

综述

胶体与界面化学

——一门古老而活跃的学科

江 龙

(中国科学院感光化学研究所, 分散体系表面现象实验室, 北京 100101)

胶体和界面化学是研究胶体分散体系和界面现象的一门科学, 根据分散性来定义, 凡是在固、液、气相中含有尺寸在1 nm到100乃至1000 nm的固、液、气微粒的体系(气/气体系除外, 因无界面)均属胶体科学研究范围。由于这些体系具有巨大的界面, 离开界面的研究就无法理解胶体的各种现象。因此这门科学便称之为胶体与界面化学。

1861年自Thomas Graham将物质分为胶体与晶体以后, 就诞生了胶体这门学科。实际上, 人们在长期的生产活动中, 就已经离不开胶体的制备与应用, 例如在周朝(约公元前1000年)就有应用胶水的记载, 在汉朝(约公元前140年)就能造纸, 后汉就有墨(约公元100年), 这些都是目前被称之为溶胶和凝胶的体系, 中国历史上炼丹家为帝王长生所制的金汁就是现代的金溶胶, 因此在中国有长期从事胶体研究的历史。近百年来, 胶体科学有了很大的发展, 尤其在近30年更是如此。

胶体科学是一门实用性很强的科学, 在能源、信息和生物、环境科学中都起着十分重要的作用, 涉及到许多工农业和医学、生物中的重大问题, 如土壤改良, 功能与复合材料, 三次采油、水煤浆、浆体的管道运输、人造血浆、药物缓释与定向、摩擦与润滑、油漆涂料等。近年来, 由于尖端材料(纳米材料、超导材料、功能陶瓷等)、人工智能、仿生学等科学的迅速发展, 要求在纳米级尺寸(胶体)的范围内进行材料的排列与组装, 制备具有各种功能与结构的超微组合体; 尤其是, LB膜, BLM膜, 有机无机复合膜, 溶胶-凝胶膜等超薄膜技术在功能材料电子技术, 光学器件、仿生技术中的应用前景, 使这门学科变得更为重要。胶体与界面又是一门理论性很强的学科, 除去很多经典理论, 如吸附、双电层稳定理论外, 由于相邻学科的不断发展, 例如许多从分子、原子水平研究表面仪器的出现, 分子生物学的深入发展, 介观物理的出现等等, 使胶体科学处于一个在理论上十分兴盛的时期。

长期以来, 许多具有重大应用背景的分支已经独立出来, 如催化、色谱等, 形成强大的学科, 而一些科学上新兴的前沿课题又使胶体中的某些课题成为新的重要分支领域。其中纳米颗粒与有序组合体已成为胶体化学中发展的最快而又最重要的两个分支领域。

1995年6月28日收到初稿, 1995年11月28日收到修改稿。

根据最近几届国际胶体化学会议的主题，可将近代胶体化学的分支领域或主要研究内容用表 1 列出：

表 1 近代胶体化学主要研究内容

类别	分散体系			界面现象		有序分子组合体			
	分散体系的形成与稳定	光学性能 流变性能	纳米材料	润湿、摩擦、粘附、吸附现象	界面电现象、 界面光谱学与显微术、 界面层结构	溶液中有 序分子 组合体	生物膜 与仿生 膜	有机、无 机混合 膜	有序组合 体中的物理 化学反应
研究体系	气溶胶、 增液溶胶、 亲液溶胶、 粗分散体系 (乳状液、 悬液)		纳米颗粒的 有序排列、 单分散、单 一形状颗粒 的形成	气/固界面、 气/液界面、 液/液界面、 液/固界面		胶束、 微乳 液、 泡囊等	BLM 膜、 LB 膜、 脂质体	夹心 结构 SOL-Gel 膜等	
研究内容	气溶胶理论 成核理论、 DLVO 与 HVO 理论 高聚物溶 液理论、 胶束理论	光吸收与 光散射 理论、 理论与现象 流变学	颗粒相互 作用力 理论	表面力理论、 表面层结构、 分子定向 理论	双电层理论、 能谱扫描探针显微镜、 激光拉曼等各种方法 研究、 界面分子定向、 界面化学反应、 界面力的研究	分子间相 互作用力 如：氢键、 范氏力、 分子形 状、变曲 能、相图	类脂体 与蛋白 质的相 互作用、 液晶 理论		增溶现象、 胶团液化、 定向合成

作者仅结合自己的工作对下列几个问题作简单的介绍：

1 纳米超细颗粒的制备及其稳定机理的研究

近年来发现纳米胶体粒子表现出不同寻常的“量子尺寸效应”和一系列奇异的性能。虽然 Ostwald 早期对胶体颗粒的定义是粒径从 1~100 nm 的粒子并将它称为被人们遗忘的世界、人们在长期发展过程中，已经从热力学上对颗粒的特性与其直径的关系已有所描述，但随着对微观世界的了解逐步深入，人们进一步发现了纳米颗粒的许多其它性质。如 Gleiter(1981)^[1]将 6 nm 的 Fe 粒子压成纳米材料，发现具有极高的力学强度，开拓了纳米材料的领域。Kubo(1962)^[2]指出，很难从小于 10 nm 的金属粒子中取出或注入电子。这种粒子具有保持电学中性的趋势，对比热、超导、磁化都有重要影响。如纳米铝粉的临界超导温度远高于普遍铝等。小于 10 nm 尺寸颗粒的氧化还原能力，光谱吸收，荧光等一系列能力都不同于大块本体^[3]。所有这些发现，使纳米颗粒的制备成为当前胶体化学研究的热点。其中以 Matijevic^[4]为代表的制备单分散，单一形状颗粒的系统工作，以及 Fendler^[5]利用微乳液制备纳米颗粒的工作(见图 1,2)都是最为热门的课题。

在纳米颗粒研究中，最为重要的难题大概可归之为：

1.1 小于 5 nm 颗粒的制备及其稳定

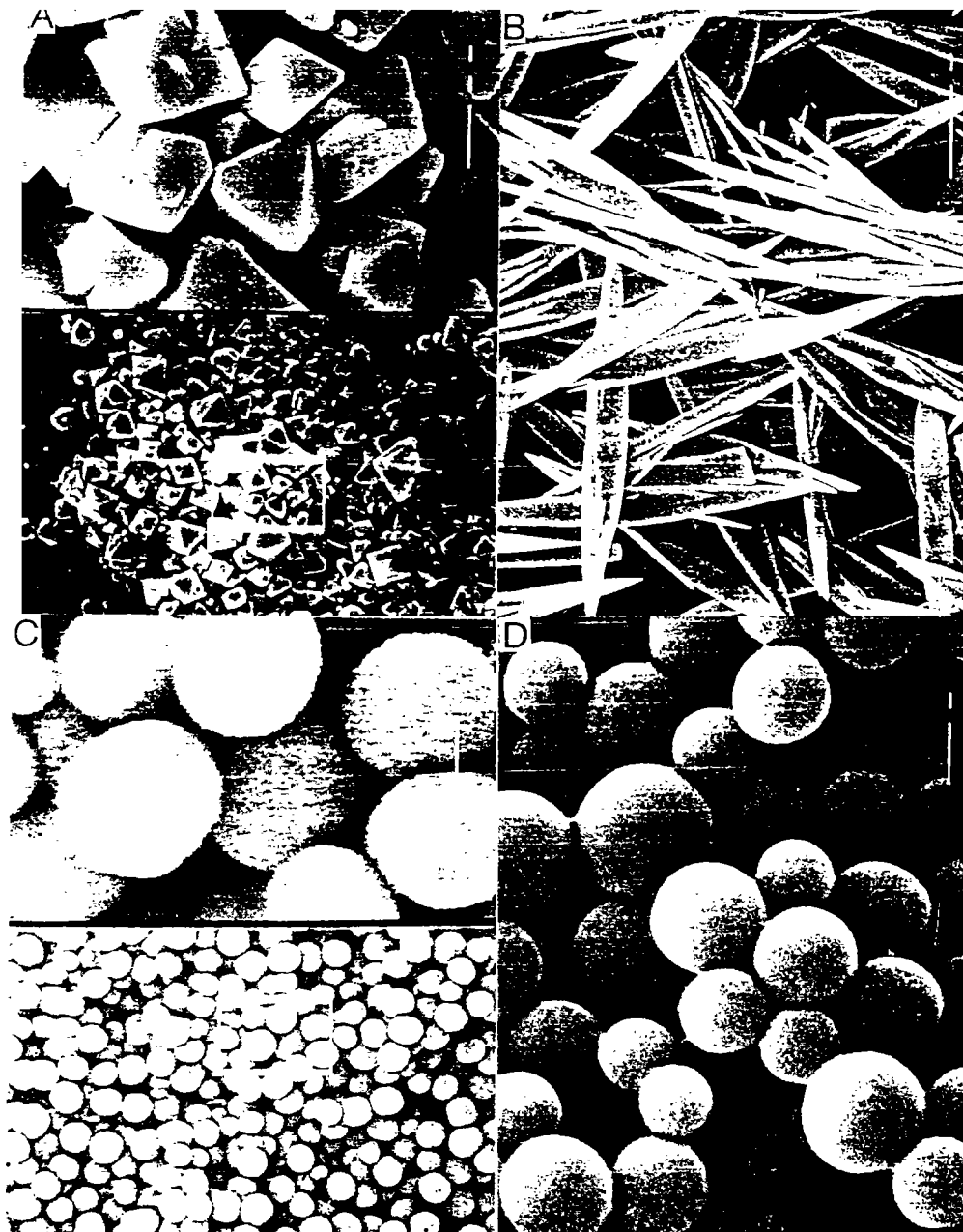


图1 同一物质可形成不同形状的颗粒

下列溶液在 900 °C 陈化 1 h 后所形成颗粒的扫描电镜照片

- (A) $8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CuCl}_2$ 和 $2 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 尿素
 (B) $8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CuSO}_4$ 和 $2 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 尿素
 (C) $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 $5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 尿素
 (D) $8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 $2 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 尿素
 (A), (B) 和 (C) 图中的标尺为 $10 \mu\text{m}$, (D) 图中的标尺为 $1 \mu\text{m}$

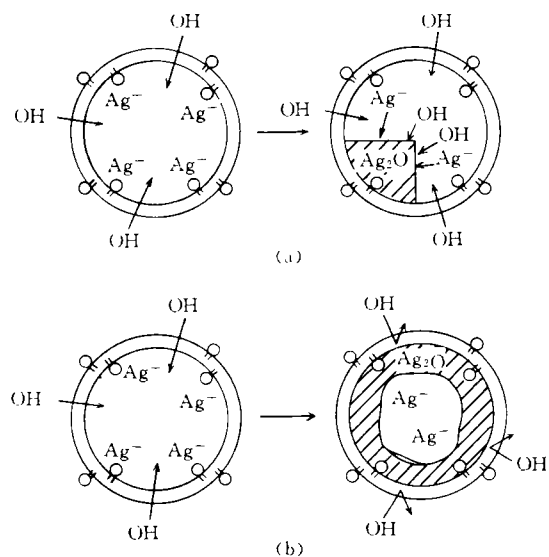


图2 利用微乳液法以形成纳米颗粒
在微乳液中 Ag_2O 的生成

纳米材料的光,电,力学性能等方面的特性与其排列有关,尤其是纳米层次上的能量与电子的传递,颗粒内层与表面层间的物质与能量的传递,都是与纳米材料的排列有关的.这种纳米层次的设计,组装与性能之间的关系,是纳米材料研究中最为一个方面.

2 胶态分散体稳定性与流变学研究

分散体系稳定性一直是胶体化学研究的中心课题,这是一个与国民经济有紧密联系的体系,许多材料均由浓分散体系形成,如土壤,食品,陶瓷,化妆品,油漆,涂料,血浆等.而浓分散与流变性能则受到许多胶体性质,如颗粒分布、形状;添加剂;颗粒与溶剂相互作用;颗粒表面性质;颗粒大小级配;颗粒之间相互作用力等因素的影响.这些体系因使用要求的不断提高与改变而对体系的稳定性与流变性不断提出新的要求.近年来智能流体的出现,电、磁流变现象的发现及其诱人应用前景,使这门分支学科更加充满了活力.它具有变化自身流动特性的能力,即流体在外加电场(磁场)的作用下,粘度瞬即增大.由液体变成凝胶态固体,当取消外电场时,又立即转变成液体.这种粘度随外加电场的有无的可逆变化极为迅速,仅几毫秒内即可平稳地完成,并且凝胶化程度与电(磁)场强度成比例,因此只须改变电压,即可瞬时可逆地控制其由液体到固体间的任何流变状态.基于电(磁)流体(ERF)可使液压系统和液压器件发生根本的变革,如:在采用电流体的液压阀中,用微机控制电场就能使阀自动开启和关闭.当无电场时,ERF流动,阀保持开启状态,当计算机指令施加于电场时,ERF凝结,液压阀关闭.它亦可用于汽车离合器的离合控制,汽车发动机驱动的转子通过一薄层电流体将转动力传递给传

一般认为,金属粒子在小于 $5\sim 10$ nm 大小后,才有明显的量子尺寸效应,制备这种大小尺寸而又稳定的颗粒,变成了科研中的难题.由于纳米颗粒的巨大表面能,颗粒极难制备,制备后亦极不稳定.近年来,利用自组合体系和单分子膜的工作取得很大进展.例如利用单分子膜制备银颗粒可达 $2\text{ nm}^{[6]}$.

1.2 纳米颗粒的整齐排列与加工成型涉及到表面改性与流变特性

如何将纳米颗粒整齐排列是制备纳米材料的另一重大难题.由于纳米颗粒的巨大表面能,颗粒极易聚结而不易整齐排列,因此研究颗粒的表面改性使之具有较好的聚结稳定性和流变特性,是纳米材料制备中的又一关键.

1.3 纳米材料性质结构与性能关系

动轴, 当无电场时, ERF 象水一样流动, 发动机轴转动, 但不会带动传动轴转动. 当施加电场时, ERF 变稠, 从而带动传动轴旋转. 1994 年 5 月在日本千叶市举行的 1994 年新材料展示会中, 一个十分活跃的领域是, 在汽车阻尼阀和机器人调节器中有广泛应用的电导性粘性流体的开发, 这种流体是由微米级的有机与无机粒子(质量分数为 10%~15%)分散于有机与电绝缘溶剂中的一种电磁性流体^[7]. 这种流体实属一种膨胀流型的分散体系, 这对浓分散体系流变性的研究又是一个巨大的用武之地和推动力量.

这方面研究的内容有: 超高浓度分散流体的形成, 分散体系流变学, 水溶性高分子稳定作用, 熵稳定与焓稳定, 智能流体的研究, 电、磁流变学与流凝现象的研究等.

又如新能源水煤浆, 这是一种分散度由 10 μm 到 100 μm 的煤粒在水中的分散体系, 由于可以代油, 因此受到了极大的重视. 难点是在含水 30% 时仍然能够流动, 这就涉及到分散体系的稳定性与流变性的问题, 即分散体系要有很高的抗凝絮能力. 在浓分散体系研究中, 分散体本身的表面亲水性十分重要, 例如, 在研究煤的制浆过程中, 中国的煤在憎水, 亲水性方面有很大差别, 其润湿性可相差数十倍到上百倍, 而这种润湿性与其成浆性能却有着极为良好的对应关系, 愈憎水的煤, 愈易成高浓度的浆^[8]. 从而为解决润湿性高的煤的制浆找到了正确的途径.

3 有序分子组合体

这是研究和控制分子集合体的堆积与排列的科学, 用现代化的语言来说, 是研究二级结构以致三级结构的科学, 或称之为超分子结构的科学. 传统的化学家们往往注重于研究分子本身的结构, 即原子与原子间的排列组合, 但却很少注意研究分子与分子间的排列与结构(二级结构). 不注意它们形成二聚体, 三聚体的规律和性能, 不注意这聚集体之间的相互作用的规律, 排列和结构(三级结构). 而这些结构对物质的性能却起着十分重要的作用. 人所共知, 固体的实用强度不是由它的化学键而是由固体中的位错和缺陷决定的. 例如磁带是由磁粉组成的, 但是如果不经磁场使颗粒规整排列的话, 就不具有记录信息的功能. 又如人们惊异地发现, 人的脑细胞是以高度规整的方式排列的, 因而赋予人脑以极大的信息容量.

长期以来, 胶体化学家就和表面活性剂结下了不解之缘. 在研究表面活性剂的过程中, 积累了大量形成有序组合体的理论与实践, 在有序分子组合体的研究中, 传统地可分成两大类. 一类是在界面上形成的超薄膜. 一类是在溶液中形成的集集体. 前者如单分子膜、LB 膜、BLM 膜等, 后者如囊泡、胶束、微乳液等. 这些有序组合体一方面涉及生命、能源、材料、环境等许多重大问题, 另一方面, 对于一些新兴领域的研究(如分子电子学、纳米技术等)也显示出有许多重要作用. Lane 用 Cu 离子使分子堆积成类似 DNA 双螺旋结构, Ghadiri^[9]用环形肽自组合成纳米管(见图 3), 都是十分令人瞩目的成就.

目前这方面的重要课题有: 分子因素对形成组合体的影响. 分子因素指分子的形状, 大小, 分子中亲水与憎水基团的分布等. 体积堆积因子和形状匹配是十分重要的; 类脂分子之间的相互作用力的研究, 即静电力、憎水力、氢键等力以及集集体弯曲能的研究. 胶溶作用; 胶束作用; 微乳液; 微囊; 液晶; 脂质体等. 类脂体(磷脂, 糖脂). 组合体

形成规律及相互作用力的研究.

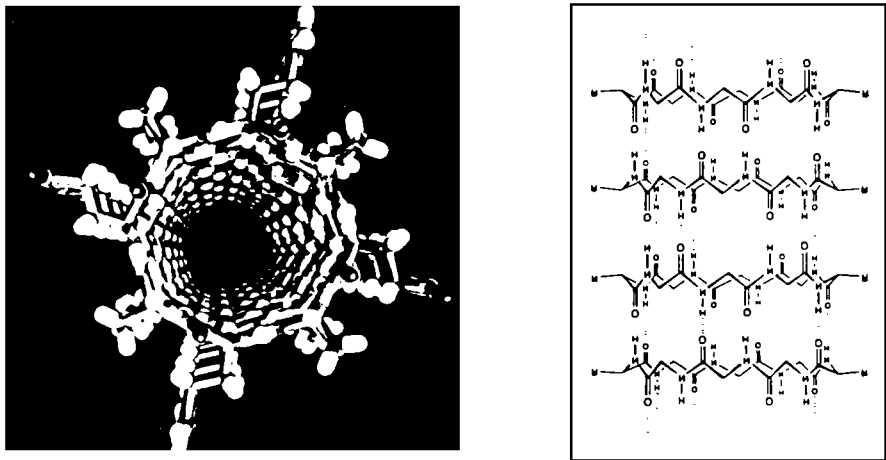


图3 利用自组装方法以形成纳米微管
左图是一个计算机模型,表示由环形多肽组成的微管;
右图表示环形多肽之间是由氢键连接的

4 仿生功能超薄膜的研究

这一课题是有序分子组合体的特殊基础研究课题,同时也是生命科学中的一个重要课题,生物膜在生命过程中具有重要作用,细胞膜主要是以类脂双分子膜为骨架,嵌合和吸附蛋白质而形成的. 目前我们对细胞膜的了解,相当部分来自于仿生膜的研究. 这一研究在医药工程中也十分重要,如利用脂质体形成药物缓释与定向剂型,人造器官生物相容性等. 在环境科学中利用固定化的酶膜以处理污染也有广泛应用.

80年代以后兴起的分子电子学极大地促进了仿生模拟膜的研究,人们“功利主义”地仿造生物的某一功能以形成原理性的生物分子器件,期待着新一代智能材料和生物计算机的出现. 在仿生功能薄膜中,仿视觉功能薄膜——细菌视紫红质的研究引起了人们愈来愈多的兴趣. 在国外已报道了许多新型的细菌视紫红质的光电原型器件,其中包括全息薄膜,光映像器,光生物报警器原型器件^[10],三态响应装置、计数装置以及光响应方向原理性装置等,力图在生物光电响应和光储存装置方面做出成绩,其长远目标是形成生物芯片和生物计算机. 这方面的基础研究有:蛋白质分子与类脂体的相互作用力,蛋白质在仿生膜中的固定化技术. 除去静电力、憎水力、氢键等力以外,蛋白质在憎水表面上的吸附,组合薄膜内的弯曲能值得着重研究.

能量和信息在这些组合体中传递(例如:利用小分子氧化/还原对,引入分子导线等方法来进行). 有机与无机复合薄膜,利用无机纳米薄膜或颗粒与有机纳米薄膜相结合,能改善膜的寿命和功能,是近年来研究的重点,利用超细颗粒来改善生物功能膜的性能是近年来在从事生物膜研究中所形成的一个热点.

5 微乳液的研究: 微乳液的形成与稳定机理的研究

这是胶体化学中最有实用意义的一个领域, 是加溶了水或油而胀大了的胶束. 它的发展, 是与其在提高石油采收率中的应用分不开的. 提高石油采收率中微乳液的研究极为重要. 近年来, 利用微乳液制备纳米颗粒以及各种微环境中的反应, 有了很大发展. 微乳液的精细结构和本质, 有待深入的研究.

这方面的基础研究有: 微乳液形成与稳定机理的研究, 相图的研究, 超低界面张力与超加合机理, 高分子与表面活性剂的相互作用, 界面膜理论, 超高增溶效应, 增溶作用的热力学与量热学, 界面流变学等.

6 凝聚态(固/液, 液/液)界面层结构与界面力的研究

利用红外, 光导, 能谱, X-射线, 表面力测定仪等方法研究固/气界面. 这 20 年以来得到了突破性的发展. 尤其是原子力显微镜, 扫描隧道显微镜的出现, 使表面科学进入一个更微观的世界.

但是由于凝聚态(固/液, 液/液)界面层十分复杂, 迄今研究凝聚态(固/液, 液/液)界面结构的微观手段还不多. 有序分子组合体和纳米颗粒的研究, 需要着重发展固/液, 液/液原位观察技术, 如 Brewster 角显微镜^[11,12], 表面光谱, 表面流变技术等.

许多界面现象如粘附、吸附、摩擦等的研究, 则需要进行界面力(见表 1)的测量. 从本质上研究界面力, 界面力测量仪的出现, 大大推动了这方面的研究工作.

过去由于这一领域的复杂性使得人们无法进行深入的研究, 而现在则由于现代化仪器的发展和计算机的普遍应用, 使人们能从这一领域更微观和更定量的角度来进行液/液, 液/固界面的研究, 从而揭示了许多新的规律和结构, 成为了胶体与界面化学研究中的一个新热点.

参 考 文 献

- 1 Birring R, Gleiter H, Kiein H P, *et al. Physics Letters*, 1984, **102A**(8): 365
- 2 Kubo R. *J. Phys. Soc. Japan*, 1962, **17**: 975
- 3 Henglein A. *Progress Collond & Polymer Science*, 1987, **73**: 1
- 4 Matijevic E. *Purc & Appl. Chem.*, 1988, **60**(10): 1479
- 5 Fendler J H. *Chemical Reviews*. 1987, **87**(5): 877
- 6 Ji S X, Fan C Y, Chen X C, *et al. Thin Solid Film*, 1994, **242**:16
- 7 Otsubo T Edamura K. *J. Collond and Interface Science*, 1994, **168**: 230
- 8 Liang W P, Jiang L. *The Journal of Coal Quality*, 1987, **6**(2): 44
- 9 Ghadiri M R, Granja J R, Millgan R A, *et al. Nature*, 1993, **366**: 324
- 10 Wang J P, Li J R, Tao P D, *et al. Adv. Materials for Optics and Electronics*, 1994, **4**: 219
- 11 Honig D, Mobis D. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**(12): 4590
- 12 唐季安, 李兴长, 江龙等. 功能材料, 1993, (3): 282