

# 界面与胶体科学

江 龙

(感光化学研究所)

## 一

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

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

1965 年召开的美国第 39 届胶体与表面科学会议,共有文章 44 篇,其中 7 篇来自国外;1975 年的第 49 届会议,共有文章 154 篇,其中 70 篇来自国外;1985 年的第 59 届和第 5 届国际表面和界面科学会议,共有 708 篇文章,其中一半来自国外,有 1000 人参加。从这些数字可以看出,胶体与表面科学在近二十年来处于一个十分活跃的蓬勃发展的阶段。

首先,社会的需要推动着这门学科的发展。我们仅举能源、信息、环境和医药四方面的例子来说明这个问题。

### (一) 能源

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

又如代油煤浆(油煤浆和水煤浆),它是一种高度分散在油或水中的煤粉,流动性能很好,可以经喷嘴射入炉内燃烧,并能用管道运输,是一种极有前途的新型代用能源,在国内外均已进入工业中试阶段。如果能成功地替代燃烧用的渣油与重油,每年将能为国家节约上千万吨的油,创造十余亿元的财富。一般的煤粉,在含水量为 40—50% 时即已不能流动,而要做成能

代油燃烧的煤浆,必须使其含水量降到 30% 以下,而且要具有很好的流动性,这就涉及到高浓度悬浮液的制备与流变性能的研究,涉及到颗粒的堆积与排列以及相互之间的作用。

再如三次采油。直接采油和注水采油(即二次采油)只能采收 30—40% 的石油储量,也就是说近 2/3 的石油埋在地下拿不出来,原因是岩石孔隙中的油不易被水所驱出。三次采油是进行化学驱油,利用聚合物、表面活性剂和碱水使石油乳化。最近美国投资一千万美元所开展的 52 个项目的研究中,表面活性剂的研究占的比例最大。我国许多油田在注水采油中,出油的含水量愈来愈大,目前采出的液体,平均含水量为 60%,个别的甚至达到 90%,提高采油率已成为迫在眉睫的问题,因此,三次采油的研究已被列为我国七五规划中的攻关项目。

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

## (二) 信息材料

现代彩色胶片发明于 1930 年,最初采用的是溶在水里的成色剂。美国柯达公司在胶片中使用了分散在微小油珠中的成色剂,以代替直接加入胶片的水溶性成色剂,明显地改善了彩色质量,以至在经过了五十年的较量以后,生产水溶性成色剂胶片的大本营——阿吉发·吉伐公司不得不改弦更张,改用油溶性成色剂。这说明在某些情况下,胶体分散度有着比分子分散度更优越的性能。

## (三) 医药

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

在用药物治疗疾病时,往往有缓慢释放和使药物集中于病灶(即定向)的要求。近二十年来发展了一种微型胶囊技术,即将药物包在单分子或多分子膜中,控制膜的组成与结构,即可达到缓解和定向的目的。例如,用脂质体组成的微囊能够制成抗癌药物新剂型。这种剂型能降低药物对健康细胞的毒性,并且容易为病灶所吸收。如果将锑剂 Glucantime 包成脂质体,对受某种原虫感染的田鼠进行疗效实验,在两组老鼠感染三天之后给药,在十天后的观察原虫消失率为 99.8% 时所用的剂量。结果脂质体组为 4mg/kg,而不含脂质体组为 416mg/kg,包制成脂质体的锑剂用量为不包者的 1/100。脂质体膜的渗透能力受膜的制备、膜的控制等各种因素的影响,因而要了解脂质体膜的渗透能力,就需要对膜的结构和其它各种物理化学性质进行研究。

## (四) 环境科学

人类现在所面临的一个重要挑战就是要设法解决一系列以胶体形式存在的污染。用胶体科学的语言来说,治理的实质是使这些胶体体系失去稳定性,如去泡、破乳和凝聚等。而从环境科学的研究来说,迫切地需要开展胶体与界面科学的研究。

最近出现了一种新的提取微量元素或排除污染的方法,就是利用泡沫的表面来富集在大量溶液中的各种微量杂质,然后将泡沫去除。这种方法与传统的浮选方法相反,它所浮选的是

少量有害杂质而不是大量的有用物质,而且吸附剂是大量而又价廉的气体,取之不尽,用之不竭,特别适用于低浓度离子的富集。对于某些金属离子,如铜、金、铀、锌等,最高提取率可达90%以上,尤其是在水的净化方面,该方法显示出极大的优越性。由于不同的杂质需采用不同的起泡剂和消泡剂,这就需要对泡沫膜的结构进行大量而又深入的研究,同样道理,采用液膜富集离子或消除污染的方法,近年来有了很大的发展因而就形成了界面浮选这一新的学科。

从上面所举的各种例子可以看出,各种分散到几个微米甚至更小尺寸的技术,乃至薄到几十到几百个埃(A)的单分子层和多分子层技术,已经由实验室规模转化为工业规模。反过来,工业上的广泛应用推动着分散体系和界面现象的研究。

## 二

使这门科学发展的第二个原因,是数十种表面分析仪器的出现,使人们能够在分子和原子的水平上来研究各种表面现象和表面化学反应,从而对表面化学成份、表面复盖度、化学键合过程、键的性质以及表面上原子与分子的状态等的认识提到一个新的高度,使表面科学的研究处于一个十分活跃的状态。

大致说来,在1960年以前,人们对表面的理解大部分只能用间接的、宏观的方法;在1970年以后,人们才能用实验方法直接测出表面组成以及表面键合性质,因此发展和应用这些实验技术已经成为界面科学的中心课题。

目前在气-固方面的表面分析技术是比较成熟的,在界面化学研究中最有用的能谱仪可以举出低能电子衍射谱(LEED);光电子能谱(PES),包括X光电子谱(XPS)和紫外电子光谱(UPS);振动光谱包括反射和吸收红外光谱(RAIRS);电子能量损失谱(EELS)和高分辨电子显微镜(HREM)。这些研究能提供表面物体的性质、表面过程机理、化学组分、电子结构和吸附物质的键合特性等信息。

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

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

这里必须提一下电子计算机。它的出现大大缩短了各种数据的处理时间,从而推动了这门学科的发展。例如测定悬浮液的颗粒分布,过去需要花很长时间取样、统计和计算,而利用配有计算机的图象分析仪,很快就能得所必需的数据。另一个简单的例子就是用椭圆偏振仪测量多分子吸附层的厚度,这种测量过去是一种极长的操作,有时甚至要花费一至二个月的时间,而现在通过计算机只需要一、二天。

## 三

促使这门学科发展的第三个原因是理论方面的进展和研究领域的扩大。在表面键、固-液界面层、微乳液、空间位阻的稳定效应方面,有了许多新的结论和观点。

现在的胶体与界面化学大致可归纳成六个问题:

1. 分散体系的形成与性质,新相的形成,超分子结构的设计与获得;
2. 界面层的结构与性质,吸附力的本质;
3. 界面相互作用力的性质以及吸附层的影响;
4. 分散体系的体相结构的形成与流变性能;
5. 膜的制备与特性,渗透现象与膜平衡;
6. 表面活性剂溶液的物理化学,胶束与微乳液理论。

在这些课题中,有两个根本的问题始终是胶体和界面科学工作者研究的中心。一是相互作用力的问题,即分子间力和界面力的性质问题。在分散体系中,分散相的相互作用,分散相与分散介质的相互作用,分散相与吸附物的相互作用,分散介质与吸附物的相互作用,以及吸附层中吸附物的相互作用等,都受到表面力场的影响。在表面力场中的分子具有许多不同于自由状态下的性质,例如一些分子在有固体微粒存在下其激光拉曼讯号能增强  $10^6$ , 即所谓表面增强激光拉曼。又如分散体系的稳定性与流变性能,取决于表面双电层或吸附层的厚度,这方面的代表理论有 DLVO 和 VO 理论等。

在实验上,许多光学和能谱学的仪器可以利用,这种表面结合力的性质,即各种性质的表面键的研究已成为当前胶体化学研究的一个十分活跃的方面。其中包括分子和原子间力的研究,颗粒和表面间力的研究。这些力受吸附层的影响,对形成集体和超分子结构起着决定性的作用。

另一个问题是研究和控制分子集合体的堆积与排列,用现代化的语言来说,是研究二级结构以至三级结构的科学,或称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,不注意这些聚集体之间的相互作用的规律、排列和结构(三级结构)。而这些结构对物质的性能却起着十分重要的作用。人所共知,固体的强度不是由它的化学键而是由固体中的位错和缺陷来决定的。例如磁带是由磁粉组成的,但是如果不是规整排列的话,就不具有记录信息的功能;又如人们惊异地发现,人的脑细胞是以高度规整的方式排列的,因而赋予人脑以极大的信息容量;再如建筑上大量使用的水泥,无需改变其化学成分,只要加以细磨,并使之紧密堆积,就能使其抗压强度增加 100—200 公斤。所有这些事实告诉我们,对于具有一定性能的材料,颗粒单元间的相互作用力和排列方式在许多场合下比物质本身的化学成分更为重要。正如造房子,只有好的砖瓦而没有好的设计是不能造出好房子的。所以,有组织的分子群的设计与排列,将是人类在探讨自然奥秘中的一个十分重要的方面。目前在制备多层结构、固定形状结构和单分散度的微分散相方面的研究有了很大的进展。这方面的研究主要涉及到三个方面:一是固定分散相的形成,二是胶束与微乳液体系,三是单分子膜的堆积与排列。



更重要的是,人们已愈来愈认识到这种结构具有我们前所未知的功能,例如 Kodak 公司利用板状卤化银, Fuji 公司利用层状卤化银结构,能使彩色胶片的感光度由 400ASA 突破了 1,000ASA 的大关;利用胶束能使一些不稳定的还原态或氧化态延长寿命;单位子膜的有目的的设计与建构,将会产生最新一代的生物电子器件。

这方面的研究内容包括: 1. 超分子结构形成的分子结构条件, 以及分子的形状与配合; 2. 环境条件 (PH, 温度、介质等); 3. 形成的方法 (层次的设计与堆积, 复制方法等); 4. 超分子结构与特殊功能的关系。

#### 四

这门科学迅速发展的第四个原因是界面和胶体化学与其他学科领域相互渗透愈来愈多, 高分子化学、物理、结构化学和分析化学等学科在其本身的深入的发展中遇到了界面与胶体的问题; 生命科学、环境科学和新能源的开发等重大课题, 也逐步从表面角度进行研究, 得到了可喜的结果。近年来, 产生了不少与胶体和表面有关的边缘学科, 如分析化学中的表面分析, 结晶化学中的表面结构, 生物中的生物表面与生物胶体, 高分子科学中的高分子界面, 血液学中的血液流变学等, 这些学科大量地需要界面和胶体的研究方法和理论, 我们可以举下面的例子来说明这种相互渗透。

(一) 愈来愈多的事实表明, 超细颗粒在各种材料中起着十分重要的作用, 因此, 如何获得超细颗粒; 如何使超细颗粒避免聚集; 如何使颗粒具有特定的形状与结构; 如何使颗粒能最紧密地堆积以及如何运输等, 产生了粉体工业这一新兴工业和颗粒学这一学科。这就要求研究固体的表面张力; 要研究吸附降低强度效应; 要研究固体的润湿性与膨胀性能; 要研究吸附层厚度对浓分散体系稳定性与流变性能的影响, 推动了胶体化学本身向更深入更微观的方向发展。

(二) 有些胶体的基本现象, 找到了十分重要的新的应用, 例如 Langmuir 单分子膜技术过去只能用来测定 Avogadro 常数和分子所占的面积, 以后经 Blodgett 转移到固体表面上, 称之为 Langmuir-Blodgett 技术, 但今天却能用来产生最新一代的分子电子器件和生物电子器件, 为生物界和电子界所密切注视。1981 年 4 月, 在英国成立了一个由七人组成的 Langmuir-Blodgett working party, 以研究膜的形成、排列和应用, 这个组织包括应用物理、电子工程、化学和生物等各方面的人才, 其中三人为英国皇家学会会员。1985 年, 在日本召开了未来电子器件、生物电子器件和分子电子器件国际讨论会 (FED、BED、MED Symposium), 主要研究 L-B 膜中分子的组织及对其物理和化学性质的控制, 许多大公司如索尼、松下、加农等都支持资助这个会议。

以上这些事实说明由于学科的相互渗透和相互促进, 使胶体这门古老的学科又充满了青春的活力。

#### 五

我国的胶体科学的发展基本上是从解放后开始的, 在这几十年内, 我国在胶体和界面化学方面开展了一些研究, 其中傅鹰教授的气体吸附研究、戴安邦教授的硅酸聚合理论、张大煜教

授的催化研究和钱人元教授的高分子溶液的研究等,都达到了很高的水平。当时北京大学和南京大学所培养的一批研究生和进修生,推动了全国的胶体科学的发展。但总的说来,在以后的二十余年中,胶体科学未曾得到应有的重视。1985年美国召开了第59届胶体科学讨论会,日本召开了第38届胶体与表面化学讨论会,而我国才召开第2届胶体和界面化学讨论会,这一事实说明了该学科在我国的发展状况。这种状况与国民经济对这门学科的巨大需求极不适应。

目前在北京大学、山东大学和南京大学等有一些胶化的力量,科学院内也有不少人从事着胶体与表面化学的研究工作,如感光所、大连化物所、土壤所、环化所、化学所、化冶所、海洋所、兰州化物所和新疆化学所、生物物理所等,但却局限于各部门的具体研究,缺乏组织和学术交流,提高不快。而该学科中的一些具有重大意义的理论课题,则无人进行研究,这无论是对学科自身的发展还是对实用意义重大的任务的完成都是极为不利的。更应当指出的是,由于近代胶体和界面科学的迅速发展,我们无论从人员的素质和数量上来说,还是从研究课题和研究手段上来说,和国外相比都是差距较大的。有不少领域,我们几乎是空白,如果不采取紧急措施,重点扶持,迅速扭转这种局面,那么在几年之后,这种差距将会更大。

根据我院现有的基础,应当在材料、能源、环保、生物等几个方面,组织一些攻关项目,例如目前已组织的三次采油、水煤浆等项目那样。或组织一些有重大意义的预研项目,充分发挥科学院多学科、多兵种的优势,加强相互联系,相互交流,以便形成队伍,形成在某一方面的优势。

此外,由于该门学科基础较差,为了要满足四化的需要和赶上世界先进水平的要求,急需在人力和物力上给以较大的支持,许多基础研究需要精密的仪器和特殊要求的实验室,耗资极大,绝非一个室或所能负担。作为起点,建议在我院尽快地建立一个现代化的胶体与界面化学的开放实验室。