化工厂生产数个牌号的 KH 系列硅烷偶联剂，如 KH-590 等，其化学名称为 γ -巯丙基三甲氧基硅烷 $[\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ 。它们可用于白炭黑、玻璃纤维、粘土、云母等填充物的表面处理。粉体表面处理一般可按填料量的 0.5% ~ 3% 取用偶联剂。偶联剂用适量稀释剂稀释后再滴加于事先盛有粉料的高速搅拌机中处理。生产上也有将偶联剂和填料直接加入到胶料中混炼的。通常硅烷偶联剂的处理效果较好，但成本较高。

2. 用钛酸酯等偶联剂处理

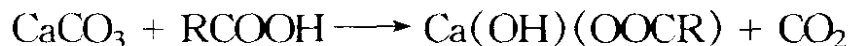
钛酸酯偶联剂是美国 Kenrich 石油化学公司于 70 年代中期开发的一类新型偶联剂，它对许多干燥粉体有良好的偶联效果。改性粉体用于热塑性高聚物有良好的填充效果。钛酸酯偶联剂的品种很多，这里仅列出单烷氧基型中的典型品种三异硬脂酰基钛酸异丙酯 (TTS) 与无机填料的反应式



钛酸酯偶联剂的亲有机部分通常为长链烃基(C₁₂~C₁₈)，它可与聚合物链发生缠绕，借范氏力结合在一起，从而可传递应力，提高冲击强度和伸长率。另外，长链烃还可以改变无机物的表面能，使高填充聚合物能显示良好的熔融流动性。这种偶联剂对于聚烯烃之类的热塑性塑料特别适用。

南京曙光化工厂生产近 10 个品种的钛酸酯偶联剂，它广泛应用于 Al(OH)₃、Mg(OH)₂、白炭黑、CaCO₃ 等粉体的表面改性，其价格较硅烷偶联剂低。

近年已有用铝酸酯、磷酸酯等处理粉体的。例如用铝酸酯处理 CaCO₃，不仅成本较钛系偶联剂低，且产品无毒、热稳定性高、白度高、吸油量低，用于 PVC 有良好的物理机械性能。由于 CaCO₃、Al₂O₃ 等有离子性，故国内外常以硬脂酸进行有机化改性(表面形成硬脂酸盐)。Fekete 等根据近代测试手段(如 X 射线光电子能谱等)对表面化学成分的分析证明，用硬脂酸处理 CaCO₃ 后，表面上形成硬脂酸的碱式盐：



即表面上每个 Ca²⁺ 仅联结一个硬脂酸离子。经硬脂酸处理后 CaCO₃ 的表面能强烈降低(由未经处理的 208 mJ·m⁻² 降至数十毫焦每平方米)，故作为填料时将直接影响聚烯烃复合材料的力学性能。江苏武进南洋精细化工厂生产的用硬脂酸处理的超细活性 CaCO₃，无论是哪种晶形，其平均粒径均在 (0.02~0.06) μm 之间，而 BET 比表面积在 28 m²/g 以上。此产品用于塑料中有很好的补强性和工艺性，易分

散，流动性好，目前年产量达 5000 t，是国内生产碳酸钙系列产品规模较大的厂家之一。

3. 用表面活性剂覆盖处理

许多无机氧化物或氢氧化物[例如 SiO_2 、 TiO_2 、 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等]都有自己的零电点 pH 值^①，其 pH 值依次为 2~3、6.7、8.5~10 和 12.4，因此据零电点并控制溶液的 pH 值，可以通过表面活性剂吸附而获得有机化改性。例如 SiO_2 的零电点 pH 值很低，故可在中性或碱性溶液中吸附阳离子表面活性剂而获得有机化改性。Elton 曾用 SiO_2 吸附不同浓度的十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)，发现浓度不同时，改性 SiO_2 对水的接触角(θ)不同(表 5-21)。

CTAB 的临界胶束浓度(CMC)为 8.5×10^{-4} mol/L。由表 5-21 数据可见，当 CTAB 浓度增大时，接触角增大，在浓度低于 CMC 时便可形成憎水性的单分子层吸附，此时 θ 为 90° ，但超过 CMC 又可形成亲水的双层吸附，此时 θ 又降为 0° 。

表 5-21 CTAB 浓度和改性 SiO_2 接触度(θ)的关系

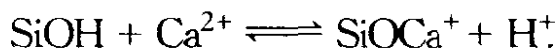
CTAB 浓度/mol·L ⁻¹	0	10^{-7}	10^{-6}	10^{-4}	2×10^{-4}	5×10^{-4}	10^{-3}
接触角 θ /度	0	84	90	90	68	51	0

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的零电点 pH 值相当高，所以它们的正电性很强，在广泛的 pH 值范围内均可吸附阴离子表面活性剂而获得有机化改性。胡金华等以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 吸附硬脂酸钠或油酸钠等，可使亲水性的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 转变为亲油性，从而能改善其在聚丙烯中的分散性和复合材料的机械力学性能。作者以十二烷基苯磺酸钠处理 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 也获得憎水性的有机化改性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

SiO_2 及 TiO_2 的零电点 pH 值较低，欲对其有机化改性，可直接

① 本书中曾多次提到等电点 pH (pH_{IEP})和零电点 pH(pH_{px})这一概念，若溶液中无特性吸附离子存在，则二者相等；反之，二者有别。详细的介绍可参阅杨人等编著的《表面化学》(科学出版社，1994)，据此讨论还界定了“特性吸附”的定义。

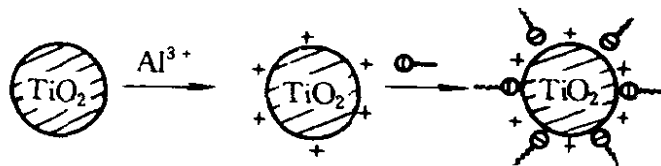
吸附阳离子表面活性剂。但阳离子表面活性剂价格相当高，往往有毒性，这是其主要缺点。一种较好的办法是通过某些无机阳离子(例如 Ca^{2+} 或 Ba^{2+} 等)“活化”，使 SiO_2 等表面由负电荷转变为正电荷：



然后再吸附阴离子表面活性剂即可获得憎水性 SiO_2 。此种考虑最早曾应用于石英的浮选。作者以硅胶、白炭黑、凹凸棒土为吸附剂，通过 Ba^{2+} 或 Ca^{2+} 活化，再吸附硬脂酸钠、十二烷基磺酸钠或十二烷基苯磺酸钠等阴离子表面活性剂，制得了相应的有机化改性样品。从现有情况看，对 SiO_2 来说用 Ba^{2+} 活化的效果比用 Ca^{2+} 好。钙硅胶有机化改性时以十二烷基磺酸钠效果较好。例如以表面羟基浓度为 2.99 mmol/g 的硅胶吸附 Ca^{2+} ，在试验条件下对 Ca^{2+} 的吸附量为 2.91 mmol/g ，这表明一个 Ca^{2+} 可交换一个 H^+ ，从而可制得荷正电的硅胶。它易于吸附十二烷基磺酸钠而获得有机化改性。

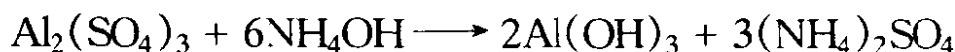
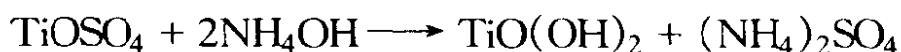
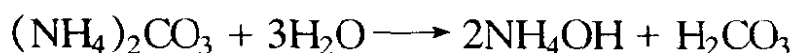
TiO_2 是最常用的白色涂料，其零电点 pH 值相对较低(约 5.8)。而 Al_2O_3 的零电点 pH 值较高，故可在钛白浆液中加入铝盐或偏铝酸钠，再以碱或酸中和使析出的水合 Al_2O_3 覆盖在钛白颗粒上，使其荷正电，然后再令其吸附阴离子表面活性剂而获得有机化改性。试验证明，与 Al_2O_3 表面 Al^{3+} 能形成难溶性盐的表面活性剂将有更好的改性效果。例如钛白、铝钛白对十二烷基苯磺酸钠的吸附等温线均有极大值，此时，在 pH 4.5 的介质(稍低于其等电点)中，前者对此活性剂的吸附量不大，但后者在 pH 为 6~7 的介质中的吸附量便高达 $300 \mu\text{mol/g}$ ，约增大 1 个数量级，这显然与表面反应有关^①。

TiO_2 的铝改性除用 Al_2O_3 的表面包覆说明外，也可用下列过程示意：



① 张智宏，沈钟等. 江苏石油化工学院学报，1996(2)

应当指出,利用铝盐在 TiO_2 表面上包覆处理,本身就具有重要意义。经 Al_2O_3 包覆的钛白粉不仅具有优良的抗粉化性能,还能降低光化学活性,提高耐候性,可用于高档涂料中。另外,近年由于钛白粉价格较高,已有一些代用品(如陶瓷钛)问世,这实际上是以某些粘土为核心,在其上覆盖 TiO_2 制成的,大大降低了产品的成本。目前在国内外已引起极大关注的云母钛(也称云母钛珠光颜料),实际上就是以云母为核心,在其上包覆了 TiO_2 。日本开发的双层包覆颜料,也是在云母钛的表面上包覆了 Al_2O_3 制成的。例如将原料云母湿法粉碎后加入到一定量的硫酸氧钛、硫酸铝和尿素混合水溶液中,加热至沸,按下列反应可得到第一层为 TiO_2 、第二层为 Al_2O_3 的双层包覆颜料。调整 Al_2O_3 的比例可以改变色调。整个包覆反应如下:



4. 等离子体处理(plasma treatment)

借助于气体放电可产生等离子体。即在一个辉光放电管中装有正负两个金属电极,管内抽真空,再加数百伏直流电压,此时会产生辉光放电现象,可见一些明暗程度不同的区域,并产生等离子体。等离子体是一种电离气体,是电子、离子、中性粒子的独立集合体,宏观上呈电中性,但它具有很高的能量,与有机化合物原子间的键能相当,故将等离子体引入化学反应不仅可使反应温度大为降低,并可使本来难以发生或反应速度很慢的反应成为可能^①。等离子体化学反应主要是通过高速电子碰撞分子使之激发、离解、电离,并在非热平衡状态下进行反应。

等离子体目前已较广泛地应用于固体表面改性。近年国内也开展了这方面的研究。王德生^②研究了低温等离子体处理对玻璃纤维/环氧树脂复合材料性能的影响。他证明,玻璃纤维放入等离子体发生器

① 李德恒,肖纪美主编. 材料表面与界面. 北京:清华大学出版社,1990

② 王德生. 化学与粘合,1990(4)

内进行处理(用 N_2 和 Ar 作载气, 功率为 240 W), 随着处理时间的延长(从 2 min 至 25 min), 玻璃纤维失重由 0.28% 增至 0.82%, 这是由于等离子体中的高能粒子对纤维表面碰撞所引起的“刻蚀”作用(亦即使表面粗糙度增大)所致, 由于粗糙度增大, 新生表面积扩大, 某些极性基团(如羧基)能更多地暴露, 故其对偶联剂的吸附量大为增加。这必然改善纤维与环氧树脂的润湿性, 从而提高了界面粘接和复合材料的力学性能。

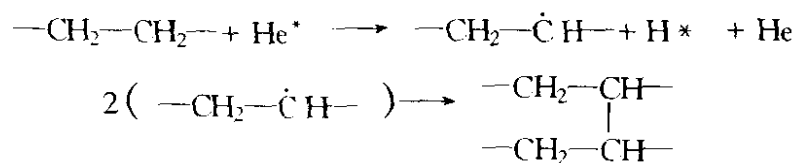
(二) 高聚物基体的改性

1. 接枝改性

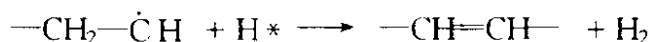
为提高复合材料的性能, 除了上述填料或增强材料的表面改性外, 还可进行高聚物本身的改性。例如对非极性的高聚物令其接枝极性基团, 然后再填充极性粉体, 也同样有良好的填充效果。林明德等^①的研究指出, 若通过挤出熔融接枝法使聚乙烯大分子接枝马来酸酐(顺丁烯二酸酐)或丙烯酸等极性分子, 再将 $Al(OH)_3$ 填充到此接枝改性的聚乙烯中, 则拉伸强度可以提高 1 倍以上, 这显然是由于所接枝的这些反应基团($-COOH$)与 $Al(OH)_3$ 表面羟基发生了化学反应或形成氢键, 从而大大改善了界面亲和性的缘故。这既有利于 $Al(OH)_3$ 的均匀分散, 又有利于应力在两相界面上的传递, 因而导致填充体系力学性能的大幅度提高。Jancer 等研究了聚丙烯/ $CaCO_3$ 和聚丙烯/ $Mg(OH)_2$ 复合物的粘结性能, 同样证明采用马来酸酐接枝的聚丙烯[其中含化学结合的羟基 0.75(质量分数)%]能增强界面粘结。

2. 等离子体处理

现今用等离子体处理高聚物以改变其表面性质的研究已有不少报道。等离子体处理通常包括惰性气体和反应性气体等类型。例如聚乙烯经 He 等离子体处理, 据红外分析发生如下变化



① 林明德, 俞强等. 塑料, 1990(2)



可见，聚乙烯经处理后表面上形成交联结构和不饱和键。另外，试验证明，经等离子体处理后的聚乙烯在相当长的时间内表面上仍稳定地存在游离基，它们与空气中的 O_2 作用最终能产生 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ ，从而改善了表面的润湿性和粘结性。用 Ar 等离子体处理聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯，发现处理时间和接触角之间有如图 5-46 所示的关系。由图可见，高聚物经等离子体处理 2 min 就能大幅度降低对水的接触角，即大大提高了亲水性。但要有效地提高表面含氧量以获得更多的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 等基团，需直接用氧等离子体处理。

通过辉光放电用 NF_3 等离子体处理聚乙烯，不仅可使表面氟化，且氟化率极高，氟-碳比约为 2，接近于聚四氟乙烯的氟-碳比，故赋予聚合物既憎水又憎油的特性。高聚物基体的改性，在许多方面都具有重要意义。例如许多高聚物都属于低能表面，因此很难在其上进行印刷、涂布加工或粘结，要提高其对印刷油墨及粘结剂的亲和性，必须对其表面处理才行。塑料表面改性的具体方法，肖作顺^①曾作了较系统的介绍。

三、表面改性的应用

固体表面改性本身就是一个重要的基础课题，从改性方法到改性对表面性质的影响都有许多问题值得探讨，但更为重要的是它在各方面的实际应用。例如日常生活中碰到眼镜玻璃的防雾、雨衣防水以及在涂料或胶料中的填料需进行表面处理等都是表面改性的重要应用。又如在石油工业中，若令输油管道内壁改性使其憎油，则可明显降低

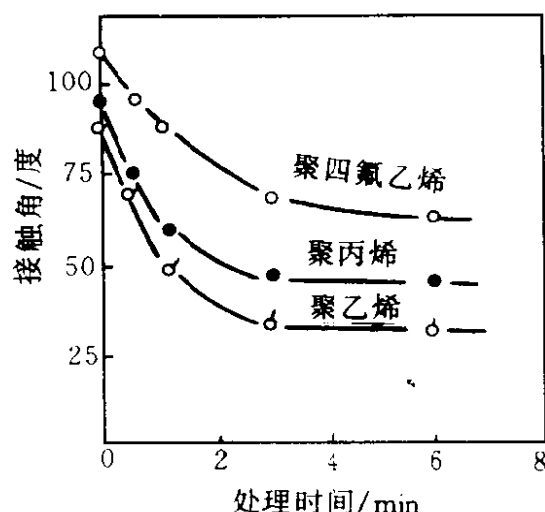


图 5-46 处理时间和接触角的关系

① 肖作顺. 工程塑料应用, 1987(3)

摩擦阻力, 节省输油能耗等, 这些在国民经济中都有重要意义, 下面列举一些实例说明。

1. 眼镜防雾和雨衣的防水

众所周知, 当玻璃表面温度低于大气露点或对其呵气均会有小水滴凝结在玻璃上, 亦即所谓“起雾”, 它阻碍光线透过。显然, 若能阻止水在表面上形成半球形水滴便可达到防雾的目的。通常有几种防雾方法, 从表面化学角度说, 最基本的方法是提高玻璃表面的亲水性, 使其易为水所润湿, 形成薄薄的水层, 这样便不产生光散射而变得透明。一种最简单的方法是在玻璃(包括透明塑料)表面涂上表面活性剂溶液。由于表面活性剂能大大降低水的表面张力, 故使水易于在玻璃表面上铺展。涂表面活性剂的缺点是耐久性差, 为提高活性剂对玻璃的粘附性, 可将其与含有亲水性的高分子物质(如聚丙烯酸)并用。

以往的雨衣均为致密的棉织品, 将其纤维表面加以防水处理(即令其表面憎水化), 使水/布之间的接触角变大(图 5-47), 故水不能自由通过而起到防水作用, 但空气可以透过。所谓水不能自由通过, 是指在加压条件下可以透过纤维间隙。目前使用的耐洗性防水剂有吡啶盐型和羟甲基酰胺型等。

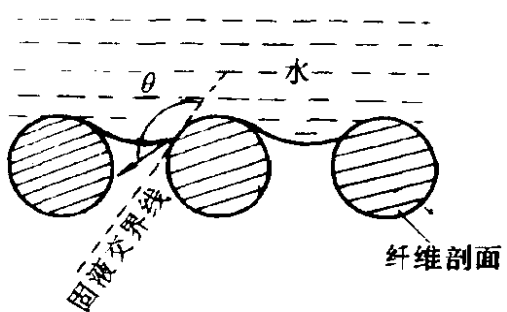


图 5-47 雨衣防水示意图

常用的塑料雨衣为聚氯乙烯等薄膜制品, 其临界表面张力为 39 mN/m , 而水的表面张力为 72 mN/m 左右, 故聚氯乙烯本身具有憎水性, 不被水润湿。

2. 涂料、油墨

涂料、油漆、油墨和润滑脂等均须加入不同的粉体如 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或白炭黑, 这些粉体填充剂不仅和介质或基料要有良好的分散性, 而且在不同体系中还应发挥其特殊功能。例如作为白色颜料的 TiO_2 还应具有良好的光化学稳定性、抗粉化性和较大的遮盖力、着色力; 油墨中使用的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 以及白炭黑在润滑脂中应有良好的增稠作用和触变性, 这就要求粒子间必须适当搭成网架。为达到这些目的, 必须对粉体进行表面改性。目前

涂料工业中使用的钛白粉许多均经过表面改性。

粒子在介质中的分散性大体有如下的一些基本规律：极性的亲水性粒子易分散于极性介质中，而在非极性介质中则易于聚集；反之，非极性的亲有机粒子可分散于非极性介质中，而在极性介质中则易于聚集。无论是极性还是非极性粒子，在兼具“极性—非极性”的介质（例如醇中），视情况可以分散也可能形成小的聚集体，但这些聚集体之间不易形成网架，故无触变性。无论在哪种情况下，作为悬浮分散体系，若粒子在介质中有良好的分散性，则体系的粘度必然较低。例如在测试醇酸树脂与钛白粉体系（二者配料比为 1:1，偶联剂为钛白粉的 1%）的粘度时发现，若钛白粉经 NDZ-101 钛酸酯偶联剂（南京曙光化工厂产）处理，则粘度可比未经处理者降低 36%。当然，对一个具体产品说，不仅要有良好的使用性能，还应具有很好的贮存稳定性和易再分散性。为此，在涂料或油漆中需加入有关助剂，以控制其分散性、流动性和稳定性。

在化妆品霜剂中常用 TiO_2 作白色颜料，后发现 ZrO_2 对紫外或红外线的反射率均高于 TiO_2 ，反射紫外线可防晒，反射红外线可抗皮肤衰老，但 ZrO_2 的密度大，一直未获得广泛应用。日本东丽公司利用 ZrO_2 对聚酰胺粒子进行包覆（此时粒子密度接近于聚酰胺），并获得成功，从而开发了具有新功能的化妆品，这是表面包覆的一个成功例子。

3. 橡胶、塑料

Iler 总结了不同品种的黑炭黑和凹凸棒土在天然橡胶中的补强作用，所得结果列于表 5-22。

由表 5-22 可见，不同类型的 SiO_2 经酯化后均能明显增加橡胶的拉伸强度和撕裂强度，并达到 EPC 炭黑的补强水平。特别有意义的是凹凸棒土经酸处理再酯化，其补强效果也和 EPC 炭黑相似，这对我国当前正开发凹凸棒土资源具有实际意义。

作者用甲基化白炭黑和十二烷基磺酸钠 (R_{12}) 处理的白炭黑填充于天然橡胶中（100 份橡胶中填 50 份白炭黑）也得到相似的结果。但填充于极性的丁腈橡胶中则有相反的效果，使橡胶的力学性能降低

(见表 5-23 及表 5-24)。

表 5-22 粉体粒子表面性对橡胶力学性能的影响^①

样 品	N ₂ 吸附比 表面积 /m ² ·g ⁻¹	表 面 类 型	染料吸附 比表面积 /m ² ·g ⁻¹	拉伸强度 /MPa	Crescent 撕裂 强度/kN·m ⁻¹
A 沉淀 SiO ₂	97	亲水	97	17.6	17.9
酯化 SiO ₂	97	95% 酯化(正丁醇)	5	22.8	111
B HiSil	100	亲水	99	11.4	20.5
酯化 HiSil	100	90% 酯化(正丁醇)	9	22.4	102
C 沉淀 SiO ₂	144	亲水	144	—	99.8
酯化 SiO ₂	144	100% 酯化(正丁醇)	0	29.0	148
EPC 炭黑(对比)	—	—	—	27.4	85
酯化凹凸棒土	157	57% 酯化(正丁醇)	67	27.2	98.1

① 按 100 份橡胶填充 60 份填料。

表 5-23 不同白炭黑填充天然橡胶的力学性能

性 能	拉伸强度 /MPa		撕裂强度 /kN·m ⁻¹
	(142 °C, 30 min)	(142 °C, 45 min)	
白炭黑原样	7.7	6.6	9.49
甲基化白炭黑	10.5	10.8	16.11
R ₁₂ 覆盖白炭黑	12.4	12.2	12.23

表 5-24 不同白炭黑填充丁腈橡胶的力学性能

性 能	拉伸强度 /MPa		撕裂强度 /kN·m ⁻¹
	(142 °C, 30 min)	(142 °C, 45 min)	
白炭黑原样	11.9	10.6	25.71
甲基化白炭黑	6.9	6.6	18.63
R ₁₂ 覆盖白炭黑	3.6	3.5	16.79

有机化白炭黑在丁腈橡胶中力学性能的降低,可能是有机化表面不利于在极性的丁腈橡胶中的润湿和分散,或者是由于有机基屏蔽了粒子表面上的羟基,从而削弱了粒子与橡胶分子间的作用力。

郭金全研究了用 SY-1 钛酸酯偶联剂处理 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，然后与聚乙烯泡沫塑料混炼，试验证明，经偶联剂处理的聚乙烯塑料在力学和流动性能上均有明显提高(见表 5-25)。

表 5-25 钛酸酯偶联剂处理对聚乙烯阻燃泡沫塑料性能的影响

性能		拉伸强度 /kPa	冲击强度 /kJ·m ⁻²	熔融指数 /g·10 min ⁻¹	氧指数 /%
A	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	588	3.432	0.6	31
A	偶联处理 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	706	3.923	0.8	31
B	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	569	1.961	0.2	33
B	偶联处理 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	637	2.452	0.3	35

注:表中 A、B 系指不同的“最佳阻燃性”配方样品。

邵长生等^①用吸附了十二烷基磺酸钠的有机化改性陶土填充于聚丙烯(PP)中,通过扫描电镜(SEM,见图 5-48)发现,改性陶土粒子(白色颗粒)能较均匀地分散于 PP 中,而未经改性者分散性不好,粒径较大。这可能是由于陶土经有机化改性后,不仅其表面转变为低能表面,减弱了粒子间聚集的倾向,而且其与 PP 的亲水性增加,有利于分散,从而在一定程度上提高了制品的力学性能。

近年江苏石油化工学院表面改性课题组^②设计了一种带有能与橡胶分子发生反应的功能基团的长碳链阳离子表面处理剂,用它来处理白炭黑、 CaCO_3 、陶土、凹凸棒土等多种粉体,获得良好的改性效果,将其填充于橡胶中均有明显的补强作用。试验中,对等电点相当低的大比表面积无机粉体,可在中性附近

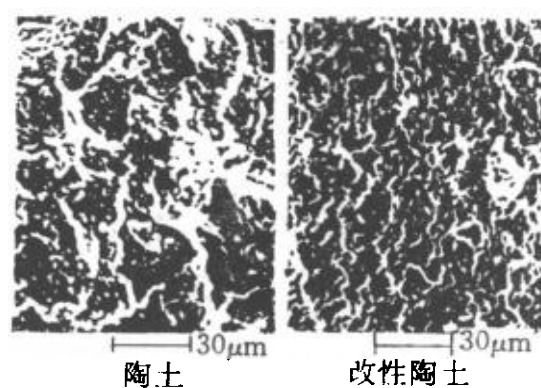


图 5-48 陶土和改性陶土在 PP 中的 SEM 图

① 邵长生,李景春,孙洪流,沈钟. 化学工程师, 1995(2)

② 沈钟,邵长生,孙洪流等. 江苏化工, 1995(4); 江苏化工, 1996(4); 炭黑工业, 1994(3); 化学工程师, 1996(2)

吸附阳离子表面处理剂，且在适当浓度下便可使粒子电荷反号，Zeta 电位由负变正，说明已发生特性吸附。由于结晶性小比表面积粉体 [如 CaCO_3 、 $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ 等] 对上述处理剂的吸附量很小，不能满足填充要求，欲提高吸附量，可选用多价阴离子 (例如 PO_4^{3-} 或 SiO_3^{2-} 等) “活化”，则吸附量可提高约 1 个数量级，从而满足了改性和填充的要求。

上述结果充分说明了表面改性的重要性和必要性。从表面化学的角度设计并合成廉价的高效表面处理剂、积累吸附基础数据、掌握改性基本规律，并在此基础上发展系列产品和特定橡塑体系中的专用产品极为重要，这也是今后努力的方向。

第六章 表面活性剂^①

第一节 表面活性剂概述

在许多工业部门，表面活性剂(surfactant，也有人称表面活性物质)是不可缺少的助剂。其优点是用量少、收效大。第二次世界大战以后，随着石油工业的发展，兴起了合成表面活性剂工业，进一步扩大了它在各个域中的应用。如今，表面活性剂已在民用洗涤、石油、纺织、农药、医药、冶金、采矿、机械、建筑、造船、航空、食品、造纸等各个领域中得到应用。

表面活性剂有两个重要的性质，一是在各种界面上的定向吸附，另一个是在溶液内部能形成胶束(micelle)。前一种性质是许多表面活性剂用作乳化剂、起泡剂、润湿剂的根据，后一种性质是表面活性剂常有增溶作用的原因。

一、表面活性剂定义

人们在长期的生产实践中发现，有些物质的溶液甚至在浓度很小时就能大大改变溶剂的表面性质，并使之适合于生产上的某种要求，如降低溶剂的表面张力或界面张力、增加润湿、洗涤、乳化及起泡性能等。日常生活中，很早就使用的肥皂即是这类物质中的一种。肥皂这类物质的一个最显著的特点，是加少量到水中时就能把水的表面张力降低很多，例如油酸钠在浓度很稀时，可将水的表面张力自 $72 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 降至约 $25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (图 6-1)。而一般的无机盐(如 NaCl 之类)水溶液，在浓度较稀时，对水的表面张力几乎不起作用，甚至使表面张力稍为升高。通过大量的研究，人们把各种物质的水溶液(浓度不

① 关于表面活性剂的基础理论研究，赵国玺教授等曾发表了一系列论文，详见全国第一届至第六届“胶体与界面化学学术讨论会论文摘要汇编”(1983~1993)。

大时)的表面张力和浓度之间的关系总结为如图 6-2 所示的 3 种类型。第一类(图 6-2 中曲线 1)是表面张力在稀溶液范围内随浓度的增加而急剧下降,表面张力降至一定程度后(此时溶液浓度仍很稀)便下降很慢,或基本不再下降。第二类(图 6-2 中曲线 2)是表面张力随浓度增加而缓慢下降。第三类(图 6-2 中曲线 3)是表面张力随浓度增加而稍有上升。

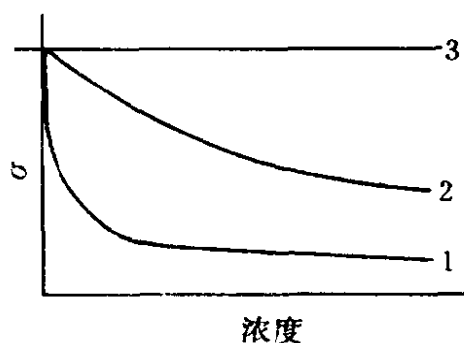
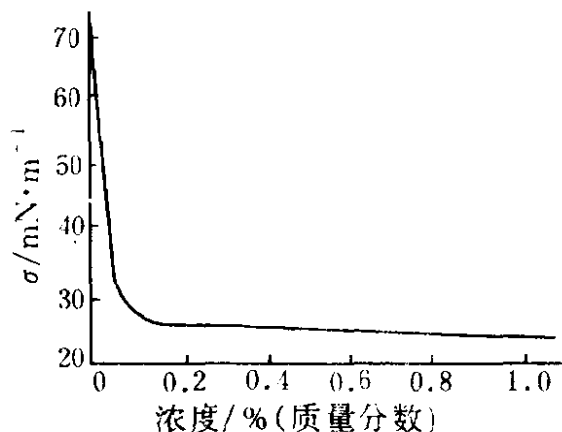


图 6-1 油酸钠水溶液的表面张力(25℃) 图 6-2 表面张力等温线的类型

一般的肥皂、洗衣粉、油酸钠等水溶液具有图 6-2 中曲线 1 的性质,乙醇、丁醇、醋酸等物的水溶液具有曲线 2 的性质,而 NaCl、KNO₃、HCl、NaOH 等的水溶液则有曲线 3 的性质。

第二类物质虽能降低水的表面张力,但却不适合生产上的其他许多要求,如洗涤、乳化、起泡、加溶等作用。在降低溶剂表面张力上第一类物质和第二类物质也有质的差异,第一类物质在浓度很小时表面张力便降至最小值或趋于不变,而第二类物质则无此情况。所以不能仅从是否能降低溶液表面张力一个方面来确定某物质是否是表面活性剂。随着科学技术的进步和生产的发展,人们合成了许多能满足生产要求的第一类物质,对它们的性质和作用作了深入的研究,从而给表面活性剂下了比较确切的定义,即表面活性剂是一种能大大降低溶剂(一般为水)表面张力(或液-液界面张力)、改变体系的表面状态从而产生润湿和反润湿、乳化和破乳、分散和凝聚、起泡和消泡以及增溶等一系列作用的化学药品。表面活性剂所起的这种特殊作用,称为

表面活性性。

二、表面活性剂的结构特点^①

表面活性剂分子由性质截然不同的两部分组成，一部分是与油有亲和性的亲油基(也称憎水基)，另一部分是与水有亲和性的亲水基(也称憎油基)。表面活性剂的这种结构特点使它溶于水后，亲水基受到水分子的吸引，而亲油基受到水分子的排斥。为了克服这种不稳定状态，就只有占据到溶液的表面，将亲油基伸向气相，亲水基伸入水中(图 6-3)。

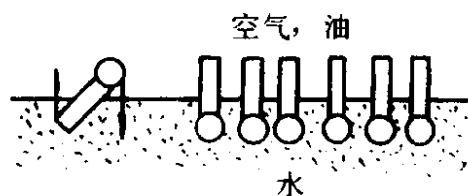


图 6-3 表面活性剂分子在油(空气)-水界面上的排列示意图

□○—表面活性剂分子

肥皂的亲水基来自亲水基团羧酸钠(—COONa)；洗衣粉(烷基

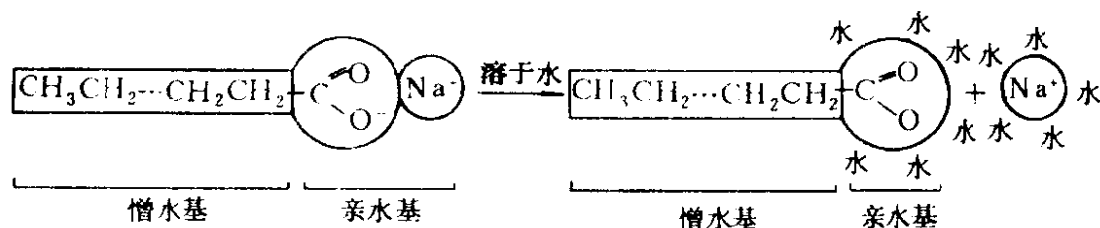


图 6-4 肥皂的亲油基与亲水基示意图

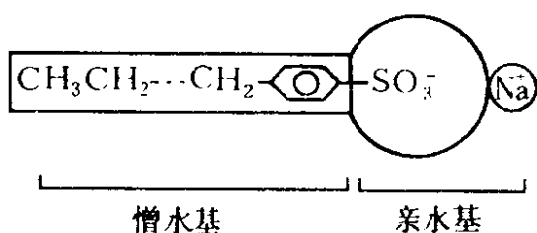


图 6-5 洗衣粉有效成分(十二至十四烷基苯磺酸钠)的亲油基和亲水基示意图

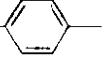
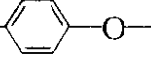

苯磺酸钠)的亲水基是磺酸钠(—SO₃Na)，分别示于图 6-4 和图 6-5 中。亲水基有许多种，而实际能做亲水基原料的只有较少的几种，能做亲油基原料的就更少。从某种意义上讲，表面活性剂的研制就是寻找价格低廉、货源充足而又有较好理化性能的亲油基和亲水基原料。

亲水基(如羧酸基等)常连接在表面活性剂分子亲油基的一端(或中间)。作为特殊用途，有时也用甘油、山梨醇、季戊四醇等多元醇

① 赵国玺. 日用化学工业, 1987(1)

的基团做亲水基。亲油基多来自天然动植物油脂和合成化工原料，它们的化学结构很相似，只是碳原子数和端基结构不同。表 6-1 列出的是具有代表性的亲水基和亲油基。

表 6-1 表面活性剂的主要亲油基和亲水基

亲油基原子团	亲水基原子团
石蜡烃基 R—	磺酸基 $-\text{SO}_3^-$
烷基苯基 R— 	硫酸酯基 $-\text{O}-\text{SO}_3^-$
烷基酚基 R— 	氰基 $-\text{CN}$
脂肪酸基 R— COO^-	羧基 $-\text{COO}^-$
脂肪酰胺基 R— $\text{CONH}-$	酰胺基 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-$
脂肪醇基 R— $\text{O}-$	羟基 $-\text{OH}$
脂肪胺基 R— $\text{NH}-$	铵基 $-\text{N}^+$ 
马来酸烷基酯基	磷酸基
$\text{R}-\text{OOC}-\underset{\text{R}-\text{OOC}-\text{CH}_2}{\text{CH}}-$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{O}^-)_2$
烷基酮基 R— COCH_2-	巯基 $-\text{SH}$
聚氧丙烯基	卤基 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 等
$-\text{O}(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O})_n-$	氧乙烯基 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$
(R 为石蜡烃链, 碳原子数为 8~18)	

虽然表面活性剂分子结构的特点是两亲性分子，但并不是所有两亲性分子都是表面活性剂，只有亲油部分有足够长度的两亲性物质才是表面活性剂。例如在脂肪酸钠盐系列中，碳原子数少的化合物(甲、乙、丙、丁酸钠等)虽皆具有亲油基和亲水基，但不起肥皂作用，故不能称之为表面活性剂^①。只有当碳原子数增加到一定程度后，脂

① 国内也有专家认为：按 Gibbs 定义式，凡一物质加入体系后能降低表面张力者，即可视其为表面活性剂。本书强调这可广义地视为表面活性物质，而非本章专指的表面活性剂。

肪酸钠才表现出明显的表面活性，具有一般的肥皂性质。大部分天然动植物油脂都是含 $C_{10} \sim C_{18}$ 的脂肪酸酯类，这些酸如果结合一个亲水基就会变成有一定亲油、亲水性的表面活性剂，且有良好的溶解性。因此，通常以 $C_{10} \sim C_{18}$ 作为亲油基的研究对象。图 6-6 反映了表面活性剂性能与亲油基中碳原子数的关系。从图 6-6 可见，碳原子数越多洗涤作用越强，而起泡性却以 $C_{12} \sim C_{14}$ 左右最佳。如果碳原子数过多，则将成为不溶于水的物质，也就无表面活性了。

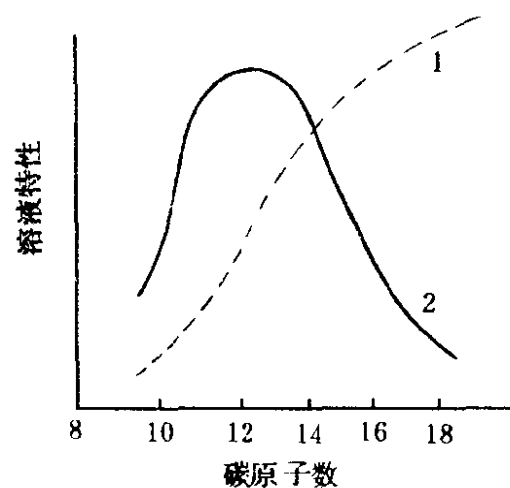


图 6-6 亲油基的碳原子数与性能的关系

1—洗涤力；2—起泡性

第二节 表面活性剂的分类和结构特点

一、表面活性剂的分类方法

(一) 按离子型分类

离子型分类法是常用的分类法，它实际上是化学结构分类法。人们希望将表面活性剂的作用机理与其化学组成联系在一起，借以寻找性质与作用的规律。

表面活性剂溶于水后，按离解或不离解分为离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂。离子型表面活性剂又可按产生电荷的性质分为阴离子型、阳离子型和两性型表面活性剂，如表 6-2 所示。

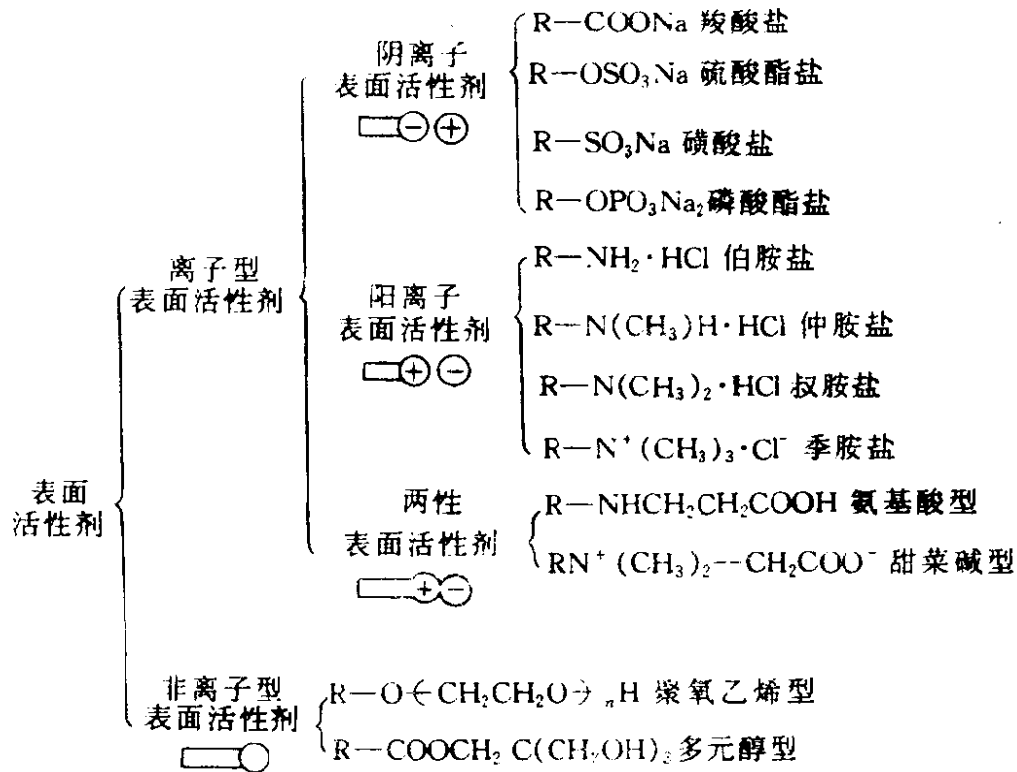
(二) 按溶解性分类

按在水中的溶解性表面活性剂可分为水溶性表面活性剂和油溶性表面活性剂两类，前者占绝大多数，油溶性表面活性剂日显重要，但其品种仍不很多。

(三) 按分子量分类

分子量大于 10000 者称为高分子表面活性剂，分子量在 1000 ~ 10000 的称为中分子表面活性剂，分子量在 100 ~ 1000 的称为低分子

表 6-2 表面活性剂按离子型的分类



表面活性剂。

常用的表面活性剂大都是低分子表面活性剂。中分子表面活性剂有聚醚型的，即聚氧丙烯与聚氧乙烯缩合的表面活性剂，在工业上占有特殊的地位。高分子表面活性剂的表面活性并不突出，但在乳化、增溶特别是分散或絮凝性能上有独特之处，很有发展前途。

(四) 按用途分类

表面活性剂按用途可分为表面张力降低剂、渗透剂、润湿剂、乳化剂、增溶剂、分散剂、絮凝剂、起泡剂、消泡剂、杀菌剂、抗静电剂、缓蚀剂、柔软剂、防水剂、织物整理剂、匀染剂等类。此外，还有有机金属表面活性剂、含硅表面活性剂、含氟表面活性剂和反应性特种表面活性剂。

二、表面活性剂的结构特点及应用

(一) 阴离子型表面活性剂

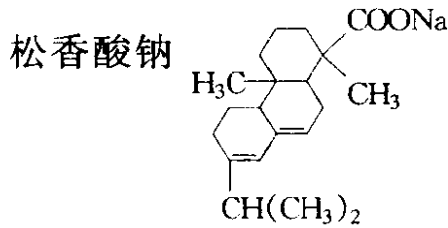
1. 羧酸盐型

通式为 RCOOMe (Me^{z+} 为金属离子， z 为价数)，代表品种有：

肥皂 $\text{R}-\text{COONa}$ (R 为 $\text{C}_{16} \sim \text{C}_{18}$)

油酸钾 $C_{17}H_{33}\dot{C}OOK$

硬脂酸铝 $(C_{17}H_{35}COO)_3Al$



2. 硫酸酯盐型

通式为 $R-O-SO_3Me$ ，代表品种有：

十二烷基硫酸钠 $C_{12}H_{23}OSO_3Na$ 有良好的乳化、起泡性能，常用于牙膏中。

红油和蒙诺波尔 (monopole) 油 是蓖麻油硫酸化产物，前者硫酸化程度低，后者较高。

梯波尔 (teepole) 是 $C_{12} \sim C_{18}$ 的 α -烯烃经硫酸化后制得的产品。

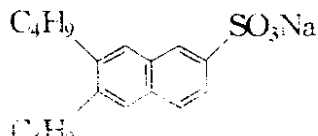
3. 磺酸盐型

通式为 $R-SO_3Me$ ，代表品种有：

烷基苯磺酸钠 ($R-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3Na$) 其中 R 为 $C_{12} \sim C_{14}$ ，以 C_{12} 为主，是洗衣粉中的有效活性物。它在硬水中不产生沉淀。能耐一定的酸和碱，表面活性也好。其原料来自石油，是目前产量最大的一种合成洗涤剂原料。

胰加漂 T (Igepon T) 是油酰氯和 N -甲基牛胆酸反应制得的产品，分子式为 $C_{17}H_{33}CO-N(\overset{\text{CH}_3}{|})-CH_2CH_2-SO_3Na$ 。

渗透剂 OT (Aerosol OT) 渗透剂是磺化琥珀酸双酯型表面活性剂的商品名称，渗透剂 OT 是最著名的，它是具有两个支链亲油基的另一种形式的磺酸盐型表面活性剂，分子式为 $C_8H_{17}OOCCH_2-C(\overset{\text{C}_8H_{17}OOCCH_2}{|})-SO_3Na$ 。

拉开粉 (烷基萘磺酸钠, ) 是纺织、印染工业

中常用的一种润湿剂

4. 磷酸酯盐型

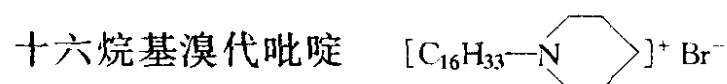
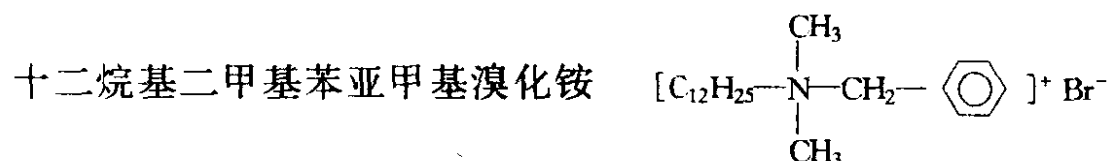
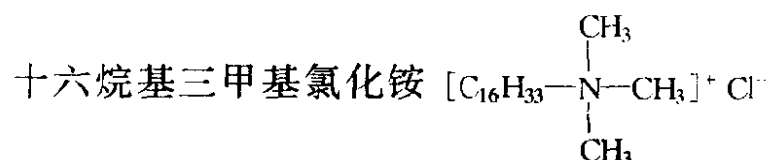
主要用作抗静电剂和乳化剂，一般使用高级醇磷酸酯盐，代表性产品有：

高级醇磷酸酯二钠盐 如 $C_{16}H_{33}OPO_3Na_2$ 等。

高级醇磷酸双酯钠盐 如 $(C_{12}H_{25}O)_2PO_2Na$ 等。

(二) 阳离子型表面活性剂

这类表面活性剂分子在水中电离后，表面活性剂分子主体带正电荷，它们都是含氮有机化合物，也就是有机胺的衍生物，常用的是季铵盐。这类表面活性剂洗涤性能差，但杀菌力强，可用于外科手术器械的消毒和油田注水驱油时的杀菌剂。作为化纤助剂，它有良好的抗静电性和对加工纤维的柔软性，它亦是良好的染色助剂及沥青和硅油等的乳化剂。代表性产品有：



(三) 两性离子型表面活性剂

两性离子型表面活性剂是由带正、负电荷活性基团组成的表面活性剂。这种表面活性剂溶于水后显示出极为重要的性质：当水溶液偏碱性时，它显示出阴离子活性剂的特性，水溶液偏酸性时它显示出阳离子表面活性剂的特性。

如果将等量的阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂混合，由于它们的相互作用则可能使它们各自的性能相互抵消。而两性表面活性剂却能灵活自如地显示出两种不同离子活性基团的特性，因此它具有独特应用性能。有的两性离子型表面活性剂在硬水甚至在浓盐水及碱水中也能很好地溶解，并且稳定。这类表面活性剂有杀菌作用，对人体的毒性和刺激性也较小。一些典型的产品有：

氨基酸型 十二烷基氨基丙酸钠 $C_{12}H_{25}NHCH_2CH_2COONa$

甜菜碱型 十八烷基二甲基甜菜碱 $C_{18}H_{37}-N^+(CH_3)_2-CH_2COO^-$

(四) 非离子型表面活性剂

非离子型表面活性剂在数量上仅次于阴离子型表面活性剂。它除具有良好的洗涤力外，还有较好的乳化、增溶性及较低的泡沫，在工业助剂中占有非常重要的地位。

非离子型表面活性剂在溶液中不是离子状态，所以稳定性高，不易受强电解质无机盐类的影响，也不易受酸、碱的影响；它与其他类型表面活性剂的相容性好；在水及有机溶剂中皆有较好的溶解性能（视结构的不同而有所差别）。由于它在溶液中不电离，故在一般固体表面上不发生强烈吸附。

这类表面活性剂虽在水中不电离，但有亲水基（如氧乙烯基 $-CH_2CH_2O-$ 、醚基 $-O-$ 、羟基 $-OH$ 或酰胺基 $-CONH_2$ 等），也有亲油基（如烃基 $-R$ ）。它包括两大类，即聚乙二醇型（也叫聚氧乙烯型）和多元醇型表面活性剂。

1. 聚乙二醇型表面活性剂

这类表面活性剂的亲水性主要是由聚乙二醇基（亦即聚氧乙烯基 $-(CH_2CH_2O)_n-$ ）所致。氧化乙烯又称环氧乙烷（EO），能与亲油基上的活泼氢原子结合，并可以按需要结合成任意长度。当多量氧乙烯基结合在亲油基上时，整个分子就变成水溶性的了，结合的氧乙烯基越长水溶性就越好。如果适当地控制氧乙烯基长度，就可以制成由油溶性（EO 在 5 mol 以下）到水溶性（EO 在 10 mol 以上）的各种非离子型表面活性剂，因而可制成的品种规格极多，用途也极为广泛。

这类表面活性剂在无水状态时是一根锯齿型的长链分子，但溶于水后则成为曲折型，亲水性的氧原子被水分子拉出来处于链的外侧，亲油性的 $-CH_2-$ 基处于里面（图 6-7），因而链周围就变得容易与水结合，从总体来看，好像是一条亲水性基团，显示出相当大的亲水性。

(1) 平平加(Peregal)型表面活性剂

平平加是商品名，其化学成分为脂肪醇聚氧乙烯醚，也叫聚氧乙烯烷基醇醚，通式为 $R-O-(CH_2CH_2O)_nH$ ，R 中的碳原子数在 8~18 之间， n 在 1~45 之间。

(2) OP 型表面活性剂

OP 型表面活性剂的化学成分为烷基苯酚聚氧乙烯醚，也叫聚氧

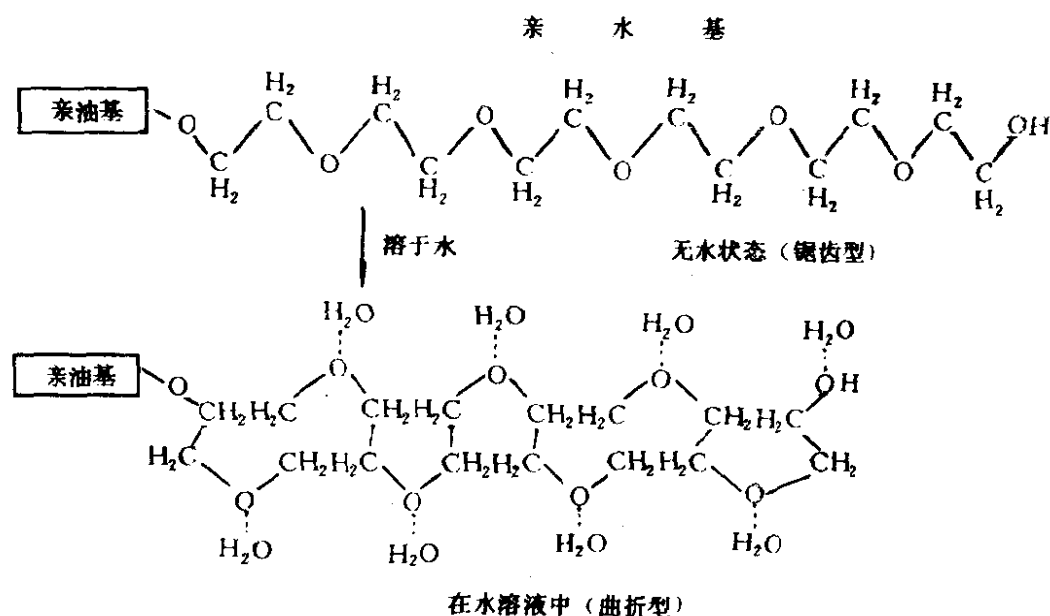


图 6-7 聚乙二醇型表面活性剂的链型变化

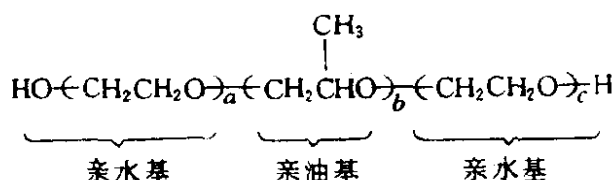
烯烷基苯酚醚，通式为 $R-\text{C}_6\text{H}_4-O-(CH_2CH_2O)_nH$ ，R 中的碳原子数在 8~12 之间， n 在 1~15 之间。当 $n=8\sim 10$ 时，其水溶液的表面张力最低，润湿力最强。

(3) P 型表面活性剂

P 型表面活性剂是苯酚同环氧乙烷的加成产物，通式为 $\text{C}_6\text{H}_5-O-(CH_2CH_2O)_nH$ ， n 一般在 1~40 之间。聚氧乙烯的个数通常用数字表示在 P 的后面，如 P-30 即 $\text{C}_6\text{H}_5-O-(CH_2CH_2O)_{30}H$ 。

(4) Pluronic 型表面活性剂

Pluronic 型表面活性剂是聚丙二醇和环氧乙烷的加成产物，最初以“聚醚”商品名出现，故称之为聚醚型非离子表面活性剂，其通式为



亲油基被夹在两端的亲水基之中。分子量 1000~2500 的聚丙二醇可做亲油基。工业上习惯于用 4 个数字表示这一类表面活性剂，如“2070”其分子式中 $a = c = 53$, $b = 34$ 。4 个数字中的头两位数 20 表示该化合物的分子量约 2000，后两位数 70 表示聚氧乙烯部分的分子量占整个分子量的 70%。

(5) 脂肪酸-聚氧乙烯型表面活性剂

脂肪酸-聚氧乙烯型表面活性剂的通式为 $\text{RCOO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, R 一般是 12~18 个碳。

(6) 其他聚乙二醇型表面活性剂

除上述 5 种聚乙二醇型非离子表面活性剂外还有脂肪酰胺-聚氧乙烯等，通式为 $\text{RN} \begin{cases} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \end{cases}$, R 一般是 12~18 个碳, m 和 n 的数值不一定相同, 通常都不相等。

2. 多元醇型

这类表面活性剂的亲水基主要是羟基, 但也有不少是混合型的, 即在多元醇的某个羟基上再接上一个聚氧乙烯链。它们主要是脂肪酸与多羟基醇作用而生成的酯。因为在多元醇分子上附有高级脂肪酸的亲油基, 故水溶性差。下面列举几种常见的类型。

(1) 司潘 (Span) 型

司潘型表面活性剂是山梨醇酐和各种脂肪酸形成的酯。不同的脂肪酸决定了不同的商品牌号, 如:

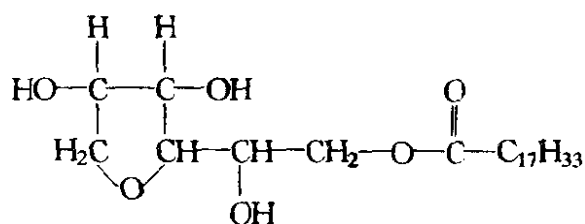
司潘-20 是失水山梨醇(山梨醇酐)和月桂酸生成的酯。

司潘-40 是失水山梨醇与棕榈酸生成的酯。

这类表面活性剂都是油溶性的, 国内生产的为“乳化剂 S”系列产品。

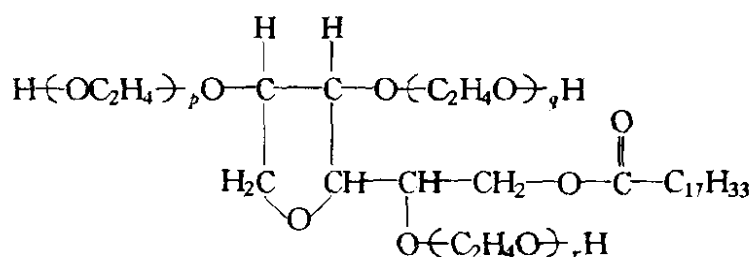
(2) 吐温 (Tween) 型

司潘型表面活性剂不溶于水。如欲使其水溶，可在未酯化的羟基上接聚氧乙烯，从而成为相应的吐温型。例如吐温-80就是由司潘-80改性的：



(失水山梨醇油酸酯)

司潘 - 80

 $(p + q + r = 20)$

吐温 - 80

这类表面活性剂在国内生产的为“乳化剂 T”系列产品。因为它们无毒，主要用于食品工业和医药工业。

(五) 高分子表面活性剂

分子量在数千到 1 万以上并具有表面活性的物质，一般称作高分子表面活性剂。对于高分子表面活性剂并无严格的定义，因为高分子化合物(尤其是水溶性的)多数都具有表面活性，但不很高。

最早使用的高分子表面活性剂是天然海藻酸钠和各种淀粉。1951 年首次合成了以聚皂命名的高分子表面活性剂(即聚 1-十二烷基-4-乙烯基吡啶溴化物)，1954 年才合成出 Pluronic 型高分子表面活性剂。此后，合成高分子表面活性剂产品的开发和应用研究不断取得进展，使用范围遍及不同领域。

高分子表面活性剂按离子类型区分，有阴离子、阳离子、两性和非离子四种，见表 6-3。

高分子表面活性剂的性质不仅与分子量有关，而且与构成高聚物的单体的组成有关。高分子表面活性剂一般具有以下特征。

表 6-3 高分子表面活性剂的分类

分类	亲水基	高分子表面活性剂		
		天然系	半合成系	合成系
阴离子型	羧酸基	海藻酸钠 果胶酸钠 腐植酸盐 咕吨树胶	羧甲基纤维素 羧甲基淀粉 丙烯酸接枝淀粉 水解丙烯腈接枝淀粉	丙烯酸共聚物 马来酸共聚物 水解聚丙烯酰胺
	磺酸基		木质素磺酸盐 铁铬木质素磺酸盐	缩合萘磺酸盐 聚苯乙烯磺酸盐
	硫酸酯基			缩合烷基苯醚硫酸酯
阳离子型	胺基	壳聚糖	阳离子淀粉	氨基烷基丙烯酸酯共聚物 改性聚乙烯亚胺
	季铵盐			含有季铵基的丙烯酰胺共聚物 聚乙烯苯甲基三甲铵盐
两性型	胺基、羧基等	水溶性蛋白质类		$\left(\text{C}_2\text{H}_4\text{N} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{N} \right)_n$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ CH_2COOH </div>
非离子型	多元醇及其他	淀粉	淀粉改性产物 甲基纤维素 乙基纤维素 羟乙基纤维素	聚乙烯醇 聚氧乙烯聚氧丙烯醚 聚乙烯基醚 聚丙烯基醚 EO 加成物 聚乙烯吡咯烷酮

- (1) 降低表面张力(界面张力)的能力小, 多数不形成胶束;
- (2) 由于分子量高, 故渗透力弱;
- (3) 起泡力差, 但所形成的泡沫稳定;
- (4) 乳化力好;
- (5) 分散力或凝聚力优良。
- (6) 多数低毒。

性能(1)~(3)不如低分子表面活性剂, 性能(4)~(6)优于低分子表面活性剂。

基于上述特征, 高分子表面活性剂有以下用途, 并得到广泛应用(表 6-4)。

表 6-4 高分子表面活性剂的应用

应用方面	用 途	高分子表面活性剂		
		阴离子型	阳离子型	非离子型
家庭洗涤用品	胶体稳定剂、防污垢再沉积剂、粘结剂、金属离子螯合剂、分散剂、保湿剂、防静电剂	○△□	□	○△□
纤维工业	经纱凝胶剂、各种油剂	○△□		○□
食品发酵工业	食品添加剂	○△□		
化妆品、医药工业	增粘剂、结合剂、凝胶化剂	○△□		○△□
造纸工业	增强剂、表面加工剂、凝聚剂、分散剂、消泡剂	○△□		○△□
颜料、涂料、油墨、油漆工业	分散剂、粘弹性调整剂、粘结剂	△□		△□
合成树脂、橡胶工业	乳化剂、分散剂	△□		△□
印刷工业	结合剂、分散剂、防静电剂	□	□	△□
石油工业	絮凝剂、分散剂、增粘剂、乳化剂、破乳剂、金属离子螯合剂	○△□		□
陶瓷工业	分散剂、结合剂、增塑剂	○△□		○△□
农 业	保湿剂、土壤改良剂	□		□
环 保	水处理用絮凝剂		□	□

注：高分子表面活性剂类别：○—天然系；△—半合成系；□—合成系(参见表 6-3)。

(1) 由于高分子有提高溶液粘度的作用，故高分子表面活性剂适于作增粘剂、凝胶剂；

(2) 高分子表面活性剂有改变流变学的特性，可作颜料、油墨等的粘弹性调整剂；

(3) 高分子表面活性剂有粘着性及强度，可作粘结剂、结合剂和纸张增强剂；

(4) 高分子表面活性剂易在粒子表面上吸附，可根据其浓度而分别用作凝聚剂、分散剂、胶体稳定剂；

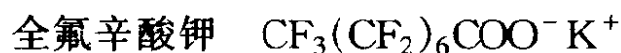
(5) 高分子表面活性剂乳化力好，可作乳化剂；

(6) 高分子表面活性剂还可作保湿剂、抗静电剂、消泡剂、润滑

剂等。

(六) 氟表面活性剂

氟表面活性剂主要是指在表面活性剂的碳氢链中氢原子全部被氟原子取代了的全氟表面活性剂，例如



这类表面活性剂的特点是：(1) 其表面活性比碳原子数和极性基团相同的碳氢表面活性剂大得多，亦即其亲油性比碳氢链强；(2) 碳氟链不但憎水而且憎油，因此全氟表面活性剂不仅能大大降低水的表面张力，还能降低碳氢化合物液体的表面张力。

这类表面活性剂有高度的化学稳定性和表面活性，故耐强酸、强碱、强氧化剂和高温，可作镀铬电解槽中的铬酸雾防逸剂；在“轻水”配方中作为油类及汽油火灾的高效灭火剂；作氟高分子单体乳胶的乳化剂；作既防水又防油的纺织品、纸张及皮革的表面涂敷剂；还可用于抑制挥发性有机溶剂的蒸发^①。

(七) 有机硅表面活性剂

有机硅表面活性剂是 60 年代问世的一种新型特殊表面活性剂。它的分子结构与一般碳氢表面活性剂相似，也是由亲水基、中间连接基及亲油基组成。所不同的是亲油基部分中的碳氢链被含硅烷、硅亚甲基系或含硅氧烷链取代，成为有机硅表面活性剂的憎水基。而亲水基与碳氢表面活性剂一样，也有阴离子型、阳离子型、非离子型的各种基团。这类表面活性剂憎水性较强，不长的硅氧烷链就能使化合物具有表面活性。例如 $(\text{CH}_3)_3\text{—Si—O—Si—}(\text{CH}_3)_2\text{CH—S—CH}_2\text{COOH}$ 就具有明显的表面活性。在有机硅表面活性剂的分子结构中，既含有有机基团又含有硅元素，因而这种表面活性剂除具有二氧化硅的耐高温、耐气候老化、无毒、无腐蚀、生理惰性等特点外，又具有碳氢表面活性剂的较高表面活性、乳化、分散、润湿、抗静电、消泡、稳泡、起泡等性能。

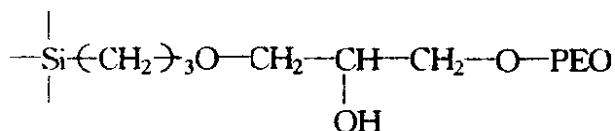
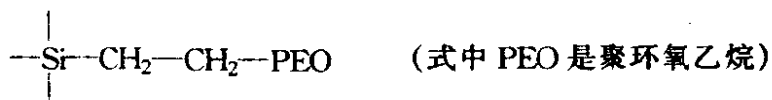
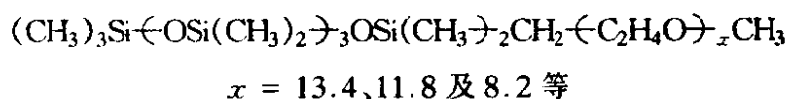
① 中国科学院上海有机化学研究所，上海化工，1979(1)

目前合成的有机硅表面活性剂有下列几类。

(1) 聚醚改性有机硅表面活性剂

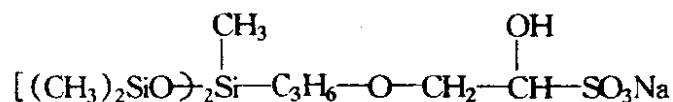
在憎水性的聚硅氧烷分子中嵌段或接枝亲水性的聚醚基团，可生成亲水性的聚硅氧烷—聚醚共聚物，其亲水—憎水性能可以通过结合聚醚量的多少来调节。这类共聚物中的有机部分与有机硅部分之间又可分为用 Si—O—C 键联结的和用 Si—C 键联结的两大类。含

Si—O—C 键的共聚物是可水解的表面活性剂，其溶液经一段时间后会析出硅油相。而含 Si—C 键的共聚物是不可水解的表面活性剂，其水溶液很稳定。它们的代表性化合物分别为



(2) 含硫酸盐或磺酸盐化合物的有机硅表面活性剂

这类有机硅表面活性剂的合成方法是，先将硅烷或含氢硅氧烷加成到不饱和的环氧化合物上生成环氧有机硅烷，然后再与亚硫酸盐（除亚硫酸氢钠外，也可用亚硫酸氢钾盐、铵盐、钙盐、镉盐、镁盐等）反应。其代表性化合物如



(3) 有机硅季铵盐化合物

有机硅季铵盐化合物属阳离子有机硅表面活性剂。其合成方法为，含 Si—H 键化合物在氯铂酸或铂黑催化下加成到卤代烯烃上，生成卤代有机硅烷，然后再在惰性溶剂中与叔胺反应而得，如 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_2)_2]_n(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Cl}^-]$ ($n = 3, 4$ 等)、 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Cl}^-$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Cl}^-$ 等。

有机硅表面活性剂的用途十分广泛，主要有以下几方面。

(1) 纺织品柔软剂、整理剂

可处理天然织物、化纤和混纺纤维，处理后的纤维摩擦力小、吸湿性好、易加工而无断丝，具有粘合力，手感柔软。具有环氧基团的共聚物整理剂还有使纤维具有抗静电、耐污染及容易洗涤等优点。

(2) 泡沫稳定剂、消泡剂

分子结构不同的硅表面活性剂，有的有稳泡作用，有的有消泡作用。前者可用于聚氨酯泡沫体生产及泡沫灭火剂中，后者用于油漆、甲基纤维素溶液、染料、润滑油、液压流体、维生素生产中。

(3) 洗涤剂、化妆品

作为洗涤剂的有机硅表面活性剂具有低泡、高效等特点，可制成碗碟洗涤剂、皮革洗涤剂；用于玻璃的清洗，可使玻璃具有抗静电、抗起雾性能；用于洗发及修饰头发，不仅易于梳理和保持发型持久，而且使头发有丝绸般的光泽和柔软感，用时对皮肤和眼睛无刺激性。

(4) 破乳剂、乳化剂

有机硅表面活性剂可用于原油破乳、防蜡阻塞。它作为乳化剂专用于护理化妆品。

(5) 涂料

有机硅表面活性剂可作为涂料涂于木质、塑料、陶瓷、金属等表面，还可涂敷一些特殊用途的涂层，如热敏基片涂层、压力灵敏涂层、辐射处理涂层、皮革代用品表面涂层、透明塑料薄板抗静电涂层等。

(6) 生产用助剂

有机硅表面活性剂还可作润滑脱模剂、抛光剂、防霉剂等。

第三节 表面活性剂在界面上的吸附

表面活性剂既然能大幅度地降低溶液的表面(界面)张力，它就必然有往表面(界面)吸附的趋势。本节将讨论在一定的温度和压力下这种吸附与溶液浓度和表面(界面)张力之间的关系，同时也讨论吸附层结构以及液面吸附层的状态方程式。

一、Gibbs 吸附公式

设有 α 和 β 两相，其界面为 SS [图 6-8(a)]。实验证明，在两

相交界面交界面不是一个几何界面，而是一个约有几个分子层厚的过渡层，此过渡层的组成和性质都不均匀，是连续地变化着的。为讨论方便，将该薄层视作平面。在该薄层 σ 的附近（但又在体相之中）画两个平行面 AA 和 BB [见图 6-8(b)]，使 AA 处的性质与 α 相一样， BB 处的性质和 β 相一样，这样，界面上发生的所有变化都包括在 AA 和 BB 面之间。人们将此薄层(σ 层)称为表面相(surface phase)。

以 V^α 和 V^β 分别代表自体相(bulk phase) α 和 β 到 SS 面时两相的体积。若在 V^α 和 V^β 中浓度皆是均匀的，则整个体系中 i 组分的总物质的量(摩尔)为 $c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta$ 。但因 σ 相中的浓度是不均匀的，故此值与实际的物质的量(摩尔) n_i 有差异，以 n_i^σ 表示此差值，则

$$n_i^\sigma = n_i - (c_i^\alpha V^\alpha + c_i^\beta V^\beta) \quad (6-1)$$

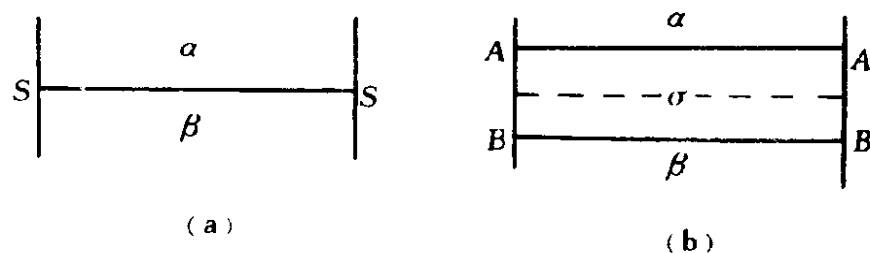


图 6-8 表面相示意图

(a)理想体系;(b)实际体系

这个差值叫表面过剩。单位面积上的过剩，或者说组分 i 的表面过剩浓度为

$$\Gamma_i = \frac{n_i^\sigma}{A} \quad (6-2)$$

Γ_i 称为 i 组分的吸附量($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$)， A 为 SS 的面积。

在物理化学课程中，曾导出过二组分体系的下列公式

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 \quad (6-3)$$

式中， G 为自由焓； μ 为化学位。式(6-3)表示在恒温恒压下，体系自由焓等于体系内各组分化学位与物质的量(摩尔)乘积之和

对于表面相，表面能 σA 对 G^σ 也有贡献，故

$$G^\sigma = n_1^\sigma \mu_1^\sigma + n_2^\sigma \mu_2^\sigma + \sigma A \quad (6-4)$$

式中, G^σ 为表面相的自由焓; σ 为表面张力。因为体系在一定温度和压力下达到了平衡, 故在各相和界面中, 各成分的化学位 μ_1 和 μ_2 是一定的。若在恒温恒压下, 体系发生一无限小变化, 则据式(6-4)

$$dG^\sigma = n_1^\sigma d\mu_1^\sigma + \mu_1^\sigma dn_1^\sigma + n_2^\sigma d\mu_2^\sigma + \mu_2^\sigma dn_2^\sigma + \sigma dA + Ad\sigma \quad (6-5)$$

若在恒温恒压下体系中只有界面积发生微小变化, 则界面上组分 1 和组分 2 的数量有变化, 从而过剩量 n_1 和 n_2 也相应地变化。表面自由焓的微小变化应为

$$dG^\sigma = \mu_1^\sigma dn_1^\sigma + \mu_2^\sigma dn_2^\sigma + \sigma dA \quad (6-6)$$

比较(6-6)和(6-5)两式, 得

$$n_1^\sigma d\mu_1^\sigma + n_2^\sigma d\mu_2^\sigma + Ad\sigma = 0 \quad (6-7)$$

两端除以 A , 得

$$-d\sigma = \frac{n_1^\sigma}{A} d\mu_1^\sigma + \frac{n_2^\sigma}{A} d\mu_2^\sigma$$

$$\text{即} \quad -d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1^\sigma + \Gamma_2 d\mu_2^\sigma \quad (6-8)$$

假如表面的位置选择在溶剂(组分 1)的过剩量为零之处, 即 $\Gamma_1 = 0$, 则式(6-8)为

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2^\sigma \quad (6-9)$$

因为在平衡时, 溶质(组分 2)在表面相和体相中化学位相等, 即 $\mu_2^\sigma = \mu_2$ (体相中)。在体相中, $d\mu_2 = RT d \ln a_2$, 代入式(6-9)得

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln a_2} \right)_T = -\frac{a_2}{RT} \left(\frac{d\sigma}{da_2} \right)_T \quad (6-10)$$

此即 Gibbs 吸附公式。式中 Γ_2 为溶质的吸附量, 其意义是: 相应于相同量的溶剂时, 表面层中单位面积上溶质的量比溶液内部多出的量(亦即所谓的过剩量), 而不是单位表面上溶质的表面浓度。若溶液的浓度很低(例如小于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 则表面过剩量将远大于溶液内部的浓度, 这时, 吸附量 Γ 可近似地看作表面浓度。式(6-10)中, a_2 是溶液中溶质的活度; σ 为溶液的表面张力; 其他符号意义如常。如果溶液的浓度不大, 则可用浓度 c 代替活度 a_2 , 于是, 略去脚注式, 式(6-10)可写作

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T \quad (6-11)$$

二、Gibbs 公式的物理意义和有关注意事项

若一种溶质能降低溶剂的 σ (即 $\frac{d\sigma}{dc}$ 是负值), 则据式(6-11) Γ 为正值, 即溶质在表面层中的浓度大于在溶液内部的浓度, 这叫正吸附。反之, 若溶质能增加溶剂的 σ (即 $\frac{d\sigma}{dc}$ 是正的), 则 Γ 为负值, 这时, 溶质在表面层中的浓度小于溶液内部的浓度, 这叫负吸附。显然, 前述的表面活性剂都能产生正吸附。

在具体计算吸附量时, 需首先通过实验作出如图 6-2 中曲线 1 和曲线 2 所示的 $\sigma-c$ 曲线, 然后用作图法求出一定浓度时的 $\frac{d\sigma}{dc}$ 值, 再据式(6-11)计算一定温度 T 时的吸附量。

Gibbs 公式的应用范围很广, 在推导时并未规定任何界面, 这就表示它能适用于任何两相界面。但使用时须注意, 公式中的 Γ 和 σ 指的是同一界面。倘若欲求液-液界面上的吸附却利用气-液界面的表面张力数据, 那就错了。

对于非离子型表面活性剂以及其他在水中不电离的有机物(如醇), 其表面吸附量可直接用式(6-11)计算。但对离子型表面活性剂以及在水中能电离的化合物, 则不能简单地应用式(6-11), 而必须考虑在水中电离的情况。例如十二烷基硫酸钠、十二烷基磺酸钠以及 $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$ 等离子型表面活性剂, 在水溶液中不水解, 都电离为正、负离子, 这时, Gibbs 公式应写成

$$\Gamma_+ = -\frac{c_+}{2RT} \left(\frac{d\sigma}{dc_+} \right)_T \quad \text{或} \quad \Gamma_- = -\frac{c_-}{2RT} \left(\frac{d\sigma}{dc_-} \right)_T \quad (6-12)$$

式中, Γ_+ 和 Γ_- 分别为表面活性剂中正、负离子的吸附量, c_+ 和 c_- 分别为正、负离子在溶液中的浓度。

此外, 在推导时对吸附层的厚度未作规定, 故 Gibbs 公式无论对单层吸附还是多层吸附都适用。

关于 Gibbs 公式中的单位问题。若 σ 的单位是 $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($= \text{erg} \cdot$

cm^{-2}), R 的单位是 $8.31 \times 10^7 \text{ erg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 则 Γ 的单位是 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$; 若 σ 的单位是 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1} (= \text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$, R 的单位是 $8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 则 Γ 的单位是 $\text{mol} \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

[例] 25℃下, 乙醇水溶液的表面张力与浓度 c ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的关系为 $\sigma = 72 - 0.5c + 0.2c^2$, 计算浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时乙醇的表面过剩量 Γ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

[解] 根据已知条件

$$\frac{d\sigma}{dc} = -0.5 + 0.2 \times 2c = -0.5 + 0.2 \times 2 \times 0.5 = -0.3$$

代入式(6-11)

$$\begin{aligned} \Gamma &= -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{Rc} \right)_T = -\frac{0.5}{8.31 \times 10^7 \times 298} (-0.3) \\ &= 6 \times 10^{-12} (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}) \end{aligned}$$

三、吸附层结构

从 $\sigma - c$ 曲线可求出吸附量 Γ 。若求出不同浓度下的 Γ 值, 可绘出 $\Gamma - c$ 曲线, 叫作吸附等温线。表面活性剂溶液的 $\Gamma - c$ 曲线与 Langmuir 型吸附等温线相似, 其特点是: (1) 浓度低时, Γ 和 c 呈线性关系; (2) 浓度高时, Γ 为常数, 即 Γ 不随浓度而变化, 表明溶液界面上的吸附已达饱和, 饱和吸附量通常用 Γ_∞ 表示; (3) 浓度适中时, Γ 与 c 的关系为曲线形状。整个 $\Gamma - c$ 曲线可用 Langmuir 经验公式表达

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (6-13)$$

式中 K 为经验常数, 它与表面活性剂的表面活性大小有关。当 c 很小时, $\Gamma = \Gamma_\infty Kc = K'c$; 当 c 很大时, $\Gamma = \Gamma_\infty$, 即吸附量为饱和吸附量。

对于直链脂肪酸 RCOOH 、醇 ROH 、胺 RNH_2 等来说, 不管碳氢链的长度如何(从 C_2 到 C_8), 由 $\sigma - c$ 曲线上算出的 Γ_∞ 基本相同, 这说明在饱和吸附时每个分子在表面上所占的面积 S 是相同的, 所以

$$S = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A} \quad (6-14)$$

式中, N_A 是 Avogadro 常数, Γ_∞ 的单位是 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。由式(6-14)求出的 ROH 的 $S = 0.274 \sim 0.289 \text{ nm}^2$, RCOOH 的 $S = 0.302 \sim$

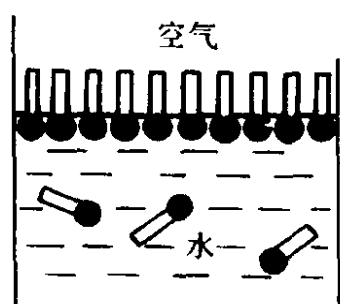


图 6-9 液面上饱和吸附层中分子的定向排列

0.310 nm^2 , RNH_2 的 $S = 0.27 \text{ nm}^2$ 。以上事实说明, 在饱和吸附时, 表面上吸附的分子是定向排列的(图 6-9), 否则就无法解释不论链长短如何(如 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$ 链长之比为 1:2)每个分子所占的面积都基本相同这个实验结果。液面上分子的定向方式是亲水基向水, 亲油基向空气。在油-水界面上表面活性剂分子的定向与此相似, 只是亲油基(即碳氢链)伸入油相。分子在油相和水相中的分布取决于分子中极性和非极性部分强弱程度的对比, 非极性部分大者分子进入油相的倾向大, 分子极性部分强者分子进入水相的倾向大。分子在表面上的定向是表面化学中一个很普遍、很重要的现象, 表面活性剂的许多作用也是以此为根据。

除了分子面积之外, 自 Γ_∞ 数据还可求出饱和吸附层的厚度 δ 。若吸附物的分子量为 M , 密度为 ρ , 则

$$\delta = \frac{\Gamma_\infty \cdot M}{\rho} \quad (6-15)$$

饱和吸附层中吸附分子是定向排列的, 因此直链脂肪族同系物链长增加时, 厚度也必然相应增大。计算结果表明, 同系物每增加一个 $-\text{CH}_2-$ 基时 δ 约增加 $0.13 \sim 0.15 \text{ nm}$, 这与 X 射线结构分析的结果相符。

当浓度适中或较小时, 由于表面吸附量也较小, 所以表面上有足够的地方让吸附分子活动。研究结果表明, 每个分子在表(界)面上占据的面积随表面活性剂浓度的增加而减少, 直到最后接近分子的横截面积为止。十二烷基硫酸钠是棒状分子, 长度为 1.7 nm , 亲水基直径约 0.6 nm , 因此一个平躺着的分子应占据约 1 nm^2 的面积, 直立的分子占据 0.28 nm^2 的面积。分子占据的最小面积与分子形状有关, 如果十二烷基硫酸钠的分子是球形的, 则平均每个分子占据的最小面

积将是 $0.28 \div 74.02\% = 0.38 \text{ nm}^2$ 。对照表 6-5 的实验数据, 只有当浓度小于 $3.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其分子才有可能完全平躺在表面上; 当浓度超过 $3.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 表面上的表面活性剂分子必须有一部分是直立的。随着浓度的增加, 直立的分子越来越多, 当浓度增加到 $8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 表面的表面活性剂分子都直立着(图 6-9)。由此对吸附层结构可作这样的推测: 当表面活性剂浓度很低时, 在表面上只有少数表面活性剂分子在活动, 它们躺、立自如, 空气和水几乎直接接触, 水的表面张力下降不多[图 6-10(a)]。当表面活性剂浓度逐渐增加时, 表面上吸附的分子增多, 溶液表面张力急剧下降, 吸附分子躺着的越来越少, 直立的越来越多[图 6-10(b)], 这时溶液内部的表面活性剂分子也在三三两两地把亲油基靠在一起向多聚体过渡。当浓度高到使表面达到饱和吸附时, 表面活性剂分子占据的面积接近其分子的截面积, 整个表面被栅式表面活性剂分子覆盖, 表面张力降至最低点, 而在溶液的内部多聚体也开始形成, 这种多聚体就是下面将要介绍的胶束[图 6-10(c)]。这种吸附显然符合 Langmuir 单层吸附模型。

表 6-5 十二烷基硫酸钠分子在表面上占据的面积与溶液浓度的关系

表面活性剂浓度 $/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	5×10^{-6}	1.26×10^{-5}	3.2×10^{-5}	5.0×10^{-5}	8.0×10^{-5}	2.0×10^{-4}	4.0×10^{-4}	8.0×10^{-4}
分子占据面积 $/\text{nm}^2$	4.75	1.75	1.00	0.72	0.58	0.45	0.39	0.34

从上述分析可以看出, 一个较好的表面活性剂应该是在其浓度较稀时就能达到吸附饱和状态; 即浓度较稀时就有最低的表(界)面张力。也就是说, 可以用达到最低表面张力时的浓度大小来衡量表面活性剂的表面活性。当然, 不同类型的表面活性剂该浓度数值是不同的。对于同一类型表面活性剂的同系物来说, 如 $\text{R}_8\text{SO}_4\text{Na}$ (R_8 代表 $\text{C}_8\text{H}_{17}-$)、 $\text{R}_{10}\text{SO}_4\text{Na}$ 、 $\text{R}_{12}\text{SO}_4\text{Na}$ 、 $\text{R}_{14}\text{SO}_4\text{Na}$ 和 $\text{R}_{16}\text{SO}_4\text{Na}$ 等, 它们的表面活性随碳原子数的增加而增加, 其表面张力达最低时的浓度分别为 $1.3 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2.4 \times$

$10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $6\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这些数据说明，在同系物中每增加一个碳原子，达到最低表面张力时之浓度约小 2 倍，这意味着每增加一个碳原子其表面活性约增加 2 倍。此种规律在其他类型的表面活性剂中也存在。应当注意，此规律是指亲油基为直链烷基的情况；若亲油基为支链或其他特殊结构，此规律不适用。

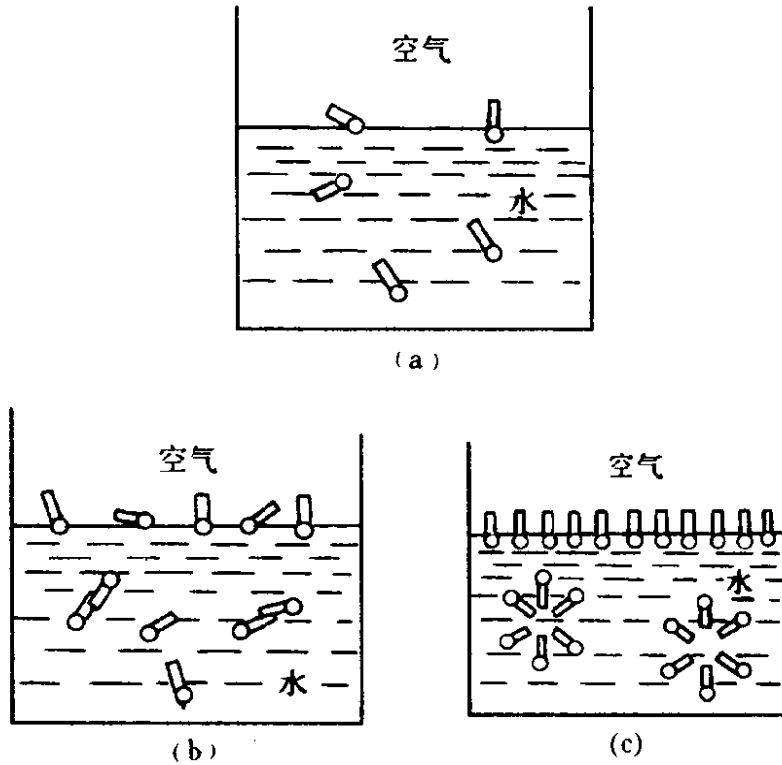


图 6-10 表面活性剂溶液表面吸附层结构示意图
(a) 极稀溶液；(b) 稀溶液；(c) 临界胶束浓度溶液

对于非离子型表面活性剂(例如 $\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$)，其在溶液表面上吸附的情况与离子型的不同。当亲油基相同而聚氧乙烯的聚合度 n 不同时，在饱和吸附时表面上吸附分子的平均面积不同，分子所占面积随 n 值的增加而增加。表 6-6 为 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 的实验数据。

X 射线结构分析表明，聚氧乙烯链越长卷曲越厉害，这意味着它们在表面上定向时并非是完全伸直或直立的。聚氧乙烯链越长，卷曲构型的成分越多，杂乱无规的排列分布也越显著，所以极限的分子面积也越大。

表 6-6 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$ 的分子面积

n	4	7	14	23	30
$\Gamma \times 10^{-10} / \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$	5.2	3.86	2.82	2.07	1.79
分子面积/ nm^2	0.32	0.43	0.59	0.80	0.93

四、表面吸附层的状态方程式及单分子层表面膜的应用

当表面活性剂的浓度很小时，由于吸附量不大，表面上有足够的地方让吸附分子活动，这时分子可能歪倒在表面上作无规运动，因此人们把它看作像两度空间的气体分子。这里所谓的“两度空间”并不是几何学上的两度空间——一个理想的、没有厚度的平面，而是表面化学中常说的“表面”，在这个表面上运动着的分子就是“两度空间的气体”。分子能在两度空间运动的概念看来是新的，但这种事例是人们经常看见的，例如润湿现象、盐溶液的“爬逸”现象等。

从前面讨论表面活性剂溶液的表面张力等温线(图 6-2)可知，当浓度很小时，表面张力随浓度的变化呈直线关系，即

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \text{常数}$$

则

$$-\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{\sigma - \sigma_0}{c} = \text{常数}$$

式中， σ_0 是溶剂的表面张力； σ 是溶液浓度为 c (c 很小) 时的表面张力。以 π 代表 $(\sigma_0 - \sigma)$ ，则得

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{\pi}{c} = \text{常数}$$

将此关系代入 Gibbs 公式，得

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{\pi}{RT} \quad (6-16)$$

因为 $R = KN_A$ (K 为 Boltzmann 常数)，将此关系代入式(6-16)，得

$$\frac{\pi}{\Gamma N_A} = KT \quad (6-17)$$

Γ 虽是表面过剩量，但因溶液很稀，因此原来表面上的溶质分子

(即无吸附作用时)要比 Γ 小得多, 这样可将 Γ 当作单位表面上溶质的物质的量(摩尔), $\frac{1}{\Gamma N_A}$ 即为每个成膜分子所占的面积(可用 A 表示), 故式(6-17)可写作

$$\pi A = KT \quad (6-18)$$

这就是稀溶液中液面吸附膜所遵循的状态方程式, 也叫做两度空间的理想气体状态方程式。将式(6-18)与三度空间的理想气体公式 $pV = RT$ 相比较可以看出: 两度空间(表面)上的 π 相当于三度空间(体相)中的 p , π 称为表面压(surface pressure), 其单位和表面张力相同 ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$); 两度空间中的 A 相当于三度空间中的 V 。

与大家都熟悉的理想气体 $p-V$ 图相似, 若 A 很大, π 就很小, 故据式(6-18)作图, $\pi-A$ 曲线的形状应如图 6-11 中曲线 1 所示。这类膜称为理想气态膜, 简称气态膜。在此膜中的分子是单个地在表面上运动着, 且分子间在侧向无粘着力。和实际气体一样, 气态膜也可用类似于 van der Waals 公式的方程表示。与将气体压缩可得液体或固体相似, 将气态膜压缩也会出现凝聚态, 例如将熔点较高的硬脂酸乙酯等的表面膜压缩时可得如图 6-11 曲线 2 所示的 $\pi-A$ 曲线。开始时, 曲线(dc 段)按 $\pi A = KT$ 的关系变化, 当 A 降至某值时(c 点), π 值即不再因 A 的减少而上升; 当 A 降至 b 点时, π 将急剧上升。这种情况和普通液体的蒸气压力图相似, 因此可将 bc 段所表示的 π 当作膜的饱和蒸气压。由此可见, 与三度空间中存在的物质三态一样, 表面膜有气态、液态和固态等不同的状态, 图 6-11 中曲线 2 的 dc 段为气态膜, ab 段为液态(或固态)膜, 也叫凝聚膜, bc 段则代表气-液(或固)共存的平衡态。在凝聚膜中, 长链分子已经紧密排列并且直立于水面。若将 ab 线延长至 $\pi=0$, 可得 A_0 , 此值就是直链分子在水面上的横截面积。长链饱和酸酯类的 A_0 约为 0.22 nm^2 , C_{13} 以上脂肪酸类的 A_0 约为 0.205 nm^2 , C_{11} 以上的直链脂肪醇类的 A_0 约为 0.216 nm^2 。

凝聚膜究竟是液态还是固态取决于分子中极性部分和非极性部分的粘着力, 如碳氢链为 C_{16} 的醇可形成液态膜, 而同样碳氢链的酸可

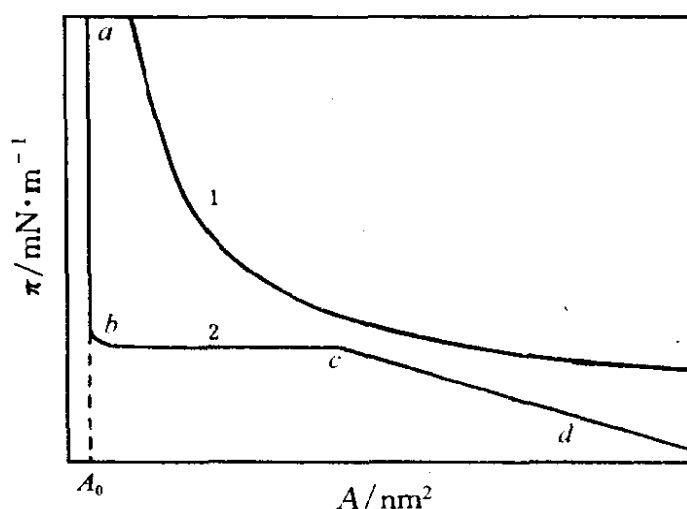


图 6-11 两度空间的 $\pi - A$ 曲线

1—理想气态膜；2—硬脂酸酯的 $\pi - A$ 曲线

形成固态膜。当碳原子数增至 24 个以上时，几乎所有的膜皆为固态膜。鉴定这两种膜最简单的方法就是在膜上撒少许滑石粉，轻轻地向其吹气，粉末毫不移动的膜为固态膜，反之为液态膜。应当注意的是，表面膜的情况相当复杂。例如丙酸十六酯 $C_2H_5COOC_{16}H_{33}$ 中，由于丙酸分子较小而低极性的十六醇分子所占比重较大，使直链分子间的引力较弱，故从气态膜转变为凝聚膜的过程中常出现所谓的扩散膜和转变膜，而这些膜的出现又与温度有关。这些状态在三度空间的世界中并不存在。

下面介绍一些表面膜研究的结果和应用。

(1) 分子结构的测定

不同分子结构的物质，其不溶膜的状态亦不同。例如鲨肝醇和鲛肝醇二者的分子结构就是通过 $\pi - A$ 关系而确定为 α -甘油醚型的。

(2) 高聚物分子量的测定

若高聚物能在液面上展开成单分子膜而且是气态的，则膜的状态方程是

$$\pi(A - nA_0) = nRT = -\frac{W}{M}RT \quad (6-19)$$

式中， A 为膜面积， A_0 为 1 mol 成膜物本身的面积； n 为成膜物的物质的量(摩尔)； W 和 M 分别为成膜物的质量和分子量。

以 πA 对 π 作图, 如式(6-19)可用, 则应得直线。将直线外延至 $\pi=0$ 处所得之截距就是 $\frac{W}{M}RT$, 由此可算出 M 。曾用此法测过白蛋白、醋酸纤维等的分子量, 其结果与用渗透压法、超离心法或粘度法测得的相符。此法的优点是可测分子量小于 25 000 的成膜物质, 而且所需样品量极少。

(3) 抑制液体蒸发

直链高级脂肪酸、高级脂肪醇等在水面上展开成单分子膜后, 能抑制水分蒸发, 降低因蒸发而损失的热量, 从而使水温升高。此项成果已应用于贮水池、水库和农田, 以减少水量蒸发。当应用于水稻田时, 可提前插秧, 促进幼苗成长, 提高单产。表面活性剂应用于农田, 还可保墒防旱。从抑制蒸发的效果看, 以二十二烷醇的效果最好, 但不易分散展开是其缺点。研究和应用较为成熟的是 β -羟己基二十二烷基醚。

在水坑上面撒一层油可以消灭孑孓, 因为油层减低了氧的溶解速度。是否油层越厚越能抑制水的蒸发呢? 实验证明, 一层 100 个分子厚的润滑油阻止水蒸发的效率不如一个 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$ 的单分子膜。好的成膜物质必须有适宜的侧面粘结力。

(4) 研究表(界)面化学反应

液体表面是一种天然的平滑、均匀的表面, 可以使研究工作排除表面的不均匀性问题。此外, 在表面上我们可以改变 π 来控制分子取向而引起特殊效应, 这对生理化学有重大意义。例如, 十六酸乙酯在固态膜中的水解速度是液态膜中的 $1/8$, 这是因为十六酸乙酯膜受压缩后, CH_3CH_2- 被挤到极性基的下面(图 6-12)成了酯基的空间阻碍, 从而降低了水解速度。

单分子层膜的应用远不止以上几个方面, 在生物膜的模型试验、混合单分子层膜的性能研究等方面有很大的潜力。

五、LB膜

用带有压力控制的膜天平(film balance, 亦叫 Langmuir balance), 将不溶性单分子层膜转移到固体基板上, 组建成单分子层或多

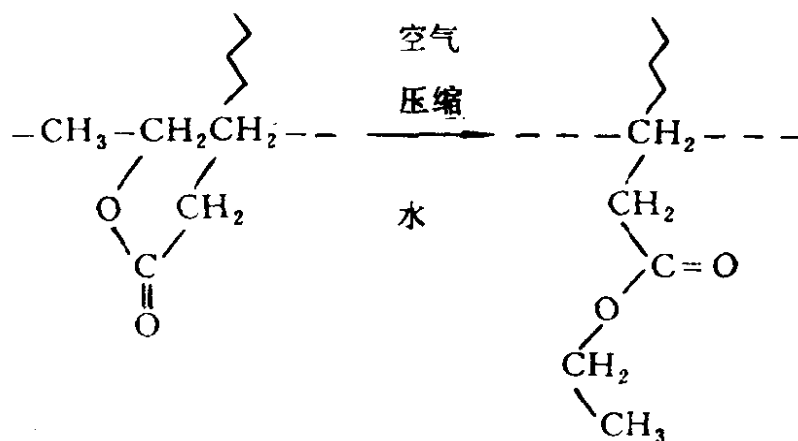


图 6-12 十六酸乙酯膜受压缩后的构型

分子层膜称为 Langmuir - Blodgett (LB) 膜, 而通常将浮在液体(水)面上的单分子层膜叫 Langmuir 膜。LB 膜与其他膜相比有以下特点: (1) 膜的厚度可从零点几纳米至几纳米; (2) 有高度各向异性的层状结构; (3) 具有几乎没有缺陷的单分子层膜。

图 6-13 是一套比较简单的 LB 膜装置示意图。

先把样品(通常为两亲性分子)溶解在有机溶剂中, 取一定量溶液小心地滴在 LB 槽内的次相层(通常为水)表面上, 在气-液(水)表面形成取向整齐的单分子层膜; 而后, 压缩单分子膜, 测定表面压-面积($\pi-A$)等温线; 再在固定表面压下, 开动上下运动机构; 将单分子层膜转移到基板上。

将一金属基板(或玻璃等固体)浸入有单分子层覆盖的液体后再拉出, 这样连续多次就建成了多分子层。由于形成单分子层的物质与累积(或转移)方式不同, 已知有 3 种不同结构的多分子层, 如图 6-14 所示。

X 型多分子层(板-尾-头-尾-头等)是在一次一次浸入时只有单分子层的疏水部分和板接触而形成的, 即当将板拉出时水面上无膜。相反, Z 型

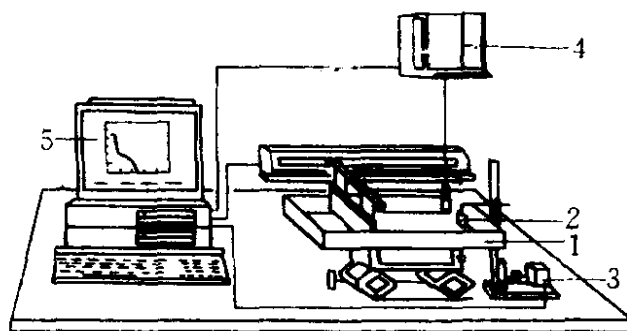


图 6-13 LB 膜装置示意图
1—LB 槽; 2—基板; 3—单分子膜累积的上下运动机构; 4—测 π 的电子天平; 5—处理数据的微机

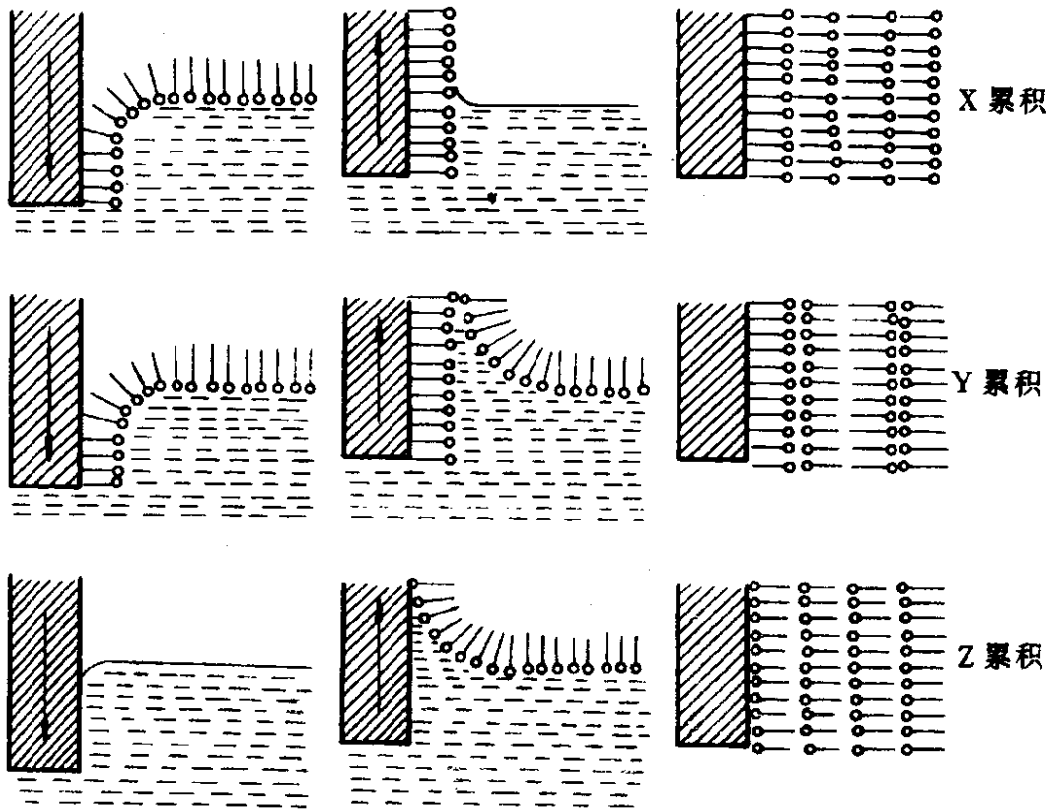


图 6-14 LB 膜形成过程和结构

对每一个脂肪酸,圆圈表示羧基(头),棒代表长烃链(尾)

多分子层(板-头-尾-头-尾等)是在一次次拉出时只有单分子层的亲水部分连接到板上,而将板反复浸入时水面上无单分子膜。Y型多分子层(板-尾-头-头-尾等)是最普通的排列。这些多分子层是在浸入时和拉出时都通过浮着的单分子层而形成的。在外侧的单分子层上沉积一薄层 PVA (聚乙烯醇)可以分离多分子层。一旦 PVA 膜干了,就可以把它和粘在它上面的单分子层一起从板上移走。

适宜于 LB 膜的物质可分为以下 3 类。

(1) 各种两亲性分子。其中的 $-\text{CH}_2-$ 基团数应大于 10, 否则就不能满足不溶于水的条件。

(2) 高聚物。其中也必须有亲水部分与亲油部分, 不过对大小与形状要求不严。

(3) 芳香族大环化合物。如卟啉、酞花青等。

影响 LB 膜质量的因素很多, 如固体基板的性质、尺寸、预处理

情况；界面温度；基板的垂直提拉速度；累积的层数；LB槽及其他部件的污染程度；溶液和次相(水)中杂质；次相(水)表面上分子铺展得均匀与否等。

表征 LB 膜的手段很多，如电子自旋共振光谱、表面电位、透射电子与背散射电子衍射法、X 射线或中子衍射法、偏振光共振拉曼光谱、扫描隧道显微谱、二次离子质谱、光声光谱、同步加速器辐射等。用它们来表征 LB 膜的层数、厚度、缺陷以及膜内的聚合反应情况。

虽然现在还没有见到用 LB 膜制得的商用器件，但它提供了在分子水平上利用人工控制的排布方式组建分子聚集体的确具有异常光明的前景。如作非线性光学材料、大规模集成电路元件的电子束抗蚀层、高聚物多分子层膜记忆元件、超导记忆元件等。

长期以来，生物学家们希冀用

LB 膜技术制备生物材料。单分子膜与自然界存在的生物膜有许多相似之处。

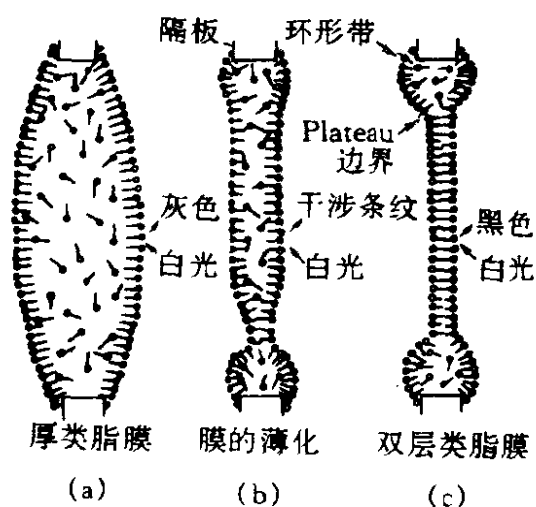


图 6-16 水介质中 BLM 随时间而变薄,并指明反射光的情况

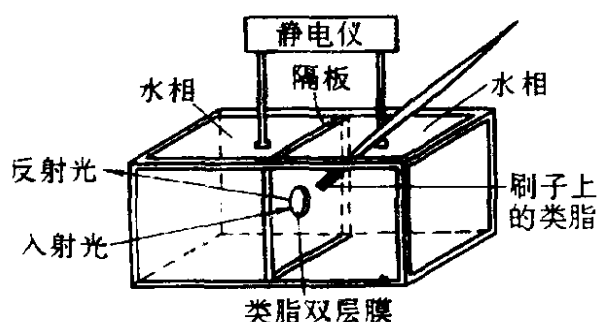


图 6-15 BLM 制备示意图

水相中电极用于测量膜的电导和其他电性质

生物膜含有类脂、蛋白质和少量糖类三类物质。类脂的品种很多，例如胆甾醇、磷类脂等，它们也都是两亲性化合物，可以形成双层结构(参见图 6-16)，称为双层性 LB 膜 (bilayer Langmuir - Blodgett film，缩写为 BLB 膜)。因为成膜原料常是类脂化合物 (lipid)，且形成的双分子膜往往是黑色的，故亦称类脂黑膜 (black lipid membrane，缩写为 BLM)。

制备 BLM 的方法有刷涂法、

浸渍法和拉环法等。刷涂技术是把类脂(表面活性剂)的有机溶液刷到隔开两个水相的一个针孔上,如图 6-15 所示。最初形成的类脂膜相当厚,它反射出带灰色的白光[如图 6-16(a)所示]。膜在几分钟内变薄,反射光呈现出干涉条纹[见图 6-16(b)],并最终变成黑色[这是称之为类脂黑膜的原因,如图 6-16(c)所示]。浸渍法是把一个由不锈钢或聚四氟乙烯制成的小圈拉过类脂溶液而得。拉环法则是把小圈拉过已经形成的单分子膜,从而在圈内制得 BLM。通过对 BLM 的物理化学性能研究,使人们对生命科学有进一步的了解。

LB 膜有可能开发为生物传感器,人们认为将酶分子结合到 LB 膜中,将会产生性能新颖的固体元件。

第四节 表面活性剂的体相性质

一、各种性质对浓度的转折点

表面活性剂的一个重要性质,是能显著地降低水的表面张力。溶液的表面张力随表面活性剂浓度的增加而急剧下降,待浓度大到一定值(准确地说,应是一个浓度范围)后表面张力几乎不再改变,且 $\sigma-c$ 关系有一颇为明显的转折点。特别要注意的是,若表面活性剂中含有杂质,则在转折点附近将出现明显的最低点。很久以来人们就知道,皂类表面活性剂的稀溶液的性质与正常强电解质溶液相似,但高浓度时它们的性质却显著不同。例如浓皂液的电导率与强电解质溶液有显著偏差,其他的依数性(如渗透压、冰点降低等)也都远比自理想溶液理论计算出的低。有意义的是,这些性质上的突变总是发生在某一特定的浓度范围内,即有临界浓度。图 6-17 示出的是十二烷基硫酸钠溶液的一系列性质的测定结果。这个图比较典型,它表示在某一个狭窄的浓度范围内,一系列性质都出现一个转折点。这说明随着表面活性剂浓度的改变,不仅表面张力有突变点,而且其内部性质也有突变,即溶液内部的状态发生了某种突变。

离子型表面活性剂是由亲水的无机离子和亲油的有机离子[如 RSO_3^- 或 $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3$]所构成的离子化合物,它们在水中能电离,故电导率随浓度直线上升(与 NaCl 溶液相似),但至一定浓度后,直线

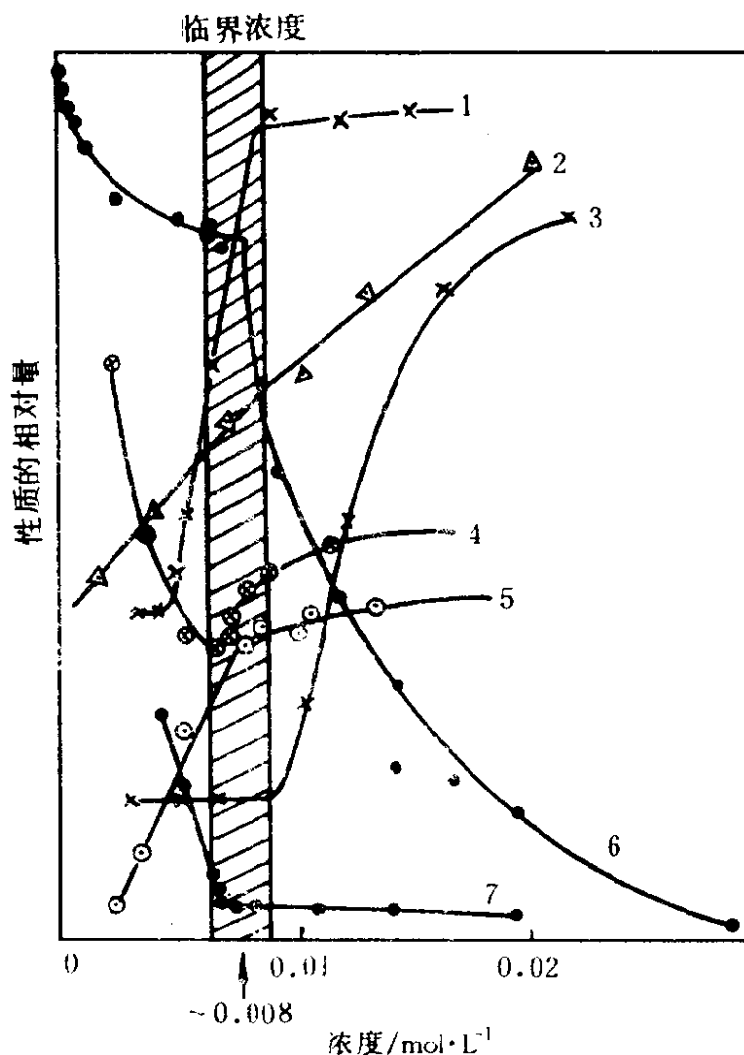


图 6-17 十二烷基硫酸钠溶液性质与浓度的关系

1—去污作用;2—密度;3—电导率;4—表面张力;5—渗透压;6—当量电导;7—界面张力

方向改变,有一突变点。图 6-18 为十二烷基苯磺酸钠和十四烷基苯磺酸钠水溶液的电导率与浓度的关系,虚线是 NaCl 水溶液的电导率。此结果表明,分子中亲油基的碳原子数越多转折点的浓度越低。上述诸多体相性质的突变皆与下节要讨论的胶束(micelle)有关。

二、表面活性剂的溶度

在实用中,表面活性剂的水溶性或油溶性(即所谓的亲水性和亲油性)的大小对于合理选择表面活性剂是一个重要的依据,而现在主要靠经验。一般来说,表面活性剂的亲水性越强其在水中的溶度越大,亲油性越强则越易溶于“油”,因此表面活性剂的亲水、亲油性也可以用

溶度或与溶度有关的性质来衡量。离子型表面活性剂在低温时溶度较低，随着温度的升高其溶度缓慢地增加，达到某一温度后其溶度突然迅速增加(图 6-19)。这个温度即所谓的 Krafft 点^①。由图可见，同系物的碳氢链越长其 Krafft 点的温度越高，因此，通过 Krafft 点可以衡量表面活性剂的亲水、亲油性。常用表面活性剂 $C_{12}SO_3Na$ 、 $C_{12}SO_4Na$ 和 $C_{16}N(CH_3)_3Br$ 的 Krafft 点分别为 $38^\circ C$ 、 $16^\circ C$ 和 $25^\circ C$ 。

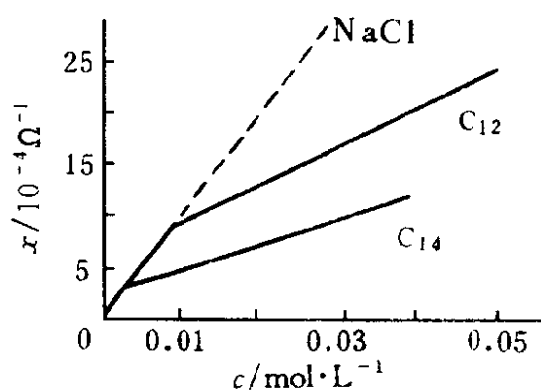


图 6-18 烷基苯磺酸钠水溶液的电导率与浓度的关系

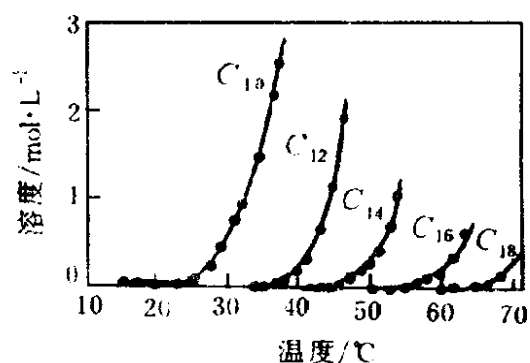


图 6-19 系列烷基苯磺酸盐的溶度与温度的关系

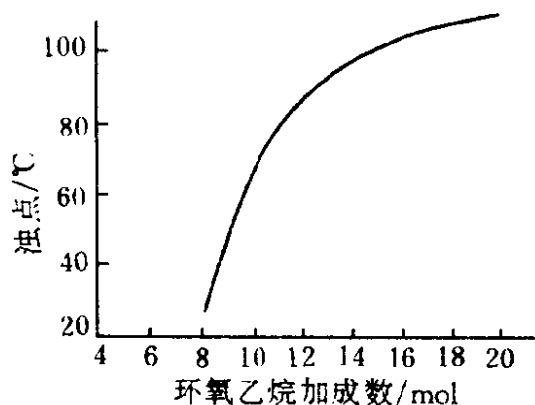


图 6-20 壬基酚聚氧乙烯醚中环氧乙烷加成数与浊点的关系

非离子型表面活性剂的亲水基主要是聚氧乙烯基。升高温度会破坏聚氧乙烯基同水分子的结合，往往使非离子型表面活性剂的溶度下降甚至析出。从实验中可以观察到，缓慢加热非离子型表面活性剂的透明水溶液，到某一定温度后溶液发生浑浊，表示表面活性剂开始析出。溶液呈现浑浊的最低温度叫做“浊点”(cloud point)。

在亲油基相同的同系物中，加成的环氧乙烷分子数越多，亲水性

① 关于 Krafft 点的实质可参阅：朱玮瑶，日用化学工业，1988(1)

越强，浊点就越高(图 6-20)。8 mol 环氧乙烷加成物的 1% 水溶液浊点约为 30℃，9 mol、10 mol、11 mol、16 mol 环氧乙烷加成物 1% 水溶液的浊点分别约为 50℃、65℃、75℃ 和 96℃。反之，环氧乙烷的物质的量相同时，亲油基的碳原子数越多，亲油性越强，浊点越低(表 6-7)。因此，可利用浊点来衡量非离子型表面活性剂的亲水、亲油性。

表 6-7 两种 1% 浓度非离子型表面活性剂的浊点

表面活性剂	$C_{13}H_{27}O-(CH_2CH_2O)_nH$		$C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-O-(CH_2CH_2O)_nH$					
n	9.5	15	8	9	10	11	12	16
浊点/℃	40	98	30	50	65	75	81	96

第五节 胶束理论

一、胶束与临界胶束浓度

1912 年,McBain 在大量实验基础上提出,表面活性剂浓度大到一定程度后所出现的反常现象(如图 6-17 所示),是由于表面活性剂分子或离子自动缔合成胶体大小的质点引起的,这种胶体质点和离子之间处于平衡状态。因此,从热力学观点看,这种具有表面活性的缔合胶体溶液和一般胶体体系不同,是稳定体系。这种缔合的胶体质点叫做胶束,它具有特殊的结构。

单个的表面活性剂分子溶于水后完全被水分子包围,其亲水基受到水的吸引,亲油基受到排斥而有自水中逃离的趋势,这就意味着表面活性剂分子占据溶液表面——在表面上吸附,将其亲油基伸向空气。当表面吸附达到饱和后,如果溶液浓度仍继续增加,则溶液内部的表面活性剂分子则采取另一种逃离方式,以使体系的能量达到最低(即达到另一种新的平衡状态),此时分子中长链的亲油基通过分子间的吸引力相互缔合在一起,而亲水基则朝向水中。这样,亲水基将朝向水并与水分子结合,亲油基则自身相互抱成团,形成“各得其所”的新的平衡状态。在较浓溶液中所形成的聚集体(即上面提到的胶体质

点)在表面活性剂中被称为胶束。

表面活性剂的浓度很低时每个表面活性剂分子的活动范围比较大,水分子在亲油的碳氢链周围排列是整齐的,导致体系的熵降低。这个熵降低一方面被表面活性剂分子的均匀分布所造成的熵增加而抵消,另一方面由于部分表面活性剂占据表面而使体系自由能维持最低。当表面活性剂浓度增加后,大量的亲油碳氢链捕获更多的水分子(造成更厚的“冰壳”),熵降低已不能被溶解过程所补偿,只有大量表面活性剂被吸附于溶液表面使体系自由能大幅度降低才能补偿体系熵的降低。当表面活性剂浓度进一步增加时,溶液表面上吸附的表面活性剂分子也相当拥挤了,解吸速度变大,表面自由能已不能再有所下降,这时体系熵的增加已无从抵偿,就要求亲油的碳氢链形成新相来减少对水分子的影响。但由于表面活性剂的亲水基同亲油基是连体的,亲油基无法单独形成新相,因此为了降低体系自由能只有形成胶束,此时大量亲油基集聚在一起,周围由亲水基与水分子直接接触。据研究,每 1 mol $-\text{CH}_2-$ 基发生缔合,自由能将降低 2~5 kJ。

胶束概念的建立,有助于我们对表面活性剂溶液的性质有更清楚的认识。据实验数据分析可以认为,当溶液浓度达到一定值后胶束开始形成,浓度越大形成的胶束数目越多。溶液中也有单个表面活性剂分子(或离子)与胶束之间的平衡。胶束开始明显形成时的溶液浓度称为临界胶束浓度(critical micelle concentration),记作 CMC。

用胶束理论可对表面活性剂溶液的性质作出合理的解释。当溶液浓度在 CMC 以下时,溶液中基本上是单个表面活性剂分子(或离子),表面吸附量随浓度而逐渐增加,直至表面上再也挤不下更多的分子,此时表面张力不再下降。也就是说, $\sigma - c$ 曲线上 σ 不再下降时的浓度可能正是开始形成胶束的浓度,这应该是各种性质开始与理想性质发生偏离时的浓度。浓度继续增加并超过 CMC 后,单个的表面活性剂离子的浓度基本上不再增加,而胶束浓度或胶束数目增加。因胶束表面是由许多亲水基覆盖的,故胶束本身不是表面活性的,因而不被溶液表面吸附。而胶束内部皆为碳氢链所组成的亲油基团,有溶解不溶于水的有机物的能力。胶束的形成使溶液中的质点(离子或

分子)数目减少, 因此依数性(如渗透压等)的变化减弱(图 6-17)。

对于离子型表面活性剂, 表面活性离子形成的胶束带有很高的电荷, 由于静电引力的作用, 在胶束周围将吸引一些相反电荷的小离子, 这就相当于有一部分正、负电荷互相抵消。另外, 形成高电荷胶束后, 反离子形成的离子氛的阻滞也大大增加。基于这两个原因, 使得溶液的当量电导在 CMC 之后随浓度的增加而迅速下降。

非离子型表面活性剂水溶液的表面张力和浓度的关系也有转折点, 这意味着也形成了胶束, 也有 CMC。由于非离子型表面活性剂在水中不电离, 所以没有像离子型表面活性剂水溶液那样的特殊导电性。另外, 在溶度性质上也与离子型表面活性剂不同(参见第四节)。

两亲性高聚物同低分子表面活性剂一样, 由于水溶液表面吸附亲油基而使表面张力降低, 在溶液内部缔合成胶束。低分子表面活性剂表面吸附的推动力是因亲油基的富集而减少表面自由能, 胶束形成的推动力是亲油基与水的相互作用, 而高聚物链的非相容性排斥力, 亦将成为形成高分子表面活性剂胶束的一个重要因素。

对嵌段高聚物胶束的形成进行研究时发现, 在对苯乙烯-环氧乙烷嵌段高聚物的一方是良溶剂而对另一方是不良溶剂的溶剂中, 凝缩的高聚物链进行缔合并形成胶束。嵌段高聚物的溶液浓度在 CMC 以上时, 形成胶束并产生相分离, 显示特有的彩虹色。随着胶束的形成, 大都发生粘度急骤上升(图 6-21)。可利用这种现象制作水的增粘剂或润滑剂的增粘剂。在嵌段链的两种成分的良溶剂中, 如果没有相当高的浓度就不能形成胶束, 例如苯乙烯-丁二烯嵌段高聚物的甲苯溶液的 CMC 值是 9%, 而在其稀溶液中若加入乙醇, 则能使聚丁二烯链凝聚并形成胶束。苯乙烯-环氧乙烷嵌段高聚物在甲醇中能形成胶束, 聚苯乙烯链越长、聚氧乙烯链越短, 其 CMC 值就越低。

在分子表面活性剂水溶液中, 亲油基凝聚成胶束, 可使不溶于水的油溶性物质变成具有可溶性。在非水溶液中, 因为亲水性链作为胶核形成反胶束, 使水或亲水性物质可能具有可溶性。

以上所有这些能形成胶束的溶液, 常被称作缔合胶体溶液。

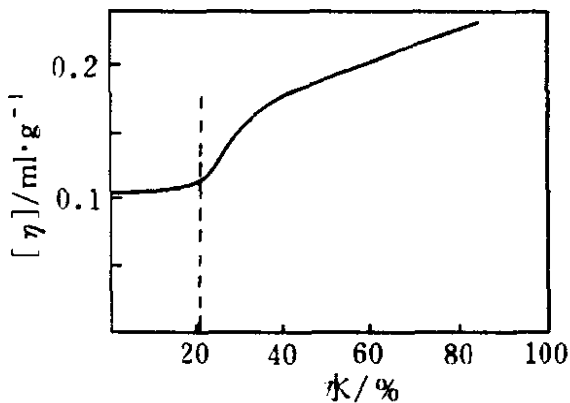


图 6-21 在甲醇-水中苯乙烯-乙炔吡啶季铵化物的嵌段高聚物的粘度

二、胶束的结构

胶束的结构问题迄今仍未完全搞清,这里介绍一些目前普遍的看法。

在离子型表面活性剂溶液中,单个表面活性剂离子与胶束之间可以建立平衡。此种平衡应受溶液浓度的影响,当浓度较小(即低于 CMC)时,溶液中主要是单个的表面活性剂离子;当浓度较大或接近

CMC 时,溶液中将有少量小型胶束,如二聚体或三聚体等[图 6-22(a)];在浓度 10 倍于 CMC 或更大的浓溶液中,胶束一般不是球形。Gebye 根据光散射数据,提出棒状胶束模型[图 6-22(c)],这种模型使大量表面活性剂分子的碳氢链与水接触面积缩小,有更高的热力学稳定性。表面活性剂的亲水基团构成棒状胶束的表面,内核由亲油基团构成。某些棒状胶束还有一定的柔顺性,可以蠕动,随着溶液浓度的不断增加,棒状胶束聚集成束[图 6-22(d)],周围是溶剂。当浓度更大时,就形成巨大的层状胶束[图 6-22(e)]。当表面活性剂浓度增加或在稀的表面活性剂溶液中外加盐时,则胶束的不对称性增加,通常为棒状。若在表面活性剂浓水溶液中加入适量的非极性油和醇,则可能形成微乳液[图 6-22(h)]等。

胶束大小的量度是胶束聚集数,即缔合成胶束的表面活性剂分子(或离子)数。一般常用光散射法测量胶束聚集数,即先用光散射法测出胶束“分子量”——胶束量,再除以表面活性剂单体的分子量就得到胶束聚集数。也可用扩散-粘度法、电泳淌度法、超离心法等测定胶束聚集数。某些表面活性剂的胶束分子量与聚集数列于表 6-8 中。

非离子型表面活性剂在水溶液中胶束的形状目前尚无定论。但从已有的数据分析,当溶液浓度较稀时可能是球形胶束。由于非离子型表面活性剂中的亲水基团(聚氧乙烯基团)比具有相同亲油基团的离子型表面活性剂的亲水基团大,故其球形胶束的外面有一层相当厚的聚

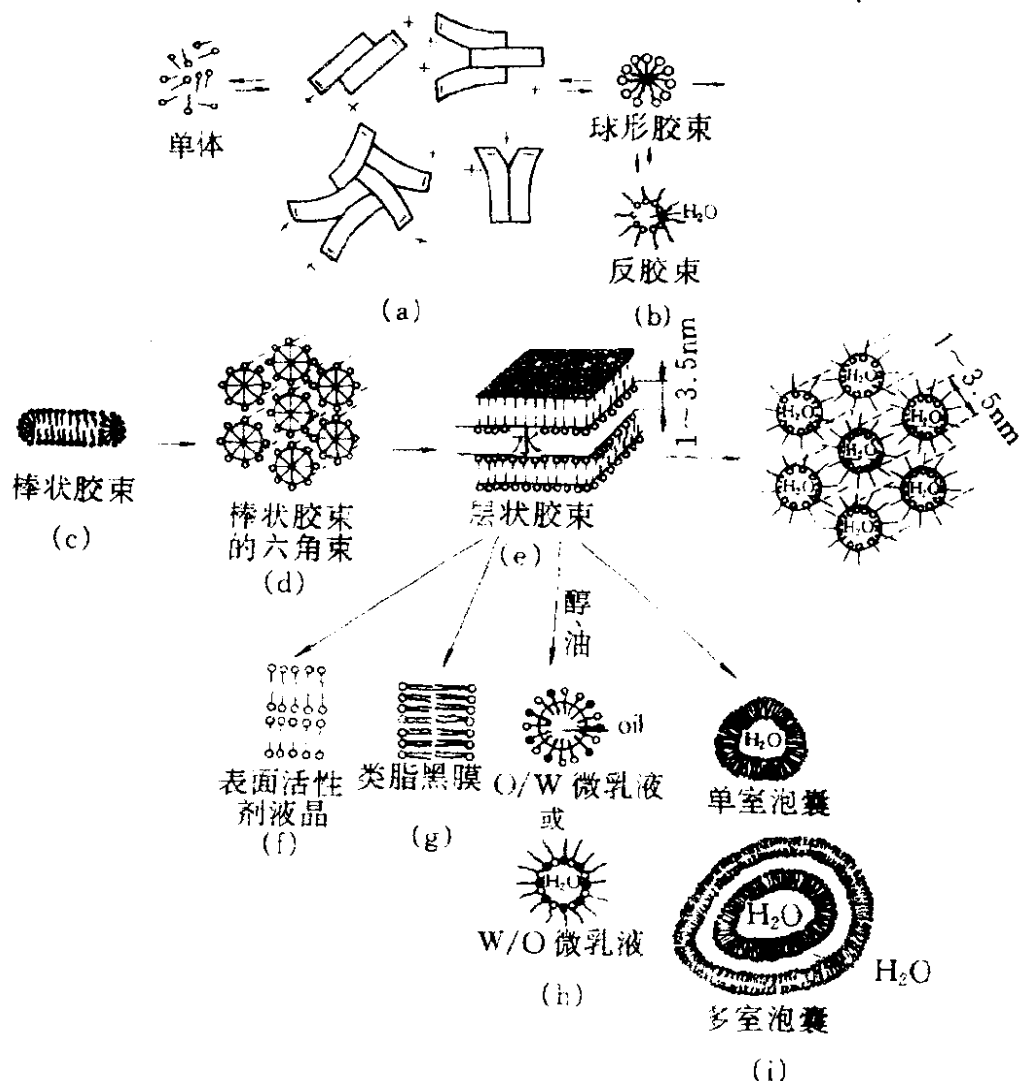


图 6-22 表面活性剂溶液中的结构形成示意图

氧乙烯外壳,相对地说,由碳氢链构成的内核小得多;而离子型表面活性剂的内核主要是由碳氢链构成的。

上述模型是可以理解的。例如,十二醇聚氧乙烯醚 $C_{12}H_{25}O-(CH_2CH_2O)_nH$ 的 n 数通常在 6 以上,甚至高达 30。显然,一个伸展的 $-(CH_2CH_2O)_6H$ 链长肯定超过 $C_{12}H_{25}O-$ 链的长度,若 $n=30$ 则超过得更多。所以说,这时胶束“外壳”的厚度必然大于“内核”的直径。

低分子和高分子非离子型表面活性剂有一个相同的倾向,亲油基越长且亲水基(聚氧乙烯基)越短时,所形成的胶束直径越大。

三、临界胶束浓度及其影响因素

(一) 临界胶束浓度的理论推算

临界胶束浓度是表面活性剂的重要参数之一,它与胶束形成能有

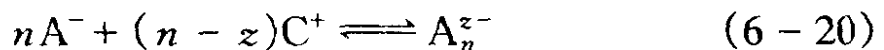
表 6-8 离子型表面活性剂在水溶液中的胶束大小

表面活性剂	介 质	胶束分子量	聚集数	测定方法
C ₈ SO ₄ Na	H ₂ O	4600	20	光散射
C ₁₀ SO ₄ Na	H ₂ O	13000	50	光散射
C ₁₂ SO ₄ Na	H ₂ O	17800	62	光散射
C ₁₂ SO ₄ Na	0.02 mol/L, NaCl	19000	66	光散射
C ₁₂ SO ₄ Na	0.20 mol/L, NaCl	29500	101	光散射
C ₁₂ SO ₄ Na	H ₂ O	23200	80	电泳滴度
C ₁₀ N(CH ₃) ₃ Br	H ₂ O	10200	36.4	光散射
C ₁₂ N(CH ₃) ₃ Br	H ₂ O	15400	50	光散射
C ₁₂ NH ₃ Cl	H ₂ O	12300	55.5	光散射
C ₁₂ NH ₂ Cl	0.0157 mol/L, NaCl	20500	92	光散射
C ₉ COONa	0.013 mol/L, NaBr	740	38	光散射
C ₁₁ COOK	H ₂ O	11900	50	光散射
C ₁₁ COOK	1.6 mol/L, KBr 0.1 mol/L, K ₂ CO ₃	(90000)	360	扩散-粘度
		27000	110	扩散-粘度
C ₁₁ COONa	0.013 mol/L, KBr	12400	56	光散射
C ₁₅ COONa	0.013 mol/L, KBr	47300	170	光散射
二丁基苯磺酸钠	H ₂ O	66600	170	光散射

关。胶束理论处理模型有二，即质量作用模型和相分离模型。已有事实表明，相分离模型并非对胶束化过程的确切描述。相分离模型把胶束形成作为一个新相来处理不够准确，而称之为“准相”较妥。

根据质量作用定律，可将胶束的形成看成是单个分子或离子与胶束处于缔合-解离的动态平衡。

1. 阴离子型表面活性剂形成的胶束



胶束 A_n^{z-} 是 n 个表面活性剂负离子和 $(n-z)$ 个牢固结合的反离子的聚合物。式(6-20)的平衡常数为

$$K'_n = \frac{F[A_n^{z-}]}{[A^-]^n [C^+]^{(n-z)}} \quad (6-21)$$

式中 $F = f_{A_n} / f_A^n f_C^{(n-z)}$ (f 为有关的活度系数)。若溶液较稀或 F 接近常数，则式(6-21)可写成

$$K_n = \frac{[A_n^{z-}]}{[A^-]^n [C^+]^{(n-z)}} \quad (6-22)$$

据式(6-21), 胶束生成的标准自由能变化为

$$\Delta G_n^0 = -\frac{RT}{n} \ln K'_n = -\frac{RT}{n} \ln \frac{F[A_n^{z-}]}{[A^-]^n [C^+]^{(n-z)}}$$

当 n 值较大(即胶束聚集数较大)、未加电解质且采用 CMC 区域的数据时, 一般情况下溶液浓度较小, $\frac{1}{n} \ln F[A_n^{z-}]$ 项可以略去, 于是

$$[A^-] \approx [C^+] = CMC$$

则

$$\Delta G_n^0 = \left(2 - \frac{z}{n}\right) RT \ln CMC \quad (6-23)$$

若 $z=0$, 即所有反离子(n 个)皆牢固地连接在胶束上, 使胶束的有效电荷为零, (6-23)式即可变为

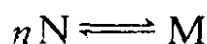
$$\Delta G_n^0 = 2RT \ln CMC \quad (6-24)$$

若 $z=n$, 即无反离子与胶束连接, 式(6-23)变为

$$\Delta G_n^0 = RT \ln CMC \quad (6-25)$$

2. 非离子表面活性剂形成的胶束

在非离子型表面活性剂溶液中, 若 N 代表单个活性剂分子, M 为其缔合物(即胶束), 则



$$\begin{aligned} \Delta G_n^0 &= -\frac{RT}{n} \ln K_n = -\frac{RT}{n} \ln \frac{[M]}{[N]^n} \\ &= RT \ln [N] - \frac{RT}{n} \ln [M] \end{aligned} \quad (6-26)$$

在胶束刚形成的 CMC 区域, 式(6-26)右边第二项可以略去(尤其当 n 相当大时), $[N] \approx CMC$, 故式(6-26)变为

$$\Delta G_n^0 = RT \ln CMC \quad (6-27)$$

由(6-27)式可见, CMC 越小 ΔG_n^0 越向负值移动, 即形成胶束后体系的自由能降低得越低胶束越易形成(表 6-9)。

(二) CMC 的测定方法

由图 6-17 可见, 在 CMC 时溶液的许多性质发生突变, 因此原则上可以从任何性质的突变来确定 CMC。但应当注意, 由于所根据

表 6-9 几种表面活性剂的胶束生成自由能($\Delta G_n^0/KT$)、 CMC 、聚集数(n)和有效电离分数(Z/n)(介质为水)

表面活性剂	$\Delta G_n^0/KT$	$CMC/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	n	Z/n
$C_{10}H_{21}(CH_3)_3N\cdot Cl$	-11.3	0.0680	36	0.25
$C_{12}H_{25}(CH_3)_3N\cdot Cl$	-14.5	0.0153	50	0.21
$C_{12}H_{25}NH_2\cdot HCl$	-15.1	0.0131	56	0.14
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	-15.9	0.0081	80	0.18
$C_{14}H_{29}(CH_3)_3N\cdot Cl$	-17.6	0.0032	75	0.14

的性质、实验方法、原料的纯度等不同,不可能使所得到的 CMC 值完全一致,但突变点总落在一个很小的浓度范围内。常用的测定 CMC 的方法有表面张力法、电导法、折光指数法和染料增溶法等。

1. 表面张力法

表面活性剂溶液表面张力的降低仅出现在浓度小于 CMC 以前。当浓度达到 CMC 时,溶液内单个分子的浓度保持恒定,表面吸附达到动态平衡,吸附量不再随表面活性剂浓度的增加而增加,表面张力开始平缓下降,在 $\sigma - c$ 图上出现明显的转折,此点即 CMC 。此法测出的 CMC 均方根误差约 2%~3%。测定时要注意在平衡状态下测定表面张力,否则误差大。

2. 电导法

当离子型表面活性剂溶液的浓度小于 CMC 时,溶液的电导同强电解质溶液一样,符合

$$\lambda = \lambda_0 - K\sqrt{c} \quad (6-28)$$

式中 λ_0 和 K 均为常数。当量电导(λ)同浓度(c)的关系如图 6-23 所示。当浓度达到或超过 CMC 时,胶束生成。溶液的当量电导在 CMC 之后随浓度的增加而迅速下降的原因请参看本章第四节。在测定时若用比电导与浓度的关系曲线(图 6-24)实际上更方便些。图 6-24 中 CMC_1 是临界胶束浓度,表示胶束开始形成, CMC_2 是第二临界胶束浓度,表示在此浓度时胶束重组成更易长大的结构。

电导法不适于非离子型表面活性剂。用电导法测定离子型表面活性剂的 CMC 的均方根误差小于 2%。

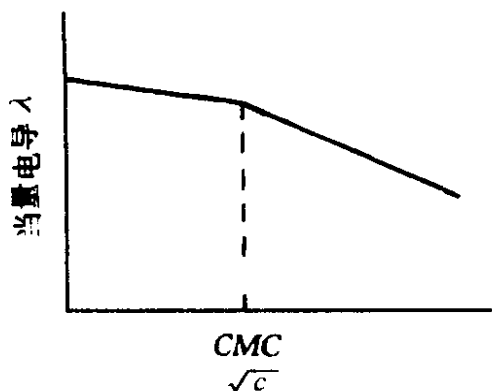


图 6-23 从 $\lambda - \sqrt{c}$ 关系曲线求 CMC

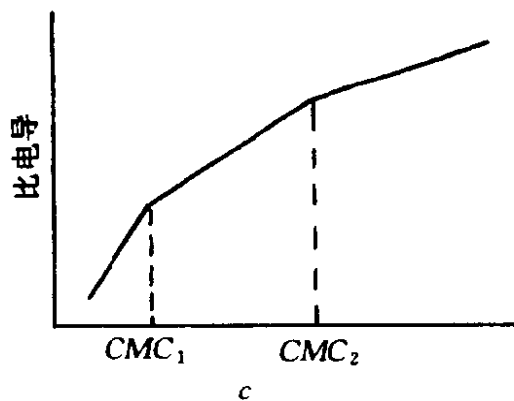


图 6-24 从比电导 - c 关系曲线求 CMC

3. 折光指数法

表面活性剂分子的缔合必然会引起溶液折光指数的变化。折光指数变化差值与浓度关系曲线上的转折点即 CMC 点。该法测定 CMC 的均方根误差小于 1%。

4. 染料增溶变色法

许多染料在水溶液中和在有机溶液中的颜色不同。先在水中加一些染料，然后再往其中滴定较浓的表面活性剂溶液，如果胶束开始生成，则染料将从水相转入胶束的亲油“内核”，从而使溶液颜色发生改变，此时表示已达到胶束临界浓度（即滴定终点），从而可得 CMC。只要染料选择合适，操作十分简便。

(三) CMC 的影响因素

表面活性剂的 CMC 通常都比较低，尤其是非离子型的。杂质对 CMC 有很大的影响。了解影响表面活性剂 CMC 的因素，对用好表面活性剂有重要意义。

(1) 同系物中，若亲水基相同，亲油基中的碳氢链越长则 CMC 越小，离子型和非离子型的表面活性剂都如此。

(2) 亲油基中的烷基基相同时，非离子型表面活性剂的 CMC 比离子型的小得多（约小 100 倍）。

(3) 亲油基中烷基基相同时，无论是离子型还是非离子型表面活性剂，不同的亲水基对 CMC 影响较小。一般来说，亲水基的亲水性

强时其 CMC 较大。

(4) 分子中原子种类和个数皆相同的表面活性剂，亲水基支化程度高者，其 CMC 也大(表 6-10)。

表 6-10 十四烷基硫酸钠的 CMC 与亲水基位置的关系(40℃)

亲水基位置	CMC/mol·L ⁻¹
$C_{13}H_{27}CH_2OSO_3Na$	0.00240
$ \begin{array}{c} C_{12}H_{25}-CH-CH_3 \\ \\ OSO_3Na \end{array} $	0.00330
$ \begin{array}{c} C_{11}H_{23}-CH-CH_2-CH_3 \\ \\ OSO_3Na \end{array} $	0.00430
$ \begin{array}{c} C_{10}H_{21}-CH-CH_2-CH_2-CH_3 \\ \\ OSO_3Na \end{array} $	0.00515
$ \begin{array}{c} C_9H_{19}-CH-C_4H_9 \\ \\ OSO_3Na \end{array} $	0.00675
$ \begin{array}{c} C_7H_{15}-CH-C_6H_{13} \\ \\ OSO_3Na \end{array} $	0.00970

(5) 含氟表面活性剂(特别是全氟的)比同类型、同碳原子数的表面活性剂的 CMC 小得多。例如 $C_9H_{19}COOK$ 的 CMC 约为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，而 $C_9F_{19}COOK$ 的 CMC 则为 $0.90 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(6) 无机盐对表面活性剂的 CMC 影响显著。图 6-25 示出 Na^+ 对十二烷基硫酸钠的 CMC 影响。因为在工业生产过程中，未反应完全的十二醇以及中和时生成的 Na_2SO_4 总是要混在产品中，因此无机盐对表面活性剂 CMC 的影响不容忽视。从图 6-25 可以看出，加入 Na^+ 后，十二烷基硫酸钠的 CMC 显著降低，当 Na^+ 浓度为 0.2 mol/L 时可使 CMC 下降近一倍。所有离子型表面活性剂都系如此，但在无机盐中起决定性作用的离子应是与表面活性剂电性相反的离子，这些离子的价数越高，作用越强烈。在低浓度时无机盐对非离子

型表面活性剂不敏感。

(7) 长链极性有机物对表面活性剂的 CMC 也有显著影响。图6-26为醇类对十四碳酸钾水溶液 CMC 的影响。醇的碳氢链越长,降低其 CMC 的能力越大。其他长链有机酸或胺类也有类似性质。醇对非离子型表面活性剂 CMC 的影响不同于对离子型的,醇浓度越大使其 CMC 增加得越多。例如 $C_{12}H_{25}O-(C_2H_4O)_{23}H$ 的 CMC 为 $9.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 当溶液中乙醇含量为 $0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 CMC 为 $9.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 当乙醇浓度为 $3.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 CMC 增至 $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由此可见,醇对非离子表面活性剂 CMC 的影响正好和离子型表面活性剂的情况相反。

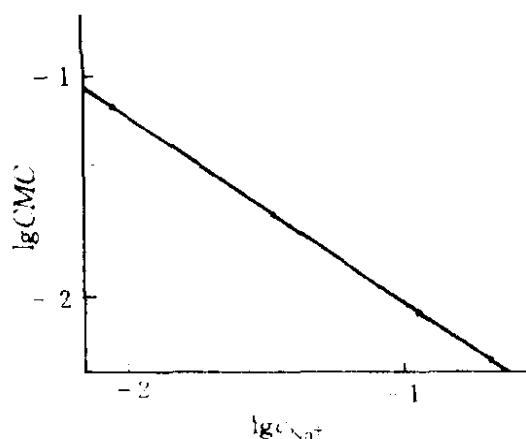


图 6-25 Na^+ 浓度对十二烷基硫酸钠 CMC 的影响

(8) 表面活性剂混合物对 CMC 的影响的问题起因于工业生产的表面活性剂往往是表面活性剂的混合物,因为原料本身就是某一组分的混合物。对于非离子型的表面活性剂往往还有聚氧乙烯基聚合度不同的问题。因此,需要对表面活性剂混合物的 CMC 有所了解。

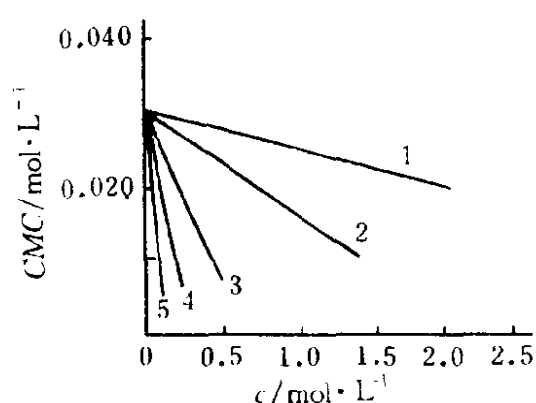


图 6-26 不同的醇浓度对十四碳酸钾溶液 CMC 的影响

1—乙醇; 2—正丙醇; 3—正丁醇;
4—异戊醇; 5—正己醇

离子型表面活性剂的混合物对 CMC 的影响示于图6-27中。由图6-27可见,两个链长不同的表面活性剂的同系混合物,链长者吸附作用较强,降低 CMC 的能力亦强。非离子型表面活性剂也有相似的情况(图6-28曲线1)。若亲油基相同,仅聚氧乙烯链长不同,则混合物(二组分)的 CMC 随成分的变化而变化的关系较平缓(图6-28曲线2),这是由于聚氧乙烯链的长短对 CMC 的影

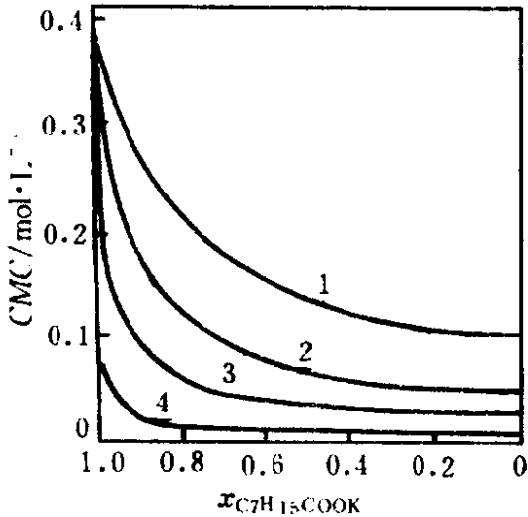


图 6-27 $C_7H_{15}COOK$ 与 $RCOOK$ 混合物的 $CMC(25^\circ C)$

$RCOOK$: 1— $C_9H_{19}COOK$; 2— $C_{10}H_{21}COOK$;
3— $C_{11}H_{23}COOK$; 4— $C_{13}H_{27}COOK$

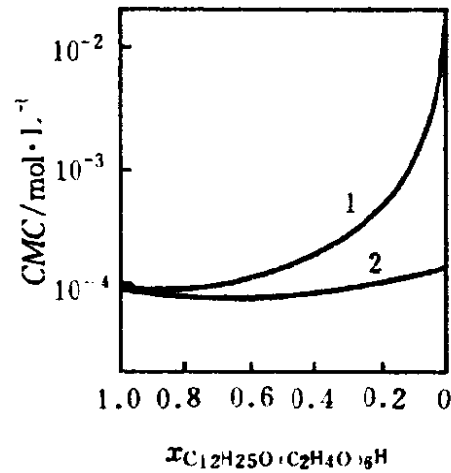


图 6-28 $RO(C_2H_4O)_nH$ 混合物的 $CMC(25^\circ C)$

1— $C_{12}H_{25}O-(C_2H_4O)_6H$ 与 $C_8H_{17}O-(C_2H_4O)_6H$;
2— $C_{12}H_{25}O-(C_2H_4O)_6H$ 与 $C_{12}H_{25}O-(C_2H_4O)_{12}H$

响不很大之故。

第六节 表面活性剂的亲水亲油平衡(HLB)问题

一、概述

HLB, 即亲水亲油平衡(hydrophile and lipophile balance)。任何表面活性剂分子的结构中, 既含有亲水基也含有亲油基, 因此人们把这类分子称为“两亲性分子”, 有关表面活性剂的性能、应用、解释、理论等都是围绕两亲特性而派生出来的。HLB 在某种意义上讲能比较综合地反映表面活性剂的这一特性。

用什么方法来衡量表面活性剂分子的亲水性和亲油性的相对强弱, 也就是说用什么指标将表面活性剂的结构、性能和用途联系起来, 这是一个十分重要的问题。

1949年, W. C. Griffin 在“美国化妆品化学协会期刊”上, 发表了题为“表面活性剂按 HLB 分类”的论文, 提出了 HLB 值(hydrophile and lipophile balance number)的概念, 从而将定性的非数概念 HLB 引伸成为量化的有数概念。他提出的按表面活性剂 HLB 值的大小进

行分类，可大大节省按预期性能选择乳化剂、润湿剂、增溶剂和洗涤剂等的实验研究工作量。他认为 *HLB* 值有加和性，因而可预测混合表面活性剂的 *HLB* 值。他还认为，单纯从表面活性剂的化学结构，不能确定该表面活性剂的 *HLB* 值。他提供了两个测算非离子型表面活性剂 *HLB* 值的公式以及测定 *HLB* 值的方法——乳化法。

表面活性剂的 *HLB* 值均以石蜡的 $HLB = 0$ 、油酸的 $HLB = 1$ 、油酸钾的 $HLB = 20$ 、十二烷基硫酸钠的 $HLB = 40$ 作为标准，其他表面活性剂的 *HLB* 值可用乳化实验对比其乳化效果而决定其值(处于 1~40 之间)。现在也可用有关公式计算出来，非离子型表面活性剂的 *HLB* 值处于 1~20 之间，阴离子型和阳离子型表面活性剂的 *HLB* 值在 1~40 均有。

HLB 值是指定值，其意义如元素的原子量也是一个任意的指定量(现在是以 $^{12}\text{C} = 12.0000$ 为标准)。*HLB* 值反映的是表面活性剂分子中两种结构基的大小和力量平衡后的相互关系，但在测量方法的科学性与精度上则远不及原子量。为探求 *HLB* 值与表面活性剂各种理化性能的相互关系，用一个关系式将已知表面活性剂的 *HLB* 值与其测得的理化性能数值关联起来，这样就能通过测某种理化性能来测定 *HLB* 值。

HLB 与下列各项理化性能有关：酯的皂化价、脂肪酸的酸价、临界胶束浓度、亲水基和亲油基的分子量、分配系数、水合热、浊点、表面活性以及极性指数 (polarity index) 和介电常数 (dielectric constant) 等。从这些理化性能计算 *HLB* 值的公式不下四五十个，表 6-11 中列出的只是其中的一部分，这真是能者见能、智者见智了，也足以看出 *HLB* 值的理论研究是非常不够的。

人们试图将 *HLB* 值的研究放在热力学基础上，对乳化剂或表面活性剂进行分子结构分析并计算出 *HLB* 值。有人认为 *HLB* 值具有与自由能同一数量级和因次的能量单位，但它究竟是一种什么能量，迄今尚未取得令人满意的结果。

测定 *HLB* 值的方法很多，如临界胶束浓度法、基团数值法、浊点法、气相色谱法、介电常数法、乳化法、红外光谱法、超低界面张

表 6-11 HLB 值的部分计算公式

关系式	适用范围	公式序号
$HLB = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right)$ S—脂肪酸酯的皂化价 A—脂肪酸的酸价	多元醇脂肪酸酯及其 EO 加成物为 Span、Tween, 不适用于 PO、EO 加成物	(6-29)
$HLB = \frac{E+P}{5}$ E—EO% (质量分数) P—多元醇% (质量分数)	适用于松浆油、松香、蜂蜡、羊毛脂等 EO 加成物	(6-30)
$HLB = \frac{E}{5}$ E—EO% (质量分数)	适用于亲水基为 EO 链的非离子	(6-31)
$\lg CMC = \frac{1.68(20.42 - HLB)}{19.45 - HLB}$	适用于烷基酸聚乙二醇醚、十三醇醚	(6-32)
$HLB = 7 + 11.7 \lg \left(\frac{M_w}{M_o} \right)$ M _w —亲水基分子量 M _o —亲油基分子量	适用于一般 EO 加成物, 如脂肪醇聚氧乙烯醚等	(6-33)
$HLB = 26 - \frac{K}{2.6}$ K—二异丁烯的分配系数	适用于非离子、脂肪酸、脂肪醇 EO 加成物	(6-34)
$HLB = 0.42 \times \Delta H + 7.5$ ΔH—亲水性液体表面活性剂的水合热	本法也可用于混合表面活性剂 HLB 值的测定, 适用于非离子	(6-35)
$HLB = 0.0980x + 4.02$ x—10% 表面活性剂水溶液的浊点(℃)	适用于非离子 PO—EO 嵌段共聚物聚醚型 Pluronic, 分子量小于 900—1000 的不适用	(6-36)
$HLB = 2.5 \lg \left(\frac{a_o}{a_w} \right) + 13$ a _o , a _w —表面活性剂在油相和水相中的活性	适用于非离子烷基酸及油酚等的 EO 加成物	(6-37)
$HLB = 0.309IP - 18.3$ IP—极性指数 IP = a lg E + b E—介电常数	适用于 Span、Tween、烷基酚、脂肪醇、脂肪酸等的 EO 加成物	(6-38)

① EO 为聚氧乙烯缩写; ② PO 为聚氧丙烯缩写; ③ 水合热(heat of hydration)单位为 cal/g, 1 cal = 4.1868 J。

力法、炭黑滴定法、水数法、亲水(油)指数法等。测定及计算时所用的各种试验法和所依据的关系式均有一定的应用范围,原试验所定范围中的系列产品应用相应的关系式进行计算时误差一般不大(± 0.5 HLB),如果不适当地套用某一方法则有时误差很大。有人曾以壬基酚聚氧乙烯醚为例套用了 10 个关系式,计算出的 HLB 值从 5.05 至 15.68 各不相同,故不可不慎。

二、求算 HLB 值的方法

1. HLB 值的估计法

因为 HLB 值反映表面活性剂分子的亲水性,因此由它在水中的溶解情况可以估计该表面活性剂的 HLB 值范围。表 6-12 列出 HLB 值的大致范围。表 6-13 与图 6-29 分别标出不同 HLB 值的表面活性剂用途。

表 6-12 HLB 值的估计范围

表面活性剂在水中的性状	HLB 值范围
不分散	1~4
分散不好	3~6
强烈搅拌后可得乳状分散体	6~8
稳定的乳状分散体	8~10
半透明至透明分散体	10~13
透明溶液(完全溶解)	13 以上

表 6-13 不同用途表面活性剂的 HLB 值范围

主要用途	HLB 值范围
消泡剂	1~3
油包水型(W/O型)乳化剂	3~6
水包油型(O/W型)乳化剂	8~18
润湿剂	12~15
洗涤剂	13~15
增溶剂	15~18

2. 计算 HLB 值的基团数法

基团数法是 1957 年 Davies 提出的 HLB 值计算方法。它把 HLB 看成是整个表面活性剂分子中各单元结构(即亲水基和亲油基)的作用总和,这些基团各自对 HLB 有不同的贡献(即对不同的基团指定不同的基数(见表 6-14),按下列公式将各基团的基数加和起来,就是表面活性剂分子的 HLB 值。

$$HLB = 7 + \Sigma(\text{亲水基的基数}) - \Sigma(\text{亲油基的基数}) \quad (6-39)$$

式(6-39)对阴离子型表面活性剂、司潘、吐温及其他多元醇类表面

活性剂很适用，但对平平加、OP 类表面活性剂计算结果偏低。

表 6-14 亲水基和亲油基的基数

亲水基	基数	亲油基	基数 ^①
—SO ₄ Na	38.7	—CH—	-0.475
—COOK	21.1	—CH ₂ —	-0.475
—COONa	19.1	—CH ₃	-0.475
—SO ₃ Na	11.0	=CH—	-0.475
—N (叔胺)	9.4	—CF ₂ —	-0.870
酯(失水山梨醇环)	6.8	—CF ₃	-0.870
酯(自由)	2.4	苯环	-1.662
—COOH	2.1	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ O—	-0.15
—OH (自由)	1.9	—CH—CH ₂ —O— CH ₃	-0.15
—O—	1.3		
—OH (失水山梨醇环)	0.5		
—(CH ₂ CH ₂ O)—	0.33	—CH ₂ — CH ₃ —CH—O—	-0.15

① 负值表示基团的亲油性，用式(6-39)计算时，应以绝对值代入。

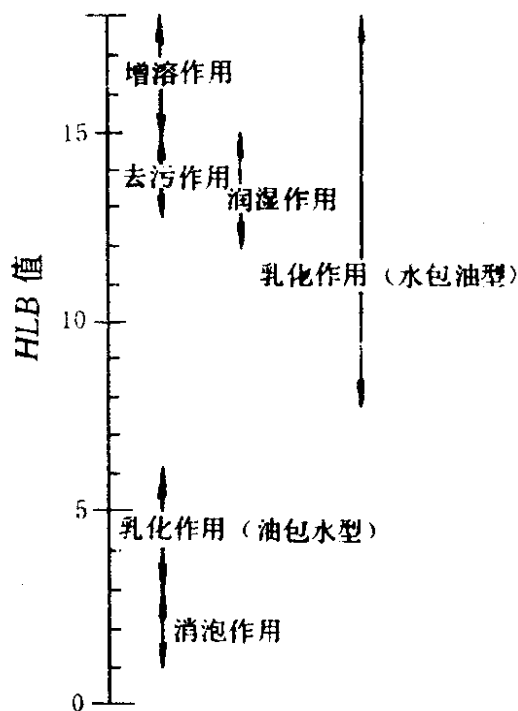


图 6-29 HLB 值与性能的对应关系

[例] 计算十二烷基磺酸钠的 HLB 值。

[解] 据式(6-39)和表 6-14 数据

$$HLB = 7 + 11 - 12 \times 0.475 = 12.3$$

3. 质量百分数法

本法适用于计算有聚氧乙烯基的非离子型表面活性剂的 HLB 值, 计算式为

$$\begin{aligned} HLB &= \frac{\text{亲水基质量}}{\text{亲水基质量} + \text{亲油基质量}} \times 20 \\ &= (\text{亲水基质量} \%) \times 20 = E \times 20 \quad (6-40) \end{aligned}$$

显然, 若此分子完全是烃类, 则 $E = 0$, $HLB = 0$; 若分子是聚乙二醇醚, 则 $E = 1$, $HLB = 20$ 。因此, 这类非离子型表面活性剂的 HLB 值在 0~20 之间。

[例] 计算聚氧乙烯(10)壬基苯酚醚(即 OP-10)的 HLB 值。

[解] 此活性剂的分子式为 $C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$, 其中亲水基 $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$ 的质量为 457, 亲油基 $C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 的质量为 203

$$\therefore HLB = \frac{457}{457 + 203} \times 20 = 13.9$$

三、关于 HLB 值的几个问题

1. 混合表面活性剂的 HLB 值

上面讨论了单个表面活性剂 HLB 值的计算, 但实际工作中经常使用的是表面活性剂的混合物。基于 HLB 值是表面活性剂分子特有的指定值, 故混合表面活性剂的 HLB 值具有加和性, 即可按其组成的各个活性剂的质量分数加以计算

$$HLB_{A,B} = HLB_A \cdot A\% + HLB_B \cdot B\% \quad (6-41)$$

例如某混合表面活性剂中含司潘 40 (30%) 和吐温 80 (70%), 则由司潘 40 的 $HLB = 6.7$ 和吐温 80 的 $HLB = 15$, 可求得混合表面活性剂的 $HLB_{A,B}$ 值

$$HLB_{A,B} = 6.7 \times 30\% + 15 \times 70\% = 12.5$$

实际上活性剂 HLB 值的加和性规律不大准确, 与实验测定的结果有偏差, 但偏差很少大于 1~2, 因此对大多数体系仍可应用。

2. 温度对 *HLB* 值的影响——转相温度概念

HLB 值有很大实用价值, 但仍有缺陷, 主要是没有考虑温度的影响。已经知道, 非离子型表面活性剂(特别是含有聚氧乙烯基的)随着温度的升高, 水化作用减弱, 亲水性降低, 这意味着 *HLB* 值减小。显然, 若以此活性剂作乳化剂, 则低温时易形成 O/W 型乳状液, 高温时易形成 W/O 型乳状液。对于给定的乳状液体系, 均存在一特定的转相温度 *PIT* (phase inversion temperature), 在此温度时该乳化剂的亲水亲油性质恰好平衡。显然, *PIT* 不仅与乳化剂的本性有关, 它也反映了油和水两相性质的影响。因此, Shinoda (1964) 认为用 *PIT* 表示乳化剂的亲水亲油性质更为恰当。

为测定乳状液的 *PIT* 值, 通常可将等量的油、水与 3%~5% 的非离子型表面活性剂混合, 然后梯度升温、搅拌, 并用电导仪确定乳状液是否转相。当其开始转相时, 此温度即为该乳状液的 *PIT*。通常 *PIT* 与 *HLB* 有近似的线性关系, 即 *PIT* 随 *HLB* 而增加(为何如此? 请读者自行思考)。当然, 有了 *PIT* 数据, 对给定的油、水体系, 为制备某种类型稳定的乳状液, 就可以确定选用哪种非离子型乳化剂较为合适。

3. 表面活性剂的乳化能力

HLB 值的大小可以说明该表面活性剂在乳化时所能形成的乳状液类型是 O/W 型还是 W/O 型, 但不能说明该表面活性剂乳化能力的大小, 书刊上和习惯上表示表面活性剂乳化能力大小的方法有三。

(1) 效能(effectiveness)

表面活性剂的效能即乳化能力, 它是以加入表面活性剂后使溶剂(水)的表面能力降至最低值来衡量的, 而不管表面活性剂浓度的大小。这实际上是以在 *CMC* 时的表面张力表示的。因为当表面活性剂浓度超过 *CMC* 时, 表面张力不再下降。

(2) 效率(efficiency)

表面活性剂的效率即乳化效率, 它是指将溶剂(水)的表面张力(σ)降至某一定值所需的表面活性剂浓度。对比不同表面活性剂的乳化效率时, 所用浓度小者则效率高, 而不问该表面活性剂可能将水的

表面张力降至何种程度。

(3) 效果(effect)

这是一种习惯表示法,即以一定浓度的表面活性剂溶液(通常为 1 g/L 的浓度)所能降低的表面张力来表示表面活性剂的效果。表面张力降得越低,效果就越好。这种方法对于评价表面活性剂的效果较为简便易行。

商品表面活性剂的 *HLB* 值,可在“McCUTCHEON'S Detergents & Emulsifiers Annual”一书中查得。Ash 编著的“Encyclopedia of Surfactants”也收辑较全,可参阅。表 6-15 列出一些常用表面活性剂的 *HLB* 值。

表 6-15 一些常见表面活性剂的 *HLB* 值

化 学 组 成	商品名称	<i>HLB</i>
石 蜡		0
油 酸		1
失水山梨醇三油酸酯	Span 85	1.8
失水山梨醇硬脂酸酯	Span 65	2.1
失水山梨醇单油酸酯	Span 80	4.3
失水山梨醇单硬脂酸酯	Span 60	4.7
聚氧乙烯月桂酸酯-2 ^①	LAE-2	6.1
失水山梨醇单棕榈酸酯	Span 40	6.7
失水山梨醇单月桂酸酯	Span 20	8.6
聚氧乙烯油酸酯-4	OE-4	7.7
聚氧乙烯十二醇醚-4	MOA-4	9.5
双十二烷基二甲基氯化铵		10.0
十四烷基苯磺酸钠	ABS	11.7
油酸三乙醇胺	FM	12.0
聚氧乙烯壬基苯酚醚-9	OP-9	13.0
聚氧乙烯十二胺-5		13.0
聚氧乙烯辛基苯酚醚-10	Triton X-100 (TX-10)	13.5
聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	Tween 60	14.9
聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	Tween 80	15.0
十二烷基三甲基氯化铵	DTC	15.0
聚氧乙烯十二胺-15		15.3
聚氧乙烯失水山梨醇棕榈酸单酯	Tween 40	15.6
聚氧乙烯硬脂酸酯-30	SE 30	16.0

续表

化 学 组 成	商品名称	HLB
聚氧乙烯硬脂酸酯-40	SE 40	16.7
聚氧乙烯失水山梨醇月桂酸单酯	Tween 20	16.7
聚氧乙烯辛基苯酚醚-30	TX-30	17.0
油酸钠	钠皂	18.0
油酸钾	钾皂	20.0
十六烷基乙基吗啉基乙基硫酸盐	阿特拉斯 263	25~30
十六烷基硫酸钠	AS	40

① 表中化学名称后的阿拉伯数字代表聚氧乙烯基数。

第七节 表面活性剂的作用及应用

一、增溶作用

(一) 增溶作用的特点

增溶作用(solubilization), 也有译作加溶作用的。很早以前, 人们就知道浓的肥皂水溶液可以溶解甲苯酚等有机物, 但只是在系统研究缔合胶体的性质后才对其本质有所认识。苯在水中的溶度很小, 室温下 100 g 水只能溶解约 0.07 g 苯, 而在皂类等表面活性剂溶液中苯却有相当大的溶度, 100 g 10% 的油酸钠溶液可以溶解约 9 g 苯。不仅对苯, 对其他非极性碳氢化合物的溶解也有同样的现象, 这种溶度增大的现象叫做增溶作用。

增溶作用与乳化作用(详见第七章)不同。乳化时, 苯是以小液滴形式分散在水中的。显然乳状液体系具有较大的界面, 是热力学不稳定体系, 最终苯和水是要分层的。实验证明, 发生增溶作用时, 被增溶物的蒸气压下降。由热力学公式 $\mu = \mu^0 + RT \ln p$ 可知, 当 p 降低时, 化学位也随之降低, 体系将更加稳定。增溶作用是一个可逆的平衡过程, 无论用什么方法, 达到平衡后的增溶结果都是一样的, 而乳状液或其他胶体溶液却无此性质。

增溶作用与真正的溶解也不相同。真正的溶解作用会使溶剂的依数性(例如冰点降低、渗透压等)出现很大的变化。但增溶(例如异辛烷溶于油酸钾溶液)后对依数性影响很少, 这表明增溶时溶质并未拆散成单个分子或离子, 而很可能是“整团”地溶解在肥皂溶液中, 因为

只有这样，质点的数目才不致有显著的增加。所以一个很自然的想法是，增溶作用可能与胶束有关。实验证明，在临界胶束浓度以前基本上无增溶作用，只是在 CMC 以后增溶作用才明显地表现出来(图 6-30)。由图 6-30 可见，溶度突然增加处的浓度就是 CMC，其值为 0.53%，相当于 $0.022 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，这数据与用其他方法测得的相一致。

(二) 增溶机理

根据“相似相溶”规律可说明被增溶物在胶束中的溶解，但怎样溶入胶束以及胶束的构造等问题仍待解决。自 50 年代起，据 X 射线、紫外光谱以及核磁共振谱等的研究，从增溶过程中胶束大小的变化以及被增溶物环境的变化等方面对增溶方式有了进一步认识。图 6-31 为不同表面活性剂对不同增溶物增溶的几种可能方式。

图 6-31(a) 为非极性碳氢链溶于胶束内部；图 6-31(b) 为极性长链有机物(如醇类、胺类等)与胶束中的表面活性剂分子一起穿插排列而溶解；图 6-31(c) 为一些不易溶于水也不易溶于油的有机物(如某些染料、苯二甲酸二甲酯等)以吸附于胶束表面的形式而溶解；图 6-31(d) 为极性有机物(如甲苯酚等)被包在非离子型表面活性剂胶束的聚氧乙烯“外壳”中，亦即溶于亲水性链中。

胶束也可以是层状的[图 6-32(a)]，因此，有认为被增溶物可能钻入碳氢链的层状夹隙里[图 6-32(b)]，这样层间距必然增大，这已被 X 射线实验证实。球状胶束增溶后直径亦增大，也已被实验证实。

(三) 影响增溶作用的因素

1. 表面活性剂的结构

这个问题相当复杂，有许多具体规律。同系的钾皂中碳氢链越

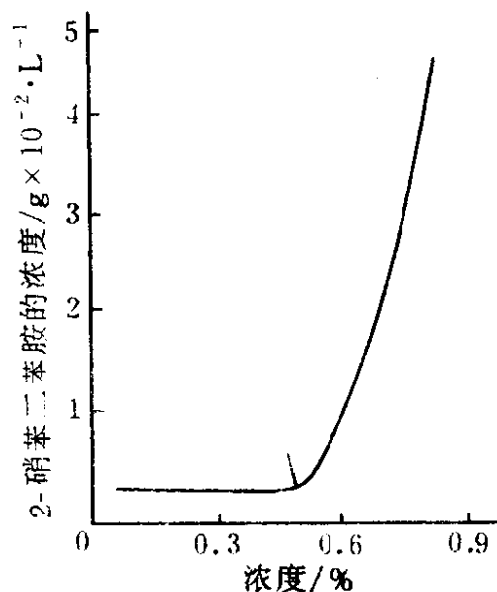


图 6-30 十二碳酸钾溶液浓度对 2-硝基二苯胺增溶作用的影响

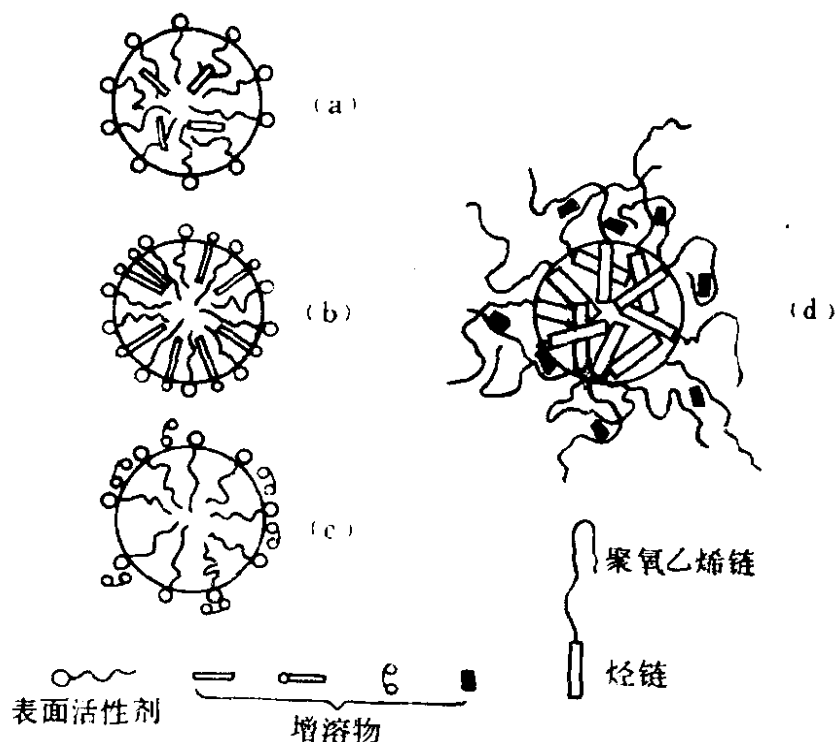


图 6-31 增溶的几种可能方式示意图

长，对甲基黄染料的增溶能力越大(图 6-33)。对乙基苯的增溶也有相似的规律。

对于烃类，二价金属烷基硫酸盐较之相应的钠盐有较大的增溶能力，因为前者具有较大的胶束聚集数和体积。但直链的表面活性剂较相同碳原子数的支链表面活性剂的增溶能力大，因为后者的有效链长较短。

聚乙二醇醚类非离子型表面活性剂在一定温度下对脂肪烃类的增溶量与表面活性剂本身的结构有关，当表面活性剂中的亲油基长度增加或聚氧乙烯链的长度减少时增溶能力增加。当然，极稀溶液中非离子型表面活性剂有较低的 CMC，故较之离子型表面活性剂有较强的增溶能力。

当表面活性剂具有相同的亲油链长时，不同类型表面活性剂增溶烃类和极性化合物的顺序为

非离子型 > 阳离子型 > 阴离子型

阳离子型表面活性剂之所以比阴离子型表面活性剂的增溶能力大，可能是由于在胶束中的表面活性剂分子堆积较松的缘故。

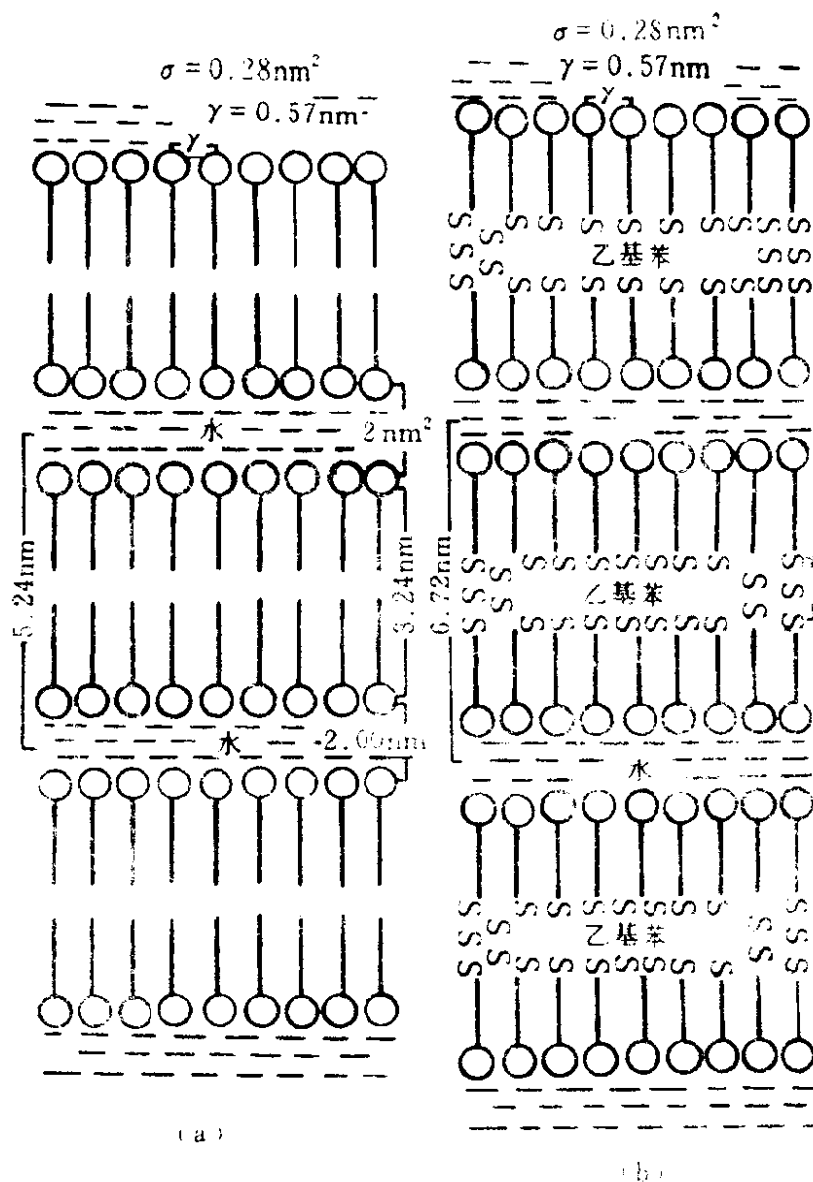


图 6-32 层状胶束增溶前后的层间变化
 (a) 增溶前的层状胶束；(b) 乙基苯增溶后的层状胶束

2. 被增溶物的结构

脂肪烃类和烷基芳基烃类的增溶量随链长增加而减少，稠环芳烃的增溶量随分子量增大而减小。总之，对于被增溶物，一般是极性化合物比非极性化合物易于增溶；芳香族化合物比脂肪族化合物易于增溶；有支链的化合物比直链化合物易于增溶。但需注意，对于具体的表面活性剂，上述规律可能有所变化。

3. 电解质

往离子型表面活性剂中加无机盐，能降低其 CMC，有利于加大

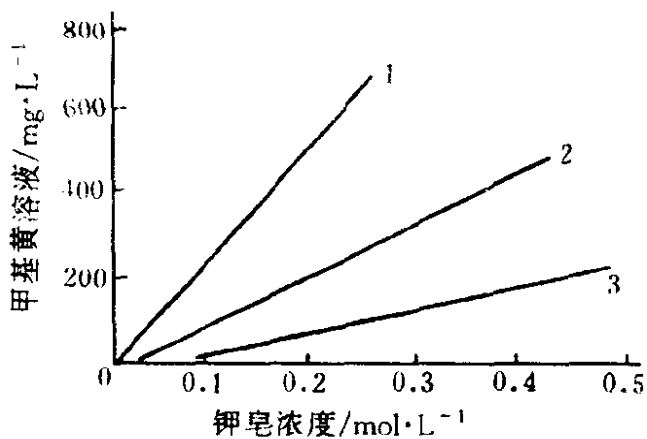


图 6-33 在钾皂中甲基黄的增溶作用

1—十四碳酸钾；2—十二碳酸钾；3—癸酸钾

表面活性剂的增溶能力。

往非离子型表面活性剂中加中性电解质，能增加烃类的增溶量，这主要是因为加入电解质后胶束的聚集数增加。

关于电解质对极性物质增溶作用的机理还不很清楚，有待进一步研究。

4. 温度

升温能增加极性和非极性物质在离子型表面活性剂中的增溶量，这是由于温度升高后热扰动增强，从而增大了胶束中提供增溶的空间。

对于非离子型表面活性剂来说，升温的影响与被增溶剂的性质有关。若被增溶物为非极性物质(例如脂肪烃类和卤代烷)，随着温度的升高溶解度增加，接近于浊点时胶束聚集数剧增，必然会使它们的增溶量提高。但对极性物质来说，随着温度的升高而至浊点时，被增溶物的量常出现一最大值。例如，当温度升高超过 10℃，增溶量首先有一定程度的增加，温度进一步升高时，增溶量减少，因为聚氧乙烯链脱水，减少了亲水链的“外层”空间。

关于各种有机添加剂对增溶作用的影响，因过于复杂，此处不予讨论。

(四) 增溶作用的应用

人们在了解增溶作用的机理之前，就在许多方面应用了增溶作用，合成橡胶的乳液聚合就是应用增溶作用的一例。乳液聚合是将单体分散在水中形成水包油型乳状液，在催化剂的作用下进行的聚合反应。若单体直接聚合，因聚合过程放热和体系粘度的大大提高而使操作温度不易控制，易于产生副产品。若采用乳液聚合，将使单体大部分形成分散的单体液滴，一部分增溶于表面活性剂的胶束中，极少部分溶于水中。溶于水中的催化剂在水相中引发反应，引发产生的单体自由基主要进入胶束，聚合反应即在胶束中进行，而分散的单体液滴

则成了提供原料单体的仓库。当聚合反应逐渐完成时，分散的液滴逐渐消耗掉，胶束中的单体因逐渐聚合成所需的高聚物而使胶束逐渐长大，形成所谓的“高聚物胶束”。此反应体系经酸或盐处理，可分离出高聚物。乳液聚合可用图 6-34 示意。

在采油工业中，利用增溶作用可提高采收率，即所谓“胶束驱油”工艺。首先配制含有水、表面活性剂（包括辅助活性剂，如脂肪醇等）和油组成的“胶束溶液”，它能润湿岩层，溶解大量原油，故在岩层间推进时能有效地洗下附于岩层上的原油，从而大大提高了原油的采收率。此法的缺点是成本太高，目前用的不多。

洗涤过程也与增溶作用有关。被洗下的污垢增溶于增溶剂胶束内部，便可防止重新附着于织物上。

在生理过程中，增溶作用更具有重要的意义。例如，小肠不能直接吸收脂肪，但却能通过胆汁对脂肪的增溶而将其吸收。

二、润湿和渗透

将水滴在石蜡片上，石蜡片几乎不湿。但水中加入一些表面活性剂后，水就能在石蜡片上铺展开。这种通过表面活性剂改变液体对固体润湿性的现象，称为润湿。润湿的产生，实际上是由于降低了液-固界面的接触角。而渗透作用实际上是润湿作用的一个应用。当一种多孔性固体（例如棉絮）未经脱脂就浸入水中时，水不容易很快浸透；如加表面活性剂后，水与棉表面的接触角降低了，水就在棉表面上铺展，即渗透入棉絮内部。相反，表面活性剂也能使原来润湿得较好的两个界面变得不润湿。这两种转化的情况示意于图 6-35 中。

能使固体表面产生润湿转化的活性剂，称为润湿剂。

值得注意的是，由润湿转变为不润湿的过程中所用表面活性剂在固体表面上必须有很强的吸附作用，这意味着此种表面活性剂必须具有特殊的结构要求。在水介质中，小的高支链结构的表面活性剂分子

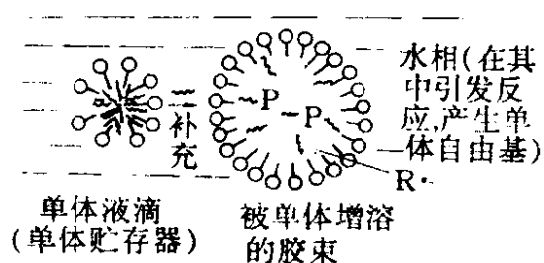


图 6-34 乳液聚合示意图

○—表面活性剂分子；～—单体分子；
P—聚合物分子；R·—单体自由基

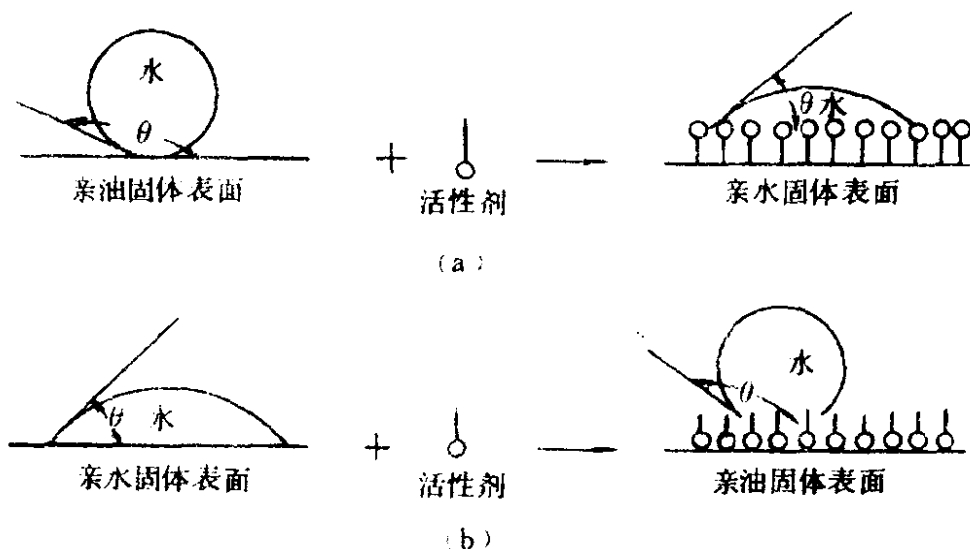


图 6-35 润湿转化作用

(a) 润湿转化; (b) 反润湿转化

是优良的润湿剂。离子型表面活性剂不能作为带相反电荷基质润湿剂，例如对带负电荷的基质，不能用阳离子型表面活性剂作润湿剂。

在润湿转化过程中所使用的表面活性剂通常都是阴离子型和非离子型的，最常用的润湿剂有渗透剂 OT。十二烷基苯磺酸钠、十二醇硫酸钠、烷基萘磺酸钠或油酸丁酯硫酸钠等也是常用的润湿剂，但前三者的缺点是起泡多，在某些情况下使用不方便。

非离子型表面活性剂中，应用得最多的是聚氧乙烯(10)异辛基苯酚醚，其主要优点是对于酸、碱、盐不敏感，起泡不多；缺点是在强碱性溶液中不溶解。

在反润湿转化中所使用的表面活性剂是氯化十二烷基吡啶 $C_{12}H_{25}N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \cdot Cl^-$ ，它在水中解离后产生活性阳离子。

(一) 润湿的应用

1. 泡沫浮选

许多重要的金属(如 Mo、Cu 等)在矿脉中的含量很低，冶炼前必须设法提高其品位。为此，采用“泡沫浮选”方法。浮选过程大致如下。先将原矿磨成粉(0.01~0.1 mm)，再倾入盛有水的大桶中，由于矿粉通常被水润湿，故沉于桶底。若加入一些促集剂(如黄原酸盐 ROCSSNa 之类的表面活性剂)，因其易被硫化矿物(Mo、Cu 等在矿

脉中常为硫化物)吸附,致使矿物表面成为亲油性的(即 θ 增加),鼓入空气后,矿粉则附在气泡上并和气泡一起浮出水面并被捕收,而不含硫化物的矿渣则仍留桶底。据此,可将有用的矿物与无用的矿渣分开。若矿粉中含有多种金属,则可用不同的促集剂和其他助剂使各种矿物分别浮起而被捕收。

促集剂的作用是改变矿粉的表面性质,其极性基团吸附在矿物表面上,而非极性基团朝向水中,由于矿粉表面由亲水变为亲油,当不断加入促集剂时,固体表面上即生成一个亲油性很强的薄膜。不过,促集剂不宜加量过多,一般以达饱和吸附即可;如加得过多,有可能使原来已是亲油的表面反而转变为亲水性的。总之,泡沫浮选过程比较复杂,虽然有些机理尚不清楚,但它是一个对国民经济有重要意义的课题。

2. 采油

原油贮于地下沙岩的毛细孔中,油与沙岩的接触角通常都大于水与沙岩的接触角,因此,在生产油井附近钻一些注水井,注入含有润湿剂的“活性水”以进一步增加水对沙岩的润湿性,从而提高注水的驱油效率,增加原油产量。

3. 农药

在喷洒农药消灭虫害时,要求农药对植物枝叶表面有良好的润湿性,以便液滴在枝叶的表面上易于铺展,待水分蒸发后,枝叶的表面上即留有薄薄一层农药。若润湿性不好,枝叶表面上的农药会聚成滴状,风一吹就滚落下来,或水分蒸发后枝叶表面上留下若干断续的药剂斑点,影响杀虫效果。为解决这个问题,均在农药中加入少量润湿剂,以增强农药对树叶的润湿性。

其他如油漆中颜料的分散稳定性问题、机器用润滑油、彩色胶片中感光剂的涂布等都要用到与润湿作用有关的问题。

(二) 渗透的应用

渗透广泛应用于印染和纺织工业中。

染料溶液或染料分散液中须使用渗透剂,以使染料均匀地渗透到织物中。

纺织品在树脂整理液中处理时浸渍时间很短，很难被树脂液渗透，会造成整理渗透不匀和外部树脂偏多的现象，降低了整理效果。为改善此种情况，采用渗透剂 Triton X-100 最为合适，它是一种聚氧乙烯型非离子型的表面活性剂。

近年来，由于漂白工艺连续化，漂白速度加快，次氯酸漂白液不易均匀渗透被漂织物，达不到预期的漂白效果，因此，渗透剂的好坏直接影响织物的白度。漂白时多使用非离子型表面活性剂，因为它泡沫少，且不受大量盐的影响。

棉布的丝光过程要用 20%~30% 苛性钠溶液进行短时间浸渍，要求碱液对棉布迅速而均匀地渗透。目前常用 α -乙基己烯磺酸钠，并与助剂乙二醇单丁醚复合使用。

在纺织工业中，常用纱带沉降法测定渗透力。此法系用 5 g 未经煮练的纱带，系上砝码后，浸入表面活性剂溶液，记录纱带逐步被溶液润湿而沉降的时间，此时间可以表示渗透力的大小，沉降时间越短，渗透力越强。

三、分散和絮凝

固体粉末均匀地分散在某一种液体中的现象，称为分散。粉碎好的固体粉末混入液体后往往会聚结而下沉，而加入某些表面活性剂后便能使颗粒稳定地悬浮在溶液之中，这种作用称为表面活性剂的分散作用。例如，洗涤剂能使油污分散在水中；表面活性剂能使颜料分散在油中而成为油漆，使粘土分散在水中成为泥浆等。

另一方面，生产中经常需要使悬浮在液体中的颗粒相互凝聚，用表面活性剂也能达到这一目的，这就叫表面活性剂的絮凝作用。例如，可用絮凝作用来解决工业污水的净化问题。

表面活性剂产生分散作用的原因有以下几个方面。

(1) 降低表面张力 表面活性剂吸附于固-液界面上，降低了界面自由能，也就是减弱了自发凝聚的热力学过程([图 6-36(a)])。

(2) 位垒 低分子表面活性剂吸附在固-液界面上时形成一层结实的溶剂化膜，阻碍颗粒互相接近[图 6-36(b)]。对聚乙二醇醚类表面活性剂来说，吸附在固体表面上的聚氧乙烯长链延伸入水相，限

制颗粒运动的位能也阻挡了颗粒的聚结。由于热运动，分散的颗粒始终处于相互碰撞的状态，因此表面活性剂的表面薄膜必须具有足够的粘附性以免发生解吸作用，并且必须有足够的浓度以产生能量垒，防止由碰撞动能引起的颗粒聚结。

(3) 电垒 离子型表面活性剂吸附在固体颗粒表面上后，由于离子化的亲水基朝向水相[图 6-36(c)]，使所有的颗粒获得同性电荷，它们互相排斥，因此颗粒在水中保持悬浮状态。

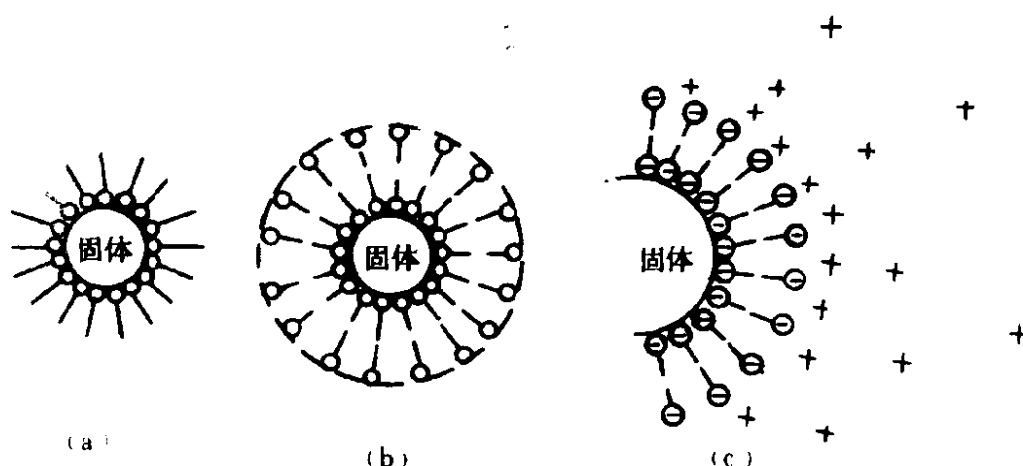


图 6-36 表面活性剂的分散作用

(a) 降低表面张力；(b) 形成溶剂化膜；(c) 电垒作用

具有单个直链亲油基和一个末端亲水基的表面活性剂，可使非极性物质颗粒(例如炭黑等)很容易在水中分散，此时，亲水基朝向水相。极性或离子型的颗粒较难分散，因为吸附后的亲油基朝向水相，颗粒是和表面活性剂分子的亲水基相互作用而导致吸附的，这样的吸附会使颗粒迅速地聚结。因此，用作极性或离子型固体分散剂的表面活性剂，其亲油基应由各种极性的芳香族环或醚链取代非极性的烷基链，极性基就可以在固体颗粒的极性场或离子场上发生作用，使朝着水相的亲水基的表面活性剂发生吸附。此外，表面活性剂的亲水基一般含有置于分子的几个不同方位上的两个或两个以上的极性基，而不是只含有单个离子或极性基，这样的复合基团除了能提高电垒或位垒的高度外，还可以在有的基团朝着固体颗粒的情况下，使有的基团朝着水相。

絮凝作用同分散作用相反。例如，粘土颗粒表面荷负电，故极性水分子能在粘土周围形成水化膜，若于其中加入阳离子型表面活性剂（如季铵盐类），则与粘土结合后能中和粘土表面上的负电荷，并使粘土表面具有亲油性，从而增大了与水的界面张力，故粘土颗粒易于絮凝。另外，还有一类高分子表面活性剂具有吸附基团（如聚丙烯酰胺类），它能与许多颗粒一起产生架桥吸附而使颗粒絮凝。

综上所述，一个表面活性剂是起分散作用还是絮凝作用，与固体表面性质、介质性质以及表面活性剂性质有关。例如上述季铵盐是粘土在水中的絮凝剂，但若加入季铵盐的量大到粘土离子交换容量的2倍以上时，则又可使粘土颗粒发生再分散。又如低分子量的聚丙烯酸可作粘土在水中的分散剂，而高分子量的聚丙烯酸则为粘土在水中的絮凝剂。

四、起泡和消泡

泡沫是气体分散在液体中所形成的体系。通常，气体在液体中能分散得很细，但由于表面能的原因，又由于气体的密度总是低于液体，因此进入液体的气体要自动地逸出，所以泡沫也是一个热力学不稳定体系。借助于表面活性剂（起泡剂）使之形成较稳定的泡沫，这种作用称为起泡。目前对于起泡的作用机理尚不能解释得很清楚，大体说来，有以下几个方面。

(1) 表面活性剂能降低气-液界面张力，使泡沫体系相对稳定。

(2) 在包围气体的液膜上形成双层吸附，亲水基在液膜内形成水化层，液相粘度增高，使液膜稳定(图 6-37)。

(3) 表面活性剂的亲油基相互吸引、拉紧，而使吸附层的强度提高。

(4) 离子型表面活性剂因电离而使泡沫荷电，它们之间的相互斥力阻碍了它们的接近和聚集。

这些因素对气泡起稳定作用，使气泡不易变薄而破裂。这些因素中，最重要的是由于表面活性剂的相互吸引，使双层吸附膜的强度和液膜中的液体粘度增大。

能稳定泡沫的物质叫起泡剂。起泡剂往往是表面活性剂(如十二

碳酸钠、十四烷基硫酸钠、十四烷基苯磺酸钠等),也可以是固体粉末和明胶等蛋白质,后者的表面活性不大,但能在气泡的界面上形成坚固的保护膜,使泡沫稳定。

在泡沫体系中除了有起泡剂外,还必须有一种稳泡剂,它使生成的泡沫更加稳定。稳泡剂不一定是表面活性剂,它们的作用主要是提高液体粘度,增强泡沫的厚度与强度。

泡沫钻井泥浆中所加的起泡剂为 $C_{12} \sim C_{14}$ 烷基苯磺酸钠或烷基硫酸盐,稳泡剂是 12~16 碳的脂肪醇以及聚丙烯酰胺等高聚物。在日用洗发香波中普遍加脂肪醇酰胺类稳泡剂。在实际工作中起泡剂常与稳泡剂复配使用。

在许多过程中,由于产生泡沫给工作增添了不少麻烦。在这种情况下,须加消泡剂。消泡剂实际上是一些表面张力低、溶解度较小的物质,如 $C_5 \sim C_6$ 的醇类或醚类、磷酸三丁酯、有机硅等。消泡剂的表面张力低于气泡液膜的表面张力,容易在气泡液膜表面顶走原来的起泡剂,而其本身由于链短又不能形成坚固的吸附膜,故产生裂口,泡内气体外泄,导致泡沫破裂,起到消泡作用。

五、去污作用

表面活性剂的去污作用是一个很复杂的过程,它与渗透、乳化、分散、增溶以及起泡等各种因素有关。就其中某一种作用而言,在去污过程中究竟起了何种程度的作用,目前还不十分清楚,因为这些作用的效果受污垢的组成、纤维的种类和污垢附着面的性状等的影响。以污垢为例,可分为油污、尘土或它们的混合污垢。不同的污垢,要求不同的洗涤剂。

一种优良的洗涤剂,需具备下列几种性质。

- (1) 好的润湿性能,要求洗涤剂能与被洗的固体表面密切接触;
- (2) 有良好的清除污垢能力;
- (3) 有使污垢分散或增溶的能力;
- (4) 能防止污垢再沉积于织物表面上或形成浮渣漂于液面上。

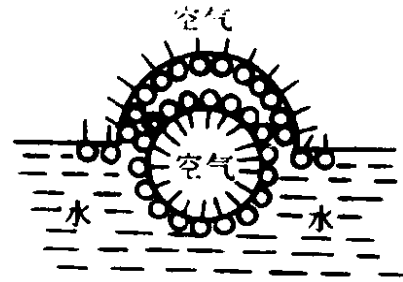


图 6-37 泡的液膜上
双层吸附

一种好的洗涤剂应能吸附在固(如织物) - 水界面和污垢 - 水界面上。表面活性剂一般都能吸附在水 - 气界面上, 使 σ 降低, 有利于形成泡沫, 但这并不表示它必然是一种好的洗涤剂。根据起泡的多少来判断洗涤剂的好坏实际上是人们的一种误解, 例如非离子型表面活性剂一般有很好的洗涤效果, 但并不是好的起泡剂。表面活性剂产生泡沫的多少不是唯一判断洗涤剂好坏的指标, 在工业上或用洗衣机洗涤时人们都欢喜用低泡洗涤剂。

图 6-38 为去污机理示意图, 它说明油质污垢是如何从固体表面上被洗涤剂清除的。图 6-38(a) 表明由于水的 σ 大, 而且润湿性差, 只靠水是不能去污的; 图 6-38(b) 说明加入洗涤剂后, 洗涤剂分子以亲油基朝向固体表面或污垢的方式吸附, 结果在机械力作用下污垢开始从固体表面脱落; 图 6-38(c) 是洗涤剂分子在干净固体表面和污垢粒子表面上形成吸附层或增溶, 使污垢脱离固体表面而悬浮在水相中, 很容易被水冲走, 达到洗涤目的。

单独使用洗涤剂中的有效成分(如 $C_{12} \sim C_{14}$ 烷基苯磺酸钠)其去污

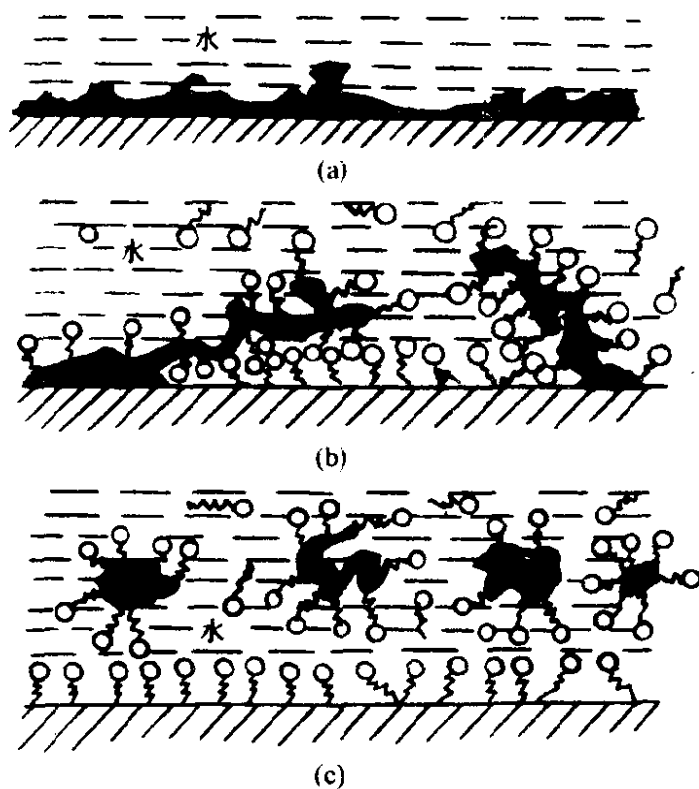


图 6-38 去污机理示意图

效果并不显著，只有添加某些助剂后才能进一步提高去污力。助剂有无机助剂和有机助剂两种。无机助剂有 Na_2CO_3 、三聚磷酸钠、焦磷酸钠、硅酸钠以及 Na_2SO_4 等；有机助剂有羧甲基纤维素或甲基纤维素，它们常称为污垢悬浮剂，对洗下的污垢起到分散作用。

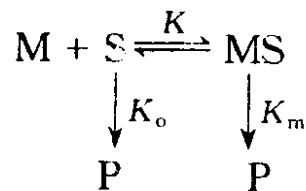
无机助剂能降低 CMC，可使表面活性剂在较低浓度下发挥去污效能。助剂在碱性条件下也能增进表面活性剂的去污效果。三聚磷酸钠等是最好的和应用最广的助剂，它与水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 形成不被织物吸附的可溶性螯合物，有助于避免形成浮渣和防止污垢再沉积。

目前我国洗涤剂品种繁多，洗涤的基本原理如上所述。选用时应结合实际情况多方面慎重考虑，方能获得良好的去污、洗涤效果。

六、胶束催化

溶液中出现胶束后，必然会影响在其中发生的化学反应。胶束结构与细胞膜结构在某些方面有相似之处，胶束催化与酶催化也有相似之处，故胶束催化反应可以用相似于酶催化的方法处理。

在胶束催化中，基质(反应物)与胶束之间的结合或基质进入胶束是重要的反应阶段，反应速度按 Michaelis - Menton 式



其中，M 为胶束；S 为基质(反应物)；MS 为胶束 - 基质缔合物；P 为反应产物； K_o 及 K_m 分别为在溶剂中及在胶束相中生成产物的速度常数；K 称为结合常数(即胶束催化反应的平衡常数)。基质在时间 t 的计算浓度为 $[\text{S}]_t$ ，则

$$\begin{aligned} [\text{S}]_t &= [\text{S}] + [\text{MS}] - \frac{d([\text{S}] + [\text{MS}])}{dt} = - \frac{d[\text{S}]_t}{dt} \\ &= \frac{d[\text{P}]}{dt} = K_o[\text{S}] + K_m[\text{MS}] \end{aligned} \quad (6-42)$$

观察到的产物生成的总速度常数为

$$K_P = \frac{-d[\text{S}]_t/dt}{[\text{S}]_t} = K_o F_o + K_m F_m \quad (6-43)$$

式中, F_0 与 F_m 分别为未缔合的与缔合的基质分数。

反应平衡常数 K 可用浓度表示, 也可用缔合的与未缔合的基质分数来表示

$$K = \frac{[\text{MS}]}{([\text{S}]_t - [\text{MS}])[\text{M}]} = \frac{F_m}{[\text{M}](1 - F_m)}$$

$$= \frac{F_m}{[\text{M}]F_0} \quad (6-44)$$

在临界胶束浓度 CMC 以上时, 若表面活性剂的单体浓度保持不变, 则胶束的浓度 $[\text{M}]$ 为

$$[\text{M}] = \frac{c_D - \text{CMC}}{N} \quad (6-45)$$

式中, c_D 为表面活性剂的总浓度; N 为聚集数。自式(6-43)与式(6-44), 可得

$$K_p = \frac{K_0 + K_m K [\text{M}]}{1 + K [\text{M}]} \quad (6-46)$$

合并式(6-45)与(6-46), 得

$$\frac{1}{K_0 - K_p} = \frac{1}{K_0 - K_m} + \left(\frac{1}{K_0 - K_m} \right) \frac{N}{K(c_D - \text{CMC})} \quad (6-47)$$

或

$$\frac{K_p - K_0}{K_m - K_p} = \frac{K(c_D - \text{CMC})}{N} \quad (6-48)$$

以 $1/(K_0 - K_p)$ 对 $1/K(c_D - \text{CMC})$ 作图, 可算出 K_m 与 K 值, K_p 及 K_0 皆可自动力学实验得到, 聚集数 N 则可自其他实验中求出。因此, 从图中的截距 $1/(K_0 - K_m)$ 算出 K_m , 再从斜率 $N/(K_0 - K_m)$ 算出 K_0 。

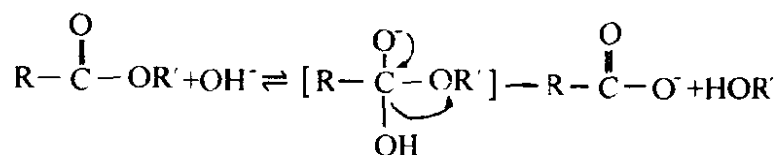
现举数例说明之。

(一) 酯的水解反应

在胶束溶液中, 有机反应速度的增加或降低取决于基质在胶束相及溶液内部的不同反应速度, 以及基质在此二相中的分布。对反应起重要作用的分子间力是氢键、静电相互作用、电荷移动相互作用以及亲油键等, 而胶束的亲油键和静电相互作用特别重要。由于这些相互

作用致使基质浓集，引起碰撞频率增加，迁移状态稳定化，加速反应。并可预期：阳离子表面活性剂胶束将增加亲核阴离子与未带电基质的反应速度；阴离子胶束则降低此种反应速度；而非离子及两性离子胶束对反应速度无作用或效应不显著。

例如，酯的水解反应



有机酯可能被增溶于胶束之中，而酯基则处于胶束-溶液界面区域，水解的中间物带负电荷(由于 OH^- 的加入)，邻近的阳离子胶束的正电荷将使其稳定，易于形成；若为阴离子胶束，其负电荷将使其不稳定，就不易于生成。这就是阳离子表面活性剂加速酯水解、阴离子表面活性剂抑制酯水解反应的原因，图 6-39 足以说明此问题。相反，对于酯的酸性水解反应，阴离子表面活性剂有促进作用，而阳离子表面活性剂起抑制作用。

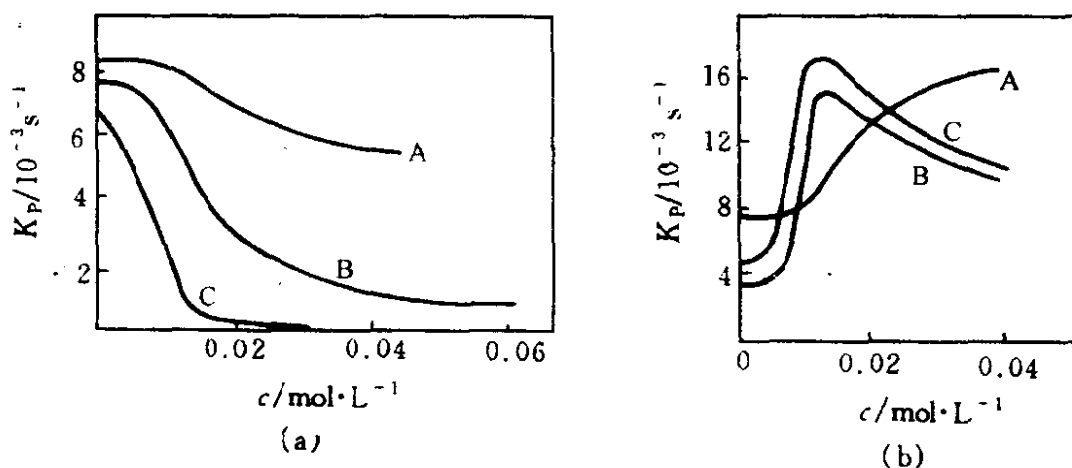


图 6-39 酯水解反应速度与表面活性剂浓度的关系(50 °C)

(a) pH=9.59, 离子强度 $\mu=0.1$, (阴离子)月桂酸钠胶束;

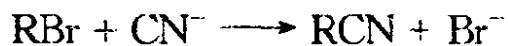
(b) pH=10.49, 离子强度 $\mu=0.2$, (阳离子)CTAB 胶束;

A—对硝基苯乙酸酯; B—对硝基苯十二烷二酸单酯;

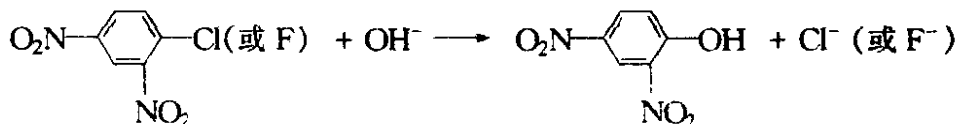
C—对硝基苯辛酸酯

(二) 有机取代反应

卤代烷与 CN^- (或 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) 反应



或芳香性亲核取代反应



溴化十六烷基三甲基铵 (CTAB) 对这些反应有促进作用, 十二烷基硫酸钠 (SDS) 起抑制作用。

(三) 各种离子反应和自由基反应

在 6-硝基苯并异噻唑-3-羧酸酯脱羧基反应中, CTAB 使反应速度常数增大约 95 倍, 而 SDS 却无甚影响。

胶束加速反应速度很少有超过 100 倍的, 这是由于单个表面活性剂分子与胶束之间呈动平衡状态, 在毫秒级时间内反复进行生成与分解。此外, 表面活性剂分子的亲油性烃链的运动性甚强, 在胶束的内部可以存在不同形式的水合状态。因此, 为了提高胶束催化的效果, 在利用具有各种官能团的功能性胶束和多电荷表面活性剂胶束的同时, 还须深入研究保持胶束骨架、基质的反应点以及分离基质的结合点等问题。

第七章 乳 状 液

第一节 概 述

乳状液(emulsion)是一种多相分散体系,它是一种液体以极小的液滴形式分散在另一种与其不相混溶的液体中所构成的,其分散度比典型的憎液溶胶低得多,分散相粒子直径一般在 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 之间,有的属于粗分散体系,甚至用肉眼即可观察到其中的分散相粒子。它们是热力学不稳定的多相分散体系,有一定的动力稳定性,在界面电性质和聚结不稳定性等方面与胶体分散体系极为相似,故将它纳入胶体与界面化学研究领域。乳状液同样存在巨大的相间界面,所以界面现象对它们的形成和应用起着重要的作用。

乳状液在工业生产和日常生活中有广泛的用途。油田钻井用的油基泥浆是一种用有机粘土、水和原油构成的乳状液。许多农药,为节省药量、提高药效,常将其制成浓乳状液或乳油,使用时掺水稀释成乳状液。雪花膏以及面霜等也是浓乳状液。油脂在人体内的输送和消化也与形成乳状液有关。

凡由水和“油”(广义的油)混合生成乳状液的过程,称为乳化(emulsification)。但有时也需要破乳(demulsion),即将乳状液破坏,使油水分离。如牛奶脱脂制牛油、原油输送和加工前除去原油中乳化的水、在某些药物的提取过程中要设法防止因乳化所造成的分离效率降低等均需破乳。

在乳状液中,一切不溶于水的有机液体(如苯、四氯化碳、原油等)统称为“油”。乳状液可分为两大类:

(1) 油/水型(O/W) 即水包油型。分散相也叫内相(inner phase)为油;分散介质也叫外相(outer phase)为水。

(2) 水/油型(W/O) 即油包水型。内相为水,外相为油。

其他的如多重乳状液(即 W/O/W 或 O/W/O 等)有其特殊用途,但不多见。

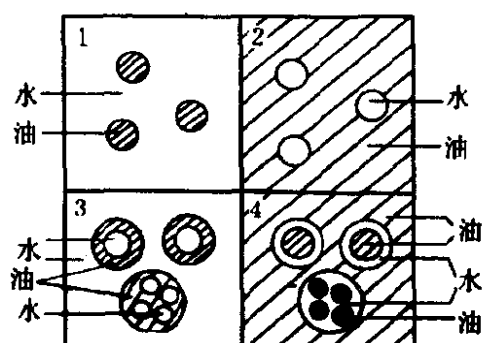


图 7—1 乳状液类型示意图

1—油/水型；2—水/油型；

3—水/油/水型；4—油/水/油型

以上几种乳状液,可用图 7-1 说明。

当液体分散成许多小液滴后,体系内两液相间的界面积增大,界面自由能增高,体系成为热力学不稳定的,有自发地趋于自由能降低的倾向,即小液滴互碰后聚结成大液滴,直至变为两层液体。为得到稳定的乳状液,必须设法降低分散体系的界面自由能,不让液滴互碰后聚结。为此,主要的是要加入一些表面活性剂,通常也称为乳化剂。此外,某些固体粉末和天然物质也可使乳状液稳定,起到乳化剂的作用。

第二节 乳状液的制备和物理性质

在工业生产和科学研究中,必须用一定的方式来制备乳状液,因为不同的混合方式或分散手段常直接影响乳状液的稳定性甚至类型。

一、混合方式

1. 机械搅拌

用较高速度(4000~8000r/min)螺旋桨搅拌器制备乳状液是实验室和工业生产中经常使用的一种方式。胶片生产中油性成色剂的分散采用的就是这种方式。此法的优点是设备简单、操作方便,缺点是分散度低、不均匀,且易混入空气。

2. 胶体磨

将待分散的体系由进料斗加入到胶体磨中,在磨盘间切力的作用下使待分散物料分散为极细的液滴,乳状液由出料口放出。上下磨盘间的隙缝可以调节,国内的胶体磨可以制取 $10\mu\text{m}$ 左右的液滴。

3. 超声波乳化器

用超声波乳化器制备乳状液是实验室中常用的乳化方式,它是靠

压电晶体或磁致伸缩方法产生的超声波破碎待分散的液体。大规模制备乳状液的方法则是用哨子形喷头，将待分散液体从小孔中喷出，射在一极薄的刀刃上，刀刃发生共振，其振幅和频率由刀的大小、厚薄以及其他物理因素来控制。

4. 均化器(homogenizer)

均化器实际是机械加超声波的复合装置。将待分散的液体加压，从一可调节的狭缝中喷出，在喷出过程中超声波也在起作用。均化器设备简单，操作方便，其核心是一台泵，可加压到 60MPa，一般在 20~40MPa 下操作。均化器的优点是分散度高，均匀，空气不易混入。国产均化器已在轻工、农药等行业中普遍使用。目前上海威宇机械电子有限公司生产的高剪切混合乳化机，集乳化、均化、粉碎于一体，可使液滴的细度高达 $0.5\mu\text{m}$ 左右，所制备的乳液长达 2 年不分层。

二、乳化剂的加入方式

1. 转相乳化法

将乳化剂先溶于油中，在剧烈搅拌下慢慢加水，加入的水开始以细小的液滴分散在油中，是 W/O 型乳状液。再继续加水，随着水量增多，乳状液变稠，最后转相变成 O/W 型乳状液。也可将乳化剂直接溶于水中，在剧烈搅拌下将油加入，可得 O/W 型乳状液。如欲制取 W/O 型乳状液，则可继续加油，直至发生变型。用这种方法制得的乳状液液滴大小不匀，且偏大，但方法简单。若用胶体磨或均化器处理一次，可得均匀而又较稳定的乳状液。

2. 瞬间成皂法

将脂肪酸加入油相，碱加入水相，两相混合，在界面上即可瞬间生成作为乳化剂的脂肪酸盐。用这种方法只需要稍微搅拌(甚至不搅拌)即可制得液滴小而稳定的乳状液。但此法只限于用皂作乳化剂的体系。

3. 自然乳化法

将乳化剂加入油中，制成乳油溶液，使用时，把乳油直接倒入水中并稍加搅拌，就形成 O/W 型乳状液。一些易水解的农药都用此法

制得 O/W 型乳状液而用于大田喷洒。医药上常用的消毒剂“煤酚皂”（亦称来沙尔，是含肥皂的甲酚溶液）即用此法制成。

4. 界面复合物生成法

在油相中溶入一种乳化剂，在水相中溶入另一种乳化剂。当水和油相混并剧烈搅拌时，两种乳化剂在界面上形成稳定的复合物，此法所得乳状液虽然十分稳定但使用上有一定局限性。

5. 轮流加液法

将水和油轮流加入乳化剂中，每次少量加入，形成 O/W 型或 W/O 型乳状液。这是食品工业中常用的方法。

三、影响分散度的因素

1. 分散方法

用不同的分散方法所制得的乳状液，其液滴大小不同(表 7-1)。

表 7-1 分散方法与液滴大小

分散方法	液滴大小/ μm		
	1%乳化剂	5%乳化剂	10%乳化剂
螺旋桨	不乳化	3~8	2~5
胶体磨	6~9	4~7	3~5
均化器	1~3	1~3	1~3

2. 分散时间

对同一体系和分散方法，随着分散时间的延长液滴变小，但小到一定程度后即不再随时间的延长而变化了(图 7-2)。这在生产中很有意义，我们可以在最短的时间内取得最佳效果，提高经济效益。

3. 乳化剂浓度

用不同浓度的油酸钠制取甲苯/水乳状液时，甲苯液滴的大小与油酸钠的浓度有图 7-3 所示的关系。图 7-3 表明在一定范围内增加乳化剂的浓度对分散有利，过此浓度并无益处。

除了上述制备乳状液的一般方法外，工业上还采用高速混合器，可以在有乳化剂情况下迅速获得稳定的乳状液，但其机理还不很清楚。实验室还常用手摇的方式制备乳状液，所得乳状液是多分散性

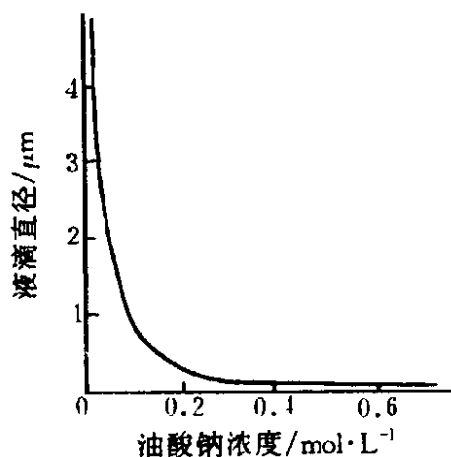
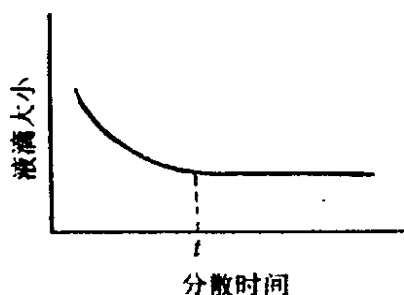


图 7-2 分散时间对液滴大小的影响 图 7-3 液滴大小与乳化剂浓度的关系

的，即液滴大小很不均匀且较粗大，常在 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 范围内。有趣的是，在制备乳状液过程中，间歇振荡的效果远比连续振荡的好。图 7-4 表明两次振荡之间相隔时间以 10s 为宜，振荡过于激烈或振荡时间过长，效果未必好。此种结果可能是因为乳化剂吸附到新形成的液滴界面上需要时间。若体系在液滴稳定前受到扰动，将会使液滴相互碰撞而合并的机会增多。

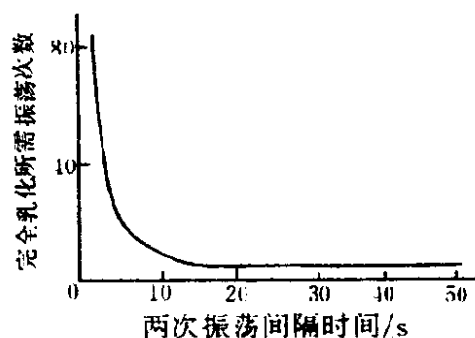


图 7-4 间断振荡的效率

另一方面，振荡时分散相和分散介质同时被分散，因此采用间歇振荡在间歇时分散介质有时间连接起来，变成连续相，故而比连续振荡效果好。

在乳状液的制备中，乳化剂的用量常在 1% 以下，油与水的比例可以任意配合。在许多情况下，分散相液体的体积可以达到 90% 甚至 99% 以上而仍然具有良好的稳定性，此时被分散的液滴必然变形，它们已经不是圆球而是被分散介质挤成极薄的薄膜。

四、乳状液的物理性质

乳状液的某些物理性质是判别乳状液类型、测定液滴大小、研究其稳定性的重要依据。

1. 液滴的大小和外观

由于制备方法不同，乳状液中液滴的大小也不尽相同。不同大小的液滴对于入射光的吸收、散射也不同，从而表现出不同的外观(表7-2)。由表7-2所列外观大致可判断乳状液中液滴的大小范围。

表 7-2 液滴的大小和外观

液滴大小/ μm	外 观
$\gg 1$	可以分辨出两相
> 1	乳白色
$0.1 \sim 1$	蓝白色
$0.05 \sim 0.1$	灰色半透明
< 0.05	透 明

2. 光学性质

一般来说，乳状液中分散相和分散介质的折光指数是不同的，当光线射到液滴上时，有可能发生反射、折射或散射等现象，也可能有光的吸收，这取决于分散相液滴的大小。当液滴直径远大

于入射光波长时，发生光的反射；若液滴透明，可能发生折射；当液滴直径远小于入射光波长时，光线完全透过，此时乳状液外观是透明的；若液滴直径略小于入射光波长(即与波长是同一数量级)，发生光的散射。可见光波长在 $0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$ ，而一般乳状液液滴直径在 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ ，故光的反射现象比较显著。液滴较小时，也出现光散射，外观呈半透明蓝灰色，而面对入射光的方向观察时呈淡红色。

乳状液一般是不透明的，呈乳白色。但若分散相与分散介质的折光指数相同，也可得透明的乳状液。

3. 粘度

从乳状液的组成可知，外相粘度、内相粘度、内相的体积浓度、乳化剂的性质、液滴的大小等都能影响乳状液的粘度。在这些因素中，外相的粘度起主导作用，特别是当内相浓度不很大时。

研究证明，O/W型乳状液的粘度 η 和外相粘度 η_0 以及内相体积分数 ϕ 间有如下的关系

$$\eta = \eta_0 \left[\frac{1}{1 - (h\phi)^{1/3}} \right] \quad (7-1)$$

式中 h 为校正系数，称为体积因子，大约在 1.3 左右。 h 一般随内相含量的增加而降低。式(7-1)说明 η 与 η_0 成正比，并且 η 随 ϕ 变化剧烈。例如当 $\phi = 0.1$ 时， $\eta/\eta_0 = 2 (h = 1.3)$ ； $\phi = 0.5$ 时， $\eta/\eta_0 = 7.2$ ； $\phi =$

0.75 时, $\eta/\eta_0 = 120$ 。

乳化剂往往会大大增加乳状液的粘度, 这主要是因为乳化剂可能进入油相形成凝胶, 或是水相中的乳化剂胶束增溶了油等。

4. 电导

乳状液的导电性能决定于外相, 故 O/W 型乳状液的电导率远大于 W/O 型乳状液的, 这可以作为鉴别乳状液类型及型变的依据。利用电导率可以测定含水量较低原油中的水量。

第三节 乳状液类型的鉴别^①

一、稀释法

将数滴乳状液滴入蒸馏水中, 若在水中立即散开则为 O/W 型乳状液, 否则为 W/O 型乳状液。

二、染色法

往乳状液中加入数滴水溶性染料(如亚甲蓝溶液), 若被染成均匀的蓝色, 则为 O/W 型乳状液, 如内相被染成蓝色(这可在显微镜下观察)则为 W/O 型乳状液。

三、导电法

O/W 型乳状液的导电性好, W/O 型乳状液差。但使用离子型乳化剂时, 即使是 W/O 型乳状液, 或水相体积分数很大的 W/O 型乳状液, 其导电性也颇为可观。

第四节 影响乳状液稳定性的因素

一、乳状液是热力学不稳定体系

乳状液是高度分散的体系, 为使分散相分散, 就要对它做功, 所做功即以表面能形式贮存在油-水界面上, 使体系的总能量增加。例如将 10 cm^3 正辛烷在水中分散成半径为 $0.1 \mu\text{m}$ 的小液滴, 其总表面积为 300 m^2 , 正辛烷-水的界面张力为 $50.8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, 故体系的表面

^① 关于乳状液的类型与稳定性问题可参阅: 戴乐蓉. 安徽大学学报(胶体与界面化学专辑), 1987(1)

能为 15.24 J。显然，表面自由能增加的过程不是自发的，而其逆过程(即液滴自动合并以减小表面积的过程)是自发的，故从热力学观点看，乳状液是不稳定的体系。

在分散度不变的前题下，为使乳化液的不稳定程度有所减少，必须降低油-水界面张力，加入表面活性剂可以达此目的。

例如，煤油-水的界面张力为 $40 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，加入适当表面活性剂后界面张力可降至 $1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 以下，也就是说该体系易于将油分散，油滴重新聚结困难，体系相对地也就稳定了些。

二、油-水间界面的形成

在油-水体系中加入表面活性剂后，它们在降低界面张力的同时必然在界面上吸附并形成界面膜，此膜有一定的强度，对分散相液滴起保护作用，使其在相互碰撞后不易合并。

当表面活性剂浓度较低时，界面上吸附的分子较少，膜的强度也差，乳状液的稳定性也差。表面活性剂浓度增高时，膜的强度较好，乳状液的稳定性也较好。显然，要达到最佳乳化效果，所需加入的表面活性剂的量是一定的，不同乳化剂的加入量不同，这与所形成膜的强度有关。吸附分子间相互作用越强，一般所形成界面膜的强度越大。

人们发现，混合乳化剂形成的复合膜具有相当高的强度，不易破裂，所形成的乳状液很稳定。例如，将含有胆甾醇的液体石蜡分散在十六烷基硫酸钠水溶液中，可得到很稳定的 O/W 型乳状液，而只用胆甾醇或只用十六烷基硫酸钠则只生成不稳定的 O/W 型乳状液。又如，在甲苯- $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 十二烷基硫酸钠溶液中加入十六醇，界面张力可降低至接近零的程度，这有利于乳化。界面张力降低导致界面吸附量增加，再加上乳化剂分子与极性有机分子之间的相互作用，使界面膜中分子的排列更紧密，膜强度因此增加。对于离子型表面活性剂，界面吸附量的增加还使界面上的电荷增加，促使液滴间的排斥力增大。凡此种因素都使乳状液的稳定性增加。

复合膜理论表明，只有界面膜中的乳化剂分子紧密地排列形成凝聚膜，方能保证乳状液稳定。一般凡能在空气-水界面上形成稳定复

合膜的，也能增强乳状液的稳定性，例如十六烷基硫酸钠与胆甾醇就是这样[图 7-5(a)]。而十六烷基硫酸钠与油醇因油醇空间构型关系不能形成紧密的复合膜，得到的乳状液很不稳定[图 7-5(b)]。

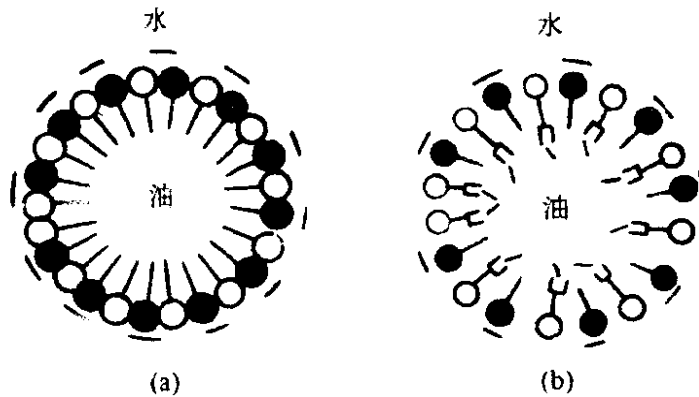


图7-5 油-水界面上的复合膜

(a) 密堆积复合膜(●—十六烷基硫酸钠, ○—胆甾醇);

(b) 不成密堆积复合膜(●—十六烷基硫酸钠, ○—油醇)

三、界面电荷

大部分稳定的乳状液液滴都带有电荷。这些电荷的来源与通常的溶胶一样，是由于电离、吸附或液滴与介质间磨擦而产生的。对乳状液来说，电离与吸附带电同时发生。例如阴离子表面活性剂在界面上吸附时，伸入水中的极性基团因电离而使液滴带负电，而阳离子表面活性剂使液滴带正电荷，此时吸附和电离是不可分的。以上皆指 O/W 型乳状液。W/O 型乳状液或由非离子型乳化剂所稳定的乳状液，其电荷主要是由于吸附极性物质和带电离子产生的，也可能是两相接触摩擦产生的。按经验，介电常数较高的物质带正电，而水的介电常数通常均高于“油”，因此 O/W 型乳化液中油滴常带负电；反之，在 W/O 型乳状液中水滴常带正电。

因乳状液中液滴带电，故液滴接近时能相互排斥，从而防止它们合并，提高了乳状液的稳定性。关于乳状液的带电性质，亦可用扩散双电层理论解释。和溶胶一样，其 ζ 电位也可通过电泳实验计算出来。

四、乳状液的粘度

增加乳状液的外相粘度，可减少液滴的扩散系数，并导致碰撞频率与聚结速率降低，有利于乳状液稳定。另一方面，当分散相的粒子数增加时，外相粘度亦增加，因而浓乳状液较稀乳状液稳定。

工业上，为提高乳状液的粘度，常加入某些特殊组分，如天然或合成的增稠剂。乳白鱼肝油(O/W型乳状液)中用的阿拉伯胶和黄蓍胶既是乳化剂也是良好的增稠剂。

五、液滴大小及其分布

乳状液液滴大小及其分布对乳状液的稳定性有很大影响，液滴尺寸范围越窄越稳定。当平均粒子直径相同时，单分散的乳状液比多分散的稳定。

六、粉末乳化剂的稳定作用

许多固体粉末(如 CaCO_3 、 BaSO_4 、粘土、炭黑、某些金属的碱式硫酸盐，甚至淀粉等)也是良好的乳化剂。粉末乳化剂和通常的表面活性剂一样，只有当它们处在内外两相界面上时才能起到乳化剂的作用。

固体粉末处在油相、水相还是两相界面上，取决于粉末的亲水亲油性。若粉末完全被水润湿，就会进入水相；粉末完全被油润湿，就会进入油相；只有当粉末既能被水同时又能被油润湿时，才会停留在油-水界面上。目前普遍用接触角 θ 来衡量粉末的亲水亲油性。

若粉末处在油-水界面上(图 7-6)，这时有固-油、固-水和油-水 3 个界面，也存在 $\sigma_{\text{固-油}}$ 、 $\sigma_{\text{固-水}}$ 和 $\sigma_{\text{油-水}}$ 三个界面张力。当这 3 个界面张力在固、油、水三相接触处(图 7-6 上 A 点)达到平衡时，应服从如下关系

$$\sigma_{\text{固-油}} - \sigma_{\text{固-水}} = \sigma_{\text{油-水}} \cos\theta \quad (7-2)$$

式中 θ 为在水相方面的接触角。

显然，当 $\theta > 90^\circ$ 时， $\cos\theta < 0$ ，则 $\sigma_{\text{固-水}} > \sigma_{\text{固-油}}$ ，粉末大部分在油相中，即它的亲油性强，应得 W/O 型乳状液[图 7-6(a)]。

当 $\theta < 90^\circ$ 时， $\cos\theta > 0$ ，则 $\sigma_{\text{固-水}} < \sigma_{\text{固-油}}$ ，粉末大部分在水相中，即它的亲水性强，应得 O/W 型乳状液[图 7-6(c)]。

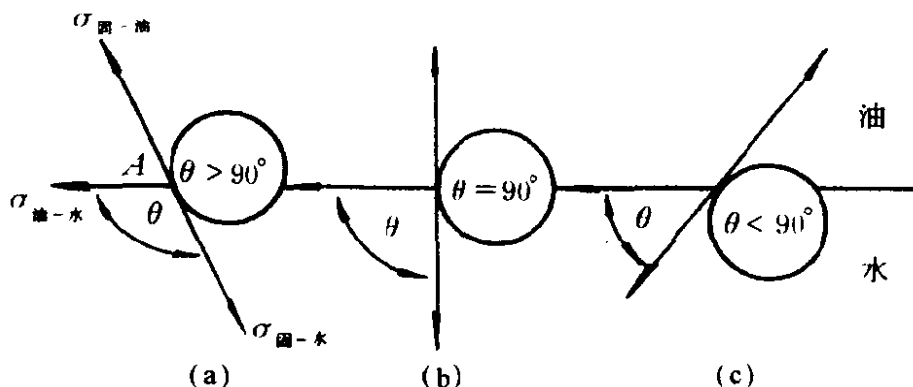


图 7-6 3种润湿情况示意图

(a)形成 W/O 型乳状液；(b)形成 O/W 型或 W/O 型乳状液；(c)形成 O/W 型乳状液

当 $\theta = 90^\circ$ 时， $\cos\theta = 0$ ，则 $\sigma_{\text{固-水}} = \sigma_{\text{固-油}}$ ，固体粉末在油相和水相中各占一半[图 7-6(b)]，即既可是 O/W 型乳状液也可以是 W/O 型乳状液，实际上得不到稳定的乳状液。



图 7-7 固体粉末的乳化作用

(a) O/W 型乳状液； (b) W/O 型乳状液

据上述原则，在油-水体系中加入易为水所润湿的粉末(如 SiO_2 、氢氧化铁以及铜、锌、铝等的碱式硫酸盐)易形成 O/W 型乳状液，而炭黑、煤烟、松香等易被油润湿的粉末易形成 W/O 型乳状液。用粉末乳化的乳状液之所以能够稳定，主要是由于粉末集结在油-水界面上形成坚固的界面膜(图 7-7)，它保护了分散相液滴，使乳状滴得以稳定。

第五节 乳化剂的选择

一、乳化剂的分类

乳化剂是乳状液赖以稳定的关键。乳化剂的品种繁多，大致可分为4类。

1. 合成表面活性剂

这类目前用得最多，它又可分成阴离子型、阳离子型和非离子型三大类。阴离子型应用普遍，非离子型的近年发展很快，因其有不怕硬水、不受介质 pH 限制等优点。

2. 高聚物乳化剂

天然的动植物胶、合成的聚乙烯醇等可看作高聚物乳化剂。这些化合物的分子量大，在界面上不能整齐排列，虽然降低界面张力不多，但它们能被吸附在油-水界面上，既可以改进界面膜的机械性质，又能增加分散相和分散介质的亲和力，因而提高了乳状液的稳定性。

常用的高聚物乳化剂有聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠盐以及聚醚型非离子表面活性物质等。其中有些分子量很大，能提高 O/W 型乳状液水相的粘度，增加乳状液的稳定性。

3. 天然产物

磷脂类(如卵磷脂)、植物胶(如阿拉伯胶)、动物胶(如明胶)、纤维素、木质素、海藻胶类(如藻朊酸钠)等可作 O/W 型乳状液的乳化剂。羊毛脂和固醇类(如胆固醇)等可作 W/O 型乳状液的乳化剂。天然乳化剂的乳化性能较差，使用时常需与其他乳化剂配合。天然乳化剂的价格较高，且有易于水解、对 pH 敏感等缺点。但是，人造食品乳状液和药物乳剂等还缺不了它们，因它们无毒甚至有益，这是合成乳化剂难以比拟的。

4. 固体粉末

一般情况下，用固体粉末稳定的乳状液液滴较粗，但可以相当稳定。常用的有粘土(主要是蒙脱土)、二氧化硅、金属氢氧化物、炭黑、石墨、碳酸钙等。

二、乳化剂的 HLB 值及其应用

一个具体的油-水体系究竟选用哪种乳化剂才可以得到性能最优的乳状液，这是制备乳状液的关键。最可靠的方法是通过实验筛选，但太费时费事，*HLB* 值却可有助于筛选工作。

乳化剂的 *HLB* 值是乳化剂分子亲油亲水性的一种相对强度的数值量度。*HLB* 值低，表示分子的亲油性强，是形成 W/O 型乳状液的乳化剂；*HLB* 值越大，则亲水性越强，是越易形成 O/W 型乳状液的乳化剂。自表 7-3 可知，作为 O/W 型乳状液的乳化剂其 *HLB* 值常在 8~18 之间；作为 W/O 型乳状液的乳化剂其 *HLB* 值常在 3~6 之间。表 7-3 是通过实验确定的一些体系为制取乳状液所需乳化剂的 *HLB* 值。一些常见表面活性剂(含商品乳化剂)的 *HLB* 值已于第六章列表介绍。

表 7-3 乳化各种油所需乳化剂的 *HLB* 值

油 相	<i>HLB</i> 值		油 相	<i>HLB</i> 值	
	O/W	W/O		O/W	W/O
石 蜡	10	4	苯	15	—
蜂 蜡	9	5	甲 苯	11~12	—
石 蜡 油	7~8	4	油 酸	17	—
芳烃矿物油	12	4	DDT	11~13	—
烷烃矿物油	10	4	DDV	14~15	—
煤 油	14	—	十二醇	14	—
棉 籽 油	7.5	—	硬 脂 酸	17	—
蓖 麻 油	14	—	四氯化碳	16	—

选择乳化剂时，除了要考虑 *HLB* 值外，还应考虑以下几个因素。

(1) 乳化剂与分散相的亲水性 据相似相溶原理，欲使油分散，要求乳化剂的憎水基团的结构和油的结构越相似越好。因为这样的乳化剂和分散相的亲合力强，分散效果好，乳化剂的用量也少。

(2) 乳化剂的配伍作用 在某些特殊情况下必须使用某种乳化剂，如果该乳化剂的 *HLB* 值与分散相所要求的 *HLB* 值差别很大，可以预料乳化效果一定不佳。这时可加入另一种乳化剂与其配伍使用，此种乳化剂应不影响体系的特殊要求，并且混合乳化剂的 *HLB*

值应接近分散相所要求的 HLB 值。人们经常将 HLB 值小的乳化剂与 HLB 值大的混合使用，可以取得较满意的结果。

(3) 乳化剂体系的特殊要求 食品乳化剂应无毒、无特殊气味。例如蛋黄酱可用卵磷脂作乳化剂。为防止冰淇淋以及加有油脂的巧克力等的油脂分离，可使用硬脂酸单甘油酯作乳化剂。雪花膏等则用司潘-吐温混合乳化剂。药用乳化剂要考虑其药理性能。农药乳化剂则要求对农作物和人畜无害。

(4) 乳化剂的制造工艺 乳化剂的制造工艺不宜过分复杂，否则成本高；原料来源应丰富；使用要方便。

三、转相温度(PIT)

前章中曾介绍过转相温度概念，这里对这个问题在较复杂情况下的具体应用作进一步讨论。

前已述及，转相温度是另一种表示乳化剂亲水亲油性质的量度。虽然 HLB 值有很大的实用价值，但其最大的问题是没有考虑其他因素对该数值的影响，尤其是温度的影响，这在近年来用量很大的非离子型乳化剂上表现尤为突出。低温时它们是亲水的，形成 O/W 型乳状液；高温时是亲油的，形成 W/O 型乳状液，可见，它们的亲水亲油性质随温度而变。在转相温度(PIT)下，乳化剂的亲水亲油性质恰好平衡，故 Shinoda 称其为亲水亲油平衡温度，写作 HLB 温度或 T_{HLB} 。

研究表明，表面活性剂的亲水链越长， PIT 越高。对于给定的体系，例如由 $C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-(OC_2H_4)_nOH$ 、 $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_nOH$ 及 $C_8H_{17}(O-C_2H_4)_nOH$ 等构成的体系，其 T_{HLB} 与 HLB 值(以 N_{HLB} 表示)间存在线性关系

$$T_{HLB} = K_{油}(N_{HLB} - N_{油}) \quad (7-3)$$

式中 $K_{油}$ 和 $N_{油}$ 为常数，不同的“油”类数值相异。 T_{HLB} 随 HLB 值增加而提高。乳化剂分子中聚氧乙烯链越长，则分子的亲水性越高，需要较高的温度方能降低分子的水化度，故 T_{HLB} 就高些。 T_{HLB} 与油相的性质也有关，它随油相的极性降低而增高。

T_{HLB} 可以帮助我们选择合适的非离子型表面活性剂作乳化剂。对于 O/W 型乳状液，合适的乳化剂的 T_{HLB} 应该比乳状液保存温度高

20~60℃。对于 W/O 型乳状液，则应选用 T_{HLB} 低于乳状液保存温度 10~40℃ 的乳化剂。

由一种非离子型乳化剂、两种油以及水组成的四元体系乳状液的 T_{HLB} 为

$$T_{HLB}^{(A+B)} = T_{HLB}^A \phi^A + T_{HLB}^B \phi^B \quad (7-4)$$

式中， T_{HLB}^A 和 T_{HLB}^B 分别为只有 A 油和只有 B 油时的 T_{HLB} ； ϕ^A 和 ϕ^B 分别为混合油相中的体积分数。

对于由两种非离子型乳化剂、油及水组成的四元体系，如以 $T_{HLB}^{(1)}$ 和 $T_{HLB}^{(2)}$ 分别表示乳化剂(1)和(2)的 PIT，由于两种乳化剂配比不同，在 $T_{HLB}^{(1)}$ 和 $T_{HLB}^{(2)}$ 中间的每一个温度都相应于某一确定的配比，即

$$T_{HLB}^{(1)+(2)} = T_{HLB}^{(1)} W^{(1)} + T_{HLB}^{(2)} W^{(2)} \quad (7-5)$$

式中 $W^{(1)}$ 和 $W^{(2)}$ 分别是乳化剂(1)和(2)在总的表面活性剂中的质量分数。

据研究，在具体油中，由 T_{HLB} 法和 Griffin 法计算所得的同一乳化剂的 HLB 值相近；由 T_{HLB} 法和 Griffin 法计算的各类油相所需 HLB 值也很近似。

PIT 法只适合于非离子型乳化剂。

第六节 乳状液的变型和破乳

一、乳状液的变型

变型也叫反相，是指 O/W 型(W/O 型)乳状液变成 W/O 型(O/W 型)的现象。变型需在某些因素作用下才能发生。在显微镜下观察变型过程，大体如图 7-8 所示。由图 7-8 可见，处于变型过程中的 (b) 和 (c) 是一种过滤状态，它表示一种乳状液类型的结束及另一种类型的开始。在变型过程中，很难区别分散相和分散介质。

变型过程究竟是怎样进行的？Schulman(1940)曾研究过荷负电的 O/W 型乳状液，在其中加入多价阳离子用以中和液滴上的电荷，这时液滴聚结，水相被包在油滴中，油相逐渐成为连续相，最后变成 W/O 型乳状液。此变型过程的机理可用图 7-9 示意。

二、影响乳状液变型的因素

(1) 乳化剂类型

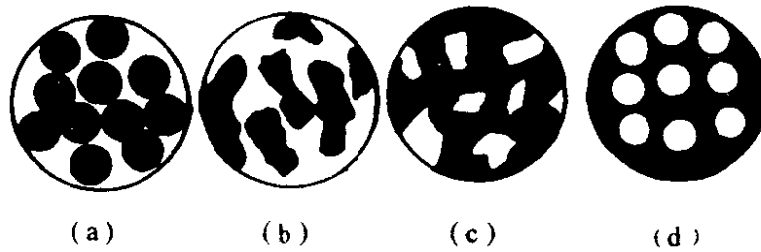


图 7-8 乳状液变型示意图

(a) O/W 型乳状液； (b), (c) 变型过程； (d) W/O 型乳状液

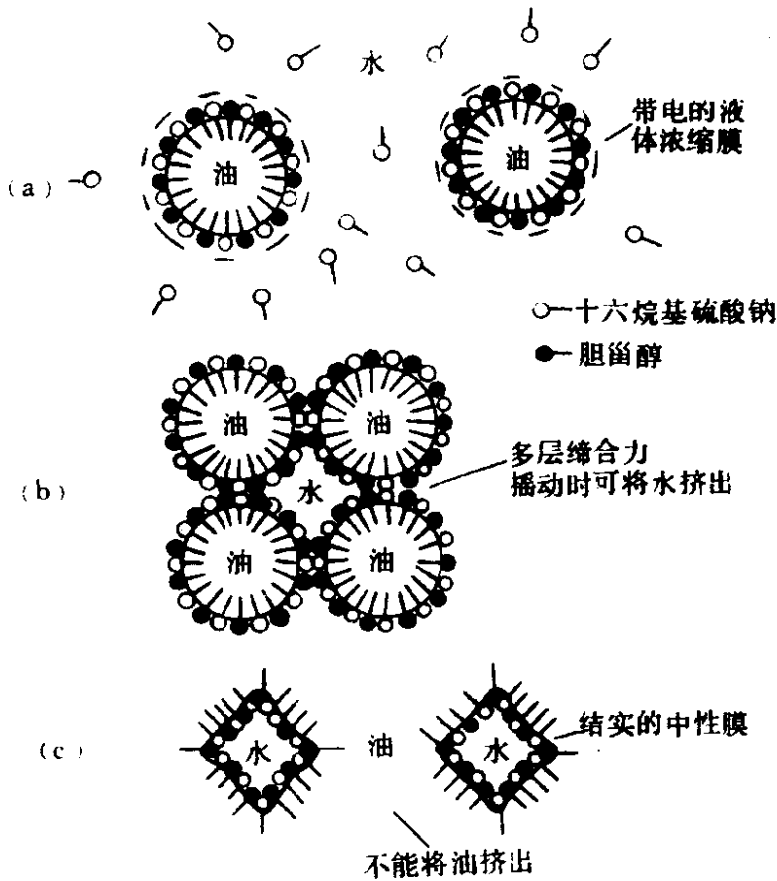


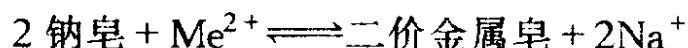
图 7-9 O/W 型乳状液变型机理示意图

(a) 乳状液为胆甾醇和十六烷基硫酸钠所成的混合膜所稳定，表面的负电荷使乳状液更加稳定；(b) 表面电荷被高价离子中和，界面膜的重新排列导致形成不规整的水滴；

(c) 油滴聚结成连续相，完成变型过程

在钠皂稳定的 O/W 型乳状液中加入钙、镁或钡等二价正离子

Me^{2+} ，便能使乳状液变型成 W/O 型乳状液，因为钠皂和 Me^{2+} 反应生成另一种构型的二价金属皂



显然，当 Me^{2+} 的数量不够多时，钠皂占优势，乳状液不会变型，只有当 Me^{2+} 的数量相当大（即二价金属皂占优势）时，才能使乳状液变型。当钠皂数量与二价金属皂数量不相上下时，乳状液是不稳定的。

(2) 相体积比

据球形液滴的密堆积观点，人们很早就发现，在某些体系中当内相体积在 74% 以下时体系是稳定的，当继续加入内相物质使其体积超过 74% 时则内相变成外相，乳状液发生变型。

(3) 温度

有些乳状液在温度变化时会变型。例如，由相当多的脂肪酸和脂肪酸钠的混合膜所稳定的 W/O 型乳状液升温后，会加速脂肪酸向油相中扩散，使膜中脂肪酸减少，因而易变成由钠皂稳定的 O/W 型乳状液。用皂作乳化剂的苯/水乳状液，在较高温度下是 O/W 型乳状液，降低温度可得 W/O 型乳状液。发生变型的温度与乳化剂浓度有关。浓度低时，变型温度随浓度增加变化很大，当浓度达到一定值后，变型温度就不再改变。这种现象实质上涉及了乳化剂分子的水化程度。

(4) 电解质

在用油酸钠乳化的苯/水乳状液中加入适量 NaCl 后变为水/苯乳状液，这是由于加入电解质后减少了分散相粒子上的电势，使表面活性剂离子和反离子之间的相互作用增强，降低了亲水性，有利于变为 W/O 型乳状液。在上述实验中加入电解质时，在水相和油相中都有部分皂以固体状态析出，析出量小于 20% 时乳状液不发生变型，析出量大于 20% 时才发生变型。将水相和油相中析出的皂过滤掉，得到苯/水乳状液，说明在电解质作用下固体皂析出，而且只有在固体皂参加下才能形成水/苯型乳状液。

三、乳状液的破坏

在许多生产过程中，往往遇到如何破坏乳状液的问题。例如，原

油加工前必须将其中的乳化水尽可能除去，否则设备会严重腐蚀。又如汽缸中凝结的水常会和润滑油乳化形成 O/W 型乳状液，为避免事故，必须将水和油分离。油和水分离，就叫破乳。

乳状液的破坏表示乳状液不稳定。乳状液的不稳定有多种表现：它可以分层(creaming)，较轻的油滴上浮但并不改变分散度(如浮在新鲜牛奶上的奶油粒子轻轻摇动后仍可分散到牛奶中去)；它可以聚集(aggregation)，此时液滴聚集成团，但各液滴仍然存在并不合并；它也可以破乳，使油水完全分离。这 3 种情况如图 7-10 所示。当然，乳状液不稳定的这几种情况有区别(特别是分层和破坏)，但又互相有联系，有时很难完全分开，因为聚集之后往往会导致其中的小液滴相互合并，并不断长大，最后甚至引起破坏。

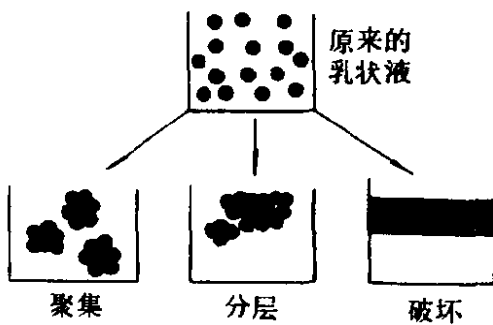


图 7-10 乳状液不稳定的几种表现

乳状液稳定的主要因素是应具有足够机械强度的保护膜。因此，只要是能使保护膜减弱的因素原则上都有利于破坏乳状液。下面介绍几种常用的破乳方法。

1. 化学法

在乳状液中加入反型乳化剂，会使原来的乳状液变得不稳定而破坏，因此，反型乳化剂即是破乳剂。例如，在用钠皂稳定的 O/W 型乳状液中加入少量 CaCl_2 (加多了将会变为 W/O 型乳状液)，可使原来的乳状液破坏。

在用金属皂稳定的乳状液中加酸亦可破乳，这是因为所生成的脂肪酸的乳化能力远小于皂类。此法常称为酸化破乳法。在橡胶汁中加酸得到橡胶即为应用实例之一。

在稀乳状液中加入电解质能降低其 ζ 电位，并减少乳化剂在水相中的水化度，亦能促使乳状液破坏。

2. 顶替法

在乳状液中加入表面活性更大的物质，它们能吸附到油-水界面上，将原来的乳化剂顶走。它们本身由于碳氢链太短，不能形成坚固

的膜，导致破乳。常用的顶替剂有戊醇、辛醇、乙醚等。

3. 电破乳法

此法常用于 W/O 型乳状液的破乳。由于油的电阻率很大，工业上常用高压交流电破乳(电场强度 $2000\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上)。高压电场的作用为：(1)极性的乳化剂分子在电场中随电场转向，从而能削弱其保护膜的强度；(2)水滴极化(偶极分子的定向极化)后，水滴相互吸引，使水滴排成一串，成珍珠项链式，当电压升至某一值时，这些小水滴瞬间聚集成大水滴，在重力作用下分离出来。

4. 加热法

升温一方面可以增加乳化剂的溶解度，从而降低它在界面上的吸附量，削弱了保护膜；另一方面，升温可以降低外相的粘度，从而有利于增加液滴相碰的机会，所以升温有利于破乳。冷冻也能破乳。但只要是由足够量的乳化剂制得的乳状液，或者用效率较高的乳化剂制得的乳状液，一般在低温下都可保持稳定。

5. 机械法

机械法破乳包括离心分离、泡沫分离、蒸馏和过滤等，通常先将乳状液加热再经离心分离或过滤。过滤时，一般是在加压下将乳状液通过吸附剂(干草、木屑、砂土或活性炭等)或多孔滤器(微孔塑料、素烧陶瓷)，由于油和水对固体的润湿性不同，或是吸附剂吸附了乳化剂等，都可以使乳状液破乳。

泡沫分离是利用起泡的方法，使分散的油滴附在泡沫上而被带到水面并分离之，此法通常适用于 O/W 型乳状液的破乳。

总之，破乳的方法多种多样，究竟采用哪种方法，需根据乳状液的具体情况来确定，在许多情况下常联合使用几种方法。例如，油田要使含水原油破乳，往往是加热、电场、表面活性剂三者并举。原油是 W/O 型乳状液，它是借皂、树脂(胶质)等表面活性物质而稳定的。同时，沥青质粒子和微晶石蜡等固体粉末也有乳化作用，且是 W/O 型乳化剂。能使原油破乳的物质具有以下特点。

(1) 能将原来的乳化剂从液滴界面上顶替出来，而自身又不能形成牢固的保护膜；

(2) 能使原来作为乳化剂的固体粉末(如沥青质粒子或微晶石蜡)完全被原油或原油中的水润湿,使固体粉末脱离界面进入润湿它的那一相,从而破坏了保护层;

(3) 破乳的物质是一种 O/W 型乳化剂,目前常用的是聚醚型表面活性剂——聚氧乙烯-聚氧丙烯的嵌段共聚物,国内常用的破乳剂商品名称是 SP-169。它们能强烈地吸附在油-水界面上,顶替原来存在的保护膜,使保护作用减弱,有利于破乳。表面活性剂分子链上聚氧乙烯基团较多,而且用于破乳的量不多,故在界面上吸附的分子大致是平躺着的,分子间的引力不大,界面膜厚度较薄、强度差,因而易于破乳。

第七节 微乳状液

通常所说的乳状液颗粒大小常在 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 之间,在普通光学显微镜下可观测到。从外观看,除极少数分散相和分散介质的折光指数相同的情况外,一般都是乳白色、不透明的体系,故有人称之为“宏乳状液”(macroemulsion),简称乳状液。1943年, Schulman 等人往乳状液中滴加醇,制得透明或半透明、均匀并长期稳定的体系。经大量研究发现,此种乳状液中的分散相颗粒很小,常在 $0.01 \sim 0.20 \mu\text{m}$ 之间。此种由水、油、表面活性剂和助活性剂(如醇类)等四个组分以适当的比例自发形成的透明或半透明的稳定体系,称之为微乳状液(microemulsion)。

实际上微乳状液在生产上早就有应用,早期的一些地板抛光蜡液、机械切削油等都是微乳状液。60年代中期,在石油开采的三次采油中利用微乳状液使采收率有很大的提高。用微乳状液驱油采收率普遍提高 10%以上,油层的沙岩经处理后,其渗透率亦大为提高并长期保持不变。这项研究引起国内外石油行业的普遍重视,正在积极开展研究。常见微乳状液的配方是:原油-石油磺酸钠-低碳醇(丙醇、丁醇、戊醇)-水。但要想取得大规模的应用,还有相当多的问题有待解决。

一、微乳状液的微观结构

在乳状液中，有 O/W、W/O 及多重乳状液(如 W/O/W 等)，计有 3 种类型。微乳状液也有 3 个结构类型，即 O/W、W/O 与双连续相结构，如图 7-11 所示。

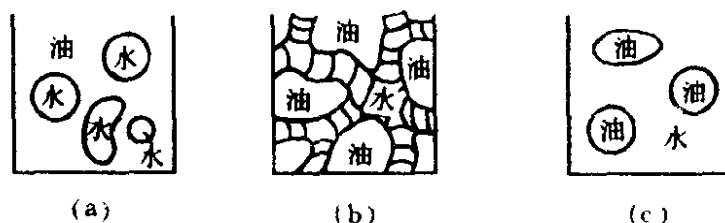


图 7-11 微乳状液三种结构示意图

- (a) W/O 型微乳状液(油连续相型)；(b) 双连续相型(亦称中相微乳型)；
(c) O/W 型微乳状液(水连续相型)

双连续相结构是经理论与实验证实了的。在其结构范围内，任何一部分油形成了油珠链网组成油连续相。同样，体系中的水也形成水珠链网连续相。油珠链网与水珠链网相互贯穿与绕缠，形成了油、水双连续相结构，它具有 O/W 和 W/O 两种结构的综合特性。

二、助表面活性剂的作用

在微乳状液形成过程中，助表面活性剂的作用可能有以下 3 方面。

(1) 降低界面张力

对单一表面活性剂而言，当其浓度增至 CMC 后，其界面张力(σ)不再降低，而加入一定浓度的助表面活性剂(通常为中等链长的醇)，则能使 σ 进一步降低，甚至为负值。热力学稳定的微乳状液，通常是在 $\sigma < 10^{-2} \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 后自发生成。

某些离子型表面活性剂[如 AOT(二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠)]亦能使油水界面降至 $10^{-2} \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下，因而不需要助表面活性剂也能形成微乳状液(W/O 型)。非离子型表面活性剂在 HLB 值附近，也具有此性能。

(2) 增加界面膜流动性

加入助表面活性剂可增加界面膜的柔性，使界面更易流动，减少微乳状液生成时所需的弯曲能，使微乳状液液滴容易生成。

(3) 调节表面活性剂的 HLB 值

这点不是主要的，但起到微调表面活性剂 HLB 值的作用，使之更合适些。

三、微乳状液形成机理^{①*}

现行较常用的理论有二。

(1) 增溶理论

微乳状液的颗粒直径介于乳状液与胶束之间，因此，在浓的胶束溶液中，加入一定量的油和助表面活性剂，也可以使胶束溶液变成微乳状液，故曾有人将微乳状液称为“胶束乳状液”。图 7-12 描述了

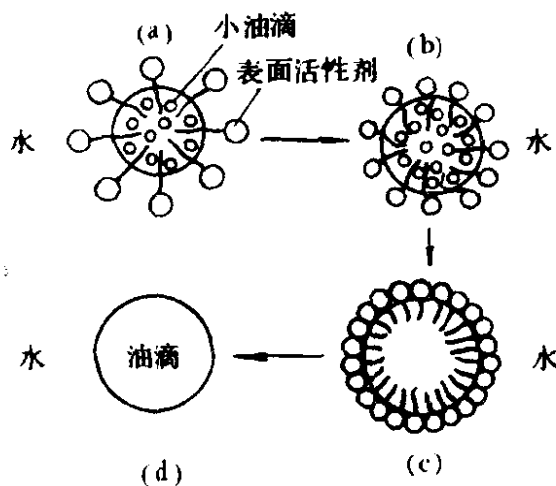


图 7-12 从胶束溶胀(a)转变成微乳状液液滴(b)和(c)，直至成宏乳状液(d)的过程

从胶束经过微乳状液变成宏乳状液的情况。当表面活性剂水溶液的浓度大于其 CMC 值后，就会形成胶束，此时加入油，就会被增溶[图 7-12(a)]。随着这一过程的进行，进入胶束中的油量增加，使胶束溶胀而变成小油滴——微乳状液[图 7-12(b)、(c)]。过程继续进行就变成宏乳状液滴[图 7-12(d)]。注意图中颗粒尺寸不是按比例，但可看出从(a)到(d)是逐渐放大的。因为增溶是自动进行的，故微乳化能自动发

生也是理所当然的事。

上述过程很生动，实验数据也确认，但缺乏理性阐述。

(2) 混合膜理论^②

在油-水界面中加入表面活性剂后，则在界面上形成一层单分子膜。若油-水界面张力为 $\sigma_{O/W}$ ，加入表面活性剂后降至 σ_1 ，则相应的

① 关于此问题还可参阅郭荣等. 日用化学工业, 1989 (6)

② Prince L. M. Microemulsions: Theory and Practice. Academic Press, Inc., 1977

表面压 π 与它们的关系为

$$\sigma_1 = \sigma_{O/W} - \pi \quad (7-6)$$

若再加入助表面活性剂，则界面膜就是由表面活性剂、助表面活性剂及油所组成的混合膜，如图 7-13 所示。在混合界面膜的两侧，形成了具有不同特性油/膜界面(O/M)和水/膜界面(W/M)，因此，这种膜又叫双层膜。在此油-双层膜-水的三相平衡体系中，有了助表面活性剂后， $\sigma_{O/W}$ 降至 $\sigma_{(O/W)_a}$ ， π 升至 π_G (表面压 π 源于定向排列在界面上的表面活性剂和助表面活性剂热运动所引的侧向扩散力，以及油相内油分子(十二烷烃)对双层膜内碳氢部分的穿透)，总的界面张力 σ_t 为

$$\sigma_t = \sigma_{(O/W)_a} - \pi_G \quad (7-7)$$

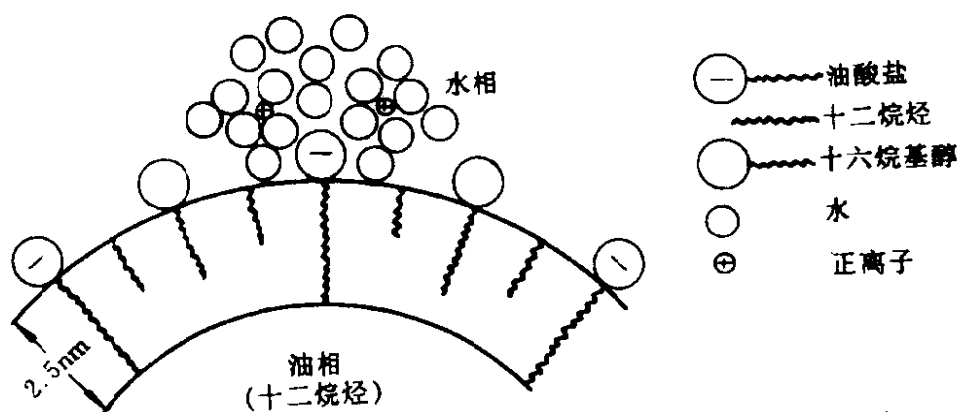


图 7-13 被油酸盐及十六烷基醇稳定的十二烷烃/水微乳状液滴的结构示意图

在图 7-13 中，令油/膜界面的界面张力为 $\sigma_{O/M}$ ，水膜界面的界面张力为 $\sigma_{W/M}$ 。若 $\sigma_{O/M} = \sigma_{W/M}$ ，即膜两边所受到的应力相同，则膜呈平面状，不会弯曲；但事实上， $\sigma_{O/M} \neq \sigma_{W/M}$ ，因为双层膜两边的性质不一样，必然发生弯曲，直至弯曲膜两边的应力相等为止，可用图 7-14 来说明。

图 7-14 中的 AB 曲线为混合膜水侧的 π -A 曲线(A 为双层膜中每一个表面活性剂分子的表观面积，已考虑到助表面活性剂与油的影

响); CD 曲线为混合膜油侧的 $\pi-A$ 曲线; EF 曲线系由 Langmuir 膜天平实测的双层膜 $\pi-A$ 曲线, 它等于 AB 与 CD 曲线之和。图中 π'_w 和 π'_o 为平面混合双层膜水侧与油侧的表面膜压, 而 π_w 和 π_o 则表示弯曲混合双层膜相应的表面膜压。由于 $\pi'_w \neq \pi'_o$, 故在平面混合双层膜中产生压力梯度 π_G , 迫使油分子渗入膜中而使膜两边自动膨胀。这一膨胀是连续的, 但在膜的两边发生的程度不同, 直到两边的表面膜压相等为止, 即 $\pi_w = \pi_o$ 。此时, 弯曲的混合双层膜的总膜压 π 等于 $\sigma_{(O/W)a}$, 即

$$\pi = \pi_o + \pi_w = \sigma_{(O/W)a} \quad (7-8)$$

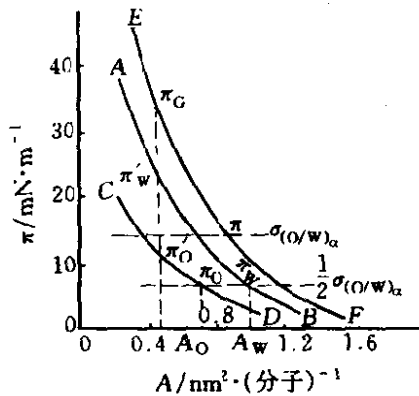


图 7-14 O/W 型微乳状液混合膜的 $\pi-A$ 曲线

A_o 、 A_w 分别为双层膜油侧与水侧的每个表面活性剂分子的表观面积

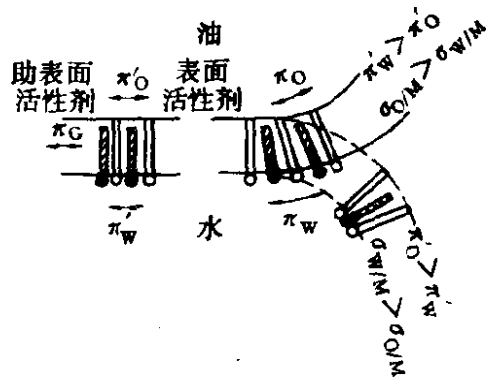


图 7-15 混合双层膜弯曲机理

显然, 导致双层膜弯曲的力是 $(\pi_G - \pi)$ 。在弯曲前, 若 $(\pi_G - \pi) > 0$, 则总界面张力 $\sigma_t < 0$, 满足了微乳状液形成的条件。

另一方面, 在平板双层膜时, 虽 $\pi'_w > \pi'_o$, 但膜两侧每个表面活性剂分子的表观面积相等, 即 $A_o = A_w$ 。形成弯曲膜后, 则 $A_o < A_w$, 油侧表面活性剂分子展开的程度比水侧小, 形成 O/W 型微乳状液。相反, 若 $\pi'_w < \pi'_o$, 油侧膜的展开程度比水侧大, 导致 $A_o > A_w$, 从而形成 W/O 型微乳状液, 如图 7-15 所示。若体系中部分膜为 $\pi'_w > \pi'_o$, 另一部分膜 $\pi'_w < \pi'_o$, 则形成双连续相结构。若 $\pi'_w = \pi'_o$, 则生成层状液晶结构。

可以认为, 在油-双层膜-水三相平衡体系中, $\pi_G - \pi (= \sigma_{(O/W)_a}) > 0$ 是微乳状液形成的必要条件; 而 $\pi'_W (\neq \pi'_O)$ 或 $\sigma_{O/M} (\neq \sigma_{W/M})$ 则是形成微乳状液的充分条件。

四、微乳状液的制备

微乳状液形成时不需要外力, 主要是匹配体系中的各种成分。目前采用 HLB 法、PIT 法、表面活性剂分配法、盐度扫描法等来寻找这种匹配关系。

盐度扫描法可以使我们对微乳状液有较多的了解。

当体系中油的成分、油-水体积比(通常为 1)、表面活性剂与助表面活性剂的比例及浓度确定后, 改变体系中的盐度(若由低往高增加), 往往可得到 3 种状态, 即 Winsor I、Winsor III 与 Winsor II, 如图 7-16 所示。Winsor I 指 O/W 型微乳状液和剩余油达到平衡的状态; Winsor III 指双连续型微乳状液与剩余油及剩余水达到三相平衡的状态; Winsor II 指 W/O 型微乳状液和剩余水达到平衡的状态。

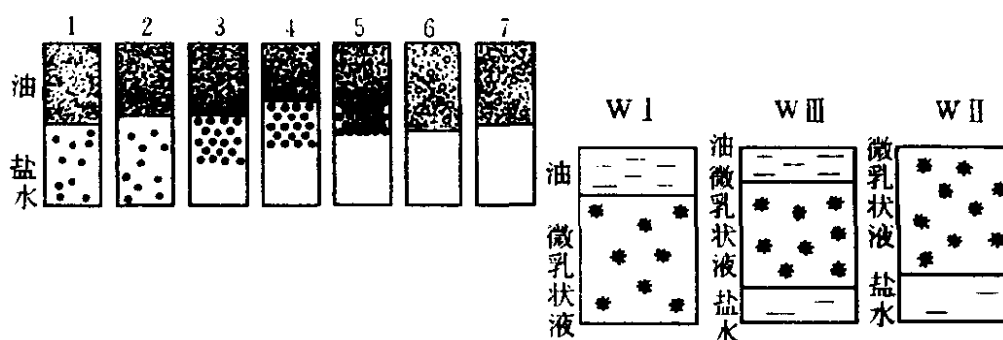


图 7-16 石油磺酸钠(TRS-10-410)/异丁醇/油/盐水的体系相态随盐度的变化(从 1→7, 盐度增加)

●—O/W 型乳液; ○—W/O 型微乳液

1, 2—Winsor I 型; 3, 4, 5—Winsor III 型; 6, 7—Winsor II 型

当体系中盐量增加时, 水溶液中的表面活性剂和油受到“盐析”而析离, 盐也压缩微乳状液的双电层, 斥力下降, 液滴易接近, 含盐量增加, 使 O/W 型微乳状液进一步增溶油的量, 从而微乳状液中油滴密度下降而上浮, 导致形成新“相”。

对于这种扫描法, 若改变组成中其他成分亦能达到这种效果, 如

表 7-4 所示。

表 7-4 阴离子型表面活性剂体系的相态变化

扫描变量(增加)	相态的变化
含盐量	I → III → II
油,(烷烃碳数) ^①	II → III → I
醇,低分子量 ^②	II → III → I
较高分子量	I → III → II
活性剂 LCL ^③	I → III → II
温度	II → III → I

①对直链烃是烷烃碳数,对于支链和芳烃是等效烷烃碳数。

②醇是指浓度的增加,低分子量的醇为 $C_1 \sim C_3$ 醇,较高分子量为 $C_4 \sim C_8$ 醇。

③指同种亲水基活性剂的亲油基的长度。

五、微乳状液相图

相图是用相律来讨论平衡体系中相组成随温度、压力、浓度的改变而发生变化的关系图。若温度与压力恒定,对于两组分体系可用直角坐标、三组分体系用正三角形、四组分体系用正四面体表示。由于相图很直观,对理解微乳状液的形成和各种缔合胶体间的关系,是一个非常有用的工具,如图 7-17、图 7-18、图 7-19、图 7-20 所示。

图 7-17 实为含有非离子型表面活性剂的拟二元系-温度相图,图中横坐标代表各含表面活性剂的水和油的比例。随着温度的升高,体系中会出现各种类型的微乳状液。图 7-19 的拟三元相图实为四组分体系。实际工作时为方便计,常把表面活性剂(S)和助表面活性剂(A)作为一个组分置于三角相图的一个顶点来处理,并用此拟三元相图来描述微乳状液体系的性质。此图中 O 代表油相, M 代表微乳状液, W 代表水相。如果要分别考察表面活性剂和助表面活性剂的作用,则需应用如图 7-20 所示的四组分相图。在此相图中由实验确定的微乳液区,不再是一个平面区域,而是处于正四面体内部的一个或两个不规则的柱形或锥形,具体形状以及它们在四面体中的位置完全由实验确定。通常 O/W 型微乳液区域在水顶点附近, W/O 区在助表

面活性剂和油顶点之间的棱附近。关于微乳液区域图的画法比较麻烦，有兴趣的读者可参阅有关文献^①。关于能为化妆品配方提供信息的拟三元相图更为复杂，可参阅有关文献^②。

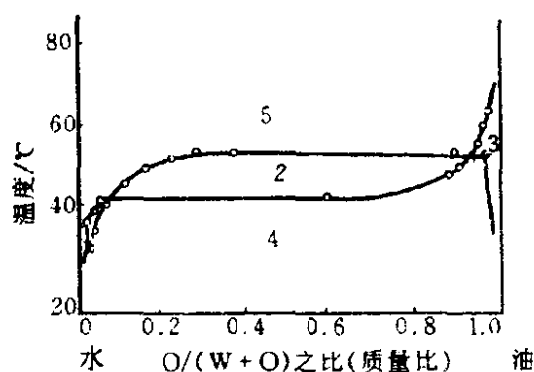


图 7-17 烷基醇聚氧乙烯醚-水-十四烷体系的状态及其随温度的变化

- 1—O/W 型微乳；2—三相区（油、中相微乳、水），Winsor III 型；3—W/O 型微乳；4—两相区 Winsor I 型；5—两相区 Winsor II 型

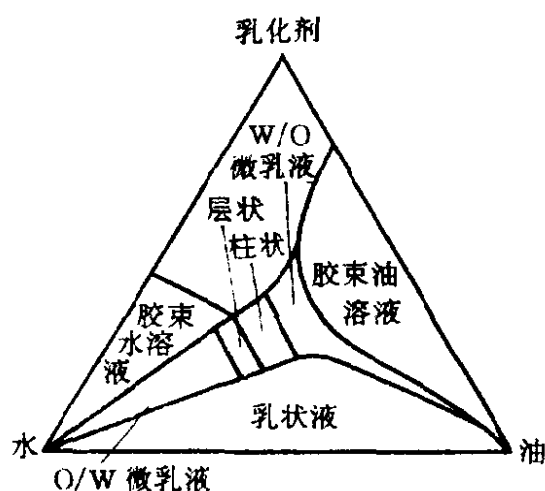


图 7-18 普林斯假想的，能显示出胶束溶液、乳状液、微乳液存在区域的水-油-乳化剂三元平衡相图

六、微乳状液的性质

为了解微乳状液的本质，下面根据一些实验结果，归纳出若干微乳状液的理化性质。

(1) 光学性质

微乳状液为澄清、透明或半透明的分散体系，多数有乳光，颗粒大小常在 $0.2\mu\text{m}$ 以下，故在普通光学显微镜下不能观察到其颗粒。

(2) 颗粒大小及均匀性

据光散射、超离心沉降及电子显微镜等方法的研究，发现颗粒一般都小于 $0.1\mu\text{m}$ 。用电子显微镜观察微乳状液时，发现颗粒越细分散度越窄，当颗粒大小为 $0.03\mu\text{m}$ 时，颗粒皆为同样大小的圆球。一般的乳状液的粒度分布较宽，即颗粒大小非常悬殊。

① 李干佐等，日用化学工业，1989（5）

② 王秀文等，日用化学工业，1991（2）

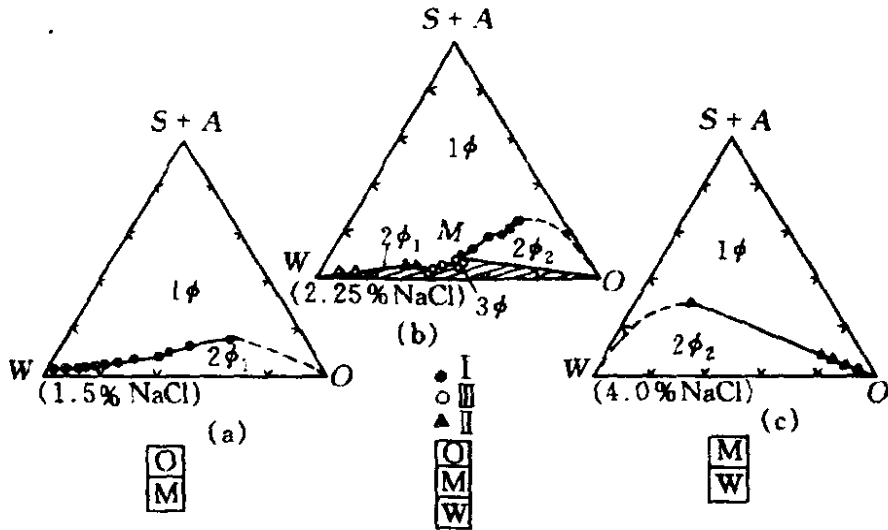


图 7-19 四组分的拟三元相图

(a) 单相微乳液区(1ϕ), Winsor I 型区($2\phi_1$); (b) 单相微乳液区(1ϕ), Winsor I 型区($2\phi_1$), Winsor II 型区($2\phi_2$), Winsor III 型区(3ϕ); (c) 单相微乳液区(1ϕ), Winsor II 型区($2\phi_2$)

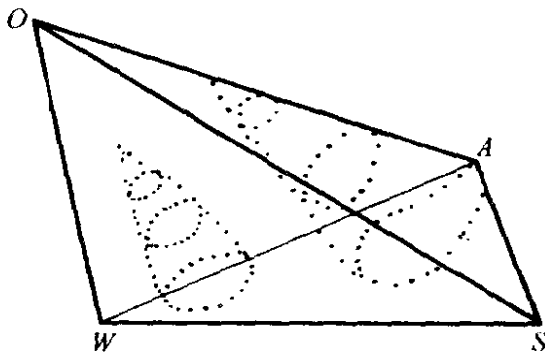


图 7-20 四组分相图

A—醇; W—水; O—油; S—活性剂

(3) 导电性质

与一般的乳状液相似，若外相为水导电性就大；若外相为油则导电性差，因此，不能据导电性来区分宏乳状液和微乳状液。

(4) 稳定性

微乳状液很稳定，长时间放置亦不分层和破乳。若把它放在 100 个重力加速度的超离心机中旋转 5min 也不分层，而宏乳状液这时

是要分层的。

(5) 超低界面张力

表面活性剂加入水中后水的表面张力一般从 $72\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 降至 $30\sim 40\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，在油-水界面上其界面张力下降得更低，可从 $50\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 左右降至几个或十几个纳牛顿每米。此时，再加如醇类等辅助剂，界

面张力还可进一步降低，甚至达到超低界面张力，即 $10^{-6} \sim 10^{-2} \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，这已被众多实验证实。

(6) 碳链数的相关性

正构阴离子表面活性剂中碳原子数目，应等于油分子中碳原子数目加上辅助剂分子中的碳原子数目，若符合此相关性，可得较合适的微乳状液组分匹配。

为了区别宏乳状液、微乳状液和胶束溶液，将它们的异同列于表7-5中，以便比较。

表7-5 宏乳状液、微乳状液和胶束溶液的性能比较

体系	宏乳状液	微乳状液	胶束溶液
性能			
颗粒大小	$>0.1 \mu\text{m}$	10nm~几百纳米	1nm~几十纳米
类型	O/W型, W/O型, 多重型	O/W型, 双连续相型, W/O型	O/W型, W/O型
界(表)面张力	几十毫牛顿每米	$10^{-6} \sim 10^{-2} \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$1 \sim 40 \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
颗粒形状	通常为球形	球形	各种形状
透光性	不透明	透明	透明
稳定性(用100个重力加速度超离心机)	分层	不分层	不分层
表面活性剂用量	少, 不必加辅助剂	多, 需加辅助剂	可多可少, 超过CMC所需的量即可
组成	三组分: 表面活性剂、水、油	三组分: 非离子型表面活性剂、油、水(或盐水) 四组分: 离子型表面活性剂、油、辅助剂、水(或盐水)	二组分: 表面活性剂、水(或油) 三组分: 表面活性剂、水、油
O/W型的增溶量	与油不混溶	10~25个油分子/1个表面活性剂分子	2个油分子/1个表面活性剂分子
W/O型的增溶剂	与水不混溶	75~150个水分子/1个表面活性剂分子	10~30个水分子/1个表面活性剂分子

七、微乳状液的应用前景

微乳状液在许多情况下的应用是和乳状液的应用联系在一起的。许多配方实际上是形成宏乳状液。微乳液只有在一定条件下才能获得稳定、高度分散的体系，并在某些特定方面取得良好效果。如：

(1) 化妆品 宏乳状液的稳定性不是令人非常满意的，若更换成微乳状液则不论是稳定性还是外观(透明性)和功能都会有改善。

(2) 脱模剂 过去用无机粉体作脱模剂较多，给操作人员带来不便。现今在橡胶、塑料等行业改用喷涂宏乳状液或微乳状液，既提高了工效、改善了成品质量，又减少了环境污染，深受欢迎。

(3) 洗井液 油井在生产一段时间以后，由于蜡、沥青、胶质等的粘附，使出油量下降，这就需要用一种液体注入井中清洗，使出油量恢复正常。洗井液的配方很多，而微乳状液是其中之一，它对地层压力系数较低的油井更为有利，因为它的密度低并且不使地层膨胀。

(4) 三次采油 油井自喷称为一次采油。注水、注蒸汽、火烧、动力机械抽油等依附于动力而出油者称为二次采油。在注水驱油等方法中，再附加化学药剂或生物制剂而出油的措施称为三次采油。三次采油的办法也是多种多样的，微乳状液是办法之一，且成功的希望较大。因为微乳液在一定范围内既能和水又能和油混溶，能消除油水间的界面张力，故洗油效率最高。德国、美国等都已有单井成功的先例。我国除石油系统外，山东大学胶体化学研究所、中国科学院感光化学研究所等单位和田结合，在这方面也开展了许多工作，取得不少成果。但它能否大面积推广使用，则受技术上和经济上诸多因素制约。不过，三次采油势在必行，因为三次采油所采收的是残存于油层中多达60%以上的原油。21世纪将会有更多的石油开采人员从事这方面的工作。关于三次采油用微乳液的具体制备方法和国内外常用配方可参阅有关手册^①。

(5) 超细粒子的制备 第二章中曾提到，超细粒子、纳米材料的制备是当前的热点，而微乳液的基础研究也是现今的热门课题，因此

① 刘程主编. 表面活性剂应用手册. 北京: 化学工业出版社, 1994

应用微乳液法制备超细粒子必然引起众多学者的关注和兴趣, 90年代初我国召开的学术会议上已宣读有关这方面的论文十余篇^①。

总之, 关于微乳状液的研究和应用, 虽然已经取得不少成果, 但关于深层次的问题仍有待进一步探索和总结。

第八节 乳状液的应用

乳状液在工农业生产、日常生活以及生理现象中都有广泛的应用

一、控制反应

许多化学反应是放热的, 反应时温度急剧上升, 能促进副反应的发生, 从而影响产品质量。若将反应物制成乳状液后再反应, 即可避免上述缺点。因为反应物分散成小滴后, 在每个小滴中反应物数量较少, 产生热量也少, 并且乳状液的面积大, 散热快, 因而温度易于控制。高分子化学中常使用乳液聚合反应(如合成橡乳), 以制得较高质量的产品。

二、农药乳剂

将杀虫药、灭菌药制成 O/W 型乳剂使用, 不但药物用量少, 而且能均匀地在植物叶上铺展, 提高杀虫、灭菌效率。也有将农药与乳化剂溶在一起制成乳油的, 使用时配入水中即成乳状液。

三、沥青乳状液

沥青的粘度很大, 不便于在室温下直接用于铺路面。若用阳离子型乳化剂将其制成 O/W 型乳状液, 则表观粘度大大降低, 并改善了对砂石的润湿性, 操作简便, 效果好。比较有效的是阳离子型表面活性剂。这主要是因为砂石表面荷负电, 易于吸引荷正电的沥青乳状液液滴, 并使其破乳, 水分蒸发后沥青将砂石粘连在一起。

四、稠油的乳化降粘

我国不少地区的原油是稠油, 粘度高到常温下是固体, 甚至可以雕刻成艺术品。当粘度大于 $2\text{Pa}\cdot\text{s}$ 时, 用抽油机无法抽取。乳化降粘是解决办法之一, 即在抽油井的套管环形空间注入一定量的表面活性

^① 全国第五、六届胶体与界面化学学术研讨会论文摘要汇编, 1991; 1993

剂溶液，使其与稠油混合形成不太稳定的 O/W 型乳状液，原油粘度即大为降低，不但能用抽油机抽出，而且还能在管线中输送到集油站进行下一工序处理。

五、纺织工业

天然纤维与人造短纤维在纺前要用油剂处理，合成纤维在纺纱、织布时也要施用油剂，以增加纤维的机械强度、减少摩擦和增加抗静电性能等。在实际使用时，为了节省油剂，都加水配成 O/W 型乳状液使用。

常用的油剂成分是润滑剂(天然动植物油，使纤维平滑)、乳化剂(一方面起乳化作用，另一方面还有诸如润湿、抗静电性等功能)和添加剂(有防氧化、防锈、防毒等功能)。

各种纤维的理化性质及加工方法不同，所用油剂的组成也有差异。现举一化纤用油剂配方(质量分数/%)：

锭子油	70
聚氧乙烯烷基醚($C_{10} \sim C_{14}, n=3$)	10
聚氧乙烯烷基醚($C_{12}, n=5.5$)	15
烷基磺酸钠	5

六、制革工业

在皮革鞣制、鞣后处理的上油、填充和修饰工序中常使用乳状液。这些工序是将油脂、高聚物等挤入皮革纤维或粒面层，将染料涂在皮革表面上，从而提高皮革的牢固度、柔软性和拉伸性能。

皮革是一种亲水的蛋白纤维，因此要把憎水的油脂加进去需将油脂制成 O/W 型乳状液，这样既便于操作，也节省油脂用量，皮革粒面常带正电，故乳化剂多用阴离子型的，使乳状液油滴带负电以便于处理。现今也常用非离子型乳化剂以提高其润湿性。

七、乳化食品和医药用乳剂

牛乳和豆浆是天然 O/W 型乳状液，其中的脂肪以细滴分散在水中，乳化剂均是蛋白质，故它们易被人体消化吸收。根据这一道理，人们制造了“乳白鱼肝油”，它是鱼肝油分散在水中的一种 O/W 型乳状液。由于鱼肝油为内相，口服时无腥味，便于儿童服用。日常生

活中的冰淇淋、人造奶油以及营养豆奶等大多是 O/W 型乳剂。冰淇淋由奶油、椰子油等原料与水乳化而成。人造奶油不含动物脂肪中易引起心血管疾病的胆固醇，且成本低，广泛用于糕点行业。这些食品中所用的乳化剂多为甘油-硬脂酸酯、蔗糖酯等。

目前临床上给严重营养缺乏患者使用的静脉滴注用脂肪乳剂，主要是含有精制豆油、豆磷脂和甘油的 O/W 型乳状液。药房中许多用作搽剂的药膏，以往多以凡士林为基质，使用时易污染衣服，目前常制成“霜剂”，实为浓的 O/W 型乳状液，极易被水清洗，所用乳化剂常为聚氧乙烯(5~50)硬脂酸酯等。

第九节 液膜分离^①

一、基本情况

液膜分离可分为支撑体型与乳状液型两种，这里只介绍后者。自它问世 30 年来，人们做了大量的研究工作，现已应用于许多部门，如石油化工方面分离碳氢化合物；湿法冶金时提取有用金属；废水处理时除去 Cr^{6+} 、 Cd^{2+} 及有机的污染物；此外还用于医学及生物学等。

乳状液液膜分离技术，实际上是利用三(多)重乳液将杂质或待富集的组分通过液膜、扩散渗透入乳状液内相，最后达到分离、提纯的目的。

液膜分离技术看似简单，但操作起来颇费心思，理论处理也不简单。

今以待处理的污水(W_2)为例，先制取 W_1/O (油包水)型的乳状液，如图 7-21(a)所示，而后将它分散在待处理的水(W_2)中，经搅拌，形成 $W_1/O/W_2$ 多重乳状液，如图 7-21(b)所示，图中示出液膜所处位置。若待处理的是废油(O_2)，则需先制取 O_1/W 乳状液，再分散于 O_2 中，制成 $O_1/W/O_2$ 多重乳状液。

^① 关于液膜分离的问题还可参阅：张瑞华. 石油化工, 1980 (1); 杨品钊, 沈力人等. 上海环境科学, 1987 (3); 杨孔章等编著. 界面与膜及其应用. 北京: 科学出版社, 1989. 此书较多涉及在医药方面的应用, 颇具启发性。

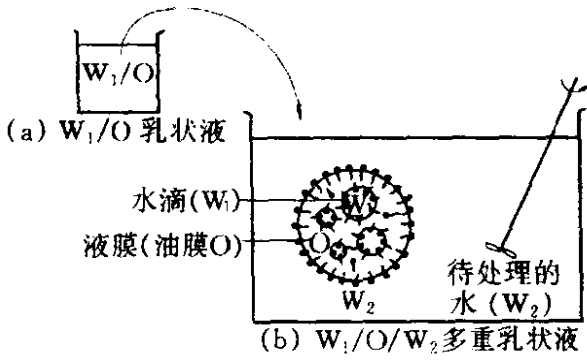


图 7-21 液膜分离示意图

图 7-21(b) 中所示液膜实为油膜，其中除油外，尚有表面活性剂与添加剂，后二者用于控制液膜(油膜)的稳定性、渗透性和选择性。图 7-21(a) 中的乳状液球的直径在 $1\mu\text{m}$ 左右，而图 7-21(b) 中每个大乳状液球内又包含许多聚集的微球，其大小可达 1mm 左右，而液膜的厚度一般在 $1\sim 10\mu\text{m}$ 左右不等。由于生成大量的乳状液球，故液膜的表面积很大，

因此通过液膜传质可大大提高传质速率。传质通常是靠物质对液膜的渗透性以及对其溶解度来进行的；也可在 W_1 中加活性载体，它是能与 W_2 中渗透进来的物质起反应的试剂，用以提高其传质速率。由此可见，液膜的组成是分离技术的关键。

当达到预期的分离程度后，如何将乳状液(W_1/O)同 W_2 彻底分开，也不是一件容易做到的技术。

二、液膜分离机理

液膜分离的机理视情况而定，通常有以下几种。

(1) 选择性渗透机理

液体中有 A 与 B 两种待分离的物质(如甲苯与正己烷)，可用表面活性剂水溶液乳化为 O_1/W 型乳状液，将此 O_1/W 分散在有机溶剂(O_2)中，由于甲苯比己烷能更快地渗透过液膜而溶入 O_2 中(如图 7-22 所示)，从而使彼此获得分离。这里的关键是表面活性剂品种的选择，如甲苯-正庚烷混合物分离时宜用离子型表面活性剂。石油化工中可用这种方法分离烃类混合物。



图 7-22 选择性渗透

(2) 内相化学反应机理

在图 7-22 中,开始时料液中的 A 往 O_2 中渗透很快,当膜两边的浓度梯度越来越小时,渗透速率越来越慢。如何才能保持最大的浓度梯度呢?有一种方法,即往内相加一种试剂(R),使它和膜的另一边的渗透物 A 发生可逆或不可逆反应,生成不能渗透或不能溶解于液膜的产物(P)(如图 7-23 所示),从而可分离出料液中的 A。废水中的酸、有机酸、有机碱等均可以此种类型的液膜脱除。

(3)膜相化学反应—活性载体

活性载体是指一种试剂(R_1),它可以溶于液膜内,并能在外相界面上与料液中待分离组分(A)络合,形成一种弱络合物(P_1),即 $A + R_1 \rightarrow P_1$ 。

P_1 通过膜相扩散到液膜的内界面上,并与内相试剂(R_2)反应生成产物 P_2 并析出试剂(R_1),即



R_1 再扩散返回液膜外界面与 A 再络合,如此循环往返(如图 7-24 所示),把物质由膜外迁移至膜内,并在其中富集,从而可分离出 A。

下面讨论的从工业污水中脱 Cr^{6+} 就属于这种类型的分离。

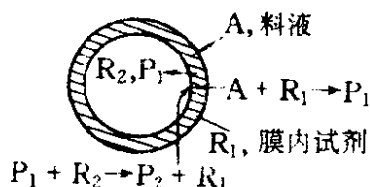


图 7-24 膜相化学反应

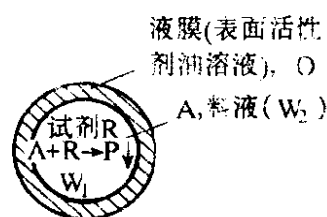


图 7-23 内相化学反应



图 7-25 吸附与萃取

(4)吸附与萃取

根据待分离物的溶解度可以进行膜相萃取;或根据膜的选择性吸附作用,对待分离物进行分离(如图 7-25 所示)。

对于实际体系,都是将上述几种机理结合起来,择其最佳方案付诸实施。

三、液膜分离实例

典型的液膜分离例子是除去废水中的中低含量苯酚。由于苯酚可

部分地溶于油,所以容易从膜外水相透过油膜(98% S100N 脱蜡中性油 + 2% SPAN 80)进入膜内碱水(约 2% NaOH 溶液)液滴中,苯酚被中和,生成不溶于油的酚钠,从而不能再扩散到膜外相中去,如图 7-26 所示。

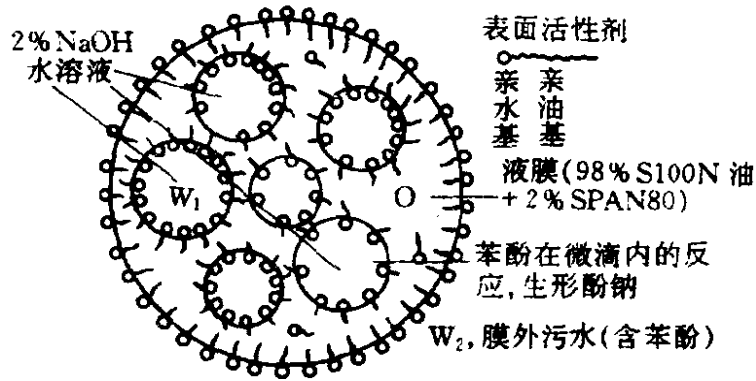
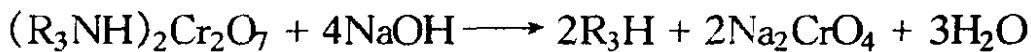


图 7-26 液膜除酚示意图

又如从工业污水中脱 Cr^{6+} 。所用乳状液的油相为煤油(内含三辛胺和聚胺),水相为 NaOH 水溶液。上述两液体形成 W/O 型乳状液后,再注入含 Cr^{6+} 的污水,这时煤油为液膜(内含三辛胺及聚胺),污水中的 Cr^{6+} 则以下列表面反应形成盐而进入油膜



胺盐在油膜表面上浓度增高后,逐渐向水内相迁移,并与 NaOH 作用形成不能迁移的盐且游离出三辛胺



三辛胺又扩散到油膜中再提取 Cr^{6+} ,如此往复,就可把 Cr^{6+} 富集到水相中。富集的 Cr^{6+} 浓度可达 $160\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。然后将乳状液取出破乳,把 Cr^{6+} 从水相中分离出来。

浓度分离是一项很有前途的技术。污水处理的效果受搅拌强度、表面活性剂浓度以及乳状液组成的影响。在工业化过程中,液膜的稳定性、液膜的溶胀和液膜破乳等都是至关重要的问题,不同体系要有不同的处理措施。

第八章 高分子溶液

由于合成高分子材料工业的迅速发展，高分子科学早已经成为一门独立的、与无机化学、有机化学、分析化学、物理化学并列的二级学科，并形成了高分子化学和高分子物理两个分支。但因历史的传统、性质和应用上的紧密联系，特别是近年来在聚合物胶体研究上的较大进展等诸多原因，高分子溶液始终是胶体化学研究的一个重要部分。

高分子溶液在生产实践和科学研究中屡见不鲜，钻井液处理剂、高分子减阻剂、土壤改良剂等用的是高分子稀溶液；合成纤维生产中的纺丝液是一种比较浓的高分子溶液；油漆、涂料、胶粘剂以及胶浆是更浓的高分子溶液；经增塑的塑料和共混聚合物属于固态溶液。由此可见，高分子溶液的应用范围极广。

利用高分子溶液来分离、精制聚合物样品的一种有效手段，聚合物分子量及其分布的测定也必须在溶液中进行。高分子溶液性质的研究，对掌握其结构与性能的关系、指导高分子材料的生产、发展高分子的基本理论都有重要意义。在聚合物性能的研究中，有关溶液性质的研究占了很大比重。迄今，对高分子稀溶液的研究已较深入，并取得了不少定量或半定量的结果，但对浓溶液的认识尚嫌不足，有待于进一步努力。

就分散相颗粒大小而言，高分子溶液属于胶体的范围。虽然它的颗粒大，但呈分子状态分散(例如天然的蛋白质溶液、明胶溶液等)，它们是真溶液，是热力学稳定体系，因此，早期曾把高分子溶液称为亲液溶胶，而把第二章讨论的溶胶称为憎(疏)液溶胶。这两类溶胶有着本质的差别。高分子溶液可作为热力学平衡体系来研究，因其分子大，在若干性质上不同于低分子溶液，所以低分子溶液的一些热力学结果不能直接套用。

高分子溶液与憎液溶胶有以下异同点。

1. 相同点

- (1) 颗粒尺寸在 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 之间；
- (2) 扩散速度缓慢；
- (3) 不能透过半透膜。

2. 不同点

(1) 聚合物同溶剂有亲和力，能自动溶解在溶剂中。但溶解过程比小分子慢得多，一般需要几小时、几天甚至几周，需要有足够的溶解时间才能得到均匀的高分子溶液。溶胶是不会自动分散到分散介质中的；

(2) 高分子溶液是真溶液，溶解后聚合物以分子形式均匀分散在溶剂中，无明确界面，溶解、沉淀是热力学可逆的，浓度不随时间而变，处于热力学稳定状态。溶胶是热力学不稳定体系，添加稳定剂后才会有一定程度的动力学稳定性；

(3) 高分子溶液是均相体系，丁达尔(Tyndall)效应弱。溶胶是多相体系，丁达尔效应强；

(4) 高分子溶液的粘度比溶胶的大得多；

(5) 高分子溶液性质依赖于分子量，而且聚合物的多分散性又使溶液性质的研究复杂化。溶胶的很大一部分性质是与颗粒大小有关的，颗粒大小的多分散性同样使溶胶性质的研究复杂化。

本章主要介绍高分子溶液特有的一些基本物理化学性质。

第一节 聚合物的分子量和分子量分布

一种纯粹的小分子化合物，其所有分子的分子量都相同。然而聚合物并非如此，即使一种“纯粹”的聚合物，也往往由分子量不等的同系聚合物所组成，因此，通常所测得的分子量都具有统计平均的意义。

由于统计平均方法不同，所得平均分子量也不一样。每种平均分子量可通过各种相应的物理或化学方法加以测定(表8-1)。

表8-1中， $i=1 \sim \infty$ ， N_i 和 W_i 分别代表分子量为 M_i 的分子

在聚合物中所占的摩尔分数和质量分数； n_i 和 ω_i 分别代表分子量为 M_i 的物质的量和质量； α 是与聚合物和溶剂有关的常数，可通过其他方法确定，一般介于 0.5 ~ 1.0 之间。当 $\alpha = 1$ 时， $\overline{M}_\eta = \overline{M}_w$ ；当 $0 < \alpha < 1$ 时， $\overline{M}_n < \overline{M}_\eta < \overline{M}_w$ 。

表 8-1 各种平均分子量及测定方法

平均分子量种类	数学表达式	测定方法
数均分子量 \overline{M}_n	$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum \omega_i}{\sum \frac{\omega_i}{M_i}}$	冰点降低法， 沸点升高法， 渗透压法， 端基滴定法
重均分子量 \overline{M}_w	$\overline{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum \omega_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$	光散射法
Z 均分子量 \overline{M}_z	$\overline{M}_z = \frac{\sum Z_i M_i}{\sum Z_i} = \frac{\sum (\omega_i M_i) M_i}{\sum \omega_i M_i} = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2}$	超离心法
粘均分子量 \overline{M}_η	$\overline{M}_\eta = \left(\frac{\sum \omega_i M_i^\alpha}{\sum \omega_i} \right)^{1/\alpha} = \left(\frac{\sum n_i M_i^{(\alpha+1)}}{\sum n_i M_i} \right)^{1/\alpha}$	粘度法

通常，将聚合物分子长短不一的特性称为分子量的多分散性。平均分子量相同的聚合物其多分散性可能不同。一般用分子量分布来描述聚合物的多分散程度。

一般利用聚合物中各种分子的溶解性能对分子量的依赖性，或是利用不同大小分子在多孔填料中占据的空间体积的不同来测定分子量分布。常用的实验方法有沉淀分级法、溶解分级法和凝胶色谱法(GPC法)等。根据分级测定的结果，以各级分的质量分数对分子量作图可绘制出分子量分布曲线，常见的有累积质量分布曲线、微分质量分布曲线或微分数量分布曲线(图 8-1)。

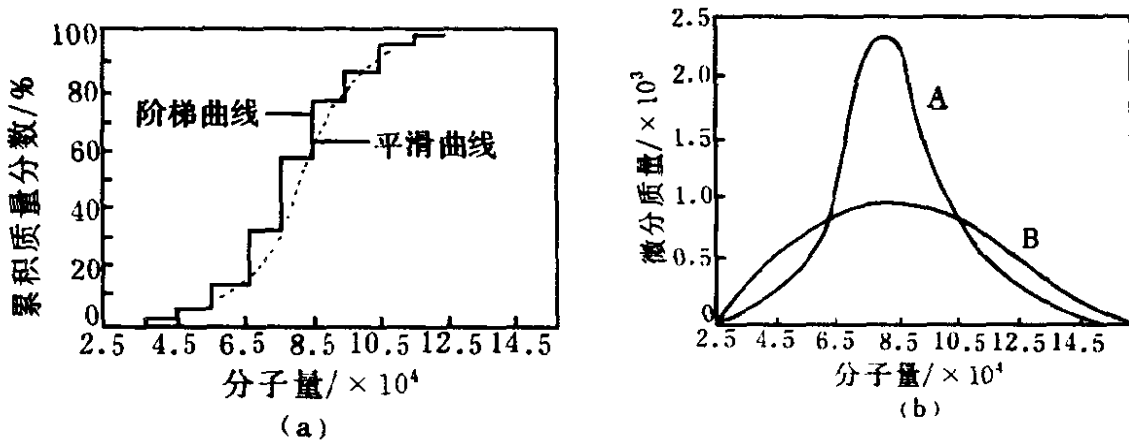


图 8-1 某聚苯乙烯样品的分子量分布曲线
(a) 累积质量分布曲线；(b) 微分质量分布曲线

由图 8-1 可见，分子量分布曲线能具体体现出聚合物的多分散性。特别是在微分质量分布曲线图上绘出的 A 和 B 两条曲线代表分子量相同而分散性不同的聚合物，A 样品分子量分布较窄，B 样品分子量分布较宽，因此用微分质量分布曲线表征聚合物的多分散性比较直观。

此外，也可用多分散系数 d 来表征分子量的多分散性，即

$$d = \overline{M}_w / \overline{M}_n \quad (8-1)$$

显然， d 值越大，多分散性越大，分子量分布越宽。通常 d 值在 1.5 ~ 20 之间。

平均分子量和分子量分布是控制聚合物性能的重要指标。用途和成型方法不同，对聚合物的分子量和分子量分布的要求也不同。

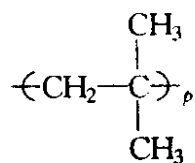
第二节 高聚物的溶解、溶胀及其在溶液中的形态

在溶剂中，由于非晶态聚合物(有些高聚物也可以形成部分晶态)分子堆积较松散，且高分子链的长度远比溶剂分子大，故溶剂分子向聚合物渗透快，而高分子向溶剂扩散慢，因此溶剂分子首先较多地进入高聚物中，使高聚物体积胀大，这过程称为溶胀(swelling)。溶胀后的高分子链间作用力减弱，最终导致高分子均匀地分散在溶剂中而达到溶解。交联高聚物由于交联点的束缚，可能只溶胀而不能溶解，

这种溶胀称为有限溶胀。

非极性晶态高聚物由于分子链排列紧密、链间作用力强，溶剂分子难以渗入，在常温下很难溶解，只有升温至接近高聚物熔点使晶态转变为非晶态后，才逐渐溶解。极性晶态高聚物则不然，只要溶剂选择得当，常温下一般是可以溶解的，但至今尚无选择溶剂的统一规定。根据长期实践经验，有3种原则可供参考：(1) 极性相似原则，极性高聚物可溶于极性溶剂，非极性高聚物能溶于非极性溶剂；(2) 溶度参数近似原则；(3) 溶剂化原则。

高分子溶液的许多性质不仅与分子量有关，还与高分子在溶液中的形态有关。聚异丁烯橡胶的分子由上万个 $\text{-(C}_4\text{H}_8\text{)-}$ 单位联结而成，其分子式可写成



$\text{-(C}_4\text{H}_8\text{)-}$ 这种小单位称为链节(结构单元)。 p 叫聚合度。若链节的分子量为 M_0 ，则高分子的分子量 M 应为 $M = p \cdot M_0$ 。若 $p = 10^4$ ，则 $M = 5.6 \times 10^5$ 。若把这一根分子链拉直，它将是一条长度为 $2.5 \times 10^4 \text{ nm}$ 、直径为 0.5 nm 的细丝。这一根高分子链由 2×10^4 个碳原子以单键连接而成，单键数目也有 2×10^4 个之多。碳原子之间的单键能自由旋转。这样长的高分子链在没有外力的影响下是不可能呈直线形伸展的，必然带有自然卷曲的倾向。高分子链越柔软，卷曲就越厉害，容易形成“无规线团”(random coil)；分子链越刚硬，越不容易卷曲，极端情况下可能成为棒状。

柔软的高分子链的C—C键可以绕着固定键角($109^\circ 28'$)不断地内旋转，引起原子在空间位置上的变化，称为构象(conformation)。构象是指C—C单键的内旋转异构，是分子内非键合原子间相互作用的表现，可受温度、高聚物聚集态的分子间相互作用、高分子溶液中高分子—溶剂间相互作用以及外加力场的影响而改变。含有成千上万个键的高分子长链可以有許多不同的形态，这些形态每时每刻都在变化，而且各种构象的几率是不等的。高分子成直线构象的几率几乎为

零，呈卷曲构象的几率最大，最可几的线团叫无规线团(图 8-2)。



图 8-2 高分子链构象的 3 种主要形式

影响高分子链柔顺性的因素既有内因也有外因。内因大致有三：一是主链结构的影响，它起决定的作用；第二个内因是主链上取代基的影响；第三个内因是交联度的大小。交联度低的高分子柔顺性比交联度高的好。

影响高聚物链柔顺性的第一个外因是温度。温度越高，热运动能越大，分子的内旋转越自由，构象数目也多，高分子链越柔顺。第二个外因是溶剂，若溶剂与高聚物间相互作用力强并超过链节的内聚力，高分子线团就会舒展，这实质上反映了溶剂化的能力。使高分子链舒展的溶剂叫良溶剂(good solvent)；反之，使高分子链进一步卷曲的溶剂叫不良溶剂(poor solvent)。其他的外因(如外加盐类、调节 pH 值等)都能影响溶液中高分子链(特别是高分子电解质，如蛋白质、部分水解聚丙烯酰胺、聚丙烯酸盐类等)的卷曲程度和形态。

最后，再介绍一下链段(segment)的概念。从运动角度看，一条高分子链就是一个独立的运动单元。实际上，一条长链上必然存在若干个独立的运动小单位——链段。链段的长度是个统计平均值，它表征高分子链的柔顺性。最小的链段就是链节，这时高分子链的柔顺性最佳。链段越长，柔顺性越差。一般的高分子链上含几个到几十个链段，一个链段又含几个到几百个链节。

第三节 溶液中高分子的大小

一个分子链的末端距(如图 8-3 中所示的 h)与分子链的构象有密切关系。完全伸展的链末端距最长，卷曲构象的链末端距最短。分

子量相同的同一种高分子的链末端距越短，其卷曲程度越高。因此，可以用链末端距来定量描述高分子链的形状和大小，也可用来表征高分子的柔顺性。由于同一高分子链随构象的变化而有不同的末端距，因此按统计学原理，应以几率最大的(即最可能的)平均末端距来表示。

一、均方根末端距

图 8-3 中所示的 h 为无规线团两个末端之间的直线距离。在溶液中高分子链可能出现各种构象，故 h 不是定值，且具有方向性，应用矢量 h 表示。但是它在任何点上任意方向的几率相等，所以 h 的平均值为零。在数学上宜用均方根末端距 $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ 来表示链两端的统计平均距离

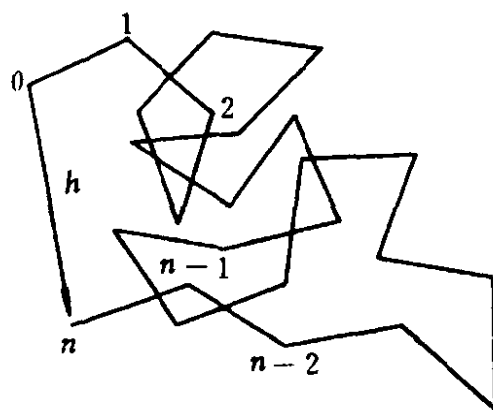


图 8-3 高分子链形态与末端距

$$\langle h^2 \rangle^{1/2} = n^{1/2} l \quad (8-2)$$

式中， $\langle \quad \rangle$ 为统计力学的平均； n 和 l 分别为运动单元的数目和长度。

对于 $n = 10^4$ 的链， $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ 只有整个链朝一个方向完全伸直时末端距的 1%，可见分子链是十分卷曲的。

二、均方回转半径

这是另一种量度高分子大小的方法，即从一个分子无规线团的质量中心到各链段的平均距离，称为均方回转半径 (mean square radius of gyration)，用 $\langle S^2 \rangle$ 表示

$$\langle S^2 \rangle = nl^2/6 \quad (8-4)$$

且
$$\langle S^2 \rangle = \langle h^2 \rangle/6 \quad (8-5)$$

第四节 高分子溶液的运动性质

在第二章讨论溶胶的运动性质时，曾写到“胶体体系与分子分散体系并无本质区别，其中的质点运动都服从同样的普遍规律——分子

运动理论”。因此，这里讨论的就应该结合高分子溶液本身的固有特点，给出一些新意。

一、扩散与超离心力场下的高分子沉降速度

研究高分子溶液的扩散现象，有助于了解高分子的形状和大小。表 8-2 中的 f 是实际测得的阻力系数； f_0 是高分子无规线团的等效圆球阻力系数； f/f_0 称为阻力系数比率，它反映高分子的形状。 f/f_0 接近 1 的蛋白质，大多为球形蛋白； f/f_0 大于 1 者，其分子形状与球形相距甚远。

表 8-2 蛋白质在水溶液中的扩展系数

物 质	分子量	$D_{20,w}^0/10^{-10}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	f/f_0	$\bar{V}^0/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
核糖核酸酶	13683	1.19	1.14	0.728
β -乳球蛋白	35000	0.782	1.25	0.751
卵清蛋白	45000	0.776	1.17	0.748
血清蛋白	65000	0.594	1.35	0.734
血色素	68000	0.690	1.14	0.749
纤维蛋白	330000	0.202	1.25	0.710
胶蛋白	345000	0.069	6.8	0.695
肌凝蛋白	493000	0.116	3.53	0.728

① $D_{20,w}^0$ 指 20℃ 下，在水中消除浓度影响后的扩散系数。

② \bar{V} 是高聚物的比体积。

在超离心力场中研究高分子的沉降速度，可以求得各种蛋白质的分子量。高分子的沉降系数 S 和扩散系数一样，会受到浓度、分子构象、溶剂化以及高分子间相互作用等的影响而有偏差。可用稀释外推法加以消除，即在不同浓度下测出 S 和 D 值，然后作图求出浓度趋于零时的沉降系数 (S^0) 和扩散系数 (D^0)。通过 S^0 与 D^0 的组合，可求得高聚物分子量，如表 8-3 所示。

二、高分子溶液的粘度

高分子溶液与溶胶相比，最大的区别在于粘度 (viscosity) 特别高。这是由于高分子长链之间相互有作用、无规线团占有较大体积以及溶

表 8-3 某些蛋白质的沉降系数和分子量

物 质	$S_{20,w}^0/10^{-13}s$	$D_{20,w}^0/10^{-10}m^2 \cdot s^{-1}$	分子量	\bar{V}
核糖核酸酶	1.64	1.19	13683	0.728
β -乳球蛋白	2.83	0.782	35000	0.751
卵清蛋白	3.55	0.776	45000	0.748
血清蛋白	4.31	0.594	65000	0.734
血色素	4.31	0.690	68000	0.749
纤维蛋白	7.9	0.202	330000	0.706
烟草花叶病毒	170	0.03	5000000	0.73
肌凝蛋白	6.4	0.10	570000	0.728

剂化作用等原因，使高分子链在流动时受到较大的内摩擦阻力。

只要将高分子无规线团对应于溶胶的胶体粒子，则第二章第六节中的基本概念和研究手段在这里大致都适用。

高分子溶液的粘度是一个非常有实用意义的参数。通过粘度测定不仅可知道高聚物的分子量，而且可了解分子链在溶液中的形状以及支化程度等。溶液的粘度测定具有实验设备简单、操作方便、精度高等优点，因此高分子溶液粘度的测定是科研和生产中不可缺少的手段之一。

高分子溶液的特性粘度 $[\eta]$ 和高聚物分子量 M 之间的关系，通常用带有两个参数的 Mark-Houwink 经验公式表达

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (8-4)$$

由于式(8-4)中的 M 值不能从粘度法本身求得，而必须由渗透压法或光散射法来测定，故粘度法是相对测定方法。

式(8-4)中 K 值一般在 $(5 \sim 200) \times 10^{-3}$ 之间，单位是 $dm^3 \cdot kg^{-1}$ ； α 值在 $1 \sim 0.5$ 之间，良溶剂时 $\alpha > 0.5$ 。在良溶剂内加入不良溶剂后，无规线团紧缩， α 值逐渐减小到接近沉淀点时， α 总是接近于 $1/2$ 。 K 与 α 的数值可从有关手册中查到，但一定要注意这两个参数的测定条件(如使用的温度、溶剂、适用的分子量范围、单位以及用什么方法订定的)。

为了求得高分子溶液的特性粘度 $[\eta]$ ，必须进行一系列粘度测定，即

$$\text{相对粘度} \quad \eta_r = \eta / \eta_0$$

$$\text{增比粘度} \quad \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$$

$$\text{比浓粘度} \quad \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

$$\text{比浓对数粘度} \quad \eta_{int} = \frac{\ln \eta_r}{c}$$

$$\text{特性粘度} \quad [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}$$

以上各式中， η 为高分子溶液的粘度； η_0 为纯溶剂的粘度； c 为高分子溶液的浓度 ($\text{g} \cdot 100\text{ml}^{-1}$)。

根据 Huggins 公式

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 c \quad (8-5)$$

$\frac{\eta_{sp}}{c} \sim c$ 对绘应得一直线，截距即为特性粘度 $[\eta]$ 。

同时也可以根据 Kraemer 公式

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \beta[\eta]^2 c \quad (8-6)$$

$\frac{\ln \eta_r}{c} \sim c$ 对绘亦可得一直线，截距也是特性粘度 $[\eta]$ 。以上两式只对稀溶液适用。

式(8-5)中 K' 称为 Huggins 常数，在良溶剂中柔顺性好的线型高聚物 K' 值通常在 0.35 左右。式(8-6)中 β 称为 Kraemer 常数，数值约为 0.15 左右。因此 $K' + \beta = 0.5$ 。式(8-5)所得直线的斜率大于式(8-6)所得直线的斜率。

只要实验做得足够准确，上述两直线外推到 $c \rightarrow 0$ (即无限稀释)，两条直线会在纵坐标上交于一点，其截距即是 $[\eta]$ ，如图 8-4 所示。

粘度法测定的分子量是粘均分子量 M_η ，定义见表 8-1。粘均分

子量介于数均和重均分子量之间，但更接近重均分子量，所以经常按重均分子量加以校正。若样品的分子量分布不很窄，并用其他方法测出其重均分子量，则按 $\lg [\eta] \sim \lg \bar{M}_w$ 对绘，亦可得到 K 和 α 值，并表示为

$$[\eta] = K \bar{M}_w^\alpha \quad (8-7)$$

(8-7)式精确性稍差，但可从粘度法则测定重均分子量，它的测定方法可查阅有关资料。

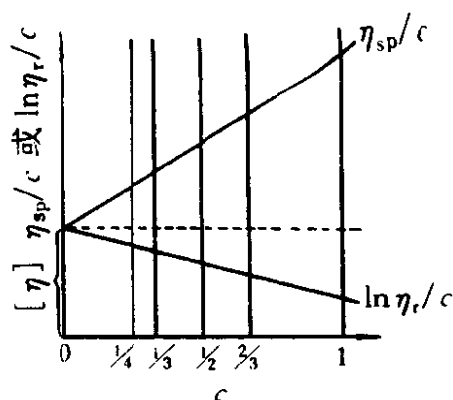


图 8-4 稀释外推法求 $[\eta]$

第五节 高分子溶液的平衡性质

一、高分子溶液的渗透压

高聚物的分子量大，摩尔浓度低，故依数性效应很小。从表 8-4 所列数据可以看出，只有渗透压法适于测定高聚物的分子量，其他依数性方法皆不佳。渗透压法的另一优点是半透膜对低分子杂质是可透过的，从而可以设法消除高聚物中杂质的影响，这是其他依数性方法做不到的。有时，这些杂质的效应远大于高聚物本身的效应。

高分子溶液是平衡体系，可以用热力学处理。通过渗透压的研究可以得到关于高聚物溶液热力学性质的一些基本数据，并了解高聚物-溶剂间的相互作用。

理想溶液服从 Raoult 定律

$$p_1 = p_1^0 x_1 \quad (8-8)$$

表 8-4 依数性质效应比较表 (溶剂: 苯)

分子量	沸点升高($\Delta T_b/c$) $^{\circ}\text{C} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 100\text{ml}$	凝固点降低($\Delta T_f/c$) $^{\circ}\text{C} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 100\text{ml}$	渗透压(Π/c) $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 100\text{ml}$
10000	0.0031	0.0058	25
50000	0.0006	0.0012	5
100000	0.0003	0.0006	2.5

式中, p 和 p^0 分别为溶剂和纯溶剂的蒸气压; x_1 是溶液中溶剂的质量分数。以 p_1/p_1^0 对 x_1 作图, 应得一条自原点的等分直线。一般的小分子溶液只要浓度低至 1%, 它和理想溶液间的差异就很小, 理想溶液公式可准确应用。高分子溶液则不然, 浓度低至 1% 时, 对理想溶液的偏差就很明显, 如图 8-5 所示。自热力学可知, 理想溶液的混合热 $\Delta H_m = 0$, 即无热效应。混合熵 ΔS_m 为

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (8-9)$$

n_1 、 n_2 是溶剂与溶质的量(摩尔); x_1 、 x_2 是其质量分数。 $\Delta H_m = 0$ 。说明溶质与溶剂间无相互作用, 而熵变只是由于混合所产生的无序性所致。除少数例外, 高聚物溶解时都有热效应, 即 $\Delta H_m \neq 0$ 。放热时, $\Delta H_m < 0$, 对 Raoult 定律产生负偏差; 吸热时, $\Delta H_m > 0$, 则产生正偏差。式(8-9)对高分子溶液不适用, 因推导时假设溶剂与溶质两种分子的大小相近。对于两种大小相差悬殊的分子混合, Flory 等推出线型高分子溶液有如下的关系

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln V_1 + n_2 \ln V_2) \quad (8-10)$$

V_1 与 V_2 是溶剂与高聚物的体积分数。从该式算出的混合熵比理想混合熵大得多, 这是因为高聚物在溶液中的构象比原先的高聚物状态多的缘故。高分子溶液的混合熵通常高出理想值几十倍, 甚至几百倍。在 ΔH 与 ΔS 两因素中, ΔS 起决定性作用, 溶解时不论吸热还是放热, 高分子溶液总表现出负偏差, 即溶剂的活度低于其理想值。

理想溶液的渗透压 (Π) 可用 Van't Hoff 公式表达

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M} \quad (8-11)$$

式中, c 是质量浓度 ($\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$), M 是溶质分子量。

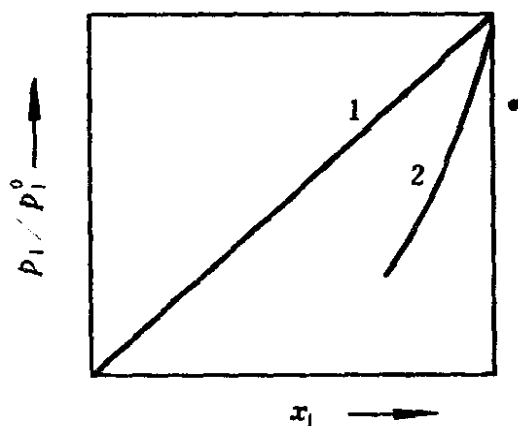


图 8-5 高分子溶液对 Raoult 定律有负偏差

1—理想溶液; 2—线型高分子溶液

高分子溶液的渗透压可用浓度幂次方的级数展开式表达为

$$\Pi = RT(A_1c + A_2c^2 + A_3c^3 + \dots) \quad (8-12)$$

式中, A_1 、 A_2 、 A_3 称为维利系数。由于 Vant't Hoff 定律是普遍的极限定律, 故 A_1 必等于 $1/M$, A_2 、 A_3 代表非理想程度, 其中以 A_2 最为重要。高分子稀溶液可以忽略 c^2 以后各项, 于是

$$\frac{\Pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M} + A_2c\right) \quad (8-13)$$

以 $\frac{\Pi}{c}$ 对 c 作图得一直线, 外推至 $c \rightarrow 0$ 处的截距 $(\Pi/c)_{c \rightarrow 0} = RT/M$, 由此可以计算高聚物的分子量; 从直线的斜率 RTA_2 可求得 A_2 。 A_2 是高分子链段间、高分子与溶剂分子间相互作用的一种量度。 A_2 为负值时, 说明链段间引力占主导地位, 在一定条件下溶质会沉淀出来。 $A_2 = 0$ 时, 高分子溶液表现得像理想溶液。 A_2 为正值时, 一般是在良溶剂中高分子与溶剂相互作用强烈, 高分子线团舒展, 链段间斥力占主导地位。

渗透压法测出的是数均分子量。

二、Donnan 平衡

前面的讨论限于不带电的高聚物, 带电高聚物的情况就要复杂些。通常, 将带电的高聚物称为聚电解质(如蛋白质、聚丙烯酸钠盐等)。它们离解产生的小分子可以通过半透膜, 从而使渗透压出现异常。小离子既能通过半透膜, 又要受到不能透过半透膜的大离子的影响, 从而使小离子在膜的内外两边分布不均匀, 这种不均匀的分布平衡称为 Donnan 平衡, 或称为 Donnan 效应。

以蛋白质钠盐为例, 它在水中离解



若溶液中只有蛋白质而无其他别的电解质杂质, 情况就比较简单。为了保持电中性, Na^+ 必须和 P^{z-} 留在膜的同一侧。此时, 每引入一个蛋白分子, 就会出现 $(z+1)$ 个粒子。渗透压测得的是数均分子量, 而不管粒子大小, 因而求得的分子量只是蛋白质真正分子量的 $1/(z+1)$ 。欲得知准确的 z 值, 实非易事, 何况聚电解质样品中多少总

会含有点其他的电解质杂质(即使是少于0.1%，按离子数目计的杂质浓度仍相当可观)，因此，在测量聚电解质的渗透压时，必须考虑 Donnan 平衡。

在图 8-6 中，开始时，在膜内加入聚电解质 Na_zP (浓度为 $m_1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)，它离解成能透过膜的小离子 Na^+ 与不能透过膜的大

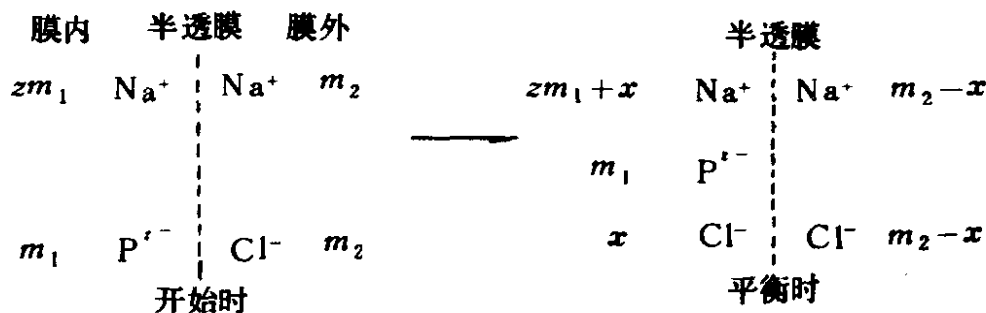


图 8-6 Donnan 平衡示意图

离子 P^{z-} 。在膜外加浓度为 $m_2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl ，它离解成 Na^+ 和 Cl^- ，并都可以通过半透膜。如果膜内没有 Na_zP ， NaCl 会扩散得使膜内外两边浓度相同，即 $m_2/2$ 。现在膜内加入了 Na_zP ，当一个 Cl^- 通过半透膜进入膜内时，为了保持电中性必须有一个 Na^+ 也进入膜内，透过的速度应与两种离子浓度的乘积 $[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]$ 成正比。膜内的小离子(如 Na^+ 和 Cl^-)也可以通过半透膜成对地同时扩散到膜外去。平衡时，膜内与膜外的扩散速度相等，假设这时从膜外扩散到膜内的 $[\text{Cl}^-]$ 为 x ，则

$$(zm_1 + x) \cdot x = (m_2 - x)(m_2 - x)$$

$$x = \frac{m_2^2}{zm_1 + 2m_2} \quad (8-14)$$

平衡时膜内与膜外 NaCl 浓度之比为

$$\frac{[\text{NaCl}]_{\text{膜外}}}{[\text{NaCl}]_{\text{膜内}}} = \frac{m_2 - x}{x} = 1 + \frac{zm_1}{m_2} \quad (8-15)$$

式 (8-15) 说明：(1) 由于存在不透过半透膜的大离子，平衡时膜内外 NaCl 浓度不等，产生一附加渗透压，此即为 Donnan 效应。 z 越

大, Donnan 效应越显著; (2) $m_1 \gg m_2$ 时, NaCl 几乎都在膜外边; (3) $m_1 \ll m_2$ 时, NaCl 在膜两边的分布是均匀的。

三、聚电解质的渗透压

图 8-6 中已知每个蛋白质离子的净电荷是 z , 为保持电中性, 下两式必须成立

$$[\text{Na}^+]_{\text{膜内}} = [\text{Cl}^-]_{\text{膜内}} + zm_1$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{膜外}} = [\text{Cl}^-]_{\text{膜外}}$$

此处 [] 系用单位体积中物质的量表示的物质浓度。达到 Donnan 平衡时, 则

$$[\text{Na}^+]_{\text{膜外}} [\text{Cl}^-]_{\text{膜外}} = [\text{Cl}^-]_{\text{膜内}} \{ [\text{Cl}^-]_{\text{膜内}} + zm_1 \}$$

$$\text{即} \quad [\text{Na}^+]_{\text{膜外}} = [\text{Na}^+]_{\text{膜内}} \left\{ 1 - \frac{zm_1}{[\text{Na}^+]_{\text{膜内}}} \right\}^{1/2} \quad (8-16)$$

由于膜内外浓度的差别所引起的总渗透压为

$$\Pi = \frac{RT}{1000} \{ m_1 + [\text{Na}^+]_{\text{膜内}} + [\text{Cl}^-]_{\text{膜内}} - [\text{Na}^+]_{\text{膜外}} - [\text{Na}^-]_{\text{膜外}} \}$$

若用质量浓度 c_1 ($\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$) 表示蛋白质离子的浓度, M 为其分子量, 因 $c_1 = m_1 M / 1000$, 上式可写成

$$\frac{\Pi}{RTc_1} = \frac{1}{M} \left\{ 1 + \frac{[\text{Na}^+]_{\text{膜内}} + [\text{Cl}^-]_{\text{膜内}} - [\text{Na}^+]_{\text{膜外}} - [\text{Cl}^-]_{\text{膜外}}}{m_1} \right\}$$

此外, 令 $[\text{Na}^+]_{\text{膜内}} = y$, 并利用式 (8-16), 得

$$\begin{aligned} \frac{\Pi}{RTc_1} &= \frac{1}{M} \left\{ 1 + \frac{2y - zm_1 - 2y \left(1 - \frac{zm_1}{y} \right)^{1/2}}{m_1} \right\} \\ &= \frac{1}{M} \left\{ 1 + \frac{y}{m_1} \left[1 - \left(1 - \frac{zm_1}{y} \right)^{1/2} \right]^2 \right\} \end{aligned}$$

将 $\left(1 - \frac{2m_1}{y} \right)^{1/2}$ 项按二项式定理展开

$$\left(1 - \frac{zm_1}{y} \right)^{1/2} = 1 - \frac{zm_1}{2y} - \frac{z^2 m_1^2}{8y^2} - \dots$$

代入上式, 得

$$\begin{aligned}\frac{\Pi}{RTc_1} &= \frac{1}{M} \left(1 + \frac{z^2 m_1}{4y} + \dots \right) \\ &= \frac{1}{M} \left(1 + \frac{1000z^2 c_1}{4My} + \dots \right)\end{aligned}$$

$$\text{即} \quad \frac{\Pi}{c_1} = RT \left(\frac{1}{M} + \frac{1000z^2 c_1}{4yM^2} \right) \quad (8-17)$$

由上式可知，将 $\frac{\Pi}{c}$ 与 c 对绘后，由外推所得截距仍可得到聚电解质的大离子分子量，与其所带电荷无关。对比式 (8-13) 则 $A_2 = 1000z^2/4M^2y$ 。显然，这一效应完全是由 Donnan 效应引起的。从上述讨论中，可得到消除 Donnan 效应的措施：

- (a) 增加扩散电解质(本例为 NaCl)的浓度；
- (b) 降低蛋白质溶液的浓度，即以稀溶液为宜；
- (c) 调节 pH 值使蛋白质处于等电点附近，即减少电荷量。

Donnan 平衡是带电高分子电荷效应的一种表现，其实质是当有大离子存在时，扩散性强的小离子的分布或分配的规律问题，而不一定非有半透膜不可，故其应用相当广泛。例如地层粘土吸水膨胀量对 pH 值的依赖性在石油钻井过程中是经常遇到的问题，若处理不当，就会发生事故，现在常用加大量 KCl 的办法抑制地层膨胀。

实验测量渗透压的方法有渗透平衡法、升降中点法和速率终点法 3 种。渗透压法提供的分子量范围是 $10^4 \sim 10^6$ ，它是高聚物研究中的标准方法。

第六节 高分子溶液的光散射

在第二章，我们介绍了 Rayleigh 应用电磁波理论推导出的溶胶光散射公式。该理论在研究不含在其他粒子的均匀介质中的光散射现象时指出，在这种介质中光仅能按几何光学所规定的方向传播。例如纯液体或溶液中分子间的距离很小，在入射光作用下，分子(或原子)的电子所辐射的次级光波(散射光)由于在所有方向上都将发生干涉而相互抵消，即不存在光散射。然而，完全均匀的介质是不存在的，连纯液体也有明显的光散射，更何况是溶液，这就是说，Rayleigh 的理论

研究仅有纯理论的价值。

1908年, Smoluchowski 提出了光散射的“局部涨落”理论, 认为光散射起源于介质微观不均匀性, 是由于分子无规热运动造成的介质密度局部涨落所导致的。1910年, Einstein 发展了液体和溶剂中光散射的定量热力学理论, 认为溶液中光的散射主要是同一体积内浓度的涨落。对于气体来说, 该理论与 Rayleigh 最初的理论结果一致。Einstein 的理论为光散射技术在高分子溶液中的应用奠定了基础。

1944年, Debye 将光散射理论应用到高分子溶液并获得迅速发展。目前光散射技术已成为测定高聚物重均分子量的有效工具之一。借此还能够研究高分子链结构、尺寸和形态以及高分子在溶液中相互作用的热力学参数。

随着近代激光技术和电子技术的发展, 准弹性光散射技术使我们能够了解质点的动态性质, 诸如高分子的移动扩散系数、水力半径、转动扩散系数等。

一、静态光散射——弹性光散射

在同一温度下, 高分子溶液的局部浓度涨落与渗透压有关, 因为浓差引起渗透压, 而渗透压的作用能抑制局部涨落现象。散射光强度 I 受下列因素的影响: I 反比于溶液渗透压的增量 $\left(1/\frac{\partial \Pi}{\partial c}\right)$, 正比于 κT ; I 正比于入射光强度 I_0 而反比于入射光波长 λ , 即 $I \propto \frac{I_0}{\lambda}$; I 与溶液的折光指数 (n) 及折光指数随浓度的变化 $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)$ 有关, $I \propto n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2$; I 还与观测的距离 r 及观测角度 θ 有关。如果入射光是一种偏振光, 介质中散射质点的尺寸比光波波长小得多 (即 $\leq \frac{1}{20} \lambda$, λ 是光波在介质里的波长), 溶液浓度比较稀, 高分子间距离较大, 一般可不考虑外干涉对散射光强度的影响, 也不会有内干涉现象, 前后向的散射光强度是对称的。综合以上因素, 则在 θ 角相距 r 处的散光强度 $I_{\theta,r}$ 为

$$I_{\theta,r} = \frac{4\pi^2}{\lambda^4 r^2} \cdot n^2 \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \cdot \frac{\kappa T c}{(\partial \Pi / \partial c)} \cdot I_0 \quad (8-18)$$

按式 (8-12), 可得

$$\frac{\partial \Pi}{\partial c} = N_A \kappa T \left(\frac{1}{M} + 2A_2 c + \dots \right) \quad (8-19)$$

代入式 (8-18), 对稀溶液 c^2 项以上可略去, 得到

$$I_{\theta,r} = \frac{4\pi^2}{N_A \lambda^4 r^2} \cdot n^2 \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \cdot \frac{c}{\frac{1}{M} + 2A_2 c} \cdot I_0 \quad (8-20)$$

(8-20) 式经整理, 得

$$\frac{I_{\theta,r}}{I_0} \cdot r^2 = \frac{4\pi^2}{N_A \lambda^4} \cdot n^2 \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \cdot \frac{c}{\frac{1}{M} + 2A_2 c} \quad (8-21)$$

(8-21) 式的左边

$$\frac{I_{\theta,r}}{I_0} \cdot r^2 = R_\theta, \quad R_\theta \text{ 称为雷利比。}$$

(8-21) 式的右边 $\frac{4\pi^2}{N_A \lambda^4} \cdot n^2 \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 = K$

$\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right) = \frac{n - n_0}{c}$, 即在 c ($\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$) 浓度下折光指数的增量, n 与 n_0 分别为溶液和溶剂的折光指数。

若入射光为非偏振光, 则 K 要乘以 $\frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$, 即

$$K \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} = \frac{4\pi^2}{N_A \lambda^4} \cdot n^2 \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$$

将 R_θ 和 K 代入式 (8-25), 得

$$\frac{K \cdot c}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2 c \quad (8-22)$$

实际上, 经常在 $\theta = 90^\circ$ 处测定散射光强度, 故式 (8-22) 又可写成

$$\frac{K \cdot c}{R_{90^\circ}} = \frac{1}{M} + 2A_2 c \quad (8-23)$$

在不同浓度下测定 R_{90° , 以 $\frac{K \cdot c}{R_{90^\circ}}$ 对 c 作图, 并向 $c \rightarrow 0$ 外推, 其截距

即为 $\frac{1}{M}$ ，斜率为 $2A_2$ (图 8-7)。式中 K 是体系的光学性质常数；波长 λ 与 n 都可通过仪器精确测量。这仅限于粒子直径小于 $\lambda/20$ ，且没有内干涉现象的小质点溶液，如某些蛋白质及溶于不良溶剂中的低分子量的线型高聚物。对一般线型的溶于良溶剂中分子量在 $10^5 \sim 10^7$ 的高分子，其直径在 $20 \sim 300\text{nm}$ 之间，用光散射技术测量分子量时，通常使用的汞灯的波长为 $400 \sim 500\text{nm}$ ，因此，测定分子量必须考虑 I 与 θ 间的依赖关系。这是因为入射光束射到直径大于 $\lambda/20$ 的粒子上时，各散射粒子所产生的散射光波有相角差，使总的散射光强度减弱，这称为分子散射的内干涉(图 8-8)。设高分子链上有两个散射单元 P_1 与 P_2 ，在与入射光

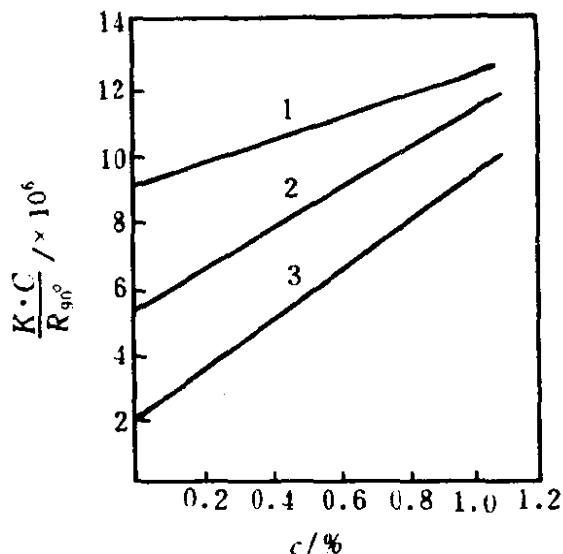


图 8-7 聚苯乙烯-丙酮溶液的 $\frac{Kc}{R_{90}}$ 与 c 的关系 (粒子直径 $< \lambda/20$)
1, 2, 3—不同分子量的聚苯乙烯样品(由 1→3, M 递增)

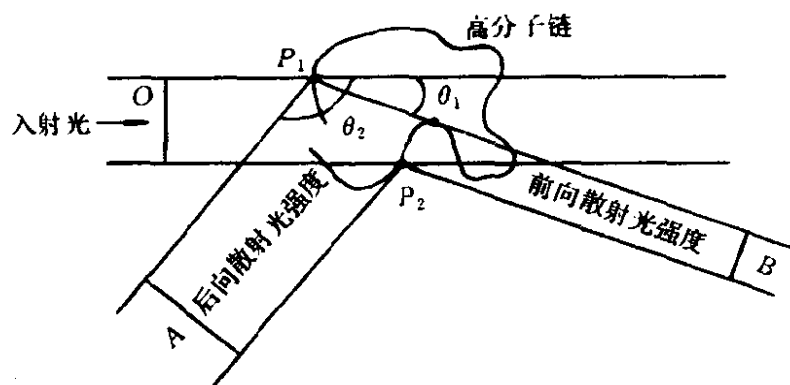


图 8-8 高分子溶液散射光内干涉现象示意图

成 θ_1 和 θ_2 角处 ($\theta_2 = 180 - \theta_1$) 分别有 A 和 B 两个测试点。前向散射时，入射光波电场达到 P_2 的光程比 P_1 远，落后一个相位角，但在 P_1 和 P_2 处散射后，由 P_2 到达 B 点的光程比 P_1 近，超前一个相位角，两者抵消一部分，因而产生的内干涉少，散射光强度大。后向

散光时，由 P_2 到达 A 点的光程又比 P_1 远，两者叠加在一起总的相位角差比前向散射大，内干涉加强，散射光强度弱。因此，前向散射光强度大于后向散射光强度，前后向不对称。当然， $\theta=0$ 时就不存在内干涉现象。观察角 θ 越大，则 I_θ 衰减越大。在 θ 角处散射光强度减弱的因子称为散射因子或散射函数，用 $P(\theta)$ 表示。 $P(\theta)$ 与高分子的形状有关。

无限稀释时，无规线团高分子在非偏振光照射下，其散射关系式可由式 (8-22) 改为

$$\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot \frac{K \cdot c}{R_\theta} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2c \quad (8-24)$$

根据 Debye 的推导，单分散线型高分子链的散射函数 $P(\theta)$ 线团为

$$P(\theta)_{\text{线团}} = \frac{2}{x^2}(e^{-x} - 1 + x) \quad (8-25)$$

$$x = \frac{8}{3} \pi^2 \frac{\langle h^2 \rangle}{\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

$\langle h^2 \rangle$ 为均方末端距。代入式 (8-24) 后，得

$$\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot \frac{K \cdot c}{R_\theta} = \frac{1}{M} \left(1 + \frac{8\pi^2}{9} \cdot \frac{\langle h^2 \rangle}{\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) + 2A_2c \quad (8-26)$$

所以

$$\left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot \frac{K \cdot c}{R_\theta} \right)_{\theta \rightarrow 0} = \frac{1}{M} + 2A_2c$$

$$\left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot \frac{K \cdot c}{R_\theta} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{MP(\theta)}$$

1948 年，Zimm 利用式 (8-26)，以 $\left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot \frac{K \cdot c}{R_\theta} \right)$ 对 $\left(\sin^2 \frac{\theta}{2} + kc \right)$ 作图 (k 为任意选择的一个常数，用以调整坐标点之间距离，例如可取 100、1000 或 2000) 得出 Zimm 图，从而可以确定分

子量 M 和均方末端距 $\langle h^2 \rangle$ ，具体过程如下。

在一定浓度的溶液中先测得 K 值及某一散射角 θ 下的 R_θ 值，然后以 $\frac{K \cdot c}{R_\theta}$ 对 $\left(\sin^2 \frac{\theta}{2} + kc \right)$ 作图，在图上得到一实验点。在上述浓度下改变 θ 值，可得一系列实验点。在另一浓度下同样也可得到一系列不同 θ 值的实验点，从而可得如图 8-9 所示的两簇曲线相交的 Zimm 图。从 $\theta \rightarrow 0$ 的外推线(其斜率为 $2A_2$)可得高分子溶液的第二维利系数 A_2 。从 $c \rightarrow 0$ 的外推线(其斜率为 $\frac{8\pi^2}{9\lambda^2 M} \langle h^2 \rangle$)可得均方末端距 $\langle h^2 \rangle$ 。

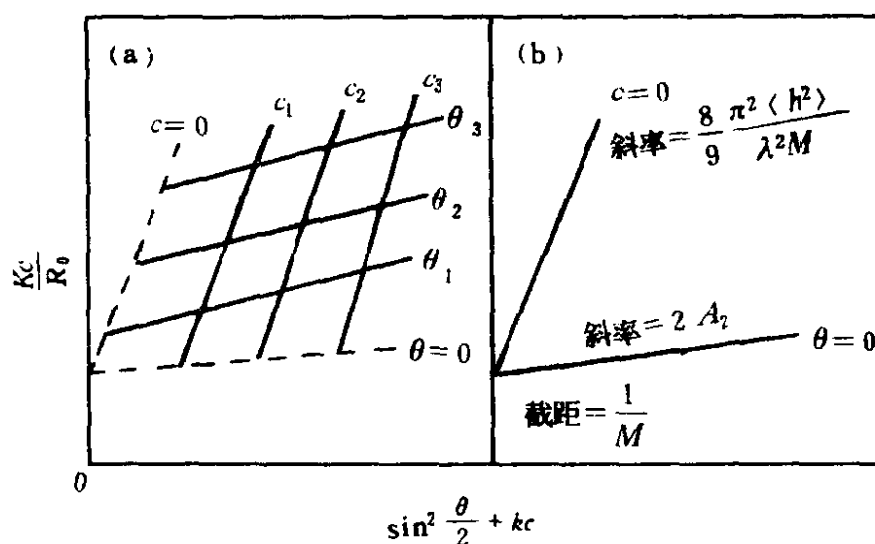


图 8-9 高分子溶液光散射数据典型的 Zimm 双重外推图

(a) 实验点; (b) 外推到 $c=0$ 或 $\theta=0$ 时极限点

* 二、动态光散射——准弹性光散射(QELS)

在前面讨论的光散射中，一直认定入射的光量子与散射体分子是弹性碰撞，即散射光波长与入射光波长相同，测量的是散射光强平均值，研究的是体系的平衡性质，属于静态的研究。事实上，体系内的胶体粒子不停地在作布朗运动，虽然它们的速度要比光速度慢得很多，由于 Doppler 效应，运动着的粒子的散射光频率与入射光频率就有差异，出现很小的频率漂移(而非弹性碰撞时是要出现较大频率漂

移的)。由于这种光散射是由粒子的动力学性质所引起的，因此称为动态光散射(dynamic light scattering)。现在的问题是怎样测量这一很小的频率漂移？这些数据又提供了运动中粒子的一些什么信息？

首先看看频率漂移有多大。

以直径 50nm 的稀水溶胶粒子为例。在讨论布朗运动时，我们知道粒子速度是有分布的，故频率漂移也有个分布范围。散射光的频率一般是入射光的原频率 ω_0 为中心而展开 (图 8-10)，展宽的宽度通常用半高半宽 Γ 表示， Γ 简称为线宽。理论分析表明， Γ 和描述胶粒布朗运动强度的扩散系数 D 成比例，其关系为

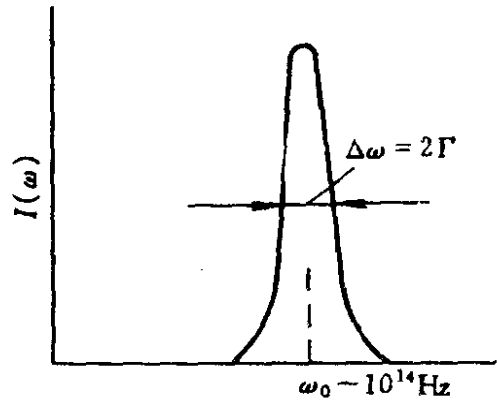


图 8-10 胶粒运动引起散射光的频率展宽

$$\Gamma = \Delta\omega = \omega - \omega_0 = DK^2 \quad (8-27)$$

式中 K 是散射矢量

$$K = \left(\frac{4\pi n}{\lambda_0} \right) \sin\left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (8-28)$$

式中， λ_0 是入射光在真空中的波长； n 是介质的折光指数； θ 是散射角。这三项都是可测的，即 K 值可知。在本例中，20℃下，若入射光波长 $\lambda_0 = 488\text{nm}$ (蓝光)， $\theta = 90^\circ$ ，则 $K = 2.42 \times 10^7 \text{m}^{-1}$ 。将该 K 值与 $D = 8.59 \times 10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 代入式 (8-27)，求得展宽后的线宽约 800Hz。这个数值与原频率 (ω_0) $6 \times 10^{14} \text{Hz}$ 相比，实在是太小，远远小于单色仪或高精度干涉仪的分辨极限。显然，这个实验在激光出现以前无法做，只有当单色性很好的激光束问世以后，利用拍频技术，才有可能检测出如此幅度小的频率漂移。

也可以从散射光强涨落角度来考察准弹性光散射。体系中粒子在不停地运动，散射光强度随时间的变化是随机的，似乎无规则可言，如图 8-11a 中的锯齿状折线所示。在静态光散射实验中，我们测量的是这种涨落着的散射光强的时间平均值 $\langle I \rangle$ ，见图 8-11(a) 中虚线。

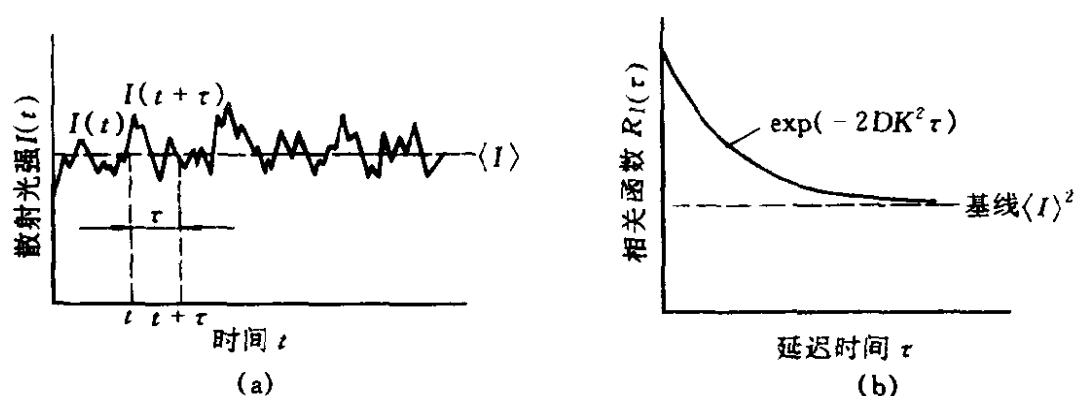


图 8-11 散射光强涨落过程的相关函数

图 8-11 (a) 中的锯齿状折线可用散射光强的时间相关函数(或称自动相关函数)来描述。一般情况下, 由于涨落, 在 t 与 $(t + \tau)$ 时间内, 体系同一空间的性质 A 是不同的(τ 表示延迟时间)。那么, 光强相关函数 $R_I(\tau)$ 定义为: t 时刻的光强 $I(t)$ 和 $(t + \tau)$ 时刻的光强 $I(t + \tau)$ 的乘积对时间的平均值, 它表征光强在两个不同时刻(相隔为 τ) 相关连程度。 $R_I(\tau)$ 的数学表示式是

$$R_I(t) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_t^{t+T} I(t)I(t + \tau) dt \quad (8-29)$$

式中, T 是观测时间的长短; $\langle \quad \rangle$ 代表时间平均值。

采用光强相关函数是因为它有两个特点: 一是可以用数码技术测出微弱的光信号; 二是它能够通过傅利叶转换转换成指数光谱的形式进行数据处理, 得到

$$R_I(t) = 1 + \exp(-2DK^2\tau) \quad (8-30)$$

从而使图 8-11 (a) 的锯齿状折线变成有规律的 $R_I(t)$ 平滑曲线 [图 8-11 (b)]。该平滑的衰减曲线是体系的特征曲线, 其衰减速度受该体系粒子布朗运动强弱的支配。

采用一种新的光谱技术——光拍频光谱(或称光混合光谱技术), 就可在 10^{15} Hz 频率谱线上精确测出 $10^2 \sim 10^4$ Hz 的频率漂移。该技术是根据两个频率在一个非线性元件上混合时, 产生的讯号频率恰恰是

输入的两个频率之差，这一差额称为“差拍”。就是说，散射光与单色光在光电阴极管上混合产生的光电流具有与散射光相同的光谱图，仅仅是中心频率从入射光频率 ω_0 处移到 $(\omega_0 - \omega_f)$ 处， ω_f 是参考单色光的频率，如果采用的参考单色光是外来的单色光且与入射光频率相同，则频谱线落在中心频率为零处。这种拍频光谱称差拍法或它差拍法。另一种方法是直接采用入射光为单色光源，使它们本身产生差拍，这种拍频光谱技术称为零拍法或自差拍法。“差拍”以后，经光电信倍增管以阳极信号输出到自动相关仪(或光谱分析仪)。图 8-12 是一台测定溶液中粒子或高分子的大小与形状的光子相关光谱装置，它属于零拍法。该装置的优点很多，如无需形成界面、不干扰、不破坏样品；测量迅速，几分钟内即可完成；准确度高，误差为 $\pm 1\%$ ；测量范围可从 10nm 至 1000nm。

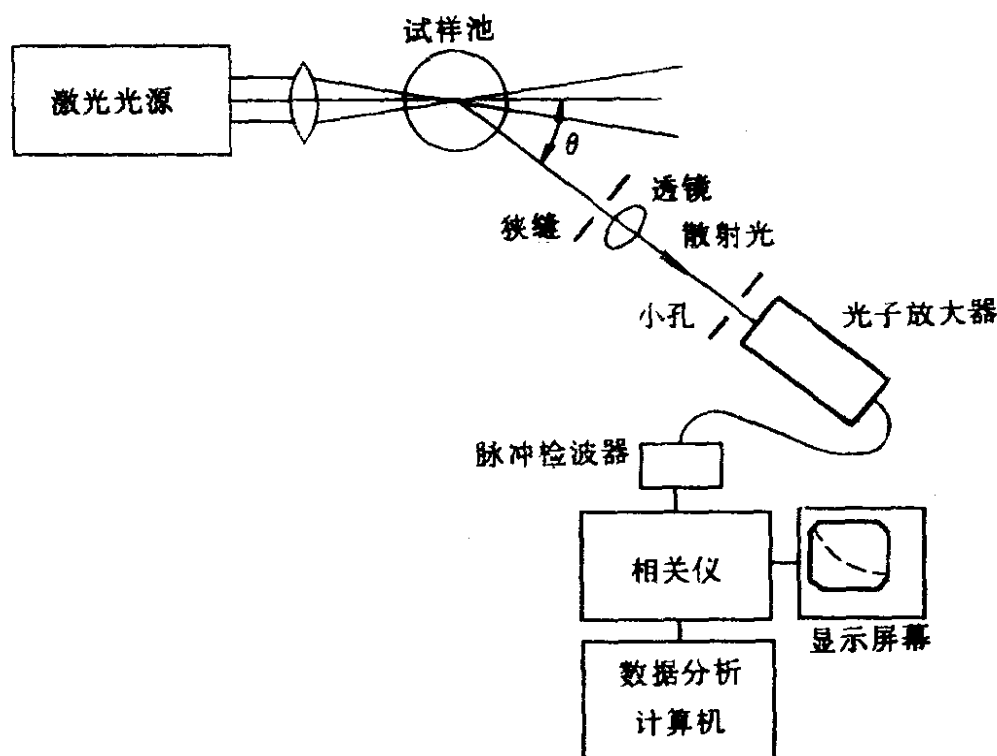


图 8-12 光子相关光谱仪的装置

实验测得 $R_I(\tau)$ 后，以 $\ln[R_I(\tau) - 1]$ 对 τ 作图，所得直线的斜率是 $-2DK^2$ ，知道波长与散射角值，就可自斜率求出扩散系数 D 。利用 Stokes-Einstein 公式，求算粒子的水力半径 r_h

$$r_h = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (8-31)$$

应用 Ford 经验公式，还可以求得高聚物的分子量 M

$$D_0 = K_D M^{-b} \quad (8-32)$$

式中， D_0 是浓度趋于零时的高分子移动扩散系数； K_D 与 b 为常数，它们依赖于高聚物和溶剂的性质与温度。

Cummins 曾用拍频光谱技术测定直径为 $0.126 \pm 0.004 \mu\text{m}$ 的聚苯乙烯球粒的移动扩散系数 D 。他还将上述粒子的半径值直接代入式 (8-32) 求 D 。结果分别为

$$\text{光差拍光谱法: } D = (0.341 \pm 0.005) \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{公式(8-31): } D = (0.338 \pm 0.01) \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

二者结果比较吻合。

用拍频光谱技术除可求出移动扩散系数外，还可求得非球形粒子的转动扩散系数。

第七节 聚 电 解 质

聚电解质 (polyelectrolyte) 是一类在分子链上带有许多可解离基团的高聚物。聚电解质的特点是有高的分子量和高的电荷密度，因而表现出一些特殊的物理化学性能，既与简单的电解质不同，也和不带解离基团的高聚物相异。它们在工农业生产上已经起到并将起到更大的作用，诸如污水处理、土壤改良、三次采油与钻井泥浆处理剂、医药与轻工等。聚电解质在学术研究上也引起人们越来越大的兴趣，它在生命科学中的地位非常突出，人们正付出更多的精力对它进行深入研究。

表 8-5 是按聚电解质的存在方式进行分类的；表 8-6 是从合成研制角度对电解质进行分类的。

按聚电解质分子链上所带基团的属性，可分为阳离子、阴离子和两性聚电解质。按分子结构的刚柔性，聚电解质可分为刚性分子聚电解质和柔顺性分子聚电解质。有相当数量的天然聚电解质是由刚性分

表 8-5 聚电解质的自然分类

一、天然物质
(一) 多糖类
1. 简单的多糖——果胶酸、褐藻酸等
2. 复杂的多糖——琼脂、阿拉伯胶等
3. 氨基糖——抗血凝素
(二) 蛋白质类 明胶、各种蛋白质
(三) 核酸
二、天然物质的人工衍生物
(一) 纤维素衍生物 粘胶、羧甲基纤维素等
(二) 橡胶衍生物
三、人工合成物质
(一) 共聚型高聚物 聚丙烯酸类等
(二) 缩聚型高聚物 聚磷酸类等

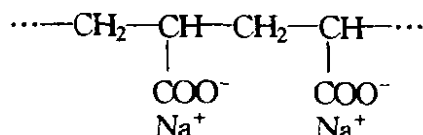
表 8-6 聚电解质按研制情况分类

一、天然
(一) 链形的——琼脂、果胶酸、褐藻酸等
(二) 广义的——蛋白质、脱氧核糖核酸等
(三) 各类粘土矿物——蒙脱土等
二、合成
(一) 一般反应
1. 与天然高聚物反应——羧甲基纤维素、纤维素硫酸酯、纤维磷酸酯、木质素磺酸盐等
2. 与合成高聚物反应——聚乙烯醇硫酸酯、聚苯乙烯磺酸盐
(二) 聚合反应
1. 高聚物酸类——聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚磷酸
2. 高聚物碱类——聚乙烯吡啶
3. 两性高聚物——甲基丙烯酸与 2-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸的共聚物
(三) 特殊的反应
1. 立体规整高聚物——全同聚丙烯酸、全同聚乙烯吡啶
2. 单分散的高聚物——聚丙烯酸、聚乙烯吡啶

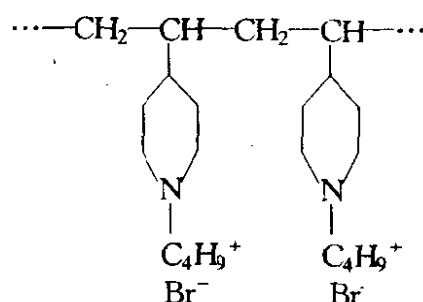
子组成的，其分子尺寸和形状一般不会变化，只有在较剧烈的条件下（如高温、强酸和强碱或浓的盐溶液中）才可能引起变化。要求合成的聚电解质中具有柔顺性的分子链占多数，它们在层状流动的剪切场下或在溶剂与温度轻微变化时，都会引起分子尺寸或形状的变化。

聚电解质能溶于极性溶剂中，特别是能溶于水中。在给定温度下，聚电解质的溶解度取决于分子链上亲水基团与憎水基团相互抵消后剩余基团的性质。例如丙烯酸丁酯与丙烯酸的共聚物，随着羧酸丁酯相对含量的增加，该共聚物在水中的溶解度降低。此外，高分子链的构象、分子量与电荷的分布等，对其溶解度也有一定的影响。

聚电解质溶于水后，发生解离，例如聚丙烯酸钠解离后生成阴离子聚电解质



聚乙烯基-N-溴丁基吡啶解离后生成阳离子聚电解质



解离后的聚电解质离子带有大量电荷，在它的周围必然将与其相反电荷的小离子束缚住(图8-13)。聚丙烯酸钠中的 Na^+ 在溶液中活动范围大，形成 ψ 结合方式；反之，聚丙烯酸中的 H^+ 形成 p 结合方式。

一旦溶液中添加了大量的中性盐，体系中带电质点大量增多，电场效果相互抵消，此时的聚电解质行为与非电解质的高聚物相近。

一、解离平衡

以 HA 代表安息香酸等有机弱酸，它们在水中解离



式中 K 为解离常数。若解离基团的解离度用 α 表示，则

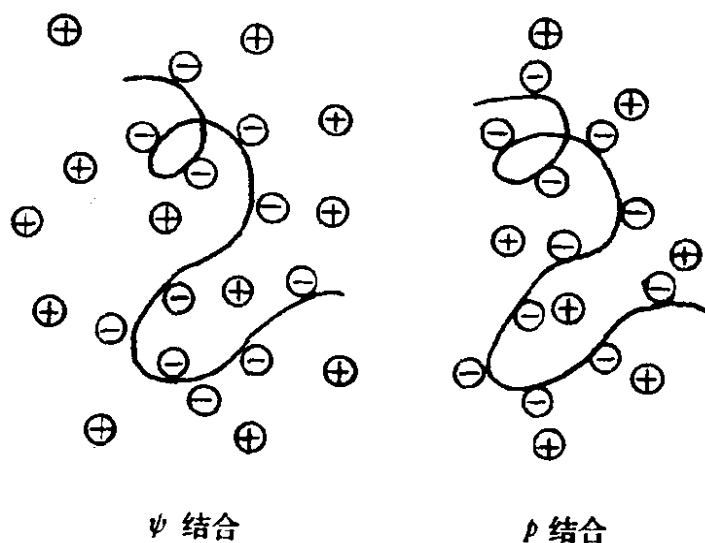


图 8-13 溶液中高聚物离子与其对离子的结合方式

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} \quad (8-33)$$

式中 [] 表示浓度

$$\begin{aligned} K &= \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \\ &= \alpha_{H^+} \frac{[A^-]}{[HA]} \\ &= \alpha_{H^+} \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \quad \left(\begin{array}{l} [A^-] = \alpha \cdot c \\ [HA] = (1-\alpha) \cdot c \end{array} \right) \\ &= e^{-\Delta G^0/RT} \end{aligned} \quad (8-34)$$

$$\text{或} \quad pK \equiv -\lg K = pH - \lg \frac{\alpha}{(1-\alpha)} = 0.434 \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (8-35)$$

式中 α_{H^+} 是 H^+ 的活度； ΔG^0 是标准 Gibbs 自由能的变化。图 8-14 是用 pH 滴定得到的安息香酸和聚丙烯酸的 $pK-\alpha$ 曲线，安息香酸的 pK 与 α 无关，为一常数，这意味着安息香酸的各个分子的羧基都一样解离，相互之间作用可忽略不计。反之，聚丙烯酸解离基团间的相互作用不容忽视，其 pK 随 α 的增加而增加， $\alpha \rightarrow 0$ 的 pK 值为 4.4，同低分子的有机弱酸 pK 值相近。

二、粘度

由于聚电解质链上的基团都带有相同的电荷，彼此相斥，导致无

规线团在水溶液中的膨胀超过正常状态。若解离程度很高，甚至会促使链伸展。在很多情况下，聚电解质从非解离状态转到解离状态时，溶液粘度强烈增加；反之，粘度下降。聚丙烯酸溶液或聚丙烯酰胺溶液的解离度本来很小，当用 NaOH 溶液中和或水解时，生成聚丙烯酸钠或部分水解聚丙烯酰胺，溶液的比浓粘度相应地增加。当高分子链达到最大伸展状态时，其比浓粘度也增至最大值。再进一步加入 NaOH 溶液，由于 Na^+ 过量，无规线团就会重新紧缩，比浓粘度下降。在其他的含有钠盐基团的聚电解质溶液中，加入过量的 Na^+ (例如 NaCl)，

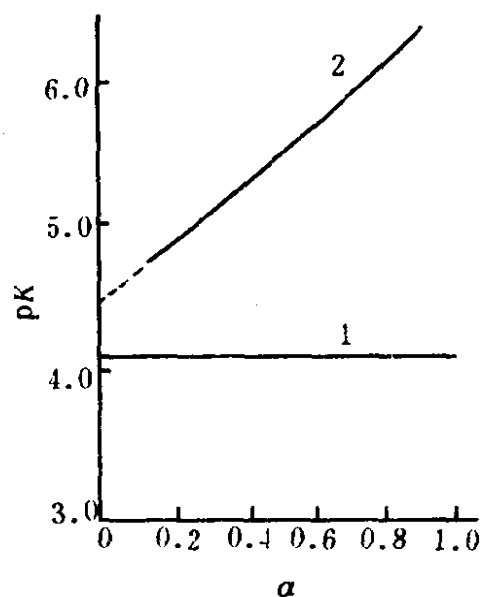


图 8-14 有机弱酸与聚电解质的 $\text{pK} - \alpha$ 曲线

1—安息香酸 (20°C)；
2—聚丙烯酸 (14°C)

同样会使溶液的比浓粘度下降。但是，若同时还有聚电解质溶液浓度的变化，则因稀释效应而使比浓粘度的变化复杂化，这可从图 8-15 (a)中得到说明，它表示 5% 的聚丙烯酸水溶液用水稀释时，溶液的比浓粘度随浓度的降低而下降，稀释至 1% 左右时，比浓粘度降至最低值。若再进一步稀释，则聚丙烯酸中的羧酸基团解离度迅速增加，使无规线团松开，比浓粘度反而急剧增加。图 8-15 (b)表示当聚丙烯酸水溶液浓度一定时，比浓粘度先随中和时加入的 Na^+ 增加而上升，这是因为 Na^+ 的增加使丙烯酸基团的解离度增加，直至中和点，比浓粘度达最大值；若 Na^+ 再增加，则解离受到抑制，比浓粘度下降。

测定聚电解质溶液粘度要特别注意：(1) 水要纯净，水中含有杂质会使粘度下降；(2) 剪切速率不宜太高，否则粘度下降；(3) 当外加盐浓度低时，要特别仔细，因为低外加盐浓度时的粘度—浓度关系非常敏感。

三、聚电解质应用举例——絮凝剂

聚电解质的应用范围很广，作为高聚物絮凝剂是它目前的主要用

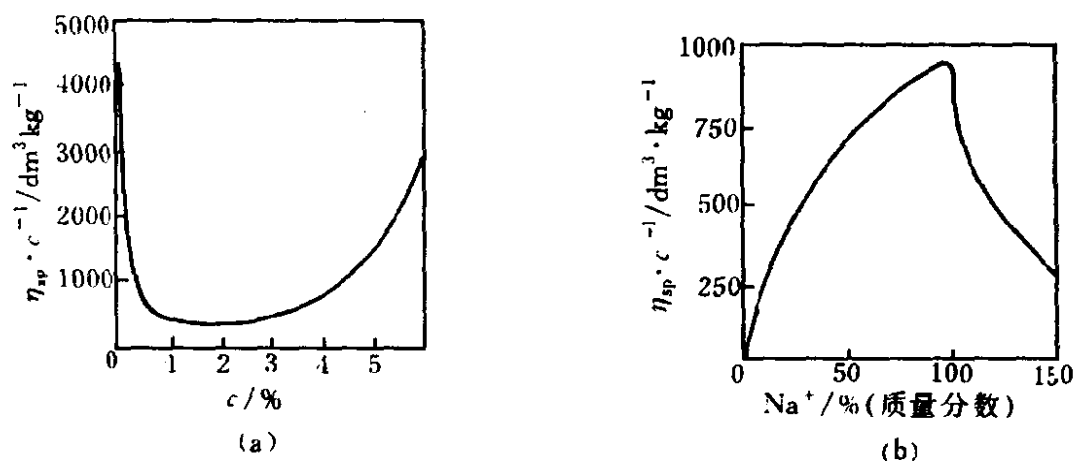


图 8-15 聚电解质的粘度效应

(a) 聚丙烯酸水溶液的 $\frac{\eta_{sp}}{c} - c$ 曲线;

(b) 0.5% 聚丙烯酸水溶液在中和时比浓粘度的变化

途，其中的代表是聚丙烯酰胺及其部分水解产物，现已用于矿泥沉降、造纸、土壤结构改良、污水处理、采油与钻井、疏浚等方面。其他如聚丙烯酸类、聚苯乙烯季铵盐、聚乙烯基吡啶季铵盐、顺丁烯二酸-醋酸乙烯酯共聚物、聚丙烯酸二甲胺基乙酯季铵盐、丙烯酰胺-乙(丙)烯磺酸共聚物、苯胺-甲醛缩聚物、氨基葡聚糖、纤维素-丙烯酰胺接枝等，均可作聚电解质絮凝剂。

影响絮凝剂絮凝效果的因素甚多。外因如温度、溶液的 pH 值与粘度、待絮凝颗粒的尺寸、颗粒的表面性质与所带电荷、搅拌方式与搅拌强度等，内因则是聚电解质的分子量、基团性质、基团的数量和在高分子链上的分布、水解度等。这里主要介绍分子量和基团的影响。

1、分子量

对高聚物絮凝剂的要求，一是加量少而絮凝快，絮凝块体积不大；二是水溶性好。作者曾用不同分子量的聚丙烯酰胺絮凝泥煤，泥煤絮凝物的沉降速度虽然随聚丙烯酰胺分子量的增加而加速，但不成比例，分子量增加 10 倍而沉降速度只增加 3 倍。也不能说分子量越大越好，分子量高到能水溶、链有足够长度并且不影响絮凝物的尺寸

和沥滤性即可。聚合型絮凝剂分子量以数百万为宜，缩聚型絮凝剂分子量一般约数千到数万。

2. 基团

在高聚物的主链或侧链上，要有一定数量的吸附基团和水化基团，并且要搭配得当，形成有序的嵌段结构。水化基团可使高聚物链伸展并具有良好的水溶性，吸附基团利于高聚物长链“锚”在待絮凝颗粒上，这种“锚”可以是物理吸附也可以是化学吸附，是否“锚”得牢取决于吸附基团的种类及待絮凝颗粒的表面性质。例如部分水解聚丙烯酰胺不絮凝钠班土，聚丙烯酰胺可以絮凝钠班土。钠班土的水化能力很强，每个班土颗粒表面上有厚厚的一层水化膜且带负电荷。部分水解聚丙烯酰胺长链上有酰胺基团(吸附基团)和羧钠— $\text{COO}^- \text{Na}^+$ 基团(水化基团)，后者具有较厚的水化膜也带负电荷，尽管这些带负电荷的基团可使主链伸展，但钠班土的厚水化膜却阻碍酰胺基团吸附到表面上，故不絮凝。而聚丙烯酰胺主链上没有水化的羧钠基团，酰胺基团受阻机会少，故而易于吸附在钠班土表面，从而导致絮凝。

高聚物絮凝剂产生絮凝作用，应具备以下几个条件：

- (1) 可(水)溶性；
- (2) 高分子链上要有吸附基团；
- (3) 高分子链是线型的，并有适合于分子链伸展的环境；
- (4) 高分子链要有一定的长度，使其能将一部分吸附在待絮凝颗粒上，另一部分则伸向溶液中，以便吸附在另外的颗粒表面上；
- (5) 待絮凝颗粒表面上必须有足够的空白吸附位置，以供高分子链架桥时吸附。

本书已介绍过胶体科学中现存的 3 个稳定性理论：DLVO 理论、空间稳定理论与空位稳定理论。这些理论是在理想化的、稀体系情况下就一对胶体粒子间的相互作用而推导出来的，即便如此，它们仍然有不完善并有待于深入探讨之处。一是若将它们用于浓体系(即多体体系)，则不适之处更明显。其次，自然现象比较复杂，往往要将上述 3 个稳定性理论进行综合考虑。有人提出镶嵌模型，如图 8-16 所

示。它是阳离子聚电解质在阴离子胶粒表面上的吸附絮凝示意图。从整个胶粒看，表面电荷似乎被中和了，但实际上表面电荷依然不均匀地分布着。胶粒表面上存在着 A 区(阳离子吸附处)、B 区(胶粒表面固有的负电荷区)及 C 区(空白位置)。一胶粒表面上局部的正电荷可与另一胶粒表面上的负电荷相吸引而絮凝。这种镶嵌模型的絮凝作用机理相当复杂，至于何种理论占主导地位，又需视具体情况而定。

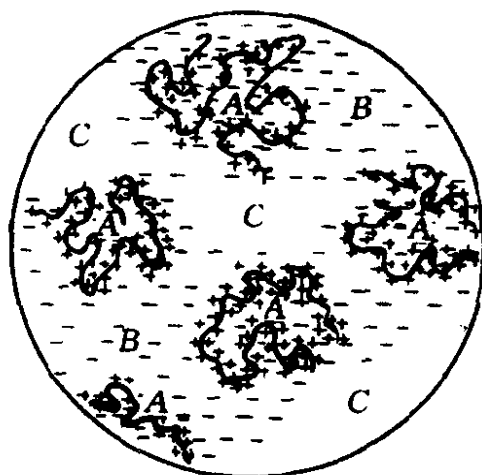


图 8-16 镶嵌模型

第三，对某些有一定说服力的模型(如桥联模型)颇值得考虑，图 8-17 为其示意图。当浓度不足时[图 8-17(a)]，架不起桥，无法絮凝；浓度过高[图 8-17(c)]，所有的胶粒表面都吸满了高分子，表面上没有空白位置，同样也架不起桥；只有在某一适当浓度下，桥联才最理想。以两个胶粒为例，只有当每个胶粒空余 50% 的空白吸附位置才是最佳状态[图 8-17(b)]。高分子链足够长时，桥联模型讲得通。链不够长的话，则高分子链横卧在胶粒表面上，而另一个胶粒再往该高分子链上粘附(从分形理论来说，吸附在胶粒表面上的分维在 2 与 3 之间)，同样可以形成絮凝团块。第四，有待发展更为精致的絮凝理论。如油田破乳时所用的破乳剂，它们多为非离子型的 PO 与 EO 的共聚物，有时即使是同系列产品，因结构上或分子量稍有差异，破乳效果也不相迳庭，目前尚难有值得推荐的成熟理论。实践上仍以尝试法为主，缺乏理论指导。

絮凝的应用面很广，举不胜举，下面列出的真可谓挂一漏万。

(一) 阳离子聚电解质

1. 胺甲基化改性聚丙烯酰胺 (AMPAM) 澄清硫酸钛溶液

用硫酸从钛铁矿制得的硫酸钛溶液(亦叫黑钛液)内含很多悬浮物，若不将它们除去，就制不出品质优异的钛白粉。由于黑钛液的特性，要求絮凝剂在 60~70℃ 的强酸性环境中较长时间不被降解，

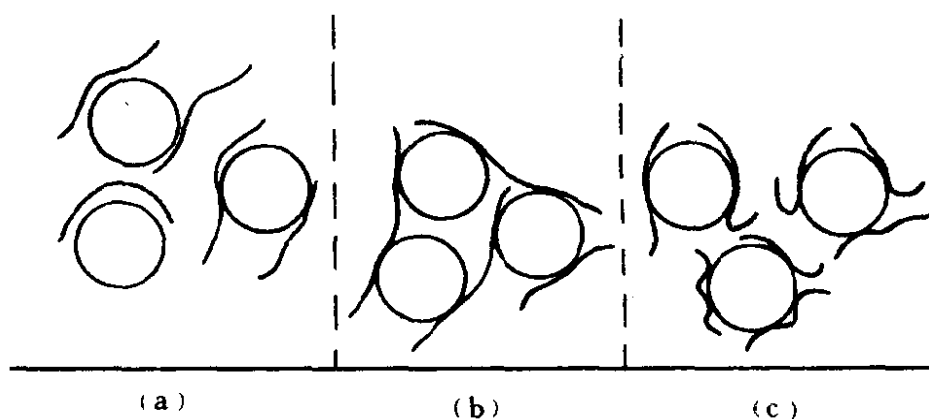
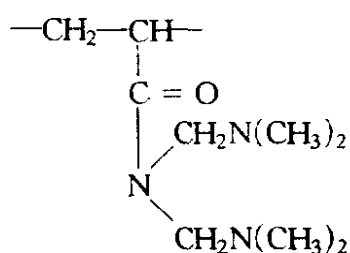


图 8-17 桥联絮凝模型

(a) 浓度不足; (b) 最佳絮凝浓度; (c) 浓度过高

AMPAM 适合这一要求并有明显的絮凝效果。AMPAM 的结构为



国内的制法：将 1% 分子量为 300 万左右的聚丙烯酰胺水溶液和甲醛混合，用 1% 磷酸三钠调节 pH 至 10~10.5，加热到 40~45℃，保温 1.5~2h，再按比例加入二甲胺，继续升温到 70~75℃，保温半小时即可。最佳配方为聚丙烯酰胺：甲醛：二甲胺 = 1:0.75:0.75 (物质的量之比)，其中聚丙烯酰胺分子量以丙烯酰胺单体计。

一般情况下，加药量(质量分数)在 $50\sim 75 \times 10^{-6}$ 范围。

2. 二甲基二烯丙基氯化铵均聚物(PDMDAAC)和二甲基二烯丙基氯化铵与丙烯酰胺的共聚物[P(DMDAAC/AM)]

这两个产品由浙江省余杭特种化工厂生产。PDMDAAC 系将单体 DMDAAC 和单体量(质量分数) 0.5%~2.0% 的引发剂(代号 VA-044)^①，在 N₂ 气氛下于 40℃ 下聚合数小时而得。[P(DMDAAC)]系将单体 DMDAAC 和 AM 混合后，加入单体量(质量分数)

① 可能是叔丁基过氧化氢或过硫酸盐类。

0.5%~2.0%的引发剂，在 N_2 气氛中于 $40^\circ C$ 下共聚数小时，即可制得DMDAAC/AM共聚物。

这两个产品均依其分子量大小、DMDAAC与AM的比例等的不同而有不同的牌号。一般PDMDAAC的分子量在10万左右；而P(DMDAAC/AM)的分子量可从10万到3百万不等。它们广泛应用于石油、化工、日化、造纸等行业。

作为絮凝剂，P(DMDAAC/AM)效果更显著，一般其质量分数只需十万分之几即可。

(二) 阴离子聚电解质

1. 聚丙烯酰胺(PAM)及其水解产物(HPAM)

该项产品用途广泛，目前国内已有二三十家生产PAM，其生产工艺各异，有水溶液聚合、沉降聚合、悬浮聚合、乳液聚合、辐射聚合等方法。所用引发剂亦据所用的生产工艺而定，不外有机或无机过氧化物类型、偶氮化物类型或氧化-还原体系，单体丙烯酰胺(AM)是由丙烯腈制取的。

HPAM系由PAM加NaOH水解而得的。HPAM的水解度受所加NaOH量、温度及水解时间这三个因素控制。絮凝粘土时，以水解度30%的HPAM为最好，其制取时的配比为PAM 1mol:氢氧化钠0.3 mol。制取时，先按上述配比制成1%(质量分数)的PAM水溶液，而后加碱，在 $100^\circ C$ 下煮沸3h，即可得水解度30%的HPAM，PAM与HPAM的分子量不同或水解度不同，其用途也各异。PAM与HPAM在我国用量很大，用于污水处理、淤泥沉降、钻井液絮凝等方面。

2. 聚丙烯酸系列高聚物

这一大类包括丙烯酸或甲基丙烯酸的衍生物的聚合物，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸和甲基丙烯酸的碱金属盐或铝盐、丙烯酸氨基烷酯、N-氨基烷基丙烯酰胺、丙烯酸或甲基丙烯酸的N-烷基取代的氨基烷基酯等的聚合物。此外，丙烯酸与乙烯醇、丙烯酰胺、乙烯基磺酸等的二元或三元共聚物(或缩聚物)都是这类絮凝剂，它们主要用在水质处理上(在国内是如此)。当然，它们也可用来絮凝其他

的悬浮物。这类高聚物的絮凝效果不很高。

(三) 非离子聚电解质

1. EO与PO的嵌段共聚物

原油破乳过程是絮凝作用所致说法不甚准确。但是，絮凝作用在破乳过程中起作用这一看法，是不过头的。EO-PO嵌段共聚物在国内油田用量在2万t以上，可惜迄今破乳机理尚未有确凿的理论。

2. 非离子合成有机胶乳

这类胶乳是一种水基乳液，它由 $C_2 \sim C_{30}$ 的烯烃，或 $C_4 \sim C_{30}$ 的二烯烃，或卤素、酯、芳基取代的上述链长的烯烃或二烯烃，或它们的混合物，在水和一种或几种非离子有机乳化剂存在下，通过自由基引发的乳液聚合而制得。这类胶乳非常适用于无机工业过程中所产生的废水(例如洗煤或矿石加工操作中所产生的废水)，它们对沉降氯化聚乙烯和聚氯乙烯的悬浮液也很有效。

对任何一种悬浮液来说，应采用什么性质的胶乳絮凝剂才能得到最佳效果，目前还是凭经验来确定。

(四) 由天然产物制取的聚电解质

1. 淀粉

酸化后的氨基乙基化淀粉、丙烯酰胺接枝淀粉、季铵淀粉醚、淀粉的 N -烷基烃甲基三嗪酮衍生物均能有效地絮凝污水中的悬浮物。

2. 木质素

木质素和木质素磺酸盐虽具有表面活性，但对水介质中的悬浮固体有絮凝作用，只是絮凝效果不佳，可以通过改性而大大提高絮凝效果。如将木质素与定量的环氧化合物进行反应得到的木质素交联产物能溶于水，形成一种疏松的柔软大分子，提高了木质素分子吸附和捕获悬浮液中固体粒子的效果。同样也可用聚乙二醇改性，可得絮凝效果较好的改性木质素。

3. 多糖及其改性产物

这里的多糖是指经细菌发酵而得的产物。细菌有多种多样，故而分泌出的多糖也是多种多样的，有的本身就是絮凝剂，有的需经过改性才能成为絮凝剂。如高粱粉经黄单孢菌作用生成的阴离子多糖，经

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 反应制得阳离子多糖络合物；由黄单孢菌需氧发酵所得的多糖，与氯化2,3-环氧丙基三甲基铵作用生成阳离子多糖聚合物，它们都能有效地絮凝水介质中的悬浮物。

参 考 文 献

- 1 Круйт Н Р. Colloid Science. Vol. II. 1949
- 2 Липатов С М. 胶体物理化学. 南京大学等译. 北京: 高等教育出版社, 1955
- 3 北京石油学院. 泥浆胶体化学. 北京: 中国工业出版社. 1961
- 4 Shinoda K, et al. Collid Surfactants. 1963
- 5 北京大学, 胶体化学. 北京: 人民教育出版社, 1964
- 6 矾田孝一, 藤本武彦. 表面活性剂. 北京: 轻工业出版社, 1973
- 7 大连大学物理研究所. 沸石分子筛. 北京: 科学出版社, 1978
- 8 Rosen M J. Surfactant and Interfacial Phenomena. 1978
- 9 Shaw D J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. 1978
- 10 严继民, 张启元. 吸附与凝聚——固体的表面与孔. 北京: 科学出版社, 1979
- 11 吉林大学等. 物理化学与胶体化学. 北京: 人民教育出版社, 1980
- 12 吉林大学, 催化作用基础, 北京: 科学出版社, 1980
- 13 陈宗洪, 戴闽光. 胶体化学. 北京: 高等教育出版社, 1984
- 14 虞志光. 高聚物分子量及其分布的测定. 上海: 上海科学技术出版社, 1984
- 15 Adamson A W. 表面的物理化学(上、下册). 顾惕人译. 北京: 科学出版社, 1984及1985
- 16 吴大诚. 高分子构象统计理论导引. 成都: 四川教育出版社, 1985
- 17 Hiemenz P C. 胶体与表面化学原理. 周祖康, 马季铭译. 北京: 北京大学出版社, 1986
- 18 周祖康, 顾惕人, 马季铭. 胶体化学基础. 北京: 北京大学出版社, 1987
- 19 郑忠. 胶体科学导论. 北京: 高等教育出版社, 1989
- 20 杨孔章, 贝小来, 曹宗顺. 界面与膜及其应用. 北京: 科学出版社, 1989
- 21 王果庭. 胶体稳定性. 北京: 科学出版社, 1990
- 22 赵国玺. 表面活性剂物理化学(修订版). 北京: 北京大学出版社, 1991
- 23 邹新禧. 超强吸水剂. 北京: 化学工业出版社, 1991
- 24 姜志新等. 离子交换分离工程. 天津: 天津大学出版社, 1992
- 25 吴树森. 应用物理化学——界面化学与胶体化学. 北京: 高等教育出版社, 1993
- 26 顾惕人, 朱玮瑶, 李外郎等. 表面化学. 北京: 科学出版社, 1994
- 27 朱玮瑶, 赵振国. 界面化学基础. 北京: 化学工业出版社, 1996