

## 内 容 提 要

本书是石油高等院校钻井工程专业教学用书，共七章。主要内容有：粘土矿物的晶体构造与性质，表面现象，固体吸附，溶胶与悬浮体，表面活性剂及高分子溶液等。书中有思考题，书后附有习题，以便学习。

本书可供石油钻井泥浆及地质现场工程技术人员参考，对非石油钻井工程技术人员也有参考价值。

# 前 言

本书是为石油高等院校钻井工程专业编写的教材，也可作为油田化学专业、地质勘探专业以及现场工程技术人员的参考书。

本书的编写力求反映胶体化学方面的新观点，并将胶体化学原理与其在钻井液中的应用相结合。为了满足现场技术人员研究工作的需要，还介绍了一些胶体化学的研究方法。

本书共分七章，其主要内容包括：钻井液的基本材料——粘土矿物的晶体构造与性质；表面现象及其与钻井液、保护油层的关系；吸附作用理论及其在钻井液中的应用；溶胶、悬浮体的基本理论及粘土胶体的特点；表面活性剂、高分子溶液及其在钻井液中的应用。

本书的第一、二、四、五、六、七章由李健鹰编写，第三章由吴学诗编写。全书由李健鹰统一定稿。

本书编写过程中，石油大学泥浆研究室的全体同志讨论了编写大纲。朱墨教授、周世新和杨劲副教授审阅了本书全稿，提出了宝贵意见。编者谨向上述各位老师表示衷心的感谢。

由于我们的水平有限，难免有错误，希望读者批评指正。

编 者

1988年5月

# 目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1-1 引 言	(1)
§ 1-2 胶体化学的简史与内容	(2)
§ 1-3 分散体系分类	(4)
§ 1-4 胶体化学与钻井液的关系	(6)
思考题	(7)
第二章 粘土矿物的晶体构造与性质	(8)
§ 2-1 粘土矿物的分类和化学组成	(8)
§ 2-2 几种主要粘土矿物的晶体构造	(10)
§ 2-3 粘土的电性	(23)
§ 2-4 粘土的水化作用	(29)
思考题	(33)
第三章 表面现象	(34)
§ 3-1 表面张力与表面自由能	(34)
§ 3-2 润湿作用	(38)
§ 3-3 液体曲界面两侧压力差	(41)
§ 3-4 毛细现象	(45)
思考题	(48)
第四章 固体表面的吸附	(49)
§ 4-1 吸附作用概述	(49)
§ 4-2 固体对气体的吸附作用	(53)
§ 4-3 固体自溶液中的吸附	(60)
思考题	(69)
第五章 溶胶和悬浮体	(70)

§ 5-1	溶胶的制备和纯化 .....	(70)
§ 5-2	溶胶的运动性质 .....	(73)
§ 5-3	溶胶的光学性质 .....	(78)
§ 5-4	溶胶的电学性质 .....	(82)
§ 5-5	胶体的稳定性 .....	(97)
§ 5-6	悬浮体 .....	(108)
§ 5-7	凝胶 .....	(113)
	思考题 .....	(116)
第六章	表面活性剂 .....	(117)
§ 6-1	表面活性剂概述 .....	(117)
§ 6-2	表面活性剂分子的结构特点与分类 .....	(119)
§ 6-3	表面活性剂在溶液界面上的 吸附——吉布斯(Gibbs)吸附 .....	(124)
§ 6-4	表面活性剂的 <i>HLB</i> 值与初步选择 .....	(128)
§ 6-5	表面活性剂在钻井液中的几种重要作用 .....	(133)
	思考题 .....	(149)
第七章	高分子溶液 .....	(151)
§ 7-1	高分子化合物概述 .....	(151)
§ 7-2	高分子溶液 .....	(162)
	思考题 .....	(173)
	习题集 .....	(174)
	附录 .....	(180)
	参考资料 .....	(182)

# 第一章 绪 论

## § 1-1 引 言

“泥浆”是钻井液的俗称，非指生活中所见的泥浆。

“胶体化学”是从化学领域分离出来的一门独立的新兴学科。物质按照分散相粒子大小可分为两大类分散体系，即分子、离子分散体系与颗粒分散体系，见表1-1所示。例如，一杯纯水，放入一定量的食盐，搅拌后食盐溶解了，这时，钠离子和氯离子分散在水中所形成的溶液称为真溶液。另一杯纯水，投入一定量的粘土，搅拌后，变为混浊液，混浊液是粘土颗粒分散在水中的分散体系，而不是分子或离子分散在水中的分散体系，这种分散体系属于颗粒分散体系，在胶体化学中称为多相分散体系。胶体化学研究对象主要是颗粒分散体系。

表1-1 根据分散相粒子大小划分的分散体系分类

分 散 体 系 名 称		分散相粒子直径
分子与离子 分散体系 (真溶液)		小于1nm
颗粒分散体系	胶体分散体系 (溶胶)	1nm~1μm
	粗分散体系 (悬浮体、 乳状液、 泡沫)	大于1μm

胶体化学与工业、农业、人们的生活都有密切关系。例如，印染、涂料、陶瓷、冶金、食品、化妆品、钻井液等都属胶体化学的研究领域，其中，钻井液是胶体化学重要的研究内容之一。

根据专业需要，本书以胶体化学的理论、方法为线索，以钻井液为出发点与归宿来组织内容，故命名为“泥浆胶体化学”。

关于分散体系的划分，不同年代，不同著作，不尽相同。本书将分散相粒子直径在 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 之间，至少在一维长度上在这个范围内者，划为胶体分散体系；将分散相粒子直径为 $1\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 之间者划为悬浮体。泥浆胶体化学内容包括胶体分散体系与悬浮体等等。

## § 1-2 胶体化学的简史与内容

人们很早就知道将胶体化学知识应用于生活与生产，如做豆腐、制造陶瓷等。但“胶体”这一名词却是英国科学家格莱哈姆(Graham)1861年最早提出来的。格莱哈姆应用分子运动理论，系统地研究了物质在溶液中的扩散速度，发现有些物质能迅速透过羊皮纸(半透膜)，如水溶液中的糖、无机盐、尿素等；另一些物质，如明胶、氢氧化铝、硅酸等物质，不能或很难透过羊皮纸。后来经过研究发现，前一类物质，当溶剂蒸发时易成晶体析出，后一类物质大多数为无定形的胶状物质，于是，格莱哈姆把后一类物质称为“胶体”(colloid)，其溶液称为“溶胶”。格莱哈姆的实验虽然开创了胶体的系统研究，但是，他对“晶体”与“胶体”的划分却是错误的。

“晶体”是固体形式之一，相对应的是“非晶体”。“胶体”，是颗粒分散体系的简称，这一类分散体系，在胶体化学中叫做“胶体分散体系”。因为“胶体”属于分散体系范畴，故，和“晶体”相提并论是不恰当的。将生活中所见到的浆糊、桃胶

之类的粘乎乎的东西称之为胶体化学中的“胶体”亦是不科学的。

1905年，俄国化学家维依马林(Веймарн)选用200多种物质做了实验，证明这些物质都既可制成晶体，也可制成胶体。例如，氯化钠是典型的结晶物质，它在水中可形成真溶液，而在酒精中则可形成胶体溶液。由于胶体溶液中的粒子不能透过半透膜，由此可以推断，胶体粒子不是以分子或离子形式分散在介质中，而是以颗粒形式分散在介质中。这些胶体颗粒在重力场中沉降很慢，这表明分散的颗粒也不会很大。

经典的胶体理论认为，固体颗粒分散在液体中，形成高度分散的多相分散体系，其中胶体颗粒大小，至少在一维长度上，在1毫微米(nm)至1微米( $\mu\text{m}$ )之间，这种体系称为“胶体体系”，简称为“胶体”。

胶体的一个最重要的特征是，分散的颗粒与介质之间有很大的相界面。例如，若把直径为10nm的球形颗粒堆积起来，当它们的总体积为 $1\text{cm}^3$ 时，其总表面积为 $600\text{m}^2$ ，这是一个相当可观的数值。由于胶体具有巨大的相界面，因此，它有很大的界面能。界(表)面能是一种位能，有自发减少的趋势，所以，胶体是热力学上的不稳定体系。由于胶体的不稳定性与界面能大小有密切关系，因此，很早就将界(表)面性质的研究也列为胶体化学的研究内容，甚至有一段时期，胶体化学就称为表面化学。现在我们知道，两者关系很密切，但各有侧重。表面化学主要研究物质的界面性质，而胶体化学则主要研究胶体分散体系的性质。

有些高分子化合物，其分子大小落在胶体粒子大小的范围内。由于颗粒大小相近，高分子溶液与胶体溶液有许多相似的性质和相同的研究方法，例如，动力性质、光学性质、流变性等。因为这些性质往往只和粒子大小、形状有关，与相界面存在与否无关，因此，高分子溶液也成为胶体化学的重要内容了。但是高分子溶液和前面所述的胶体溶液不同，它是热力学上的稳定体

系，是真溶液。从粒子与介质的亲合性来区分，前面所述的胶体称为憎液胶体，高分子溶液则称为亲液胶体。

在液体介质中，胶体粒子也可以由许多比较小的两亲分子（表面活性剂）缔合而成，这种缔合体称为胶团。这种胶体叫做缔合胶体，它是热力学上的稳定体系。另外，由于表面活性剂分子具有两亲结构，它吸附在相界面上并在溶液内形成胶团。因此，表面活性剂也是胶体与表面化学的重要研究内容。

还有许多重要的分散体系，如乳状液、悬浮体、泡沫等，其粒子大小虽然与经典胶体不同，但这些体系仍有很大的相界面、和憎液胶体一样，属于热力学不稳定体系。因此，它们也属于胶体化学研究的内容。

总之，目前胶体化学研究的对象，一般包括胶体分散体系、表面活性剂、悬浮体、乳状液、泡沫和高分子溶液等。

## § 1-3 分散体系分类

前面已经提到，胶体化学的研究对象主要是多相分散体系。为了说明多相分散体系的分类，先介绍几个基本概念。

**相和相界面** 相标志着物质的存在形式和性质的差别。例如， $0^{\circ}\text{C}$ 时冰水体系中的水和冰，是一种物质的两种存在形式，所以我们称冰和水为两个不同的相。又如，油水体系中的水和油虽然都是以液体形式存在，但二者的性质不同，所以，油与水也是两个不同的相。所谓相，是指那些物质的物理性质和化学性质都完全相同的均匀部分。体系中有两个或两个以上的相，称为多相体系。

相与相之间的接触而称为相界面。如果相互接触的两相中，一相为气体，这样的相界面又称为表面。液相与固相之间的分界面称为“界面”。目前“表面”与“界面”两个名词通用。凡发生在相界面上的物理化学现象都称为表(界)面现象。



**分散相与分散介质** 在多相分散体系中，被分散的物质叫做分散相。包围分散相的另一相，称为分散介质。例如，钻井液中，粘土颗粒分散在水中，粘土为分散相，水为分散介质。水分散在原油中，水是分散相，油是分散介质。

应该特别指出的是，决不可把溶解的物质称为分散相，溶解与颗粒分散是完全不同的两个概念。通过溶解而形成的分散体系称为真溶液，而通过颗粒分散而形成的分散体系是多相分散体系。

**分散度和比表面** 分散度是某一相分散程度的量度，通常用分散相颗粒(或液滴)平均直径或长度的倒数来表示，如果用 $D$ 表示分散度，用 $a$ 表示颗粒的平均直径或长度，则分散度可表示为： $D = \frac{1}{a}$ 。比表面是物质分散度的另一种量度，其数值等于全部分散相颗粒的总面积与总质量(或总体积)之比。如果用 $S$ 代表总表面积，用 $V$ 表示总体积，用 $m$ 表示总质量，则比表面可表示为：

$$S_{比} = \frac{S}{V} (\text{米}^{-1})$$

或

$$S_{比} = \frac{S}{m} (\text{米}^2 \cdot \text{千克}^{-1})$$

由上面第一式可以看出，分散度和比表面在量纲上是一致的。物质的颗粒愈小，分散度愈高，比表面愈大，界面能与界面性质就会发生惊人的变化。所有颗粒分散体系的共性是具有极大的比表(界)面。

下面谈谈分散体系的分类。

分散体系的含义比胶体更广泛。按分散度不同，可将分散体系分为细分散体系与粗分散体系。胶体实际上是细分散体系，其分散相的比表面 $\geq 10^4 \text{米}^2 \cdot \text{千克}^{-1}$ ，其颗粒长度，至少在一维长度上，在 $1\text{nm}$ 至 $1\mu\text{m}$ 之间。悬浮体、泡沫等则属于粗分散体系，其

比表面大致不超过 $10^{-3}$ 米<sup>2</sup>·千克<sup>-1</sup> ( $a < 10^{-6}$ 米)。

按照分散相与分散介质聚集状态进行分散体系分类, 分类后的有关名称或实例列于表1-2中

表1-2 按分散相和分散介质的聚集状态对分散体系分类

分散相	分散介质	分散体系名称与实例
液	气	气溶胶, 如雾
固	气	气溶胶, 如烟、尘
气	液	泡沫
液	液	乳状液, 如牛奶, 含水原油
气	固	固体泡沫, 如泡沫塑料
固	液	溶胶, 悬浮体与凝胶, 如钻井液
液	固	珍珠, 某些宝石
固	固	合金, 有色玻璃

## § 1-4 胶体化学与钻井液的关系

钻井液是钻井工程的血液, 起携带岩屑, 冷却润滑等作用, 因此, 如何配制出符合钻井工程要求的钻井液, 是保证快速、优质、安全钻井的关键措施之一。钻井液的好坏与许多因素有关, 因而, 最重要的是要用胶体化学的理论为指导, 克服盲目性。

钻井液本身是复杂的胶体体系。例如, 以粘土、水为基本原材料的水基钻井液, 是固体分散在液体中的多相多级分散体系, 其中粗颗粒在悬浮体范围, 细颗粒在溶胶范围, 也就是说, 它基本上是溶胶和悬浮体的混合物; 混油钻井液除以上两种分散体系外, 还有油滴分散在水中形成的乳状液; 泡沫很早就用来作为钻井液, 它对于保护低压油气层有重要意义。近代钻井液成分中, 可以说离不开高分子化合物, 甚至无固相完井液, 实际上就是高分子溶液。可见, 钻井液是复杂的多级多相分散体系, 它与胶体

化学各部分内容都有密切关系。

钻井液的性能几乎与各种胶体性质都有密切关系。如钻井液胶体的稳定性与破坏，处理剂的吸附、润湿、流变性，电解质的污染及其处理等等，都遵循着胶体化学的基本规律。因此，凡是从事钻井工程特别是从事钻井液研究与应用的工作者，都需要掌握胶体化学的理论基础。

### 思 考 题

1. 目前胶体化学研究的内容是哪些？
2. 憎液胶体与亲液胶体的根本区别是什么？它们与一般的无机、有机溶液(真溶液)有何区别？
3. 憎液胶体的基本特征是什么？
4. 什么是分散度、比表面？比表面与分散度的关系如何？
5. 分散体系如何分类？目前的钻井液属于哪一类分散体系？

## 第二章 粘土矿物的晶体构造与性质

粘土常常是钻井液的重要成分，粘土的晶体构造与性质对钻井液性能有直接影响。钻井过程中井眼的稳定性、油气层的保护均与地层中粘土矿物类型有直接关系。

粘土主要是由粘土矿物(含水的铝硅酸盐)组成。有些粘土除粘土矿物外，还含有不定量的非粘土矿物，如石英、长石等。许多粘土还含有非晶质的胶体矿物，如蛋白石、氢氧化铁、氢氧化铝等。有人把任何细粒的、天然的、土状的物料都叫做粘土，这种提法并不确切。

粘土的颗粒大小，大多数小于 $2\mu\text{m}$ ，它在水中有分散性、带电性、离子交换以及水化性，这些性能对于处理与配制钻井液都有很重要的影响。

### § 2-1 粘土矿物的分类和化学组成

#### 一、粘土矿物的分类

粘土矿物的分类方法很多，现根据其单元晶层构造的特征，进行分类，见表2-1。表2-1资料说明，粘土矿物按两种晶片的配合比例可分为1:1型(一层硅氧四面体晶片与一层铝氧八面体晶片相结合构成单元晶层)、2:1型(两层硅氧四面体晶片中间夹一层铝氧八面体晶片构成单元晶层)、2:2型〔硅氧四面体晶片与铝(镁)氧八面体晶片交替排列的四层晶片构成单元晶层〕以及层链状结构(硅氧四面体组成的六角环依上下相反方向对列)等几类。

#### 二、粘土矿物的化学组成

表2-1 粘土矿物的晶体构造分类

单元晶层构造特征	粘土矿物族	粘土矿物
1:1	高岭石族	高岭石、地开石、珍珠陶土等
	埃洛石族	埃洛石等
2:1	蒙皂石族*	蒙脱石、升来石、绿帘石、皂石、蛭石等
	水云母族	伊利石、海绿石等
2:2	绿泥石族及其他	各种绿泥石等
层链状结构	海泡石族	海泡石、凹凸棒石、胶纤磷石等

\* 以前称为蒙脱石族，1975年国际粘土研究会命名委员会决定采用蒙皂石族来代替蒙脱石族的称呼。

粘土中常见的粘土矿物有三种：高岭石、蒙脱石(也称微晶高岭石、胶岭石等)，伊利石(也称水云母)。它们的化学组成见表2-2

表2-2 几种主要粘土矿物的化学组成

粘土矿物名称	化 学 组 成	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
高岭石	$\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ 或 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2:1
蒙脱石	$(\text{Al}_2\text{Mg}_3)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	4:1
伊利石	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}_2)_m(\text{Al}, \text{Mg})_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 式中m小于1,	4:1

从表2-2可以看出，不同类型的粘土矿物其化学成分是不同的。如高岭石，其氧化铝含量较高，氧化硅含量较低；而蒙脱石的氧化铝含量较低，氧化硅含量较高；伊利石的特点是含有较多的氧化钾。上述各类粘土矿物化学成分的特点，是用化学分析方法鉴别粘土矿物类型的依据。

## § 2-2 几种主要粘土矿物的晶体构造

### 一、粘土矿物的两种基本构造单元

#### 1. 硅氧四面体与硅氧四面体晶片

硅氧四面体中有一个硅原子与四个氧原子，硅原子在四面体的中心，氧原子(或氢氧原子团)在四面体的顶点，硅原子与各氧原子之间的距离相等(见图2-1a)。在大多数粘土矿物中，硅氧四面体的排列就俯视示意图面言，为六角形的硅氧四面体网络，见图2-1b。硅氧四面体网络实际上是立体结构，见图2-1c。硅氧四面体累加的个数愈多，硅氧四面体网络尺寸愈大。硅氧四面体网络又称硅氧四面体晶片。

#### 2. 铝氧八面体与铝氧八面体晶片

铝氧八面体的六个顶点为氢氧原子团，铝、铁或镁原子居于八面体的中央，如图2-2a所示。图2-2b指的是在这种八面体晶片内，铝本应占据的中央位置中，仅有2/3被铝原子所占据，有1/3空位，用星号标记。如果八面体晶片的中央位置由 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 等三价离子占据三分之二，留下1/3的空位，这种晶片特称为二八面体晶片。当八面体晶片的中央位置全部由 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 等二价离子占据时，这种晶片称为三八面体晶片。图2-2c所示的是三八面体晶片立体图。

#### 3. 晶片的结合

四面体晶片与八面体晶片以适当方式结合，构成品层。八面体晶片与四面体晶片通过共用的氧原子连接在一起。当只有一片四面体晶片与一片八面体晶片时(如高岭石)，四面体以相同的方式连结到八面体片上，因此，在这种情况下，氧的六角环网络只是暴露在一个层面上。

当有两个硅氧四面体晶片与一个八面体晶片时，八面体片夹在四面体片中间。四面体顶点朝内，其顶尖的氧原子与八面体片

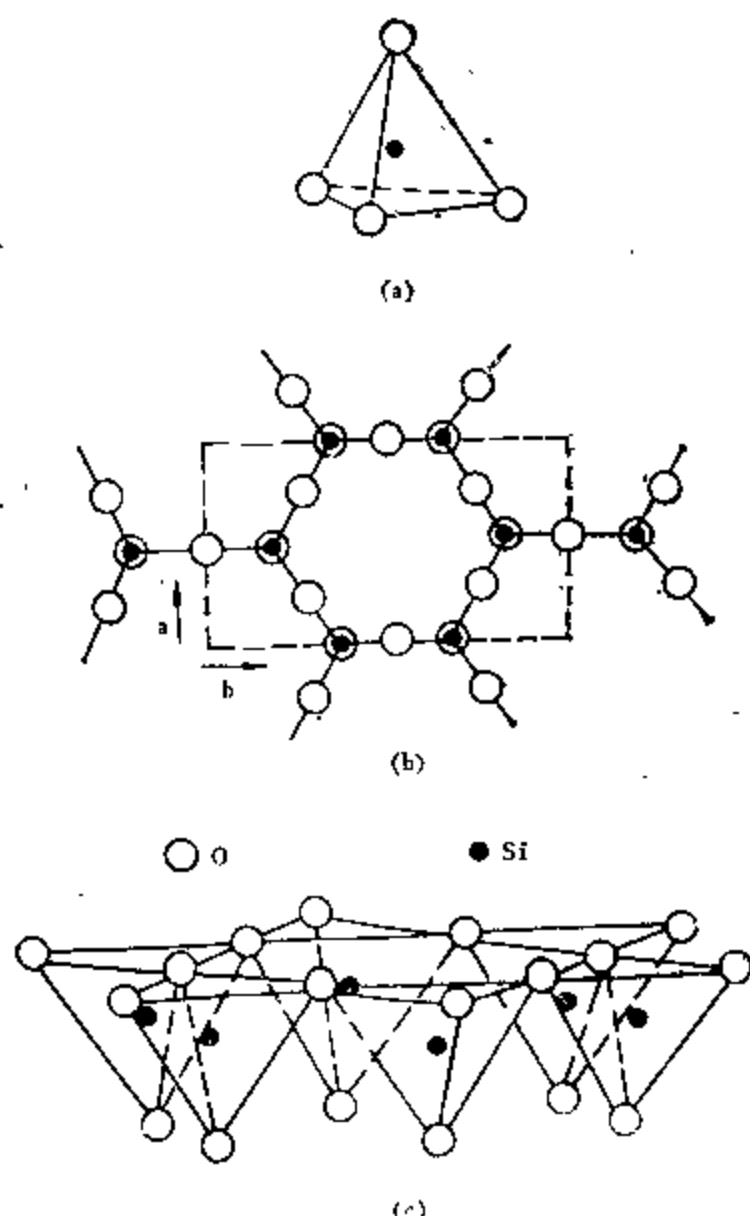


图 2-1 硅氧四面体及四面体晶片示意图

- a. 单个硅氧四面体； b. 硅氧四面体晶片(俯视图)；  
c. 硅氧四面体晶片(立体图)

共用，八面体原来的三个氢氧根中有两个被共用的氧原子取代了。在这种情况下，氧的六角环网络暴露在晶层的上、下表面上。硅氧四面体片与铝氧八面体片通过共价键连结在一起构成单元晶层。单元晶层面-面堆叠在一起形成晶体。一个单元晶层到相邻的单元晶层的垂直距离  $C$  称为晶层间距，如图2-3所示， $C$  等于  $7.2 \times 10^{-1} \text{ nm}$ 。

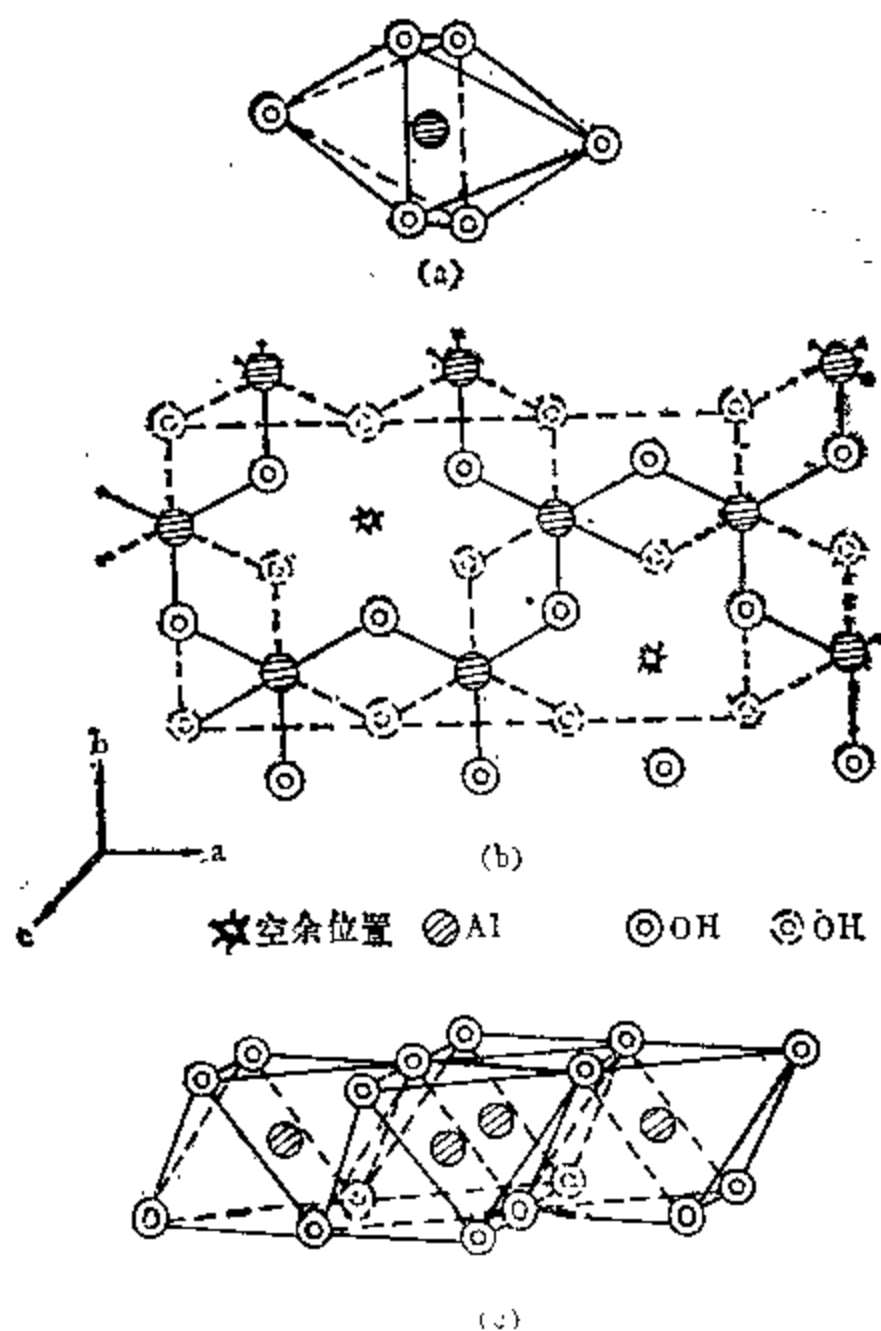


图 2-2 铝氧八面体及铝氧八面体晶片构造示意图

a. 单个铝氧八面体; b. 铝氧八面体晶片(俯视图);

c. 铝氧八面体晶片(立体图)

## 二、几种主要粘土矿物的晶体构造

### 1. 高岭石

高岭石的单元晶层构造(如图2-3所示)是由一片硅氧四面体晶片和一片铝氧八面体晶片组成的,所有的硅氧四面体的顶尖都朝着同样的方向,指向铝氧八面体。硅氧四面体晶片和铝氧八面



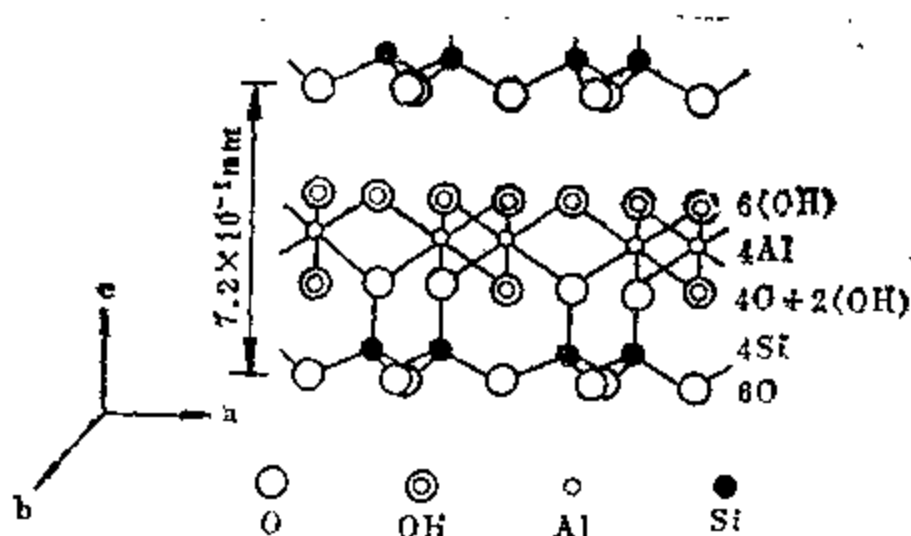


图 2-3 高岭石晶体构造示意图

体晶片由共用的氧原子联结在一起。

高岭石构造单元中原子电荷是平衡的，化学式为  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_2$ ，亦可写作  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。因为其单元晶层构造是由一片硅氧片和一片铝氧片组成，故也称为 1 : 1 型粘土矿物。其晶层在 C 轴方向上一层一层地重叠，而在 a 轴和 b 轴方向上连续延伸。高岭石在显微镜下呈六角形鳞片状结构。

高岭石单元晶层，一面为 OH 层，另一面为 O 层（见图 2-3），而 OH 键具有强的极性，晶层与晶层之间容易形成氢键。因而，晶层之间连接紧密，晶层间距仅为  $7.2 \times 10^{-1} \text{ nm}$ ，故高岭石的分散度较低且性能比较稳定，几乎无晶格取代现象。

由于高岭石具有上述晶体构造的特点，故阳离子交换容量小，水分不易进入晶层中间，为非膨胀类型的粘土矿物。其水化性能差，造浆性能不好，目前，一般不用作配浆粘土。在钻井过程中，含高岭石的泥页岩地层易发生剥蚀掉块，对此，必须予以重视，及时采取措施加以解决。

## 2. 蒙脱石

假定蒙脱石是叶蜡石的衍生物。叶蜡石的化学式为  $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_2$ 。叶蜡石的每一晶层单元由两片硅氧四面体晶片和夹

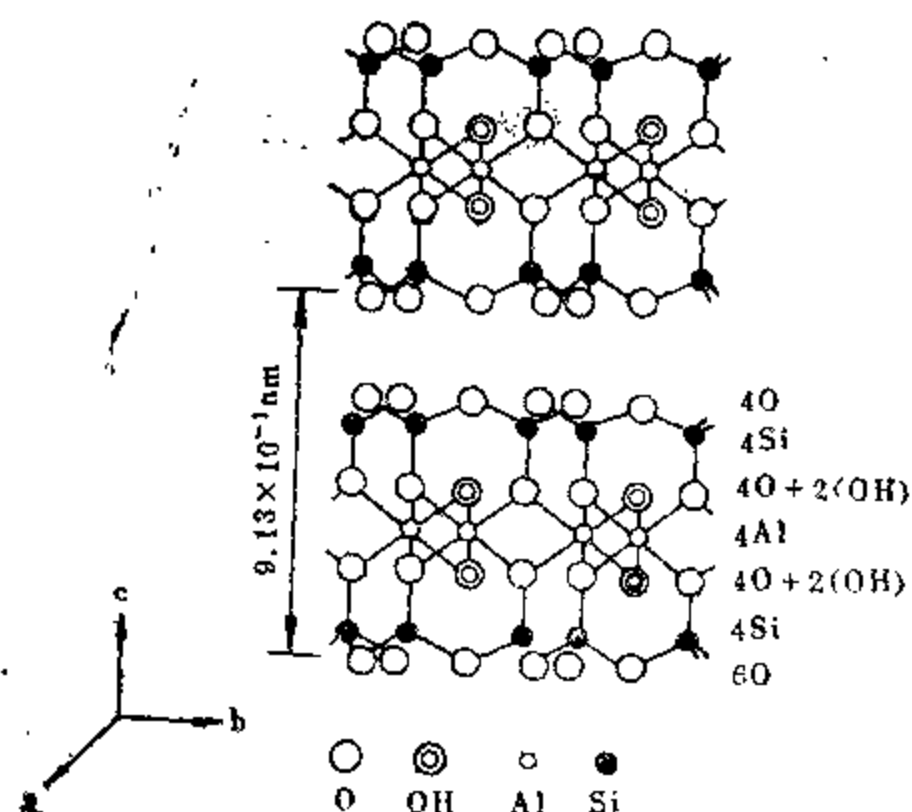
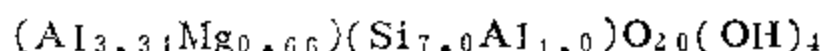


图 2-4 叶蜡石的晶体构造示意图

在它们中间的一片铝氧八面体晶片组成，如图2-4所示。每个四面体顶点的氧都指向晶层的中央，而与八面体晶片共用。此种构造单元晶层沿a轴和b轴方向无限铺开，同时沿c轴方向以一定间距( $9.13 \times 10^{-1} \text{ nm}$ )重叠起来，构成晶体。

蒙脱石的晶体构造和叶蜡石不同之处在于：叶蜡石的晶体构造是电平衡的，即电中性的，而蒙脱石由于晶格取代作用而带电荷。所谓晶格取代作用是在其结构中某些原子被其它化合价不同的原子取代而晶体骨架保持不变的作用。例如，如果蒙脱石晶体中一个 $\text{Al}^{3+}$ 被一个 $\text{Mg}^{2+}$ 取代，就会产生一个负电荷，该负电荷由吸附周围溶液中的阳离子来平衡。这种取代作用可以出现在八面体中，也可以出现在四面体中。例如，在四面体晶片中的部分 $\text{Si}^{4+}$ 被 $\text{Al}^{3+}$ 取代，八面体晶片中的部分 $\text{Al}^{3+}$ 被 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等取代。如果二八面体晶片的四个铝原子中有一个铝原子

被镁原子所取代，在四面体晶片的八个硅原子中有一个硅原子被铝原子取代，则这种蒙脱石的化学式为：



蒙脱石晶体构造如图2-5所示。

蒙脱石晶层上下面皆为氧原子，各晶层之间以分子间力联结，联结力弱，水分子易进入晶层之间，引起晶格膨胀。更为重要的是由于晶格取代作用，蒙脱石带有较多的负电荷，于是能吸附等电量的阳离子。水化的阳离子进入晶层之间，致使c轴方向上的间距增加，所以，蒙脱石是膨胀型粘土矿物，这就大大地增加了它的胶体活性。其晶层的所有表面，包括内表面和外表面都可以进行水化及阳离子交换，如图2-6。蒙脱石具有很大的比表面，可以大至 $800\text{m}^2/\text{g}$ 。

蒙脱石的膨胀程度在很大程度上取决于交换性阳离子的种类。被吸附的阳离子以钠离子为主的蒙脱石(称为钠蒙脱石)，其膨胀压很大，晶体可以分散为细小的颗粒，甚至可以变为单个的单元晶层。很多人试图测定钠蒙脱石的颗粒大小，但是很困难，因为它的矿片很薄，形状又不规则，而且颗粒大小的变化范围也很大。卡恩(kahn)用超离心机和近代光学仪器研究了钠蒙脱石的颗粒大小，其结果列入表2-3。

表2-3数据表明，粘土颗粒的宽度与厚度均随等效球形半径的降低而减小。这一结果从X-射线衍射和光散射研究得到同样证明。用超离心机分离出的粗的钠蒙脱石，其边缘的电子显微镜照片表明，每3~4个单元层堆叠在一起而组成薄片。如果交换性阳离子主要为钙、镁、铵等(称为钙土、镁土、铵土)，则分散程度较低，颗粒较粗。

卡恩在研究中运用了“等效球”这一概念。假设一个球体的体积和不规则形状粘土颗粒的体积相等，则该球体谓之粘土颗粒的等效球。

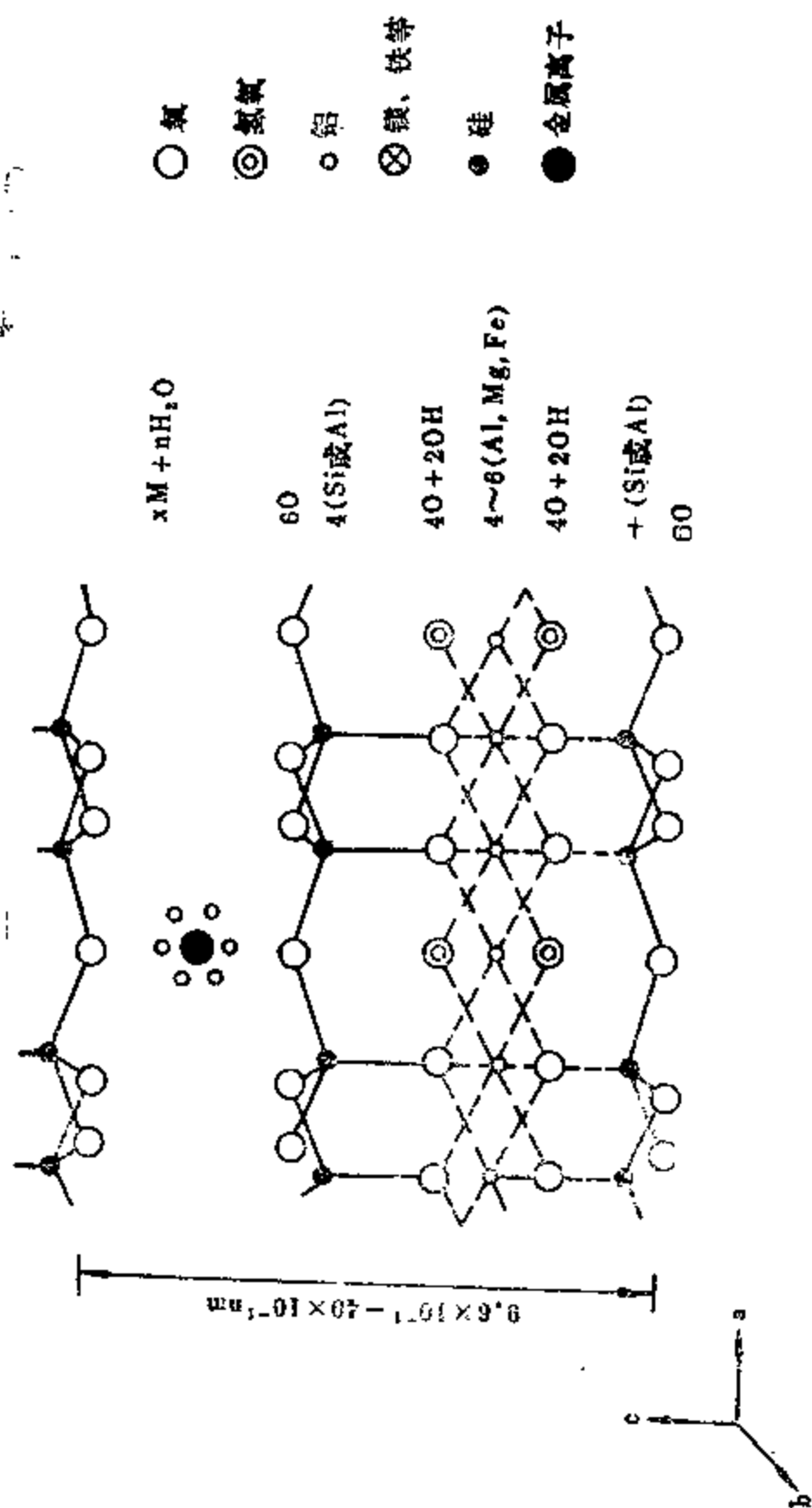


图 2-5 蒙脱石晶体构造示意图

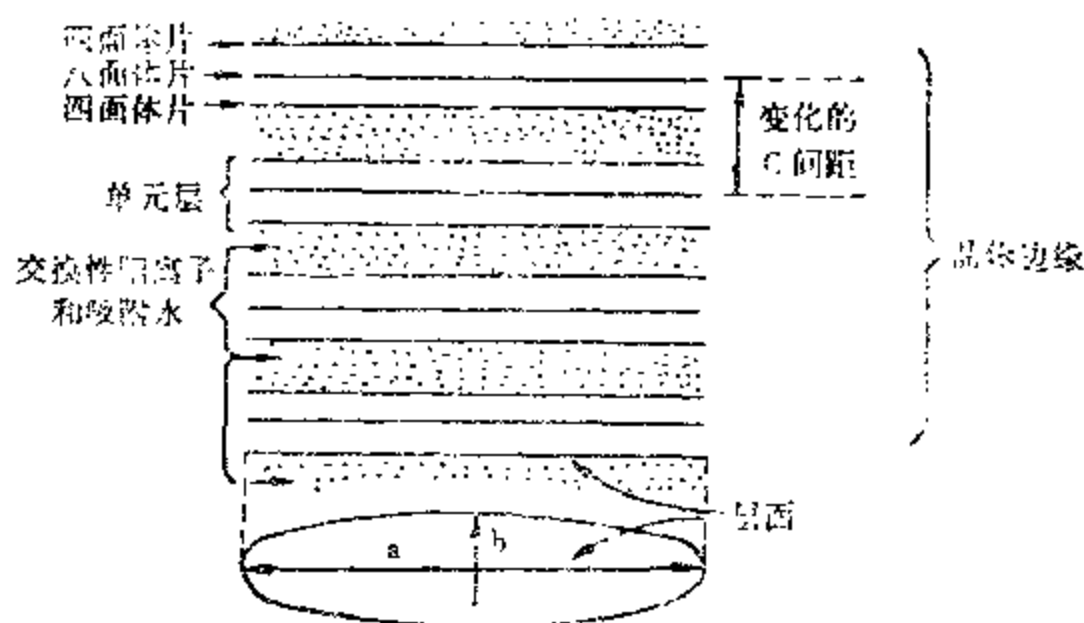


图 2-6 三层型膨胀型粘土晶格示意图

表 2-3 在水溶液悬浮液中蒙脱石颗粒大小分布

粒级组分	重量 (%)	等效球形 半径 ( $\mu\text{m}$ )	最大宽度( $\mu\text{m}$ )		厚 度 ( $10^{-1}\text{nm}$ )	每个颗粒 的平均晶 层数
			由电子光 学双面对 得到的	由电子显 微镜得到 的		
1	25.3	$>0.14$	2.5	1.4	146	7.7
2	13.4	$0.14\sim0.03$	2.1	1.1	88	4.6
3	17.0	$0.03\sim0.04$	0.76	0.63	28	1.5
4	17.9	$0.04\sim0.023$	0.51	0.32	22	1.1
5	22.4	$0.023\sim0.007$	0.49	0.28	18	1

推算等效球大小的方法是，假定粘土颗粒为一扁方体，扁方体的体积以下式计算：

$$V_{\text{球}} = L^2 B$$

式中  $V_{\text{球}}$ ——粘土颗粒体积， $\mu\text{m}^3$

$L$ ——所测得的粘土颗粒最大宽度， $\mu\text{m}$

$B$ ——所测得的粘土颗粒厚度,  $\mu m$

其研究结果列于表2-3。

例2-1 试根据表2-3中第二组数据中的电子显微镜观察数据, 验算粘土颗粒的等效球半径 $R$ 。

$$\begin{aligned}\text{解 } R &= \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} L^2 B} \\ &= \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \times 1.1^2 \times 88 \times 10^4} = 0.13 \mu m\end{aligned}$$

验算结果与给出的数据 $0.14 \sim 0.08 \mu m$ 相吻。

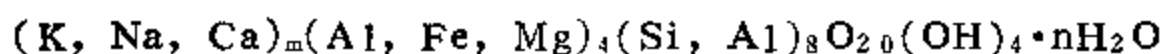
例2-2 试根据表2-3中第二组数据中电子光学双折射法所测得的数据推算粘土颗粒的等效球半径, 并说明电子显微镜观察法与电子光学双折射法的优劣。

$$\begin{aligned}\text{解 } R &= \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} L^2 B} \\ &= \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \times 2.1^2 \times \frac{88}{10^4}} = 0.209 \mu m\end{aligned}$$

推导结果远大于给出的数据 $0.14 \sim 0.08 \mu m$ , 说明电子显微镜观察法较电子光学双折射测定法为可靠。

### 3. 伊利石

伊利石也称为水云母。伊利石的理论化学式为:



式中 $m$ 小于1。它的原生矿物是白云母和黑云母。在云母演变为伊利石的过程中, 由于云母颗粒逐渐变细, 比表面积增大, 裸露在表面的钾比晶层内部的钾易于水化, 也容易和别的阳离子交换; 晶层间的 $K^+$ 也有一部分换成了 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $(H_3O)^+$ 。化学分析表明, 伊利石比它的原生矿物云母少钾多水。因此, 它又称为水云母。

伊利石是三层型粘土矿物，其晶体构造和蒙脱石类似，主要区别在于晶格取代作用多发生在四面体中，铝原子取代四面体的硅。在许多情况下，最多时，四个硅中可以有一个硅被铝取代。晶格取代作用也可以发生在八面体中，典型的是 $Mg^{2+}$ 和 $Fe^{2+}$ 取代 $Al^{3+}$ ，其晶胞平均负电荷比蒙脱石高，蒙脱石晶胞的平均负电荷为0.25~0.6，面伊利石的平均负电荷为0.6~1.0，产生的负电荷主要由 $K^+$ 来平衡，见图2-7。

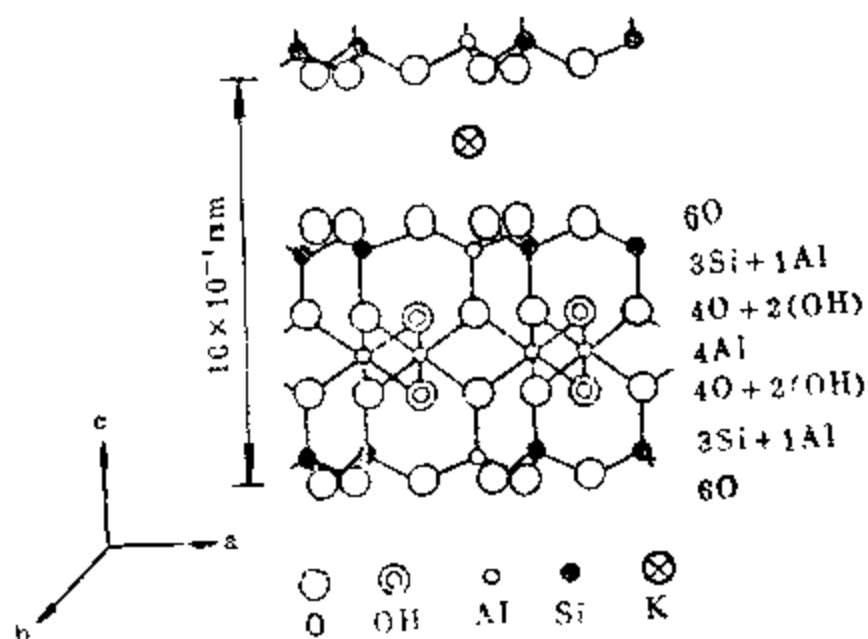


图 2-7 白云母的晶体构造示意图

伊利石的晶格不易膨胀，水不易进入晶层之间，这是因为伊利石的负电荷主要产生在四面体晶片，离晶层表面近， $K^+$ 与晶层的负电荷之间的静电引力比氢键强，水也不易进入晶层间，另外，钾离子的大小刚好嵌入相邻晶层间的氧原子网格形成的空穴中，起着联结作用，周围有十二个氧与它配位，因此，钾离子通常是联结非常牢固的，是不能交换的。然而，在其每个粘土颗粒的外表面却能发生离子交换。因此，其水化作用仅限于外表面，水化膨胀时，它的体积增加的程度比蒙脱石小得多。

伊利石在水中可分散到等效球形直径为  $0.15\mu m$  的颗粒，宽约为  $0.7\mu m$ 。有些伊利石以降解的形式出现。这种降解的形式是

由于钾从晶层间浸出来，这种变化使某些晶层间水化和晶格膨胀，但是绝不会达到蒙脱石水化膨胀的程度。

伊利石是最丰富的粘土矿物，存在于所有的沉积年代中，而在古生代沉积物中占优势。钻井遇到含伊利石为主的泥页岩地层时，常常发生剥落掉块，需采用抑制粘土崩散的钻井液。

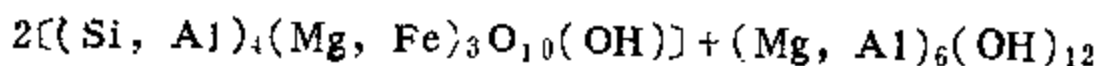
粘土矿物的晶体构造，特别是其表面构造和钻井液关系最密切，因为粘土和水及处理剂的作用主要在表面上进行，因此，了解粘土矿物的性质应着重从晶体构造了解粘土表面的性质。三种粘土矿物的特点见表2-4和图2-8。

表2-4 三种粘土矿物的晶体构造和物理化学性质的特点

矿物名称	晶型	晶层间距 $10^{-1}\text{nm}$	层间引力	阳离子交换容量 ( $\frac{\text{毫克当量}}{100\text{克粘土}}$ )
高岭石	1:1	7.2	氢键力, 引力强	3~15
蒙脱石	2:1	9.6~10.0	分子间力, 引力弱	70~130
伊利石	2:1	10.0	引力较强	20~40

#### 4. 绿泥石

绿泥石晶层是由如叶蜡石似的三层型晶片与一层水镁石晶片交替组成的，如图2-9所示。硅氧四面体中的部分硅被铝取代产生负电荷，但是其净电荷数是很低的。水镁石层有些 $\text{Mg}^{2+}$ 被 $\text{Al}^{3+}$ 取代，因而带正电荷，这些正电荷与上述负电荷平衡，其化学式为：



通常绿泥石无层间水，而某种降解的绿泥石中一部分水镁石晶片被除去了，因此，有某种程度的层间水和晶格膨胀。绿泥石在古生代沉积物中含量丰富。

#### 5. 海泡石族



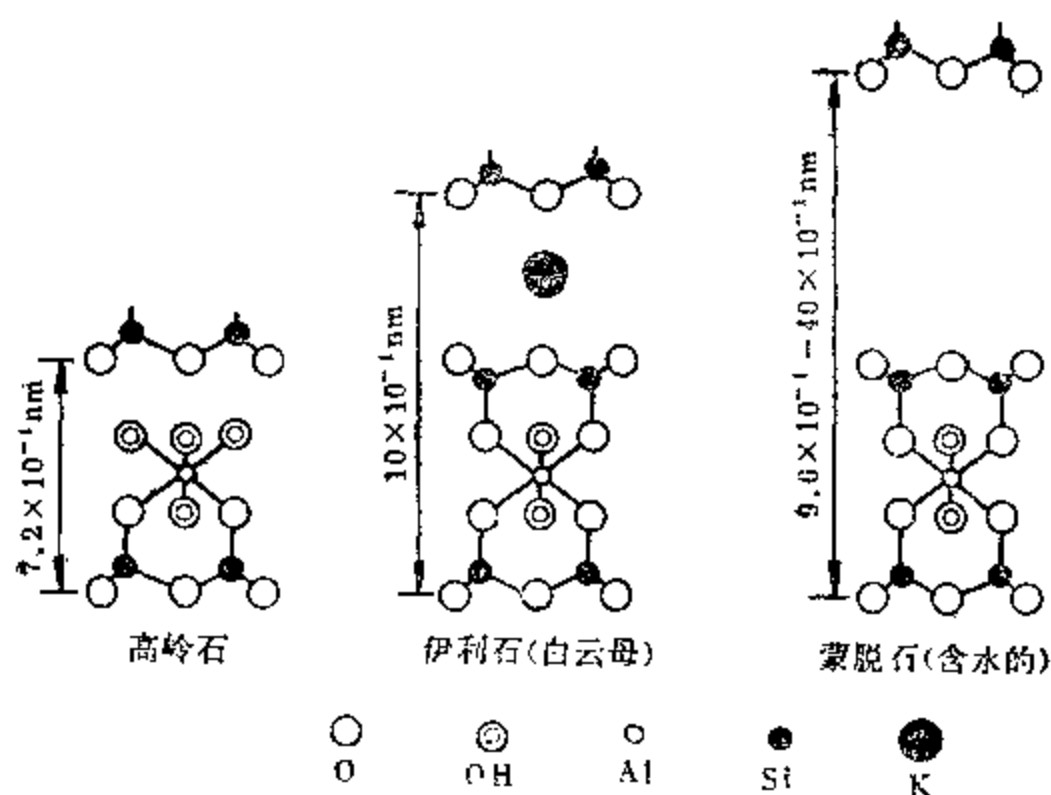


图 2-8 高岭石, 伊利石, 蒙脱石晶体构造特点

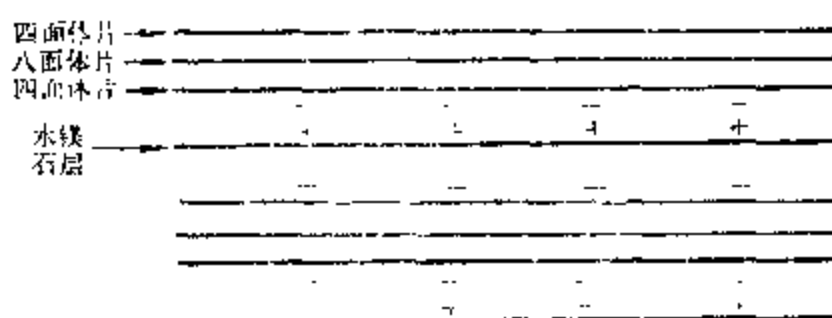


图 2-9 绿泥石晶体构造示意图

海泡石族矿物俗称抗盐粘土, 属链状构造的含水铝镁硅酸盐, 其中包括: 海泡石、凹凸棒石, 坡缕沸石(又名山软木)。

目前, 这种粘土矿物的研究资料较少, 它是含水的铝镁硅酸盐, 其晶体构造常为纤维状, 其特点是硅氧四面体所组成的六角环都依上下相反的方向对列, 并且相互间被其它的八面体氧和氢

氧群所联结，铝或镁居八面体的中央，同时，构造中保留了一系列的晶道，具有极大的内部表面，水分子可以进入内部孔道。图2-10是坡缕缟石晶体构造示意图。

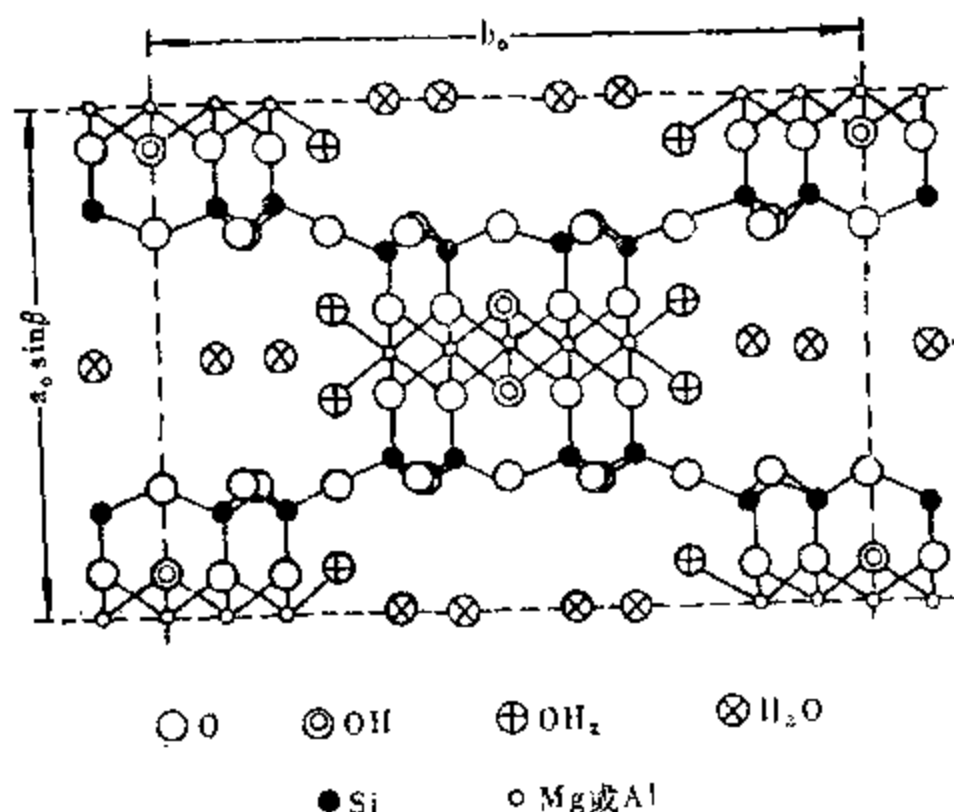


图 2-10 坡缕缟石晶体构造示意图

海泡石为一含水的硅酸镁， $\text{SiO}_2/\text{MgO}$ 的分子比约等于1.5。但是长期以来由于各地的海泡石的化学成分有显著的差别，所以化学式尚未最后确定，通常以 $4\text{MgO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 来表示。海泡石族具有独特的晶体构造，其外形为纤维状，由它配制的悬浮体经搅拌后，其纤维互相交叉，形成“乱稻草堆”似的网架结构，这是它保持悬浮体稳定的决定性因素。因此，海泡石族粘土悬浮体的流变学特性取决于纤维结构的机械参数，而不取决于颗粒的静电引力。

由于这种矿物具有特殊的晶体构造，因而，它的物理化学性质也和其它粘土矿物有显著的不同。这表现在它含有较多的吸附水

(如表2-5), 具有好的热稳定性, 适用于配制深井钻井液。另一方面, 它在淡水中与饱和盐水中造浆情况几乎一样, 因而具有良好的抗盐稳定性。因此, 用它配制的钻井液用于海洋钻井和钻高压盐水层或岩盐层具有很好的悬浮性能。

表2-5 几种粘土矿物的吸附水含量

矿 物 名 称	吸附水含量, %, 重
山软木(坡缕缟石)	24.3
蒙脱石	20.2
单热水白云母	6.4
高岭石	2.0

#### 6. 混合晶层粘土矿物

有些地方发现, 多种不同类型的粘土矿物晶层堆叠在同一粘土矿物晶体中, 这类矿物称为混合晶层粘土矿物。不同晶层的互相重叠, 称为混层结构。最常见的混层结构有伊利石和蒙脱石混合层与绿泥石和蛭石的混合层结构。一般来说, 各晶层的排列次序是无规则的, 也有地方是以同样的次序有规则的重复排列。通常, 混合晶层粘土矿物晶体在水中比单一粘土矿物晶体更容易分散, 也易膨胀, 特别是当其中一种成分有膨胀性时, 更是如此。

## § 2-3 粘土的电性

### 一、简述

从电泳现象得到证明, 粘土颗粒在水中通常带有负电荷。粘土的电荷是使粘土具有一系列电化学性质的基本原因, 同时对粘土的各种性质都发生影响。例如, 粘土吸附阳离子的多少决定于其所带负电荷的数量。此外, 钻井液中的无机、有机处理剂的作用、钻井液胶体的分散、絮凝等性质, 也都受粘土电荷的影响。

粘土晶体因环境的不同或环境的变化, 可能带有不同的电

性，或者说带有不同的电荷。粘土晶体的电荷可分为永久负电荷，可变负电荷，正电荷三种，它们产生的原因如下：

### 1. 永久负电荷

永久负电荷是由于粘土在自然界形成时发生晶格取代作用所产生的。例如，粘土的硅氧四面体中四价的硅被三价的铝取代，或者铝氧八面体中三价的铝被二价的镁、铁等取代，粘土就产生了过剩的负电荷。这种负电荷的数量取决于晶格取代作用的多少，面不受 pH 值的影响，因此，这种电荷被称为永久负电荷。不同的粘土矿物晶格取代情况是不相同的。蒙脱石的永久负电荷主要来源于铝氧八面体中的一部分铝离子被镁、铁等二价离子所取代，仅有少部分永久负电荷是由于硅氧四面体中的硅被铝取代所造成，一般不超过15%。蒙脱石每个晶胞有0.25~0.6个永久负电荷。伊利石和蒙脱石不同，它的永久负电荷主要来源于硅氧四面体晶片中的硅被铝取代，大约有六分之一的硅被铝取代，每个晶胞中约有0.6~1个永久负电荷。高岭石的晶格取代很微弱，由此面产生的永久负电荷少到难以用化学分析法来证明。由此看出，伊利石的永久性负电荷最多，高岭石的永久性负电荷最少，蒙脱石居中。

粘土的永久负电荷大部分分布在粘土晶层的层面上。

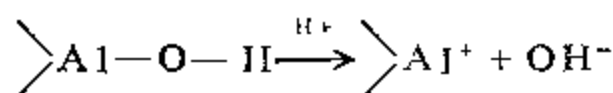
### 2. 可变负电荷

粘土所带电荷的数量随介质的pH值改变而改变，这种电荷叫做可变负电荷。产生可变负电荷的原因比较复杂，可能有以下几种原因：在粘土晶体端面上与铝连接的OH基中的H在碱性或中性条件下解离；粘土晶体的端面上吸附了 $\text{OH}^-$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ 等无机阴离子或吸附了有机阴离子聚电解质等等。

粘土永久负电荷与可变负电荷的比例与粘土矿物的种类有关，蒙脱石的永久负电荷最高，约占负电荷总和的95%，伊利石约占60%，高岭石只占25%。

### 3. 正电荷

不少研究者指出，当粘土介质的pH值低于9时，粘土晶体端面上带正电荷。兹逊(P. A. Thiessen)用电子显微镜照相观察到高岭石边角上吸附了负电性的金溶胶，由此证明了粘土端面上带有正电荷。粘土端面上带正电荷的原因多数人认为是由于裸露在边缘上的铝氧八面体在酸性条件下从介质中解离出 $\text{OH}^-$ ，如下式所示：



粘土的正电荷与负电荷的代数和即为粘土晶体的净电荷数。由于粘土的负电荷一般多于正电荷，因此，粘土一般都带负电荷。

## 二、粘土的交换性阳离子及其阳离子交换容量的测定

如前所述，粘土一般都带负电荷，为了保持电中性，粘土必然从分散介质中吸附等电量的阳离子。这些被粘土吸附的阳离子，可以被分散介质中的其它阳离子所交换，因此，称为粘土的交换性阳离子。

### 1. 粘土的阳离子交换容量

粘土的阳离子交换容量是指在分散介质的pH为7的条件下，粘土所能交换下来的阳离子总量，包括交换性盐基和交换性氢。阳离子交换容量以100克粘土所能交换下来的阳离子毫克当量来表示，符号为CEC(Cation Exchange Capacity)。

粘土矿物因种类不同，其阳离子交换容量有很大差别，例如，蒙脱石的阳离子交换容量一般为70~130毫克当量/100克粘土，伊利石约为20~40毫克当量/100克粘土。上述两种矿物的阳离子交换现象80%以上发生在层面上。高岭石的阳离子交换容量仅为3~15毫克当量/100克粘土，而且大部分发生在晶体的端面上。各种粘土矿物的阳离子交换容量见表2-6。

### 2. 粘土阳离子交换容量的测定

粘土的阳离子交换容量(CEC)与粘土的其他各种物理化学

表2-6 各种粘土矿物的阳离子交换容量

矿 物 名 称	CEC毫克当量/100克粘土
蒙脱石	70~130
蛭石	100~200
伊利石	20~40
高岭石	3~15
绿泥石	10~40
凹凸棒石、间层石	10~35
钙膨润土(夏子街)	82.30
钙膨润土(高阳)	103.72
钙膨润土(佳坊小李家)	74.43
钙膨润土(四川渠县李渡)	100.00

性质都有密切关系，因此，常常需要首先测定粘土的阳离子交换容量。测定粘土的阳离子交换容量的方法很多，经典的方法是醋酸铵淋洗法，其基本原理如下：

淋洗剂为醋酸铵 $\text{NH}_4\text{Ac}$ ， $\text{NH}_4^+$ 可交换出粘土中的 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 等阳离子，其作用可用图2-11表示

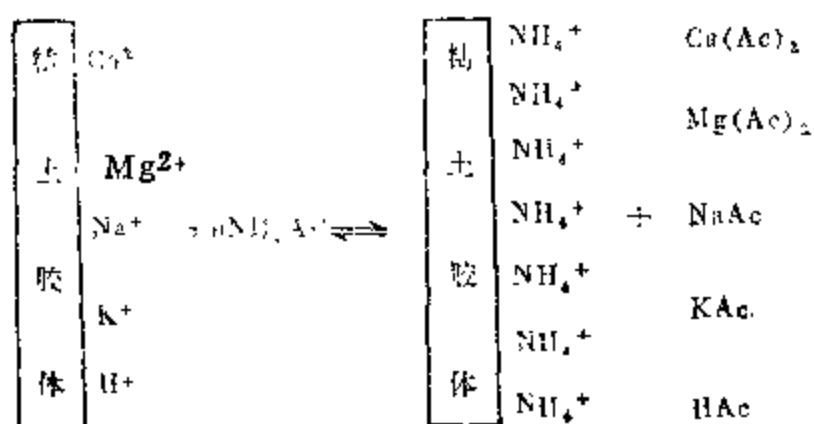
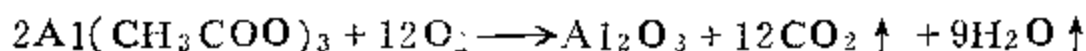
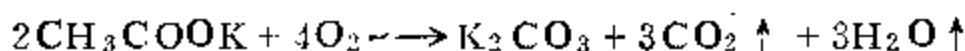
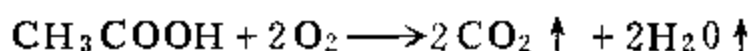


图 2-11 粘土阳离子交换示意图

淋洗完成后，将滤液蒸干并进行焙烧，此时各种醋酸盐均分解为无机化合物。醋酸铵及多余的醋酸即分解为水与挥发物 $\text{NH}_3$ 及 $\text{CO}_2$ 。焙烧反应举例如下：



可见，所得到的残余物为碱土金属与碱金属的碳酸盐及氧化物，俗称残渣。

残渣用盐酸处理后即可测定  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等含量。最方便的方法是用过量的标准酸溶解残渣，剩余的酸用标准碱滴定，再求出  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  等的含量。

醋酸铵淋洗以后的粘土，用乙醇洗去过剩的醋酸铵，再向粘土中加浓  $\text{NaOH}$  溶液，这时，粘土晶体上的交换性  $\text{NH}_4^+$  又被  $\text{Na}^+$  交换出来，生成氢氧化铵。因而，经过直接蒸煮后，得到  $\text{NH}_4\text{OH}$ ，用标准酸吸收，再经过滴定，便可换算为每100克土的交换性阳离子的毫克当量数，即粘土的阳离子交换容量。

### 三、影响粘土阳离子交换容量大小的因素

影响粘土阳离子交换容量大小的因素有三：粘土矿物的本性；粘土的分散度；分散介质的酸碱度。

1. 粘土矿物的本性：若粘土矿物的化学组成和晶体构造不同，阳离子交换容量会有很大差异。因为引起粘土阳离子交换的因素是晶格取代和氢氧根中的氢的解离所产生的负电荷，其中晶格取代愈多的粘土矿物，其阳离子交换容量也愈大。高岭石粘土矿物，晶格取代现象甚弱，其阳离子交换容量低，约为3~15毫克当量/100克粘土。蒙脱石交换容量大，约为70~130毫克当量/100克粘土；伊利石阳离子交换容量约为20~40毫克当量/100克粘土。

2. 粘土的分散度：当粘土矿物化学组成相同时，其阳离子交换容量随分散度(或比表面)的增加而变大。特别是高岭石，其阳离子交换主要是由子裸露的氢氧根中氢的解离产生电荷所引起

的，因而颗粒愈小，露在外面的氢氧根愈多，交换容量显著增加，见表2-7。蒙脱石的阳离子交换主要是由于晶格取代所产生的电荷，由于裸露的氢氧根中氢的解离产生的负电荷所占比例很小，因而受分散度的影响较小。

表2-7 高岭石的阳离子交换容量与颗粒大小的关系

颗粒大小( $\mu\text{m}$ )	20~10	10~5	4~2	1~0.5	0.5~0.25	0.25~0.1	0.1~0.05
CEC (毫克当量/100克粘土)	2.4	2.6	3.0	3.8	3.9	5.4	9.5

3. 溶液的酸碱度：在粘土矿物化学组成和其分散度相同的情况下，在碱性环境中，阳离子交换容量变大，见表2-8。

表2-8 酸碱条件对阳离子交换容量的影响

矿物名称	介质pH	
	2.5~6	大于7
高岭石	4	10
蒙脱石	95	100

介质pH值增高，阳离子交换容量增加的原因是：铝氧八面体中 $\text{Al—O—H}$ 键是两性的，在强酸性环境中 $\text{OH}$ 易电离，土表面可带正电荷；在碱性环境中 $\text{H}$ 易电离，使土表面负电荷增加；此外，溶液中 $\text{OH}$ 根增多，它以氢键吸附于粘土表面，使土表面的负电荷增多，从而增加粘土的阳离子交换容量。

粘土的阳离子交换容量及吸附的阳离子种类对粘土的胶体活性影响很大，例如，蒙脱石的阳离子交换容量大，膨胀性也大，在低浓度下就形成稠的悬浮体，特别是钠蒙脱石，水化膨胀性更厉害；而高岭石，阳离子交换容量低，则惰性较强。



## § 2-4 粘土的水化作用

### 一、粘土矿物的水分

粘土矿物的水分按其存在的状态可以分为结晶水、吸附水、自由水等三种类型。

**结晶水** 这种水(矿物中铝氧八面体中的 $\text{OH}^-$ 层)是粘土矿物晶体构造的一部分,只有温度高于 $300^\circ\text{C}$ 以上时,结晶受到破坏,这部分水才能释放出来。

**吸附水** 由于分子间引力和静电引力,具有极性的水分子可以吸附到带电的粘土表面上,在粘土颗粒周围形成一层水化膜,这部分水随粘土颗粒一起运动,所以也称为束缚水。

**自由水** 这部分水存在于粘土颗粒的孔穴或孔道中,不受粘土的束缚,可以自由的运动。

### 二、粘土水化膨胀作用机理

各种粘土都会吸水膨胀,只是不同的粘土矿物水化膨胀的程度不同而已。粘土水化膨胀受三种力制约:表面水化力,渗透水化力和毛细管作用。下面分析一下表面水化和渗透水化。

1. 表面水化 表面水化是由粘土晶体表面(膨胀性粘土表面包括外表面和内表面)吸附水分子与交换性阳离子水化而引起的。表面水是多层的。第一层水是水分子与粘土表面的六角形网格的氧原子形成氢键而保持在表面上。水分子也通过氢键结合为六角环,第二层也以类似情况与第一层以氢键连接,以后的水层照此继续。氢键的强度随离开表面的距离增加而降低。见图2-12。

表面水化水的结构带有晶体性质,比如,粘土表面上 $10 \times 10^{-1}\text{nm}$ 以内的水的比容比自由水小3%,其水的粘度也比自由水大。

交换性阳离子以同种方式影响粘土的表面水化。第一,许多

阳离子本身是水化的，即它们本身有水分子的外壳。第二，它们与水分子竞争，键接到粘土晶体的表面上，并且倾向于破坏水的结构，但 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Li}^+$ 例外，它们与粘土键接很松驰，倾向于向外扩散。

当干的蒙脱石暴露在水蒸气中时，水在晶层间凝结，引起晶格膨胀，第一层水的吸附能很高，除去第一层水所需要的压力估计高达4000Pa外，而相继的水层吸附能迅速降低。

诺利斯(Norrish)利用X-射线衍射技术测定了蒙脱石在单一的某种阳离子饱和溶液中其晶格间距的大小，然后观察它在逐步稀释的溶液中和在纯水中的晶格间距，见表2-9。观察的散值表明，吸附水不多于四层。

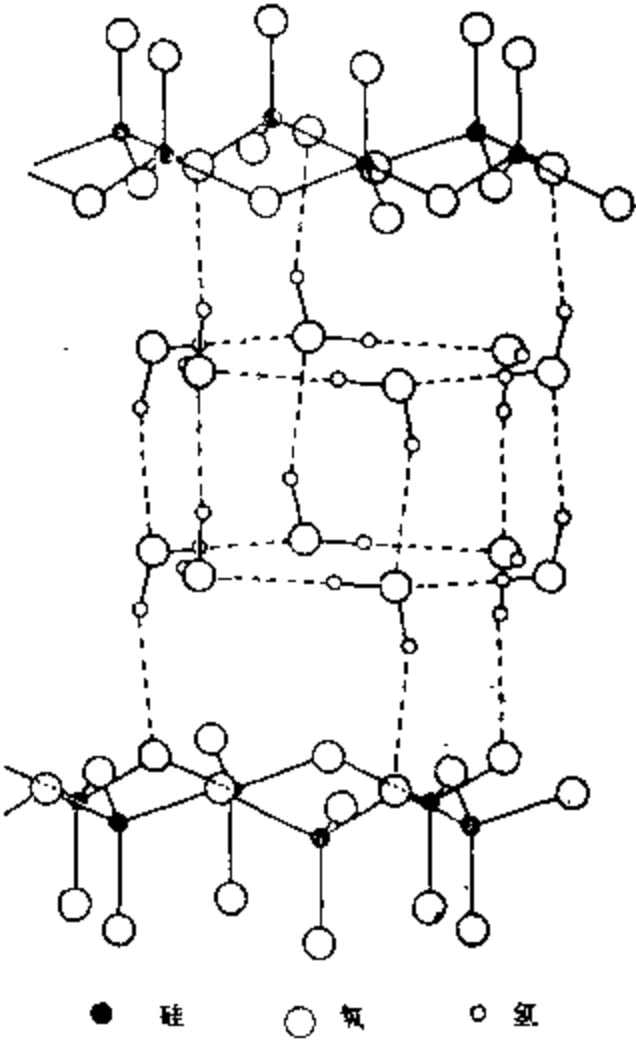


图 2-12 粘土表面水化示意图

表2-9 单一阳离子的蒙脱石在纯水中的晶层间距

粘土上吸附的阳离子	最大晶层间距, ( $10^{-1}\text{nm}$ )
$\text{Cs}^+$	13.8
$\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$	15.0
$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$	18.9
$\text{Mg}^{2+}$	19.2
$\text{Al}^{3+}$	19.4

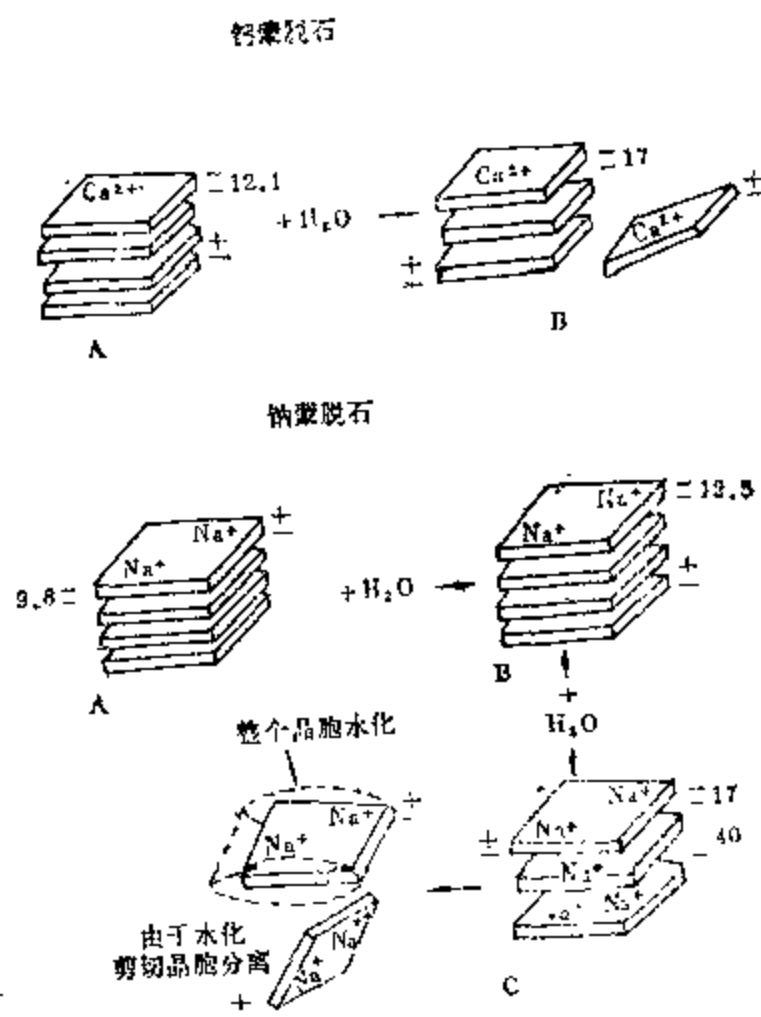
2. 渗透水化 由于晶层之间的阳离子浓度大于溶液内部的浓度, 因此, 水发生浓差扩散, 进入层间, 由此增加晶层间距, 从而形成扩散双电层。渗透膨胀引起的体积增加比晶格膨胀大得多。例如, 在晶格膨胀范围内, 每克干粘土大约可吸收0.5g水, 体积可增加1倍。但是, 在渗透膨胀的范围内, 每克干粘土大约可吸收10g水, 体积可增加20~25倍。

粘土为什么会产生渗透水化呢? 根据杜南(Donnan)的平衡理论, 当一个容器中有一个半透膜, 膜的一边为胶体溶液, 另一边为电解质溶液时, 如果电解质的离子能够自由地透过此膜, 而胶粒不能透过, 则在达到平衡后, 离子在膜的两边的分布将是不均等的。整个体系称做Donnan体系。膜两边称做两个“相”, 含胶体的一边称为“内相”, 仅含自由溶液的一边称为“外相”。在这种情况下, 胶粒不能透过此膜的原因是由于孔径较小的半透膜对粒径较大的胶粒的机械阻力。后来发现, 形成杜南体系并不一定需要一个半透膜的存在, 只要能够设法使胶体相与自由溶液相分开即可。当粘土表面吸附的阳离子浓度高于介质中浓度时, 便产生渗透压, 从而引起水分向粘土晶层间扩散, 水的这种扩散程度受电解质的浓度差的控制, 这就是渗透水化膨胀的机理。早在1931年, 这一理论就应用于钻井液, 使用溶解性盐以降低钻井液和坍塌页岩中液体之间的渗透压, 后来进一步发展了饱和盐水钻井液, 氯化钙钻井液等。

### 三、影响粘土水化膨胀的因素

1. 因粘土晶体的部位不同，水化膜的厚度也不相同。粘土晶体所带的负电荷大部分都集中在层面上，于是吸附的阳离子也多。粘土的表面水化膜主要是阳离子水化造成的。在粘土晶体的端面上带电量较少，故水化膜薄。总之，粘土晶体表面的水化膜厚度是不均匀的，其层面上厚，端面上薄。

2. 粘土矿物不同，水化作用的强弱也不同。蒙脱石的阳离子交换容量高，水化最好，分散度也最高。而高岭石阳离子交换容量低，水化差，分散度也低，颗粒粗，是非膨胀性矿物；伊利石由于晶层间 $K^+$ 的特殊作用也是非膨胀性矿物。



3. 因粘土吸附的交换性阳离子不同, 其水化程度有很大差别。如钙蒙脱石水化后晶层间距最大仅为  $17 \times 10^{-1} \text{ nm}$ , 而钠蒙脱石水化后晶层间距可达  $17 \sim 40 \times 10^{-1} \text{ nm}$ , 见图2-13。所以为了提高膨润土的水化性能, 一般都需要将其予水化, 使钙膨润土变为钠膨润土。

不同的交换性阳离子引起水化程度不同的原因是: 粘土单元晶层间存在着两种力, 一种是层间阳离子水化产生的膨胀力和带负电荷的晶层之间的斥力; 另一种是粘土单元晶层-层间阳离子-粘土单元晶层之间的静电引力。粘土膨胀分散程度取决于这两种力的比例关系。如果粘土单元晶层-层间阳离子-粘土单元晶层之间的静电引力大于晶层间的斥力, 粘土就只能发生晶格膨胀(如钙土); 与此相反, 如果晶层之间产生的斥力大到足以破坏单元晶层-层间阳离子-粘土单元晶层之间的静电引力, 粘土便发生渗透膨胀, 形成扩散双电层, 双电层斥力使单元晶层分离开, 如钠土。因此钠土是配制钻井液的好材料。

### 思考题

1. 高岭石, 蒙脱石, 伊利石的晶体结构有何异同?
2. 伊利石的晶胞平均负电荷比蒙脱石高, 但其CEC却比蒙脱石低, 这是为什么?
3. 海泡石族的晶体结构有何特点? 它为什么抗盐?
4. 粘土的CEC大小与其水化性能有什么关系? 与钻井液性能、井壁稳定性又有什么关系?
5. 粘土的永久负电荷与可变负电荷有什么区别? 为什么外界条件(如介质pH、分散度)改变后会改变CEC的大小?
6. 粘土的水化机理是什么? 伊利石、蒙脱石、高岭石的水化机理有何异同点?

## 第三章 表面现象

表面现象是发生在表(界)面的一切物理化学现象。所谓表面或相界面并不是简单的几何面,而是从一个相到另一个相的过渡层,该过渡层具有一定厚度,约几个分子厚,其性质与相邻的两个相的性质不同,通常称为表(界)面相。由于表(界)面相的性质是由两个相邻体相所含物质的性质所决定的,因此,研究表面现象并不仅仅限于物质的表(界)面,而且要关联整个体系的组成和性质。追究表面现象发生的原因,需要着重研究体系的表面自由能和表面张力的变化规律。

本章除着重阐述表面自由能、表面张力的概念之外,并将讨论各种界面现象的规律在钻井液中的应用。

### § 3-1 表面张力与表面自由能

#### 一、表面收缩现象

仔细观察会发现,自然界各种液体都有比表面积缩小的自发趋势,例如,在重力可以忽略的情况下,雨点呈球形,荷叶上的水珠也呈球形等,这是因为在相同体积下球形面积最小。液体表面收缩的现象还可以从下而的实验得到进一步的证实。

如图3-1所示,一个细金属丝制成的框架,其一边(AB)是可以自由活动的。将此框架放在肥皂水中,让AB靠到CD边上,然后取出框架,用手拉出液膜,当手一松开,AB便立即缩回CD边,这说明液膜有自动收缩,减小其比表面积的趋势。

#### 二、表面张力与表面自由能

在上述实验中,若要制止肥皂水液膜的自动收缩,则需要

相反方向施加一个力  $F$ 。设  $AB$  边长为  $L$ ，因为液膜有两个表面，故

$$F = \sigma \cdot 2L \quad \sigma = \frac{F}{2L} \quad (3-1)$$

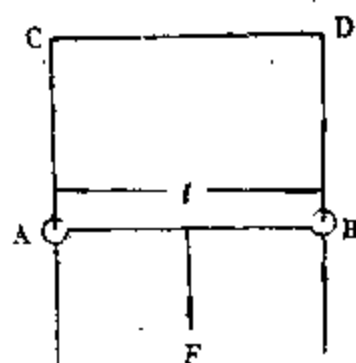


图 3-1 表面张力实验图

式中  $\sigma$  为表面张力。它是引起液体表面收缩的单位长度上的收缩力。其单位通常以牛顿/米 ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ) 表示。表面张力的方向是平行于表面，垂直于液面边缘。

我们也可以从另一个角度来认识表面张力  $\sigma$ 。设图 3-1 中的肥皂水膜处于平衡状态，现在我们在  $AB$  边上施加一无限小的力，以使其向下移动  $dx$  距离，此时所消耗的功 (力  $\times$  距离) 使液膜的表面积增加了  $dA$  (等于  $2L \times dx$ )，即

$$-\sigma w = Fdx = \sigma \cdot 2L \cdot dx = \sigma \cdot dA \quad (3-2)$$

从 (3-2) 式可以看出， $\sigma$  也就是使液体增加单位面积所需要作的可逆功。一定的温度、压力下这部分功转变为表面层分子的过剩能量，亦即单位面积上的分子比相内部所多的能量。这部分过剩能量叫比面能。也叫表面能或界面能或表面自由能。显然， $\sigma$  既可以理解为表面张力，也可以理解为比表面自由能 (有时也叫表面自由能或表面能) 其单位以  $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$  (焦耳  $\cdot$  米 $^{-2}$ ) 表示。

### 三、产生表面张力的原因

以液体和空气相接触的相界面为例，液体表面分子和相内部分子的处境不同。例如图 3-2 所示，在液相内部的分子  $B$ ，周围的其它分子对它的吸引力是对称的 (如图中箭头所示)，即它处在均匀力场之中，所受周围分子吸引力的合力为零。因此，它在液相内部移动无需作功。但是，表面上的分子  $A$ ，它与周围分子间的吸引力是不对称的。液相内部分子对它的吸引力大于气相分子

对它的吸引力，它所受的合力指向液相内部，A 分子受液相分子的引力与受气相分子引力之差，称净吸力。

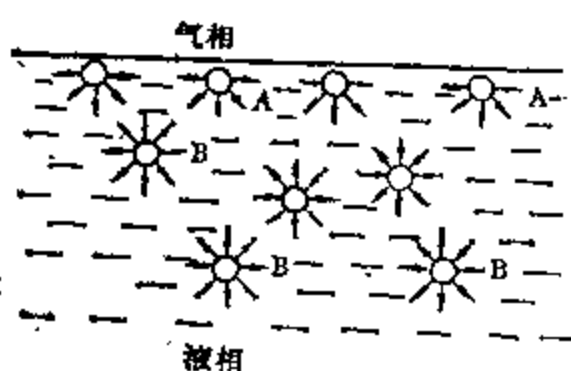


图 3-2 分子在液相内部和 在表面  
所受不同引力的示意图

表面层中的分子都受到净吸力的作用。因此，表面层中的分子总是趋向于被拉向引力大的一相中去，使比表面积缩小。因此，要把液相内部分子移到表面层中来，增大比表面积，就要克服净吸力做功，这就是表面过剩自由能产生的原因。

#### 四、影响表面张力的因素

1. 表面张力与物质性质有关。不同物质有不同的表面张力。这是因为物质不同，分子间的相互作用力不同。分子间作用

表3-1 某些物质在液态时的表面张力

物 质	温度℃	$\sigma \times 10^3$ ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ )	物 质	温度℃	$\sigma \times 10^3$ ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ )
$\text{Cl}_2$	-30	25.56	FeO	1427	582
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	25	26.43	$\text{Al}_2\text{O}_3$	2080	700
$\text{H}_2\text{O}$	20	72.75	Ag	1100	878.5
NaCl	803	113.8	Cu	1063	1300
LiCl	614	137.8	Pt	1773.5	1600
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	1000	250			

表3-2 几种液体的表面张力( $\sigma$ )及其和水的界面张力( $\sigma_i$ )(20℃)

液 体	$\sigma \times 10^3$ ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ )	$\sigma_i \times 10^3$ ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ )	液 体	$\sigma \times 10^3$ ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ )	$\sigma_i \times 10^3$ ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ )
水	72.75	—	乙醇	22.3	—
苯	28.28	35.0	正丁醇	27.5	6.5
醋酸	27.6	—	正乙烷	18.4	51.1
丙酮	23.7	—	正辛烷	21.8	50.8
四氯化碳	26.8	45.1	汞	485	375



力愈大，相应地表面张力也愈大，如表3-1和表3-2所示。金属键的物质(银、铜等)表面张力最大，其次是离子键的物质(氧化物熔体和熔盐)，再次为极性分子物质(水)，最小的是非极性分子的液体(氯气、乙醚等)。

## 2. 表面张力与温度的关系

温度升高，液相物质的蒸气压变大，因此，气相分子密度增加；同时，液相中分子间距离增大，密度减小，这两个因素使得表面层分子所受的净吸力下降，所以，随着温度的升高，表面张力(表面自由能)逐渐减小。接近临界温度时，液相与气相区别消失，界面消失，表面张力就趋近于零。表3-3表示不同温度下液体的表面张力。

表3-3 不同温度下液体表面张力 $\sigma \times 10^3 (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$

液 体	0℃	10℃	20℃	40℃	60℃	80℃	100℃
水	75.64	74.22	72.75	69.56	66.18	62.81	58.85
乙醇	24.05	—	22.3	20.60	19.01	—	—
甲醇	24.6	—	22.8	20.9	—	—	15.7
四氯化碳	—	—	26.8	24.9	21.9	—	—
丙酮	26.2	—	23.7	21.2	18.6	16.2	—
苯	31.6	—	28.88	26.3	23.7	21.3	—

表面张力和温度的关系，可用经验公式表示，例如拉木斯(Ramsay)和什尔兹(Shields)提出的经验公式为：

$$\sigma \left( \frac{M}{\rho} \right)^{\frac{2}{3}} = K(T_c - T - 6.0) \quad (3-3)$$

式中 $K$ 是常数，对于不缔合的液体，其值约为  $2.1 \times 10^{-4} \text{mJ/K}$ ； $M$ 是摩尔质量； $\rho$ 是液体密度。 $T_c$ 是临界温度， $T$ 是温度。(3-3)式表示摩尔表面自由能与温度成线性关系。通常温度每升高 $10^\circ\text{C}$ ，表面张力约降低 $1 \text{mN/m}$ ，例如，水的 $d\sigma/dT$ 是 $-0.152$ 。

表面张力的测定方法很多，本章第三节将介绍以曲界面压差为基础的最大压差法测定表面张力的方法。

## § 3-2 润湿作用

### 一、润湿现象

润湿是日常生活中常见的表面现象。例如，一测水滴在玻璃上，水很快会铺开，表明水对玻璃表面润湿好；若一滴水银滴在玻璃上，水银呈小球状，这表明水银对玻璃表面润湿不好；又如，雨点落在棉布上，棉布就湿了，若雨点落在荷叶上，水则呈小球状。这些现象都是润湿现象。为了理解润湿现象以及润湿与钻井的关系，现讨论几个关于润湿的基本问题。

### 二、润湿产生的原因

如果将一个面体颗粒投入液体中，固体表面就被液体所润湿。投入前，面体表面与空气接触，设它的表面张力为 $\sigma_{气-固}$ 。投入前后，固体表面积 $A$ 没有发生变化，但表面能发生了改变，设表面能改变为 $\Delta U$ ，则

$$\Delta U = \sigma_{液-固}A - \sigma_{气-固}A = (\sigma_{液-固} - \sigma_{气-固})A \quad (3-4)$$

通常 $\sigma_{气-固}$ 总大于 $\sigma_{液-固}$ ，所以表面能改变为负值，即表面能降低。表面能降低是润湿现象能发生的根本原因。表面能趋于减小，这是一切表面现象所遵循的规律。可见，润湿这种表面现象也同样受这个规律所支配。由此，我们给润湿下个定义，即面体与液体接触时，引起表面能下降的过程叫做润湿。

### 三、润湿程度的衡量标准

以什么标准来衡量润湿程度呢？常用的衡量标准为接触角和粘附功。

1. 接触角(又叫润湿角)：如某平面上有一液测，接触角指的是通过气液固三相交点对液滴表面所做的切线与液固界面所夹的角。通常以符号 $\theta$ 表示，图3-3所示的是水及水银对玻璃表面的接触角。



图 3-3 水和水银在玻璃表面上的接触角

按接触角的定义可得：

$\theta < 90^\circ$  润湿好

$\theta > 90^\circ$  润湿不好

$\theta = 0$  完全润湿

测定接触角的方法很多，在此，只介绍一种最简单的投影法。其装置如图3-4所示。测定时通过会聚透镜把物体表面上的液滴放大并投影在幕上。在幕上的投影象可以用感光胶片拍下来，再将接触角量出。

接触角的数值也可以从理论上由表面张力的数值间接求得。从图3-5可以看到，在气液固三相交O点处有三种表面张力，即  $\sigma_{\text{气-固}}$ ， $\sigma_{\text{液-固}}$ ， $\sigma_{\text{气-液}}$  相互作用着，表面张力之间需有下列关系才能达到平衡：

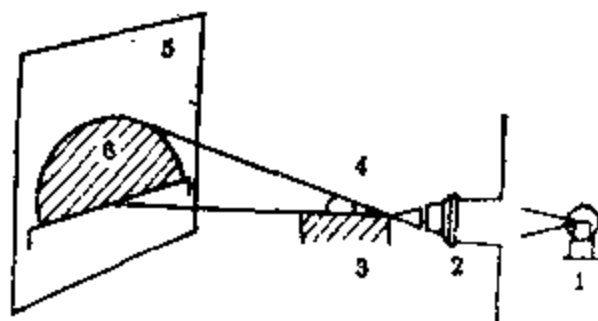


图 3-4 用投影法测接触角

$$\sigma_{\text{气-固}} = \sigma_{\text{液-固}} + \sigma_{\text{气-液}} \cos \theta$$

(3-5)

1.光源; 2.会聚镜; 3.固体;

4.液滴; 5.幕; 6.液滴的投影象

即

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{气-固}} - \sigma_{\text{液-固}}}{\sigma_{\text{气-液}}}$$

由式3-5可看出，只要知道  $\sigma_{\text{气-固}}$ 、 $\sigma_{\text{液-固}}$ 、 $\sigma_{\text{气-液}}$  接触角就可以由计算求得。但目前除了  $\sigma_{\text{气-液}}$  可以直接测定外， $\sigma_{\text{气-固}}$ ， $\sigma_{\text{液-固}}$  数值还不能直接测定。因此由表面张力计算接触角的方法在目前



图 3-5 接触角与表面张力关系图

还得不到实际应用。

还需说明一点，上面所讨论的润湿是从液滴加在气体与固体之间的表面讲的。若一种与液滴不相溶的液体代替气体，也可以得到相似的结果。

## 2. 粘附功

粘附功是指将单位面积(例如 1 厘米<sup>2</sup>)面-液界面在第三相(例如气相)中拉开所作的功(参照图3-6)。在这拉开的过程中，设表面能变化为  $\Delta U$ ，则

$$\Delta U = (\sigma_{\text{气-液}} + \sigma_{\text{气-固}} - \sigma_{\text{液-固}}) \times 1 \quad (3-6)$$

根据表面张力的概念， $\Delta U$  必大于零，即表面能增加。这个表面能的增量就等于粘附功，以符号  $W_{\text{粘}}$  表示。

接触角与粘附功具有如下关系：

$$W_{\text{粘}} = \sigma_{\text{气-液}}(1 + \cos\theta) \quad (3-7)$$

上式可由(3-5)式和(3-6)式导出。

由(3-7)式看出， $\theta$  越小， $W_{\text{粘}}$  越大，也即液体对面体的润湿程度越好。

## 四、润湿程度的决定因素

液体和面体的性质是润湿程度的决定因素。根据液体的性能，可以把液体分成两类：一类是极性液体，可以以水作代表；一类是非极性液体，可以以油为代表。与液体相对应的固体也可分为两类，一类是亲水性固体，这类固体主要是离子键晶体，例

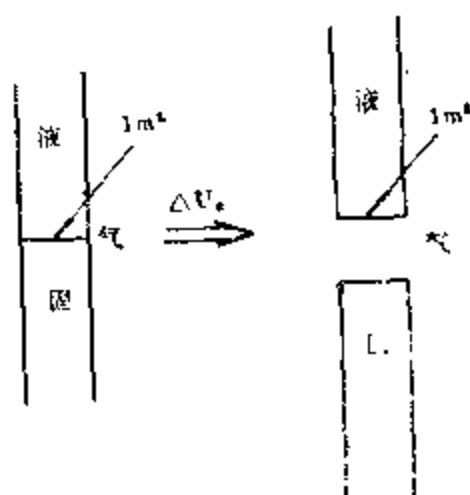


图 3-6 粘附功描绘图

如硅酸盐、碳酸盐和硫酸盐。这类晶体对极性液体亲合力大，所以 $\sigma_{\text{固-液}}$ 小，因而对水的接触角小，润湿强。另一类是亲油性固体。这类固体主要是共价键晶体，例如有机物晶体和硫化物晶体，这些晶体对非极性液体亲合力大，所以 $\sigma_{\text{固-液}}$ 小，因而对油的接触角小，润湿也强。

液体对固体的润湿能力有时会因第三种物质的加入而发生改变。这在以后表面活性剂部分再详细讨论。

### § 3-3 液体曲界面两侧的压力差

#### 一、曲界面两侧的压力差——表面收缩压

通常我们见到的大液面，如池塘、泥浆池、配药池、碗和杯子中的液面，都是平界面。但是，所遇到的小面积的液面，如在移液管、滴定管中的液面，或粘土颗粒间、砂粒之间的毛细缝中的液面以及气泡、水珠的表面，都是曲界面。那么，曲界面和平界面有什么不同呢？曲界面的这种特殊性和泥浆工作有什么关系呢？下面进行分析一下。

利用图3-7所示的实验说明曲界面两侧有压力差。

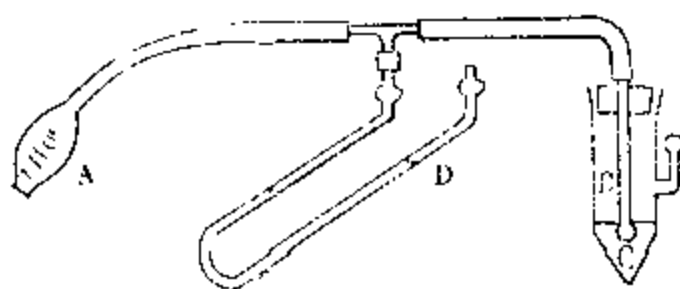


图 3-7 曲界面两侧压力差的实验证明

A. 橡皮梨；B. 毛细管；C. 液体；D. 压力计

当用橡皮球A通过毛细管B向液体C内部鼓一个气泡时，毛细管顶端的液面就变成曲界面，由压力计D可观察到曲界面两侧

的压力差。这个压力差将随着气泡曲率的增加而增加。

曲界面两侧之所以有压力差，乃由于表面能自动趋于减小这一客观规律作用的结果。由于表面能趋于减少，气泡表面就倾向于收缩，这个倾向会对阻碍表面收缩的方向施加压力。这个压力称为表面收缩压。由于曲界面总是向凸面内部这个方向收缩，所以表面收缩压总是指向凸面内部。由于表面收缩压的存在，所以曲界面两侧就有压力差。我们以 $\Delta P$ 表示这个压力差。当平衡时，凸面内部压力设为( $P_1$ )总大于凸面外部压力(设为 $P_2$ )，所以

$$\Delta P = P_1 - P_2 > 0 \quad (3-8)$$

## 二、曲界面两侧压力差与表面曲率的关系

### ——杨-拉普拉斯(young-Laplace)公式

在图3-7所示的实验中，设毛细管下端有一半径为 $r$ 的气泡，由于橡皮球A的加压使气泡体积增加 $dV$ ，在体积增加时，由于抵抗 $\Delta P$ 所消耗的功应为 $\Delta P dV$ 。与气泡体积增加的同时，气泡的表面积也相应增加，设为 $dA$ ，从而使液体表面能增加 $dU$ 。从能量守恒定律可得：

$$dU = \sigma dA = \Delta P dV \quad (3-9)$$

又因

$$A = 4\pi r^2$$

$$dA = 8\pi r dr$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$dV = 4\pi r^2 dr$$

将这些关系式代入式(3-9)得：

$$\Delta P = \sigma \frac{8\pi r dr}{4\pi r^2 dr}$$

即

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (3-10)$$

公式3-10是表面现象这一章的基本公式。它表明 $r$ 越小，曲率两侧的压力差越大。反之， $r$ 越大，曲界面两侧的压力差越小。对于平界面( $r = \infty$ )，曲界面两侧的压力差为零。也就是说平液面两侧的压力相等。对于半径为 $r$ 的肥皂泡，因泡沫有内外两个表面，所以泡内外的压力差是：

$$\Delta P = \frac{4\sigma}{r} \quad (3-11)$$

若液面不是球面，而是曲面，可以推导出曲界面内外两侧压力差为：

$$\Delta P = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3-12)$$

式中， $r_1$ 和 $r_2$ 是曲界面的两个主半径。当 $r_1 = r_2$ 即得(3-10)式、(3-12)式为著名的杨-拉普拉斯(Young-Laplace)公式。用此公式可分析一些和泥浆工作有关的表面现象，还可以用来测定表面张力。

### 三、最大压差法测表面张力

此法所用装置如图3-8所示，令毛细管管口与被测液体的表面接触，然后从漏瓶A中放水抽气，随着毛细管内外压差逐渐增大，毛细管口的气泡慢慢长大，泡的曲率半径开始时从大变小，经过一个最小值又逐渐变大，如图3-8所示。假设在这个过程中，气泡的表面都是球面的一部分，那么，当它的半径等于毛细管的内半径时，如图3-9(b)所示的情况，气泡表面恰好是个半球面，这时半径达到最小值，并可以由U形压力计测得压差 $h$ ，所以，根据泡内最大的附加压力差 $\Delta P_{max}$ 和毛细管的内半径 $r$ ，就可以计算表面张力，计算式为式3-3。

$$\Delta P_{max} = \rho gh = \frac{2\sigma}{r} \quad (3-13)$$

式中 $\rho$ 是U型压力计内的液体密度。根据以上要求，只要液体能

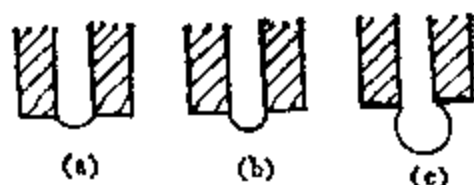
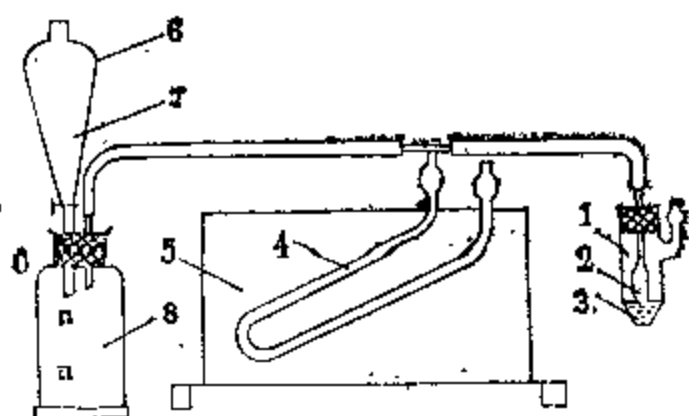


图 3-8 最大压差法测定表面张力装置图. 图 3-9 气泡形成过程示意图  
1. 广口试管; 2. 端点毛细管; 3. 待测液体;  
4. 斜式压力计; 5. 木架; 6. 分液漏斗; 7. 自  
来水; 8. 广口瓶

很好地润湿毛细管，保证在毛细管口形成气泡，就能用毛细管半径计算表面张力。

为了避免求 $r$ 值的困难，可以用同一根毛细管分别测定已知表面张力的液体(例如水)和未知表面张力的液体的最大压差 $\Delta P_{\text{已知}}$ 和 $\Delta P_{\text{未知}}$ ，将它们分别代入(3-13)式得：

$$\Delta P_{\text{已知}} = \frac{2\sigma_{\text{已知}}}{r}$$

$$\Delta P_{\text{未知}} = \frac{2\sigma_{\text{未知}}}{r}$$

两式相除消去 $r$ ，并加以改写得

$$\sigma_{\text{未知}} = \frac{\Delta P_{\text{未知}}}{\Delta P_{\text{已知}}} \cdot \sigma_{\text{已知}} \quad (3-14)$$

因此，在一定温度下用同一根毛细管测定 $\Delta P_{\text{已知}}$ 和 $\Delta P_{\text{未知}}$ ，并查得已知液体在此温度下的表面张力，即可按3-14式求出未知液体在所测温度下的表面张力。

本方法与接触角无关，而且装置简单，测定迅速。同时由于



是动态法，气液界面不断更新、表面活性的杂质影响比较小，所以适用于测定纯液体或溶质分子量比较小的溶液的表面张力。

### § 3-4 毛细现象

在钻进过程中钻井液的作用之一是形成泥饼，巩固井壁及保护油气层。钻井液的滤失性就是滤液通过泥饼毛细孔渗透到地层内的特性。而油层的多孔结构，就是纵横交错的毛细管，它是毛细管现象发生的理想空间，因此在油层，毛细管现象是非常突出的。

现在讨论两个最主要的毛细现象。

#### 一、毛细管上升与毛细管下降现象

如果把玻璃毛细管插入水中，液体在毛细管中的液面高于管外液面，该现象叫毛细管上升现象。如果把它插入水银中，则毛细管中液面低于管外液面，该现象称毛细管下降的现象。

毛细管上升或下降虽然是相互对立的现象，但它们是可以在一定条件下相互转化的。其转化的条件就是液体对固体表面的润湿程度。这点在后面将详述。

毛细管上升高度计算公式的推导。

图3-10所示的是在油水界面上发生的毛细管上升现象。设 $\rho_1$ 、 $\rho_2$ 分别表示水和油的密度， $\sigma$ 表示油水界面张力，有关压力如图中所示，毛细管上升高度 $h$ 的计算公式推导如下：

由式3-10知：

$$P_2 - P_1 = \frac{2\sigma}{r} \quad (3-15)$$

由水静力学  $P_2 - P_1 = \rho_1 gh$

$g$ ——重力加速度

$$P_2 = P_3 = P_4 = P_5 + \rho_2 gh = P_6 + \rho_2 gh$$

式3-15中的 $r$ 是曲界面的曲率半径，它与毛细管半径 $R$ 之间的

关系，可由图3-11证明为：

$$R = r \cos \theta$$

由上面的几个关系式可得

$$(\rho_1 - \rho_2)gh = \frac{2\sigma}{R} \cos \theta$$

$$\therefore h = \frac{2\sigma \cos \theta}{(\rho_1 - \rho_2)gR} \quad (3-16)$$

式3-16是油水界面上毛细管上升高度的计算公式。

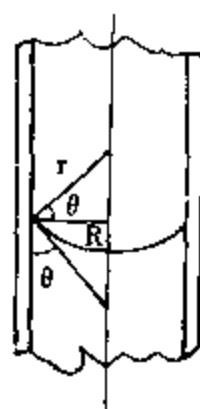
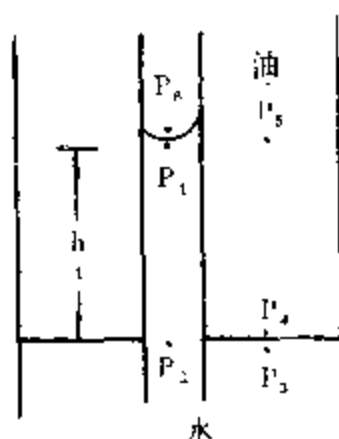


图 3-10 油水界面上的毛细管上升现象      图 3-11  $R = r \cos \theta$  的证明

公式3-16表明：

1. 毛细管上升的高度与毛细管半径成反比。
2. 当 $\theta$ 的数值由 $0^\circ \rightarrow 90^\circ \rightarrow 180^\circ$ 时， $h$ 的值将相应的由正值变为零再变成负值。这就是说，随着 $\theta$ 的增加，毛细管上升现象将向它的反面——毛细管下降现象转化。可见，液体在毛细管中上升还是下降，决定于接触角、亦即决定于液体对面体表面的润湿程度。因此式3-16也可用于毛细管下降现象。
3. 两相密度差越小，界面张力越大，则毛细管上升的高度越大。

毛细管上升或毛细管下降与钻井液的应用有密切关系。如，

在用水基钻井液钻井的过程中，毛细管上升作用促进水渗入亲水的粘土毛细孔中，有利于粘土的分散；在钻穿泥岩地层时，毛细管上升作用会促使渗过泥饼的水向泥岩内渗透，引起泥岩水化膨胀，造成井眼缩径等复杂情况。

## 二、毛细管的气阻、液阻现象

如果液体中存在比毛细管内径大的气泡或与毛细管不润湿的液滴(例如水中存在气泡或油滴)，它们就会对液体流过毛细管产生阻碍作用，这种阻力效应称为毛细管的气阻或液阻效应(或称贾敏效应)。如图3-12所示，一个球形气泡或液珠要通过岩石颗粒所形成的毛细孔，就必须改变形状，从球形改变成非球形，必然要增大气泡或液滴与周围另一液滴之间的界面积，这就要对抗表面能做功，换言之，气泡或液泡后面的压强 $P_3$ 应大于前面的压强 $P_1$ 。在通过时，由曲界面两侧压力差公式得

$$P_2 - P_1 = \frac{2\sigma}{R_1}$$

$$P_2 - P_3 = \frac{2\sigma}{R}$$

两式相减得  $P_3 - P_1 = 2\sigma \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right)$  (3-17)

当  $R_1 = \frac{r}{\cos \theta}$  时，因 $r$ 为最小半径，所以 $P_3 - P_1$ 最大，即

孔内外至少有这个压差，气泡或液珠才能流过毛细孔，否则液体就被堵塞。这就是气泡或液珠通过毛细孔时，对液体产生的气阻或液阻效应。

值得注意的是，气阻或液阻效应是可以叠加的，所以在液流中，当一连串的气泡或液珠出现

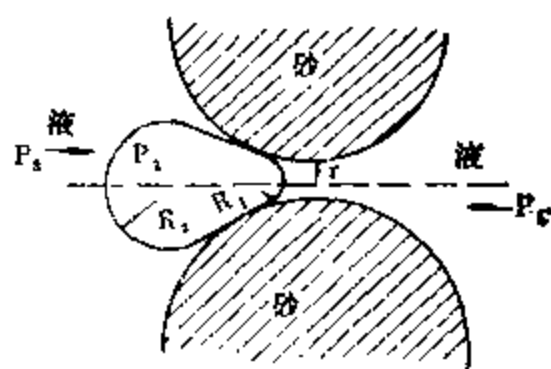


图 3-12 毛细管气阻或液阻效应

在一连贯的毛细孔时，流动所需的总压力差就很大。

在混油泥浆中，存在许多油滴，这些油滴在泥饼的毛细孔中能阻止水的滤失，这就是泥浆混油后能降低失水的原因之一。

### 思 考 题

1. 表面张力与表面层分子所受的净吸力之间有何区别？有何联系？
2. 为什么液-液界面张力不随压力而改变？
3. 在带活塞的玻璃弯管两端有大小不同的两个肥皂泡，问将中间活塞打开这两个肥皂泡将发生怎样的变化？
4. 试解释下面的现象：  
两玻璃片间有水，为什么不易将它们拉开？
5. 气阻或液阻效应的产生应具备什么条件？
6. 液体在多孔介质中流动时，为什么说直径较大的气泡比直径较小的气泡气阻效应大？

## 第四章 固体表面的吸附

### § 4-1 吸附作用概述

#### 一、吸附作用

当气相或液相中的分子(或原子、离子)碰撞到固体表面时,由于它们之间的相互作用,使一些分子(或原子、离子)停留在固体表面上;当体系达到热力学平衡时,固体表面上的气相分子或液相分子(或原子、离子)的浓度比在气相或液相中的浓度大,这种现象称为吸附作用。通常称固体为吸附剂,被吸附的物质为吸附质。例如,钻井液中的粘土为吸附剂,钻井液中的处理剂为吸附质。吸附作用只发生在吸附剂的表(界)面上。这里所谈的表(界)面包括吸附剂的外表面与内表面(如孔隙表面)。因为吸附作用是发生在相表(界)面上的,所以吸附剂的比表面积越大,吸附现象越显著。

吸附现象广泛存在于生产和日常生活中。例如,做钻井液滤失实验时,常见到钻井液滤液的颜色比加进的处理剂溶液(如丹宁碱液)颜色浅得多,而泥饼却带有较深的处理剂颜色,这一现象说明钻井液处理剂的分子(或离子)吸附在粘土表面上了;又如地层中的泥页岩吸附钻井液中的自由水,防毒面具中活性炭的应用等等,都是常见的吸附现象。

吸附作用对钻井液很重要,它直接关系到钻井液的胶体稳定性,几乎所有的钻井液处理剂都是通过吸附在粘土颗粒表面上而起作用的。因此,在研制与使用各种钻井液处理剂时,都要求处理剂的分子结构中要有强的吸附基团。由此可见,吸附作用是钻井液工艺的重要理论基础之一。

钻井液中的吸附作用，主要是固体从溶液中吸附（如粘土吸附处理剂的分子或离子）和液-液界面的吸附（如表面活性剂在滴水界面上的吸附）。然而，气体在固体表面上的吸附理论研究的最为详尽，而且揭示了吸附的一般规律。因此，本章重点讨论吸附作用的基本概念、气体在固体表面上吸附的理论以及固体自溶液中的吸附作用。表面活性剂在气-液、液-液界面上的吸附将在第六章讨论。

## 二、固体表面固的特性

固体表面与液体表面一样，表面上的分子或原子受到周围分子（或原子）的作用力是不平衡的。这就是说，固体表面同样具有过剩自由能，即表面自由能。为了降低表面能，固体表面就对周围的气体（或液体）分子（或原子、离子）产生吸附作用。所以，固体表面上发生的吸附作用也是表面能下降的自发过程。不过，固体表面现象要比液体表面现象复杂得多。

液体与固体的一个重要不同点是液体分子易于移动，而固体分子或原子一般只在原位振动，因而，固体表现出以下特点：

1. 固体表面不象液体那样易于缩小，所以，能够准确地测定液体的表面能，而固体的表面能至今仍无可靠的测定方法；

2. 固体表面凹凸不平，通常不是理想的平面，而是不平坦的粗糙表面。凸出的部分，表面能较高，故相应的吸附活性较大；凹入的部分，表面能较低，吸附活性也较小。此外，晶体表面的结构不同，吸附的能力和方式也不同，例如粘土矿物晶体的层面与端面的晶体结构不同，对钻井液处理剂分子（或离子）吸附的数量和方式也不同；

3. 固体吸附剂常常为粉末状、多孔性物质，例如钻井液中的粘土，就是多孔性物质，因而具有巨大的比表面。比表面越大，吸附能力越强。

## 三、吸附的分类

1. 按吸附剂与吸附质之间作用力的性质不同，可将吸附分

为物理吸附与化学吸附两大类。

**物理吸附** 吸附剂与吸附质之间的作用力为范德华引力(包括色散力,诱导力、取向力及氢键力)。如粘土对水蒸汽的吸附,钻井液中粘土对某些处理剂分子的吸附均属于物理吸附。物理吸附的特点是吸附力较弱,易脱附、无选择性,吸附速度较快。

**化学吸附** 吸附剂与吸附质之间的作用力为化学键力。如钻井液中粘土对铁铬木质素磺酸盐的吸附。化学吸附的特点是吸附质与吸附剂表面发生了化学反应,生成了表面化合物,吸附力较强,不易脱附,有严格的选择性,吸附速度较慢。

物理吸附与化学吸附,在一定条件下可以同时发生,也可以互相转化。物理吸附过程中,当温度升高时,可能有化学吸附发生,如CO在铂催化剂上的吸附,低温时发生物理吸附。由于吸附作用放热,随温度上升,吸附量下降。当温度上升到一定程度时,CO便和固体表面发生化学反应,此时的吸附为化学吸附,从图4-1看出,吸附量又开始增加。由于化学吸附也是放热的,所以,当温度升高到一定程度时,吸附量又开始下降。图中虚线部分表示吸附未达到平衡。

2. 按吸附界面的不同,吸附分为以下三种:

气体在固体表面上的吸附(气-固界面);

固体自溶液中吸附(液-固界面);

液体对气体或液体对液体的吸附(气-液和液-液界面)。

上述三种情况中,气体在固体表面上吸附的理论较

成熟,这些理论对固体自溶液中的吸附也有指导作用。尽管钻井

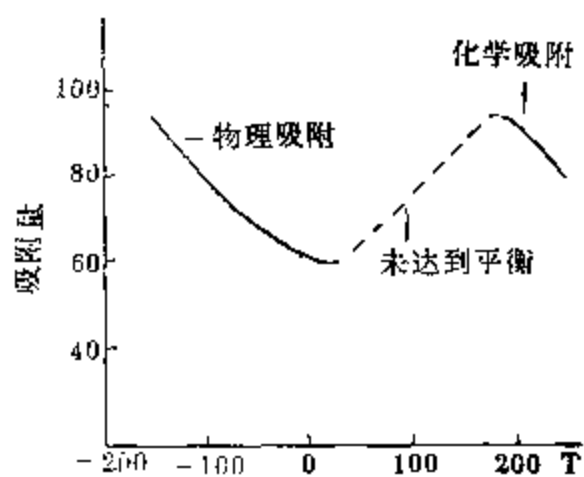


图 4-1 CO在铂催化剂上的吸附等压曲线

液中少见，我们仍应加以研究。

#### 四、吸附动平衡和吸附量

吸附过程是可逆的，因为一切分子都处于不断的热运动之中，每个分子热运动的动能因与周围分子的碰撞而经常改变，当分子热运动的动能足以克服吸附剂对它的吸引时，它就可以离开吸附剂表面而脱附(或解吸)。吸附开始进行时，吸附速度(单位时间单位固积的吸附剂上所吸附的分子数)较大，随着吸附的进行，吸附质在界面上与相内部的浓度差越来越大，脱附的倾向也越来越大，当吸附速度与脱附速度相等时，吸附达到动平衡。在一定条件下(温度、压力)，当吸附达到动平衡时，吸附剂所能吸附的吸附质数量称为吸附量。吸附量 $a$ 通常以每克吸附剂所吸附的气体状态(STP)下气体的毫升数表示；或以每克吸附剂所能吸附的吸附质的毫摩尔数表示，即

$$a = \frac{V_{(\text{STP})}}{m} \quad (4-1)$$

或 
$$a = \frac{n}{m} \quad (4-1a)$$

式中 $m$ 为吸附剂的克数， $V$ 、 $n$ 分别为吸附质在标准状态下的毫升数和毫摩尔数。 $a$ 的单位分别是 $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ 或 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

固体的表面积测定比较困难，所以固体自溶液中的吸附量，也常常以每克吸附剂所吸附物质的毫克数表示，即

$$a = \frac{mg}{m} \quad (4-1b)$$

#### 五、吸附等温线

吸附量的大小与温度和被吸附物质浓度 $C$ (或压力 $P$ )有关。吸附量是温度和被吸附物质浓度 $C$ 的函数，即

$$a = f(T \cdot C) \quad (4-2)$$



当温度 $T$ 一定时，则

$$a = f(C) \quad (4-2a)$$

对于气体，浓度与其分压( $P$ )成正比，故

$$a = f(P) \quad (4-3)$$

式4-2与4-3皆为吸附等温式，用这些公式绘出的曲线叫吸附等温线，如图4-2所示。

## § 4-2 固体对气体的吸附作用

### 一、伏兰德利希(Freundlich)吸附等温经验式

伏兰德利希最早通过大量实验数据，总结了在等温条件下，吸附量与气体分压之间的关系，得出了吸附等温式，称为伏兰德利希吸附等温经验式：

$$a = KP_n^{\frac{1}{n}} \quad (4-4)$$

式中 $K$ 、 $n$ 为经验常数，而且 $n > 1$ 。此式表明，吸附量 $a$ 与气体压力 $P$ 成指数关系。将4-4式两边取对数，则

$$\lg a = \lg K + \frac{1}{n} \lg P \quad (4-5)$$

根据式4-5，只要用 $\lg a$ 对 $\lg P$ 作图，看图是否为直线，就可以判断是否服从伏兰德利希吸附等温经验公式，而且可以从直线的截距和斜率求得常数 $K$ 和 $1/n$ 值。图4-3a是CO在活性炭上的吸附等温线；图4-3b是根据4-5式，用 $\lg a$ 对 $\lg P$ 作图得到的直线。由各条直线(即等温线)可得各 $\frac{1}{n}$ 和 $K$ 值。从图中看到，温度越低，吸附量越大。



图 4-2  $N_2$ 在云母上的吸附等温线

大量的事实证明，在中等压力范围内，比较多的吸附服从伏兰德利希吸附等温经验式。而且往往可以用在朗格缪尔吸附式所不能用的许多场合。后来，人们在朗格缪尔吸附理论的基础上，用统计方法推导出伏兰德利希吸附等温经验式。认为固体表面是不均匀的，所以符合伏兰德利希吸附等温经验式，而不服从朗格缪尔等温吸附式，因此，对伏兰德利希吸附等温经验式有了进一步认识。

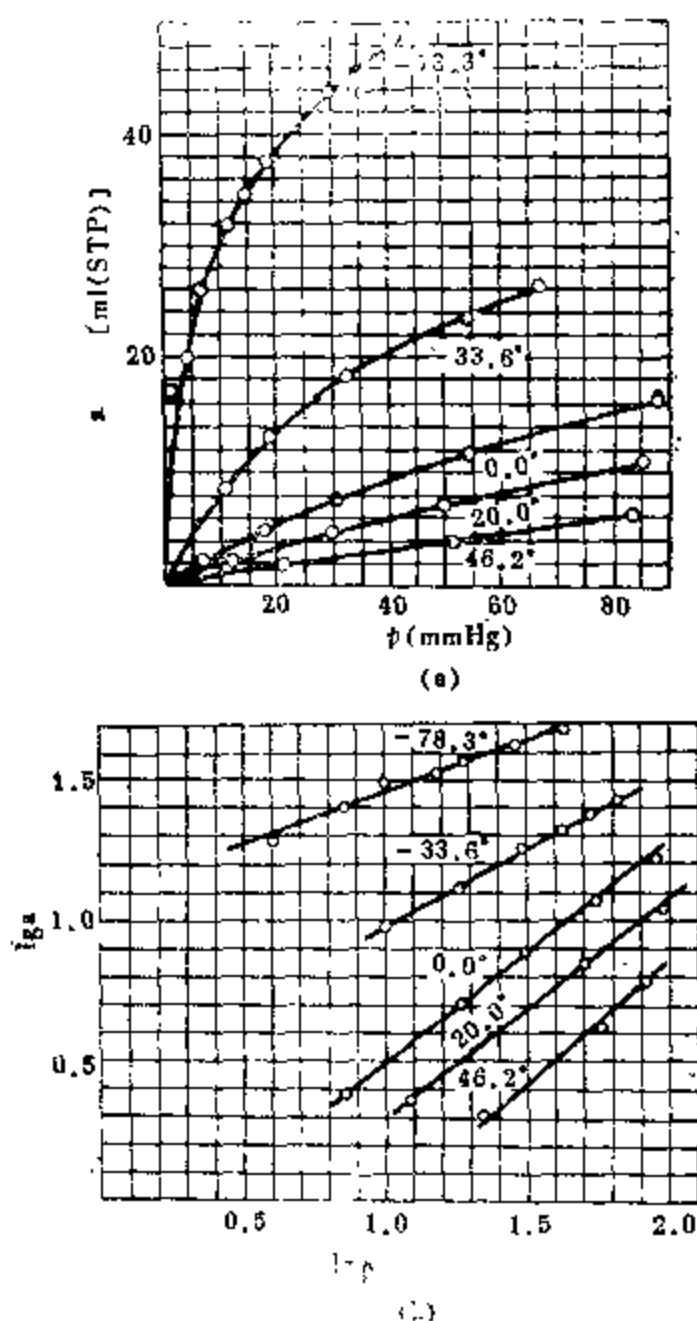


图 4-3 CO在活性炭上的等温吸附线

## 二、单分子层吸附理论——朗格缪尔(Langmuir) 吸附等温方程式

朗格缪尔根据分子动力学的理论, 1915年提出单分子层吸附理论, 并导出了等温吸附方程式。他首先提出几点假设:

1. 气体分子只有碰撞在空白表面上才被吸附, 若气体分子碰撞到已被吸附的分子上便被弹回来, 就是说吸附层是单分子层的;

2. 被吸附的分子之间无相互作用力, 因此, 分子脱附(解吸)的机会不受周围环境和位置的影响;

3. 固体表面是均匀的, 各处的吸附能力相同;

4. 吸附是动态平衡, 即在某一温度下, 固体表面上被吸附的气体分子, 可以自表面逃逸直至气体被吸附的速度与自表面逃逸的速度相等, 此时达到动态平衡, 吸附量为一定值。

设固体表面上有 $S_0$ 个吸附位置, 当有 $S_1$ 个位置被吸附质分子占据时, 则有 $S(S = S_0 - S_1)$ 个位置是空白的。并令

$$\theta = S_1/S_0 \quad (4-6)$$

$\theta$ 称为覆盖度。如果所有的吸附位置上都吸满单分子, 则 $\theta = 1$ 。所以 $(1 - \theta)$ 代表空白表面的分数。当吸附达到平衡时, 吸附速度等于脱附速度。若以 $\mu$ 代表单位时间内碰撞在单位表面上的分子数,  $\alpha$ 代表碰撞分子中被吸附的分数, 单位表面只有 $(1 - \theta)$ 部分是空白的。所以, 根据假设 1, 吸附速度为 $\alpha\mu(1 - \theta)$ 。而根据假设 2, 单位时间, 单位表面上脱附的分子数只与被覆盖的分数 $\theta$ 成正比。所以, 脱附速度为 $\nu\theta$ 。 $\nu$ 是比例常数, 当 $\theta = 1$ 时,  $\nu$ 等于脱附速度。因此

$$\alpha\mu(1 - \theta) = \nu\theta$$

即

$$\theta = \frac{\frac{\alpha}{\nu}\mu}{1 + \frac{\alpha}{\nu}\mu} \quad (4-7)$$

式中  $\theta$ ——覆盖度，

$\alpha$ ——碰撞分子中被吸附的分子数，

$v$ ——比例常数，

$\mu$ ——单位时间内碰撞在单位表面上的分子数。

从分子运动论推导得

$$\mu = P/(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}$$

式中  $m$ ——气体分子的质量，

$P$ ——气体压力，

$k$ ——Boltzman常数，

$T$ ——绝对温度

将 $\mu$ 代入式4-7得

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (4-8)$$

$$b = \frac{\alpha}{v} \frac{1}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \quad (4-9)$$

若以 $a_m$ 表示每克吸附剂的表面覆盖满单分子时( $\theta = 1$ )的吸附量， $a_m$ 叫做饱和吸附量， $a_m$ 与 $a$ 均用被吸附的气体在标准状态下的体积(毫升数)表示。因为各个吸附质分子所占的固积大致相同，所以，吸附质在吸附剂表面上的覆盖分数等于吸附量 $a$ 与饱和吸附量 $a_m$ 之比，即

$$\theta = \frac{a}{a_m} \quad (4-10)$$

将式4-10代入式4-8，得

$$a = a_m \frac{bP}{1 + bP} \quad (4-11)$$

式4-11是朗格缪尔吸附等温式，式中常数 $b$ 称为吸附系数。如果

一个分子被吸附时放热量为 $q$ ，那么，在被吸附的分子中，凡具有 $q$ 以上能量的分子就能离开表面而逸回气相。根据 Boltzman 定理，逸回气相的分子数与 $e^{-q/RT}$ 成正比，所以

$$\nu = \nu_0 e^{-q/RT} \quad (4-12)$$

$$b = \frac{a}{\nu_0} e^{q/RT} \frac{1}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (4-13)$$

由式4-13可见， $b$ 主要是温度 $T$ 和吸附热 $q$ 的函数。

从Langmuir吸附等温式4-11可以看到：

(1) 在压力足够低或吸附较弱时， $bP \ll 1$ ，则  $a \approx a_m b p_0$ 。这时， $a$ 与 $P$ 成正比，如图4-4中的低压部分；

(2) 当压力足够大或吸附较强时， $bP \gg 1$ ，则  $a \approx a_m$ 。这时  $a$ 与 $P$ 无关，即达到单分子层饱和吸附。如图4-4压力较高部分；

(3) 当压力适中时， $a$ 与 $P$ 的关系是曲线关系，如图4-4中的弯曲曲线部分。

倘若固体表面是很均匀的，而吸附层为单分子层时，朗格缪尔吸附等温式与实验结果相符。然而，固体表面实际上是不均匀的，不符合第三个假设。在不均匀表面上，吸附热随覆盖度而变，所以吸附系数 $b$ 不是常数。

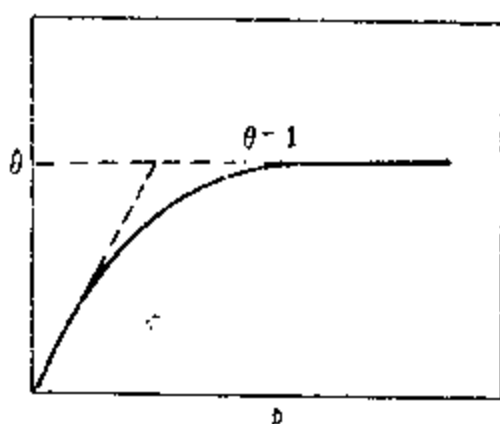


图 4-4 朗格缪尔吸附等温式示意图

### 三、多分子层吸附理论—BET吸附等温式及其应用

随着经验的积累及研究的深入，从所测定的很多吸附等温线中，可总结出如下五类曲线，见图4-5。除第一类外，其余四类都不能用朗格缪尔公式解释。于是，有人又提出了多分子层吸附理论。

从实验测得的许多吸附等温线表明，大多数固体对气体的吸

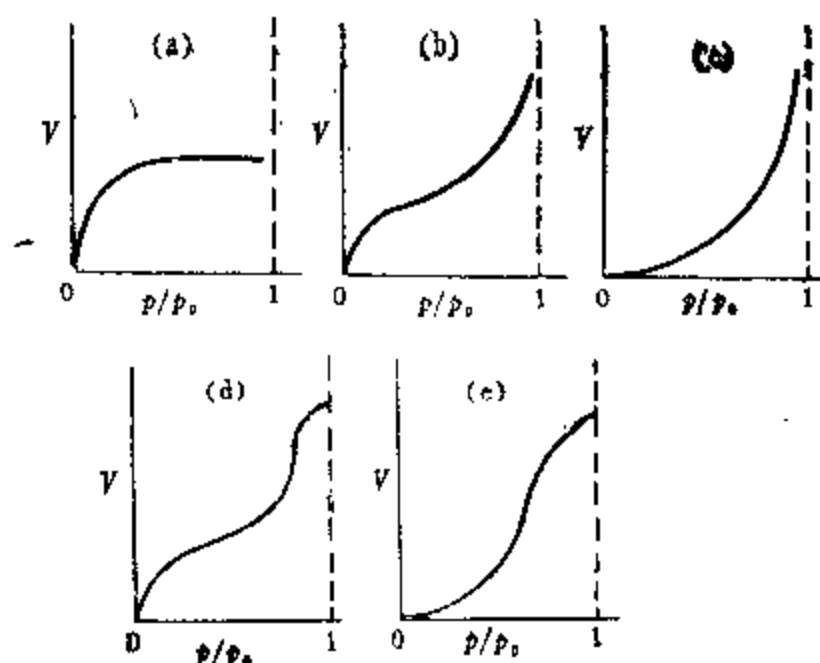


图 4-5 气体在固体表面上吸附等温线的主要类型

- (a)  $\text{NH}_3$  被活性炭吸附; (b)  $\text{N}_2$  被  $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$  吸附(低温下);  
 (c) 溴被硅胶吸附; (d) 苯被  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  凝胶吸附;  
 (e)  $\text{H}_2\text{O}$  被活性炭吸附

附并不是单分子层吸附,尤其是物理吸附,很多情况都是多分子层吸附。1938年布鲁诺尔(Brunauer)、爱默特(Emmett)和泰勒(Teller)三人在朗格缪尔单分子层吸附理论基础上,提出了多分子层吸附理论,简称BET吸附理论。

### 1. BET多分子层吸附理论的基本内容

多分子层吸附理论的基本假设:固体表面是均匀的,分子在吸附和脱附(解吸)时不受周围分子的影响,这一点与朗格缪尔的第三点假设相同;在物理吸附中,不仅吸附剂与吸附质之间有范德华引力,而且吸附质分子之间也有范德华引力,因此,气体分子若碰撞在被吸附的分子上,也有被吸附的可能。所以吸附层可以是多分子层的。

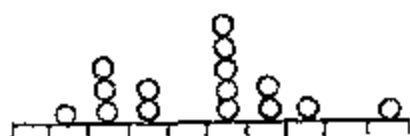
根据上述假设,在吸附达到平衡时,固体表面可能有一部分是空白的,而另一部分可能吸附了一层分子或二层分子或1层分

子。如图4-6所示。

B、E、T三个人根据以上假设，通过数学处理导出了吸附量 $a$ 和吸附平衡时气体压力 $P$ 之间的关系，即BET公式

$$a = \frac{a_m C P}{(P_0 - P)[1 + (C - 1)P/P_0]} \quad (4-14)$$

式4-14中 $a_m$ 和 $C$ 为常数，故式4-14是BET二常数公式。 $C$ 以下式表示



$$C \approx e^{\left(\frac{Q_1 - Q_L}{RT}\right)} \quad (4-15)$$

图 4-6 多分子层吸附示意图

式中  $Q_1$ ——第一吸附层的吸附热；

$Q_L$ ——吸附质 $u$ 的液化热；

$a_m$ ——在某一温度下，单分子层的饱和吸附量；

$P_0$ ——在某一温度下，吸附质的饱和蒸气压；

$P$ ——在某一温度下，吸附达到平衡时，吸附质的蒸气压。

## 2. BET法测定固体的比表面

将式4-14改写为：

$$\frac{P}{a(P_0 - P)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C - 1}{a_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (4-16)$$

在一定温度下，测出 $P$ 和 $a$ 的关系，以 $\frac{P}{a(P_0 - P)}$ 为纵座标，

以 $\frac{P}{P_0}$ 为横座标作图，如图成直线，即可应用公式4-16求其截距

$\frac{1}{a_m C}$ 和斜率 $(C - 1)/a_m C$ ，由截距和斜率即可求得 $a_m$ ，即

$$a_m = \frac{1}{\text{斜率} + \text{截距}} \quad (4-17)$$

在一般情况下， $\frac{P}{P_0}$  的范围在 0.05~0.35 之间，实测值与 BET 公式基本吻合。

将单分子层吸附量  $a_m$  (毫升) 换算成分子数，设一个被吸附的分子所占的面积为  $\sigma^0$ ，则比表面的计算公式如下：

$$S = \sigma^0 \frac{a_m}{22400} \times 6.02 \times 10^{23} \quad (4-18)$$

目前，国际上公认低温吸附氮的实验作为测定比表面积的标准方法。氮分子的截面积 ( $\sigma^0$ ) 为  $16.2 \times 10^{-19} \text{m}^2$ 。

这就是用 BET 公式测定固体比表面的基本原理。在钻井液的研究中，常用此法测定粘土的比表面。

### § 4-3 固体自溶液中的吸附

固体自溶液中的吸附是经常遇到的吸附现象之一。例如，钻井液中的粘土能吸附溶液中处理剂的分子或离子，从而改变钻井液的性能，是钻井液的普通现象。因此，固体自溶液中的吸附是本书讨论的重点之一。但是，这一类吸附规律比较复杂，因为即使最简单的溶液也有两个组分即溶质与溶剂。溶质和溶剂都可以被吸附，而且溶质和溶剂之间还有相互影响。因此，固体自溶液中的吸附理论不象气体吸附理论那样完整，至今仍处于研究初始阶段。固体自溶液中的吸附，至少要考虑三种作用力：即在界面上固体与溶质之间的作用力和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。将固体放入溶液后形成的固液界面上，总是被溶质和溶剂的两种分子所占满，即溶液中的吸附是溶质与溶剂在固液界面上竞争吸附的结果，若固液界面上的



溶质浓度比溶液内部大，就是正吸附；若表面上的溶质浓度比溶液内部的小，就是负吸附。显然，当溶质是正吸附时，溶剂就是负吸附；同样，溶质是负吸附时，溶剂就是正吸附。

从吸附速度来看，溶液中的吸附速度一般比气体吸附速度慢得多。这是由于吸附质在溶液中的扩散速度要比气体的扩散速度慢。在钻井液中，面体(如粘土)表面有一层水化膜。处理剂分子(或离子)必须穿过这层水化膜，才能被吸附在粘土表面上。此外，有些固体(如粘土)为多孔性物质，由于被吸附分子扩散到吸附剂内表面困难，吸附速度就更慢，试样充分摇荡数小时之后才能达到平衡。

溶液中的吸附，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。将一定量的固体放入一定量的已知浓度的溶液中，在一定温度下不断振荡，以缩短扩散时间；当达到吸附平衡时，测定溶液的浓度；从浓度的变化就可以计算出每克固体吸附了多少溶质。溶质吸附量的计算如下式所示：

$$a = \frac{(C_0 - C_1)}{m} \cdot V \quad (4-19)$$

式中  $C_0$ ——吸附前溶液浓度；

$C_1$ ——吸附后溶液浓度；

$V$ ——溶液体积；

$m$ ——固体的重量。

上述计算方法并未考虑到溶剂的吸附，这一吸附量通常称为表观吸附量。

固体自溶液中的吸附又可分为对非电解质与电解质的吸附，这两种情况在钻井液中都存在。而且，由于粘土在稀溶液、浓溶液及混合溶液中吸附的情况不尽相同，因此，分别讨论如下。

### 一、固体对非电解质的吸附

#### 1. 固体自稀溶液中吸附

稀溶液中溶剂分子所占比例很大，故被吸附的溶剂分子的相对量是微不足道的，而稀溶液中溶质分子所占比例很小，故吸附前后溶液浓度变化很大。溶质吸附量与浓度的关系，一般服从于伏兰德利希(Freundlich)与朗格缪尔吸附等温式。固体对溶质的吸附也有其饱和吸附量。它的吸附等温线与固-气吸附等温线相似。但是也有报导指出，固体自溶液中的吸附等温线为S型，即具有多层吸附的特点。

## 2. 固体自浓溶液中吸附

固体自浓溶液的吸附，对溶剂和溶质的吸附必须同时考虑。在一般浓度条件下，溶质为正吸附，而溶剂为负吸附，但在浓度过高条件下，固体对溶剂的吸附量相对增大，使溶质在溶液中的浓度反而比固-液界面的浓度大，这时出现溶质的吸附量为负值。

例如，设A为溶质，B为溶剂，A与B的重量各为50克，则原始溶液中A与B的重量比

$$A/B = 50/50 = 1$$

加入某固体(如粘土)吸附剂，吸附达到平衡时，该固体吸附剂吸附了20%的A和60%的B，则

$$A\text{剩下的量} = 50 \times (1 - 20\%) = 40\text{克}$$

$$B\text{剩下的量} = 50 \times (1 - 60\%) = 20\text{克}$$

故吸附平衡时溶液中A与B的重量比

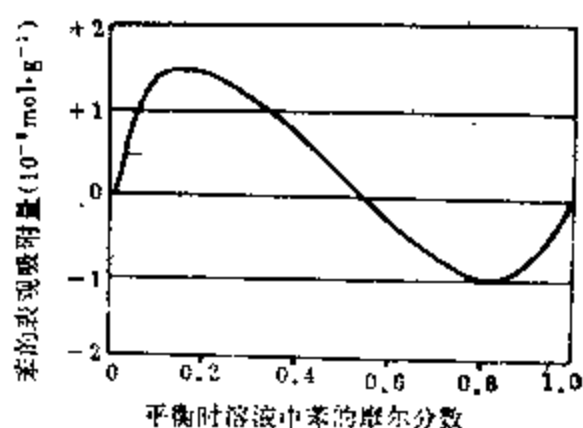
$$A/B = 40/20 = 2$$

即经过吸附后溶液的浓度增加了，所以表观吸附量 $\alpha$ 为负值。

图4-7为二元组分液体混合物表观吸附量等温线的例子。

由上述例子可以看出，表观吸附量为负值并不意味着固体表面未吸附溶质分子，而仅仅是溶质分子与溶剂分子在固体表面上

所占据的吸附点的比例不同而已。如果在固体表面上一种组分比例大于它在溶液中的比例，那么该组分就是正吸附，而另一个组分就是负吸附。因此，从吸附前后溶液浓度的变化计算的吸附量是表观吸附量。



3. 固体对混合溶液的吸附 图 4-7 炭自甲醇-苯混合液体中吸附苯的等温线

钻井液含有多种溶质，属于混合悬浮体，因此，这里对固体自混合悬浮体中的吸附略加讨论。

固体对混合悬浮体中各种溶质的吸附速度与其单独存在时相同，固体对各溶质的吸附量比其单独存在时低，各种溶质的吸附量由该溶质的浓度、被吸附能力的强弱所决定。当各溶质的浓度均不高时，不同溶质的吸附量之比与它们单独存在时的吸附量之比大致相同。浓度较高时，各溶质被吸附的能力近似时，浓度大的溶质，其吸附量较大，它遵循  $\alpha = KP^{1/n}$  的关系。式中  $1/n$  值比溶质单独存在时的  $\alpha$  与浓度  $C$  关系中的  $1/n$  略小些。当各溶质的吸附能力相差较大时，则吸附能力强的溶质，浓度虽小，其吸附量仍然较高。

#### 4. 影响溶液中吸附的因素

(1) 温度升高，吸附量相应降低，但降低程度比固-气吸附量降低的低。

(2) 吸附剂易吸附与自身极性相似的物质。如活性炭为非极性吸附剂，则易吸附非极性或极性较小的溶质。硅胶、粘土等为极性吸附剂，易吸附极性较大的溶质。

图4-8，4-9分别表示炭与硅胶对各种脂肪酸的吸附等温线。甲、乙、丙、丁酸的极性依次减小，非极性特征依次增加。从图

中可以看出，炭对有机脂肪酸的吸附，当浓度相同时，甲、乙、丙、丁酸的吸附量依次增加，而硅胶对它们的吸附量则依次减少。

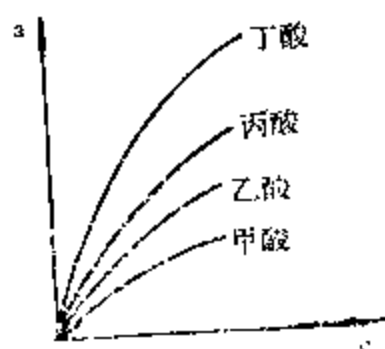


图 4-8 炭对各种脂肪酸的  
吸附等温线

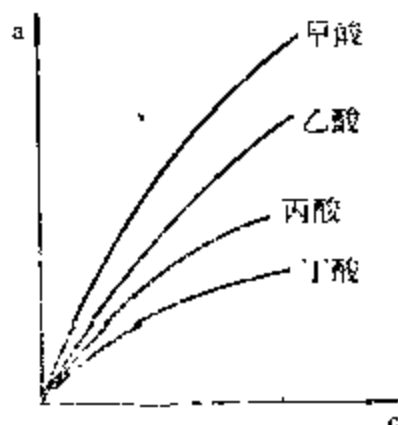


图 4-9 硅胶对各种脂肪酸的吸附等  
温线

### (3) 溶质在溶剂中的溶解度对吸附量的影响

实验表明，溶质溶解度越小，越容易被吸附。因为溶质溶解度越小，说明溶质和溶剂之间的相互作用力相对地越弱，则溶质被吸附的倾向越大。

### 5. 固体对水溶性高分子的吸附

钻井液中经常遇到粘土吸附水溶性高分子的现象。但高分子在固体表面的吸附研究尚不够充分，根据一些报导，将高分子在固体表面上的吸附特点归纳如下：

(1) 高分子是分子量大小不同的化合物的混合物，故其吸附与自多组分的混合溶液中的吸附相似；

(2) 高分子在固-液界面上可以有許多构型，也许正由于这一点，使得达到吸附平衡的过程很慢；

(3) 描述界面上高分子的状态需要较多的参数，其中包括吸附点的数目，厚度以及吸附点的平均水平距离，如图4-10所示；

(4) 一些研究表明，某些水溶性高分子在粘土表面上的吸附，当浓度低时，符合朗格缪尔吸附等温线，而浓度升高到某种

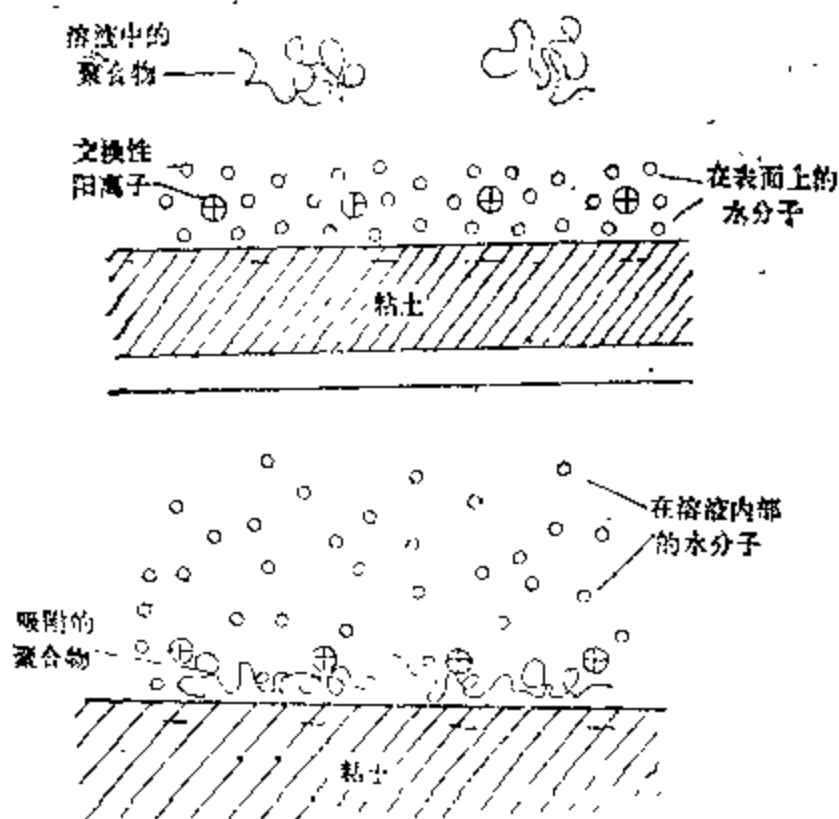


图 4-10 被吸附的高分子构象示意图

程度后，会发生多层吸附，吸附等温线为S型。

(5) 高分子的吸附量，有时可随温度升高而增大。

(6) 高分子吸附膜可以相当厚，如图4-11所示。

## 二、固体对电解质的吸附

固体对电解质的吸附分为离子的选择性吸附和离子交换吸附两种情况，现分述如下。

### 1. 离子的选择性吸附

当溶质为离子时，极性固体(如离子晶体)可以吸附这些离子。其吸附量的大小除了遵循一般的吸附规律，如受温度、浓度、极性相似等条件影响外，还与离子的本性及吸附剂的本性有密切关系。当吸附剂处在多种离子的混合溶液中时，表现出对某种或某一类离子吸附的选择性，即有选择地较多地吸附某种或某类离子，对其它离子吸附较少或不吸附，这种情况的吸附称为离子的选择性吸附。如：

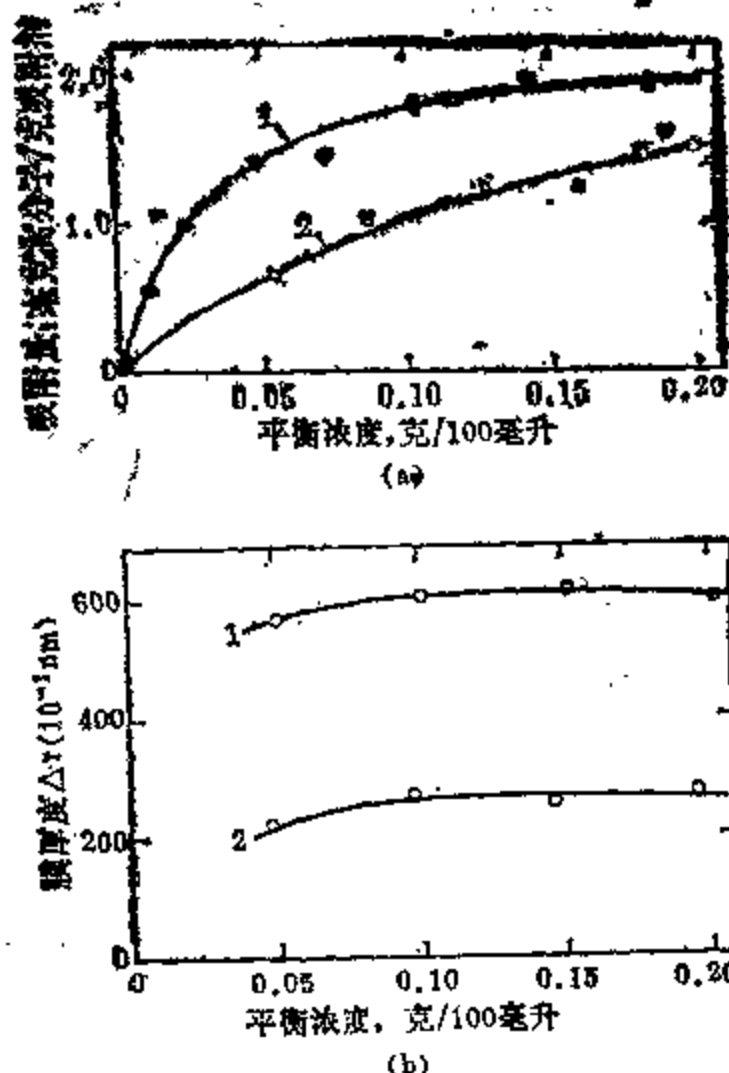


图 4-11 30℃时鲁列克斯玻璃自苯中吸附聚苯乙烯

- (a) 30℃时鲁列克斯玻璃自苯中吸附聚苯乙烯 曲线1: 高分子分子量为950000;  
曲线2: 高分子分子量为110000;  
(b) 相应的 $\Delta r$ 值



若条件控制适当, 反应体系能形成AgI溶胶。当溶液中KI略有过量时, 则沉淀反应完成后, 溶液中剩有 $\text{K}^+$ 、 $\text{I}^-$ 及 $\text{NO}_3^-$ , 这时AgI颗粒首先选择性吸附 $\text{I}^-$ 而不吸附 $\text{K}^+$ 或 $\text{NO}_3^-$ , 从而使AgI颗粒带负电荷。

当 $\text{AgNO}_3$ 略有过量时, 则沉淀反应完成后, 溶液中剩有 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 及 $\text{NO}_3^-$ , 这时AgI颗粒首先选择地吸附 $\text{Ag}^+$ , 从而使AgI颗

粒带正电荷。

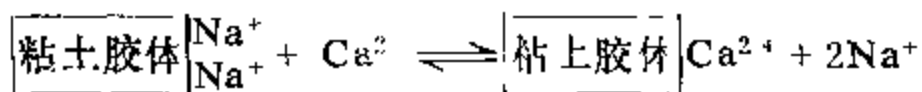
这种选择性吸附的结果，常使胶体颗粒表面带电，并决定其带电的性质及多少。被吸附的离子(如上例中 $I^-$ 或 $Ag^+$ )，则称为决定电位离子(或定势离子)。这些问题将在溶胶的电学性质一节中予以讨论。固体吸附剂选择吸附与其晶格相同或相似的离子，这种规律性称为法扬司规则。

## 2. 离子交换吸附

如第二章所述，在粘土形成过程中，粘土晶体产生电荷，一般来说是带负电的。遵循电中性的原理，将有等当量的异性离子(阳离子)吸附在粘土表面上。一般来说，吸附的阳离子可以和溶液中的阳离子发生交换作用，这种作用在土壤学中称为离子交换吸附。最常见的交换性阳离子为钠、钙、镁等。钻井液中粘土颗粒所吸附的离子与溶液中的离子发生交换吸附的现象是经常遇到的。例如，在钠基钻井液中加入石灰( $CaO$ )，钻井液的性能就发生变化，就是由于粘土颗粒吸附的 $Na^+$ 被 $Ca^{2+}$ 所交换的缘故。

### (1) 离子交换吸附的特点

1) 同性离子相互交换。即阳离子与阳离子之间发生交换。离子交换反应的这一特点和置换反应相似，如：



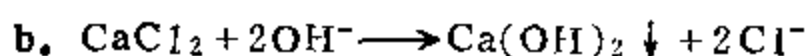
2) 等电量(或等当量)互相交换。即由粘土表面交换出来的阳离子与被粘土吸附的阳离子的当量是相等的。例如，一个 $Ca^{2+}$ 和两个 $Na^+$ 互相交换。

3) 离子交换吸附的反应是可逆的，吸附和脱附的速度受离子浓度的影响。例如，若钻井液中的粘土吸附了 $Na^+$ ，当钻井液遇钙侵时， $Ca^{2+}$ 便与粘土表面吸附的 $Na^+$ 进行等当量的交换，使钻井液的性能变坏。这时如果加入纯碱，即增加溶液中 $Na^+$ 离子的浓度，同时由于 $Ca^{2+}$ 与纯碱生成了碳酸钙沉淀，大大减小了

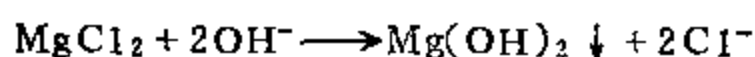
$\text{Ca}^{2+}$  的浓度, 在这种情况下,  $\text{Na}^+$  又能把粘土表面吸附的  $\text{Ca}^{2+}$  交换下来, 从而, 钻井液的性能又得到改善。

当钻井液中加入中性盐如氯化钠、氯化钙时, 钻井液的 pH 下降, 这是因为:

a. 上述盐类中的阳离子把粘土颗粒吸附的氢离子交换出来的结果。



c.  $\text{CaCl}_2$  或食盐中有  $\text{MgCl}_2$  杂质



## (2) 离子交换吸附强弱的规律

1) 离子价数对交换吸附强弱的影响: 一量在溶液中浓度相差不大时, 离子价越高, 与粘土表面的吸力越强, 即交换到粘土表面上去的能力越强; 如果离子已经吸附到粘土表面上, 则价数越高的高子, 越难从粘土表面上被交换下来。

2) 离子半径对交换吸附强弱的影响: 当相同价数的各种离子在溶液中浓度相近时, 离子半径小的, 水化半径大, 离子中心离粘土表面远, 交换吸附弱; 反之, 离子半径大的, 水化半径小, 离子中心离粘土表面近, 交换吸附强。

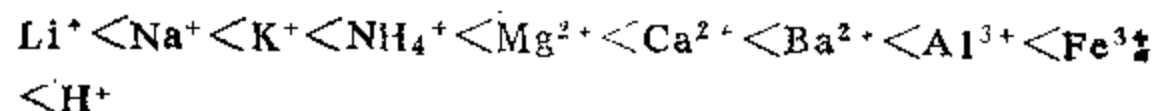
3) 钾离子和氢离子是例外, 它们在粘土上吸附特别强。这是泥浆性能参数研究中格外重视 pH 的重要原因之一。

碱金属离子吸附强弱顺序见表 4-1。

表 4-1 碱金属离子吸附强弱顺序

吸附强弱顺序	$\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$				
离子半径( $10^{-1}\text{nm}$ )	0.73	0.93	1.33	1.59	1.65
离子水化数(极稀时)	120	60	17	14	13

常见阴、阳离子的交换吸附强弱顺序如下:







4) 离子浓度对交换吸附强弱的影响: 离子交换受每一相中不同离子相对浓度的制约。例如, 两种一价离子, 其离子交换吸附平衡方程式可以写为:

$$\frac{[A]_s}{[B]_s} = K \frac{[A]_c}{[B]_c} \quad (4-20)$$

式中 $[A]_c$ 和 $[B]_c$ 是溶液中两种离子的摩尔浓度,  $[A]_s$ 和 $[B]_s$ 是粘土上吸附的离子浓度,  $K$ 是离子交换平衡常数。例如, 当 $K$ 大于1时, 说明A被优先吸附。这一质量作用定律在钻井液方面很有用, 例如, 用钙膨润土配浆时, 加纯碱就可以使钙膨润土变为钠膨润土, 从而提高了造浆率, 其原因就是利用提高溶液中 $\text{Na}^+$ 的浓度,  $\text{Na}^+$ 可以与粘土上吸附的高价阳离子如钙、镁等发生离子交换的结果。

### 思 考 题

1. 什么是吸附量? 哪些因素影响吸附量的大小?
2. 朗格缪尔吸附等温式 $a = a_m \frac{bC}{1 + bC}$ 中各符号含义是什么? 其应用条件如何?
3. 为什么活性炭易吸附苯而粘土易吸附水和其它极性物质?
4. 当测定钻井液中某处理剂在粘土上的吸附量为负值时, 说明什么问题? 是否证明它在粘土表面上为负吸附?
5. 什么叫离子交换吸附? 它有什么特点? 试举出钻井液中发生离子交换吸附的例子。
6. 比较 $\text{Na}^+$ 与 $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{Mg}^{2+}$ 的水化能力, 并解释其在粘土表面进行离子交换吸附的难易规律。
7. 在离子交换吸附强弱顺序中,  $\text{Na}^+$ 在 $\text{Ca}^{2+}$ 的前面, 为什么有时候 $\text{Na}^+$ 能把 $\text{Ca}^{2+}$ 交换下来? 为什么用钙膨润土造浆时必须加适量纯碱?

## 第五章 溶胶和悬浮体

溶胶和悬浮体是分散相粒子大小不同的两类分散体系，溶胶是指分散相粒子直径的大小在 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 之间的分散体系，称为胶体分散体系，简称胶体；悬浮体是指分散相粒子直径的大小大于 $1\mu\text{m}$ 的分散体系，属于粗分散体系范畴。此外，溶胶和悬浮体在形成、稳定和破坏等方面有着相似的规律。因此，本章将溶胶与悬浮体放在一起讨论，还将讨论溶胶和悬浮体存在的特殊形式——凝胶。

一般将溶胶分为亲液的(Lyophilic)和憎液的(Lyophobic)两种。亲液溶胶指分散相和分散介质之间，有很好的亲和能力和很强的溶剂化作用。某些水溶性高分子即属于这一类溶胶。它与普通的真溶液一样，是热力学稳定体系。憎液溶胶是指分散相与分散介质之间，亲和力较弱，有明显的相界面，它属于热力学不稳定体系。如粘土在水中形成的溶胶就属于此类。

本章重点内容是憎液溶胶。

### § 5-1 溶胶的制备和纯化

#### 一、溶胶的制备

制备溶胶通常有两个基本途径，一是分散法，将大块分散相物质分散成小颗粒，其颗粒大小落在溶胶范围内，使它分散在液体介质中；二是凝聚法，即由小的分子或离子凝聚而成分散相。

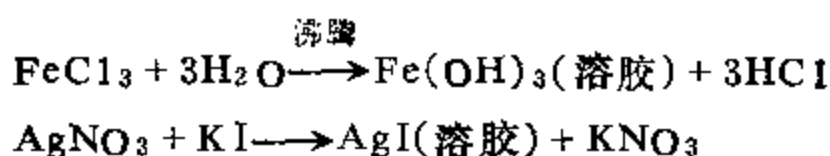
1. 分散法 工业上常常使用球磨机、胶体磨、立磨以及研压机等，将大块物质磨碎而制备溶胶。这种方法的效率较差，最细的颗粒也仅能研磨到 $1\mu\text{m}$ 左右。在研磨过程中，由于粒子比

表面增大，体系的表面能升高，粒子有聚集复原的倾向，研磨到一定程度，分散作用和聚集作用之间达到平衡，再继续研磨，粒子也不会再细了。要提高研磨效率，就要防止粒子聚集变大。通常的方法是加溶剂冲稀，或者加入稳定剂。例如，有些完并液，加稳定剂的目的就是起稳定作用。在工业上常常以表面活性剂作为稳定剂。

另一种分散方法是溶胶法。该法是将生成的沉淀加一些胶溶剂，使沉淀又转化为溶胶。例如，新生成的洗涤过的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，加入少量稀的 $\text{FeCl}_3$ 溶液，经过搅拌后，沉淀就转化成红棕色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶。其中 $\text{FeCl}_3$ 称为胶溶剂，这种作用称为胶溶作用(Peptization)。

2. 凝聚法 这种方法的基本原理是将真溶液的某一组分以适当的方法沉析出来。可以用改换溶剂、冷却以及化学反应等方法达到制备溶胶的目的。改换溶剂法是利用一种物质在不同溶剂中，溶解度相差悬殊的特性而制备溶胶的方法。例如，将松香的酒精溶液滴入水中，由于松香在水中溶解度很低，松香就从溶液中沉析出来，形成松香-水溶胶。

利用化学反应制备溶胶的基本原理是，当某一反应产物的浓度超过其溶解度时，在适当条件下形成溶胶。例如：



凝聚法可以得到分散度高的溶胶。

## 二、溶胶的纯化

从化学反应所得到的溶胶，都带有电解质，而电解质的浓度过高，会影响溶胶的稳定性，要使溶胶稳定，必须纯化。溶胶的纯化要用半透膜进行透析，不能用一般过滤方法除去电解质。因为滤纸的最小孔径约为 $1\mu\text{m}$ ，溶胶粒子能顺利通过。所以必须用孔径更小的半透膜，才能阻止溶胶离子通过。用半透膜提纯溶胶

的方法，叫做透析(Dialysis)。

实验室常用的半透膜为火棉胶膜，它是由硝化纤维素溶于乙醚和乙醇的混合液中而制得的。人工制备的半透膜上的孔径，可根据实验要求加以控制。

通过透析，可除去溶胶中可溶性小分子及离子等。具体的做法是，将溶胶装在用半透膜制成的袋子内，再将整个袋子浸在水中，由于膜内外电解质浓度不同，膜内离子或其它能透过半透膜的小分子，向膜外扩散。在纯化过程中应不断换水，并不断搅拌，经过一段时间，便可使溶胶纯化。

为了提高透析效率，常采用电透析的方法，其实验装置见图5-1。电透析装置的特点是，在半透膜外侧加一直流电极，以加速透析效率。

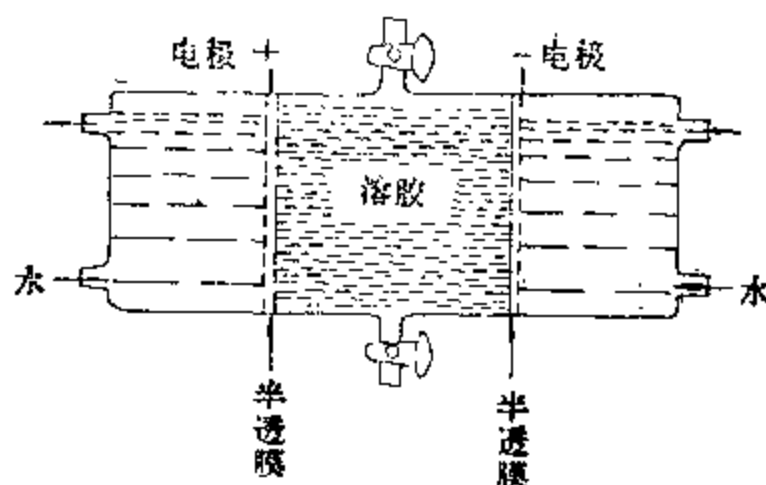


图 5-1 电透析装置

另一种重要的纯化方法是超过滤(Ultrafiltration)。超过滤的装置如图5-2。用火棉胶之类物质，制成极小孔径的半透膜，在布氏漏斗底部，铺上一层该半透膜。漏斗内装满胶体溶液，瓶内加以抽空以加速过滤。有时在过滤膜两侧配上电极，通以直流电，使电透析与超过滤结合起来，在电压梯度不太高(约 $40\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ )、压差不太大的情况下，就能获得较好的效果。现在工业上用的半透膜，大多数是高分子材料，如醋酸纤维膜、

聚乙烯醇改性膜等。近年来合成的离子选择性半透膜，和离子交换膜，能更有效地提高渗透效率。

## § 5-2 溶胶的运动性质

溶胶中的粒子和溶液中的溶质分子一样，总是处在不停的无秩序的运动之中。从分子运动角度看，胶粒的运动和分子运动并无本质区别。不同的是胶体粒子大小比一般分子大得多，故运动强度较小。这一节所要讨论的布朗运动(Brownian)、扩散(Diffusion)和沉降(Sedimentation)等统称为溶胶的运动性质。

### 一、布朗运动

布朗运动是英国植物学家布朗(Brown)于1927年首先发现的。他在显微镜下观察到在水中悬浮的花粉，处于不停的无规则的运动之中。最初认为这种无序运动是生命运动的特征，后来发现所有足够小的粒子，都有这种运动，如图5-3所示，这种现象称为布朗运动。

布朗运动产生的原因，是液体分子对固体粒子撞击的结果。固体粒子处在液体分子包围之中，由于液体分子一直处于不停的、无序的热运动状态，因而不断地撞击着固体粒子。如果固体粒子较小，那么在某一瞬间，固体粒子各个方向所受力不能相互抵消，就会向某一方向运动，在另一瞬间又向另一方向运动，因此，造成粒子的无规则运动(图5-4)，当直径约大于 $5\mu\text{m}$ 时，就没有布朗运动了，因为粒子在各瞬间所受的撞击次数随粒子的增大而增加，粒子越大，在周围受到的撞击力相互抵消的可能性也

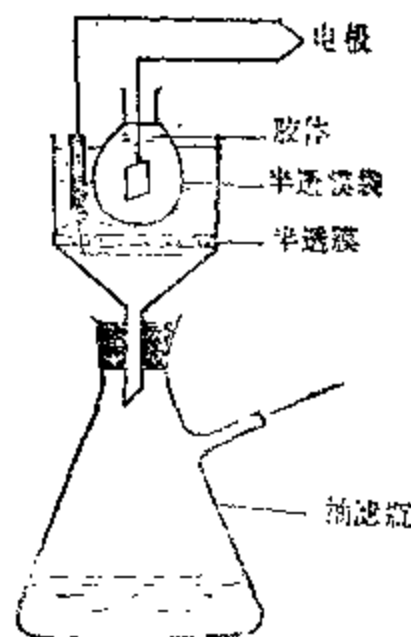


图 5-2 超过滤装置

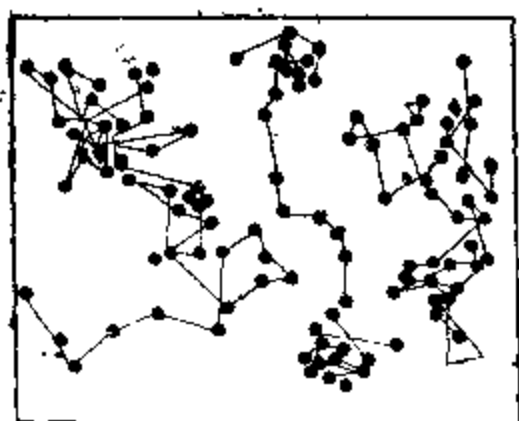


图 5-3 布朗运动

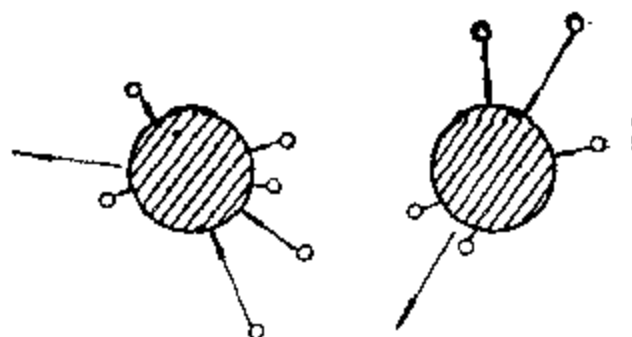


图 5-4 液体分子对胶体粒子的冲击

越大。所以大粒子没有布朗运动。如果粒子大小在胶体分散相的范围内，所受的撞击数较小，受力的不平衡可能性较大，所以，胶体粒子的布朗运动显著。

在显微镜下观察胶体粒子的布朗运动，粒子是曲折无序运动，呈“之”字形前进，每单位时间内的位移距离和方向都是不同的。所以，在 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 三个方向上都有位移，而且每个方向上的机会都是均等的。但是经过一定时间后，粒子在某一方向上有一个平均位移，这个平均位移是可以计算的。

1905年爱因斯坦利用分子运动论的一些基本概念和公式，得到布朗运动的公式为：

$$\bar{x} = \sqrt{(RT/N_A)(t/3\pi\eta r)} \quad (5-1)$$

式中  $\bar{x}$ ——观察时间 $t$ 内粒子沿  $\bar{x}$  轴方向所移动的平均位移，  
 $R$ ——气体常数；  
 $T$ ——温度；  
 $t$ ——时间；  
 $r$ ——粒子半径；  
 $\eta$ ——介质粘度；  
 $N_A$ ——阿佛加德罗常数。

这个公式把粒子的位移与粒子的大小、介质的粘度、温度以及观察的时间等联系起来，许多实验都证实了爱因斯坦公式的正确性。特别是珀林(Perrin)和斯威德伯格(Svedberg)等用大小不同的粒子、粘度不同的介质，取不同的观察时间间隔，测定出 $\bar{x}$ ，然后按公式5-1进行计算，得出 $N_A$ ，所得结果都表明，式5-1是正确的。利用此公式，可以通过显微镜观察，求出胶体粒子的半径。

用分子运动论成功地说明了布朗运动，使人们了解到布朗运动的本质就是质点的热运动。因此，溶胶和稀溶液相比较，除了溶胶的粒子远大于真溶液中的分子或离子、浓度又远低于常见的稀溶液外，并没有其它本质上的不同。所以，稀溶液中的一些性质在溶胶中也有所表现。例如扩散、渗透压等，只是在程度上有所不同而已。

## 二、扩散

如前所述，溶胶和真溶液一样，当存在浓差时，溶胶粒子必然从浓处向稀处扩散。真溶液的扩散与溶胶粒子扩散的区别为，前者是分子(或离子)热运动的结果，而后者是胶体粒子的布朗运动引起的。根据菲克(Fick)扩散理论，若考虑图5-5中的AB平面，它的左边浓度比右边浓度高，如果只考虑单方向扩散，并设 $m$ 为扩散量，则通过AB平面的扩散速度 $dm/dt$ ，与该处的浓度梯度 $dc/dx$ 及AB的截面积 $A$ 成正比，故可用下式表示：

$$dm/dt = -DA dc/dx \quad (5-2)$$

式中之所以取负号是因为扩散方向与浓度梯度方向相反。 $D$ 是扩散系数，它的物理意义是：在单位浓度梯度下，单位时间内、通过单位面积的质量。

1905年爱因斯坦假设分散相的粒子为球形，导出了扩散系数 $D$ 的公式，即：

$$D = (RT/N_A)(1/6\pi\eta r) \quad (5-3)$$

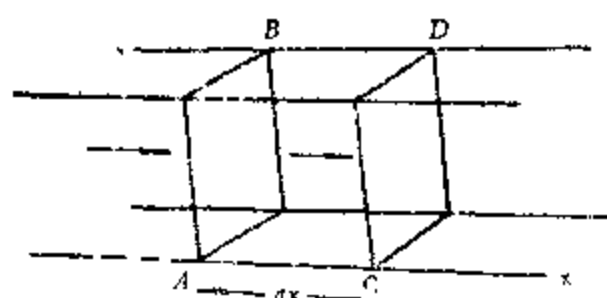


图 5-5 溶胶粒子的扩散

式中  $r$ ——球形离子半径

$\eta$ ——介质粘度。

联解式5-1与式5-3得：

$$D = \bar{x}^2 / 2t \quad (5-4)$$

由此可以从布朗运动的实验值来计算扩散系数  $D$ 。求出  $D$  后，可以按式 5-3 计算粒子的半径  $r$ 。如果需要的话，也可以根据粒子密度再求出摩尔胶团质量  $M$ ，即

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_A \quad (5-5)$$

式中  $\rho$  为粒子密度。

对于球形粒子，其扩散系数与其半径成反比。但是，当粒子发生水合作用后，扩散系数将减小。对于结构不对称的粒子，在介质中所受的摩擦力较大，其扩散系数较小。因此，通过测定扩散系数，可估计各种高分子化合物或胶粒的形状与水合程度。

爱因斯坦首先指出扩散作用与渗透压力之间有着密切的联系。扩散力与渗透力的大小相同，方向相反。渗透与扩散的不同之点是：渗透是溶剂分子逃走倾向的表现，而扩散则是溶质分子逃走倾向的表现。渗透压的大小决定于分散相粒子的数目，而不决定于分散相粒子的密度。一般溶胶的粒子数目与真溶液小分子相比，相差很远，粒子浓度很稀。例如，某  $As_2S_3$  溶胶，已知每升中含有 7.2 克  $As_2S_3$ ，其粒子半径为 10 nm，并知  $As_2S_3$  的密度为 2.8，可以算出每升内的粒子数为  $6 \times 10^{17}$  个。计算在 0℃ 时的渗透压为：

$$\begin{aligned} \pi &= CRT = 6 \times 10^{17} / 6.02 \times 10^{23} \times 62.39 \times 273 \\ &= 0.017 (\text{mmHg}) \\ &= 0.23 (\text{mmH}_2\text{O}) \end{aligned}$$

这样小的渗透压在实验中不易测准，所以溶胶的渗透压没有多大



实际意义。这样稀的浓度，使溶液的其它性质，如沸点升高，冰点下降等，更是微不足道。

### 三、沉降与沉降平衡

溶胶中的分散相粒子，在重力场的作用下会沉降。由于粒子沉降，溶胶下部的粒子浓度增加，上部浓度低，破坏了体系的均匀性。这样又引起了扩散作用，即下部较浓的粒子向上运动，使体系浓度趋于均匀。因此，沉降作用与扩散作用是矛盾的两个方面。

若胶体粒子为球形，半径为 $r$ ，密度为 $\rho$ ，分散介质的密度为 $\rho_0$ ，则下沉的重力 $F_1$ 为：

$$F_1 = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g \quad (5-6)$$

式中  $g$ ——重力加速度；

$r$ ——粒子半径。

若粒子以速度 $v$ 下沉，按斯托克(Stokes)定律，粒子下沉时所受的阻力 $F_2$ 为：

$$F_2 = 6\pi\eta r v \quad (5-7)$$

式中  $\eta$ ——介质粘度

当 $F_1 = F_2$ 时，粒子匀速下沉，则：

$$v = 2r^2(\rho - \rho_0)/9\eta g \quad (5-8)$$

要满足上式，必须符合以下三个条件：

1. 球形粒子的运动要十分缓慢，周围液体呈层流分布；
2. 粒子间距离无限远，即粒子间无相互作用力，粒子与容器壁也无相互作用力；
3. 液相是连续介质。

由式5-8可以看出，沉降速度 $v$ 与 $r^2$ 成正比，所以，粒子的大小对沉降速度影响很大。根据此式可以计算出各种大小不同粒子下沉1cm所需的时间，现以粘土在水中下沉为例，计算结果列于表5-1中。

表5-1 悬浮在水中的粘土下降1cm所需时间

( $\rho = 2.7$   $\rho_0 = 1.0$   $\eta = 0.015 \times 10^3 \text{mpas}$ )

粒子半径( $\mu\text{m}$ )	下沉速度( $\text{cm/s}$ )	下沉1cm所需时间
10	$2.47 \times 10^{-2}$	40.5秒
1	$2.47 \times 10^{-4}$	67.5分
0.1	$2.47 \times 10^{-6}$	112小时5分
0.01	$2.47 \times 10^{-8}$	468天14小时
0.001	$2.47 \times 10^{-10}$	113年143天

由表5-1中数据可以看出, 等于或大于 $0.1\mu\text{m}$ 的粘土粒子, 放置一段时间以后, 将会下沉到容器的底部, 而小于 $0.1\mu\text{m}$ 的粒子就很难下沉, 所以溶胶是动力学上的稳定体系。此外, 因为

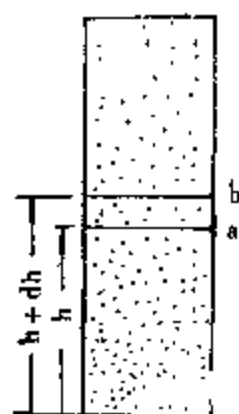


图 5-6 溶胶的沉降平衡状态

式5-8的计算是假定体系处在静止、孤立的平衡状态下的, 而实际上还有外界条件的影响, 如对流、机械振动等, 都会阻止沉降。特别是粒子小于 $0.1\mu\text{m}$ 时, 还应考虑与沉降作用相对抗的扩散作用。因此, 当沉降作用与扩散作用相等时, 体系处于沉降平衡的状态。在平衡状态下, 容器底部的浓度最高, 随着高度的增加, 浓度逐渐下降, 这种浓度分布与地球表面上大气层分布相似, 如图5-6所示。

### § 5-3 溶胶的光学性质

溶胶的光学性质是其高度分散性和不均匀性特点的反映。通过光学性质的研究, 不仅可以解释溶胶体系的一些光学现象, 而且在观察胶体粒子的运动, 研究它们的大小和形状方面也有重要意义。

#### 一、丁铎尔(Tyndall)效应

1869年丁铎尔发现，一束会聚光通过溶胶，从侧面（即与光束垂直的方向）可以看到一个发光的圆锥体，这一现象叫做丁铎尔效应。其它分散体系也会产生这一现象，但是远不如溶胶显著。

当一束光线射向溶胶时，只有一部分光线能通过，其余部分则被吸收、散射或反射。光的吸收情况主要决定于体系的化学组成，而光的反射和散射的强弱与分散体系的分散度有关。粒子直径大于入射光的波长时，粒子能起反射作用。粒子直径小于光的胶长时，就发生散射现象。可见光的胶长大约在400~700nm之间，而溶胶粒子大小多数在1~100nm之间，比可见光的胶长小，因此，溶胶的丁铎尔效应是散射光，不是反射光。在粗分散体系中的粒子直径可高达1000~5000nm，比可见光的波长大得多，故在光的照射下发生反射作用。因此，丁铎尔效应是判别溶胶、真溶液和悬浮体的最简便方法。

## 二、光散射的基本原理

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，因为这些粒子都是由原子核和电子组成，粒子中的电子被迫振动，成为第二光源，向各个方向发射电磁波。这就是我们观察到的散射光。对着光的入射方向看不见亮点，是因为背景太亮，好象我们白天看不见天上的星星一样。

雷莱(Rayleigh)用电磁理论讨论光的散射，计算出小于光胶胶长的非导电的球形粒子的散射光强度，在粒子间距离远到无相互作用的条件下，每 $\text{cm}^3$ 中N个粒子引起的散射光总强度为：

$$I = \frac{9\pi^2}{\lambda^4 r^2} \left( \frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right)^2 V^2 N I_0 \left( \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) \quad (5-9)$$

式中  $\lambda$ ——入射光胶长；

$r$ ——粒子半径；

$n_2$ ——分散相折射率；

$n_1$ ——分散介质折射率；

$N$ ——单位体积内粒子数目；

$I_0$ ——入射光强度；

$V$ ——每个粒子的体积；

$I$ ——散射光强度。

式5-9为溶胶的雷莱散射公式，此关系式告诉我们以下几条规律：

1. 散射光强度与入射光的波长四次方成反比，因此，入射光的波长愈短，引起的散射光强度愈强。如果入射光是白光，那么散射光中主要是蓝色、紫色，则透射光中就出现红色或橙色光，散射光的颜色与透射光的颜色正好互为补色；

2. 散射光强度与粒子体积的二次方成正比。实验证明，这只通用于粒子直径在5~100nm的范围。粒子大于100nm时，散射光很弱，此时主要呈反射、折射等现象。散射光的下限并不严格，凡是粒子小于波长的高分散体系，都有光散射现象，所以散射并不是胶体分散体系的特有性质，只是在胶体范围内散射光强度最强；

3. 散射光与体系的折射率有关。分散相与分散介质的折射率相差愈大，散射光就愈强。因此，分散相与分散介质之间有明显的界面，则散射光很强。反之，如果界面比较模糊，固体表面上亲液性较强，那么，散射光就比较弱，不能显示出有丁铎尔效应；

4. 散射光强度与单位体积内的粒子数目成正比。根据此原理可以制作测定胶体浓度的浊度计；

5. 散射光强度与入射光强度成正比，因此，入射光必须聚敛，这样才能在超显微镜下观察到粒子的光点。

### 三、超显微镜的原理和应用

人的肉眼只能辨别大于0.2mm的物体，因此，观察溶胶粒子需要用超显微镜。

超显微镜的基本原理：在暗室内，将一束强光偏向射入观察

体系内、在入射光的垂直方向上用普通显微镜观察，这样就避免了光直接照物镜，也消除了光的干涉。这样观察到的是粒子的散射光点，不是粒子的象。因此，在超显微镜下观察胶体，是以黑暗为背景，闪烁出一个亮点，就像在夜里看天空中的星光，实际上，超显微镜是用显微镜观察胶体中的丁铎尔现象。

超显微镜在研究胶体分散体系方面，是十分有用的工具，一般应用如下：

### 1. 测定溶胶粒子大小

用光栅狭缝的宽度，严格调节光束的厚度，并在显微镜的物镜内装好方格的标尺。如果入射光的厚度是严格准确的，那么在显微镜下所观察溶胶的体积 $V$ 就可以确定。若分散物质的密度为 $\rho$ ，重量百分浓度是 $C$ ，测得在 $V$ 体积内的粒子数为 $n$ ，则单位体积内的粒子数 $\nu$ 为：

$$\nu = \frac{n}{V} \quad (5-10)$$

由 $\nu$ 和 $C$ 之比即可求得胶体单个粒子之重量 $m$ ：

$$m = \frac{C}{\nu} \quad (5-11)$$

因为粒子的密度 $\rho$ 是已知的，那么粒子体积 $V_0$ 为：

$$V_0 = \frac{m}{\rho} \quad (5-12)$$

这里求得的体积是平均值。

### 2. 确定胶体粒子形状

在一定的分散度内，胶体粒子的散射光强度与粒子向光面大小有关，向光面愈大，则光点强度愈强。假定粒子有大小不同的几个面，在布朗运动过程中，时而大的面向光，时而小的面向光。在超显微镜下可以看到光点时而变亮、时而变弱的闪光现象。

象。胶体粒子的形状一般有三类情况：

第一类，如球形、正四面体、正八面体等，它们三个轴长相等。所以在超显微镜下看到的是亮度恒定的光点；

第二类，是一长轴两短轴的棒形结构，静止时看到闪光现象，但流动时闪光现象消失；

第三类，是两长轴一短轴的片状结构，不论静止或流动都有闪光现象发生。因此，借助于超显微镜的观察可区别出胶体粒子的形状。

### 3. 胶体溶液分散度的估计

由于向光面大小可以决定光点的强弱，因此，对某种溶胶，根据光点的强弱，可以确定溶胶粒子的分散性。如光点都一样亮，那么是均分散体系。如光点亮度差别很大，表明粒子的大小相差也很大。

4. 配合电泳仪，测定胶体离子的电泳速度，可以得出胶粒带电性质。

超显微镜虽然只能看到溶胶粒子的光点，但是设备简单，操作简便，在普通实验室内都能进行。如果要观察溶胶粒子的全貌，则应借助于电子显微境，但是，其操作和设备则都复杂多了。

## §5-4 溶胶的电学性质

### 一、电动现象

胶体的电动现象包括电泳、电渗、流动电位与沉降电位的产生。胶体的电动现象与钻井液的稳定性有密切关系。

**电泳** 在外加电场作用下，带电的胶体粒子在分散介质中，向与其本身电性相反的电极移动，这种现象叫做电泳。

早期观察电泳现象所使用的仪器如图5-7所示。

实验时先打开旋塞A与A'，将溶胶经漏斗注入U形管，关闭

旋塞A与A'，倾出U形管中旋塞A与A'上方的溶胶，然后放入水，再打开旋塞A、A'及B，注入溶胶，使U形管中的水浸没电极片C；接通直流电源，经过一段时间，可以发现，U形管左方（正极）的溶胶与水的界面下降，右方的溶胶与水的界面上升。以上现象说明，溶胶中的胶粒移向负极，胶粒带正电性；反之，胶粒带负电性。

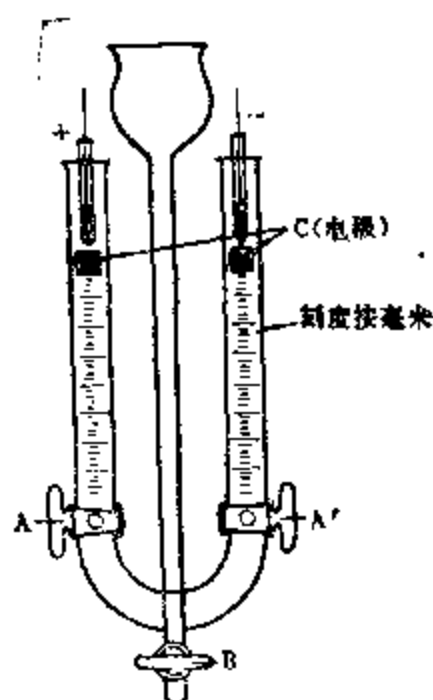


图 5-7 电泳仪

目前常采用电视显微电泳仪、激光微电泳仪等测定溶胶的电泳速度。

经实验证明，带负电性的胶粒有：大部分金属、硫、硒、氧化锡、氧化硅、氧化砷、金属硫化物、亚铁氰盐、粘土等；带正电性的胶粒有：氢氧化铁、氢氧化铬、氢氧化铅等。

**电渗** 在外加电场作用下，液体对固定的带电荷的固体表面作相对运动，固体可以是毛细管，或多孔性滤板，这种现象叫作电渗。

电渗现象可以从图5-8所示的实验得到认识。U形管内底部有一固定的多孔滤板，在U形管内装入水。在U形管的水内插入电极，通直流电源。过一定时间以后，U形管负极方面水位升高，正极方面水位降低。这一现象说明，液体通过多孔隔膜向负极移动。这种现象就是电渗现象。

电泳、电渗两者是同时发生的，但有时可同时观察到这两种现象，有时只能观察到其中之一。俄国物理学家列依斯（Рейсс）早在1809年就观察到了水中粘土颗粒，在直流电场作用下同时发生的电泳与电渗现象。他所用的装置如图5-9所示。他在一块湿

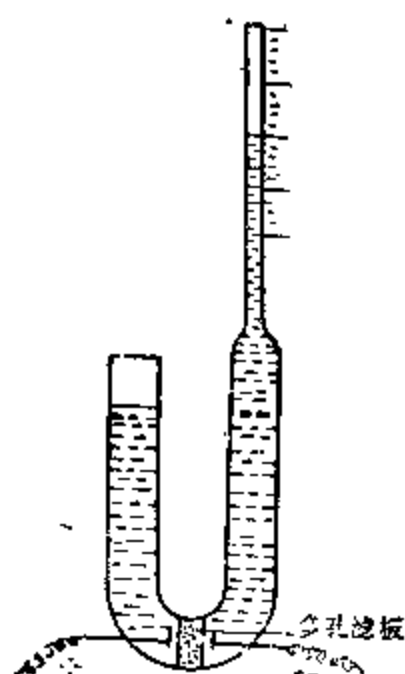


图 5-8 电渗仪

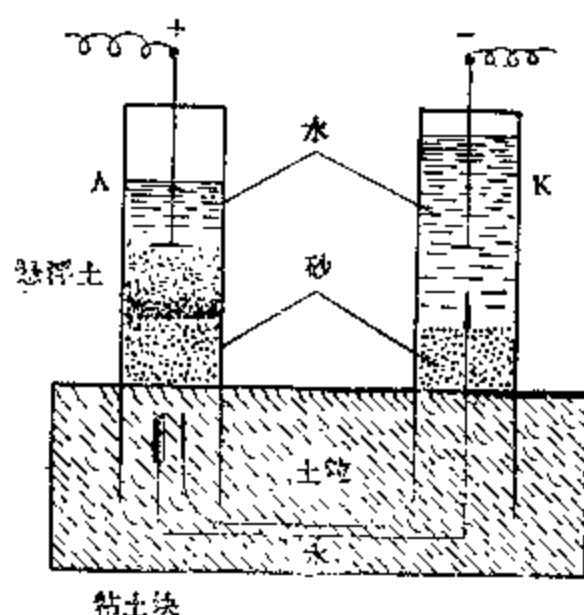


图 5-9 列依斯实验装置

土上插入两只玻璃管，用洗净的砂子复盖同管的底部，加水使两管的水面高度相等，在玻璃管中插入同根电极，联上一组电池。过了一段时间，他观察到，连接负极的管子内水面渐渐升高，而且水不浑浊，这表明水在电场的作用下，通过粘土层的毛细管向负极发生了移动。这是因为其中有较多的阴离子在电场作用下，带着水一同向负极移动。与此同时，发现在正根管中，粘土微粒通过细砂层逐渐上升，使水变得浑浊，而且会在正极上沉积，这表明粘土颗粒是带负电的。

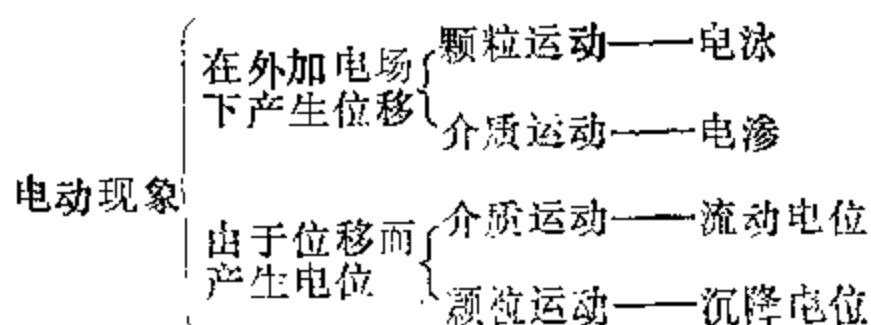
**流动电位** 如果不加外电场，而是用机械力促使两相间发生相对位移时，由于正负电荷分布不均，两相间就会产生电位。例如，加压于液体使它流过毛细管或透过多孔滤板所产生的电位称为流动电位。

**沉降电位** 由于胶粒的重力而在介质中下沉所产生的电位称为沉降电位。

总之，电泳，电渗，流动电位、沉降电位的产生统称为界面



电动现象。现将电动现象归纳如下：



## 二、溶胶粒子表面上电荷的来源

电动现象的存在，说明了胶粒表面总带有电荷，有的带正电荷，有的带负电荷。其实不仅是溶胶，凡是与极性介质(如水)相接触的界面上总是带电的。界面电荷的存在影响到溶液中离子在介质中的分布，带相反电荷的离子被吸引到界面附近，带相同电荷的离子则从界面上被排斥。由于离子的热运动，离子在界面上建立起具有一定分布规律的扩散双电层。这种分布状态决定了溶胶的电性以及其它的物理化学性质。

溶胶粒子表面电荷的主要来源有：

### 1. 电离作用

例如，粘土矿物晶体边缘的  $\begin{array}{c} | \\ \text{—Si—OH} \\ | \end{array}$  和  $\begin{array}{c} > \\ \text{—Al—OH} \\ > \end{array}$  的电离作用，使粘土晶体带电。又如硅胶是许多  $\text{SiO}_2$  分子的聚集体。粒子表面上的  $\text{SiO}_2$  分子与水作用生成  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ，它是一个弱电解质，在水中电离生成  $\text{SiO}_3^{2-}$ ，使硅胶粒子带负电荷。有些溶胶粒子本身就是一个可以离解的大分子，例如，蛋白质一类的高分子电解质，它们的羧基或胺基在水中离解成  $\text{—COO}^-$  或  $\text{—NH}_3^+$ 。电离产生的电荷种类、数量与介质 pH 有密切关系。如第二章中提到的，当介质 pH 大于 9 时，铝烷醇 ( $\begin{array}{c} > \\ \text{—Al—OH} \\ > \end{array}$ ) 中的 H 会解离，使粘土产生负电荷，而当介质 pH 低于 9 时，其中的一 OH 会解离，使

粘土产生正电荷。

## 2. 晶格取代作用

粘土矿物的铝氧八面体和硅氧四面体中，当  $Al^{3+}$  (或  $Si^{4+}$ ) 被一部分低价的  $Mg^{2+}$  和  $Ca^{2+}$  所取代，会使粘土晶体带负电，为了维持电中性，粘土表面就吸附了一些阳离子，在水中形成扩散双电层。晶格取代是粘土颗粒带电的一种特殊情况，在其它溶胶中是很少见的。

## 3. 离子吸附作用

溶胶粒子具有巨大的比表面积，故有很强的吸附能力。它从介质中吸附离子，并遵循选择性吸附规律，使溶胶粒子带有一定性质的电荷。例如，用  $AgNO_3$  和  $KBr$  制备  $AgBr$  溶胶时，若  $AgNO_3$  过量， $AgBr$  晶体就选择吸附  $Ag^+$  而带正电，若  $KBr$  过量，则晶体选择吸附  $Br^-$  而带负电。

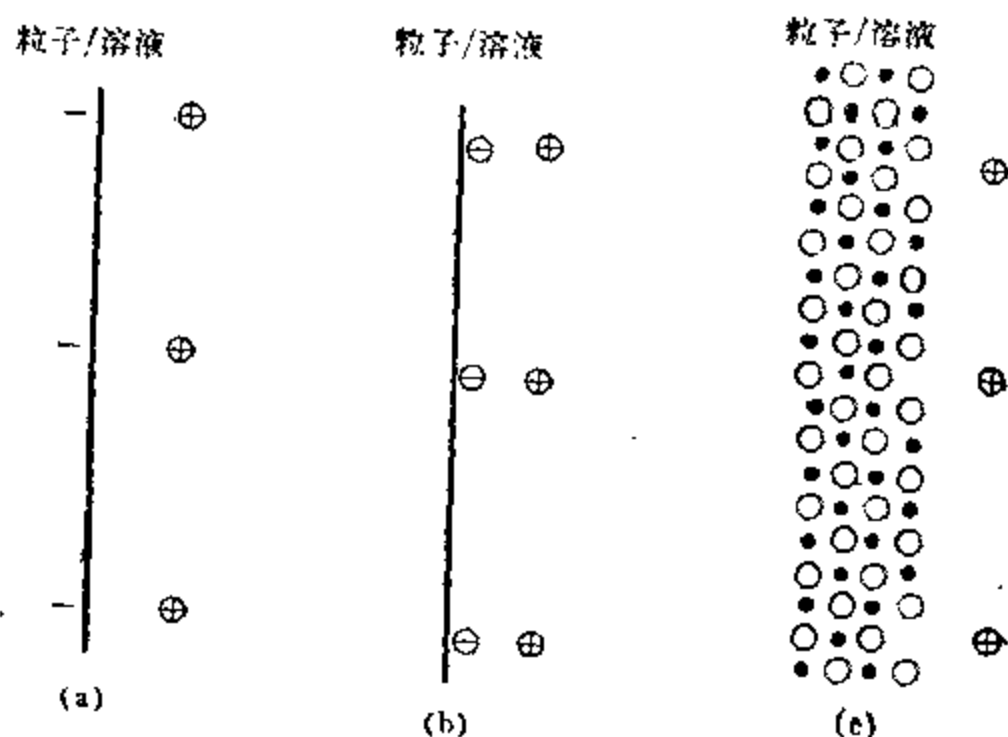


图 5-10 溶胶质点表面上各种电荷来源示意图

a. 晶格取代; b. 选择性吸附; c. 构成晶体本身离子的吸附

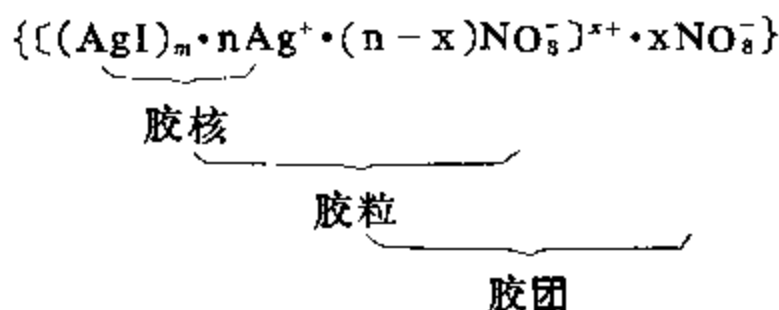
#### 4. 未饱和键

由无数小晶胞组成的大晶体，常常有破开的断键，形成了带有一定电荷的未饱和价键。如粘土矿物边缘上破开处常有未饱和的价键，使粘土带电。

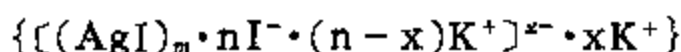
溶胶粒子表面上各种电荷来源示意图如图5-10。

#### 三、胶团结构

溶胶粒子大小在 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 之间，所以每个溶胶粒子是由许多分子或原子聚集而成的。例如，用稀 $\text{AgNO}_3$ 溶液与 $\text{KI}$ 溶液制备 $\text{AgI}$ 溶胶时，首先形成不溶于水的 $\text{AgI}$ 粒子，它是胶团的核心。研究表明， $\text{AgI}$ 也具有晶体结构，它的比表面很大，所以，如果 $\text{AgNO}_3$ 过量，按法杨斯（Fajans）法则， $\text{AgI}$ 易从溶液中选择吸附 $\text{Ag}^+$ 而构成胶核，被吸附的 $\text{Ag}^+$ 称为定势离子。留在溶液中的 $\text{NO}_3^-$ 离子，因受胶核的吸引围绕于其周围，称为反离子。但反离子本身又有热运动，结果只有部分 $\text{NO}_3^-$ 离子靠近胶核，并与被吸附的 $\text{Ag}^+$ 一起组成所谓“吸附层”，而另一部分 $\text{NO}_3^-$ 则扩散到较远的介质中去，形成所谓“扩散层”。胶核与吸附层 $\text{NO}_3^-$ 组成“胶粒”。由胶粒与扩散层中的反离子 $\text{NO}_3^-$ 组成“胶团”。胶团分散于液体介质中，便是溶胶。 $\text{AgI}$ 的胶团结构可表示如下：



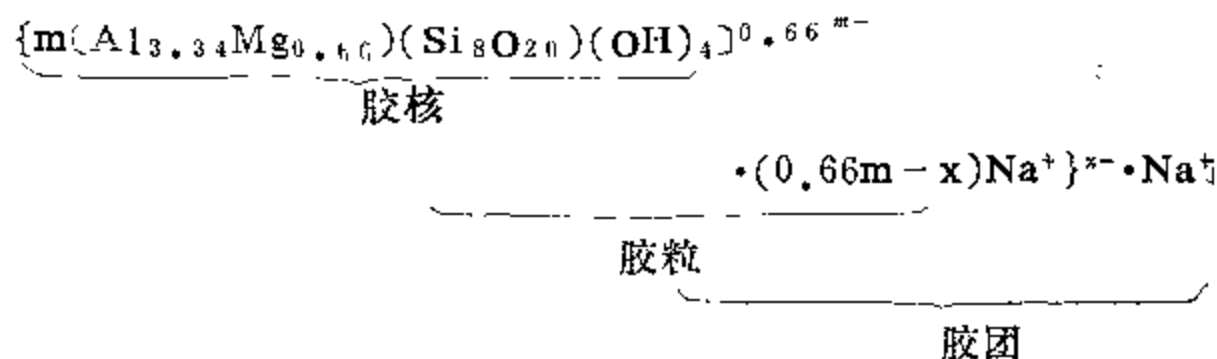
若 $\text{KI}$ 过量，则 $\text{I}^-$ 优先被吸附，从而，其胶团结构为：



胶团结构式告诉我们：构成胶粒的核心物质，决定电位离子（定势离子）和反离子。

胶团结构也可用图5-11表示。

关于粘土胶团，现以某种纯的钠蒙脱石为例，其胶团结构可表示为：



总之，组成胶核的分子或原子一般为几百至几千个，反离子的电荷数等于定势离子的电荷数，所以胶团是电中性的。在布朗

运动中，胶粒运动，而扩散层的反离子，由于与定势离子的静电引力减弱，不跟随胶粒一起运动，因此，胶粒在介质中运动时显出电性。这就是前而已提到过的电泳与电渗现象产生的原因。

#### 四、扩散双电层理论与电动电位

##### 1. 扩散双电层的形成与结构

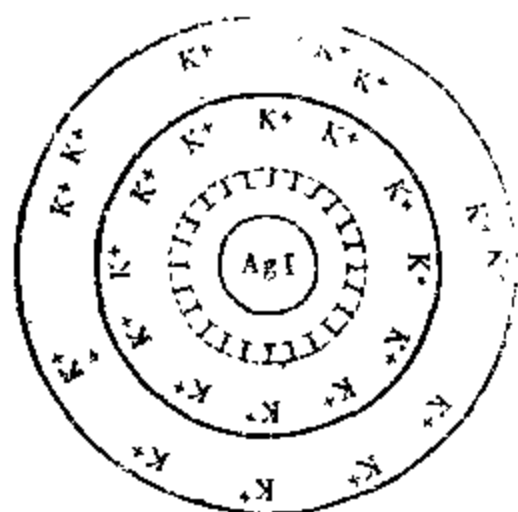


图 5-11 AgI胶团结构示意图

1879年赫姆霍兹(Helmholtz)

为了解释电动现象，提出平板双电层理论。他认为双电层像一个平板电容器，固体一边是表面的电荷，相对的一边是带相反符号电荷的离子层。两层之间的距离，约等于离子半径。双电层之间的电位成直线迅速降低。按照这个理论，在电场中互相分开向相反方向移动的固体表面与反离子层之间的电位差，应该就是相界面的总电位差，但是这与实验事实不符。这个初步理论的主要缺点是，没有考虑到双电层内外两层中离子分布情形的实际差别。

古义(Gouy)(1910年)和查普曼(Chapman)(1913年)分别修正了赫姆霍兹的概念,提出了扩散双电层核型。他们认为反离子不是分布在同一平面上,而是呈扩散分布。1924年斯特恩(Stern)提出了较完善的扩散双电层理论,其要点如下:

从胶团结构知道,既然胶体粒子带电,那么在它周围必然分布着电荷数相等的反离子,于是在固液界面形成双电层。双电层中的反离子,一方面受到固体表面电荷的吸引,靠近固体表面;另一方面,由于反离子的热运动,又有扩散到液相内部去的能力,这两种相反作用的结果,使得反离子扩散地分布在胶粒周围,构成扩散双电层。在扩散双电层中反离子的分布是不均匀的,靠固体表面密度高,形成紧密层(吸附层),如图5-12所示。

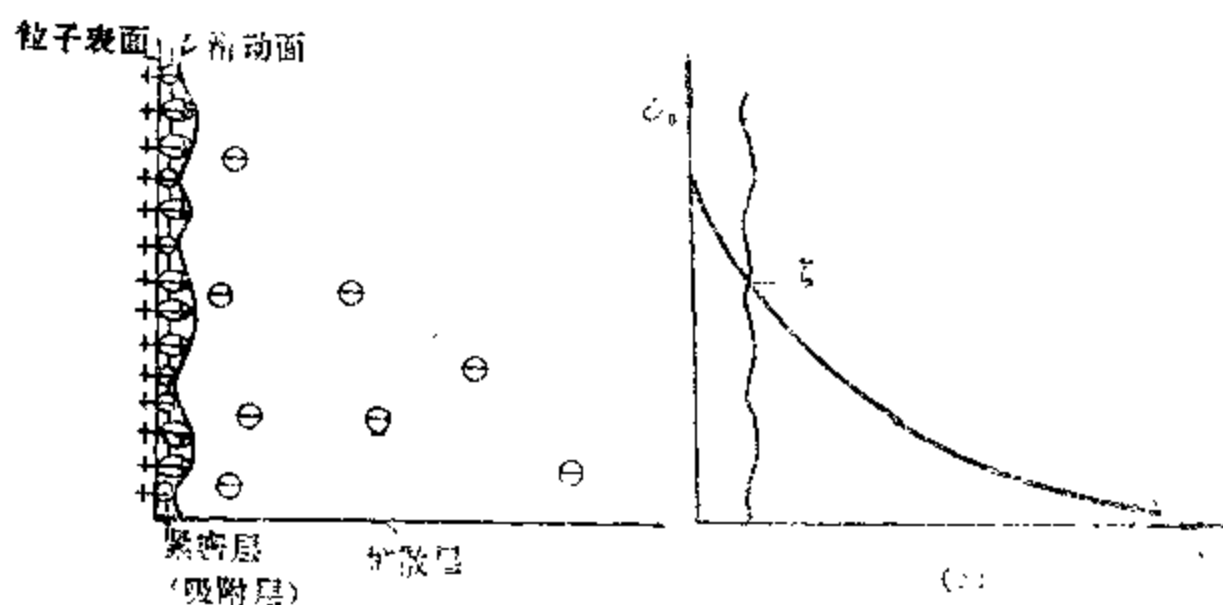


图 5-12 扩散双电层的斯特恩模型

譬如,固体表面吸附的反离子为负离子,随着与界面的距离增大,负离子的分布由多而少,到了正电荷的电力线所不及的距离处,作为反离子的负电荷就等于零。从固体表面到反离子为零处的这一层称为扩散双电层。

反离子是溶剂化(例如水化)的,固体表面上紧密地连接着部分反离子,构成图中的吸附溶剂化层(紧密层)。其余的离子带着

其溶剂化壳,扩散地分布到液相中,构成扩散层。当胶粒运动时,界面上的吸附溶剂化层随着一起运动,与外层错开。吸附溶剂化层与外层错开的界面称为滑动面。从吸附溶剂化层界面(滑动面)到均匀液相内的电位,称为电动电位(或 $\zeta$ 电位);从固体表面到均匀液相内部的电位,称为热力学电位( $\varphi_0$ )。热力学电位决定于固体表面所带的总电荷,而 $\zeta$ 电位则取决于固体表面电荷与吸附溶剂化层内反离子电荷之差。

## 2. 粘土溶胶、悬浮体双电层的特点

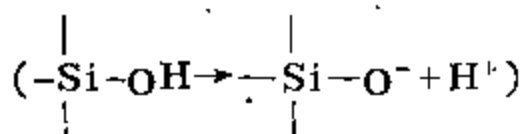
由于粘土矿物晶体层面与端面结构不同,因此,可以形成两种不同的双电层,这就是所谓粘土胶体双电层的两重性。这一点显著地区别于其它胶体,下面分别加以讨论。

1) 粘土层面上的双电层结构 正如第二章中所述,蒙脱石和伊利石的晶格里,硅氧四面体晶片中部分 $\text{Si}^{4+}$ 可被 $\text{Al}^{3+}$ 取代,铝氧八面体晶片中部分 $\text{Al}^{3+}$ 可被 $\text{Mg}^{2+}$ 或 $\text{Fe}^{2+}$ 等取代。这种晶格取代作用造成粘土晶格层面上带永久负电荷,于是它们吸附等电量的阳离子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等)。当将这些粘土放到水里,吸附的阳离子便解离,向外扩散,结果形成了胶粒带负电的扩散双电层。粘土表面上紧密地连结着一部分水分子(氢键连结)和部分带水化壳的阳离子,构成吸附溶剂化层;其余的阳离子带着它们的溶剂化水扩散地分布在液相中,组成扩散层,如图5-13所示。

2) 粘土端面上的双电层结构 粘土矿物晶体端面上裸露的原子结构和层面上不同。在端面,粘土晶格中铝氧八面体与硅氧四面体原来的键被断开了。八面体处端部表面相当于铝矾土 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 颗粒的表面。不少研究者指出,当介质的pH值低于9时,这个表面上OH解离,露出带正电的铝离子,故可以形成正溶胶形式的双电层;而在碱性介质中,这个表面上的氢解离,裸露出带负电的表面( $\text{>Al-O}^-$ ),在这种情况下,形成的双电层,

其电性与层而上相同。

另外。粘土硅氧四面体的端面，通常由于H的解离



而带负电。但粘土悬浮体中常常有少量  $\text{Al}^{3+}$  存在，它将被吸附在硅氧四面体的破键处，从而使之带正电。

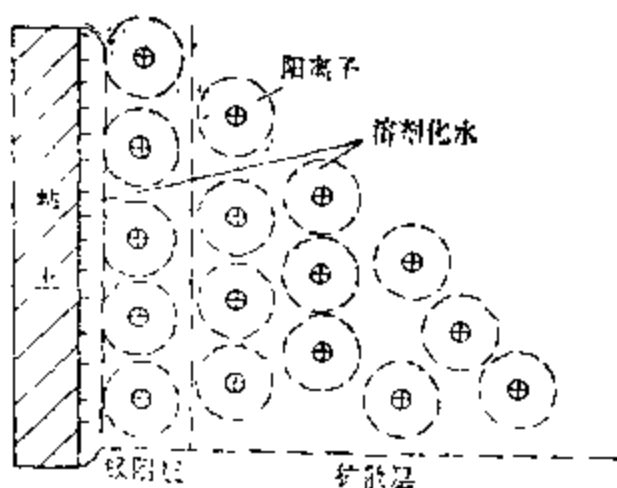


图 5-13 粘土层面的双电层示意图

许多观察报告支持了上述粘土正电荷端面的观点。

兹逊做了一个有趣的试验，他将高岭石溶胶和带负电的金溶胶混合，在电子显微镜下观察，由电子显微镜照片(图5-14)看到：带负电的金溶胶唯一地吸附在大的高岭石片体的端面上。兹逊并不认为这是高岭石端面带正电，而认为这是晶体边侧一般具有较高吸附活性的证明。然而，认为这是带负电的金溶胶和带正电的高岭石端面相互聚拢的结果似乎更有道理。此外，支持粘土颗粒端面上带正电的另一事实是：在一定的条件下，粘土有一定的阴离子交换容量。例如，一种高岭石在微酸性环境里有少量的阴离子吸附容量，说明其端面上带正电，吸附阴离子作为它的反离子。

粘土端面可以形成正溶胶形式的双电层，这一点与电泳实验中粘土颗粒带负电并不矛盾。因为端面所带的正电荷与粘土层面上带的负电荷数量相比，是很少的。就整个粘土颗粒面言，它所带的净电荷是负的，故在电场的作用下向正极运动。

### 3. 双电层中的电位

#### (1) 电动电位( $\zeta$ 电位)

电动电位是扩散双电层的重要特点。



图 5-14 高岭石和金溶液混合的电子显微镜照片

从图5-12可以看出，电动电位( $\zeta$ )的数值取决于吸附层滑动面上的净电荷数，也就是取决于扩散层中的反离子数。如图5-12中，定势离子带14个正电荷，吸附层中有6个负电荷，则滑动面上的净电荷数为8个负电荷，此值与电动电位相对应。吸附层（紧密层）中的电位降为直线下降（类似于平板电容器双电层）。

#### (2) 扩散层电位

扩散层电位 $\phi$ 比较微弱，随距固体表面的距离 $x$ 而变化，服从指数关系，即扩散层电位( $\phi$ )按指数关系下降，如下式：



$$\varphi = \varphi_0 \exp[-Kx] \quad (5-13)$$

式中  $\varphi$ ——扩散层中任一点的电位；  
 $\varphi_0$ ——热力学电位(表面电位)；  
 $K$ ——德拜常数；  
 $1/K$ ——离子氛(扩散双电层)的厚度；  
 $x$ ——离开表面的距离。

显然，当  $x = 1/K$  时，

$$\varphi = \varphi_0 / e \quad (5-14)$$

由式5-13可以看出，在距离  $x$  等于  $1/K$  处，电位的下降为  $\varphi_0$  的  $1/e$  倍。当  $x \rightarrow \infty$  时， $\varphi \rightarrow 0$ 。当  $x$  等于零时， $\varphi = \varphi_0$ 。

#### 4. 影响双电层厚度与电动电位( $\xi$ )的因素

胶体的聚结稳定性与双电层厚度、电动电位大小有密切关系，双电层愈厚， $\xi$  愈大，胶体愈稳定。根据强电解质的德拜-休格理论，双电层的厚度主要决定于溶液中电解质的反离子价数与电解质的浓度，因为：

$$1/K = \left( \frac{\epsilon k T}{2n Z^2 e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-15)$$

式中  $n$ ——电解质浓度；  
 $Z$ ——电解质中离子价数(系均称电解质，如  $\text{NaCl}$ ， $\text{MgSO}_4$ )；  
 $e$ ——电子电荷；  
 $\epsilon$ ——介电常数。

由式5-15可以看出，随着加入电解质浓度的增加，特别是离子价数的升高，离子氛(即扩散双电层)厚度下降。

在溶液中加入电解质，扩散双电层厚度下降的原因是加入电解质后，将有更多的反离子进入吸附层，结果扩散层的离子数目下降，这就导致双电层厚度下降，电动电位下降(电解质压缩双

电层的作用)，如图5-15所示。当所加电解质把双电层压缩到吸附溶剂化层的厚度时，胶粒即不带电，此时电动电位降到零。这种状态称为等电态。在等电态，胶体容易聚结。

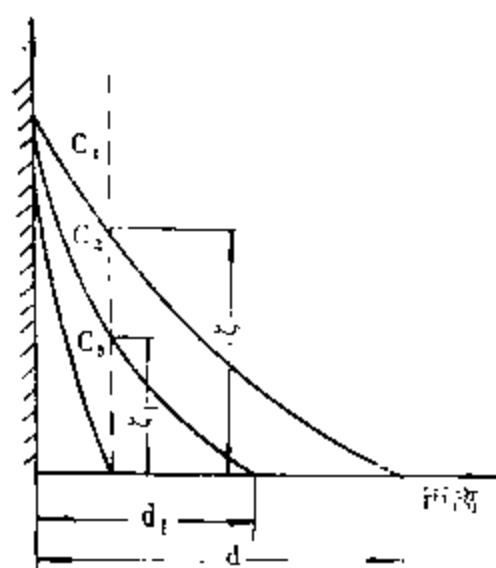


图 5-15 电解质浓度对 $\zeta$ 电位的影响

粘土溶胶悬浮体的组成和性质比一般胶体复杂，特别是钻井液胶体更为复杂，它是粘土、水、各种处理剂的混合体系，故其电动电位受多种因素的影响。除了上述加入电解质对 $\zeta$ 电位影响外，现将影响钻井液 $\zeta$ 电位的主要因素简述如下。

1) pH的影响：各种粘土的 $\zeta$ 电位随pH变化趋势如图 5-16所示，pH在8~9以下时，随pH升高， $\zeta$ 电位平缓地升高，接着出现一个最大值，然后又下降，

其中蒙脱石降低最快。pH在7~8以下时，四种粘土矿物的 $\zeta$ 电位的次序为：蒙脱石>伊利石>埃洛石≈高岭石。这一资料是用氢土加碱调节pH而得到的。

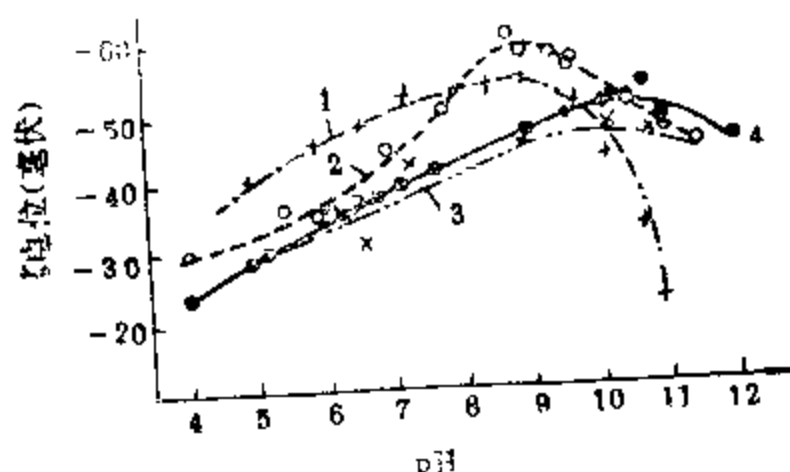


图 5-16 粘土矿物在不同的pH时的 $\zeta$ 电位  
1. 蒙脱石； 2. 伊利石； 3. 埃洛石； 4. 高岭石

2) 交换性阳离子对 $\zeta$ 电位的影响：交换性阳离子种类对粘土溶胶悬浮体的 $\zeta$ 电位有显著影响。如图5-17所示，随交换性阳离子价数升高，其 $\zeta$ 电位降低。同价的交换性阳离子，随着离子半径的增大， $\zeta$ 电位降低。这种现象可以解释为：同价的阳离子，半径愈小，水化程度愈高，高度水化的阳离子只能吸附在双电层的外层(扩散层)，距离胶体表面较远，致使扩散层较厚，因而 $\zeta$ 电位较高。而水化程度低的离子则使扩散层变薄，因而 $\zeta$ 电位降低。随着反离子价数升高吸附能增大。高价阳离子被紧密地吸附在双电层中，其中一部分可以进入双电层的吸附层(紧密层)，因而使胶体 $\zeta$ 电位的降低较低价阳离子为甚。

3) 粘土吸附阴离子对 $\zeta$ 电位的影响：钻井液中使用的有机处理剂，多数是阴离子高聚物，如CMC、部分水解聚丙烯酰胺等，它们吸附到粘土上都可以增加粘土的 $\zeta$ 电位。

### 5. 电动电位的测定

根据赫姆霍兹-斯茅

拉朝维斯基 (Helmholtz-Smoluchowski) 公式，胶体电动电位( $\zeta$ 电位)的计算如下：

$$\zeta = \frac{4\pi\eta V}{DE} \times 300^2 \quad (5-16)$$

式中  $\zeta$ ——电动电位(伏)；

$V$ ——电泳速度，m/s 或( $\mu\text{m/s}$ )；

$E$ ——电位梯度，等于电泳池两端电压除以电极距离(伏/m)；

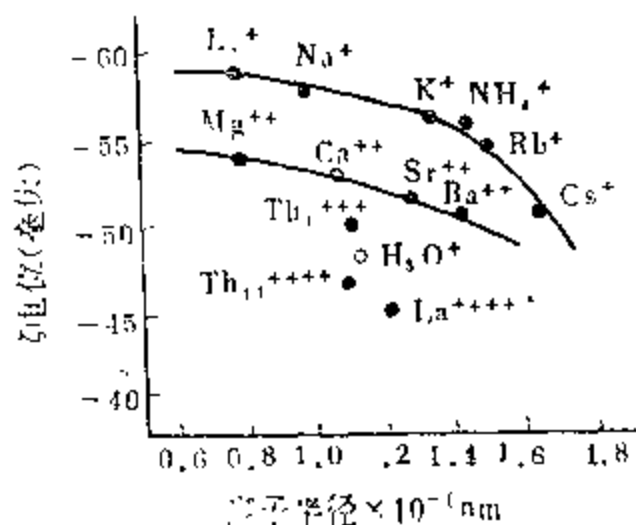


图 5-17 交换性阳离子对粘土 $\zeta$ 电位的影响

$\eta$ ——介质粘度( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ );

$D$ ——液体介电常数, 在 $20^{\circ}\text{C}$ 时水为80;

$300^2$ ——单位换算系数。

上式中常数 $4\pi$ 仅适用于板状、棒状胶体。如果是小的球形胶体颗粒则用 $6\pi$ 。

从式5-16可以看出, 双电层中的 $\zeta$ 电位, 其大小可由电泳速度计算出来。测定电泳速度的仪器和方法很多, 这里仅介绍国内目前常用的方法——颗粒显微电泳仪法。

颗粒显微电泳仪法是用显微镜直接观察颗粒电泳的速度, 所研究的颗粒必须在显微镜下能明显看到, 所以, 粗颗粒的悬浮体、乳状液用这种电泳仪来测定 $\zeta$ 比较合适。若是可溶性物质, 则可以先用油滴或颗粒吸附之, 然后在电场下研究这种物质的 $\zeta$ 。

测定工作是把溶胶置于水平的玻璃管内进行的。管的截面可以是圆形的, 也可以是矩形的, 在玻璃管的两端装上适当电极, 可以用铂黑电极浸在 $0.01\sim 0.001\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液内, 也可以用其它可逆性电极, 例如 $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ 或 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , 任何电极都应避免发生气泡。图5-18是某种显微电泳仪的装置示意图。

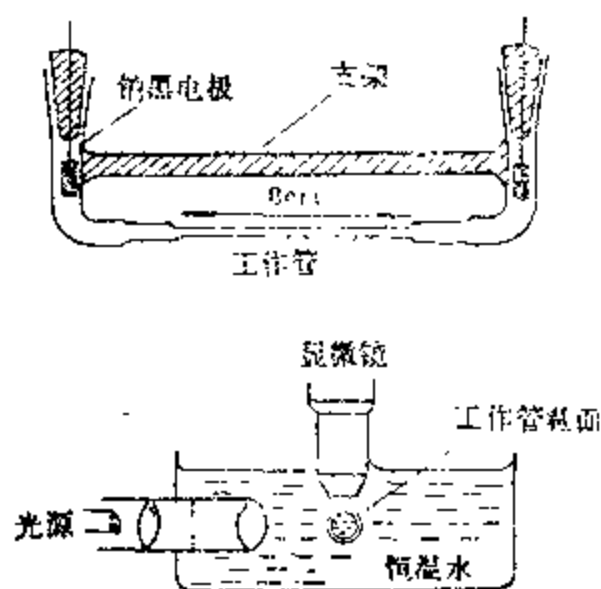


图 5-18 显微电泳仪装置

在显微电泳的实验过程中, 由于伴生的电渗效应, 使测定方法复杂化。因为在微型玻璃容器的表面上, 总是带电荷的, 能在管壁上产生电渗, 所以在玻璃管的中心部位液体流速最快。在管中液体的流速分布不均匀, 观察到颗粒电泳速度是液体回流和电渗相互制约的结果, 所以必须在“静止层”观察才能不受毛细管容器的电渗的影响。

如果容器表面与颗粒的电动

电位相同，在容器中心部位的电泳速度为真实电泳速度的两倍。

## § 5-5 胶体的稳定性

胶体的稳定与破坏是胶体化学的核心问题，因为胶体是高度分散的多相分散体系，具有很大的比表面和表面能。根据表面能自发下降的原理，胶体质点有自发聚结变大的趋势，以降低表面能。也就是说，胶体是热力学上的不稳定体系。胶体体系不稳定是绝对的，稳定是相对的，有条件的。如金溶胶可以稳定几年或几十年， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 也可以稳定几个月或一年，但终究是要破坏的。钻井液是复杂的胶体体系，用各种方法，如加入各种处理剂调整钻井液性能，本质上就是调整胶体的稳定性。那么，哪些因素使胶体具有相对稳定性，胶体稳定与破坏的规律是什么？这就是本节所要讨论的主要内容。

### 一、胶体稳定性的概念

所谓胶体的稳定性有两种不同的概念：动力(沉降)稳定性和聚结稳定性。

1. 动力稳定性：是指在重力作用下分散相粒子是否容易下沉的性质。一般用分散相下沉速度的快慢来衡量动力稳定性的好坏。例如，在一个玻璃容器中注满泥浆，静止24小时后，分别测定上部与下部的泥浆比重，差值愈小，则动力稳定性愈高，说明粒子下沉速度根慢。

2. 聚结稳定性：是指分散相粒子是否容易自动地聚结变大的性质。分散相粒子，不管其沉降速度如何，只要它们不自动降低分数度，聚结度变大，该胶体就是聚结稳定性好的体系。

必须指出，动力稳定性与聚结稳定性是两种不同的概念，但是它们之间又有联系。如果分散相粒子自动聚结变大，那么，由于重量加大，必然引起下沉。因此，失去聚结稳定性，最终必然失去动力稳定性。由此可见，在上述两种稳定性中，聚结稳定性

是最根本的。

真溶液在动力学上及热力学上都是稳定的体系，而悬浮体在动力学上是不稳定的，但它是聚结稳定的体系。溶胶由于存在布朗运动，使它保持动力稳定性，但布朗运动中，溶胶粒子互相碰撞，增加了它们聚结的可能性。因此，聚结不稳定性是溶胶独特的性质。

## 二、影响动力稳定性的因素

1. 重力的影响。重力是动力稳定性的决定因素，因此，首先分析重力对动力稳定性的影响。如前所述，固体颗粒在液体介质中受到的净重力如式5-6所示：

$$F_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{固}} - \rho_{\text{介}}) g$$

由上式可以看出， $\pi$ 、 $g$ 均为常数，因此，分散相质点在胶态体系中所受的净重力，主要决定于固体颗粒半径的大小，其次决定于分散相与分散介质的密度差。钻井液中用的加重材料必须磨得根细才能悬浮，就是这个道理。

2. 布朗运动的影响。理论和实践均证明，颗粒半径愈小，布朗运动愈剧烈，因此，布朗运动对于溶胶的动力稳定性起着重要的作用。当直径大约大于 $5\mu\text{m}$ 时，就没有布朗运动了，因此，悬浮体是动力学上的不稳定体系。

3. 介质粘度对动力稳定性的影响。如前所述，根据斯托克(Stokes)定律，在液体介质中，固体颗粒下沉的速度如式5-8所示：

$$V = -\frac{2r^2(\rho_{\text{固}} - \rho_{\text{介}})}{9\eta} g$$

从上式可见，固体颗粒下沉速度与介质粘度成反比；因此，提高介质粘度，可以提高动力稳定性。钻井液要求有适当的粘

度，这是原因之一。

4. 钻井液中的切力悬浮作用。对于可以形成结构的某些流体，有特别强的悬浮能力，钻井液就是一例。钻井液中的片状粘土，当浓度足够大时，由于粘土颗粒之间的引力作用，就能形成具有一定强度的网状结构，这种结构对于下沉粒子的阻碍作用，称为切力悬浮作用。由于这种悬浮作用能悬浮比溶胶粒子大得多的固体颗粒，因此，一般不作为胶体的稳定性来讨论。这里需要指出的是，某些具有片状结构的胶体粒子，形成的分散体系，处于静止状态时，颗粒与颗粒之间因范德华引力或静电引力而形成结构，这种结构在外力的机械作用（如搅拌）下很容易遭到破坏，使体系恢复原来的流动性。

钻井液要求具有相对的动力稳定性。例如，在环空中，要求钻井液有较高的动力稳定性，以悬浮岩屑，防止沉砂卡钻，但钻井液循环，离开口之后，则希望动力稳定性降低，以清除砂子与岩屑，降低钻井液中的固相含量，使用这种钻井液才有利于提高钻速。

### 三、聚结稳定性

#### 1. 静电稳定理论

由Derjaguin-Landau和Verwey-Overbeek四人分别提出的静电稳定理论(DLVO理论)是目前对胶体稳定性及电解质对胶体稳定性的影响解释得比较完善的理论。这一理论的基本出发点是溶胶粒子之间存在两种相反的作用力：吸力与斥力。如果胶体颗粒在布朗运动中相互碰撞时，吸力大于斥力，溶胶就聚结；反之，当斥力大于吸力时，粒子碰撞后又分开了，保持其分散状态。下面分别讨论颗粒之间的吸力与斥力。

(1) 两个溶胶粒子间的吸力。溶胶粒子之间的吸力，本质上是范德华引力，但它和单个的分子不同，溶胶粒子是许多分子的聚集体，因此，溶胶粒子间的引力是胶体粒子中所有分子引力的总和。一般分子间的引力，与分子间的距离的6次方成反比；

而溶胶粒子间的吸引力，与距离的3次方成反比。这说明溶胶粒子间有“远程”范德华引力，有的文献报导，它在离开颗粒表面 $1000 \times 10^{-1} \text{ nm}$ ，甚至更远的地方仍起作用。

溶胶粒子之间的引力数学表达式如下：

同一物质，当半径为 $a$ 时，两个球形溶胶粒子之间的引力位能为：

$$V_A = -\frac{Aa}{12H} \quad (5-17)$$

$H$ 为两球之间的最短距离； $A$ 为哈马克(Hamaker)常数。 $(10^{-19} \sim 10^{-20} \text{ J})$ 。

两个彼此平行板胶体粒子之间(如粘土胶体)的引力能为：

$$V_A = -\frac{A}{12\pi D^2} \quad (5-18)$$

式中 $D$ 为平板间距离。

$A$ 的大小可由计算或实验得到，一般为 $10^{-20} \text{ J}$ 左右。

式5-17，5-18是指在真空中物质的两个胶粒或分子在近距离时的相互作用。对于分散在介质中的胶粒，例如在水中，应该用有效Hamaker常数来代替，即如果考虑颗粒1浸没在介质2中，则

$$A_{121} = A_{11} + A_{22} - 2A_{12}$$

$$\text{因为} \quad A_{12} = \sqrt{A_{11} \cdot A_{22}}$$

$$\text{所以} \quad A_{121} = (A_{11}^{\frac{1}{2}} - A_{22}^{\frac{1}{2}})^2 \quad (5-19)$$

式中  $A_{121}$ ——胶粒在介质中的有效哈马克常数；

$A_{11}$ ——胶粒本身的哈马克常数；

$A_{22}$ ——介质本身的哈马克常数。

从5-19式可以看出， $A_{121}$ 总是正值，这说明一种分散颗粒在另外的介质中总是相互吸引的，所以胶体不稳定。此外，由式



5-19可见,  $A_{121}$ 总小于  $A_{111}$ , 这说明浸没在介质中的颗粒, 它们之间的吸力总是减弱。

(2) 胶粒间的相互排斥力。胶粒间的排斥力来源于两方面: 一方面是静电斥力; 另一方面是溶剂化膜(水化膜)斥力。

胶粒间的静电斥力是由扩散双电层引起的。胶体粒子布朗运动时, 沿着滑动面错开, 使胶粒带电, 于是胶粒间产生静电斥力。胶粒间静电斥力的大小决定于电动电位的大小, 两个胶粒之间的静电斥力与电动电位的平方成正比。电动电位的大小与扩散层中反离子的多少、离子水化膜的厚薄有密切关系。

扩散层离子水化膜薄时, 会导致扩散层变薄, 即扩散层中部分反离子进入吸附层(紧密层), 从而使电动电位降低, 结果胶体发生聚结。反之, 当扩散层离子水化膜变厚时, 扩散层也厚, 这时扩散层中反离子浓度较低, 吸附层中的反离子因热运动, 进入扩散层的机会增多, 结果使电动电位升高。

许多实验证明, 胶粒周围形成一个溶剂化膜(水化膜), 该水化膜中的水分子是定向排列的, 当胶体粒子接近时, 水化膜被挤压变形, 但引起定向排列的引力, 将力图使水分子恢复原来的定向排列。这样, 水化膜就表现出弹性, 成为胶粒接近的机械阻力。另外, 水化膜中的水, 和体系中的自由水相比, 有较高的粘度, 从而增加了胶体粒子间的机械阻力。这些阻力统称为水化膜斥力。

如上所述, 水化膜的厚度和扩散层厚度相当。当然, 此数值要受体系中电解质浓度的影响。当电解质浓度增大时, 扩散双电层厚度减小, 故水化膜变薄。

两个平板型胶体粒子(如粘土胶体)之间的斥力位能为:

$$V_R = \frac{64n_0 k T r_0^2}{K} \cdot e^{-2Kd} \quad (5-20)$$

式中  $n_0$ ——均匀溶液的离子浓度;

$k$ ——波尔兹曼常数,

$T$ ——绝对温度,

$r_0 = \frac{Z}{4}$ ;

$Z$ ——离子价数,

$d$ ——粒子间距离,

$K$ ——德拜常数。

式5-20说明胶体粒子间的斥力是其距离的指数函数,也就是说:

①随距离 $d$ 的增加,胶粒间的斥力 $V_R$ 按指数下降;②当 $d=0$ 时, $V_R$ 为常数。

(3) 胶粒间吸引能与排斥能的总和。溶胶粒子之间的位能为吸引位能与相斥位能之和,若令位能为 $V$ ,则

$$V = V_A + V_R \quad (5-21)$$

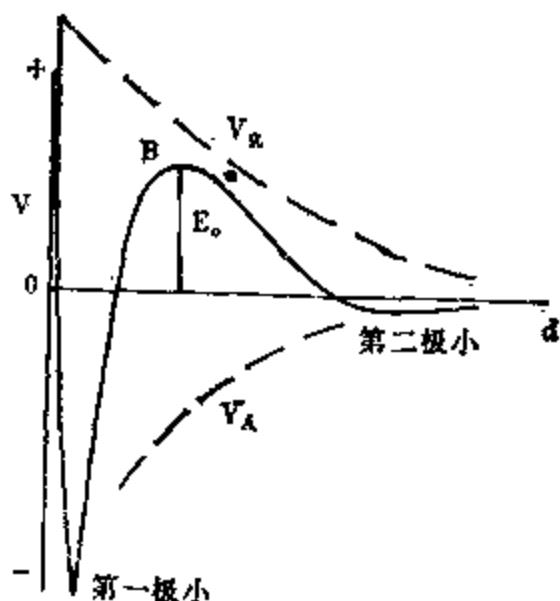
图5-19是表示两个带有相同电荷的胶粒相互趋近时,系统总位能随距离的变化。横座标表示二个粒子间的距离,纵座标表示斥力能(正值)与吸力能(负值), $V_R$ 表示斥力能曲线, $V_A$ 表示吸力能曲线, $B$ 表示总位能曲线。吸力能( $V_A$ )只在很短的距离内起作用,斥力能( $V_R$ )的作用稍远些。当 $d \rightarrow 0$ 时, $V_A \rightarrow \infty$ ,引力随着粒子的接近而迅速增加。当二个胶粒相距较远时,离子氛尚未重叠,粒子间的“远程”吸力能起作用,即吸力能占优势,曲线在横轴以下,总位能为负值;随着距离的趋近,离子氛重叠,斥力能开始起作用,总位能逐渐上升为正值。二个胶粒靠近,达到一定距离处,总位能最大,出现一个能峰 $E_0$ ,只有粒子的动能超过这一点时才能聚沉。所以能峰的高低往往标志着溶胶稳定性的大小。

从胶粒间总位能曲线图分析来看,絮凝与聚结是两个不同的概念。胶粒处于第二位能极小值时,表现为絮凝状态,这时颗粒间的联结力较弱。絮凝是可逆的。而聚结是胶粒处于第一位能极小

值范围。聚结是不可逆的。

## 2. 影响聚结稳定性的因素

胶体粒子之间的吸力能是永恒存在的，只是胶体处于相对稳定状态时，吸力能被斥力能所抵消而已。一般说来，外界因素很难改变吸引力的大小，然而改变分散介质中电解质的浓度与价态则可显著影响胶粒之间的斥力位能。



(1) 电解质浓度的影响。图 5-20a、b、c 分别表示低、中、高

图 5-19 胶体粒子间作用位能与其距离的关系

三种电解质浓度条件下对溶胶稳定性的影响。从图中可见，在低的和中等浓度电解质存在时，总位能有一个最大值，但随着电解质浓度的升高，能峰降低；而高浓度电解质存在时，除了胶体粒子非常靠近的距离以外，在任何距离上都是吸力能占优势，在这种情况下聚结速度最快(图5-20c)。在中等电解质浓度下(图5-20b)，由于“远程”斥力能作用，聚结过程延缓了。在低电解质浓度下(图5-20a)，由于明显的“远程”斥力作用，聚结过程很慢，放几周或几个月才发生明显地聚结。

(2) 反离子价数的影响。一般用聚沉值和聚沉率两个指标定量地表示电解质对溶胶聚结稳定性的影响。

能使溶胶聚沉的电解质最低浓度称为聚沉值。各种电解质有不同的聚沉值。聚沉值仅仅是个相对值，它与溶胶的含盐量、性质、介质的性质以及温度等有关。如果各种条件确定，那么电解质对某一溶胶的聚沉值也是一定的。聚沉值(或临界聚沉浓度)，是指在指定条件下，使胶体明显聚沉所需的最低浓度，以  $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  表示。聚沉值愈低，说明电解质的聚沉能力愈强。

聚沉率是聚沉值的倒数。聚沉率愈高，电解质的聚沉能力愈

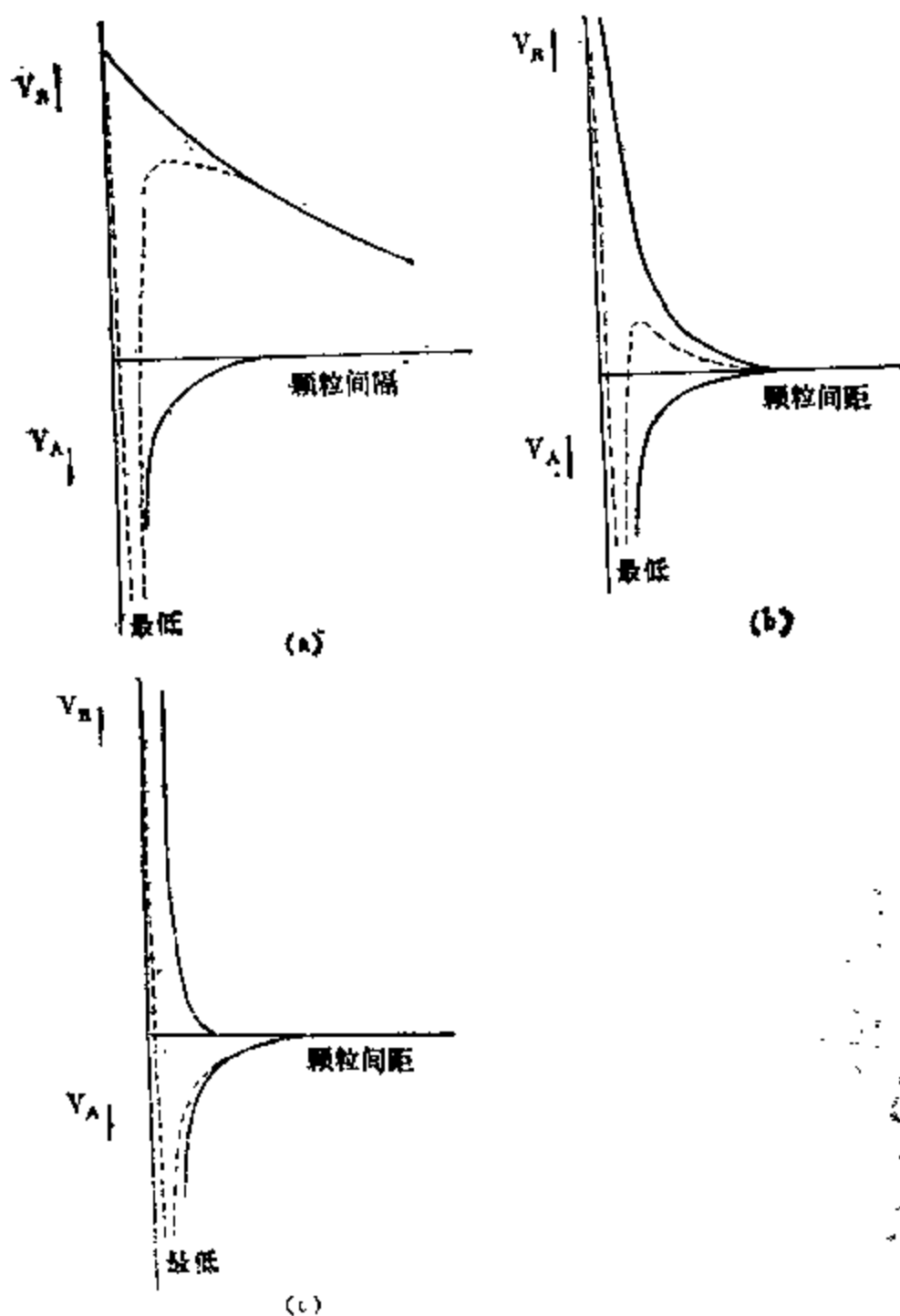


图 5-20 电解质浓度对溶胶稳定性的影响  
 a. 低电解质浓度; b. 中等电解质浓度; c. 高电解质浓度

强。

舒采-哈迪(Schulze-Hardy)分别研究了电解质对不同溶胶的聚沉值,结果表明,电解质中起聚沉作用的,主要是与胶粒带相反电荷的反离子,反离子的价数愈高,聚沉值愈低,聚沉率愈高,如表5-2所列。从大量实验资料总结出如下规律:

$$M^+ : M^{2+} : M^{3+} = 100 : 1.6 : 0.3 = (1/1)^6 : (1/2)^6 : (1/3)^6$$

上述括号中的分母为反离子价数。由此可见,电解质的聚沉值与反离子价数的6次方成反比,这个规则称为舒采-哈迪规则。

杰略金和郎台(Ландау)根据胶体粒子之间的吸力与斥力导出了电解质对溶胶的聚沉值( $\nu_c$ ):

$$\nu_c = c \cdot \frac{D^3 (kT)^5}{A^2 e^6 Z^6} \quad (5-22)$$

式中  $A$ ——哈马克常数(范德华引力常数);  
 $e$ ——电荷值;  
 $Z$ ——反离子价数;  
 $c$ ——与电解质阴阳离子对称性有关的常数;  
 $D$ ——介质的介电常数。

由此可以看出,  $\nu_c$  与反离子价数的6次方成反比,即

$$\nu_c = K \frac{1}{Z^6} \quad (5-23)$$

式中  $K$ ——常数。

式5-23定量地说明了舒采-哈迪规则。

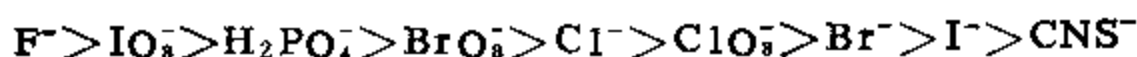
(3) 反离子大小的影响。同价离子的聚沉效率虽然相近,但仍有差别,特别是一价离子的差别比较明显,若将各离子按其聚沉能力的顺序排列,则一价阳离子排列为:



一价阴离子可排列为:

表5-2 电解质的聚沉值( $\text{m}\cdot\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

(As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (负溶胶))		AgI(负溶胶)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (正溶胶)	
LiCl	58	LiNO <sub>3</sub>	185	NaCl	43.5
NaCl	51	NaNO <sub>3</sub>	140	KCl	48
KCl	49.5	KNO <sub>3</sub>	136	KNO <sub>3</sub>	60
KNO <sub>3</sub>	50	RbNO <sub>3</sub>	126	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.30
CaCl <sub>2</sub>	0.65	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.40	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.63
MgCl <sub>2</sub>	0.72	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.60	草酸钾	0.69
MgSO <sub>4</sub>	0.81	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.43	K <sub>3</sub> (Fe(CN) <sub>6</sub> )	0.08
AlCl <sub>3</sub>	0.093	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.067		
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.095	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.069		



同价离子聚沉能力的次序称为感胶离子序, 与水化离子半径从小到大的次序大致相同, 这可能由于水化离子半径越小, 越容易靠近胶体粒子的缘故。对高价离子, 影响其聚沉能力的因素中, 价数是主要的, 离子大小的影响, 相对地就不那么显著了。

(4) 同号离子的影响。与胶粒所带电荷相同的离子称同号离子, 一般说来, 他们对胶体有一定的稳定作用, 可以降低反离子的聚沉能力。但有机高聚物离子(聚电解质)例外, 即使与胶粒带电相同, 也能被胶粒吸附, 离子化合物对溶胶稳定性的影响将在后面讨论。

(5) 相互聚沉现象。一般说来, 带相同电荷的两种溶胶混合后没有变化, 当然也有个别例外。若将两种带相反电荷的溶胶相互混合, 则发生聚沉, 这种现象叫做相互聚沉现象。

### 3. 离子化合物对溶胶的保护与絮凝作用

大量实验表明, 同一种高分子化合物对同一种胶体有两种相反的作用: 保护作用与絮凝作用。

(1) 保护作用。在溶胶中加入一定量的高分子化合物, 能显著提高溶胶对电解质的稳定性, 这种现象称为高分子保护作用,

简称护胶作用。

高分子护胶作用,很早以前就得到利用,我国古代制造墨汁掺进树胶,以保护炭粉不致聚结。但胶体保护作用的理论是六十年代之后,才逐渐发展起来的,称为空间稳定作用。虽然空间稳定作用现在还未发展成统一的定量理论,但其进展很快,已成为近年来胶体稳定性研究中的重要课题,近代钻井液是以高分子化合物作为主要稳定剂的胶体。因此,研究空间稳定作用,对于钻井液的发展是很重要的。

产生空间稳定作用的原因是高分子化合物吸附在溶胶粒子的表面上形成一层高分子保护膜,包围了胶体粒子,把亲液性基团伸向水中,并具有一定厚度,所以当胶体粒子相互接近时的吸引力就大为削弱,而且有了这一层粘稠的高分子膜,将会增加相互排斥力,因此,增加了胶体的稳定性。

高分子稳定剂的分子链中含有两种性能不同的基团:

- a. 吸附基团(或停靠基团),它可以吸附在胶体颗粒上;
- b. 水化基团(或稳定基团),它有强的水化作用,给胶体粒子造成水化膜。

最有效的高分子稳定剂,通常具有图5-21的结构。图中A为高分子链的吸附基团,B为水化基团。A与B的长度比例要适当,以达到吸附作用与稳定作用的最优搭配。一般说来,A的原子量大致等于B的原子量,n是附着在A骨架上的B链数目。

(2) 絮凝作用。若加入溶胶中高分子的数量,低于护胶作用所需要的数量时,这时不但对胶体没有保护作用,而且往往使溶胶对电解质的敏感性大大增加,聚沉值减少,这种作用称为敏化作用。后来的研究表明,

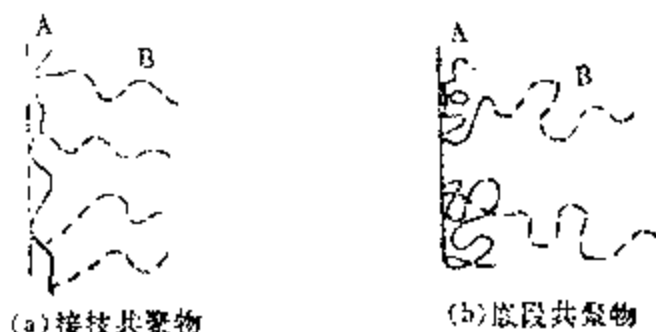


图 5-21 高分子稳定剂的结构

许多高分子能直接引起溶胶聚沉，这种作用称为高分子的絮凝作用。

高分子絮凝的机理已有研究，早期使用的高分子絮凝剂多是离子型电解质，认为絮凝是电性中和的结果，即高分子电解质与胶体所带的电荷相反，则发生相互聚沉作用。但后来发现，起絮凝作用的，并不限于电荷与胶体相反的高分子电解质，一些非离子型的高分子（例如聚氧乙烯、聚乙烯醇），甚至某些带同号电荷的离子型电解质（例如CMC、PHP），对胶体也起絮凝作用。因此，高分子的絮凝作用不能用电中和解释。

现在认为，当高分子浓度较低时，高分子链可以同时吸附在几个胶体粒子上，通过“搭桥”的方式将几个胶体粒子连在一起，高分子吸附到胶体粒子上以后，由于其本身的链段旋转和运动，相当于本身的“痉挛”作用，将胶体粒子聚集在一起而产生沉淀。

高分子絮凝作用与护胶作用的区别在于加入的高分子数量不同。浓度低时表现为絮凝作用，浓度高时表现为护胶作用，如图5-22所示。从絮凝作用转变为护胶作用的高分子最低浓度称为临界浓度。



图 5-22 高分子的絮凝与保护作用

(a) 絮凝作用；(b) 保护作用

## § 5-6 悬 浮 体

### 一、悬浮体与溶胶比较

固体颗粒分散在液体中，如果分散相颗粒大小为 $1\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ ，



它们已经大于溶胶范围，则呈浑浊状态，这个体系就称为悬浮体。钻井液中的粘土，一般只有10%的颗粒在溶胶范围，90%都是悬浮体，因此，水基钻井液基本上是稠的悬浮体。

悬浮体也是多相体系，其比表面虽比胶体小，但仍具有很大的表面能，所以在聚结上的不稳定性与胶体相似。由于其表面能仍相当大，在介质中也产生吸附现象。悬浮体中的粒子(如粘土)在溶液中也形成双电层，产生 $\zeta$ 电位，于是提高了它的聚结稳定性。其它胶体稳定因素，如水化膜斥力，高分子的保护作用等，在悬浮体中也存在，在讨论溶胶时已作了讨论，这里不再重述。

悬浮体的特点是：分散相粒子比溶胶大，因而其动力稳定性较差，颗粒直径小于 $5\mu\text{m}$ 的悬浮体有布朗运动，大于 $5\mu\text{m}$ 的悬浮颗粒就无布朗运动了，因而其扩散性也较差。

## 二、沉降分析

在生产实际中所遇到的分散体系，绝大多数为多级分散体系。例如，分散在水基钻井液中的粘土颗粒，便是多级分散体系，其中大多数粘土颗粒在悬浮体的范围(直径为 $1\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ )，少数粘土颗粒在溶胶范围(直径为 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ )。因此，水基钻井液一般是多级分散的悬浮体。粘土颗粒大小分布与钻井液的滤失性能、流变性能以及钻井速度有密切关系。钻井液采用各种处理剂进行处理，其主要目的就是调整粘土颗粒大小分布，使其分布比例适当，以满足钻井工程的要求。因此，分析测定钻井液中粘土颗粒分布有很重要的意义。根据粒子大小与沉降速度的关系，可以测定悬浮体粒子的大小，这种测定方法一般称为沉降分析法。

沉降分析只适用于分散度不高的体系(悬浮体，乳状液)，而对于高度分散体系的分散度分析(如溶胶)，必须在离心力场下进行。

沉降分析的基本原理：

如果固相粒子是均分散体系，通过测定粒子下沉的速度  $v$ ，

就能求出粒子半径 $r$ ，因为从(5-8)式得：

$$r = \left[ \frac{9}{2} \frac{\eta v}{(\rho_s - \rho_f)g} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= \left[ \frac{9}{2} \cdot \frac{\eta}{(\rho_s - \rho_f)} \cdot \frac{1}{g} \right]^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{h}{t} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5-24)$$

式(5-24)中 $h$ 是在 $t$ 时间内粒子下沉距离。

事实上，大多数分散体系是由大小不等的粒子组成的。以粘土为分散相的水基泥浆就是如此。对于多级分散体系，粒子大小分布的测定方法如下：

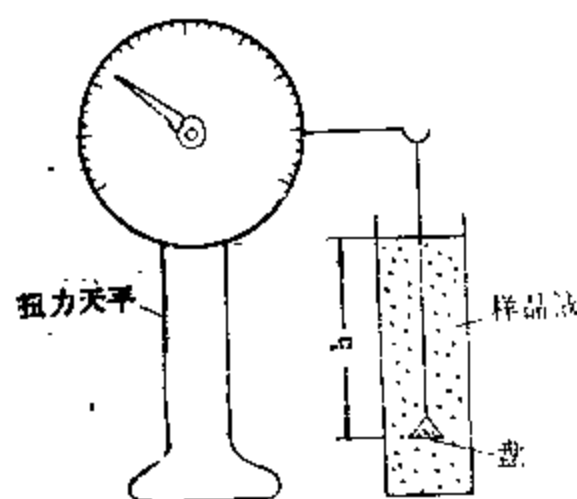


图 5-23 沉降分析仪示意图

沉降分析仪示意图见图 5-23。在悬浮体底部放一个金属盘，它通过金属丝与扭力天平相连。随时可称得其重量。盘而离液面的距离为 $h$ ，在 $t$ 时间内落入小盘的沉积物之重为 $m$ 。沉积物包括两部分，一部分是半径超过某一数值 $r_1$ 的粒子，在 $t$ 时间内可以完全沉降在盘上的重量为 $m_1$ ，半径 $r_1$ 可以将距离 $h$ 值代入式5-24算出。另一部分是半径小于 $r_1$ 的粒子，这些粒子只有一部分沉降在盘上，假设这部分粒子的沉降速度是常数。 $v = \frac{dm}{dt}$ ，在 $t$ 时间后这部分沉积物重为 $t \frac{dm}{dt}$ ，因此在 $t$ 时间内同部分沉降物的总重量为：

$$m = m_1 + t \frac{dm}{dt} \quad (5-25)$$

式5-25中 $m_1$ 为在 $t$ 时间内已经完全沉降在盘上的分散相中较粗的粒子，第二部分是部分沉降的粒子重。以 $t$ 对上式微分得：

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dm_1}{dt} + \frac{dm}{dt} + t \frac{d^2m}{dt^2}$$

即

$$\frac{dm_1}{dt} = -t \frac{d^2m}{dt^2} \quad (5-26)$$

为了得到粒子大小的分布曲线，可先求得  $\frac{dm_1}{dr}$ ，然后，将  $r$  与  $\frac{dm_1}{dr}$  作图即可。 $\frac{dm_1}{dr}$  可由下式变换求得：

$$\frac{dm_1}{dr} = \frac{\frac{dm_1}{dt}}{\frac{dr}{dt}} \quad (5-27)$$

由式5-24得：

$$t = \frac{h}{v} = \frac{9\eta}{2r^2(\rho_s - \rho_f)g} h$$

令  $\frac{9\eta h}{2(\rho_s - \rho_f)g} = K$ ， $K$  是体系的常数，

$$\text{故} \quad r^2 = \frac{K}{t} \quad (5-28)$$

式5-28对  $t$  微分得：

$$2r dr = -\frac{K}{t^2} dt$$

所以

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{K}{2r t^2} = -\frac{r}{2t}$$

将  $\frac{dr}{dt}$  和  $\frac{dm_1}{dt}$  代入式5-27得：

$$\frac{dm_1}{dr} = \frac{2t^2}{r} \frac{d^2m}{dt^2} \quad (5-29)$$

很据这一基本方程式，在实验过程中，随时记录小盘内沉积物重量 $m$ ，将 $m$ 和 $t$ 作图，得图5-24，若在 $t'$ 的一点作一切线，与纵坐标相交的截距 $A$ ，即等于 $m_1$ ，因为

$$m_1 = A = m - t \frac{dm}{dt} \quad (5-30)$$

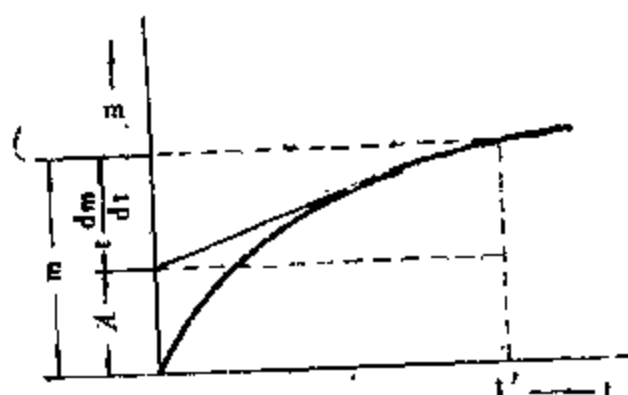


图 5-24 沉降曲线

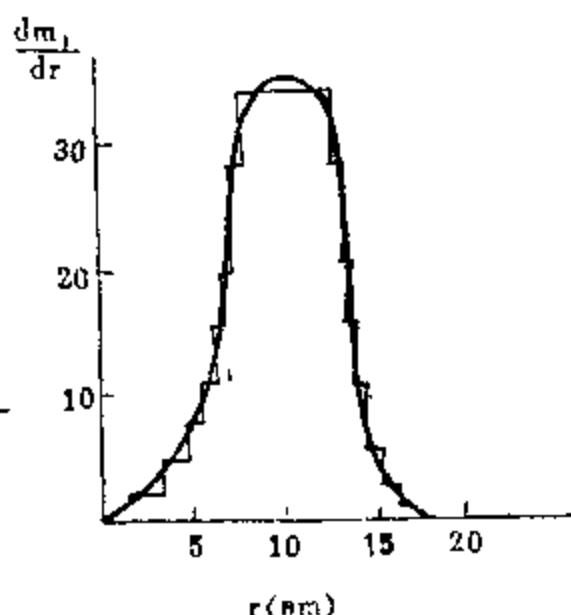


图 5-25 粒子大小分布曲线

因此，通过曲线上不同时间的各点，作出许多相应切线，就能得到各个时间的切线在纵坐标上的截距 $A$ ，那么每个时间间隔 $\Delta t$ ，也就有相应的 $\Delta A$ ，即

$$\frac{\Delta A}{\Delta t} \approx \frac{dA}{dt}$$

因为

$$\frac{dA}{dt} = \frac{dm_1}{dt}$$

将 $\frac{dm_1}{dt}$ 代入式5-26中，即得 $\frac{d^2 m}{dt^2}$ ，再将 $\frac{d^2 m}{dt^2}$ 代入式5-29得 $\frac{dm_1}{dr}$ 。

同时，以不同时间的 $t$ 代入式5-28，可以算出各时间相应的 $r$ ，于

是以 $\frac{dm_1}{dr}$ 为纵坐标，以 $r$ 为横坐标作图，得图5-25所表示的分布曲线。

全部实验过程要符合斯托克公式所提出的条件，应当保持恒温，防止对流等。

## § 5-7 凝 胶

### 一、什么是凝胶

我们知道，明胶溶液遇冷后变成冻胶；水基钻井液原来流动性很好，但加入电解质或放置后逐渐变稠，以致失去流动性；豆浆是流体，加卤水(电解质)后变成可以任意切割的豆腐；水玻璃是硅酸盐水溶液，加适量的酸后即胶凝成硅胶。上述各种例子，虽然体系不同，但却有共同之处：外界条件(如温度、外力、电解质或化学反应)的变化使体系由溶液或溶胶转变为一种特殊的半固体状态，即凝胶。凝胶指的是溶胶(或悬浮体)或高聚物分子相互联结，搭起架子所形成的空间网状结构，在这个网状结构的孔隙中填满了液体(分散介质)。由此可见，凝胶是胶体的一种存在形式。

从上述凝胶的定义可以看出，凝胶与溶胶(或溶液、悬浮体)有很大不同。溶胶(或悬浮体)和溶液中的质点或高分子是独立的运动单位，可以自由行动，具有良好的流动性。凝胶则不同，分散粒子相互连接，在整个体系内形成结构，液体包括在其中。随着凝胶的形成，体系不仅失去流动性，而且显示出固体的力学性质，如具有一定的弹性、强度、屈服值等。但凝胶和真正的固体又不完全一样，它由固液两相组成，属于胶体分散体系，其结构强度往往有限，易于遭受破坏，使体系恢复流动性。例如钻井液，静止时变为凝胶，当受到高速剪切时，空间网状结构遭到破坏，流动性恢复。由此可见，凝胶是分散体系的一种特殊形式，

其性质介于固体和液体之间。

## 二、凝胶的结构

如上所述，凝胶内部呈现三维网状结构。凝胶一般有以下四种类型：

a. 球形粒子相互联结，或多或少地成线性排列，如 $\text{TiO}_2$ 凝胶；

b. 板(片)状或针(棒)状粒子搭成网状架子，如粘土或海泡石类粘土矿物配成的水基泥浆；

c. 线性高分子构成的凝胶，骨架中部分长链有序地排列成微晶区，例如明胶凝胶等；

d. 线性大分子间通过化学桥键而形成网状结构，如硫化橡胶。

上述四种凝胶结构示意图如图5-26所示。

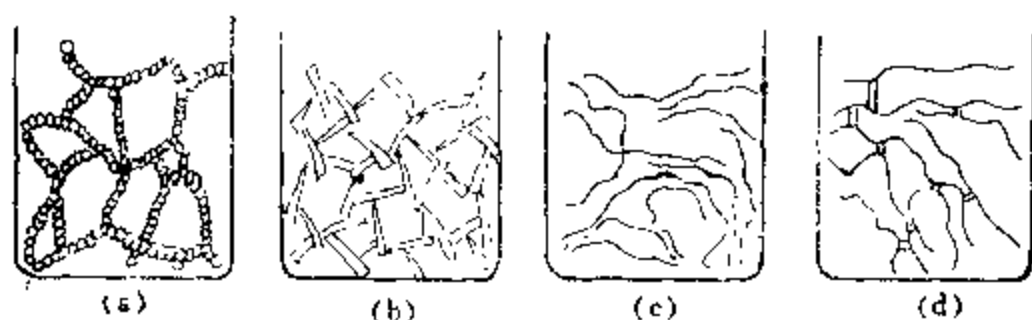


图 5-26 凝胶结构示意图

凝胶分散相粒子的形状对形成凝胶所需最低浓度值有明显的影响。粒子愈不对称，所需浓度愈低，如粘土有片状结构，因而，易形成凝胶结构。凝胶分散相粒子的性质对凝胶的结构与性质也有影响。柔性大分子形成弹性凝胶，刚性粒子形成刚性凝胶。

凝胶分散相粒子间连结本性对凝胶性质的影响最为显著，这些情况可分为以下三种：

(a)凝胶分散相粒子间靠范德华引力形成的凝胶，结构稳定性差，在外力作用下结构容易破坏，静置后结构又可以恢复，凝胶表现出触变性。粘土钻井液属于此种情况。

(b) 大分子分散相粒子间靠氢键相互连接，形成结构。如蛋白质、聚丙烯酰胺类高分子形成的凝胶即属于这一种情况。这类凝液结构较稳定。

(c) 分散相分子靠化学键联结，形成网状结构，如硅胶。这类凝胶，结构非常稳定，不易破坏。

### 三、粘土悬浮体凝胶的形成

一般水基钻井液，粘土的浓度都相当高，而且粘土颗粒为片状晶体，其层面和端面的性质不同，层面永远带负电，水化膜较厚，而端面可能带正电，水化膜较薄。钻井液中的粘土颗粒有三种联结方式：面-面，端-面和端-端联结(如图5-27所示)。

在钻井液中加入少量电解质时，粘土悬浮体的 $\zeta$ 电位下降，颗粒间静电斥力、水化膜斥力下降，从而引起端-面，端-端联结。在泥浆性能上，开始表现为表观粘度上升，达到一定程度后，便会形成连续的空间网状结构，即凝胶。这时，钻井液的表观粘度、切力剧增。钻井液稀释剂的主要作用是，稀释剂分子吸附在

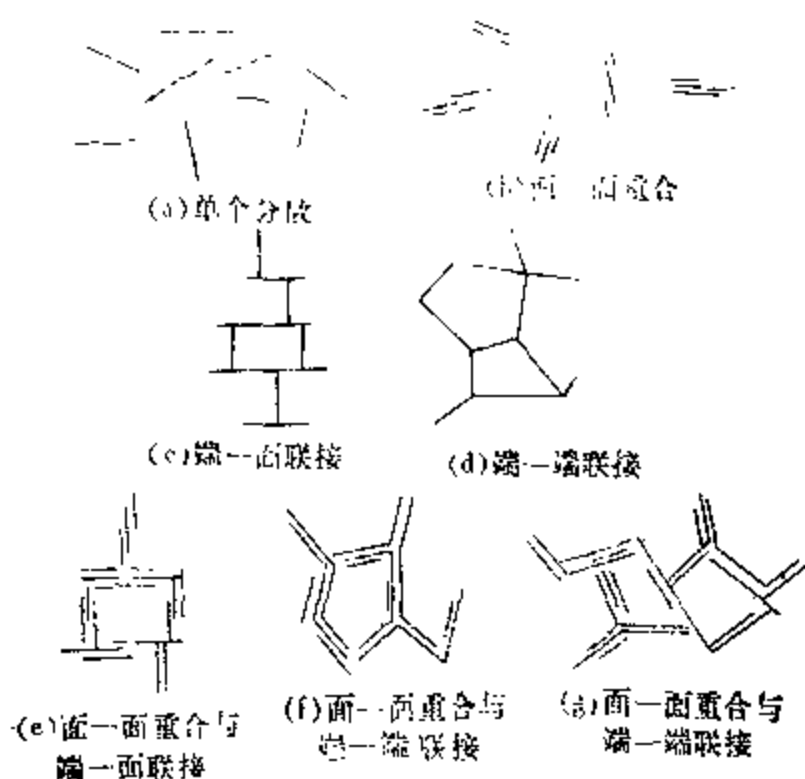


图 5-27 钻井液中粘土联接方式示意图

粘土边缘上，拆散网状结构，从而降低钻井液的切力（凝胶强度）。

### 思 考 题

1. 将制备好的溶胶纯化时，为什么要用半透膜而不能用普通滤纸？
2. 溶胶与悬浮体在运动性质上有何区别？为什么？
3. 溶胶和真溶液一样，也有渗透与扩散现象，但为什么渗透压常常测不出来，甚至有人错误地认为溶胶无渗透、扩散现象？
4. 为什么溶胶总带有电荷？粘土胶体的电荷来源与一般胶体有何异同？
5. 试写出钙蒙脱石的胶团结构式，并与AgI正溶胶相比较。它们之间有何区别？
6. 粘土胶体的双电层结构与一般溶胶有何区别？与钻井液性能有什么关系？
7. 为什么一般重力场下的沉降分析只能用来测定悬浮体的颗粒分布，而不能测定溶胶的颗粒分布？
8. Zate电位的大小与粘土胶体的稳定性有什么关系？粘土胶体的Zate电位受哪些因素的影响？
9. 什么是舒采-哈迪规则？它与胶体稳定性的关系是什么？
10. DLVO理论的基本出发点是什么？
11. 为什么同一种高分子化合物对某种溶胶有时起絮凝作用？有时起保护作用？
12. 影响粘土凝胶结构强度的主要因素是什么？
13. 试画出粘土悬浮体中粘土颗粒七种连结方式的示意图。



## 第六章 表面活性剂

表面活性剂在钻井液中的应用越来越广泛。如油包水乳化钻井液、水包油乳化钻井液与泡沫钻井液等，目前国内外都广为应用。实践证明，采用表面活性剂，对于提高钻井液对钻具的润滑性、提高钻井液的抗温性能以及在保护油层等方面，都有良好效果。有些表面活性剂还有降失水、稀释等作用。因此，本章将讨论表面活性剂的结构特点、分类、表面活性剂在表面(或界面)上的性质及在钻井液中的应用。

### § 6-1 表面活性剂概述

#### 一、什么是表面活性剂

在长期的生产与生活实践中，人们发现，某些物质甚至在其浓度很低时，就能显著改变溶剂的表面化学性质，如降低溶剂的表面张力(或界面张力)。人们在日常生活中，很早以前就使用的肥皂(主要是脂肪酸的钠盐)就属这类物质。而一般的无机钠盐，如 $\text{NaCl}$ 以及其它无机盐类，不能使溶剂的表面张力降低。

根据大量的实验结果，将各种物质水溶液的表面张力与浓度的关系归纳为三种类型，如图6-1所示。

从图6-1中可以看出，第一类物质(曲线1)，其水溶液的表面张力随液度增加而稍有上升，如 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{KNO}_3$ 等；第二类物质(曲线2)，其

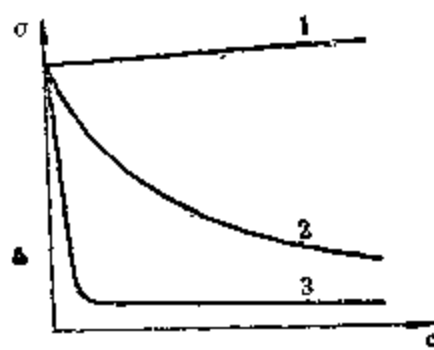


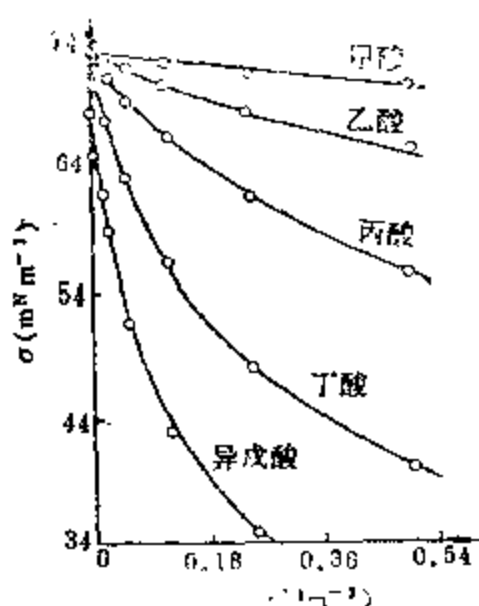
图 6-1 各种物质水溶液表面张力与其浓度的关系

水溶液的表面张力随浓度增加而逐渐降低，如乙醇、丁醇、醋酸等；第三类物质(曲线3)水溶液的表面张力，在低浓度的范围内，随浓度增加而急剧下降，而当浓度增大到一定程度以后，随浓度增加表面张力基本上不再下降，如肥皂、洗衣粉、油酸钠等。

我们将某物质能使溶剂的表面张力降低的性质称为表面活性，具有这种性质的物质称为表面活性物质。如图6-1中，第二、第三类物质具有表面活性，而第一类物质则无表面活性。因此我们把第二、三两类物质称为表面活性物质，第一类称为非表面活性物质。但第二、第三类物质又有不同特点。第三类物质在加入量很小时就能大大降低溶剂的(一般为水)表面张力(或液/液界面张力)，改变体系界面状态，从而产生润湿或润湿反转、乳化或破乳、起泡或消泡等作用。这类物质称为表面活性剂。故而，表面活性剂的定义是：在溶剂中加入很小量(约千分之几到万分之几)的表面活性物质即可以显著降低溶剂的表面张力，该表面活性物质特称表面活性剂。

### 五、特劳贝(Traube)规则

图6-2是脂肪酸水溶液的表面张力 $\sigma(\text{mNm}^{-1})$ 与脂肪酸浓度 $C(\text{mol dm}^{-3})$ 的关系。甲酸、乙酸、丙酸、丁酸和异戊酸在20℃



时的表面张力 $\sigma$ 分别为37.6、27.4、26.7、26.8和25.3 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，虽然各种纯脂肪酸的表面张力很相近，但溶于水后降低表面张力的能力却显然不同，其降低表面张力的能力约与酸的碳氢链长度成正比。

特劳贝(Traube)发现，在稀水溶液中可用 $(\sigma - \sigma_0)/C$ 来衡

量溶质的表面活性。其中 $\sigma_0$ 和 $\sigma$ 分别代表纯水和某物质水溶液的表面张力。例如图6-2中的 $\sigma$ - $C$ 关系,当 $C$ 很小时略成直线,其斜率是 $(\sigma - \sigma_0)/C$ ,由此可求得乙酸、丙酸、丁酸和异戊酸的 $(\sigma - \sigma_0)/C$ 分别为250、730、2150和6000,即表面活性剂分子结构每增加一个 $-\text{CH}_2-$ 时, $(\sigma - \sigma_0)/C$ 的负值约增为原来的三倍。此即著名的特劳贝规则,直链同系物的表面活性都大致符合这个规则,但同系物的第一个成员,如甲醛、甲酸等,由于性质较特殊,往往偏离此规则甚多,不列为特劳贝规则概括对象。

## § 6-2 表面活性剂分子的结构特点与分类

### 一、表面活性剂分子结构的特点

表面活性剂分子都是由两部分组成,一部分是非极性的亲油基团,而另一部分是极性的亲水基团。而且这两部分分别处于分子两端,形成不对称结构。例如钻井液中常用的表面活性剂十二烷基磺酸钠 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}(\text{AS})$ ,烃链为非极性的亲油基,磺酸基为极性的亲水基。因此,表面活性剂分子是一种具有又亲油又亲水的两亲分子,可用—表示。

### 二、表面活性剂的分类

因为表面活性剂亲油基团的差别主要表现在碳氢链的结构变化上,差别较小,而亲水部分的原子团则种类繁多,各式各样。所以,表面活性剂的性质之差异,除与碳氢链(以及其它亲油基)的长短、形状有关外,主要与亲水基团的差异有关;亲水基团的结构变化远较亲油基团结构变化为大,因而,表面活性剂的分类,一般以亲水基团的结构为依据。根据表面活性剂在溶剂中电离情况,将表面活性剂分为阴离子型、阳离子型、非离子型、两性表面活性剂等四类。

#### 1. 阴离子表面活性剂

这类表面活性剂的特点是在水中可以电离,电离后起活性作

用的是阴离子德分。阴离子表面活性剂又可分为：

1) 羧酸盐类 如肥皂(硬脂酸钠),是最古老的表面活性剂,现在仍大量地应用于日常生活中。如硬脂酸镁作为油包水乳化钻井液的乳化剂,硬脂酸铝作为消泡剂。

2) 磺酸盐 这类表面活性剂在钻井液中使用很广泛,常用的有两种:

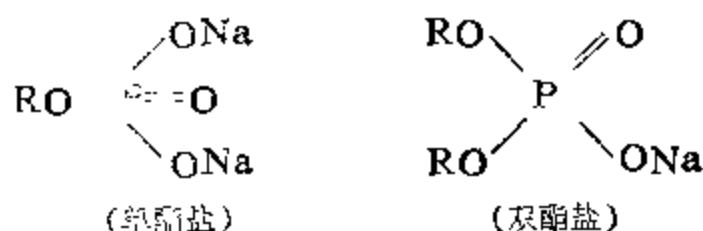
a. 烷基苯磺酸盐 如 $C_{12}H_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ (ABS)。此种表面活性剂,在一定程度上避免了硬脂酸钠的缺点,在硬水中不致生成钙、镁盐沉淀,能耐酸、碱,在钻井液中可用作泡沫剂、乳化剂等。另外,它也是洗衣粉的主要成分;

b. 石油磺酸盐 这是一个混合物。它的主要成分是烷基苯磺酸盐或烷基萘磺酸盐,其余则为脂肪烃及环烃的磺化物及氧化物。实际应用的石油磺酸盐,大部分是油溶性的。石油磺酸钠的平均分子量大约在400与580之间。

石油磺酸盐常应用于钻井液,作为W/O型乳状液的乳化剂。近年来,大量的石油磺酸盐应用于提高石油采收率,如三次采油。

3) 硫酸酯盐 十二烷基硫酸钠( $C_{12}H_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ )即为此类表面活性剂的典型代表,它有良好的乳化、起泡性能。

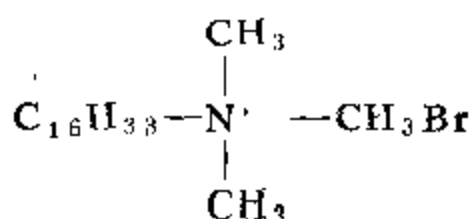
4) 磷酸酯盐 此类表面活性剂与硫酸酯盐相似,但有单酯盐和双酯盐之分,例如:



也有聚氧乙烯化的高级醇的磷酸酯以及聚磷酸酯等。此类表面活性剂应用较少,常用作乳化剂、抗腐蚀剂等。

## 2. 阳离子表面活性剂

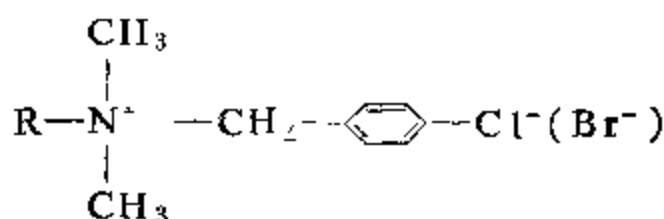
这类表面活性剂也可以在水中电离，电离后起活性作用的是阳离子。常用的阳离子表面活性剂为季铵盐，即  $\text{NH}_4^+$  的四个氢原子都被有机基团所取代，成为  $\text{R}_1\text{R}_2\text{N}^+\text{R}_3\text{R}_4$ 。四个R基中，一般只有1~2个R基是长碳氢链，其余的R基的碳原子数大多为1~2个，如十六烷基三甲基溴化铵：



以吡啶( $\text{NC}_5\text{H}_5$ )作为阳离子基础的烷基吡啶盐也是一类重要的表面活性剂，如十二烷基吡啶盐酸盐：



季铵盐与胺盐不同，不受介质pH变化的影响，不论在酸性、中性或碱性介质中，季铵离子皆无变化。季铵盐这种阳离子表面活性剂，除具有表面活性外，还有一个与阴离子及非离子表面活性剂不同的特点，即其水溶液有很强的杀菌能力，因此常用作消毒、灭菌剂。典型的灭菌剂是



R一般是十二烷基或是自椰子油提取的混合烷基( $\text{C}_8\sim\text{C}_{16}$ ，以 $\text{C}_{12}$ 为主)。

除上述的杀菌性外，阳离子表面活性剂的另一特点是容易吸附于一般固体表面。主要原因是在水介质中的固体表面(即固-液界面)一般是负电性的，如粘土。正电性表面活性离子容易强烈地吸附于固体表面。这一现象又赋予固体表面某些特性，如憎水性等。于是阳离子表面活性剂具有某些特殊用途，如油包水钻井液中用于制备亲油膨润土，另外，可用来保护油气层。

阳离子表面活性剂的缺点是价格较高，洗涤性能较差。

### 3. 非离子表面活性剂

非离子表面活性剂虽是较晚应用于生产中的一类表面活性剂，但自三十年代以来，发展非常迅速，应用也非常广泛。它的很多性能超过离子型表面活性剂，它也是钻井液中应用最多的一类表面活性剂。

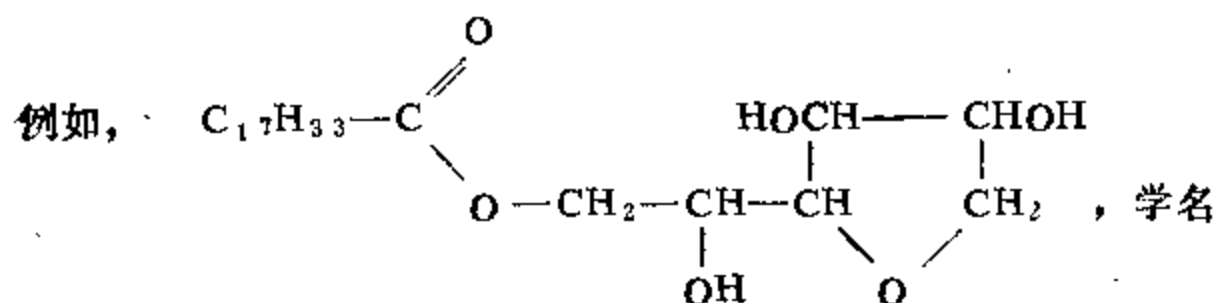
非离子型表面活性剂的特点是，在水溶液中不电离，其亲水基主要是由具有一定数量的含氧基团(一般为醚基和羟基)构成。正是这一特点，决定了非离子表面活性剂在某些方面比离子型表面活性剂优越。因为在溶液中是非离子状态，所以，稳定性好，不易受无机盐类、酸及碱等强电解质的影响；与其它类型表面活性剂的相容性好，能很好地与其它表面活性剂混合使用；在水及有机溶剂中皆有较好的溶解性能。

目前应用的非离子型表面活性剂的亲水基，主要是由聚乙二醇基即由聚氧乙烯基 $(-C_2H_4O)_n$ 构成，也有以多醇(如甘油、季戊四醇、山梨醇等)为基础的结构。钻井液中常用的非离子表面活性剂可归纳如下：

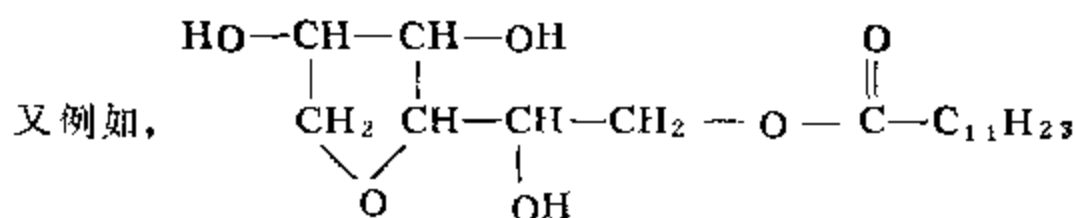
1) 平平加型 通式为  $R-O-(CH_2CH_2O)_nH$ , R一般在8~18个碳之间。例如,  $C_{12}H_{25}-O-(CH_2CH_2O)_{10}H$ , 学名为聚氧乙烯(10)-十二烷基醇醚, 商品名为平平加-10。

2) OP型 通式为  $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , R 一般是 8~12 个碳。例如,  $\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{30}\text{H}$ , 学名为聚氧乙烯(30)辛基苯酚醚, 商品名为 OP-30。

3) 司盘型 它是山梨醇酐和脂肪酸形成的酯，因酯化的脂肪酸种类不同而有不同的司盘型号。

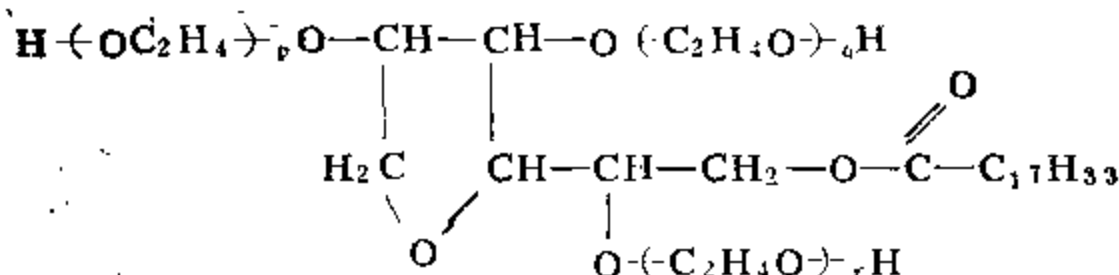


为失水山梨醇单油酸酯，商品名为司盘-80。



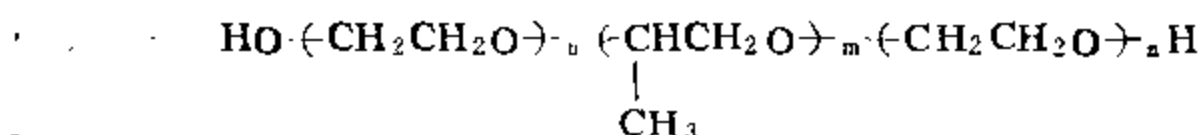
学名为月桂酸酯，商品名为司盘-20。这类表面活性剂都是油溶性的，不溶于水。

4) 吐温型 如上所述，司盘型表面活性剂不溶于水。欲使这类表面活性剂增强水溶性，可通过化学方法在未酯化的羟基上接上聚氧乙烯，从而成为相应的吐温型表面活性剂。例如吐温-80就是由司盘-80转化来的，其分子结构如下式：

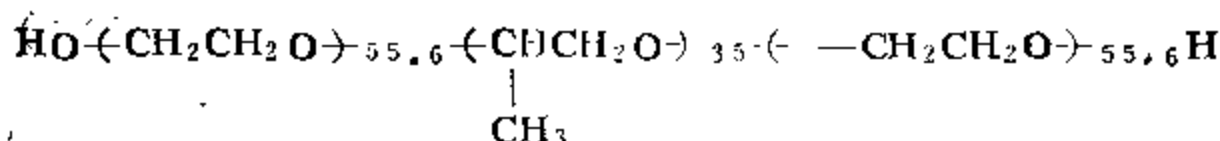


式中，p、q、r为聚氧乙烯的链节数， $p+q+r=20$ 。

5) 聚氧乙烯-聚氧丙烯醚型 它是一种高分子表面活性剂，它的亲油基是聚氧丙烯，亲水基是聚氧乙烯。通式为：



工业上习惯于用四个数码表示这一类表面活性剂。例如“2071”，其分子式为：



“2071”含意是：分子式中聚氧丙烯链的原子量约为2000，而聚氧乙烯链原子量部分占整个分子量的71%(重)。

#### 4. 两性表面活性剂

此类表面活性剂分子结构与蛋白质中的氨基酸相似，在分子中同时存在酸性基和碱性基，易形成“内盐”。两性表面活性剂中的碱性基主要是胺基和季铵基，酸性基主要是羧基和磺酸基（也有磷酸基等）。例如 $\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ 。这类表面活性剂目前不常用于钻井液。

### § 6-3 表面活性剂在溶液界面上的吸附 ——吉布斯(Gibbs)吸附

#### 一、吉布斯等温吸附公式

如前所述，表面活性剂的一个重要特征是，只要在水中加入少量表面活性剂，水的表面张力就会显著地降低。这和表面活性剂分子结构的特点是分不开的。前面已经提到过，表面活性剂分子总是由亲水的极性部分和亲油的非极性部分组成。当它溶于水后，根据极性相似相溶规则，表面活性剂分子的极性部分倾向于留在水中，而非极性部分倾向于翘出水面；在水与有机溶剂两相体系内，非极性部分朝向非极性的有机溶剂中。因每个表面活性剂分子都有这种倾向，必然造成多数表面活性剂分子倾向于分布在表面（或界面）上，并整齐地取向排列，形成一吸附层，致使加有表面活性剂的水溶液表面（或界面）张力下降。

关于表面张力随表面活性剂在表面层浓度的变化规律，可以用吉布斯吸附公式描述。在恒温、恒压下表面活性剂在气-液界面上的吸附情况，可用式6-1表示：

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\sigma}{da_2} \quad (6-1)$$

式中  $\Gamma_2$ ——溶质的吸附量；

$a_2$ ——溶液中溶质的活度；

$\sigma$ ——溶液的表面张力；



$T$ ——温度；

$R$ ——气体常数。

式6-1叫做Gibbs等温吸附公式。

对于稀溶液来说，活度系数接近于1，故

$$\Gamma_2 = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad (6-2)$$

或 
$$\Gamma_2 = - \frac{1}{RT} \frac{\sigma d \ln C}{d \ln C} \quad (6-3)$$

$\Gamma_2$ 的量纲为 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{K}$ ，即 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 。式6-2的物理意义是：若某一物质加到溶液中去，表面张力下降 $\left(\frac{d\sigma}{dC} < 0\right)$ ，那么此物质在表面层中的浓度大于溶液中的浓度，即 $\Gamma_2 > 0$ 。加入物质的极性比溶剂的极性小即属于这种情况。

把某一极性比溶剂极性强的物质加到溶液中去时，表面张力增加 $\left(\frac{d\sigma}{dC} > 0\right)$ ，即 $\Gamma_2 < 0$ 。也就是说极性强的物质在表面层里的浓度比它在溶液内的浓度小。

特别需要注意的是，表示吸附量有种种不同的方式，在求出 $\Gamma_2$ 的推导中曾令 $\Gamma_1 = 0$ ，即假定溶剂的吸附量等于零，因此，吉布斯公式中的 $\Gamma_2$ （溶质吸附量）有着严格的定义，即相应于溶液内部相同量的溶剂时，表面层中单位面积上溶质的量比溶液内部多出的量，这样的过剩量就是吉布斯吸附量。但对表面活性剂来说，溶液浓度相当低时，表面过剩量和溶液内部浓度相比较起来，要大得多，所以，此时吸附量可近似地看作是表面浓度。以后“ $\Gamma_2$ ”即用“ $\Gamma$ ”代替。

## 二、吉布斯等温吸附公式的应用

吉布斯等温吸附公式应用范围很广，在推导时并未具体规定是哪种界面，因此，对液-气、液-固、液-液、气-面等各种界面都适用。但应指出，因为现在没有测定固体 $\sigma$ 的可靠方法，故不

能直接引用式6-2来求算 $\Gamma$ 。另外需要注意的是，公式中与 $\frac{d\sigma}{dC}$ 指的是同一界面，其次，推导时对吸附层厚度也未作规定，故对单分子层吸附或多分子层吸附都能适用。

以 $\sigma$ 对 $\lg C$ 作图，由曲线求得一系列的 $(d\sigma/d\lg C)$ 代入式6-3，即可求出一系列相应的 $\Gamma$ ，其单位常用 $\text{mol/m}^2$ 表示。图6-3即为典型的表面张力-浓度对数关系曲线。

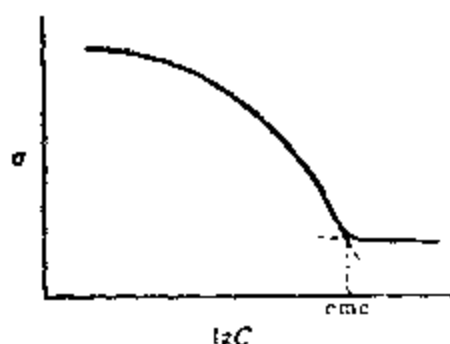


图 6-3 表面活性剂水溶液的 $\sigma$ - $\lg C$ 曲线

图中标明的 $c.m.c$ 是溶液表面张力随 $\lg C$ 变化的转折点的浓度，称为临界胶团浓度(critical micelle concentration)。此时，许多表面活性剂的单个分子或离子开始缔合成胶团，增加溶液浓度也不能使单个分子或离子的浓度有显著增加，而是形成更多的胶团。因此，溶液的表面张

力在 $c.m.c$ 以上，不再显著地下降。

### 三、吸附量与浓度的关系

前面曾指出，当浓度较小时， $\sigma$ - $C$ 成直线关系：

$$\sigma_0 - \sigma = BC \quad (6-4)$$

其中 $B$ 是比例常数。若是水溶液，则 $\sigma_0$ 就是纯水的表面张力。将式6-4代入吉布斯公式6-2，即得：

$$\Gamma = \frac{BC}{RT} \quad (6-5)$$

由此可知，在极稀溶液中 $\Gamma$ - $C$ 成直线关系。这是极稀溶液表面吸附的普遍结果。

当浓度增大时， $\sigma$ - $C$ 关系需用西斯格路斯基Szyszkowski经验公式6-6来表示：

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma} = b \ln \left( \frac{C}{a} + 1 \right) \quad (6-6)$$

式中 $a$ 和 $b$ 是经验常数。对于同系物， $b$ 约略相同，但 $a$ 随化合物面变。将式6-6对 $C$ 微分，然后代入Gibbs公式6-2，即得：

$$\Gamma = \frac{b\sigma_0}{RT} \left( \frac{C}{a+C} \right) = \frac{\Gamma_m C}{a+C} \quad (6-7)$$

其中 $\Gamma_m = \frac{b\sigma_0}{RT}$ 在恒温时是一常数。当 $C$ 很小时， $C \ll a$ ，上式成为

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m}{a} C = KC \quad (6-8)$$

若浓度很大， $C \gg a$ ，式6-7可化为 $\Gamma = \Gamma_m$ ，即吸附量是常数，而与浓度无关，通常将 $\Gamma_m$ 叫做饱和吸附量或极限吸附量。但应指出，这时并不意味着表面层中完全没有溶剂分子。图6-4是式6-7的全貌，许多极性有机物在水面上的吸附与此式相符。顺便提一下，式6-7的形式与朗格缪尔单分子层吸附公式是一样的。

#### 四、两个参数——分子横截

##### 面积和饱和吸附层厚度的计算

对直链脂肪酸( $\text{RCOOH}$ )、醇( $\text{ROH}$ )、胺( $\text{RNH}_2$ )来说，无论碳氢链长短如何(自 $\text{C}_2\text{H}_5$ -直到 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ -)，从 $\sigma$ - $\lg C$ 曲线计算出的 $\Gamma$ 值总是相同的。 $\Gamma$ 的单位( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ )，在饱和吸附时每个吸附分子所占的面积是：

$$S = \frac{1}{\Gamma \cdot N_0} \quad (6-9)$$

式中  $N_0$ ——阿佛加德罗常数

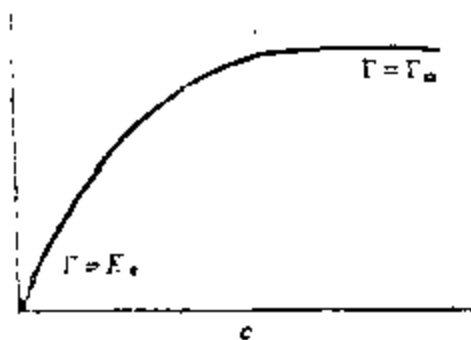


图 6-4 一般极性有机物在水面上的吸附等温线形状

求出的各个醇的  $S_{\infty} = 2.74 \times 10^{-19} \sim 2.89 \times 10^{-19} \text{m}^2$ ,  $\text{RCOOH}$  的  $S_{\infty} = 3.02 \times 10^{-19} \sim 3.10 \times 10^{-19} \text{m}^2$ ,  $\text{RNH}_2$  的  $S_{\infty}$  为  $2.7 \times 10^{-19} \text{m}^2$ 。这个结论证明: 饱和吸附时表面上的吸附分子是定向排列的, 否则无法解释, 为什么不管链长如何, 面每个分子所占的表面积都相同的这一实验结果。

从  $\Gamma_{\infty}$  值可以算出两个重要参数, 一是分子横截面积, 已如上所述。二是饱和吸附层的厚度  $\delta$ :

$$\Gamma_{\infty} M = D \delta \quad \delta = \Gamma_{\infty} M / D \quad (6-10)$$

式中  $M$  是吸附物的分子量,  $D$  是其密度。

## § 6-4 表面活性剂的HLB值与初步选择

表面活性剂的品种繁多, 在物化性质方面也有差异, 有的表面活性剂润湿作用好, 而有的表面活性剂起泡作用好。在生产中, 因场合、目的不同, 钻井液对表面活性剂的选用要求也不尽相同, 有的情况下要求选用乳化性能强的表面活性剂, 有的情况下要求选用消泡作用好的表面活性剂。因此, 如何评价表面活性剂以及如何针对实际需要而简捷地选择合适的表面活性剂品种与配方, 是一迫切而现实的问题。

在评价表面活性剂方面, 目前尚无完善的理论依据。格莱芬 (Griffin) 提出的 “亲水亲油平衡值 (Hydrophilic Lipophilic Balance)” —— HLB 值, 是一可行而方便的工具。

根据大量试验, 找到了表面活性剂的 HLB 值与其某些物化性质 (在水中的溶解性、乳化性……) 的关系。根据这一关系, 可以简捷地选择合适的表面活性剂品种与配方。

### 一、表面活性剂HLB值确定法

确定表面活性剂 HLB 值的依据是, 表面活性剂分子结构中各官能团的亲水性及亲油性, 相对来说是有差别的。从这一事实出发, 人为地用亲水基数 “H” 表示官能团的亲水性, 用亲油基数

“L”表示官能团的亲油性。亲水性强的官能团,其亲水基数大,反之,其亲水基数小。各官能团的亲水基数值是相对值。同理,亲油性官能团的亲油基数值也人为地规定以相对值。然后,根据表面活性剂各官能团的亲水基数“H”与亲油基数“L”利用经验式计算表面活性剂的HLB值。

各官能团的亲水基数“H”值与亲油基数“L”值见表6-1。

表6-1 官能团的亲水基数“H”与亲油基数“L”

官能团	亲水基数H值	官能团	亲油基数L值
-OSO <sub>3</sub> Na	38.7	-CH-	0.475
-COOK	21.1	-CH <sub>2</sub> -	0.475
-COONa	19.1	-CH <sub>3</sub>	0.475
-SO <sub>3</sub> Na	11.0	=CH-	0.475
-COOR	2.4		
-COOH	2.1		
-OH	1.9		

表面活性剂HLB值的计算方法有基数法与重量法两种:

### 1. 基数法

基数法计算表面活性剂HLB值的经验式是:

$$HLB = \sum H_i - \sum L_i + 7 \quad (6-11)$$

式中  $H_i$ ——各亲水官能团的亲水基数

$L_i$ ——各亲油官能团的亲油基数

该法适用于离子型表面活性剂,对非离子型表面活性剂的计算结果偏低。

为了便于比较,在拟定经验式6-11时,人为地规定油酸的HLB值为1,油酸钠的HLB值为18。

例6-1 计算十二烷基硫酸钠的HLB值。

解 根据式(6-11)和表6-1中数据得

$$HLB = 38.7 - (12 \times 0.475) + 7 = 40$$

例6-2 试利用经验式(6-11)验算油酸钠的HLB值

解 油酸钠的分子式为 $C_{17}H_{33}COONa$ ,

结构式为  $\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2 \cdots \text{CH}_2\text{COONa}$   
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{18\text{个C}}$

$$\begin{aligned} \text{HLB} &= \Sigma H_i - \Sigma L_i + 7 \\ &= 19.1 - (0.475 + 0.475 + 0.475 \times 15) + 7 \\ &= 18 \end{aligned}$$

## 2. 重量法

本法计算表面活性剂HLB值的经验式是:

$$\text{HLB} = \frac{\text{亲水官能团重量}}{\text{亲水官能团重量} + \text{亲油官能团重量}} \times 20 \quad (6-12)$$

本法适用于非离子型表面活性剂。

由式6-12不难看出, 不含亲油官能团的表面活性剂的HLB值为20, 不含亲水官能团的表面活性剂的HLB值为零, 所以, 非离子型表面活性剂的HLB值一般在0~20范围内。

例6-3 试计算OP-10〔聚氧乙烯(10)壬基苯酚醚〕的HLB值

解 OP-10分子式为 $C_9H_{19}-\langle \bigcirc \rangle-O-(CH_2CH_2O)_{10}H$

亲水官能团重量 =  $O-(CH_2CH_2O)_{10}H$ 的原子量 = 457

亲油官能团重量 =  $C_9H_{19}-\langle \bigcirc \rangle$ 的原子量 = 203

故 
$$\text{HLB} = \frac{457}{457 + 203} \times 20 = 13.9$$

常用表面活性剂的HLB值见表6-2。

## 二、复合型表面活性剂HLB<sub>m</sub>值的求定

在生产中, 有时不用单一组分表面活性剂, 而是采用几种表面活性剂的混合物, 即复合型表面活性剂。

表面活性剂的HLB值具有加权性。复合型表面活性剂的HLB<sub>m</sub>用式6-13求定:

$$\text{HLB}_m = \Sigma \text{HLB}_i \cdot W_i \quad (6-13)$$

表6-2 常用表面活性剂的HLB值

表 面 活 性 剂		HLB值
化 学 名 称	商品名称	
油酸		1
失水山梨醇三油酸酯	SPan85	1.8
失水山梨醇硬脂酸酯	SPan65	2.1
失水山梨醇单油酸酯	SPan80	4.3
失水山梨醇单硬脂酸酯	SPan60	4.7
失水山梨醇单棕榈酸酯	SPan40	6.7
失水山梨醇单月桂酸酯	SPan20	8.6
聚氧乙烯十二醇醚-4	MOA4	9.5
十四烷基苯磺酸钠	ABS	11.7
聚氧乙烯壬基苯酚醚-9	OP-9	13.0
聚氧乙烯辛基苯酚醚-10	TritonX-10 (TX-10)	13.5
聚氧乙烯失水梨醇单硬脂酸酯	Tween80	14.9
聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	Tween80	15.0
十二烷基三甲基氯化铵	DTC	15.0
聚氧乙烯失水山梨醇棕榈酸单酯	Tween40	15.6
聚氧乙烯硬脂酸酯-30	SE30	16.0
聚氧乙烯失水山梨醇月桂酸单酯	Tween20	16.7
聚氧乙烯辛基苯酚醚-30	TX-30	17.0
油酸钠	钠皂	18.0
十二烷基硫酸钠	AS	40

$HLB_i$ — $i$ 组分的HLB值

$W_i$ — $i$ 组分的重量百分数

例6-4 某复合型表面活性剂含油酸钠40%(重),十四烷基苯磺酸钠40%(重),Span-65 20%(重),求该复合型表面活性剂的 $HLB_m$ 。

解  $HLB_m = \sum HLB_i \cdot W_i$

$$= 18 \times 40\% + 11.7 \times 40\% + 2.1 \times 20\%$$

$$= 12.3$$

### 三、表面活性剂HLB值与其物化性质间的关系及表面活性剂的初步选择

试验证明，表面活性剂的HLB值与其物化性质有一定的关系。

1. 表面活性剂HLB值与其在水中的溶解性质间关系：表面活性剂的HLB值愈小，表明其亲水性差，因而在水中的溶解性差。反之，在水中的溶解性好。表6-3是表面活性剂在水中的溶解性质与其HLB值间的关系。

表6-3 表面活性剂在水中的溶解性质与其HLB值间的关系

加入水后的溶解性质	HLB范围
不溶解	1~4
溶解性不好	3~6
激烈振荡后成乳色分散体	6~8
稳定乳色分散体	8~10
半透明到透明分散体	10~13
透明溶液	13以上

2. 表面活性剂的HLB值与其消泡、乳化等物化性质间的关系：表面活性剂因其HLB值的不同，表现出不同的物理化学性质。例如，当HLB值为1~3时，其消泡性质好，当HLB值为12~15时，其润湿性质好。表6-4是表面活性剂的HLB值与其物化性质间的关系。

表6-4 表面活性剂的HLB值与其物化性质间的关系

HLB值	1~3	3~6	7~13	12~15	13~15	15~18
物化性质	消泡性质好	在W/O体系里乳化性质好	O/W体系里乳化性质好	润湿性质好	去污性质好	加溶性质好

### 3. 表面活性剂的初步选择



表6-4的数据给表面活性剂的选择指出了大致方向，是有参考价值的。例如，欲制备O/W型乳状液，应选择HLB值在7~18的单一组分乳化剂或复合乳化剂。该表的数据来源于实践，还应受实践检验。特别是对新型表面活性剂，应首先参照表6-4的数据，初步决定使用场合、方向，然后在实践中判断其最终使用效果。

## § 6-5 表面活性剂在钻井液中的 几种重要作用

表面活性剂在钻井液中的作用是多方面的，这里仅介绍其乳化作用、发泡、消泡作用和润湿作用等。

### 一、乳化作用

#### 1. 乳状液

所谓乳状液是据一种液体分散于另一种与其不相混溶的液体而形成的两相分散体系。乳状液中以液珠形式存在的那一相称为分散相(或称内相、不连续相)，另一相是连成一体的，称为分散介质(或称外相、连续相)。

常见的乳状液，一相是水或水溶液(通称为“水”相)，另一相是与水不相混溶的“油”(有机相，通称为“油”相)。外相为“水”，内相为“油”的乳状液叫做水包油型乳状液，用符号O/W表示之。牛奶、混油钻井液等即为O/W型乳状液，见图6-5。外相为“油”，内相为“水”的乳状液则称为油包水型乳状液，用符号W/O表示之。油田生产出的原油等即为W/O型乳状液，见图6-6。

#### 2. 乳状液稳定性的影响因素

经验告诉我们，相互不混溶的两种纯液体，不能形成稳定的乳状液，即使经混合搅拌后，很快就会分或两层。要想得到内、外相分明而稳定的乳状液，需要加入第三组分，即加入表面活性剂或

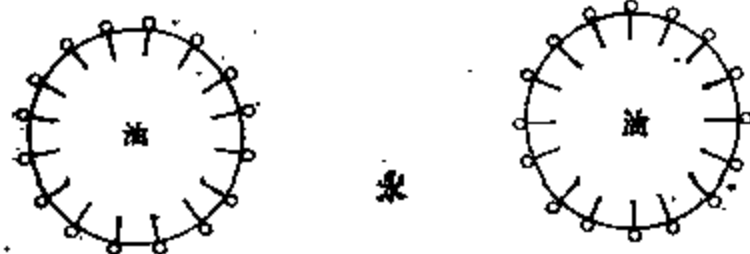


图 6-5 O/W乳状液

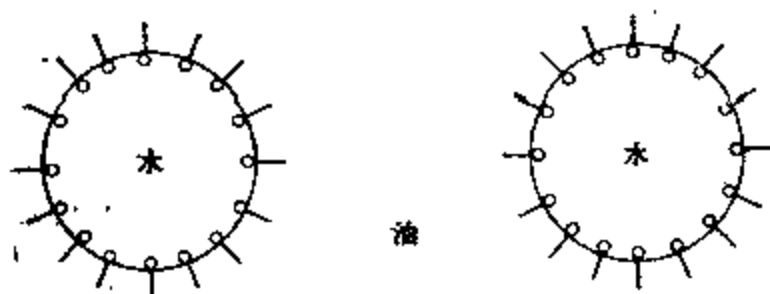


图 6-6 W/O乳状液

高分子物质。影响乳状液稳定性的因素非常复杂，我们仅从以下几个主要方面加以讨论：

(1) 乳状液是热力学不稳定体系。为了得到乳状液，就要把一种液体高度分散于另一种液体中，这就大大地增加了体系的界面面积，也就是要对体系做功，增加体系的总能量；这部分能量以界面能的形式保存于体系中，这是一种非自发过程。相反，液珠聚结是体系中界面减少的过程，是自发过程。因此，乳状液是一种热力学不稳定体系。

为了尽量减少这种不稳定程度，就要降低油/水界面张力，达到这一目的有效方法是加入表面活性剂作为乳化剂。乳化剂的存在与否，是影响乳状液稳定性的首要因素。

## (2) 油/水界面膜的形式与成分

在油/水体系中加入表面活性剂后，根据吉布斯吸附定理，表面活性剂必然在界面发生吸附，形成界面膜。此界面膜具有一定强度，对分散相液珠有保护作用，使其在相互碰撞时不易聚结。

与固体表面吸附膜的情形相似，当表面活性剂浓度较低时，

界面上吸附分子较少，界面膜的强度较弱，所形成的乳状液的稳定性亦较差。表面活性剂浓度增高至一定程度后，界面膜即由比较紧密面定向排列的表面活性剂分子组成，膜的强度相应增大，乳状液珠聚结时所受到的阻力较大，故乳状液稳定性较好。用表面活性剂作为乳化剂时，需要加入足够量，才能有最佳乳化效果。当然，对于不同的表面活性剂，达到最佳乳化效果所需的量不同，效果也不同。一般面言，吸附分子间相互作用力较大者，则形成界面膜强度较大；相互作用力较小者，则膜强度较小。

由表面活性剂水溶液的表面吸附膜的研究发现，在表面膜中如有脂肪酸、脂肪醇及脂肪胺等极性有机物同时存在时，则表面活性剂的表面活性（降低溶液的表面张力、起泡性能等）大大增加，膜强度大为提高（如表现于表面粘度增大）。实际上此种情况在不纯的商品表面活性剂的性质研究中早已发现。如十二烷基硫酸钠，经过提纯的产品， $\text{cmc}$ 为 $8 \times 10^{-3} \text{M}$ ，在此液度时的表面张力约为 $38 \times 10^{-5} \text{Ncm}^{-1}$ 。一般商品中常混有少量十二醇， $\text{cmc}$ 大为降低，面表面张力约可下降到 $22 \times 10^{-5} \text{Ncm}^{-1}$ 。若在纯产品中加入少许十二醇，也有相同的现象，并且发现此混合物溶液的表面粘度及起泡能力大大增加。这种情况表明表面膜的强度增加，不易破裂。

根据上述现象，人们认为：在表面吸附层中，表面活性剂分子（或高子）与醇等极性有机物相互作用，形成“复合物”，从而增加了表面膜的强度。例如，利用十六烷基硫酸钠与胆甾（Zāi）醇、十二烷基硫酸钠与月桂醇、脂肪酸盐（水溶性的）与脂肪酸的混合物等等，都可以制得比较稳定的乳状液。总之，混合乳化剂的特点是，其组成中有一部分是表面活性剂（水溶性），另一部分是极性有机物（油溶性），其分子中一般含有 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 等能与其它分子形成氢键的基团。混合乳化剂的两组分在界面上吸附后即形成“复合物”，定向排列较紧密，界面膜为一

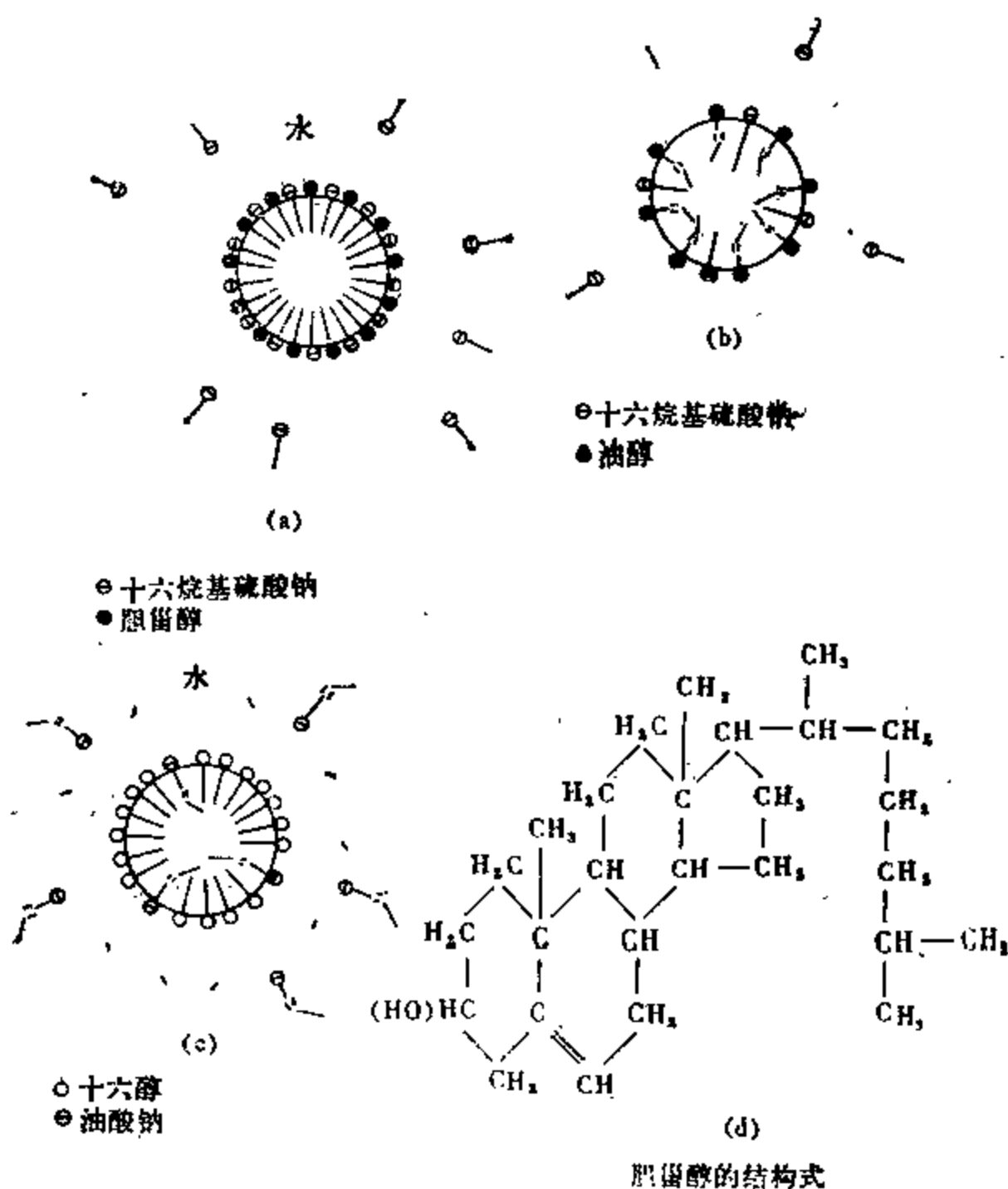


图 6-7 乳状液中油/水界面“复合物”的形成示意图  
混合膜，具有较高强度，乳状液中油/水界面“复合物”的形成示意图见图6-7。

从图中可以看出：(a)分子排列最紧密，形成良好的乳状液；(b)分子排列松散，形成的乳状液稳定性最差；(c)分子排列紧

密,形成乳状液稳定性中等。此种混合膜的强度与两组分亲油基结构有关,例如在图6-7(b)中,由于油醇比十六烷基硫酸根更易吸附,碳氢链中间又有一双键,因而定向分子排列很不紧密。所以,界面膜的形式与成分是乳状液稳定性的又一影响因素。

### (3) 界面电荷的影响

大部分稳定的乳状液液滴都带有电荷。如以离子型表面活性剂作为乳化剂时,乳状液液滴的带电是必然的,一般表面活性剂在界面上吸附时,碳氢链(或其它非极性基团)插入油相,极性端插在水相中。其无机离子部分(如 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ )电离,形成扩散双电层。由于在一个体系中乳状液液滴带有相同性质的电荷,故当液滴相互接近时就相互排斥,从而防止聚结,提高了乳状液的稳定性。

### (4) 分散介质粘度的影响

乳状液分散介质的粘度越大,则分散相液珠运动的速度越慢,有利于乳状液的稳定。因此,许多能溶于分散介质中的高分子物质常用作增稠剂,以提高乳状液的稳定性。

在所述各种因素中,界面膜的形式与成分是乳状液稳定性的主要影响因素。

## 3. 乳化剂的分类和选择

### (1) 乳化剂的分类

如上所述,乳化剂是乳状液赖以稳定的关键。乳化剂种类繁多,它一般可分为四大类:表面活性剂类、高分子类、天然产物以及面体粉末等,其中以表面活性剂类乳化剂最重要,因为它能按乳状液性质的需要进行设计和合成。目前无论在数量上,或者在品种上,以及发展前景,其它类型的乳化剂都无法与之相比。

### (2) 乳化剂的选择

乳化剂的选择是就指定的油、水两相体系乳化面言的。乳化剂的优劣以该乳化剂制得的乳状液的稳定性为判据。乳状液稳定性以乳状液稳定存在的时间(小时或天)表示。

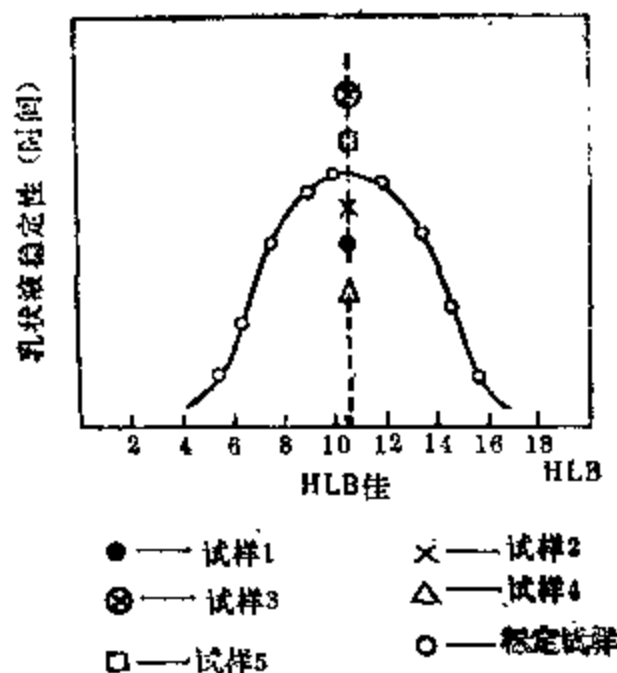


图 6-8 乳状液稳定性与乳化剂HLB值关系图

油、水体系乳状液的稳定性随乳化剂的HLB值面变化，如图6-8钟形曲线所示。乳状液稳定时间最长处所对应的HLB值称为HLB最佳值，以 $HLB_{佳}$ 表示。就某一指定的油、水体系而言，无论何种或何种配方乳化剂，只存在一个最佳HLB值。在乳化剂最佳HLB值条件下，不同品种、不同

选择乳化剂的方法步骤如下：

### 1. 求 $HLB_{佳}$

#### (1) 选定标定系列乳化剂

任选一个HLB值高的乳化剂 $R_1$ （如Tween-80）和一个HLB值低的乳化剂 $R_2$ （如Span-65），按不同比例，将 $R_1$ 与 $R_2$ 配制成复合乳化剂系列。因为HLB值具有加权性，所以，该系列复合乳化剂具有系列HLB值；

(2) 以该系列乳化剂为标定试样，制备并标定乳状液稳定性与HLB值间的关系，绘制稳定时间与HLB值关系曲线，从而可得 $HLB_{佳}$ 。如图6-8所示的 $HLB_{佳} = 10.5$ 。

### 2. 筛选乳化剂品种或配方

(1) 准备一些HLB值为10.5的单组分乳化剂或复合乳化剂，作为筛选试样；

(2) 以各筛选试样分别作试验，求出各试样的稳定时间，从而可以决出各试样的优劣。

为便于比较，可将各试样的数据标绘于稳定时间与 $HLB$ 值关系图上，如图6-8所示。由图6-8可以看出，试样3乳化效果最优，试样4最劣。

由图6-8还可以看出，有的试样优于标定试样，而有的试样劣于标定试样。所以，对指定的油、水两相体系来说，标定试样是任意选取的。

所以我们可以根据 $HLB$ 值来决定某乳状液的理想配方。为此，首先任意选择一对乳化剂作为参考，在预期范围内改变其 $HLB$ 值，直至求得乳化效率最高的 $HLB$ 值作为基准值，然后再另选乳化剂种类，但仍维持此最高效率的 $HLB$ 值，直到找到效率最高的一对乳化剂为止。值得注意的是这里未提及乳化剂浓度，但这并不影响到这种选配方法，因为制备一稳定乳状液所要求 $HLB$ 值与乳化剂浓度关系不大。

除了 $HLB$ 值外，在选择乳化剂时还应考虑以下几个因素。

① 乳化剂与分散相的亲合性。要求乳化剂的非极性基部分和内相“油”的结构越相似越好，这样乳化剂和分散相亲和力强，分散效果好，用量小，效率高。

② 乳化剂与分散相和分散介质的亲合性。如果分散相是“油”，乳化剂与油相亲和力强， $HLB$ 值较小，但这种乳化剂与分散介质的亲和力就弱，所以仍然不够理想。一个理想的乳化剂，不仅与油相亲和力强，而且与分散介质有较强的亲和力，实际上要同时兼顾这两方面的要求，是做不到的，所以在实际应用时，往往把 $HLB$ 值小的乳化剂与 $HLB$ 值大的乳化剂混合使用，可以得到满意的结果，比用单一乳化剂效果好。

③ 乳化剂对乳状液带电的影响。乳状液的液珠带电有利于乳状液的稳定，所以应当选用离子型乳化剂比较合适，并应注意与乳状液的电荷相同，以免引起电荷中和而破坏乳状液。

除上述几条外，乳化剂的选择主要是凭借经验以及它的经济效果。

目前常用的混油钻井液(O/W)乳化剂有:

烷基磺酸钠  $\text{RSO}_3\text{Na}$  (AS, R:  $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{18}$ )

烷基苯磺酸钠  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$  (ABS, R:  $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{18}$ )

聚氧乙烯烷基醇醚  $\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  (平平加型 R:  $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{20}$ , n: 5~100)

聚氧乙烯辛基苯酚醚  $\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$   
(OP型 n: 10~30)

常用的W/O乳化剂有:

羧酸的金属盐 如硬脂酸铝  $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3\text{Al}$

平平加型  $\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  (R:  $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{20}$  n: 2~3)

司盘型 如Span-80

## 二、起泡和消泡作用

气泡和泡沫与钻井液关系密切,对钻井液的性质有直接影响。有有利的方面,例如在钻低压油层时,可以采用泡沫钻井液,以降低钻井液比重,保护油气层。遇到低压的漏失地层,需要降低钻井液比重,可采用充气钻井液。但也有不利的方面,例如钻井液遇气侵时,比重迅速下降,钻井液柱压力降到一定程度会引起井喷,此时必须及时消泡。

众所周知,泡沫是许多气泡的聚集体,与乳状液体系相似,也是一种分散体系。但乳状液是一种液体被另一种不相混溶的液体分隔开来,而泡沫则是气体分散于液体中的分散体系:气体是分散相(不连续相),液体是分散介质(连续相)。泡沫在形态上的一个特点,就是作为分散相的气泡常常是多面体,而不象乳状液那样,分散相是以液珠的形态而存在的。

泡沫中各个气泡相交处(一般是三个气泡相交)形成所谓普拉陶(Plateau)交界(如图6-9之P处)。根据Laplace公式可知,液膜中P处的压力小于A处的压力。于是,液体会自动地从A处流至P处,结果液膜逐渐变薄,这就是泡沫的排液过程,另一种排液



过程，是液体因重力而下降，使膜变薄。但这种过程仅在膜较厚时方显著发生。液膜变薄至一定程度，则导致液膜的破裂，泡沫破坏。

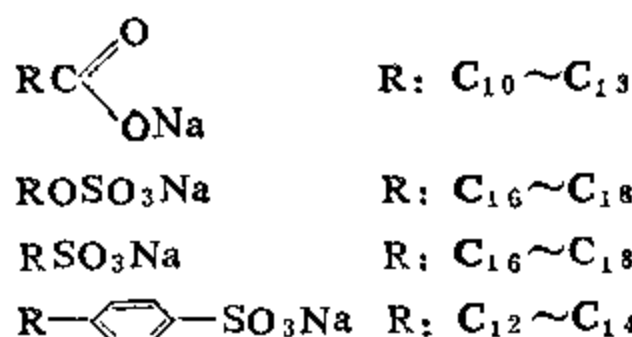
根据经验可知，纯液体不能形成稳定的泡沫。



图 6-9 普拉陶交界(P)

例如，纯水不能形成稳定泡沫，只有加入肥皂或其它表面活性剂，才能形成泡沫。其它纯液体如乙醇、苯等，也不能形成泡沫。能形成稳定泡沫的液体，至少必须有两个以上组分。表面活性剂水溶液是典型易产生泡沫的体系。

起泡性能好的表面活性剂称为起泡剂。钻井液中常用的起泡剂有：



但应提起的是，起泡剂只是在一定条件下(搅拌、吹气等)才有良好的起泡能力，形成的泡沫不一定持久。为了使生成泡沫持久，常在表面活性剂配方中加入一些辅助表面活性剂，这些辅助的表面活性剂称为稳泡剂。一个熟悉的实例是经过提纯精制的十二烷基硫酸钠，其起泡性能及泡沫稳定性远比粗产品为差。原因在于粗产品中含有相当数量的十二醇，而十二醇在此即为一有效的稳泡剂。

如上所述，讨论泡沫稳定性问题时，应将“起泡力”和“泡沫稳定性”两个概念加以区别。前者是指泡沫形成的难易程度和生成泡沫量的多少；而后者，则指生成泡沫的持久性——消泡之难易，这就是说，泡沫的稳定性是指泡沫存在“寿命”的长短。当

然，泡沫是一种热力学上的不稳定体系，就其本质而言，不可能是稳定的。通常以“希望成为泡影”来形容与客观实际不符的主观愿望，就充分说明泡沫不稳定性之本质。泡沫的热力学不稳定性，是由于泡沫破坏之后体系液体的比表面积大为减少，因而自由能降低之故。

泡沫破坏的过程，主要是隔开气体的液膜由厚变薄，直至破裂的过程。因此，泡沫的稳定性主要决定于排液快慢和液膜的强度。

影响泡沫稳定性的主要因素，亦即影响液膜保持厚度和表面膜强度的因素，比较复杂，就以下有关因素，作一初步分析。

### 1. 表面张力

如上所述，泡沫生成时，伴随着液体比表面积增加，体系的能量也相应增加。泡沫破坏时体系的能量也相应下降，因此，人们往往容易以液体的表面张力作为影响泡沫形成及其稳定性的一个因素。在一些常见的现象里，确实可以看到表面张力的作用。例如，纯水的表面张力高，不能生成泡沫。当肥皂溶于水后，表面张力大为降低，不仅容易生成泡沫，而且泡沫相当稳定。水中加入其它的表面活性剂也有类似情况。但是单纯的表面张力这一因素，并不能充分说明泡沫的稳定性。如果说水因其表面张力高而不易形成泡沫，那么，一些有机液体，如乙醇、正己烷等，它们的表面张力(在 $20 \times 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右)比纯水低得多，甚至低于肥皂水溶液，为何也不易形成泡沫呢？可见，对于具体事物必须作具体分析。

从能量观点考虑，低表面张力对于泡沫的形成比较有利(就是说，生成相同比表面积的泡沫可以少做功)，但不能保证泡沫有较好的稳定性。只有当表面膜有一定强度，能形成多面体的泡沫时，低表面张力才有助于泡沫的稳定。因为根据拉普拉斯(Laplace)公式，液膜的普拉陶交界处与平面膜之间的压差与表面张力成正比；表面张力低则压差小，因而排液速度较慢，液膜

变薄较慢，有利于泡沫稳定。

## 2. 表面粘度

从上述情况看来，决定泡沫稳定性的关键因素，在于液膜的强度，而液膜强度主要决定于表面吸附膜的坚固性，在实验上即以表面粘度为其量度。

下表列出几种表面活性剂水溶液的表面粘度与泡沫寿命关系。

表6-5 一些商品表面活性剂溶液(0.1%)的表面粘度、表面张力和泡沫寿命

表面活性剂	表面张力 $10^{-3}\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	表面粘度 $\eta$ , $\text{mPa}\cdot\text{s}$	泡沫寿命, t (分)
Santomerse 3	32.5	$3 \times 10^{-1}$	440
E607L	25.6	$4 \times 10^{-1}$	1650
月桂酸钾	35.0	$39 \times 10^{-1}$	2200
十二烷基硫酸钠	23.5	$55 \times 10^{-1}$	5100
Tritonx-100	30.5	—	60

由表中数据可见，表面粘度较大的溶液所生成的泡沫寿命也较长。提供表中数据的十二烷基硫酸钠不纯，含有相当量的十二醇，其水溶液具有高表面粘度与高泡沫寿命。从表中数据亦可看出，溶液的表面张力与泡沫的稳定性并无确定相应的关系。

表6-6的数据表明，经石油醚(或乙醚)提纯后的十二烷基硫酸钠，其水溶液不具有高表面粘度及高泡沫寿命，相反，如在十二烷基硫酸钠(纯)中加入少量的十二醇，可以提高泡沫的稳定性，表面粘度也同时上升。

自上述情况分析可以看出：表面吸附膜的强度越大，则表面粘度越大，泡沫的寿命也就越长。表面膜的强度与表面吸附分子间的相互作用力有关，相互作用力大者，膜强度亦大。一般疏水

表6-6 十二醇对十二烷基硫酸钠(纯)水溶面的  
表面粘度及泡沫寿命的影响

十二烷基硫酸钠浓度 (g/100ml)	十二醇浓度 (g/100ml)	表面粘度 $\eta_s$ mPa·s	泡沫寿命 (分)
0.1	0	$2 \times 10^{-1}$	69
0.1	0.001	$2 \times 10^{-1}$	825
0.1	0.003	$31 \times 10^{-3}$	1280
0.1	0.005	$32 \times 10^{-1}$	1330
0.1	0.008	$32 \times 10^{-1}$	1590
0.5	0	—	295
0.5	0.005	$2.5 \times 10^{-1}$	960
0.5	0.015	$2.5 \times 10^{-1}$	1100
0.5	0.025	$2.45 \times 10^{-1}$	1220

基中分支较多的表面活性剂，其分子间作用力较直链者差，因而溶液的表面粘度较小，泡沫稳定性亦差。例如，不饱和烯烃硫酸化后制得的表面活性剂( $\text{SO}_4^{2-}$ 基在碳氢链的中间)其水溶液的泡沫稳定性差；而月桂酸钾，十二烷基硫酸钠等直链表面活性剂水溶液的泡沫稳定性就较好。

在十二烷基硫酸钠水溶液中，加入少量十二醇，表面膜的强度增大，表面粘度也增加。其原因主要是构成表面混合膜的吸附分子的密度大为增加，混合膜中的分子间相互作用力较强。因为在加入十二醇之前，由于直链烷基极性基负电荷之间相斥，不能靠近，加入十二醇后，由于十二烷基的插入，表面上烷基的总密度增加，同时，两种极性基之间可能有氢键结合，就更增强了两种分子间的相互作用。

### 3. 溶液粘度

表面粘度大，则泡沫液膜往往不易破坏，这里有双重作用：一则增加液膜表面强度，另则为使液膜二表面膜临近的液体不易排出(因表面粘度大，表面临近液体也不易流动)。由此可见，若

液体本身的粘度较大，则液膜中的液体不易排出，液膜厚度变小的速度较慢，因而延缓了液膜破裂时间，增加了泡沫的稳定性。

但应注意，溶液内部粘度仅为次要因素，若没有表面膜形成，溶液内部粘度再大也不一定能形成稳定的泡沫。

#### 4. 表面电荷的影响

如果泡沫液膜带有相同性质的电荷、液膜的两个表面将互相排斥，液膜不至于变薄或破裂。离子型表面活性剂作为起泡剂时，如 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ ，由于表面吸附的结果，表面活性剂负离子将富集于表面上，即形成一层带负电荷的表面，反离子 $\text{Na}^+$ 则分散于液膜溶液中，组成了表面双电层，当液膜变薄至一定程度时两个表面的电相斥性开始显著起作用，防止液膜进一步变薄。此种电相斥作用在液膜较厚时影响不大。液溶中电解质浓度较高时，扩散双电层压缩，电相斥作用减小，膜厚度变薄，也会使其影响减小。一些实验结果，证实了这些情况。

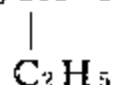
如前所述，泡沫的生成在钻井液中可能带来不少麻烦，因此，如何消除泡沫也是一大研究课题。

钻井液中常用的消泡剂有：

辛醇-2  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}-\text{CH}_3$ ,



2-乙基己醇-1  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ,



甘油聚醚。

常用的消泡剂，都是易于在溶液表面铺展的液体，此种液体在溶液表面铺展时会带走邻近表面的一层溶液，使液膜局部变薄，于是液膜破裂，泡沫破坏。在一般情况下，消泡剂在溶液表面上铺展得越快，则使液膜变得越薄，消泡作用也就越强。一般能在表面铺展，起消泡作用的液体，其表面张力较低，易于吸附于溶液表面，使溶液表面局部表面张力降低（即表面压增高）。于

是铺展即自此局部发生，同时会带走表面下一层邻近液体，致使液膜变薄，从而泡沫破坏。消泡的原因，一方面在于消泡剂易于铺展，吸附的消泡剂分子取代了起泡剂分子，形成了强度较差的膜；另一方面，在铺展过程中带走邻近表面层的部分溶液，使泡沫液膜变薄，降低了泡沫的稳定性，使之易于破坏。

### 三、润湿反转作用

前面已经讲过，一般固体的表面可以分为亲水的和亲油的两种。在实际工作中往往需要将亲油的表面转化成亲水的表面或将亲水表面转化成亲油表面。固体表面的亲水性和亲油性的相互转化叫做润湿反转，加适当的表面活性剂可以引起这种转化，把这类起转化作用的表面活性剂叫做润湿反转剂，简称润湿剂。

#### 1. 润湿反转的原理

石蜡是亲油的，将纯水滴滴在石蜡平面上，会隆起成球形，即接触角大于 $90^\circ$ 。如果在水中加一点表面活性剂，如硬脂酸钠，再滴在石蜡平面上，水滴呈展开形状，即接触角小于 $90^\circ$ 。又如玻璃、粘土以及一般砂岩是亲水的，纯水滴在上面很快就展开成薄层，即接触角很小，远小于 $90^\circ$ ，但是，如果先用表面活性剂氯化十六烷基吡啶的水溶液滴在玻璃等亲水表面上，铺开后，再用水冲洗，然后再滴上纯水，水滴又会隆起成球状，即接触角大于 $90^\circ$ ，这些都是润湿反转现象。

表面活性剂润湿转化作用的本质是什么呢？现以石蜡表面为例加以分析。石蜡是固体烷烃的混合物，因此，它的表面是亲油的或疏水的。水中加入两亲结构的表面活性剂后，根据极性相近规则，表面活性剂的亲油基与石蜡之间的吸力比较大，而表面活性剂的亲水基则反之，故表面活性剂就以亲油基吸在石蜡表面上，而表面活性剂的亲水基则朝向水相形成定向吸附层，如图6-10所示。这种定向吸附层就造成与水接触的表面是个亲水表面；另一方面，表面活性剂在水-气表面的吸附也降低了这个表面的表

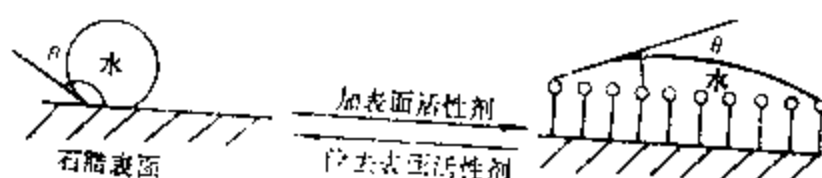


图 6-10 亲油到亲水表面的润湿反转

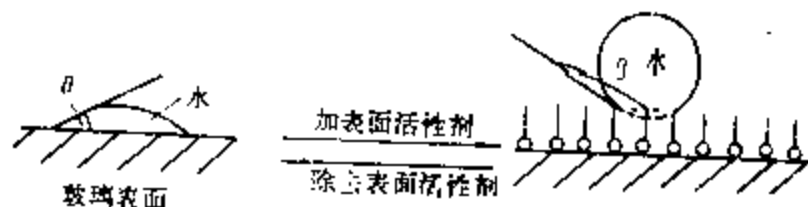


图 6-11 亲水到亲油表面的润湿反转

固能。这二个作用的结果,水滴的接触角就小于 $90^\circ$ ,如果接触角小到 $0^\circ$ ,水滴就展开成一薄膜。与此相反,玻璃、砂岩及粘土表面原来是亲水的,故纯水在干净玻璃表面的接触角小于 $90^\circ$ 。如果在水中加入表面活性剂,由于表面活性剂的亲水基与玻璃等极性表面吸力比较大,表面活性剂在玻璃表面就形成亲油基朝水相的定向吸附层(图6-11),这种吸附层使得与水接触的表面变成亲油的表面,水滴的接触角变得大于 $90^\circ$ 。这里,水气界面的表面张力也因吸附表面活性剂而降低了,这对于提高亲油程度也是有利的,因为在固液和固气的界面张力决定接触角大于 $90^\circ$ 后,液-气表面张力降低将使接触角变得更大。

综上所述,表面活性剂润湿转化作用的实质是表面活性剂在固体表面形成定向吸附层,这样的表面活性剂就是润湿剂。

## 2. 对润湿剂的要求

并非所有的表面活性剂都是润湿剂,一种表面活性剂成为好的润湿剂有下列要求:

1) 在固体表面吸附性强,胶束形成性弱,即临界胶束浓度高,因为胶束形成性强,不利于吸附;

2) 溶解度适当, 因为吸附是由单个分子进行的过程, 润湿剂先经过溶解才能吸附到固体界面上去, 但溶解度过大不利于吸附, 溶解度过小, 溶液中浓度过小, 也难于吸附。这就对表面活性剂分子结构有如下要求:

A. 亲油基不宜过大, 使亲油基的作用略低于亲水基的作用, 而有适当的溶解度;

B. 亲油基的烃链带有支链;

C. 亲水基连在烃链的中部;

后面两点可以使表面活性剂不易形成胶束, 因为支链和亲水基在亲油基中部都能减弱亲油基之间的吸力, 从而提高临界胶束浓度;

D. 离子型表面活性剂的亲水基要带与固体表面相反的电荷, 例如砂岩、玻璃、粘土等表面均带负电荷, 用阳离子表面活性剂作润湿剂较好。对于硫酸盐之类带正电荷的表面, 用阴离子表面活性剂作润湿剂较好, 非离子表面活性剂的亲水基含有形成氢键的醇羟基、酚羟基或酰胺基, 这样可以使润湿剂与固体表面吸附较强。

例如, 在油基钻井液或油包水乳化钻井液中, 需要加入亲油性的固体作为分散相, 提高油基钻井液的粘度和切力, 以达到携

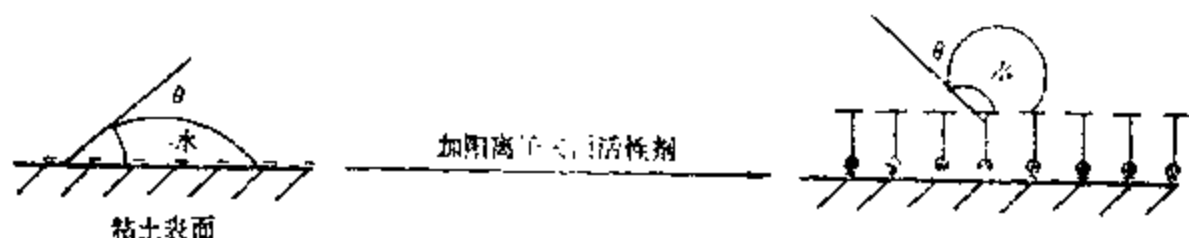


图 6-12 亲水表面到亲油表面的润湿反转

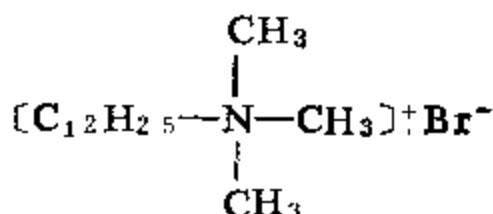
岩的目的。因此需要将亲水性的粘土反转成亲油性的有机土, 由于粘土在水中通常带负电, 所以当加入阳离子表面活性剂以后, 表面活性剂的阳离子易为粘土表面所吸附, 形成定向排列的吸附层, 降低界面自由能, 而其亲油基则朝向水中, 形成亲油的 (或



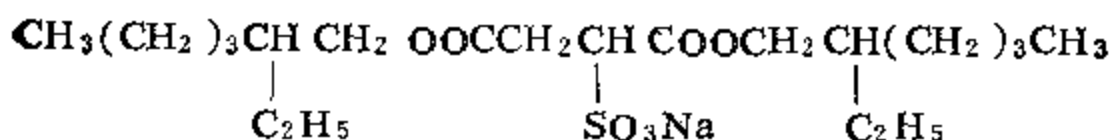
疏水的)表面, 见图6-12。

钻井液中常用的润湿剂有:

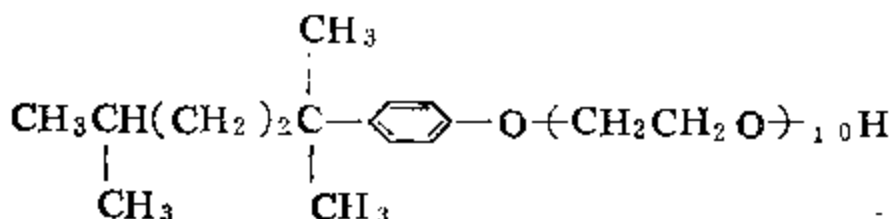
十二烷基三甲基溴(氯)化胺



琥珀酸二辛酯磺酸钠(也叫渗透剂OT)



聚氧乙烯(10)异辛基苯酚醚(OP-10)



润湿反转现象与钻井液有密切关系, 例如, 使用混油钻井液时, 由于钻井液中的表面活性剂使钢铁表面由亲水性反转为亲油性, 因此, 减少了钻头等部分的泥包情况, 防止了卡钻事故的发生, 同时改善了润滑条件, 提高了钻速。

### 思考题

1. 表面活性物质与表面活性剂有何区别? 表面活性剂的结构与其表面活性有什么关系?
2. 什么是吉布斯吸附量? 它与一般的吸附量有何区别? 如何求出吉布斯吸附量?
3. 表面活性剂分为几种类型? 为什么非离子型表面活性剂在钻井液及其它工业中使用最广泛?
4. 什么是HLB值? 如何求出某一表面活性剂的HLB值? 作为O/W乳

状液的主乳化剂与W/O乳状液主乳化剂(表面活性剂)的HLB值有何差别?

5. 有哪些因素影响乳状液的稳定性? 界面膜强度与哪些因素有关?
6. 为什么一般的泡沫剂也可以作为O/W型乳化剂?

## 第七章 高分子溶液

高分子溶液与人们生活、工农业都有密切关系，很早就被人们使用和研究。例如，蛋白质溶液、明胶溶液的应用和研究，钻井工程采用各种高分子化合物作为钻井液的处理剂等等。随着石油钻井工业的发展，高分子溶液在钻井液中的应用愈来愈广泛。因此，有必要设专章讨论高分子溶液的性质与研究方法等。

### § 7-1 高分子化合物概述

#### 一、什么是高分子化合物

高分子化合物又称高聚物。它们是由许多简单的结构单元（一般在100以上）以共价键重复结合而成的。一般认为分子量低于500的物质为低分子化合物，大于5000的为高分子化合物，介于两者之间的物质，则根据具体情况而定。例如分子量为1000的多糖被认为是低分子化合物，而分子量为1000的聚乙烯，因具有高分子化合物的一切特性则属于高分子化合物。高分子化合物的分子量一般从数万到数百万。

#### 二、高分子化合物的结构特点

由于高分子化合物由一种或几种简单的结构单元以重复方式以共价键连接而成，它们具有自己的结构特点：从几何的观点出发，高分子化合物的构型有直链型、支链型、交联型及体型等结构，如图7-1。线型和体型之间无十分明显的界限。含支链多的线型高分子化合物，其性质接近体型高分子化合物。

对于线型的高分子化合物，由于分子中的原子在保持键角不变的前提下，围绕单键旋转而使原子在空间有不同的排列形式，

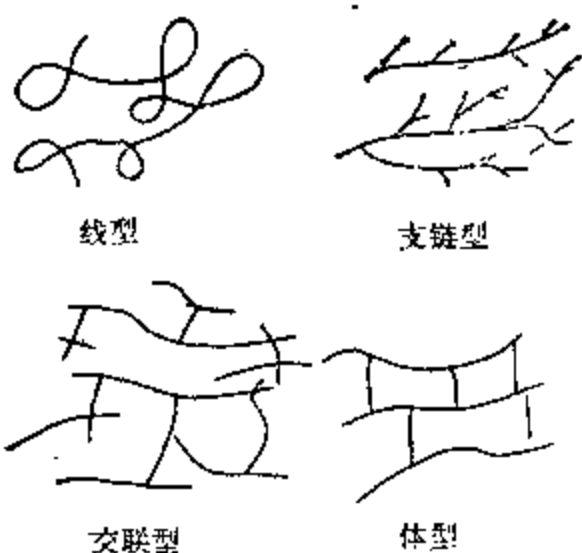


图 7-1 高分子化合物的构型

称为高分子化合物的构象。由实验事实证明，线型的高分子化合物不仅有伸直的构象，而且主要的是采取不同程度的卷曲构象；如无外力存在，以卷曲状态存在。见示意图7-2。

值得指出的是，线型高分子化合物，尽管它们的构象不同，但键角均不改变，如分子链为碳链，键角均为  $109^{\circ}28'$ 。

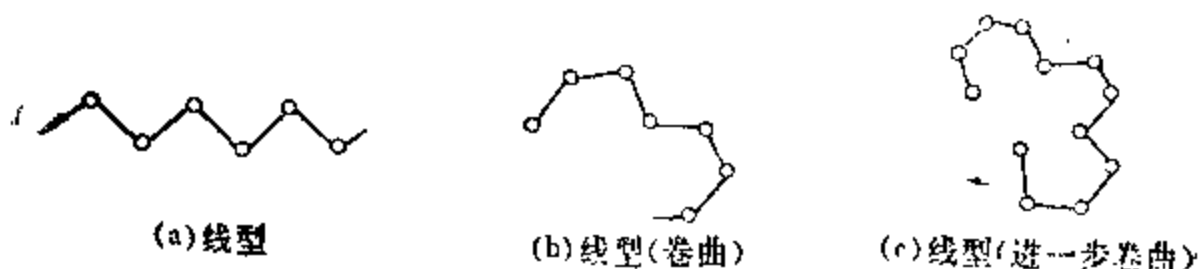
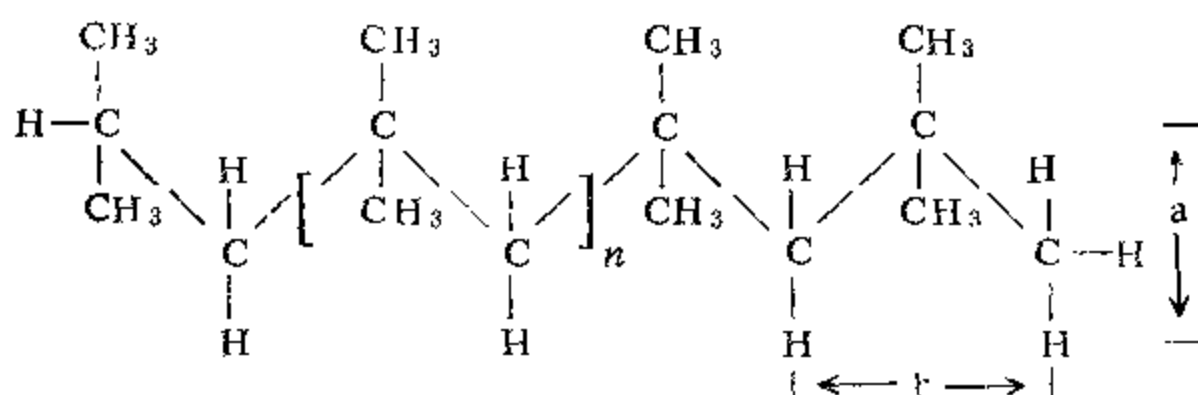


图 7-2 线型高分子化合物的构象

线型高分子的卷曲是怎样产生的呢？因为线型高分子的长链是由原子通过共价键连成，凡是共价单键中的原子，均可保持键角不变情况下围绕单键进行内旋转。如PAM分子链是由碳原子组成的碳-碳单键，键角均为  $109^{\circ}28'$ ，碳原子可以按键角不变的前提下作内旋转运动，如图7-3所示高分子碳链中， $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 等许多原子本来呈锯齿形的伸展形状，共价单键中的碳原子，如  $C_3$  原子可按虚线作内旋转运动，而保持键角不变，如  $C_3$  原子以自身为轴旋转，碳链就能卷曲，由于一个高分子链上有几千、几万个C—C键，因而使分子的卷曲形状有程度不同的多种可能性；如没有

外力拉伸，不可能成为锯齿形的伸展形状。如工业生产的聚异丁烯，其分子结构如下：



其分子量约为 $56 \times 10^6$ 时，如果将分子拉直，长约为2.5微米，等于其粗细 $a$ （估计约为 $5 \times 10^{-1} \text{ nm}$ ）的五万倍（图中 $b$ 为 $2.53 \times 10^{-1} \text{ nm}$ ），我们把它想像为直径一厘米，长度为500米的自行车链条，如没有外力拉直，是不能成直线型状的。由于线型大分子链既长，又存在着分子单链的内旋转和原子的振动，所以线型分子链很柔顺，不是以伸展状态存在，而是呈卷曲状或呈无规则的线团状。由于长链非常柔顺，故长分子链中的原子或原子团的相对位置，分子的形状会因分子的热运动而时时改变着。高分子与低分子的热运动的差别在于，对于高分子来说，必须考虑大分子链的整体运动和分子中各链段（链段具有独立旋转能力，由若干数目的链节组成）的运动这两方面的情况。

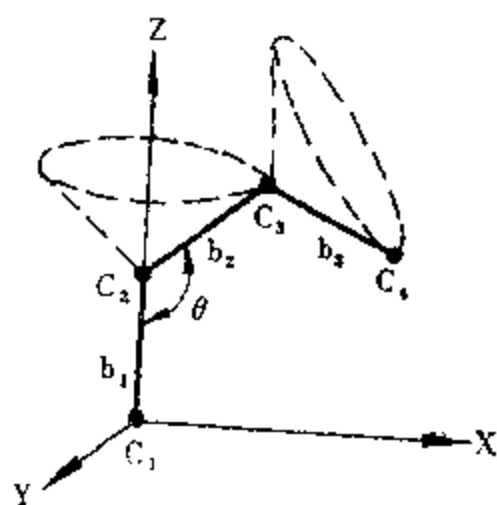
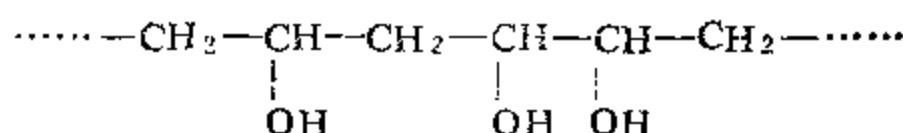


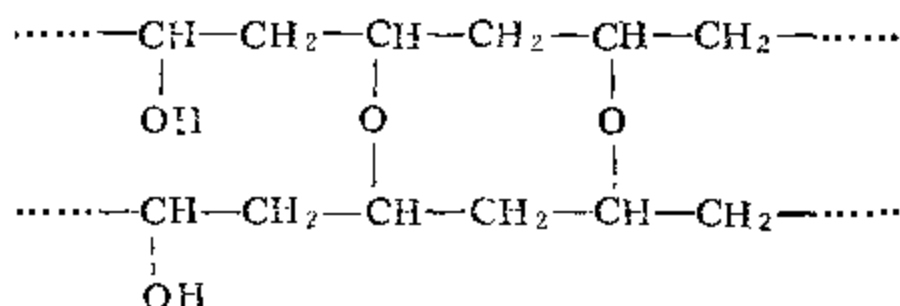
图 7-3 C—C键的内旋转

大多数高分子化合物为线型结构，如聚乙烯、羧甲基纤维素，聚丙烯酰胺、水解聚丙烯腈。也有稍带支链的，如铁铬木质素磺酸盐。有的虽是线型，但链上还带有可进一步作用的官能团，作用

后可产生支链，进一步交联而接近体型。例如，钻井液中用作活性剂的 聚乙烯醇 本为线型，



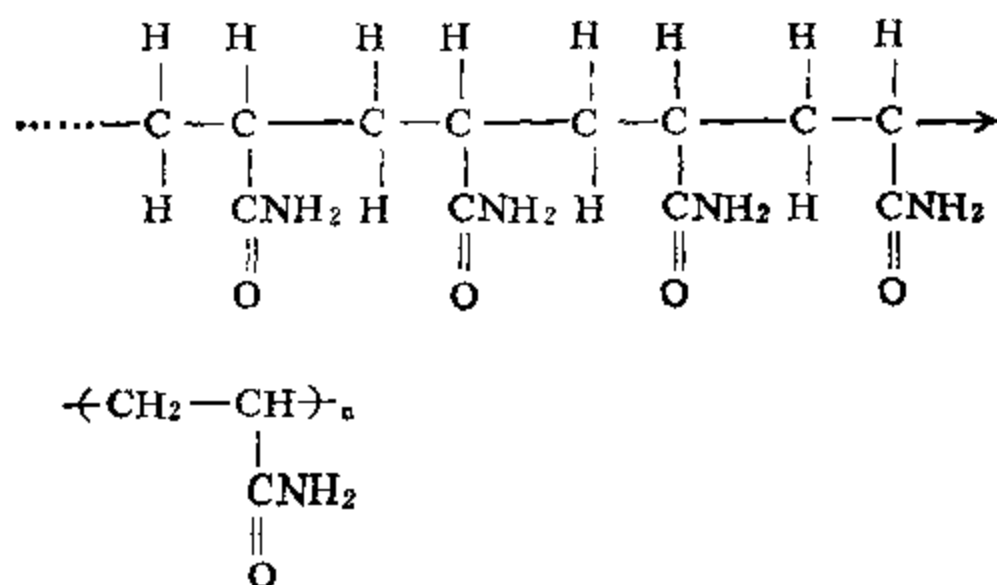
由于链上存在着羟基官能团，如果进行分子间的脱水，则会形成非支链的结构：



并且还可以进一步交联成体型。

### 三、高分子化合物的多分散性

为了说明高聚物的多分散性，先介绍几个基本概念。高聚物都是由一种或几种简单低分子化合物以重复方式用共价键连接而成，这种简单的低分子化合物称为单体。在大分子链中，这种简单的结构单元称为链节。一个分子中所含链节的数目称为高分子的聚合度。例如聚丙烯酰胺的结构式是由许多丙烯酰胺结构单元所组成：



聚丙烯酰胺的单体是丙烯酰胺。  $\text{-(CH}_2\text{—CH)-}$  结构单  
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CNH}_2 \\ || \\ \text{O} \end{array}$

元称为聚丙烯酰胺的链节， $n$ 称为聚丙烯酰胺的聚合度。聚合度和分子量的关系为： $n = \frac{\text{高聚物分子量}}{\text{链节分子量}}$ ，但一般所讲高聚物的聚合度是平均聚合度，所谓分子量也是平均分子量。可见，高分子化合物是一种分子量大小不同的同系物的混合物。这个特性叫做高分子化合物的多分散性。

因为高分子化合物的分子量只有统计平均的意义，不是严格的单一的分子量。根据测定方法的不同，就有多种表示的平均分子量，最普通的是数均分子量( $\bar{M}_n$ )和重均分子量( $\bar{M}_w$ )。

鉴定某个高聚物，我们不仅要看它平均分子量的大小，更重要的还要看其多分散程度如何。不同分子大小分布可能得相同平均分子量。例如有两种高分子化合物，其中一种含有三种分子：分子量为 $10^5$ 的分子的克分子分数为90%，分子量为 $10^4$ 的克分子分数为5%，分子量为 $10^3$ 的分子的克分子分数为5%，平均分子量为：

$$90\% \times 10^5 + 5\% \times 10^4 + 5\% \times 10^3 = 90550$$

另一种高分子化合物只含有两种分子：分子量为 $10^5$ 的分子的克分子分数为89.5%，分子量为 $10^4$ 的分子的克分子分数为10.5%，平均分子量为：

$$89.5\% \times 10^5 + 10.5\% \times 10^4 = 90550$$

从上例看到平均分子量相同的高分子化合物，分子大小分布可以不一样，高聚物的性能也可以不一样。在合成高分子化合物时，总是设法使所得的高聚物有较均一的分子量。

#### 四、高分子化合物的分类、命名

高分子化合物常见的分类方法有如下几种：

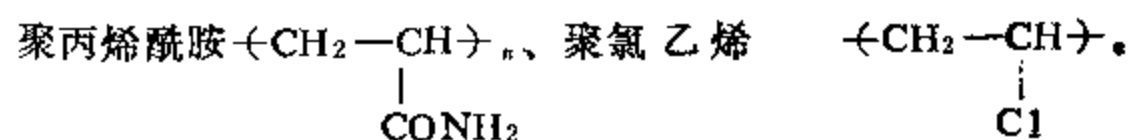
1. 按照工艺性质分类 可分为塑料(包括涂料)、橡胶及纤维三类;

2. 按聚合反应类别分类 可分为加聚物和 缩 聚物。其中加聚物又可分为均聚物(单体相同)和共聚物(单体不同)。共聚物又可分为:

- (1) 随机的  $A-B-B-A-B$
- (2) 交替的  $A-B-A-B-A-B$
- (3) 嵌段的  $A-A-A-B-B-B$
- (4) 接枝的  $A-A-A-A-A-A$   
 $\begin{array}{ccccc} | & & & & | \\ B & & & & B \\ | & & & & | \\ B & & & & B \\ | & & & & | \\ B & & & & B \end{array}$

3. 按聚合物的主链结构分类

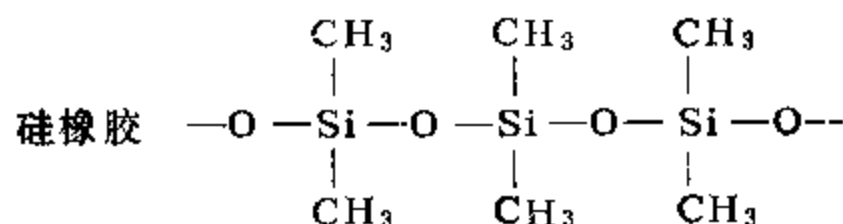
碳链高聚物(主链由碳原子构成) 如



等。

杂链高聚物 主链上除碳原子外,还杂有氧、硫或氮等元素,如纤维素主链上有氧原子。

元素高聚物 主链不一定含碳原子,而由硅、氧、硼、钛、锆等原子组成。如



高聚物的命名尚未系统化。天然高聚物往往按来源或性质有别的俗名,例如纤维素,淀粉、蛋白质等。对合或高聚物通常按制备高聚物的基本反应和原料命名。如为加聚物,在单体名称前



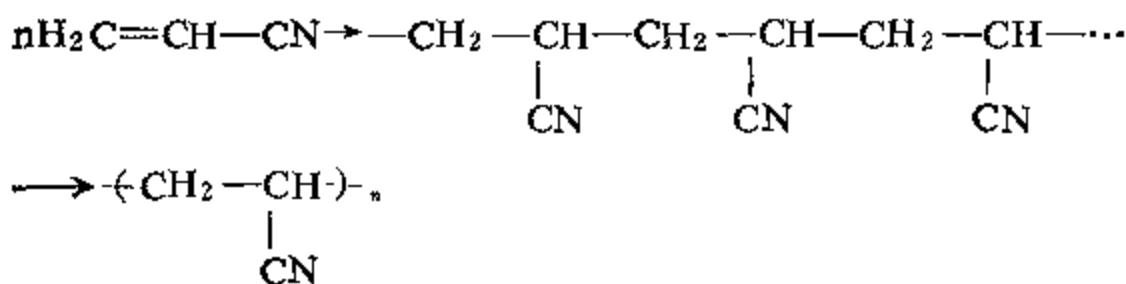
加“聚”字，例如聚丙烯酰胺、聚乙烯等。如果是结聚物，则在原料名称之后加“树脂”二字，例如酚醛树脂，环氧树脂等。商业上为了方便，常命有商业名称，如聚丙烯腈称为腈纶，聚对苯二甲酸乙二醇酯称为的确凉，酚醛树脂又名电木。

## 五、高分子化合物的合成

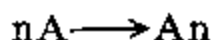
合成高聚物的反应有两类，即加聚反应和缩聚反应。

### 1. 加聚(聚合)反应

加聚反应又叫聚合反应，它是由不饱和的低分子化合物如烯烃及其衍生物相互加成，或由环状化合物如己内酰胺开环相互连接而成。这种反应的特点是在反应过程中没有低分子化合物析出，制得的高分子化合物和它的单体具有相同的化学组成，其分子量恰为其单体的分子量的整数倍，如聚丙烯腈的生成表示如下：



由同一种单体进行的聚合反应称均聚反应，可简单表示为：

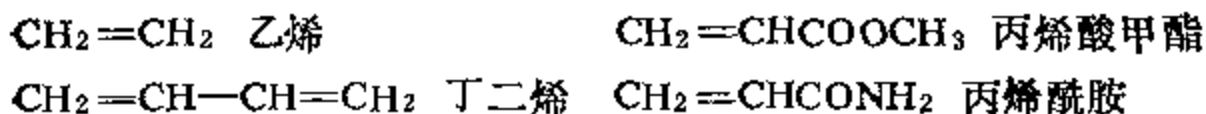


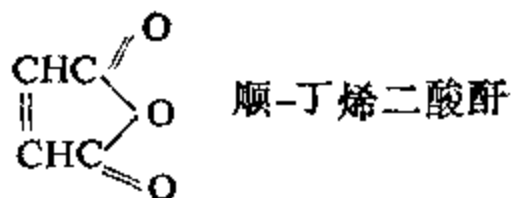
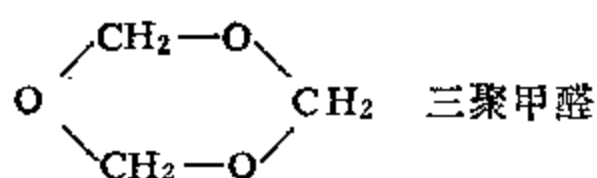
由丙烯腈聚合成聚丙烯腈即为均聚反应。

由两种或两种以上单体进行的聚合反应称为共聚反应，可表示如下：



能聚合成高分子化合物的单体，一般含有双键，共轭双键或易打开的杂环结构。如：

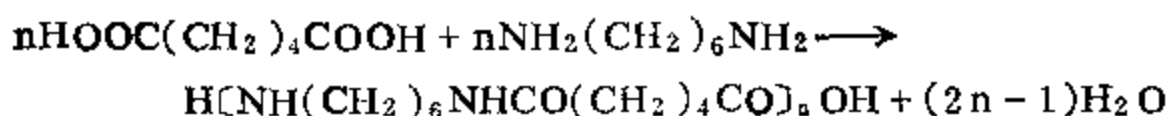




## 2. 缩聚反应

缩聚反应又叫缩合反应，这种反应是由相同或不同的多官能团低分子化合物(单体)缩合成高分子化合物的反应。在缩合过程中，同时析出某些低分子物质(如水、氨、醇及氯化氢等)。所得高分子化合物的化学组成与原料物质有所不同。

酰胺化反应是一种缩聚反应，例如己二胺与己二酸缩聚成耐纶-66：



在这反应中，在生成耐纶-66的同时析出低分子物水。

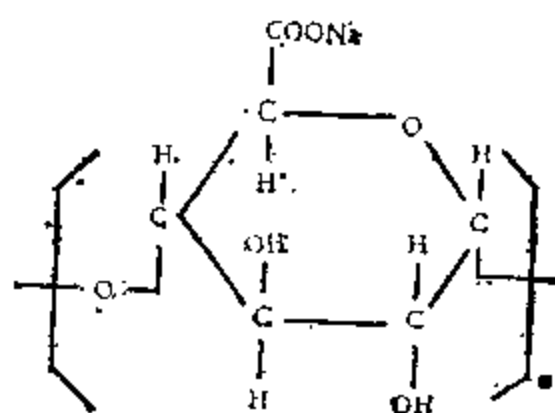
能进行缩聚反应的单体的官能团有： $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等。

## 六、高分子电解质

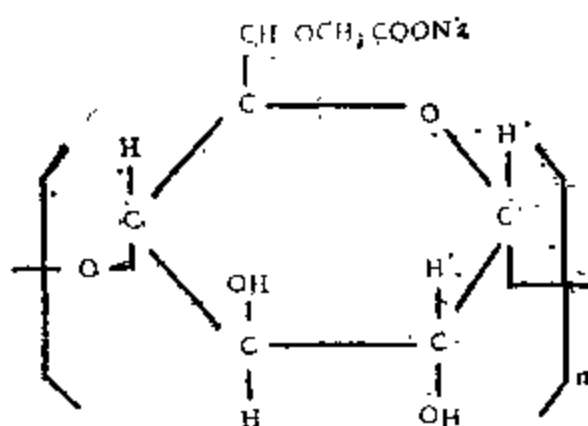
目前钻井液中使用的高分子化合物主要是高分子电解质。

### 1. 什么是高分子电解质

和低分子化合物溶液一样，高分子化合物也可以分为电解质和非电解质。高分子非电解质不含离子化基，如橡胶，聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇等。高分子电解质是其高分子链上有离子化基团，能溶于水或其它离子型溶剂的那些高分子化合物。例如，海藻酸钠和钠羧甲基纤维素是含离子化基 $-\text{COONa}$ 的高分子电解质。如下二式所示：

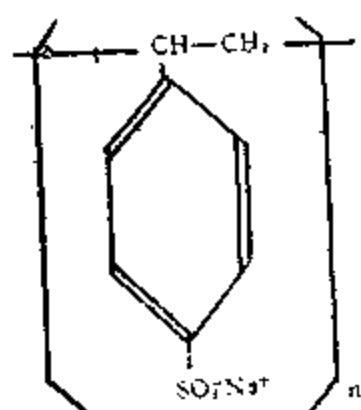


海藻酸钠

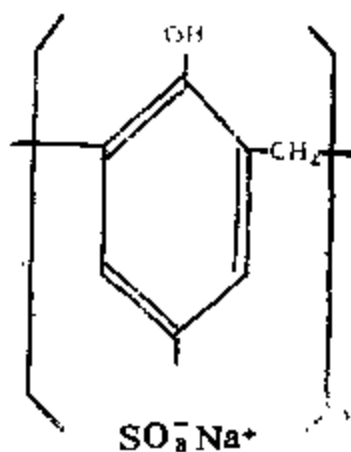


醚化度为1的钠羧甲基纤维素

又例如，聚苯乙烯磺酸钠和磺化酚醛树脂是含离子化基— $\text{SO}_3\text{Na}$ 的高分子电解质，如下二式所示：



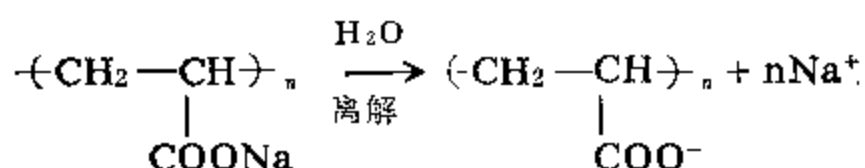
聚苯乙烯磺酸钠



磺化酚醛树脂

高分子电解质也称聚电解质。

2. 聚电解质的结构特点 聚电解质所以能溶于水是与它们的结构特点分不开的。聚电解质结构上的最显著特点是它们在水中能解离为带相反电荷的二种类型的离子，即聚离子与反离子。例如，聚丙烯酸钠盐在水中的解离式如下：



根据聚电解质在水中解离形成的离子化基团的电性，钻井液中使用的聚电解质可分为阴离子型、阳离子型和两性聚电解质。

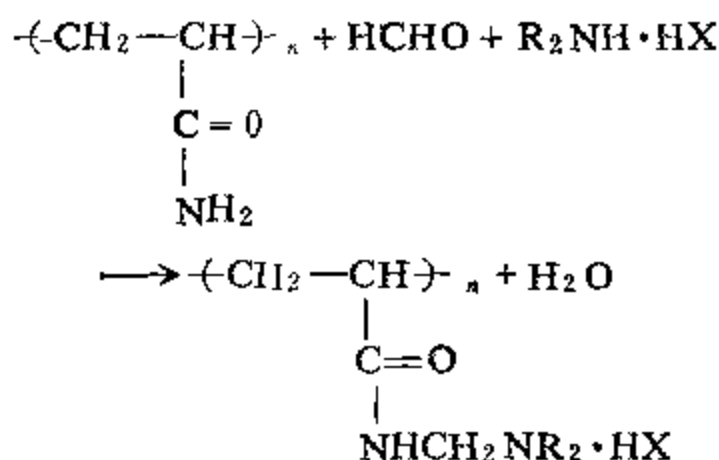
(1) 聚阴离子电解质 目前钻井液中使用的高聚物多数都是聚阴离子电解质，其中又以高聚物羧酸盐和高聚物磺酸盐使用最普遍。

聚阴离子电解质的结构特点是它们在水中解离为聚阴离子和无机阳离子。聚阴离子在钻井液中的性质取决于高聚物链上的阴离子基团的种类和数量，另外，也取决于其反离子的类型。例如，磺酸盐类型的聚阴离子，由于它的强酸性，在水中的解离度不受pH的影响，其钙、镁盐溶于水，不形成沉淀，而且磺酸基是强的水化基，它吸附到粘土颗粒上，就会给粘土颗粒带来厚的水化膜，从而发挥良好的护胶作用。而羧酸盐类型的聚电解质与磺酸盐类型的聚电解质不同，其解离度、溶解度受pH和环境中的阳离子类型的制约。

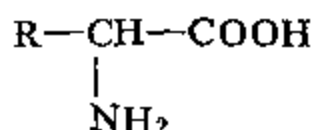
(2) 聚阳离子电解质 过去认为它是粘土的絮凝剂，因而不能用于钻井液。但近年来发现，它在完井液和稳定页岩的钻井液中有突出的优点，因而它是一类新型的钻井液处理剂，值得引起足够的重视。

聚阳离子电解质的结构特点，是它们在水中解离为聚阳离子和无机阴离子。例如，目前国外使用较多的聚阳离子电解质是聚

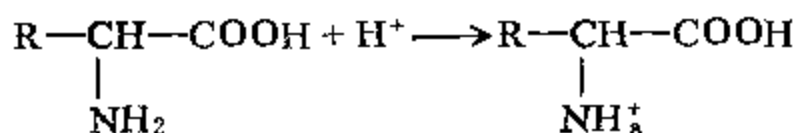
丙烯酰胺的衍生物，其中有一种是聚丙烯酰胺经过曼尼赫反应生成的，其制备的基本方法是：聚丙烯酰胺先与甲醛进行羟甲基化反应，然后在70~75℃下与胺共热约30分钟即可，反应式如下：



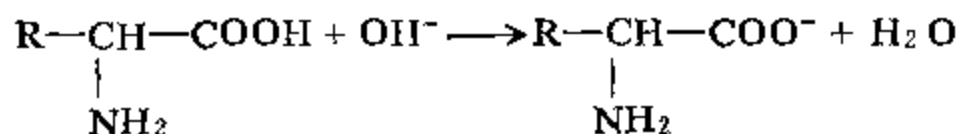
(3) 两性聚电解质 其分子结构特点是分子中既含有碱性离子化基又含酸性离子化基，例如蛋白质就属于这一类。蛋白质的分子式可表示如下：



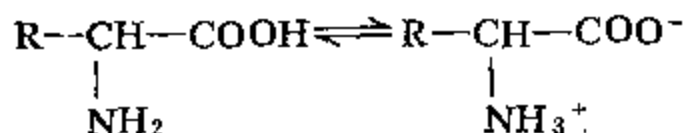
其中R代表肽链(—CO—NH—)。这种两性电解质在酸性强的溶液中，高浓度的H<sup>+</sup>抑制了—COOH的电离而发生下列反应：



而在碱性介质中，高浓度的OH<sup>-</sup>促进H<sup>+</sup>的电离而发生下列反应：



当溶液pH为某个中间值时，蛋白质分子上的两种离子化基进行等量的部分电离如下：



这种带等量正电和负电的离子好象不带电的分子，在直流电场中不向任何一极运动。两性电解质所处的这种状态，其溶液的pH叫做两性电解质的等电点。对于蛋白质来说，由于羧基的酸性比胺基的碱性强，故蛋白质的等电点位于溶液pH小于7的酸性范围，例如，明胶的等电点pH为4.8。

## § 7-2 高分子溶液

### 一、高分子溶液与溶胶的异同

高分子溶液的溶质分子大小通常在胶体分散体系的范围内，所以早期认为高分子溶液是典型胶体。例如天然的蛋白质溶液、明胶溶液等，其溶质都具有扩散缓慢、不能透过半透膜等溶胶的基本物理化学性质。因此早期把高分子溶液称为亲液溶胶。随着胶体化学的发展，发现高分子溶液是热力学稳定体系，而溶胶是热力学不稳定体系，二者存在着本质上的区别。另一方面，高分子溶液的溶质是大分子，许多性质又不同于低分子溶液，所以低分子溶液的热力学结论又不能直接用于高分子溶液。总之，高分子溶液与溶胶在性质上有如下异同点：

#### 1. 相同点

(1) 高分子溶液中的溶质与溶胶的粒子大小均在 $1\text{nm}$ — $1\mu\text{m}$ 之间；

(2) 扩散速度都比较缓慢；

(3) 都不能透过半透膜。

#### 2. 不同点

(1) 高分子化合物能自动溶解在溶剂中，而溶胶粒子不会自动分散在分散介质中；

(2) 高分子溶液属于热力学稳定体系，而溶胶是热力学不稳定体系；

(3) 高分子溶液是均相体系，没有明确界面，丁铎尔效应

弱。而溶胶是多相体系，丁铎尔效应强；

(4) 高分子溶液的粘度要比溶胶大得多。

## 二、高分子化合物的溶胀和溶解

高分子化合物的溶解过程非常缓慢，总要经过一个吸收溶剂从而使高分子化合物体积膨胀的过程。在化学上常把这个过程叫做溶胀。高分子溶解时必须首先溶胀的原因主要有两个：一个是由于高分子化合物主要采取卷曲的形状，它能提供溶剂分子扩散进去的空间；另一个是高分子化合物分子特别大，扩散速度特别慢，而溶剂分子较小，扩散速度较快，所以，当高分子化合物扩散到溶剂引起溶解之前，溶剂分子已扩散到卷曲的高分子化合物之间而引起它的溶胀。溶胀可以看作高聚物溶解的第一阶段。高聚物溶胀后，若溶剂分子再继续大量进入，则分子链间的距离就继续扩大，以致整个高分子化合物分子链逐渐彼此分离而扩散到溶剂中去，完成溶解过程。从溶胀到溶解，可看作高聚物溶解的第二个阶段。一般说线型高分子化合物才能溶解。有的高聚物只能溶胀不能溶解，如橡胶。大多数体型高分子化合物既不溶胀也不溶解。高聚物的溶胀与溶解过程如图7-4示意：

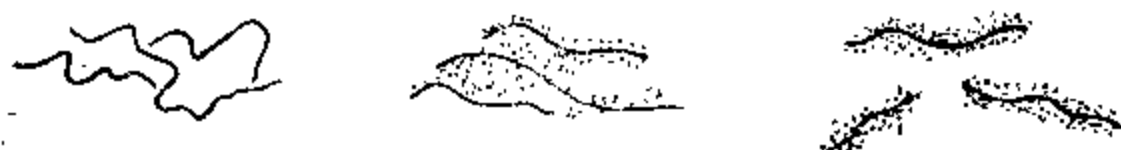


图 7-4 高聚物的溶胀与溶解

线型高分子化合物的溶解与各种因素有关，主要的有关因素如下：

1. 溶剂性质 溶剂性质对线型高分子化合物的影响规律符合极性相近的经验规则，极性的高分子化合物易溶于极性溶剂，而非极性高分子化合物易溶于非极性溶剂。例如，聚丙烯酰胺（简称 PAM）中含有极性基团（ $-\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ ），易于在水中溶解，而不易在油中溶解。

2. 分子量 高分子化合物的溶解性随其分子量的增加而减弱。例如分子量太大的PAM在水中难以溶解。因分子量大，分子间引力大，高分子链的扩散速度慢，难以分散在溶剂中。

3. 温度 温度升高，分子的动能增加，促使分子链的分散而溶解度加大。例如，钻井液中使用的PAM在水中溶解时，冬天比夏天困难。

### 三、高分子化合物水溶液粘度

前面已述，高分子化合物溶液具有高粘性，是其主要特征之一。产生高粘性的原因是：(a)高分子化合物的分子体积很大，阻碍了介质的自由运动；(b)高分子的溶剂化作用，束缚了大量“自由”液体，特别是溶剂；(c)高分子化合物分子之间相互纠缠，特别是浓度高时。下面具体讨论影响高分子水溶液粘度的因素和规律。

1. 高分子溶液的粘度随看高分子化合物浓度增加而急剧地升高。图7-5表示聚丙烯酰胺水溶液的粘度与浓度的关系。从图中可以看出当聚丙烯酰胺水溶液浓度超过1%时，粘度就急剧地增加。

高分子溶液的粘度之所以随浓度的增加而急剧增加，是由两个原因决定的。一个主要原因是由于高分子间有较强的分子间力，所以，当浓度超过一定限度后，亦即当高分子化合物的分子距离缩短到一定限度之后，由于分子间力，使高分子在溶液中形成网状结构，从而使溶液的粘度急剧上升。另一个原因是由于高分子在溶液中主要采取卷曲的构象。当高分子化合物浓度超过一定限度后，高分子化合物的分子彼此靠近，卷曲分子互相纠缠，形成网状结构，从而使粘度急剧上升。

2. 高分子溶液粘度随温度升高而急剧下降。这是因为：①温度升高时，分子间力减弱，不利于网状结构的形成；②温度升高，使高分子的原子，进一步发生内旋转，而分子更加卷曲，这样反而不利于分子间的互相纠缠，结果使高分子粘度下降。温度



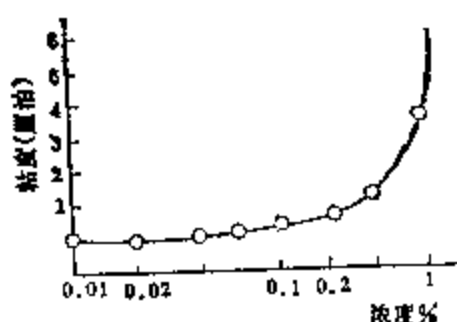


图 7-5 聚丙烯酰胺水溶液粘度  
与浓度的关系

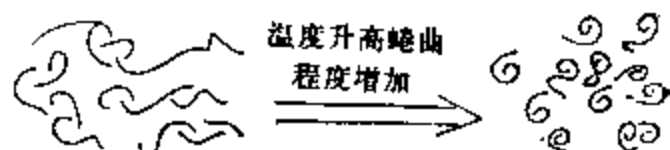


图 7-6 温度对高分子构象的影响

对高分子构象的影响如图7-6所示；③ 温度升高以后介质的粘度明显下降。

3. pH对高分子电解质水溶液粘度的影响：实验发现，因聚电解质类型不同，其溶液粘度受pH影响也不相同。磺酸盐类型的聚电解质水溶液的粘度受pH的影响较小，而羧酸盐类型的聚电解质，其水溶液粘度大小与pH变化有密切关系。例如，部分水解聚丙烯酰胺(PHP)，其水溶液粘度与pH的关系表示于图7-7。从图中可以看出，pH在7.5以下时，随pH升高，粘度急剧增加；当pH在7~10之间，粘度变化不大，而pH大于10，粘度又急剧下降，而非水解聚丙烯酰胺水溶液，粘度随pH变化不明显。这是因为PHP含有离子基( $-\text{COONa}$ )，它在水中电离，形成聚阴离子。由于 $-\text{COO}^-$ 的静电斥力，使高分子链伸展，故粘度较大，而在酸性条件下，随pH的降低， $-\text{COONa}$ 变为 $-\text{COOH}$ ， $-\text{COOH}$ 是弱酸基，在水中电离度很小，使链子静电斥力下降，因

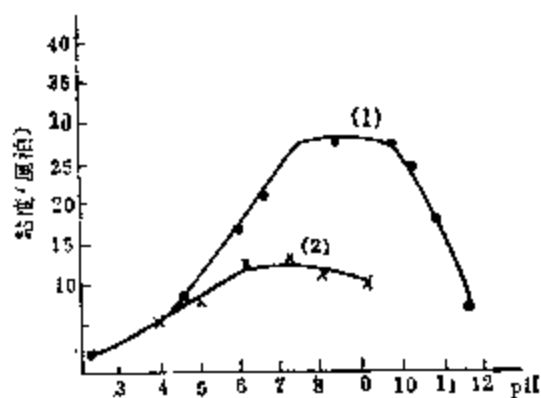


图 7-7 PHP水溶液粘度与pH  
的关系

注：1)水解度11.5%的聚丙烯酰胺水溶液  
(分子量为 $4.07 \times 10^6$ ) 浓度0.04%。  
2)非水解聚丙烯酰胺水溶液(分子量为  
 $2.07 \times 10^6$ )，浓度0.25%。

而链子卷曲,结果导致粘度明显下降。至于pH大于10时粘度下降,是由于加NaOH调节pH时,溶液中残留了很多Na<sup>+</sup>,由于盐效应导致高分子链卷曲。

#### 四、粘度法测定高分子的分子量

粘度法是测定高分子化合物的分子量最简单的方法之一。其原理是,高分子化合物具有提高溶液粘度的能力,溶质的分子量愈大,其溶液粘度也就越大。反之,若溶液粘度愈大,说明溶质的分子量愈大。

对于溶液粘度特性,我们采用相对粘度 $\eta_{\text{相对}}$ 和增比粘度 $\eta_{\text{增比}}$ 来表示

相对粘度表示溶液的粘度为纯溶剂粘度的多少倍

$$\eta_{\text{相对}} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (7-1)$$

式中  $\eta$ ——溶液粘度;  
 $\eta_0$ ——纯溶剂粘度。

因为

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau \rho}{\tau_0 \rho_0}$$

式中  $\tau$ ——一定体积的溶液流过毛细管所需的时间;  
 $\tau_0$ ——同样体积的溶剂流过毛细管所需时间;  
 $\rho$ ——溶液密度;  
 $\rho_0$ ——溶剂密度。

由于高分子化合物稀溶液的密度与溶剂大体相等,  $\rho \approx \rho_0$ , 所以

$$\eta_{\text{相对}} \approx \tau / \tau_0 \quad (7-2)$$

增比粘度表示相对粘度与纯溶剂粘度之差

$$\eta_{\text{增比}} = \eta_{\text{相对}} - 1 = \frac{\tau}{\tau_0} - 1 = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} \quad (7-3)$$

溶液的增比粘度和溶质分子量之间存在以下关系:

$$\eta_{\text{增比}}/C = kM^a \quad (7-4)$$

式中  $C$ ——溶质浓度,单位为每100ml溶剂中溶质的克数;

$M$ ——溶质的分子量；

$k, a$ ——常数，其数值由待定的聚合物和所用的溶剂决定。

$\eta_{sp}/C$ 的比值叫比浓粘度。根据式7-4得到比浓粘度。但是只有在非常稀的溶液中才符合这种规则。所以

$$\lim\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right) = [\eta] = kM^a \quad (7-5)$$

式中  $[\eta]$  是溶液无限稀释时的比浓粘度，又称为特性粘度。

用图解法求特性粘度(图7-8)，从实验测得的高分子溶液的  $\eta_{sp}/c$  值，沿纵坐标标出，而沿横坐标标出相应的浓度。所得到的直线在纵坐标上的截距，就是特性粘度。

#### 五、盐对聚电解质水化性的影响

聚电解质能否作为泥浆处理剂，在很大程度上取决于它的水化能力。水化能力强，既可以使它本身在水中很好地溶解，又可以使它给粘土微粒表面带上较厚的水化膜，保护粘土颗粒免于碰

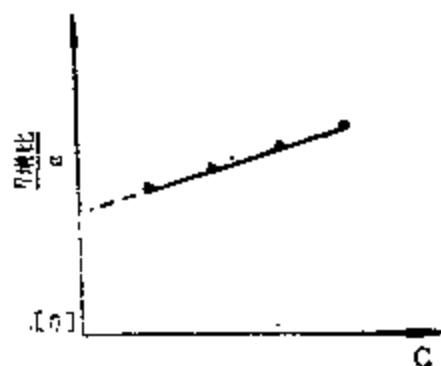


图 7-8 特性粘度的测定

撞而聚结。反离子可以和聚电解质分子上的离子化基争夺水化水而降低聚电解质的水化能力，导致聚电解质钻井液处理剂失效。所以，聚电解质耐盐性强弱的本质就是盐对其脱水化影响强弱的表现。李卓美等人用示差折光法和浊度滴定法研究了磺化脲醛树脂[SPU(Ⅱ)]对NaCl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>和SrCl<sub>2</sub>的耐盐性。通过比较外加盐对含—SO<sub>3</sub>和—COO<sup>-</sup>的聚电解质的脱水化作用，表明SPU(Ⅱ)的水化受盐的影响较小。SPU(Ⅱ)在盐浓度较高的溶液中仍有一定的溶解性。在pH=10的使用条件下，SPU(Ⅱ)在NaCl饱和溶液中不沉淀析出，表明它具有良好的耐盐性。笔者用粘度法研究了部分水解聚丙烯酰胺(PHP)对NaCl、

$\text{CaSO}_4$ 的耐盐性。实验结果表明，少量电解质的存在就使PHP溶液的粘度急剧下降(见图7-9)。从图7-9中可以看出，部分水解聚丙烯酰胺水溶液当加入1%的 $\text{NaCl}$ 与 $\text{CaSO}_4$ 时，粘度急剧下降，

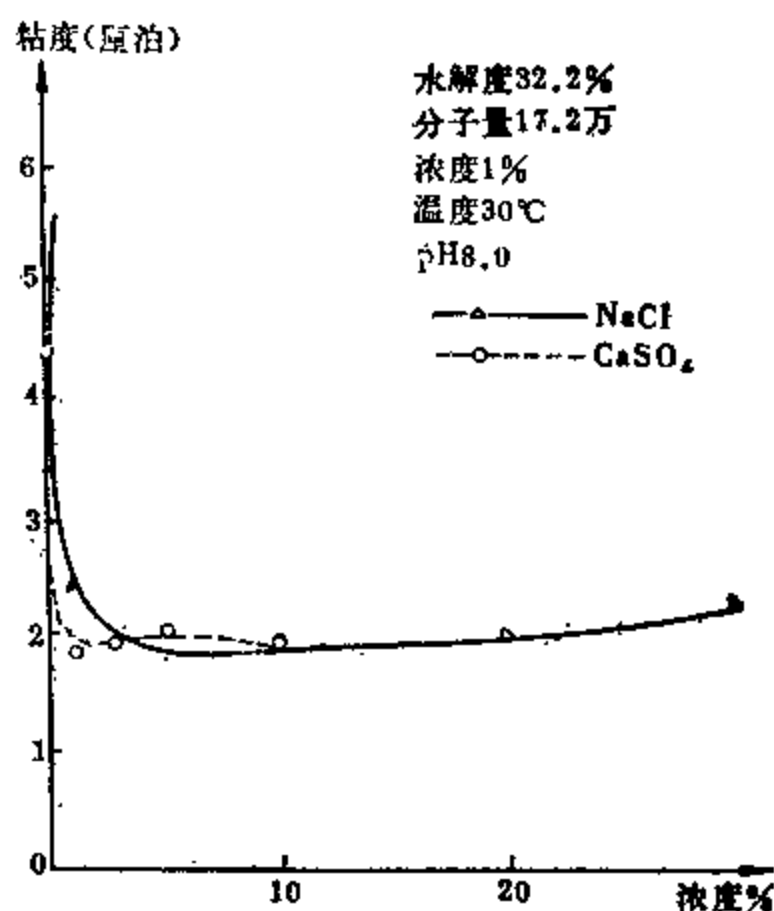


图 7-9 不同浓度的电解质对部分水解聚丙烯酰胺溶液的粘度影响

以后继续增加 $\text{NaCl}$ 与 $\text{CaSO}_4$ ，粘度变化不明显。当 $\text{NaCl}$ 加量为10%以上，粘度又有所回升； $\text{CaSO}_4$ 在加量为3%以上亦有相似趋势。在这些电解质加入的实验过程中，均未发生沉淀现象。由此说明，部分水解聚丙烯酰胺粘度下降的主要原因是高分子链卷曲。电解质使高分子链卷曲的主要原因是因为 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 等离子增多以后，夺取了高分子水化基团的水化膜，对高分子化基团来说，还使高分子的电性发生中和，这两方面的因素都使高分子链的斥力下降，因而高分子链卷曲。

NaCl 和二价盐对两种四丁基铵盐脱水化作用的影响见图 7-10 和 7-11。

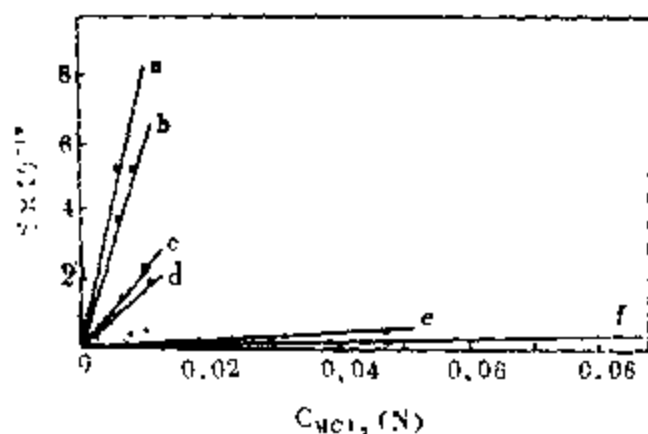


图 7-10 NaCl 对 a、b 两种高聚物水化影响

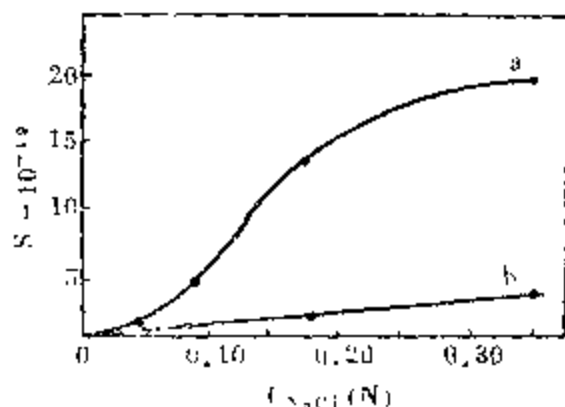


图 7-11  $MCl_2$  对 PAA<sup>-</sup> 和 PSS<sup>-</sup> 水化的影响

a. PAA<sup>-</sup> (聚丙烯酸四丁基铵盐); PAA<sup>-</sup>: a.  $CaCl_2$ ; b.  $SrCl_2$ ; c.  $MgCl_2$   
 b. PSS<sup>-</sup> (聚苯乙烯磺酸四丁基铵盐) PSS<sup>-</sup>: d.  $CaCl_2$ ; e.  $SrCl_2$ ; f.  $MgCl_2$   
 S: ——单位体积中水化分子减少的数目。

含有磺酸基的聚电解质比含有羧酸基的聚电解质耐盐的机理，是因为  $-SO_3H$  中有两个  $S \rightarrow O$   $P-\pi$  共轭配键，增强了硫原子从  $-OH$  基中吸引电子的能力，使氢离子易于离解，是强酸，伴随着电离，自由能降低较多，离解产生的  $-SO_3^-$  较稳定，因此， $-SO_3^-$  对阳离子的吸引力也较弱，阳离子不易进入  $-SO_3^-$  的水化层。而  $-COOH$  中有一个  $P-\pi$  共轭键，是弱酸，伴随着离解，自由能降低较少，离解产生的  $-COO^-$  稳定性不如  $-SO_3^-$ ，因此， $-COO^-$  对阳离子的吸引力较强，阳离子易进入它的水化层，所以阳离子对  $-COO^-$  的脱水化作用较大。这就从机理上说明了为什么含羧酸盐的聚电解质遇到少量无机电解质时就会产生链子卷曲，粘度下降，从而导致它们在钻井液中的作用减效。

## 六、高分子溶液的渗透压

在溶液的依数性测定方法中，只有渗透压法能测定高分子的

分子量，这是因为高分子的分子量很大，摩尔液度低，所以依数性效应也很小。沸点升高效应为 $0.001^{\circ}\text{C}$ ，相对应的渗透压值约为 $10\text{ cm}$ 水柱高。现代的实验技术水平，要求温度准到 $0.0002^{\circ}\text{C}$ 已很不容易，而渗透压要测准到 $\pm 0.01\text{ cm}$ 却并非难事，所以渗透压测定值的准确度是很高的。渗透压法不仅有这些优越性，而且由于半透膜能使低分子杂质透过，样品中杂质影响可以消除，这是其它方法无法做到的。

改变半透膜的孔径大小，可以控制测定分子量的范围。一般所制备的膜适应于分子量在 $10^4 \sim 10^6$ 之间，若分子量太小，则制备合适的半透膜不太容易，分子量太大则液柱升高不多，而难于测准。渗透压与溶液浓度的关系如下：

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} \quad (7-6)$$

式中  $\pi$ ——渗透压；

$C$ ——重量浓度，单位 $\text{g ml}^{-1}$ （克·毫升 $^{-1}$ ）；

$M$ ——溶质的分子量；

$R$ ——气体常数；

$T$ ——绝对温度。

这是适用于理想溶液的公式。如果是真溶液，可用液度的幂次方级数来表示渗透压，即

$$\frac{\pi}{C} = RT \left( \frac{1}{M} + B_2 C + B_3 C^2 + \dots \right) \quad (7-7)$$

$B_2$ 、 $B_3$ ……称维利系数。其它符号同前，高分子化合物的分子量不是单一的，所以渗透压应当是各级分子量贡献的总和，所以

$$\pi = RT \sum_i (C_i / M_i) \quad (7-8)$$

因为溶液总浓度 $C = \sum_i C_i$ ，故

$$\pi = RT \cdot C / \left[ \sum_i C_i / \sum_i (C_i / M_i) \right]$$

按数均分子量的定义，则

$$\pi = RT \frac{C}{M_n}$$

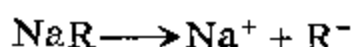
或 
$$\pi = RT \left( \frac{C}{M_n} + BC^2 + \dots \right) \quad (7-9)$$

式中 $B$ 是平均维利系数，代表高分子溶液的非理想性。一般浓度低于1%的低分子溶液可以用理想溶液计算。但是1%的橡胶苯溶液的渗透压计算所得的数值约高出一倍，这种现象在分子溶液中是普遍存在的，这是因为分子溶质间相互作用比较强烈的缘故，所以，要测定无限稀释下的渗透压，才能求得分子化合物的分子量。

### 七、杜南平衡——聚电解质的渗透压

前面所讨论的渗透压，只限于不带电的分子化合物，如果是带电的聚电解质情况就复杂了。钻井液中使用的高分子化合物多数是聚电解质，所以研究聚电解质的渗透现象十分重要。为了说明杜南平衡，举例如下：

若某种高聚物钠盐，在水中进行如下解离



将浓度为 $C_1$ 的高聚物钠盐溶液和浓度为 $C_2$ 的 $\text{NaCl}$ 溶液以一半透膜隔开，双方互相扩散，由于膜内 $\text{R}^-$ 不能透过半透膜，而整个系统中 $\text{Na}^+$ 及 $\text{Cl}^-$ 可以自由出入半透膜，直到可渗透的离子自由通过半透膜达到动态平衡。膜外的 $\text{Na}^+$ 及 $\text{Cl}^-$ 的浓度都减少了 $x$ ，膜内 $\text{Na}^+$ 浓度增加至 $C_1 + x$ ，同时膜内出现原来没有的 $\text{Cl}^-$ ，其浓度为 $x$ ，如图7-12所示：

由图7-12可以看出，当达到杜南平衡时：(a)膜内外离子分布不平衡，膜内可渗透的电解质浓度较膜外小，即 $(\text{NaCl})_i < (\text{NaCl})_o$ ；(b)对于带负电荷的胶体系统，可渗透的阳离子膜内浓度大于膜外浓度，即 $[\text{Na}^+]_i > [\text{Na}^+]_o$ 。而可渗透的负离子则膜外浓度大于膜内浓度，即 $[\text{Cl}^-]_i < [\text{Cl}^-]_o$ 。对于带正电荷的胶体系

半透膜

	膜内(i)			膜外(b)	
	$R^-$	$Na^+$	$Cl^-$	$Na^+$	$Cl^-$
开始时		$C_1$	0	$C_2$	$C_2$
平衡后		$C_1$	X	$C_2 - X$	$C_2 - X$

图 7-12 杜南平衡过程中离子迁移示意图

统，则与之相反；(c)可渗透的离子总数，膜内要比膜外多，即  $[Na^+]_i + [Cl^-]_i > [Na^+]_b + [Cl^-]_b$

从图7-12可看出，当  $C_1 \ll C_2$  时，膜内  $[Na^+] + [Cl^-]$  接近膜外  $[Na^+] + [Cl^-]$ ，因而在测定高分子电解质的渗透压时，可渗透离子对渗透压的影响内外可以抵消，所得到的渗透压则由大分子电解质离子(聚离子)的数目所决定。当  $C_1 \gg C_2$  时，内外小分子电解质离子的总和则相差悬殊。

#### 八、超离心力场中的沉降

在第五章中讨论了在重力场条件下的沉降分析，这种方法仅限于粗分散体系，它所测定的粒子半径最小极限为 85nm。凡是小于  $1\mu m$  的胶体分散体系的粒子沉降十分缓慢。 $0.1\mu m$  的金溶胶粒子下降 1cm 需要 7 小时，而且在沉降过程中还要受到扩散、对流等的干扰。所以胶体粒子在重力场下基本上不测沉降而必须用超离心机。超离心机的转速，现在已高达  $100\,000 \sim 160\,000$  转·分<sup>-1</sup>，离心力为重力场的  $10^6$  倍，在这样强的离心力作用下，再小的蛋白质分子也能分离，用沉降平衡法甚至可求出蔗糖的分子量 ( $M = 341$ )。

超离心力场与重力场相似，如果胶体粒子是均分散体系，在超离心力作用下，沉降的过程中有明显的界面，由界面的移动速度，即可算出粒子大小，这种方法叫做沉降速度法。沉降速度法必须要有清晰的界面移动，所以，对于均分散体系比较合适。另外一种方法叫沉降平衡法。某些胶体，它的粒子虽然是均分散体系，但颗粒太小，在超离心力场作用下还不足以使粒子一沉到



底，所以没有明显的界面，在超离心力场中，胶体形成大气式分布的沉降。通过沉降平衡法可以求出胶体粒子重，沉降平衡法的缺点是，使溶胶达到平衡，需要离心几天，并保持离心机速度不变，这不仅十分麻烦，面且在那么长的时间内，要绝对避免环境对它的干扰，也是很困难的。

### 思 考 题

1. 什么是高分子电解质？举例说明聚电解质的类型。
2. 为什么有些高分子电解质抗盐，而另一些不抗盐？
3. 高分子化合物的溶解过程有什么特点？

## 习 题 集

1. 单位体积物质所具有的表面积称为比表面积, 试导出下列结果:

(a) 半径为 $r$ 的球形颗粒的比表面积,

$$S = \frac{3}{r}$$

(b) 质量为 $m$ , 密度为 $\rho$ 的球形颗粒比表面积,

$$S = 3 \left( \frac{4\pi\rho}{3m} \right)^{1/3};$$

(c) 边长为 $L$ 的立方体的比表面积,

$$S = \frac{6}{L}$$

(d) 质量为 $m$ , 密度为 $\rho$ 立方体的比表面积,

$$S = 6 \left( \frac{\rho}{m} \right)^{1/3}$$

2.  $20^{\circ}\text{C}$ 时把半径为 $1\text{mm}$ 的水滴分散成半径为 $1 \times 10^{-3}\text{mm}$ 小水滴, 问比表面积增加了多少倍? 表面能增加了多少? 完成该变化时, 环境至少须做功若干(以焦耳表示)? 已知 $20^{\circ}\text{C}$ 时水的表面张力为 $72.8 \times 10^{-5}\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

3. 已知汞溶胶中粒子的直径为 $220 \times 10^{-1}\text{nm}$ (设为球形), 每升溶胶中含 $\text{Hg}$ 为 $0.08$ 克, 试问每毫升溶胶中粒子数为多少? 其总表面积为若干? 把重为 $0.08$ 克的汞滴分散成上述溶胶时表面能增加多少? 已知汞的密度为 $13.6\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 汞-水间的界面张力为 $375 \times 10^{-5}\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

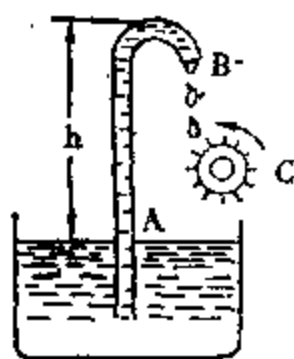
4.  $20^{\circ}\text{C}$ 时, 水的表面张力为 $72.8 \times 10^{-5}\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 汞的表

面张力为  $483 \times 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，而汞和水的界面张力为  $375 \times 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，试问：

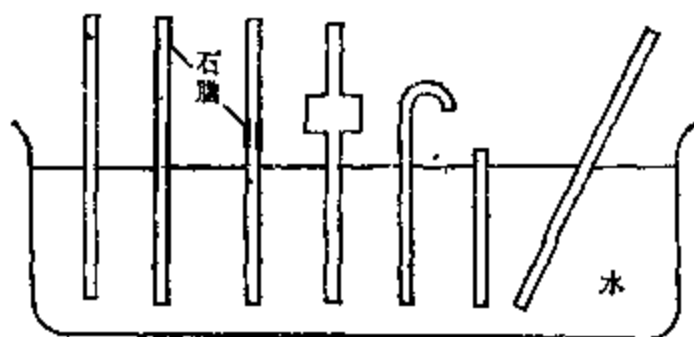
(a) 水能否在汞的表面上铺展开？

(b) 汞能否在水的表面上铺展开？

5. 有人设计了习题图-1所示的“永动机”，他说A是玻璃毛细管，液体自动上升的高度大于 $h$ ，因而，液体自B端滴下，推动涡轮C转动，如此可以往复不停。请指明此永动机不能永动的原因。



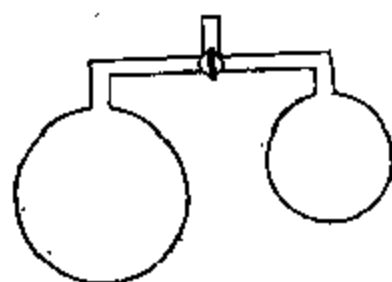
习题图-1



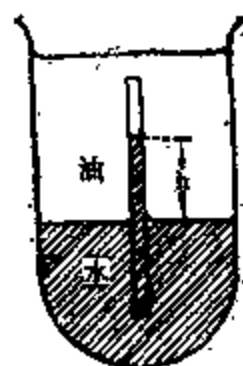
习题图-2

6. 利用一个两边半径不同的U形管以测定一种能润湿玻璃的液体之表面张力。设U形管的细管半径为  $r_1$ ，粗管半径是  $r_2$ ，该液体在此U形管两边的弯月面位置相差高度  $\Delta h$ 。已知： $\Delta h = 1.9 \text{ cm}$ ， $r_1 = 1.00 \text{ mm}$ ， $r_2 = 1.00 \text{ cm}$ ，液体的密度  $\rho = 0.95 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1} (20^\circ \text{C})$ 。水在玻璃上的接触角为  $\theta$ 。请用简单的毛细上升处理法计算此液体的表面张力。

7. 今有形状各异的毛细管，如习题图-2所示，除指定者外均系玻璃制成，毛细管部分的管径均匀一致。左边第一根毛细管中的弯月面是毛细上升的平衡结果，试绘出下述两种情况下其他各管中水的弯月面应有的平衡位置和形状：(1) 自动上升的结果；(2) 先将水吸至各管上端，然后再使弯月面自动下降的结果。



习题图-3



习题图-4

8. 在习题图-3的装置上吹出两个大小不一的肥皂泡, 然后打开活塞使两泡相通, 试问会发生什么情况? 最后两边的肥皂泡各成什么样子? 试绘出简图, 并讨论之。

9. 设有半径为0.1mm的玻璃毛细管, 如习题图-4所示,  $h = 4\text{cm}$ , 油的密度为 $0.80\text{g/cm}^3$ , 玻璃-水-油的接触角为 $40^\circ$ 。试计算油/水的界面张力。

10. 把半径为 $R$ 的毛细管插在某溶液中, 设该液体与玻璃间的接触角为 $\theta$ , 毛细管中液体所成凹面的曲率半径为 $R'$ , 液面上升到 $h\text{cm}$ 后达到平衡, 试证明该液体的表面张力可近似地表示为

$$\sigma = \frac{gh\rho R}{2\cos\theta}, \text{ 式中 } g \text{ 为重力加速度, } \rho \text{ 为液体的密度。}$$

11. 溶液中某种物质在硅胶上的吸附作用服从弗兰德利希公式, 式中  $K = 6.8$ ,  $\frac{1}{n} = 0.5$  (吸附量用 $\text{mmol g}^{-1}$ , 浓度用 $\text{mmol dm}^{-3}$ 表示)。试问, 若把10.0g硅胶加入 $100\text{cm}^3$ 浓度为 $0.100\text{mol dm}^{-3}$ 的该溶液中, 在吸附达到平衡后溶液的浓度为多少?

12. 试由下列数据, 计算283K丁酸在浓度为 $0.104\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 时, 水溶液-空气界面上的吸附量。

浓度( $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ )	0.00	0.021	0.050	0.104	0.246	0.496
表面张力( $\text{Nm}^{-1}\times 10^3$ )	74.01	69.51	64.30	59.85	51.09	44.00

13. 今有一表面活性物质的稀溶液, 已知 $20^{\circ}\text{C}$ 时的液度 $C$ 和表面张力之间的关系为:  $\sigma = 72.8 - 1000C$ , 试计算该溶液在 $0.01\text{mol/l}$ 时的表面吸附量。

14.  $18^{\circ}\text{C}$ 时, 活性炭从溶液中吸附醋酸的一组数据见下表,  $y$ 为在平衡液度 $C$ 时醋酸的吸附量。

$C(\text{mol/l})$	0.018	0.031	0.062	0.126	0.268	0.471	0.882
$y(\text{mol})$	0.47	0.62	0.80	1.11	1.55	2.04	2.48

试问, 这些数据是否适合伏兰德利希等温方程式, 并计算出伏兰德利希等温方程式中的常数。

15. 在 $0^{\circ}\text{C}$ 时,  $\text{CO}$ 在 $2.964\text{g}$ 木炭上的吸附平衡压力 $P$ 与吸附气体在标准状况下的体积 $V$ 如下:

$P(\text{mmHg})$	73	180	309	540	882
$V(\text{cm}^3)$	7.5	16.5	25.1	38.1	52.3

(1) 试用图解法求朗格缪尔公式中常数 $K$ 和 $b$ ;

(2) 求当 $\text{CO}$ 的压力为 $400\text{mmHg}$ 时,  $1\text{g}$ 木炭吸附的 $\text{CO}$ 在标准状况下所占体积。

16. 为了证实吉布斯公式, 有人做了下列实验: 在 $25^{\circ}\text{C}$ 时配制了一浓度为 $400\text{g}/1000\text{g}$ 水的苯基丙酸溶液, 然后用特制的刮片机在 $310\text{cm}^2$ 的溶液表面上刮下 $2.3\text{g}$ 溶液, 经分析知表面层与本体溶液浓度差为每克水 $1.30 \times 10^{-5}\text{g}$ 。试据此计算表面吸附量 $\Gamma$ 。另外, 已知不同浓度下该溶液的 $\sigma$ 为:

浓度( $\text{g/g}$ 水)	0.0035	0.0040	0.0045
表面张力( $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$56 \times 10^{-5}$	$54 \times 10^{-5}$	$52 \times 10^{-5}$

试用吉布斯公式计算表面吸附量。比较二者结果。

17. 土壤悬浮液的粒子直径为 $10\text{nm}$ , 土壤粒子的平均密度

为  $2.65\text{g/cm}^3$ ，求室温下在纯水中沉降  $50\text{cm}$  所需的时间。

18.  $20^\circ\text{C}$  时，金溶胶粒子直径分别为  $0.01\text{nm}$ 、 $1.50\text{nm}$ 、 $50\text{nm}$ ，在地心引力场中下降，试计算它们下降  $1\text{cm}$  时所需时间？已知分散介质的密度为  $1.0\text{g/cm}^3$ ，粘度为  $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，金的密度为  $19.3\text{g/cm}^3$ 。

19. 将  $12\text{毫升}$   $0.02\text{N}$  的  $\text{KCl}$  溶液和  $100\text{毫升}$   $0.005\text{N}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液混合以制备  $\text{AgCl}$  溶胶。试写出胶团结构式。

20. 在碱性溶液中用  $\text{HCHO}$  还原  $\text{HAuCl}_4$  以制备金溶胶，反应可表示为：



此处  $\text{Na}\cdot\text{AuO}_2^-$  是稳定剂，试写出胶团结构式。

21. 某溶胶中粒子的平均直径为  $42 \times 10^{-1}\text{nm}$ ，设其粘度和纯水相同， $\eta = 0.1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。试计算  $25^\circ\text{C}$  时胶体的扩散系数。

22. 由电泳实验能得  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  溶胶（设为球形粒子）在电压  $210$  伏下（两极相距  $38.5\text{cm}$ ），通过电流的时间为  $36\text{分}12\text{秒}$ ，引起溶液界面向正极移动  $3.20\text{cm}$ ，该溶胶分散介质的介电常数  $D = 81.1$ ，粘度系数  $\eta = 1.03\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，问该溶胶的  $\zeta$  电势为多大？

23. 在  $25^\circ\text{C}$ ，水的粘度为  $0.89\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，某种胶体粒子在此时扩散系数  $D = 1.7 \times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$ ，粒子的密度为  $1.37\text{g/ml}$ ，设胶粒为圆球状，求粒子半径及胶团量。

24. 在三个烧瓶中分别盛  $20\text{cm}^3$   $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶，分别加入  $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  溶液使其聚沉，最少需加电解质的数量为：(1)  $1\text{N}$   $\text{NaCl}$   $21\text{cm}^3$ ；(2)  $0.01\text{N}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $125\text{cm}^3$ ；(3)  $0.01\text{N}$   $\text{Na}_3\text{PO}_4$   $7.4\text{cm}^3$ 。试计算各电解质的酸沉值，聚沉能力之比，并指出溶胶的带电符号。

25. 对于混合等体积的  $0.08\text{N}$   $\text{KI}$  和  $0.1\text{N}$   $\text{AgNO}_3$  溶液所得溶胶而言，试问下述电解质中何者的聚沉能力最强？

(1)  $\text{CaCl}_2$ ；(2)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ；(3)  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$

26. 对金溶胶粒子来说,  $\xi = -50\text{mV}$  (带负电荷)。求它在  $6\text{V/cm}$  的电位梯度下在室温的水中 ( $\eta = 1\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) 电泳速度。

27.  $20^\circ\text{C}$  时, 用电泳法测定  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  水溶液的电泳速度, 两电极上的电位差为  $150\text{V}$ , 两电极的距离为  $35\text{cm}$ , 通电 30 分钟引起胶粒移动距离为  $25\text{mm}$ , 求  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  水溶胶的电动电位 ( $\xi$  电位)。已知水的介电常数  $D = 81.1$ ,  $\eta = 1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

28. 用  $100\text{ml } 0.005\text{N}$  的  $\text{AgNO}_3$  加入  $0.02\text{N KI } 20\text{ml}$  后, 得到  $\text{AgI}$  溶胶, 试问胶团的结构如何?

29. 写出土壤中  $\text{SiO}_2$  负溶胶的胶团结构, 决定电位离子是  $\text{HSiO}_3^-$ , 交换性离子为  $\text{H}^+$  及  $\text{Na}^+$ 。

# 附录

附表 I 不同温度下水的表面张力

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3$ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma \cdot 10^3 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
10	74.22	17	73.19	24	72.13
11	74.07	18	73.05	25	71.97
12	73.93	19	72.90	26	71.82
13	73.78	20	72.75	27	71.68
14	73.64	21	72.59	28	71.50
15	73.49	22	72.44	29	71.35
16	73.34	23	72.28	30	71.18

附表 I 表面活性物质的分子量和密度

表面活性剂	分子量	密度 $\rho \cdot 10^{-3}$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	表面活性剂	分子量	密度 $\rho \cdot 10^{-3}$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
戊醇	88.10	0.815	乙醇	46.05	0.790
丁醇	74.04	0.804	甲酸	46.02	1.220
戊酸	102.08	0.932	乳酸	90.06	1.240
异戊醇	88.10	0.810	烯丙醇	58.08	0.854
异丁醇	74.08	0.800	乙二醇	62.00	1.113
癸酸	116.10	0.929	丙醇	60.09	0.804
丁酸	88.08	0.964	异丙醇	60.09	0.789
丙酸	74.06	0.992	异戊酸	102.08	0.831
乙酸	60.03	1.049			

附表 II 在不同温度下 0.01N 的 KCl 溶液的比电导

$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\kappa, \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$
16	0.1173	21	0.1305
17	0.1199	22	0.1332
18	0.1225	23	0.1359
19	0.1251	24	0.1386
20	0.1278	25	0.1413



附表IV 维持恒定温度用的饱和溶液(20°C)

固 体	P·10 <sup>-2</sup> Pa	Pmm.Hg	P/P饱和
LiCl·H <sub>2</sub> O	3.5	2.60	14.82
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.5	5.61	31.98
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9.7	7.29	41.56
NaHSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	12.0	9.03	51.48
NaBr·2H <sub>2</sub> O	13.4	10.10	57.58
NH <sub>4</sub> Cl和KNO <sub>3</sub>	16.7	12.60	71.83
NH <sub>4</sub> Cl	18.3	13.80	78.67
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	21.4	16.10	91.79

1. 基础单位 附表V 物理常数基本单位 (国际单位——SI单位)

物 理 量	名 称	符 号
长度	米	m
质量	公斤	kg
时间	秒	s
电流	安培	A
热力学温度	开尔文	K
光强度	坎(德拉)	Cd
物质量	摩尔	mol
平面角	弧度	rad
立体角	球面度	sr
比表面	每公斤平方米	m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup>
熵	每开尔文焦耳	J·K <sup>-1</sup>
吸附量	每平方米摩尔数	mol·m <sup>-2</sup>
电量, 电荷	库伦	C
单位体积电荷密度	每立方米库伦	C·m <sup>-3</sup>
表面上电荷密度	每平方米库伦	C·m <sup>-2</sup>
电压、电位、		
电位差、电动势	伏特	V
电场强度	每米伏特	V·m <sup>-1</sup>
电容率	法拉	F
电阻	欧姆	Ω
比电阻	欧姆·米	Ω·m
比电导	每米西门子	S·m <sup>-1</sup>
磁通(量)	韦伯	Wb
磁感应(量)	特斯拉	T
磁场强度	每米安培	A·m <sup>-1</sup>
电感	亨利	H
磁常数	每米亨利	H·m <sup>-1</sup>

## 2. 衍生单位

物 理 量	名 称	符 号
容积、体积	立方米	$m^3$
频率	赫兹	Hz
速度	每秒米	$m \cdot s^{-1}$
加速度	每平方秒米	$m \cdot s^{-2}$
角速度	每秒弧度	$rad \cdot s^{-1}$
角加速度	每秒平方弧度	$rad \cdot s^{-2}$
动力粘度	帕斯卡·秒	Pa·s
力、重量	牛顿	N
密度	每立方米公斤	$kg \cdot m^{-3}$
比容	每公斤立方米	$m^3 \cdot kg^{-1}$

## 3. 常用物理常数

名 称	符 号	数 值
理想气体摩尔体积 ( $T=273.15K$ $P=101325Pa$ )	$V_m$	$2.2414 \cdot 10^{-2} m^3/mol$
通用气体常数	R	$8.3144 J/mol \cdot K$
阿佛加得罗常数	$N_A$	$6.02205 \cdot 10^{23} mol^{-1}$
真空电容率	$\epsilon_0$	$8.8541878 \cdot 10^{-12} F/m$
电子电荷	e	$1.602189 \cdot 10^{-19} C$
普朗克常数	h	$6.62618 \cdot 10^{-34} J \cdot S$
波兹曼常数	k	$1.38066 \cdot 10^{-23} J/K$
洛什米德数 ( $T=273.15K$ $P=101325Pa$ )	$N_L$	$2.6867 \cdot 10^{25} m^{-3}$

## 参 考 资 料

- 〔1〕周祖康、邱惕人、马季铭，胶体化学基础，第一版，北京大学出版社，1987年。
- 〔2〕陈宗淇、戴国光，胶体化学，第一版，高等教育出版社，1984年。
- 〔3〕陈宗琪等译，胶体化学实验，山东大学出版社，1987年。

- [4] A.W.亚当森(顾惕人等译), 表面的物理化学, 科学出版社, 198年。
- [5] H.Van.Olphen, An Introduction to clay colloid chemistry, Second, Edition, 1977年。
- [6] 吉林大学、四川大学, 物理化学与胶体化学, 人民教育出版社, 1980年。
- [7] 南京大学物理化学教研室, 傅献彩、陈瑞华等, 物理化学, 第三版, 人民教育出版社, 1980年。
- [8] 熊毅等, 土壤胶体, 第一版, 科学出版社, 1985年。
- [9] 天津大学化工系高分子教研室, 高分子物理, 第一版, 化学工业出版社, 1979年。
- [10] 于天仁, 土壤的电化学性质及其研究法, 修订本, 科学出版社, 1975年。
- [11] 黄汉仁、杨坤鹏、罗平亚, 泥浆工艺原理, 石油工业出版社, 第一版, 1981年。
- [12] D.J.Shaw, Introduction to colloid and surface chemistry, second Edition, 1978年。
- [13] 李卓美, 高分子泥浆降失水剂的分子结构与其耐盐性能的关系(I), 油田化学, 1986(2)。
- [14] 北京石油学院化学原理教研室, 泥浆胶体化学, 第一版, 中国工业出版社, 1961年。
- [15] 赵国玺, 表面活性剂物理化学, 第二版, 北京大学出版社, 1984年。