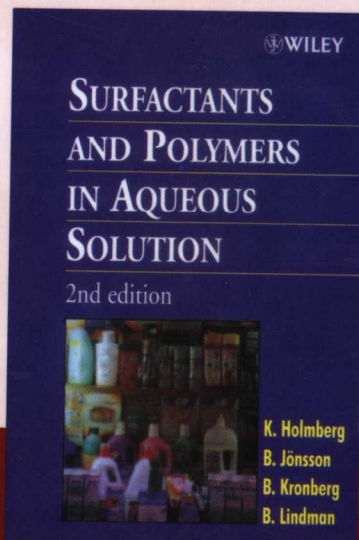


水溶液中的 表面活性剂和聚合物

(原著第二版)

[瑞典] K. 霍姆博格 B. 琼森 著
B. 科隆博格 B. 林德曼
韩丙勇 张学军 译



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

水溶液中的 表面活性剂和聚合物

(原著第二版)

[瑞典] K. 霍姆博格 B. 琼森 著
B. 科隆博格 B. 林德曼
韩丙勇 张学军 译



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

水溶液中的表面活性剂和聚合物: 第二版/[瑞典] 霍姆博格 (Holmberg, K.) 等著; 韩丙勇等译. —北京: 化学工业出版社, 2005. 2

书名原文: Surfactants and Polymers in Aqueous Solution

ISBN 7-5025-6376-8

I. 水… II. ①霍…②韩… III. 水溶液-表面活性剂-高聚物 IV. TQ423

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 123605 号

Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, 2nd Edition/by K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg and B. Lindman

ISBN 0-471-49883-1

Copyright©2003 by John Wiley & Sons Ltd. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by Wiley & Sons Ltd.

本书中文简体字版由 Wiley 出版公司授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2004-1410

水溶液中的表面活性剂和聚合物

(原著第二版)

[瑞典] K. 霍姆博格 B. 琼森 B. 科隆博格 B. 林德曼 著

韩丙勇 张学军 译

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 谢蓉蓉

责任校对: 顾淑云 宋 玮

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 25 $\frac{3}{4}$ 字数 460 千字

2005 年 3 月第 1 版 2005 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6376-8/TQ·2124

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

原著第一版序

表面活性剂与聚合物在许多领域都是一起使用，如清洁洗涤剂、涂料、纸张涂层、食品以及制药等配方中通常都包含低分子表面活性剂和高聚物，其中高聚物有些有表面活性特征，而有些不具有表面活性性质，二者为材料提供必要的稳定性和流变等性能。在调配的产品中，表面活性剂和聚合物的每一种组分溶液性质都是重要的，但产品性能很大程度上决定于表面活性剂和聚合物间的相互影响。因此，表面活性剂和聚合物的物理化学性质知识，尤其两者相互作用，在进行配方设计是最基本的科学问题，而非纯技术问题。

有许多有关表面活性剂、水溶性高分子的书，但就我们所知，还没有一本以综合方式讨论两者的专著。该领域的研究者常常需要从不同渠道得到关于表面活性剂和聚合物的基本信息，从多种书籍查找很不方便，然而更严重的问题是不同作者对其物理化学性质的描述有很大差别，这就造成充分了解表面活性剂/聚合物水溶液性质时的困难。我们认为，目前，覆盖表面活性剂和水溶性聚合物并将两者放在一起讨论的专著的需求量很大，这本书目的是填补表面活性剂溶液理论和水溶性聚物理理论间的断点。

本书更注重实践，可以作为工业界和学术界的科学家和工程师的参考书，也可以作为工业界职工以及大学本科学生的教科书。实际上，该书出版前已经在 Lund 大学作为教材。

自从 1992 年，我们在南欧不同地方开设了每年一次的“水溶液中的表面活性剂和聚合物”课程，本书就源于这一课程。开始仅为一些图表解释，逐渐扩展成为讲稿的提要，最后几经充实内容发展成为现在规模。我们感谢这几年课程参加者提出的有价值的建议和意见。

我们十分感谢“Akzo Nobel Surface Chemistry AB”，特别是 Lennart Dahlgren 博士，对出版本书提供的经济资助；也感谢 Malek Khan 先生帮助我们处理图表，感谢在 Lund 和 Stockholm 的同事提供素材和一起讨论有关问题。

Stockholm and Lund

1997 年 11 月

K. 霍姆博格

B. 琼森

B. 科隆博格

B. 林德曼

原著第二版序

《水溶液中的表面活性剂和聚合物》的基本知识，即将表面活性剂和水溶性聚合物的物理化学行为综合到一本书上确实很有价值。本书第一版有骄人的销售量，主要用在一些大学的教科书和研究人员的参考书。同时，我们的教学和科研中该书充分地发挥了作用，并且从教师和科研人员那里得到很多反馈意见和建议。基于此，再版时不仅作了修订，而且增加了新的内容，目的也是保持内容更新和跟上该领域的发展。

表面活性剂和水溶性聚合物的相互作用是本书的核心，第一版用一章进行阐述。表面活性剂——蛋白质相互作用是与生命科学相关的课题，这一版我们组成新的一章；两性分子水溶液的流变学行为在许多应用领域十分有意义，第一版仅仅涉及到一点，现在我们也充实成为一章。

表面活性剂广泛地用作为润湿剂，许多反馈意见指出第一版没有涉及这一部分内容，我们增加了一章专门讨论液-液润湿、液-固润湿以及润湿剂的作用。

为了介绍表面活性剂领域的最近发展，增加了新型表面活性剂的内容，包括可聚合表面活性剂、双胞表面活性剂以及可降解表面活性剂。

第二版包含了第一章中的各个章节，并且都作了修订，许多方面增加了最近研究结果的素材。关于表面活性剂的皮肤病学内容放在了普通表面活性剂一章；溶液中聚合物扩展为包括多种不同类型的水溶性聚合物；对聚合物和表面活性聚电解质吸附的相互作用一章的结构进行了重新编排；在乳化剂一章还讨论了乳化过程；而在微观不均一性介质中的化学反应一章增加了表面活性剂自聚集成中孔材料的内容。

第一版中错误和模糊的地方在这一版进行了精心修改，我们相信内容将更完整也更连贯，当然要达到“完美”还有很长的路要走，因此欢迎提出宝贵意见和建议。

Göteborg, Lund and Stockholm

2002年4月

K. 霍姆博格

B. 琼森

B. 科隆博格

B. 林德曼

内 容 提 要

本书是由瑞典的几所大学与学院的几位专家完成的。作者视角独特，正如其序言中所指出的，将表面活性剂和聚合物放在一起讨论起到了连接表面活性剂水溶液理论与水溶性聚物理理论的作用。表面活性剂的的实际应用中常常和聚合物在同一体系，讨论他们之间的相互作用无疑更符合表面活性剂和聚合物在此环境条件下的物理化学行为，对实际应用具有更好的指导意义。全书共分 23 章，内容包括表面活性剂以及新型表面活性剂、表面活性剂间的相互作用和相行为以及流变学行为、聚合物溶液以及表面活性剂与水溶性聚合物的相互作用、表面活性剂与蛋白质的相互作用，最后几章还讨论的表面活性的应用，如用作润湿剂、乳化剂、去污剂等，微乳液以及微乳液中的化学反应也是重要的一部分内容。

本书取材新颖、内容丰富，理论与实践并重，可作为相关专业的本科生教材，也可供相关专业的研究技术人员、高校教师、研究生参考。

目 录

第 1 章 表面活性剂	1
1.1 表面活性剂的界面吸收	1
1.2 溶液中表面活性剂的聚集	2
1.3 表面活性剂是两性分子	3
1.4 自然界中丰富的表面活性化合物	4
1.5 石化产品或油化学品的表面活性剂原材料	6
1.6 以极性头端进行表面活性剂分类	7
1.7 表面活性剂重要的皮肤病学问题	20
1.8 表面活性剂生态学影响的重要性	23
1.9 降解速度与表面活性剂的结构	26
1.10 对环境的关注是表面活性剂发展的强劲动力	27
参考文献	31
第 2 章 表面活性剂的胶束化	32
2.1 不同的双亲分子体系	32
2.2 临界胶束浓度胶束 CMC	34
2.3 化学结构决定表面活性剂的 CMC	35
2.4 温度和溶解度对 CMC 的影响	38
2.5 表面活性剂溶解度对温度的依赖性	41
2.6 胶束形成的动因和热力学模型	42
2.7 NMR 监控反离子附着和结合过程	45
2.8 憎水化合物在胶束中的溶解	46
2.9 胶束尺寸和结构变化	47
2.10 链堆积的几何学原理	49
2.11 胶束形成动力学	49
2.12 表面活性剂在溶剂中的聚集	50
2.13 双亲分子自组装的一般观点	52
参考文献	54

第 3 章 高浓度表面活性剂体系的相行为	55
3.1 胶束类型和尺寸随浓度的变化	55
3.2 不同体系的胶束增大	57
3.3 不连续或无限自聚集的表面活性剂相	60
3.4 饱和胶束溶液	62
3.5 液晶相结构	63
3.6 怎样确定相图	65
3.7 双组分的二元和三元相图	66
3.8 三组分二元和三元相图	69
3.9 表面活性剂几何结构、堆积参数和自发曲率与堆积结构	72
3.10 极性脂肪作为双亲化合物的相行为	75
3.11 其他溶剂中的液晶相	76
参考文献	77
第 4 章 含乙氧基类表面活性剂和聚合物的物理化学性质	78
4.1 聚氧乙烯链亲水基构成的表面活性剂和聚合物	78
4.2 聚氧乙烯基表面活性剂的 CMC 和胶束大小的温度依存性质	79
4.3 利用相图研究温度效应	82
4.4 L_3 或“海绵状”相	85
4.5 温度对自组装结构顺序的影响	86
4.6 临界堆积参数和自发曲率概念的应用	86
4.7 聚氧乙烯类表面活性剂和聚合物溶液的混浊	88
4.8 含有聚氧乙烯链段的嵌段共聚物和聚氧乙烯基表面 活性剂的物理化学性质	90
4.9 乙氧基表面活性剂和聚合物溶液对温度反常响应	92
4.10 非水溶剂体系的异常温度效应	94
参考文献	95
第 5 章 混合胶束	96
5.1 相似头端的表面活性剂体系	96
5.2 净相互作用与表面活性剂混合体系	100
5.3 混合胶束概念与非胶束体系的双亲分子	105

5.4 浓混合表面活性剂体系的特征	106
5.5 混合表面活性剂的工业应用	108
参考文献	111
第6章 微乳液	112
6.1 微乳液的特征	112
6.2 油-水-表面活性剂体系的相图	112
6.3 表面活性剂选择	116
6.4 三元相图	117
6.5 分析微观结构的方法	118
6.6 分子自扩散的测定	118
6.7 自扩散影响因素	119
6.8 自扩散与双连续结构	121
6.9 表面活性剂对微乳液微观结构的影响	122
参考文献	124
第7章 分子间的相互作用	125
7.1 真空状态下两分子间偶极势电位	125
7.2 分子间相互作用的分解	127
7.3 两分子在介质中有效偶极势作用	132
参考文献	138
第8章 胶体间作用力	139
8.1 双电层作用力和胶体稳定性	139
8.2 其他类型的力	143
8.3 胶体力直接测试	150
参考文献	152
第9章 聚合物溶液	153
9.1 单体与聚合物的基本性能	153
9.2 相对分子质量	154
9.3 聚合物的溶解性	155

9.4	聚合物溶液的黏度表征	155
9.5	聚合物溶液相分离	156
9.6	含乙氧基聚合物相分离	157
9.7	溶剂和表面活性剂对聚合物溶液的影响	159
9.8	溶解度参数概念和聚合物与溶剂	159
9.9	溶液的 Θ 温度	160
9.10	各种类型的水溶性聚合物	162
9.11	聚电解质	163
9.12	聚合物构相与溶剂条件	164
	参考文献	169
第 10 章 标准溶液理论		170
10.1	非理想混合物的 Bragg-Williams 理论	170
10.2	聚合物溶液的 Flory-Huggins 理论	176
	参考文献	178
第 11 章 新型表面活性剂		179
11.1	特别结构的双胞表面活性剂	179
11.2	易断裂化学键的表面活性剂在环境友好和其他方面的意义	185
11.3	可聚合表面活性剂在涂覆应用中的特殊重要性	193
11.4	聚合表面活性剂	203
11.5	极度降低表面张力的特殊表面活性剂	203
	参考文献	204
第 12 章 表面活性聚合物		205
12.1	设计表面活性聚合物的方式	205
12.2	具有疏水主链和亲水支链的聚合物	205
12.3	具有疏水骨架和亲水侧链的聚合物	209
12.4	亲水和疏水段交替的聚合物	214
12.5	聚合物表面活性剂突出的特性	217
	参考文献	217

第 13 章 表面活性剂-聚合物体系	218
13.1 聚合物诱导表面活性剂聚集	218
13.2 聚合物-表面活性剂的相互作用	221
13.3 很强的表面活性剂与表面活性聚合物的缔合作用	223
13.4 表面活性剂和表面活性聚合物间的相互作用类似于 混合胶束的形成	226
13.5 聚合物-表面活性剂混合物的相行为	227
13.6 聚合物-表面活性剂混合物的相行为	234
13.7 聚合物可以改变无限表面活性剂自组装体的相行为	235
13.8 聚合物-表面活性剂混合物的应用	237
13.9 利用阳离子表面活性剂压缩 DNA (可以应用在基因 治疗上)	238
参考文献	239
 第 14 章 表面活性剂-蛋白质混合物	240
14.1 蛋白质是两性分子	240
14.2 表面活性剂-蛋白质相互作用	240
14.3 表面活性剂结合在蛋白质上的证据	241
14.4 复杂的结合等温线	243
14.5 蛋白质/表面活性剂溶液的高黏度	244
14.6 蛋白质/表面活性剂溶液相分离	245
14.7 表面活性剂导致蛋白质变性	247
参考文献	248
 第 15 章 聚合物和表面活性剂溶液流变学	249
15.1 涉及材料如何应对形变的流变学	249
15.2 简单流体对剪切作用的响应	249
15.3 颗粒对流动模式和黏度的改变	252
15.4 特性黏度与分子量的关系	254
15.5 复杂的流变学	254
15.6 黏弹性	257
15.7 表面活性剂和聚合物溶液的流变行为	257

参考文献	262
第 16 章 气-液界面的表面张力与吸附	263
16.1 表面张力与非对称内聚能	263
16.2 溶质对表面张力的影响	265
16.3 动态表面张力的的重要性	265
16.4 吸附与表面张力	266
16.5 液-气相界面的表面活性剂的吸附与临界堆积参数	268
16.6 聚合物吸附的曲解	270
16.7 表面张力的测定	271
16.8 分子间相互作用与界面张力、表面张力	272
16.9 理想溶液理论解释表面张力和吸附	274
参考文献	277
第 17 章 表面活性剂在固体表面的吸附	278
17.1 表面活性剂的吸附与表面活性剂和表面性质	278
17.2 表面模型和测量吸附量的方法	280
17.3 朗格缪尔 (Langmuir) 方程分析表面活性剂吸附	282
17.4 表面活性剂在疏水表面上的吸附	284
17.5 表面活性剂在亲水界面上的吸附	290
17.6 竞争吸附	296
参考文献	301
第 18 章 润湿及润湿剂、憎水作用和憎水剂	302
18.1 液体在界面上的铺展	302
18.2 固体临界表面张力	304
18.3 临界表面张力在涂层中的应用	305
18.4 表面活性剂对润湿及铺展的促进或阻碍	306
18.5 接触角的测量	309
参考文献	311

第 19 章 聚合物与表面的相互作用	312
19.1 吸附量与聚合物的分子量关系	313
19.2 溶剂对吸附的影响	315
19.3 静电作用对吸附的影响	317
19.4 聚电解质吸附理论模型	322
19.5 聚电解质改变双电层排斥作用	325
19.6 聚合物的不可逆吸附	330
19.7 聚合物吸附的酸碱理论	331
19.8 聚合物吸附的测量	333
参考文献	336
第 20 章 表面活性剂溶液的发泡现象	337
20.1 瞬态泡沫和稳定泡沫	337
20.2 泡沫形成的两个必要条件	338
20.3 作用于泡沫的四种力	339
20.4 临界堆积参数概念与发泡	340
20.5 聚合物对泡沫稳定性的影响	344
20.6 粒子和蛋白质对泡沫的稳定	344
20.7 用来消泡的几种添加剂	345
参考文献	347
第 21 章 乳液和乳化剂	348
21.1 一种液体分散到另一种液体中的乳液	348
21.2 浓乳液	348
21.3 乳液破乳机理	349
21.4 乳液液滴的势能垒	350
21.5 DLVO 理论	352
21.6 表面活性剂的乳化作用——乳化剂	353
21.7 HLB 的概念	354
21.8 粗糙但简单的乳化剂选择方法——HLB 方法	355
21.9 相反转温度 (PIT) 的概念	357
21.10 PIT 方法选择乳化剂	359

21.11	用于乳化剂的不同类型非离子表面活性剂	359
21.12	表面活性剂吸附动力学与 Bancroft's 规则	360
21.13	Bancroft's 规则与表面活性剂几何结构	361
21.14	流体力学与乳液形成	363
	参考文献	363
第 22 章 微乳液去油污		364
22.1	原位形成微乳液的表面活性剂清洁配方设计 (去污性)	364
22.2	有效的微乳液洗涤配方	373
22.3	微乳液法提高油田采油率的设想	374
	参考文献	379
第 23 章 微乳液中的化学反应		380
23.1	化学微反应器	380
23.2	表面活性剂的胶束催化	380
23.3	一种有机合成良好溶剂——微乳液	383
23.4	微乳液介质中的酶反应	387
23.5	微乳液中纳米尺寸粒子的制备	391
23.6	微乳液纳米无机粒子制备	394
23.7	从表面活性剂液晶制备多孔材料	397
	参考文献	398

第 1 章 表面活性剂

1.1 表面活性剂的界面吸收

“Surfactant”是 Surface Active Agent 的缩写词，顾名思义，就是在表面具有表面活性性质。换句话说，表面活性剂的特征在于：它在表面和界面有吸附的趋势。“界面”是指任何两种不相融相之间的分界线，而“表面”一词则暗示其中一相是气相，通常为空气。界面共有 5 种：

- 固-气 表面
- 固-液
- 固-固
- 液-气 表面
- 液-液

表面活性剂吸附于界面的动力是降低相界面的自由能。单位面积的界面自由能代表着扩大该界面面积所需要做的功，通常用“表面张力”一词来代替。这样，水的表面张力就与水和空气边界处单位面积的界面自由能相等。当界面被表面活性剂分子所覆盖时，表面张力（扩大单位界面所要做的功）就会降低。表面活性剂在界面处堆积越密，表面张力就越低。

表面活性剂在以上所列 5 种界面处都可产生吸附。本书主要讨论含有液相的界面。所谓液体通常是指水，但并不总是如此。几种具有不同界面类型的产品的例子列于表 1.1 中，界面在这些产品中往往十分重要。

表 1.1 几种含有液相的界面

界 面	体系类型	产 品
固-液	悬浮液	溶剂负载涂料
液-液	乳液	牛奶, 奶油
液-气	泡沫	剃须膏

许多产品配方中，常常是几种不同类型界面共存。如大家所熟知的水基涂料和染纸颜料，但从胶体的观点来看，它们却是含有固-液（分散的颜料颗粒）和液-液（胶乳或别的胶状小液滴）界面的复杂体系。另外，泡沫形成在实际应用中是很常见的现象（但是有时是有害的）。上述所有这些界面都是由表面活性剂来稳定的。这些体系中，界面总面积十分大：1L 涂料的油-水和固-水

界面可以覆盖几个足球场。

如上所述，表面活性剂在界面处聚集趋势是其基本特性。理论上，这种趋势愈强，该表面活性剂的性能也就越好。它在界面处聚集的程度取决于表面活性剂的结构以及相互作用的两相的性质。因此，并不存在各种性能均好的通用表面活性剂，它的选择应根据应用要求来定。好的表面活性剂通常在本体相中具有较低的溶解度。还有一些表面活性剂（以及几种表面活性大分子）仅在油-水界面处可溶，但这样的化合物很难操作，然而在降低界面张力方面却十分有效。

当然，用表面活性剂来降低表面和界面张力是有限度的。一般而言，当胶束在本体溶液中形成时，就达到极限。表 1.2 列举了表面活性剂有效地降低表面和界面张力的作用。所给数据很典型，来源于普通轻型液体清洁剂。采用特定配方，可以得到所谓极低界面张力，亦即数值在 10^{-3} mN/m 或者更低范围内。超低界面张力的一个典型例子是含有微乳液相的三相体系，微乳液相与过量的水相和油相构成平衡。这种体系对于提高油回收有很大意义，将在第 22 章中讨论。

表 1.2 典型的表面和界面张力值

典型的表面	界面张力值 (mN/m)	典型的表面	界面张力值 (mN/m)
空气-水	72~73	脂肪族碳氢化合物-水	28~30
空气-含水 10% 的 NaOH	78	芳香族碳氢化合物-水	20~30
空气-含水表面活性剂溶液	40~50	碳氢化合物-含表面活性剂水溶液	1~10

1.2 溶液中表面活性剂的聚集

如前面所言，表面活性剂的一个典型特征是它们在界面有吸附趋势。它的另外一个基本特性则是溶液中往往会形成多分子聚集体（文献中将自由的或者非缔合的表面活性剂称作“单体”或者“单量体”。本书中，我们采用“单量体”这一说法，而“单体”则是指聚合物结构单元）。胶束形成，或者叫胶束化，可以看作是界面吸附的选择机理：疏水基团从与水接触的地方移开，结果体系的自由能降低。这是一个很重要的现象，因为以胶束形式存在的表面活性剂分子与那些在溶液中以单量体存在的表面活性剂分子性质有很大的不同。只有表面活性剂单量体有助于表面和界面张力降低，一些动力学现象，如润湿、发泡等就是由溶液中自由单量体的浓度控制。胶束可以看作表面活性剂单量体的储蓄池。胶束和主体溶液间表面活性剂分子的交换速率因表面活性剂的尺寸和结构而呈数量级地变化。

当水中的表面活性剂浓度非常低的时候，便会形成胶束。开始形成胶束的最低表面活性剂浓度被称作临界胶束浓度，或 CMC，这是表面活性剂的一个重要特征。对于一个离子型表面活性剂而言， 1mmol/L 是合理的 CMC 值，这意味着不管多少表面活性剂加入到溶液中，单量体的浓度都不会超过这个值。表面活性剂的胶束化将在第 2 章中详细讨论。

1.3 表面活性剂是两性分子

“两性分子”有时和表面活性剂同时使用。这个词来源于希腊语“amphi”，意思是“两者都”。表面活性剂分子至少由两部分组成，一部分能够溶于特定的液体里（亲液部分），一部分不能溶于这种液体里（疏液部分），两性分子的用法和上述事实联系在一起。当所指液体是水时，人们分别将其称作亲水和疏水部分。亲水部分称作头端，疏水部分称作尾端。（见图 1.1）

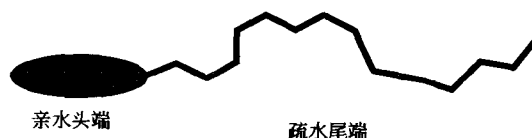


图 1.1 表面活性剂的示意图

在胶束中，表面活性剂的疏水端指向束的内部，极性的头端则指向溶剂。这样，胶束就是一个高度水溶性的极性聚集体，没有太大的表面活性。当表面活性剂从水相溶液中吸附到疏水表面时，通常它的疏水端指向这个表面，而把极性端指向水。这样，表面就具有了亲水性，该表面和水之间的界面张力就降低了。在亲水表面的吸附经常会导致更为复杂的表面活性剂组装。表面活性剂在亲水和疏水表面处的吸附将会在第 17 章中讨论。

表面活性剂的疏水部分可以是枝形的，也可以是线形的。极性的头端通常是（但并不总是）连接在烷基链的一端。链的长度在 8~18 个碳原子之间。链的支化度、极性基团的位置、链的长短都是表面活性剂重要的物理化学性能参数。

表面活性剂的极性端可以是离子型的也可以是非离子型的，极性端很大程度上决定了表面活性剂的性质。对于非离子型的表面活性剂而言，头端的大小可以任意变化；而对于离子型的而言，其尺寸某种程度上是固定的参数。正如本书后面将反复提到和讨论的，疏水端和极性端的相对尺寸，而不是两者的绝