

胶体的聚集过程和胶体晶体的微重力研究

徐升华¹⁾ 周宏伟

(中国科学院力学研究所微重力重点实验室, 北京 100190)

摘要 本文结合日常生活和工业应用等方面的例子, 介绍了与胶体聚集过程和胶体晶体等相关的复杂流体研究的科学意义和应用价值, 分析了开展相关微重力研究的必要性, 并介绍了国际上相关微重力研究内容, 以及我国空间站即将开展的有关研究。

关键词 胶体, 聚集, 胶体晶体, 微重力

中图分类号: O648.16, O78, TS343⁺.3, TS201.7 文献标识码: A doi: 10.6052/1000-0879-22-344

MICROGRAVITY STUDY ABOUT THE AGGREGATION PROCESS AND CRYSTALLIZATION OF COLLOIDS

XU Shenghua¹⁾ ZHOU Hongwei

(Key Laboratory of Microgravity, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract In this paper, we introduce several examples relevant to complex fluids in daily life and industry, and show that colloidal aggregation and crystallization are of great importance for both scientific research and application. Then we further elaborate the necessity of microgravity research of colloidal aggregation and crystallization, and briefly introduce the related international microgravity studies as well as the upcoming researches in Chinese Space Station (CSS).

Keywords colloids, aggregation, colloidal crystal, microgravity

复杂流体一般指的是非单一相的、包含介观尺度的微粒或结构的流体, 它的另一个大家更为熟知的名称是“软物质”。复杂流体/软物质涵盖了处于固体和理想流体之间的一大类的复杂体系, 包括胶体、液晶、聚合物、泡沫、颗粒物质、生命体系物质(如 DNA、细胞、体液、蛋白质)等。人们在日常生活中频繁接触的牛奶、巧克力、冰淇淋、果冻等食物, 牙膏、肥皂、洗衣液等洗涤用品, 以及各种护肤用品和化妆品等都是复杂流体^[1]。另外, 在石油开采和环境治理等工业生产中, 也需要和不同的复杂流体打交道。

复杂流体的结构单元之间的相互作用弱(只为 $k_B T$ 的量级), 热涨落和熵的贡献明显, 并表

现出丰富的自组织(装)行为。首次提出软物质概念的诺贝尔奖获得者、法国物理学家德热纳(P. G. De Gennes)所总结的复杂流体/软物质的一个重要特征就是: 弱力引起大变化。在他的科普作品《软物质与硬科学》^[2]一书中举了一些例子: 纯天然的橡胶乳液氧化就形成了固化的橡胶, 但这种橡胶不结实, 而将天然橡胶硫化, 用很少的硫去取代氧(只有约 1/200), 就变得非常耐用; 此外还有加一点骨胶就可以使墨汁多年不变质; 一点卤汁就能使豆浆变成豆腐; 非常微弱的电流能够使液晶从透明变成不透明等。

由于复杂流体中热涨落起主导作用、外界作用会产生大影响、易自组装形成各种结构等性质

本文于 2022-06-01 收到。

1)E-mail: xush@imech.ac.cn

引用格式: 徐升华, 周宏伟. 胶体的聚集过程和胶体晶体的微重力研究. 力学与实践, 2022, 44(6): 1470-1475

Xu Shenghua, Zhou Hongwei. Microgravity study about the aggregation process and crystallization of colloids. *Mechanics in Engineering*, 2022, 44(6): 1470-1475

和特点，静压力、沉降和对流等重力效应往往会对复杂流体中的结构和相关过程产生很大的影响，因此其也成为国际上微重力研究的重要方向。胶体是一类相对简单且具有代表性的复杂流体，能够包含其很多典型的性质，在复杂流体的微重力研究中，胶体体系占有很大的比重。本文主要针对与胶体聚集和胶体晶体有关的微重力复杂流体相关研究，介绍其科学和应用价值，分析微重力研究的必要性，最后对我国空间站即将开展的相关研究工作进行简述。

1 胶体的聚集过程、胶体晶体

胶体（也被称为“溶胶”）是一种（或几种）物质分散在另一种物质中的体系，被分散成微粒的物质叫作分散相，分散相大小一般在 1 纳米到 1 微米之间，而微粒能在其中分散的物质称为分散介质（分散介质是连续相）^[3]。分散相和分散介质都可以是固、液或气相，例如烟、雾分别是固体和液体颗粒分散在气体中的气溶胶，有色玻璃、泡沫塑料分别是固体和气体分散在固体中的固溶胶。而大多数的胶体是分散在液体中的液溶胶，如果分散相是以液珠形式分散在与它不相混溶的液体分散介质中，称为乳状液，例如牛奶主要是脂肪分散在水中，就可以看成是乳状液。如果是气体分散在液体分散介质中，则被称为泡沫，例如搅动肥皂水形成的泡沫。但是胶体中最简单的形式是固体颗粒悬浮在液体中的体系，它也是最具有代表性的胶体体系，因而“胶体”这个词在很多情况下往往特指这一类胶体体系，日常常见的这类胶体包括豆浆、墨水、油漆等等。

由于胶体粒子在微纳尺度，即便粒子在整个胶体体系中所占的体积很小，它们与分散介质之间也会有巨大的接触面。由于在不同材料之间增加界面是需要耗费能量的，因而胶体粒子趋向于减少其与分散相的接触面积（以减少能量消耗），那么最简单的减少接触面积的办法就是聚集到一起，直到形成一个单独的团簇。因此，当胶体粒子因布朗运动而随机游走，最终靠的足够近时，范德华引力就使它们聚集到一起。但是对胶体粒子来说，范德华引力通常只有在非常短的距离（比如几个纳米）时才会真正起作用，因而当粒

子间有排斥力或存在能保持粒子间距离的机制时，就可以阻止聚集的发生，这也是胶体悬浮液能够稳定存在的原因。通常胶体粒子表面会带有电荷，由于胶体整体是电中性的，就会在体系中存在等量的相反电荷，但是这些相反电荷的离子并不是完全自由的，胶体粒子表面的电荷会吸引它们，从而在粒子周围形成离子“云团”，当两个粒子靠近时，离子云开始重叠，由于它们具有相同的电荷，就会互相排斥（图 1），当离子云的区域或静电排斥力足够大时，在范德华力真正起作用之前，粒子就会被推开，这使得带电胶体可以稳定存在而不会发生聚集^[1]。当然还有更多的方法来提高胶体的稳定性，例如在粒子表面覆盖长链状的分子，那么当两个粒子相互接近时，由于长链分子的存在，使得粒子之间无法靠的很近，范德华引力变弱，从而防止粒子聚集在一起。前面提到的一点骨胶就可以使墨汁多年不变质的例子，就是因为骨胶的加入使得墨汁中的胶体粒子难以靠近而发生聚集，从而让体系变得稳定。对于很多化妆品、日用品，也希望体系变得稳定，同样要避免聚集过程。

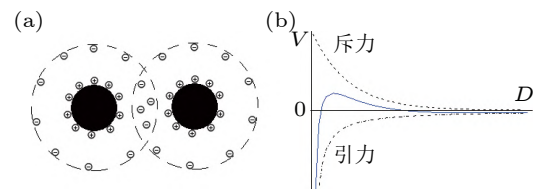


图 1 (a) (离子) 双电层重合产生的排斥作用; (b) 排斥力较强时, 引力和斥力共同作用形成的势垒

根据 DLVO 理论^[4-5], 范德华力和静电排斥力共同作用形成相互作用势, 当离子云重叠而形成的排斥作用较强时, 相互作用势就有一个势垒, 粒子要想接近并在范德华力作用下聚集在一起, 就必须越过这个势垒 (图 1)。粒子的热运动所具有的能量是 $k_B T$, 如果势垒高度远高于 $k_B T$, 粒子就无法越过势垒而聚集。当体系中添加盐之后, 离子云的尺寸 (即 Debye-Hückel 长度) 和静电力的强度都显著变小, 排斥力减弱, 势垒高度下降, 作用距离也变短, 粒子就变得容易聚集, 当加入足够多的盐之后, 静电排斥力甚至可以完全被消除, 粒子一旦接近就会聚集。随着粒子的聚集过程, 聚集体会不断变大成为大的团簇, 然后形成沉淀从分散相里析出, 这个过程就叫做聚

沉。由豆浆做豆腐的过程，就是在一定温度下，加入 CaSO_4 或其他电解质溶液，豆浆中的胶体粒子带的电荷被中和，从而聚集形成豆腐。此外，入海口处海水中的电解质使江河泥沙聚沉形成三角洲；在污水处理中加入絮凝剂使细小悬浮颗粒形成较大的絮凝体而自然沉淀去除等都是由于胶体粒子的聚集。可以看出，胶体的聚集过程在日常生活和工业生产中十分重要，并且需根据需求促进或避免聚集过程，此外，胶体聚集过程的研究与粒子运动、粒子间相互作用和结构形成过程等都有密切的关系，也具有重要的理论意义，因此胶体的聚集和稳定性问题在胶体科学中历来受到人们的重视。

如前面提到的那样，复杂流体具有丰富的自组装现象，胶体作为典型的复杂流体体系，在特定条件下就可以自组装形成三维有序的晶体结构，这种晶体从结构上来说与原子或分子组成的晶体并无不同，但是晶格点阵上不是原子或分子，而是大得多的胶体粒子，因此被称为胶体晶体，它是人们所熟知的各种固态的晶体的放大版本。由于胶体粒子比原子尺寸大得多，且胶体粒子的成核、结晶过程相对缓慢，因此更容易观察和测量，这是人们把胶体晶体视为原子晶体模型的主要原因之一。此外，其另一个优势在于胶体粒子之间的相互作用力比较容易控制，可以通过温度、电解质、粒子浓度等调节粒子间作用力，进而控制结晶过程。因而，胶体晶体作为一个在空间尺度和时间尺度高度放大的模型体系，提供了一个了解和认识晶体生长和相转变过程的全新途径，可以更直接地研究晶体生长过程中的基本科学问题。

根据粒子间相互作用的不同，胶体分为硬球体系和软球体系。对于硬球体系来说，每个粒子就像一个刚性的球，粒子之间如不接触就无相互作用，而粒子一旦接触相互作用就是无穷大。早在 20 世纪 50 年代，计算机模拟结果就表明，超过一定的浓度后，硬球会自发组织成晶体^[6]。当时许多理论科学家都质疑这一结论，因为晶体比液体要有序得多，所以它似乎应该有更小的熵，硬球之间没有吸引作用，应当无法驱动体系形成这种熵更小的结构。但实际上，当粒子形成有序排列时，每个粒子的可移动空间更大，反而是一

个熵增的过程，因此硬球会因为熵的驱动而形成有序的晶体结构。Pusey 等^[7]采用折射率相当的胶体粒子（粒子表面粘附上聚合物链以保持稳定）和非极性溶剂，排除了静电力和有效减少了范德华引力的作用，得到了除计算机模拟之外、最接近于理想硬球的实验条件，结果表明这种胶体粒子的确会形成胶体晶体，从而验证了计算机模拟的结果。与硬球体系相比，如果粒子之间具有很大的静电排斥力，这时由于前面提到的粒子表面附近的离子云的排斥作用，它们将尽量不发生重叠，每个粒子就占有了更大的“有效体积”，这种体系可以在体积分数很小的情况下形成胶体晶体的结构^[8-9]。这种晶体（图 2）可以非常“软”，微弱的振动或者让其流动都可让其熔化，而一旦振动或者流动停止，它又能很快地转变成晶体的形式。自然界中也存在天然的胶体晶体，如颜色绚丽的宝石蛋白石（图 3），它是在多年的流体静力和重力作用下，经过硅质沉积和压缩，由球状硅颗粒有序地沉积而成。其之所以呈现出五彩斑斓的色彩，是由于微小颗粒的周期性有序排列对可见光产生的布拉格衍射。人们利用微纳米颗粒构造出了类似的结构，称之为光子晶体，可以产生结构色和光子带隙，从而实现色彩显示和光子的可控传输，在光开关、光选择器、传感器等方面具有重要的应用价值。



图 2 实验室制备的胶体晶体

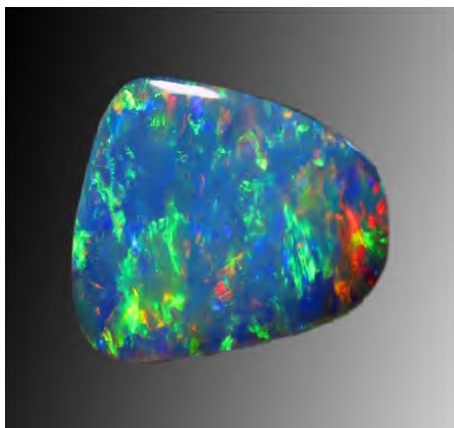


图 3 蛋白石

2 国际上的相关微重力研究

由于“弱力引起大变化”的特点，重力效应往往对复杂流体的性质和相关过程有很大的影响，甚至会掩盖其中的规律，因此，为认识和理解相关过程的真实现象和基本规律，有必要在微重力条件下开展相关实验。反过来，微重力条件下的实验结果也可为地面条件下的相关过程的调控提供基础。

对于单个胶体粒子来说，重力的效应或许不是非常明显，例如当半径 $1\ \mu\text{m}$ 的 SiO_2 小球分散在水中时，其每天沉降约为 20 厘米。但是复杂流体中往往存在大尺度的内部结构或密度涨落，因而在重力作用下会受到强烈的扰动甚至是结构被破坏，这样重力的效应就会变得很显著。对于胶体粒子的聚集和胶体晶体来说，重力效应包括沉降、对流、静压力都可能产生很大的影响，例如：聚集过程和胶体晶体形成过程中都会出现特定的结构，重力沉降的效应使得不同结构和尺寸的颗粒的沉降速度存在差异；重力的静压力效应也可能让聚集体或胶体晶体这类“软”的结构产生形变或破坏；相关过程若涉及温度场或蒸发过程，浮力对流的影响将变得十分突出等。就聚集过程来说，前面提到的“聚沉”过程，显然重力作用下大聚集体的沉降是重要的因素；与胶体晶体有关的自然界中的蛋白石，就是在流体静力和重力作用下沉积和压缩而成的，重力也起到了重要的作用。

除了固体分散在液体中的溶胶（胶体）之外，对于液体或气体分散在液体中的溶胶——乳液、

泡沫来说，重力还会引起油水的分层、泡沫的排液等，因而对于固、液、气三种不同相分散在液体中的液溶胶，都是国际上微重力复杂流体研究十分关注的内容。如在泡沫、乳液方面国际空间站开展了 Foam Optics And Mechanics (FOAM), Particle Stabilised Emulsions and Foams (PASTA) 等项目研究，而胶体体系的微重力研究更为丰富，国际空间站的一系列研究项目包括 Physics of Colloids in Space (PCS), Binary Colloidal Alloy Test (BCAT 1-6 系列), Advanced Colloids Experiment (ACE -1A, -1B, 2, 3 系列), The Selectable Optical Diagnostics Instrument - Aggregation of Colloidal Suspensions (SODI-COLLOID, 欧空局在国际空间站开展的实验) 等等。这其中有很多研究内容都与胶体的聚集和胶体晶体有关。

前面提到，如果胶体粒子之间排斥力较弱，并且也没有相应的机制让粒子无法靠近，那么在范德华力的作用下，当两个胶体粒子接近时会发生聚集，然而聚集不会停止于此，一旦两个粒子粘在一起，第三个粒子就更加容易遇到它们，然后就像滚雪球一样，许多粒子聚集形成粒子团簇。然而这种聚集形成的粒子团簇不会是球形的，因为粒子一旦接近就聚集，那么它会很容易粘在团簇的分支上，而很难钻到团簇的孔隙中去把空间填满。可以用维数来衡量这种“空虚”的聚集体结构，对于一个完整的半径为 R 的三维球体来说，其体积正比于 R^3 ，这里的 3 就是其维数。而对于一些聚集体来说，聚集体所占的体积（正比于胶体粒子数目）正比于 $R^{1.7}$ ，这表明它虽然在三维空间，但是维数却是 1.7^[1,10]。通过这两个维数的比较，可以看出聚集体的团簇中，有很多的空间是未被填满的。这样的结构是比较“软”的，重力效应就有可能破坏或改变聚集体上的分支的结构；在聚集过程中，不同尺寸聚集体的沉降速度存在差异，也会影响聚集过程。

此外，如果在聚集体生长过程中能避免胶体粒子快速沉积，那么聚集体将会连接在一起充满整个容器，从而形成凝胶，虽然凝胶中水（或溶剂）占有大部分的体积而聚集体所占的体积很少，但是它却缺乏流动性。豆腐就是豆浆中的胶体颗

粒聚集形成的凝胶结构,常见的凝胶还有果冻以及许多护肤品等。在微重力条件下,由于没有沉降作用,聚集体不容易从体系中分离,因而更易形成凝胶,可以更加完整地认识聚集形成凝胶化的过程。国际空间站的微重力实验结果表明,在地面条件下胶体聚集体的团簇生长受到重力的影响,稀体系中聚集体生长尺寸受到限制,而在微重力条件下则可以生长成凝胶^[11];微重力条件下的相分离过程比常重力条件下要多花30倍的时间^[12]。由于宝洁公司的很多产品都是凝胶,他们也在国际空间站(BCAT系列实验中)开展了多组分相分离和凝胶样品的微重力研究,期望能深入认识多组分相分离的过程,从而为提高产品的保质期提供基础。

在国际空间站的胶体晶体相关实验研究中,最为有名的或许就是前面所提到的硬球体系的微重力实验(在PCS项目中开展)。计算机模拟结果表明硬球可以自发地从混合状态形成晶体结构,但是地面的实验中在一些较高的浓度往往只能形成无序的玻璃态,而在空间微重力环境下则会如计算机模拟那样发生晶化,高浓度的硬球胶体晶体样品返回到地面后仍可保持晶体状态,但是当研究人员将样品中的下半部分重新混合处理,这部分样品在地面就无法再结晶,从而在一个样品池中形成上下两部分不同的结构,可见重力导致的微弱沉积效应对胶体的结晶有着巨大的影响^[13]。在这之后的Binary Colloidal Alloy Test系列项目,从名称上就可看出主要是开展二元的胶体结晶实验研究,其研究涉及二维合金、临界点、竞争、多分散性、三维融化、晶种生长等诸多科学问题。

3 我国空间站相关的研究计划和特点

我国空间站即将完成建造,可支持开展大规模多学科的空间科学研究、技术验证和空间应用,并且航天员可参与实验操作。中国空间站将在轨运营十年以上,实验资源充足,为开展多学科、系列化和长期的空间研究提供了历史性机遇。目前《中国空间站科学实验资源手册》已发布,其中介绍了中国空间站的研究环境和应用资源条件,空间站应用研究方向和科学实验资源信息等。复

杂流体是流体物理的重要方向之一,因而我国空间站的“流体物理实验柜”的设计和建造即可支持“胶体等复杂流体(软物质)研究”,该实验柜中的“复杂流体模块”具有粒径测量、微观观测、静态和动态光散射测量、流变测量、胶体晶体的成核和生长速度测量等功能。

国际上复杂流体方面的空间微重力实验,不同的项目大都使用独立的实验装置,与国际上相比,我国空间站“流体物理实验柜”中包含了复杂流体实验的多个具有通用性的测量装置,因此可满足包括胶体聚集和胶体晶体在内的不同的复杂流体微重力实验的需求,针对不同的实验,只需进行样品单元的研制,即可和“流体物理实验柜”配合开展相关的实验。目前我国空间站的科学项目中,已支持开展与胶体聚集过程和胶体晶体有关的科学实验。

聚集的过程和结构都会受到重力的影响,而快聚集和慢聚集具有不同的分形维数,因而受重力的影响也会不同,此外,不同分散性的体系在聚集过程中显然受到重力的影响上也会存在差异。甚至对于聚集初始阶段的聚集速率来说,利用探空火箭进行的微重力研究曾发现,微重力条件下聚集速率比重力下的快一个量级,似乎解释了长期以来聚集速率理论值与实验值不一致的原因^[14-15],但是后续的研究表明其测试方法存在一定问题^[16],由于聚集速率与胶体粒子相互作用理论有重要关联,也有必要在微重力条件下进行进一步的实验验证。与这些问题相关的微重力实验研究,对于认识胶体粒子聚集动力学、聚集体结构与胶体粒子间相互作用的关联等方面都有重要价值。

在胶体晶体研究方面,相关研究将主要关注带电粒子体系,其形成的胶体晶体比硬球体系更软,因而受到重力因素的影响更为显著,此外该体系出现亚稳态结构^[17],这是硬球体系中所没有的,由于经历亚稳态体系的转变时间往往更长,重力可能引起粒子浓度的梯度或胶体晶体的沉降等问题,给地面条件下深入研究结晶过程的规律和机制带来了困难。因此,为了深入认识亚稳态的性质和相关的相转变机理,有必要进行微重力条件下的研究。

4 小结

从本文的相关介绍可以看出，胶体的聚集和胶体晶体等相关研究具有重要的科学意义，同时也与很多日常生活和工业生产中的应用密切相关。由于重力效应对相关的过程往往有很大的影响，因而胶体的聚集和胶体晶体也是国际上微重力研究的重要内容。我国空间站具备多种通用化的开展微重力复杂流体研究的设备，可以长期支持不同类型的复杂流体领域的微重力研究，目前已计划开展与胶体聚集过程和胶体晶体有关的科学实验，其研究结果将能够进一步帮助理解相关规律，完善相关理论，并可能在应用方面提供理论依据和新的实验思路。

参 考 文 献

- 1 罗伯特·皮亚扎. 软物质: 构筑梦幻的材料. 田珂珂, 戴陆如, 黎明译. 上海: 上海科技教育出版社, 2013
Roberto Piazza. *Soft Matter: The Stuff that Dreams Are Made of*. Tian Keke, Dai Luru, Li Ming, translated. Shanghai: Shanghai Scientific & Technological Education Publishing House, 2013
- 2 PG·德热纳, J·巴杜. 软物质与硬科学. 卢定伟, 唐玉立, 孙大坤译, 长沙: 湖南教育出版社, 2000
Pierre-Gilles de Gennes, Jacques Badoz. *Fragile objects: Soft Matter, Hard Science, and the Thrill of Discovery*. Lu Dingwei, Tang Yuli, Sun Dakun, translated. Changsha: Hunan Education Publishing House, 2000 (in Chinese)
- 3 王果庭. 胶体稳定性. 北京: 科学出版社, 1990
- 4 Derjaguin BV, Landau LD. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes. *Acta Physicochim URSS*, 1941, 14: 633
- 5 Verwey EJW, Overbeek JTG. *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*. Amsterdam: Elsevier, 1948
- 6 Adler BJ, Wainwright TE. Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of Chemical Physics*, 1957, 27: 208-1209
- 7 Pusey P, van Meegen W. Phase behavior of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. *Nature*, 1986, 320: 340-342
- 8 Yoshida H, Yamanaka J, Koga T, et al. Transitions between ordered and disordered phases and their coexistence in dilute ionic colloidal dispersions. *Langmuir*, 1999, 15(8): 2684-2702
- 9 Zhou H, Xu S, Sun Z, et al. Kinetics study of crystallization with the disorder-bcc-fcc phase transition of charged colloidal dispersions. *Langmuir*, 2011, 27(12): 7439-7445
- 10 Weitz DA, Oliveria M, Fractal structures formed by kinetic aggregation of aqueous gold colloids. *Physical Review Letters*, 1984, 52: 1433
- 11 Manley S, Cipelletti L, Trappe V, et al. Limits to gelation in colloidal aggregation. *Physical Review Letters*, 2004, 93: 108302
- 12 Bailey AE, Poon WCK, Christianson RJ, et al. Spinodal decomposition in a model colloid-polymer mixture in microgravity. *Physical Review Letters*, 2007, 99(20): 205701
- 13 Zhu J, Li M, Rogers R, et al. Crystallization of hard-sphere colloids in microgravity. *Nature*, 1997, 387: 883-885
- 14 Folkersma R, van Diemen AJG, Stein HN. Influence of gravity on perikinetic coagulation, part I: experimental. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 206: 482-493
- 15 Folkersma R, Stein HN. Influence of gravity on perikinetic coagulation, part II: theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 206: 494-504
- 16 Xu S, Sun Z. Progress in coagulation rate measurements of colloidal dispersions. *Soft Matter*, 2011, 7: 11298-11308
- 17 Xu S, Zhou H, Sun Z, et al. Formation of an fcc phase through a bcc metastable state in crystallization of charged colloidal particle. *Physical Review E*, 2010, 82: 010401

(责任编辑: 胡 漫)