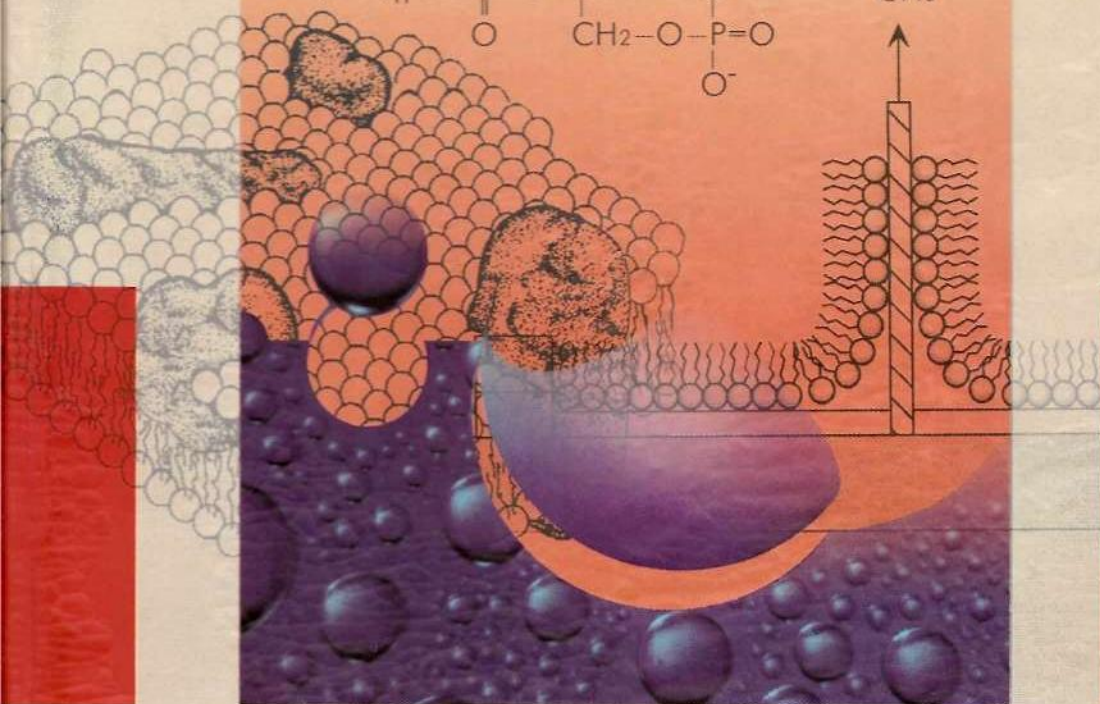
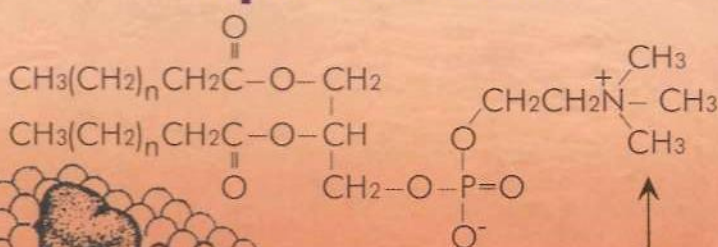


HANSER

Ланге К.Р.

# ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

СИНТЕЗ  
СВОЙСТВА  
АНАЛИЗ  
ПРИМЕНЕНИЕ



Издательство  
**ПРОФЕССИЯ**

AIR  
PRODUCTS 

K. Robert Lange

# Surfactants

A Practical Handbook

Edited by: K. Robert Lange



Hanser Publishers, Munich

---

Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati

**К.Р. Ланге**

# **ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА**

**синтез, свойства, анализ, применение**

*Перевод с английского*

Научный редактор, канд. хим. наук

**Л.П. Зайченко**

Санкт-Петербург

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
**ПРОФЕССИЯ**

2005

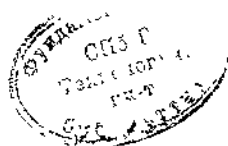
УДК 661.185=20  
ББК 35.785Англ.  
Л22

Л22 **Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение /**  
К.Р. Ланге; под науч. ред. Л.П. Зайченко. — СПб.: Профессия, 2004. — 240 стр., ил.

ISBN 5-93913-068-2  
ISBN 1-56990-270-4 (англ.)

Приведена современная классификация ПАВ и их смесей, рассмотрены технологии промышленного синтеза, свойства, характеристики и методы анализа. Дан обзор всех основных областей применения ПАВ, в том числе в бытовых моющих средствах и продуктах личной гигиены. Большое внимание отводится промышленному использованию ПАВ. Приведены примеры композиций на их основе, дан перечень производителей исходного сырья. Достоинством издания является также обширная и современная библиография.

Книга имеет ярко выраженную практическую направленность и предназначена химикам-технологам, менеджерам компаний-производителей бытовой химии и косметики, предприятий химической, нефтяной, пищевой и других отраслей промышленности, а также дистрибьюторам ПАВ и промышленных моющих средств.



УДК 661.185=20  
ББК 35.785Англ.

All right reserved. Carl Hanser Verlag, Munich/FRG.  
Authorized translation from the original English language edition published  
by Carl Hanser Verlag, Munich/FRG

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть  
воспроизведена в какой бы то ни было форме  
без письменного разрешения владельцев авторских прав.

ISBN 5-93913-068-2  
ISBN 1-56990-270-4 (англ.)

© 1999 by Carl Hanser Verlag, Munich/FRG  
© Н. Зорина, перевод, 2005  
© Изд-во «Профессия», 2005



# Содержание

Предисловие .....	11
Предисловие к русскому изданию .....	12
<b>Глава 1</b>	
<b>СИНТЕЗ ПАВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ .....</b>	<b>13</b>
1.1 Введение .....	13
1.2 Промышленный синтез сырья .....	13
1.2.1 Жирные кислоты .....	14
1.2.2 Жирные амины .....	16
1.2.3 Низкомолекулярные амины .....	17
1.2.4 Жирные спирты .....	18
1.2.5 Олефины .....	20
1.2.6 Разветвленные олефины .....	22
1.2.7 Алкилбензолы .....	23
1.2.8 Алкилфенолы .....	25
1.2.9 Углеводы .....	25
1.2.10 Оксиды алкенов .....	26
1.2.11 Материалы на основе кремния .....	27
1.3 Синтез ПАВ .....	29
1.3.1 Неионогенные ПАВ .....	29
1.3.1.1 Алкоксилаты .....	29
1.3.1.2 Алканоламиды .....	36
1.3.1.3 Сложные эфиры жирных кислот и сорбитола .....	37
1.3.1.4 ПАВ на основе сахаров .....	38
1.3.1.5 Алкилглюкоамиды .....	39
1.3.2 Анионные ПАВ .....	39
1.3.2.1 Соли карбоновых кислот .....	39
1.3.2.2 Карбоксилированные этоксилаты .....	40
1.3.2.3 Алкилбензолсульфонаты .....	41
1.3.2.4 Альфа-олефинсульфонаты (АОС) .....	44
1.3.2.5 Алкансульфонаты .....	47
1.3.2.6 Алкилнафталинсульфонаты .....	49
1.3.2.7 Сульфированные сложные эфиры жирных кислот .....	50
1.3.2.8 Сульфосукцинаты .....	52
1.3.2.9 Сложные эфиры фосфорной кислоты .....	54
1.3.2.10 Сульфаты и эфиросульфаты .....	55

1.3.3	Катионные ПАВ .....	56
1.3.3.1	Четвертичные ПАВ .....	57
1.3.3.2	Аминооксиды .....	59
1.3.4	Амфотерные ПАВ .....	60
1.3.5	ПАВ на основе кремния .....	61
1.3.6	Фторсодержащие ПАВ .....	65
1.4	Заключение .....	68

## Глава 2

<b>ПРИМЕНЕНИЕ ПАВ В БЫТОВЫХ МОЮЩИХ СРЕДСТВАХ .....</b>	<b>69</b>	
2.1	Введение .....	69
2.2	Бытовые средства для стирки .....	70
2.2.1	Порошковые стиральные средства .....	71
2.2.1.1	Стиральные порошки на основе анионных ПАВ, полученные методом распылительной сушки .....	72
2.2.1.2	Стиральные порошки на основе неионогенных ПАВ, полученные методом распылительной сушки .....	72
2.2.1.3	Стиральные порошки на основе анионных ПАВ, полученные агломерацией .....	73
2.2.1.4	Стиральные порошки на основе неионогенных ПАВ, полученные агломерацией .....	74
2.2.1.5	Стиральные порошки с отбеливателем, полученные агломерацией .....	74
2.2.1.6	Компакт-стиральные порошки, полученные агломерацией .....	75
2.2.2	Жидкие стиральные средства .....	76
2.2.2.1	Моющие средства для энергосберегающих стиральных машин .....	80
2.2.3	Средства для выведения пятен .....	80
2.2.4	Мягчители тканей .....	81
2.3	Чистка твердых поверхностей в жилых помещениях, в ванной и на кухне .....	82
2.3.1	Жидкие чистящие средства .....	83
2.2.3	Порошковые чистящие средства .....	84
2.3.3	Дезинфицирующие чистящие средства .....	85
2.4	Средства для мытья посуды .....	85
2.4.1	Средства для ручного мытья посуды .....	86
2.4.2	Средства для мытья посуды в посудомоечных машинах .....	87
2.4.3	Ополаскиватели .....	89
2.5	Чистящие средства для ковровых покрытий .....	89
2.6	Средства личной гигиены .....	91
2.6.1	Пены для ванн и моющие средства для тела .....	91
2.6.2	Мыла и прочие средства для мытья рук .....	93
2.6.3	Шампуни для волос .....	95
2.6.4	Средства гигиены полости рта .....	98

<b>Глава 3</b>	
<b>ПРОМЫШЛЕННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАВ</b> .....	99
3.1 Введение .....	99
3.2 Применение ПАВ в бумажной промышленности .....	99
3.2.1 Непрерывная очистка бумажной массы войлоком .....	100
3.2.2 Периодическая очистка войлока .....	102
3.2.3 Смачивание картона .....	102
3.2.4 Мягчители, разрыхлители и антистатики древесной массы и туалетной бумаги .....	103
3.2.5 Пеногасители .....	104
3.2.6 Обесцвечивание макулатуры .....	105
3.2.7 Фракционирование волокнистой бумажной массы .....	106
3.3 ПАВ в текстильной промышленности .....	107
3.4 Промышленная стирка .....	109
3.5 Техническая чистка твердых поверхностей .....	110
3.5.1 Бумажные предприятия .....	110
3.5.2 Сталелитейные предприятия .....	111
3.5.3 Очистка металлических гальванопокрытий .....	112
3.5.4 Другие системы покрытий .....	113
3.6 ПАВ как ингибиторы коррозии .....	113
3.7 ПАВ в процессах обработки металлов .....	114
3.8 ПАВ в процессе нефтедобычи вторичным методом .....	116
3.9 Битумные эмульсии .....	118
3.10 ПАВ в эмульсионной полимеризации .....	119
3.11 Разрушение эмульсий .....	119
3.12 Транспортировка топливных суспензий .....	120
3.13 ПАВ в процессах флотации .....	120
3.14 ПАВ в процессе пожаротушения .....	122
3.15 Отверждение цемента .....	122
3.16 ПАВ в пищевой промышленности .....	122
3.17 Применение ПАВ в сельском хозяйстве .....	123
3.18 Использование ПАВ в фармакологии .....	124
3.19 Заключение .....	124
<b>Глава 4</b>	
<b>МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПАВ</b> .....	125
4.1 Введение .....	125
4.2 Анионные ПАВ .....	125
4.3 Неионогенные ПАВ .....	129
4.4 Катионные ПАВ .....	133
4.5 Амфотерные ПАВ .....	135

**Глава 5**

<b>ХАРАКТЕРИСТИКА ПАВ</b> .....	137
5.1 Введение .....	137
5.2 Классификация ПАВ .....	137
5.2.1. Типы ПАВ .....	137
5.2.2 Заряд .....	138
5.2.2.1 Анионные ПАВ .....	139
5.2.2.2 Катионные ПАВ .....	139
5.2.2.3 Цвиттерсионные ПАВ .....	140
5.2.2.4 Неионогенные ПАВ .....	141
5.2.3 Физическое состояние .....	141
5.2.3.1 Кристаллические ПАВ .....	141
5.2.3.2 Полиморфизм .....	144
5.2.3.3 Аморфные твердые тела .....	145
5.2.3.4 Жидкокристаллическое состояние .....	146
5.2.3.5 Жидкие фазы ПАВ .....	148
5.2.4 Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) .....	148
5.3 Свойства водных растворов ПАВ .....	149
5.3.1 Упаковка водных ассоциатов .....	149
5.3.2 Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) .....	152
5.3.2.1 Измерение ККМ .....	152
5.3.2.2 ККМ гомологических рядов .....	155
5.3.2.3 Влияние солевого эффекта на ккм .....	156
5.3.3 Растворимость ПАВ .....	156
5.3.3.1 Точка Крафта .....	157
5.3.3.2 Точка помутнения .....	158
5.3.4 Бинарные диаграммы .....	159
5.3.4.1 Кубические фазы .....	159
5.3.4.2 Гексагональные фазы .....	159
5.3.4.3 Ламеллярная фаза .....	160
5.3.4.4 Губчатые фазы .....	161
5.3.4.5 Бинарные фазовые диаграммы неионогенных ПАВ .....	161
5.4 Мицеллообразование .....	162
5.4.1 Обычные и обратные мицеллы .....	162
5.4.2 Термодинамика мицеллообразования .....	163
5.4.2.1 Химический потенциал ассоциации .....	164
5.4.2.2 Эффект формы ассоциатов .....	164
5.4.3 Структура мицелл .....	165
5.4.4 Солюбилизация .....	166
5.4.5 Катализ .....	166
5.5 Адсорбция ПАВ из раствора .....	167

5.5.1	Поверхности раздела «воздух–вода» .....	167
5.5.1.1	Адсорбция Гиббса .....	167
5.5.1.2	Изучение пленок ПАВ с помощью весов Лэнгмюра .....	168
5.5.2	Поверхности раздела «жидкость–твердое тело» .....	169
5.5.2.1	Изотермы адсорбции Лэнгмюра .....	169
5.5.2.2	Изотерма адсорбции Фрумкина .....	171
5.5.2.3	Состояние адсорбированного ПАВ .....	171
5.5.2.4	Основные характеристики адсорбции .....	173
5.5.2.5	Исследование мицелл методом высокоэффективной атомно-силовой микроскопии (АСМ) .....	174
5.5.2.6	Образование дисперсий .....	174
5.5.2.7	Фотохимические покрытия .....	175
5.5.3	Поверхности раздела «жидкость–жидкость» .....	175
5.5.3.1	Анализ пленок ПАВ на границе раздела «жидкость–жидкость» .....	175
5.5.3.2	Изучение процесса адсорбции ПАВ на границе «жидкость–жидкость» неразрушающими методами контроля. ....	175
5.5.4	Пленки Лэнгмюра-Блоджет .....	177
5.6	Везикулы и бислои .....	178
5.6.1	Роль бислоев в формировании структур .....	179
5.6.2	Тонкие и черные пленки .....	180
5.6.3	Липосомы .....	180
5.6.4	Другие везикулы .....	181
5.6.4.1	Термодинамически устойчивые везикулы .....	181
5.6.5	Капсулирование .....	182
5.6.6	Микроэмульсии как микрореакторы для проведения реакций .....	182
5.7	Микроэмульсии .....	183
5.7.1	Нормальные и обратные микроэмульсии .....	183
5.7.2	Тройные и четвертичные фазовые диаграммы .....	183
5.7.2.1	Тройные системы .....	184
5.7.2.2	Четвертичные системы .....	185
5.7.3	Изотропные микроструктуры .....	185
5.7.4	Добыча нефти с применением различных методов интенсификации .....	187
5.7.5	Микроэмульсионная полимеризация .....	187
5.7.6	Солюбилизация .....	188
5.7.7	Осаждение неорганических наночастиц .....	188
5.7.7.1	Коллоиды металлов .....	188
5.7.7.2	Получение полупроводниковых наночастиц .....	189
5.7.8	Транспорт нефти .....	190
5.7.8.1	Электрическая проводимость .....	190
5.7.8.2	Перенос окислительно-восстановительных (редокс) электронов в микроэмульсиях .....	191
5.7.8.3	Молекулярная самодиффузия в микроэмульсиях .....	192



5.8	Эмульсии .....	195
5.8.1	Прямые и обратные эмульсии .....	195
5.8.2	Эмульгирование .....	195
5.8.3	Флокуляция .....	196
5.8.4	Коалесценция .....	196
5.8.4.1	Отстаивание (расслаивание) .....	196
5.8.5	Эмульсионная полимеризация .....	196
5.8.6	Химия включения (Compartmentalized Chemistry) .....	197
5.8.6.1	Микроинкапсуляция .....	197
5.8.6.2	Доставка лекарственных препаратов .....	198
5.9	Библиографические заметки .....	200
<b>Глава 6</b>		
<b>СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПАВ .....</b>		
6.1	Введение .....	201
6.2	Применение смесей ПАВ .....	202
6.2.1	ПАВ в агрохимических составах .....	202
6.2.2	ПАВ в качестве пеногасителей .....	203
6.3	Поведение смесей ПАВ .....	204
6.3.1	Идеальные смеси ПАВ .....	204
6.3.2	Неидеальные смеси ПАВ .....	205
6.3.3	Синергизм в смесях ПАВ .....	207
6.3.4	Антагонизм в смесях ПАВ .....	207
6.3.5	Солюбилизация смешанных мицелл .....	209
6.3.6	Смеси, содержащие анионные ПАВ .....	210
6.3.7	Смеси, содержащие катионные ПАВ .....	210
6.3.8	Смеси фторуглеродных и углеводородных ПАВ .....	211
6.4	Характеристика смесей ПАВ .....	213
6.4.1	Описание неидеальных смешанных мицелл с использованием модели псевдо-фазового разделения .....	213
6.4.2	Гидрофильно-липофильный баланс смешанных ПАВ .....	217
<b>Литература .....</b>		<b>219</b>
<b>Использованные сокращения .....</b>		<b>239</b>

## Предисловие

Долгое время ученым не давали покоя явления капиллярности и смачивания, а также множество других вопросов — например, что является причиной возникновения изгибов на графике зависимости поверхностного натяжения от концентрации? Позднее в изучении эмульсий растворов ПАВ и подобных систем стали применяться более совершенные методы исследования, были открыты новые типы мицелл, полумицелл и другие структуры. Теоретические основы для дальнейших исследований были заложены Гиббсом и Лэнгмюром. Макбейн предложил новые методы изучения адсорбции, а Гриффин — гидрофильно-липофильного баланса. В настоящее время разработкой новых соединений, обладающих поверхностной активностью, занимается огромное число химиков.

Несмотря на то что поверхностно-активные вещества (ПАВ) нашли очень широкое применение, и в их изучении достигнуты значительные успехи, мы до сих пор сталкиваемся с тем, что многие специалисты не знакомы с теоретическими основами этого направления. Именно поэтому мы постарались объединить в одной книге и теоретические, и практические аспекты разработки и применения ПАВ.

Цель ее — помочь тем, кто сталкивается с проблемами в работе с ПАВ либо с композициями на их основе. Авторы каждой из глав предлагают свой, достаточно нетрадиционный подход к тем или иным проблемам. Каждый из них имеет опыт работы в промышленности, и это отражает практическую направленность данной книги. При этом теоретические аспекты затрагиваются лишь настолько, насколько они могут обогатить практику.

Работа над подобной книгой связана с массой положительных эмоций. В частности, поиск авторов дал нам возможность общаться с интересными и талантливыми людьми, авторитетными специалистами в той или иной области. Особо я признателен Эду Иммергату, представителю издательства *Hanser* в США, который активно помогал нам в работе.

Мы очень надеемся, что эта книга окажется вам полезной.

*К.Р. Ланге*

## Предисловие к русскому изданию

В настоящее время поверхностно-активные вещества (ПАВ) применяются в различных областях промышленности — это моющие средства, флотореагенты, стабилизаторы эмульсий и пен, диспергаторы минералов, антистатики, ингибиторы коррозии, деэмульгаторы и т. д. Такое широкое применение обусловлено их способностью в низких концентрациях значительно интенсифицировать технологические процессы, а также модифицировать поверхности, придавая им необходимые свойства. Разработка оптимальных условий использования ПАВ возможна только при знании физико-химических основ их действия. Кроме того, специфичность структуры ПАВ и то, что применяемые в промышленности ПАВ являются техническими фракциями, требует от исследователей и инженеров-технологов знания синтеза, технологии получения и анализа ПАВ. Существующая информация по данным вопросам, а также по физико-химическим свойствам, теории и практическому применению в различных областях разрознена, что затрудняет ее использование. В связи с этим книга под редакцией К.Р. Ланге, где рассмотрены перечисленные аспекты, касающиеся ПАВ, особенно актуальна.

Книга состоит из шести глав, написанных различными авторами. Первая посвящена промышленному синтезу ПАВ, вторая — их применению в бытовых моющих средствах; в третьей главе описывается применение ПАВ в различных областях промышленности; в четвертой даны методы анализа ПАВ; в пятой и шестой главах рассматриваются физико-химические свойства индивидуальных ПАВ и их смесей. Разумеется, каждая из них не дает исчерпывающей информации по освещаемому вопросу, так как ПАВ множество, и области их применения широки и многообразны. При этом мы уверены, что в этом издании исследователи и технологи почерпнут полезную для себя информацию. Следует отметить, что в конце каждой главы авторами приводится обширный список литературы, что важно для детального знакомства с рассматриваемой проблемой.

Химическая номенклатура ПАВ в основном соответствует рекомендациям Международного Союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК)\*, за исключением соединений сложной структуры (например, лецитинов и высокомолекулярных соединений), в отношении которых приняты традиционные тривиальные или торговые названия. Математические формулы и выводы из них даны в интерпретации авторов.

Ознакомление с материалами данного издания позволит научно обосновать и охарактеризовать с точки зрения состава и поверхностно-активных свойств выбор ПАВ, необходимых для эффективного использования в конкретном технологическом процессе.

*канд. хим. наук Л. П. Зайченко*

---

\* См. «Справочник химика» доп. том. — Л.: Химия, 1968.

# Глава 1 Синтез ПАВ в промышленности

Халид Рашид

## 1.1 Введение

В существующей литературе по поверхностно-активным веществам очень редко затрагивается сфера их промышленного анализа. Поскольку промышленная технология часто является интеллектуальной собственностью, получить подробную информацию о ее деталях сложно и можно лишь строить догадки на основе отрывочных сведений. Понимание технологических процессов важно, когда химик, работающий с ПАВ, должен сделать определенный выбор в пользу методики, разработанной и оптимизированной для данного конкретного случая. Кроме того, при детальном рассмотрении структуры ПАВ и всех элементов механизма их синтеза достигается более полное осмысление химии этих веществ. Все это позволяет сопоставить структуру со свойствами, знание которых могло бы помочь как химику-синтетику, так и разработчику при создании наиболее эффективных продуктов.

Конечно, обработка приведенного здесь материала о различных ПАВ и обычно встречающихся ограничениях, должна быть критической. Главный акцент сделан на материалы, имеющие коммерческий спрос, и на разработки недавнего времени. В первом разделе мы коснемся производства самого сырья, а во втором — его дальнейшей переработки в неионогенные, катионные, анионные, а также амфотерные ПАВ. Приведены все основные производители каждого из классов ПАВ и исходного сырья. Предпринята попытка показать место этих ПАВ на рынке, где они могут быть использованы, в частности в тех случаях, когда взаимосвязь «свойства–структура» однозначно установлена. Дополнительно в данный обзор включены две группы особенных ПАВ — фторсодержащих и ПАВ на основе кремния. Повышенная поверхностная активность этих веществ и характерные области использования будут интересны всем, кто работает над их синтезом, свойствами и применением.

## 1.2 Промышленный синтез сырья

Основные составные части ПАВ получают из нефтехимического и олеохимического исходного сырья (растительного и животного). Последнее обычно относится к «возобновляемому ресурсу» в отличие от веществ на основе нефти, которые таковыми не считаются. Сейчас идет активный спор между теми, кто считает, что материалы должны быть природного происхождения (это позволит не наносить вред окружающей среде), и теми, кто поддерживает исходное сырье на нефтехимической основе. Все «за» и «против» использования материалов олеохимической природы см. [5], а по материалам нефтехимической природы — [6]. Около 53% мирового потребления моющих средств приходится на мыла на основе олеохимических жирных кислот. Это основной тип ПАВ, который используется в составе стиральных порошков и средств личной гигиены во всех развитых странах. Несмотря на то что в Северной Америке и Западной Европе наблюдается тенденция к росту потребления веществ олеохимической приро-

ды, в качестве исходного сырья для оставшихся ПАВ в 80% случаев используется нефтехимическое. По данным Дж. Гранадоса (фирма *Petresa*) использование линейных алкилбензолов в производстве моющих средств будет увеличиваться. В табл. 1.1 приведен анализ мирового потребления ПАВ.

Таблица 1.1 **Мировой спрос на ПАВ (по данным на конец 1990-х гг.)**

Жирные мыла:	~50%
Прочие ПАВ:	~50%
<i>Прочие ПАВ</i>	
Линейные алкилбензолсульфонаты:	~35%
Этоксилаты жирных спиртов:	~14%
Разветвленные алкилбензолсульфонаты:	~7%
Четвертичные аммониевые соли:	~7%
Этоксилаты алкилфенолов:	~7%
Сложные эфиры жирных кислот:	~6%
Сульфаты жирных спиртов:	~5%
Другие:	~19%

### 1.2.1 Жирные кислоты

Изучение вопросов синтеза необходимо начать с рассмотрения жиров животного происхождения, поскольку мыла, первые зарегистрированные ПАВ, были получены случайно, когда жир был нагрет с древесной золой, содержащей карбонаты натрия и калия. По легенде это случилось вблизи древнего римского холма *Sapo*, места, где совершались жертвоприношения. Во время дождей останки животных смывались с гор, смешиваясь с золой, и римские прачки заметили, что желтая вода вниз по течению Тибра делает белье непривычно чистым. Другие версии изобретения мыла описаны в работе [7].

Производство жирных кислот, главного компонента мыла, основано на гидролизе животных жиров (сала), и в настоящее время технология их получения заключается в «паровом расщеплении» жиров и масел до кислот и глицерина. Как правило, это непрерывный процесс, в ходе которого жиры и масла (триглицериды) поступают снизу цилиндрического реактора, а сверху подается перегретый пар. Гидролиз происходит при 260–250 °С. Реактор длиной 35 метров и внутренним диаметром 1,4 метра может производить до 4500 кг кислот в час. Растворимость водонерастворимых триглицеридов улучшается в ходе гидролиза и контролируется измерением кислотного числа по высоте реактора. Кислоты из зоны реакции отводятся постепенно. Вода со дна реактора насыщается глицерином и собирается для дальнейшего использования в качестве теплоносителя [8]. В табл. 1.2 дан состав жирных кислот основных коммерческих жиров и масел.

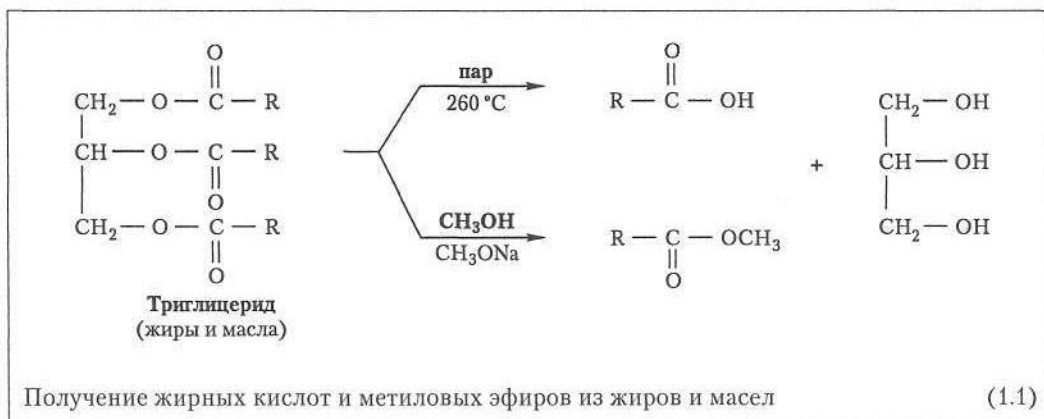
Параллельно с гидролизом жиров и масел, в ходе реакции основно-катализируемого метанолиза, идущего при относительно низких температурах (50–60 °С), протекает их превращение в метиловые эфиры. Конечным продуктом является двухфазная система, верхняя фаза которой состоит из метиловых эфиров метанола, а нижняя — из глицерина и небольшого количества метанола (уравн. 1.1). Жирные кислоты, метиловые эфиры жирных кислот и глицерин являются важнейшими типами сырья в производстве ПАВ. Сырые материалы очищаются путем фракционной перегонки, степень очистки



Таблица 1.2. Состав кислот в жирах и маслах

	Кокосовое масло	Пальмо- ядровое масло	Пальмовое масло	Соевое масло	Сало	Талловое масло
<C <sub>12</sub>	14,9	4,3	—	—	—	—
C <sub>12</sub>	48,2	50,9	0,3	—	—	—
C <sub>14</sub>	16,6	18,4	1,1	0,1	3,0	—
C <sub>16</sub>	8,0	8,7	42,9	10,5	26,3	0,2
C <sub>16:1</sub>	1,0	—	0,2	—	2,6	—
C <sub>18</sub>	3,8	1,9	4,6	3,2	22,4	2,2
C <sub>18:1</sub>	5,0	14,6	39,3	22,3	43,1	58,6
C <sub>18:2</sub>	2,5	1,2	10,7	54,5	1,4	36,0
C <sub>18:3</sub>	—	—	0,4	8,3	—	—
>C <sub>18</sub>	—	—	0,4	1,1	—	3,0

может варьироваться от высокой в фармакологии до незначительной. В определенных областях необходимы жирные кислоты с низкой степенью неопределенности, оцениваемой по их йодному числу. В таких случаях сырые жирные кислоты первоначально гидрируются под давлением с использованием никелевого катализатора.

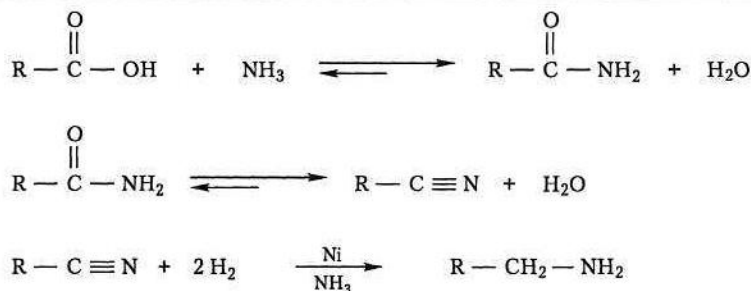


Еще один важный класс исходного сырья представлен жирными кислотами таллового масла (ЖКТМ) [9]. Они получают в качестве продуктов обработки древесины в бумажной промышленности, но встречаются и в виде свободных жирных кислот, участвующих в механизме восстановления древесной ткани. ЖКТМ являются уникальным источником в высшей степени ненасыщенных карбоновых кислот (табл. 1.2). Они подвергаются реакциям с образованием димеров кислот [10], которые также играют значительную роль в промышленности. ЖКТМ — ненасыщенный и недорогой вид сырья, открывающий химикам огромные возможности для творчества.

Основные производители жирных кислот: США — *Henkel/ICI, Unichema/ICI, Witco, Lonza* и *Twin Rivers (Long Island)*, *Arizona Chemical, Georgia-Pacific* и *Westvaco*; Европа — *Henkel, Unichema/ICI, Olefina* (Бельгия), *Baerlocher* и *Salime* (Германия). *Procter & Gamble, Colgate* и *Dial* также входят в число основных потребителей жиров и масел на международном рынке.

## 1.2.2 Жирные амины

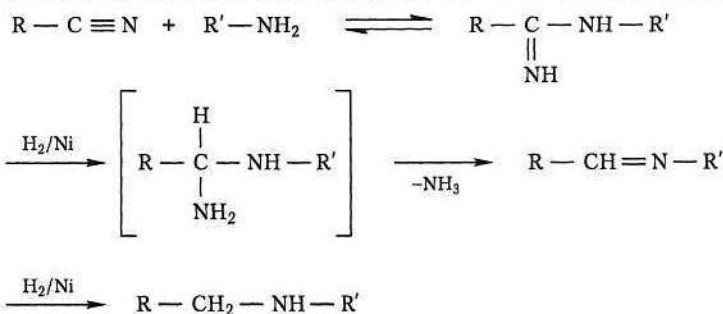
Основным процессом при производстве жирных аминов является реакция жирных кислот с аммиаком при 160–180 °С. Реакция протекает с промежуточным образованием солей аммония, которые подвергаются дегидратации с образованием амидов и, в дальнейшем, нитрилов [11]. В зависимости от качества жирных аминов, нитрилы могут быть либо перегнаны перед восстановлением, либо восстановлены в виде сырого нитрила. В конечном варианте нитрилы восстанавливаются [12] до первичных аминов при высоких температурах и давлении с использованием никеля Ренея в качестве катализатора (уравн. 1.2).



Синтез первичных жирных аминов

(1.2)

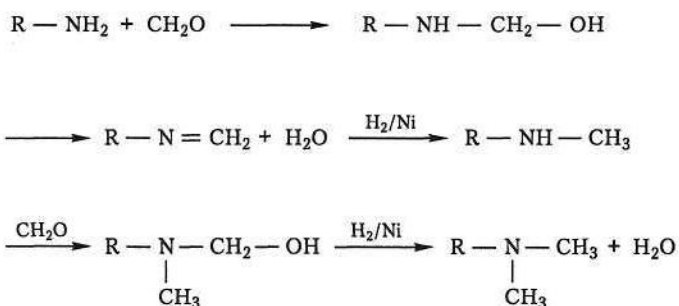
Как видно, восстановление нитрилов — довольно сложная реакция, включающая в себя ряд равновесных реакций, следовательно, необходимо чтобы она проводилась в атмосфере аммиака. Это предотвращает образование вторичных аминов, так как промежуточный амин может реагировать с первичным с образованием диамина, который в итоге и превращается во вторичный амин (уравн. 1.3). Поэтому синтез вторичных аминов включает восстановление нитрилов водородом в присутствии никеля Ренея (в качестве катализатора) при 180–230 °С и с постоянным удалением аммиака [13]. Жирные триалкиламины получают в процессе аналогичного восстановительного алкилирования, в котором вторичные жирные амины взаимодействуют с жирным нитрилом. Промежуточный аминоимин восстанавливают водородом с образованием триалкиламина и аммиака. Такие третичные жирные амины (катализатор Ni-Ренея) в производстве ПАВ не используются, однако применяются в разнообразных процессах экстракции ионов металлов.



Синтез вторичных жирных аминов

(1.3)

Изначально описанная технология была разработана *I.G. Farbenindustrie* в предвоенной Германии [14] и позднее усовершенствована американскими компаниями. Ее детальное описание приведено в работе [15]. Типичными образцами третичных аминов, представляющими интерес при производстве ПАВ, являются жирные алкилдиамины, диметиламины. Промышленный способ их получения заключается в реакции Лейкарта, где первичные жирные амины реагируют с формальдегидом в присутствии никеля Ренея при 280 °С (восстановительное алкилирование). За нуклеофильным присоединением аминов к формальдегиду следует отщепление воды, в результате которого образуется основание Шиффа, восстанавливаемое до алкилдиметиламина (уравн. 1.4). Температура плавления получаемых аминов зависит от структуры и молекулярной массы. Первичные амины с длиной радикала C<sub>10</sub> и меньше являются жидкостями, а с C<sub>12</sub> и выше — твердыми веществами. В случае вторичных аминов, диоктиламин — жидкость, а высшие гомологи — твердые вещества. Температуры кипения также возрастают с ростом молекулярной массы. Это важнейшие исходные материалы в производстве ПАВ, используемых в сельском хозяйстве, добыче нефти, в горном деле и в средствах личной гигиены.



Получение жирных третичных алкилдиметиламинов  
восстановительным алкилированием

(1.4)

Крупные производители первичных и вторичных аминов: США — *Witco, Akzo Nobel* и *Lonza*; *Tomah, Air Products* и *Nova* — компании, изготавливающие производные жирных аминов; Европа — *Albright & Wilson, BASF, Hoechst, Kao* и *Olefina*.

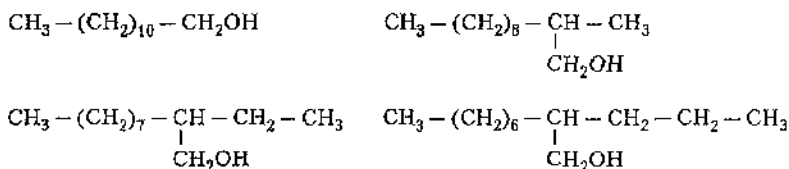
### 1.2.3 Низкомолекулярные амины

Данная группа соединений включает в себя амины, которые также важны при производстве ПАВ как и жирные амины, но в отличие от последних низкомолекулярные амины, как минимум, содержат элементы бифункциональности и включают в себя этаноламин, диэтанолламин, триэтанолламин, диэтилентриамин и т. д., а также семейство диалкиламинопропиламинов. Семейство этаноламинов в промышленности получают взаимодействием аммиака с оксидом этилена. Состав такой смеси продуктов зависит от молярного соотношения этих двух реагентов. Очистку продукта проводят путем фракционной перегонки [17]. Этиленамины получают аминированием дихлорэтана [18, 19], а диалкиламинопропиламины — реакцией Микаеля (присоединение диалкиламинов к акрилонитрилу и последующее восстановление промежуточного нитрида до амина, см. уравн. 1.5) [20].









Основные структуры оксо-спиртов (на примере спирта  $\text{C}_{12}$ )

(1.7)

Другой путь синтеза жирных спиртов основан на открытии Карла Циглера. Этилен может быть заполимеризован в относительно мягких условиях с использованием металлорганического катализатора. В частности, комплекс триэтилалюминия/трихлоридтитана эффективно способствует внедрению этилена в связь алюминий-углерод с образованием триполиэтиленалкилалюминия (ТПЭА) [27, 28]. Реакция является экзотермичной и рост цепи может быть остановлен в любой момент времени. Промежуточный результат окисления (ТПЭА) дает алкоксид алюминия, который в дальнейшем гидролизуется до жирных спиртов и гидроксида алюминия (уравн. 1.8). В результате этого процесса образуются линейные спирты. Основные производители спиртов, использующие реагент по методу Циглера, — *Condea-Vista (Adolfs)* и *Amoco (Epals)*.

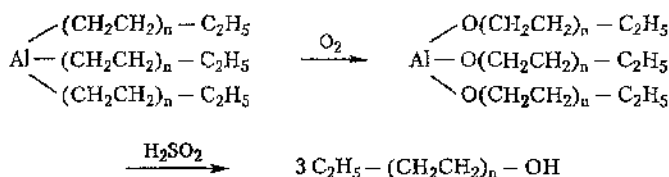
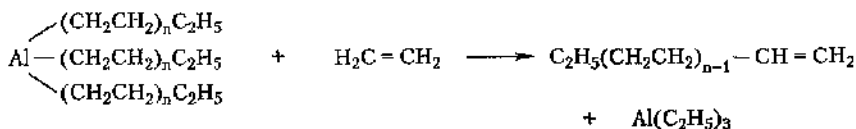


Схема получения жирных спиртов по методу Циглера

(1.8)

## 1.2.5 Олефины

Олефины ( $\text{C}_{12}$ – $\text{C}_{18}$ ) интенсивно используются в качестве исходного сырья для производства ПАВ. Одним из важнейших классов являются  $\alpha$ -олефины, в которых непредельность приходится исключительно на конец цепи (подвижная непредельность). В промышленности их получают методом Циглера [29]. Триалкилалюминий (уравн. 1.8) при действии высоких температур ( $280$ – $300$  °С) в присутствии этилена подвергается реакции разложения, в результате которой получают соответствующие  $\alpha$ -олефины и триэтилалюминий (уравн. 1.9). Получаемая смесь олефинов отделяется от катализатора и подвергается фракционной перегонке для получения желаемой олефиновой фракции.



Получение  $\alpha$ -олефинов по методу Циглера

(1.9)

Данная технология используется такими компаниями, как *Chevron Chemical (Gulbenes)*, *Amoco* и *Shell Chemical (Neodenes)* применяет данную методику в несколько модифицированном виде — так называемый процесс *Shell Higher Olefin* или *SHOP*-процесс [30]. Продукты, получаемые в результате *SHOP*-процесса, представлены  $\alpha$ -олефинами с четным числом атомов углерода, а также смесью нечетных и четных линейных олефинов с двойной связью внутри цепи, продаваемых под общей торговой маркой *Neodene*.

Метод Циглера удовлетворяет широкому кругу различных требований. В качестве примесей здесь могут присутствовать винилидены, олефины с внутренней двойной связью и парафины, но обычно содержание  $\alpha$ -олефинов в промышленно получаемых материалах более 95%. Эти продукты составляют важнейший класс исходных материалов для получения анионных ПАВ в больших объемах.

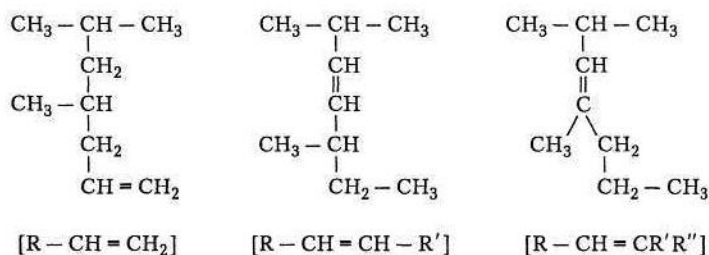
Другим значительным промышленным источником получения олефинов является дегидрогенизация парафинов. Она состоит из выделения *n*-парафинов из керосина ( $C_9$ – $C_{11}$ ). Основной продукт — парафиновая фракция  $C_{10}$ – $C_{14}$ , которая дегидрируется при повышенных температурах (300–500 °С) с использованием в качестве катализатора благородных металлов, например платины [31]. Процесс превращения парафинов в олефины называется *PACOL (paraffin conversion to olefin process)*. В результате получают олефины с внутренней двойной связью, в которых ненасыщенность распределена по цепи, и диолефины. Для снижения содержания диолефинов фирмой *UOP* разработана технология с использованием селективных процессов дегидрирования, называемых *Define*. Линейные олефины с внутренней ненасыщенностью также получают в результате хлорирования и последующего дегидрохлорирования парафинов. Исходное сырье из олефинов с внутренней двойной связью используется для приготовления высших алкилбензолов в производстве моющих средств. Как уже было отмечено, данные олефины с внутренней ненасыщенностью применяются при производстве жирных спиртов в результате оксо-процесса. Состав типичных олефинов, производимых *EniChem Augusta Industriale*, приведен в табл. 1.3.

Таблица 1.3 Типичные свойства олефинов с внутренней двойной связью, получаемых в результате дегидрирования исходного парафинового сырья

Свойства	Фракции олефинов	
	$C_{10}$ – $C_{14}$	$C_{11}$ – $C_{14}$
Форма существования при 15 °С	Прозрачная жидкость	Прозрачная жидкость
Температура кипения, °С	180–240	202–250
Средняя молекулярная масса	166	172
Содержание олефинов, %		
$C_{10}$	9	< 1
$C_{11}$	26	22
$C_{12}$	33	33
$C_{13}$	26	28
$C_{14}$	5	16
олефинов	96	96
диолефинов	< 1	< 1
парафинов	2	2

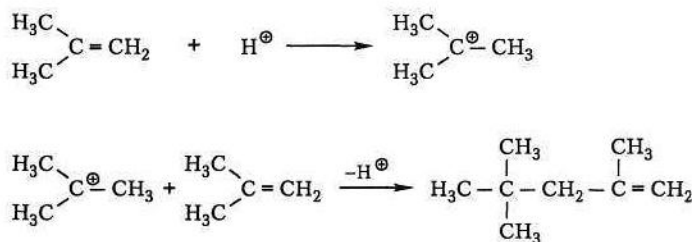
## 1.2.6 Разветвленные олефины

Кроме линейных подвижных и «внутренних» олефинов, выпускаемых как исходное сырье для производства детергентов и ПАВ, стоит отметить важность использования разветвленных олефинов, получаемых олигомеризацией пропилена. Как правило, к потребителям поступают такие материалы, как тримеры и тетрамеры, называемые ноненами и додеценами. Данные продукты часто предлагаются к продаже в виде сложной смеси с определенным диапазоном температур кипения. Технологический процесс их получения заключается в пропускании пропиленового сырья через многосекционный реактор, содержащий прокаленный кизельгур, модифицированный фосфорной кислотой при 175–225 °С и 3,1 МПа [32]. Состав фракции ноненов определяется общими структурами (табл. 1.4), их характерные типы приведены на рис. 1.10. Диизобутилен является хорошо охарактеризованным представителем олефинов, поскольку димеризация изобутилена протекает с образованием промежуточного соединения — третичного бутилового катиона (уравн. 1.11).



Структуры, отображающие обычный состав фракции ноненов

(1.10)



Димеризация изобутилена

(1.11)

Таблица 1.4 Основной состав фракции ноненов

Тип	Основная структура	Состав, % масс
Альфа-олефины	$\text{RCH}=\text{CH}_2$	~1
Альфа-олефины	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	~8
Олефины с внутренней двойной связью	$\text{RCH}=\text{CHR}$	~14
Олефины с внутренней двойной связью	$\text{RCH}=\text{CR}_2$	~35
Олефины с внутренней двойной связью	$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$	~42

### 1.2.7 Алкилбензолы

Углеводороды производятся в промышленности в значительных количествах. «Мягкие» алкилбензолы получают алкилированием по Фриделю-Крафтсу бензола линейными олефинами с внутренней двойной связью либо  $\alpha$ -олефинами. Линейные алкилбензолы (ЛАБ) являются основным исходным сырьем в производстве моющих средств (мировое потребление в 1995 г. около двух миллионов тонн). В промышленности ЛАБ исторически получали четырьмя различными способами, старейший из которых заключается в хлорировании *n*-парафинов и алкилировании бензола хлорпарафинами с использованием в качестве катализатора хлорида алюминия. Данный метод частично используется фирмой *Condea Vista's U.S.*, но благодаря оправдывающей себя стоимости и качеству продукта с 1970 г. основным стал процесс алкилирования бензолов, катализируемый HF с использованием линейных олефинов с внутренней непредельностью. Здесь применяются и  $\alpha$ -олефины, когда они имеются в достаточном количестве, либо когда запас обычных парафинов ограничен. Продолжающееся совершенствование технологии производства катализатора «HF/твердый носитель» делает ее самым используемым методом. В компании *UOP* разработали *Detal*-процесс с применением твердого катализатора [33]. Сейчас эту технологию практикует фирма *Petresa*. Поскольку в *Detal*-процессе применяются материалы, не вызывающие коррозии, такие как олефины, полученные из парафина, бензол и алкилбензолы, возможно использование конструкций на основе углеродистой стали. В данном случае отпадает потребность в монель-металлических частях и герметичном насосе, необходимых при использовании HF. Кроме того, применение HF и  $AlCl_3$  материалов, вызывающих коррозию, делает необходимой нейтрализацию конечных продуктов, что повышает их стоимость [34].

Несущественной побочной реакцией при производстве ЛАБ является межмолекулярная циклизация алкилированных промежуточных соединений с образованием алкилтетралинов, вызванная наличием дополнительной двойной связи в исходных олефинах (диолефинов). Такая же реакция циклизации наблюдается в случае алкилирования хлорпарафинами, содержащими дихлорпарафины, с использованием  $AlCl_3$  в качестве катализатора (уравн. 1.12).

Важным критерием качества ЛАБ является низкое содержание тетралинов и высокое содержание 2-фенилалканов, так как это может оказывать влияние на свойства получаемых детергентов. Стоит отметить, что при алкилировании с использованием  $AlCl_3$  в качестве катализатора в *Detal*-процессе преобладающим продуктом являются 2-фенилалканы, в отличие от HF-катализа, в результате которого преобладают 5-фенилалканы. Обратим ваше внимание и на тот факт, что в каждом из этих видов алкилирования получаются 18–20 компонентов, в которых фенильная группа распределяется по всей длине углеводородной цепи (табл. 1.5) [35]. Вполне вероятно, что эти структуры являются результатом либо интенсивной изомеризации олефинов, либо используемых алкилгалоидов, либо изомеризации самих алкилбензолов. Существуют доказательства того, что кислоты Льюиса ( $AlCl_3$ ) изомеризуют фенилалканы, в то время как протонные кислоты (HF) изомеризуют исходные олефины, а не алкилбензолы [36].

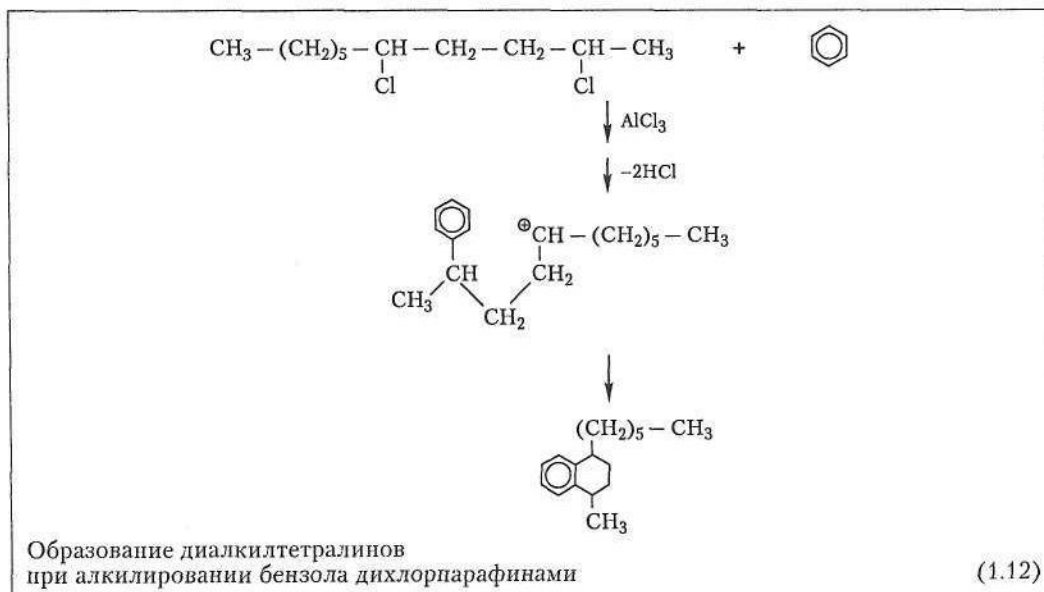
В результате алкилирования бензолов фракцией промышленного тетрамерапропилена (додецена) получают разветвленные алкилбензолы (РАБ) или «жесткие алкилаты», которые, как известно, обладают весьма низкой склонностью к биоразложению. Хотя фракция додеценов и используется при алкилировании бензола, она представляет собой весьма сложную смесь, и фенильное кольцо всегда связано с четвертичным

углеродным атомом. Соответствующие структуры приведены на рис. 1.13. ПАВ на основе РАБ обладают весьма интересными свойствами, однако низкое биоразложение сказывается на их ограниченном использовании, особенно в Европе. Тем не менее для переработки в ПАВ ежегодно производится существенное количество РАБ.

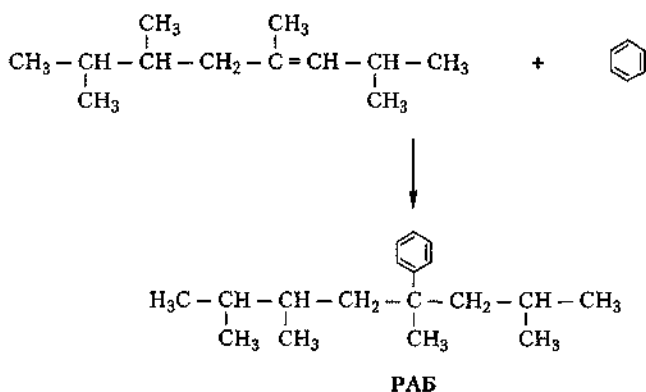
Крупные производители линейных алкилбензолов: Европа — *Huels, EniChema* и *Petresa*; Северная Америка — *Petresa, Vista* и *Huntsman*; Япония — *Mitsubishi Petrochemical* и *Nippon Petroleum*; Южная Корея — *Isu Chemical*; Тайвань — *Formosan Union*. Основными производителями разветвленных алкилбензолов: Франция — *Chevron*; Мексика — *Petex*; Япония — *Mitsubishi Petrochemical* и *Nippon Petroleum*; Тайвань — *Formosan Union*.

Таблица 1.5 Состав алкилбензолов, получаемых в различных процессах, % масс

Компоненты	Олефины с HF-катализом (молярная масса: 240)	Алкилхлориды с AlCl <sub>3</sub> катализом (молярная масса: 241)	Олефины с AlCl <sub>3</sub> катализом (молярная масса: 240)	Detal процесс (Petresa) (молярная масса: 235)
Сумма n-алкилбензолов:	93	88	98	99
2-Фенилалканы	18	29	29	~30
Диалкилтетралины	0,5	9	0,5	< 1
Фенилдекан	14	13	14	13
Фенилундекан	34	30	29	54
Фенилдодекан	31	30	32	32
Фенилтридекан	20	25	24	1
Фенилтетрадекан	1	2	1	0
Изомерный состав фенилдодеканов:				
1-Фенилдодекан	0	Следы	0	0
2-Фенилдодекан	18	28	29	~27
3-Фенилдодекан	16	19	19	~20
4-Фенилдодекан	17	17	18	~17
5-Фенилдодекан	24	18	18	~20
6-Фенилдодекан	25	18	17	~14







Алкилирование бензола с образованием разветвленных алкилбензолов

(1.13)

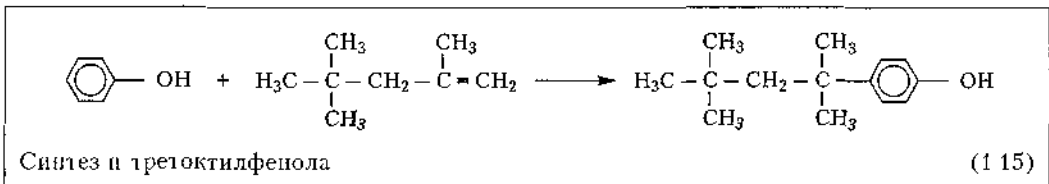
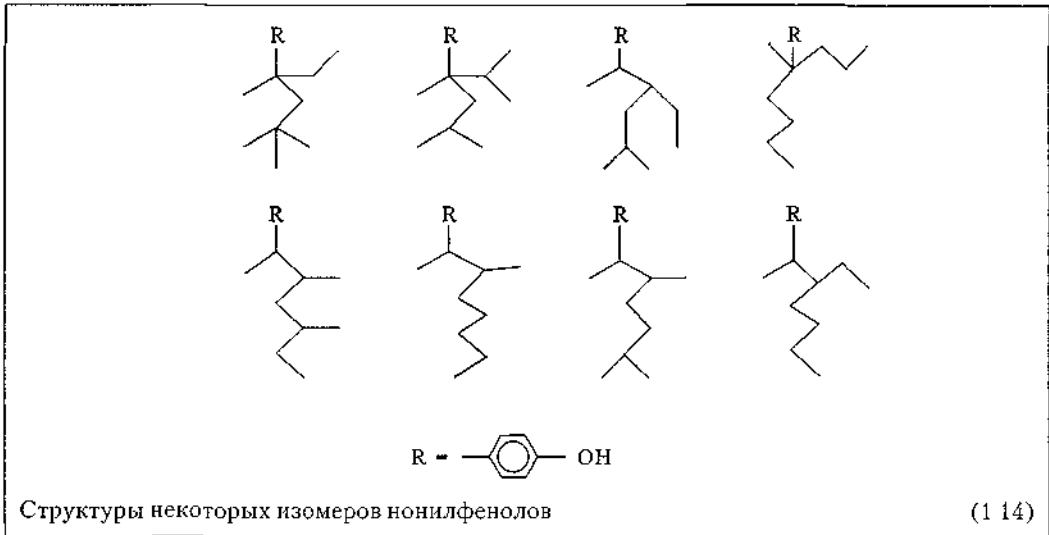
### 1.2.8 Алкилфенолы

Эти универсальные соединения получают алкилированием фенолов различными ненасыщенными соединениями, такими как изобутилен, диизобутилен, нонен и додецен по кислотно-катализируемой реакции Фриделя-Крафтса [37]. Другие алкилирующие агенты (например, стирол и кумол) также используются для получения ди-/три-стирол-кумолфенолов, находящих свое особое применение [38]. В промышленности гетерогенный кислотный катализ используется компанией *Schnectady International*, основным производителем алкилфенолов. В производстве ПАВ интерес представляют *пара*замещенные продукты. Поскольку избежать *орто*замещения и диалкилирования полностью не удастся, конечный продукт очищают от нежелательных примесей. Из детергентов на основе ряда алкилфенолов наибольший интерес представляет *пара*-нилфенол, анализ которого показал, что он является сложной смесью, состоящей как минимум из 22 изомеров. В большинстве из них фенильный заместитель находится у четвертичного атома углерода, так же как в случае, описанном для РАБ. По всей видимости, изомеризация ноненов, в сравнении с изомеризацией алкилфенолов, является доминирующей реакцией. В превосходной аналитической работе [39] продемонстрирована вся сложность получаемой реакционной смеси (уравн. 1.14). В противовес этому можно отметить, что *пара*диизобутилфенол, также известный как *паратретичный* октилфенол, является чистым кристаллическим веществом (уравн. 1.15). Разработан эффективный способ синтеза *орто*алкилфенолов, в котором в качестве промежуточного соединения присутствует трисфеноксид алюминия [40]. В данном случае через комплексообразование алкилирующего олефина с алюминием реализуется стереоспецифичность с точным алкилированием в *орто*положение.

### 1.2.9 Углеводы

Сахар и глюкоза являются основными исходными соединениями, и в отличие от гидрофобных компонентов, рассматриваемых до сих пор, они представляют собой гидрофобные остатки. Наиболее рентабельным источником глюкозы в США является кукурузный сироп, получаемый при ферментативном гидролизе кукурузного крахмала. Первая стадия производства заключается в гидролизе кукурузного крахмала до низкомолекулярных декстринов, с использованием растворимой  $\alpha$ -амилазы. Во второй

же стадии происходит превращение декстринов в глюкозу с помощью глюкоамилазы [41]. Доступный для промышленности кукурузный сироп обычно на 80% состоит из углеводов и на 20% из воды. Основа состоит на 90% из глюкозы, 9% декстрозы и 1% высших сахаридов [42].



Другим важнейшим представителем углеводного исходного сырья является сорбитол. В промышленности его получают каталитическим гидрированием кукурузного сиропа при 140 °С (в качестве катализатора используют никель Ренея). Катализатор отфильтровывается для повторного использования, а раствор сорбитола очищается пропусканием через ионообменную смолу для удаления глюконатов. За этим следует обработка активированным углем для удаления следовых количеств органических загрязнителей. Как правило, очищенный раствор сорбитола на 70% обогащен твердым остатком. Дальнейшее концентрирование и кристаллизация дают кристаллический сорбитол, который продается в виде шариков или в виде порошка.

### 1.2.10 Оксиды алкенов

Промышленно важные материалы, включающие оксиды алкенов, могут быть представлены в следующем порядке — оксид этилена (ОЭ), оксид пропилена (ОП) и оксид бутылена (ОБ). Данные вещества, в особенности ОЭ и ОП, представляют собой стратегическое исходное сырье для получения ПАВ и производятся в значительных количествах. Основные производители ОП — *Dow Chemical* и *Atlantic Richfield Co (ARCO)*, ведущими производителями ОЭ являются компании *Shell Chemical*, *Dow*, *BASF*, *Hochst Celanese*, *Umon Carbide* и *Huntsman Chemical*. Стоит отметить, что при большом

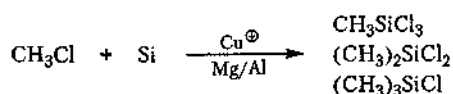
ежегодном объеме выпуска лишь незначительная их часть используется в производстве ПАВ; основная же идет на получение этилен- и пропиленгликолей, употребляемых в качестве антиобледенителей, и сложных полиэфиров. ОБ используется в очень малых количествах для получения ПАВ специального применения, как и высшие гомологи эпоксидов  $C_8-C_{12}$ , которые являются промышленно доступными соединениями [44]. В числе других эпоксидов интерес представляют этиленхлоргидрин (ЭХГ) и винилэтиленоксид (ВЭО). ЭХГ применяется для получения анионных и амфотерных ПАВ, а ВЭО — в небольших объемах в специализированных областях.

Старая технология получения ОЭ, ОП и ОБ состояла из обработки олефиновых соединений хлорноватистой кислотой и последующей обработкой получаемого промежуточного соединения — хлоргидрина — известью до эпоксида [45]. В настоящий момент ОЭ получают гораздо более экономичным способом (предложен Лефортом в 1931 г.) из этилена и кислорода в результате процесса катализируемого ионами серебра [46] (подробнее см. [47]). Катализатор сделан из металлического серебра, закрепленного на сверхчистом  $Al_2O_3$ , и содержит малую часть щелочноземельных металлов, выступающих в роли промоторов. Интересно, что компания *India Glycols*, основной производитель неионогенных ПАВ в Индии, производит ОЭ из мелассы сахарного тростника. Такой процесс (с использованием возобновляемых ресурсов) состоит из ферментации мелассы до этанола и последующей его дегидратации до этилена [48].

Технология, описанная для ОЭ, не применима для превращения пропилена в ОП, поскольку он содержит аллильный атом водорода, который может отщепляться молекулярным кислородом. Фирмами *Halcon International* и *ARCO* разработан процесс, где в качестве окислителя выступает этилбензилгидропероксид, либо *трет*бутилгидропероксид, и используется молибденовый катализатор, например нафтенат молибдена, при 80–130 °С [45, 50]. Побочный продукт (1-фенилэтанол) может быть дегидратирован до стирола и *трет*бутанола, которые можно применять для получения метил*трет*-бутилового эфира (МТБЭ). Именно образование таких ценных побочных продуктов делает эту технологию жизнеспособной. ЭХГ и ОБ по-прежнему получают по старой технологии — из эпихлоргидрина.

### 1.2.11 Материалы на основе кремния

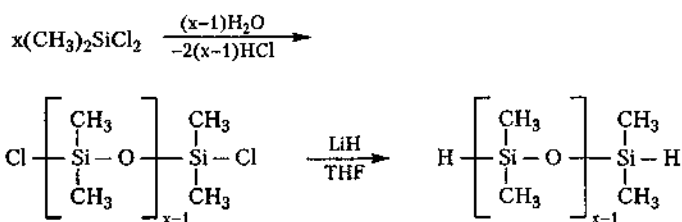
Основным методом получения кремнийорганических ПАВ является реакция метилхлорида с элементарным кремнием, известная как реакция Рошоу [51] и впервые открытая в 1946 г. Она катализируется солями меди в комбинации с со-катализатором — сплавом магний/алюминий. Как правило, в результате реакции образуется смесь метилтрихлорсилана, диметилдихлорсилана и триметилхлорсилана (уравн. 1.16). Диметилдихлорсилан наиболее желанный продукт, и условия протекания его реакции оптимизируют таким образом, чтобы выход этого продукта составлял порядка 85–90%. Моно- и трихлорсиланы также являются полезными соединениями, но рыночный спрос на них гораздо меньше.



Синтез хлорсиланов по реакции Рошоу

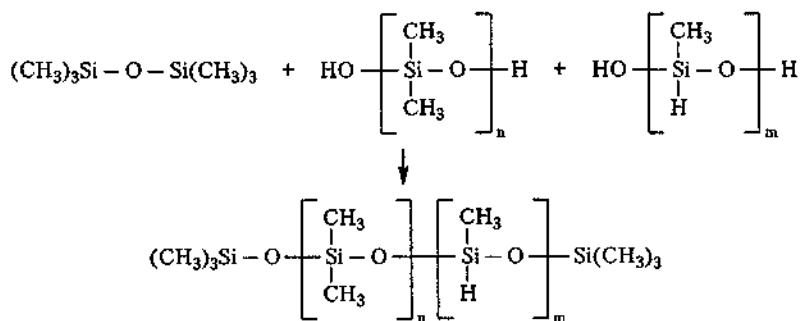
(1.16)

Прежде чем рассмотреть кремнийорганическую химию, необходимо обратить внимание на несколько ключевых различий в свойствах кремния и углерода. Электроотрицательность кремния (1,8) значительно ниже углерода, поэтому кремний образует более прочные связи с электроположительными элементами, такими как кислород и галогены. Внешняя орбиталь кремния поляризуется гораздо легче, чем у углерода, что объясняет высокую реакционную способность хлорсиланов в сравнении с алкилгалоидами. Другим следствием является то, что гидриды кремния выступают в качестве доноров водорода [52]. Такое особенное поведение кремния является причиной появления ключевых реакций, представляющих особый интерес и используемых для синтеза соединений, пригодных для получения ПАВ на основе кремния. В число этих реакций входят: неглубокое восстановление хлорсиланов до гидридов (уравн. 1.17) и управляемая гидролитическая конденсация хлорсиланов до функциональных силоксанов. Структурой и молекулярной массой таких силоксанов можно управлять, регулируя молярное соотношение воды к хлорсилану и соответствующему конечному хлорсилану, обычно триметилдисилоксану (уравн. 1.18). Дополнительным ключевым превращением является кислотно- или основно-катализируемая конденсация мономерных хлорсиланов и функциональных хлорсиланов, в особенности с наличием связи Si – H. Данная равновесная реакция является универсальной, поскольку позволяет контролировать среднюю молекулярную массу и природу конечных функциональных групп. Эта реакция аналогична конденсационной полимеризации (поликонденсации), и в ее основе лежат уникальные свойства силанольной группы с легкостью отщеплять воду с образованием силоксаной (Si – O – Si) основной цепи. Методики получения олигомеров силоксана с заданными функциональными группами и молекулярной массой детально описаны в [53].



Восстановление хлорсиланов до гидридов

(1.17)



Реакция образования основной силоксановой цепи (Si – O – Si)

(1.18)

## 1.3 Синтез ПАВ

ПАВ — это амфифильные соединения, которые состоят из водонерастворимой гидрофобной части, присоединенной к водорастворимой гидрофильной группе. В данном разделе особое внимание уделяется технологическим процессам и их использованию. Другие главы этой книги дают более подробную информацию по физической химии, областям применения и аналитическим методам. Также приводится информация по основным производителям и рыночному спросе на различные ПАВ.

ПАВ удобно классифицировать как неионогенные, анионные, катионные и амфотерные — в зависимости от природы гидрофильной группы. Первые три класса характеризуются отсутствием формального заряда. Амфотерные ПАВ отличаются биполярной структурой, которая очень чувствительна к изменениям pH среды. Данный раздел начинается с рассмотрения неионогенных ПАВ, поскольку они часто используются как исходные вещества для получения других ПАВ. Здесь же мы обсудим фторсодержащие ПАВ и ПАВ с силоксановой основой, рассмотренные ранее. Оба этих типа могут быть подразделены на неионогенные, анионные и т. д., но лучше всего их рассматривать вместе из-за специфических свойств и областей применения.

### 1.3.1 Неионогенные ПАВ

#### 1.3.1.1 Алкоксилаты

Этоксилаты и пропоксилаты (алкоксилаты) жирных спиртов, жирных аминов, алкилфенолов и карбоновых кислот представляют основную категорию продуктов неионогенных ПАВ. Технологический процесс включает в себя реакции этих веществ с оксидом этилена (ОЭ), оксидом пропилена (ОП) и гораздо реже оксидом бутилена (ОБ). Оборудование состоит из реакторов из нержавеющей стали с мешалкой (рис. 1.1), либо из системы реакторов, разработанной компаниями *Press Industria* и *Buss*, которая позволяет повысить скорость протекания реакции. В данном случае реагенты впрыскиваются в емкость, и реакция протекает между их мелкими каплями. Постоянные рециркуляция и впрыскивание жидкостей приводят к увеличению площади контакта, повышая скорость реакции (рис. 1.2).

Из-за токсичности и опасной природы ОЭ и ОП в данном случае требуется выполнение строгих мер предосторожности. Рабочая концентрация в соответствии с требованиями *US OSHA*\*\* не должна превышать 1 ppm (частей на миллион) в рабочем помещении, а транспортировка и хранение ОЭ и ОП должны находиться под строгим контролем. Вопросы токсичности, производства и использования это- и пропоксилатов рассматриваются в монографии Шенфельда [54].

Методика получения ПАВ из ОЭ и ОП была разработана в Германии после первой мировой войны концерном *BASF*, в то время частью *I.G. Farbenindustrie*. Потребность в этиленхлоргидрине (ЭХГ), использовавшемся для синтеза индиго, отпала, как только был предложен и внедрен усовершенствованный способ. ЭХГ использовался в качестве сырья для получения ОЭ\*. В 1930 г. было предложено этоксилирование и установлено, что этоксилаты олеиновых кислот обладают уникальными поверхностно-актив-

\* ЭХГ использовался для получения ОЭ до 1950 г., а позже начали применять метод прямого окисления этилена кислородом в присутствии серебра в качестве катализатора. — *Прим. науч. ред.*

\*\* *US Occupational Safety and Health Administration* — Управление по технике безопасности и санитарии США.

ными свойствами. На сегодняшний день технологический процесс проводят путем основно-катализируемого (KOH, NaOH,  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ) присоединения ОЭ и ОП к веществам, содержащим активные водородные атомы.

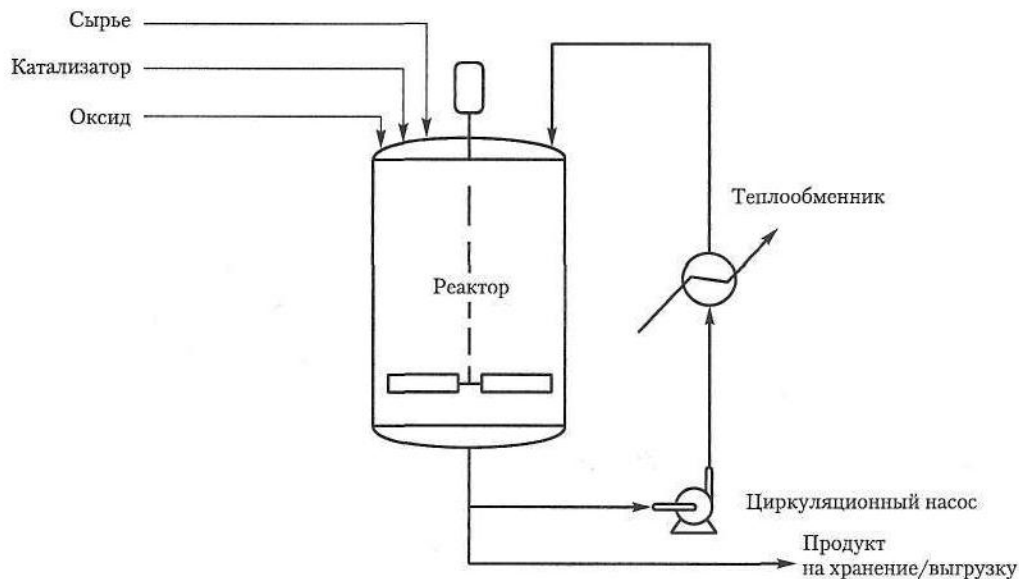


Рис. 1.1. Схема процесса оксиэтилирования в реакторе с перемешиванием

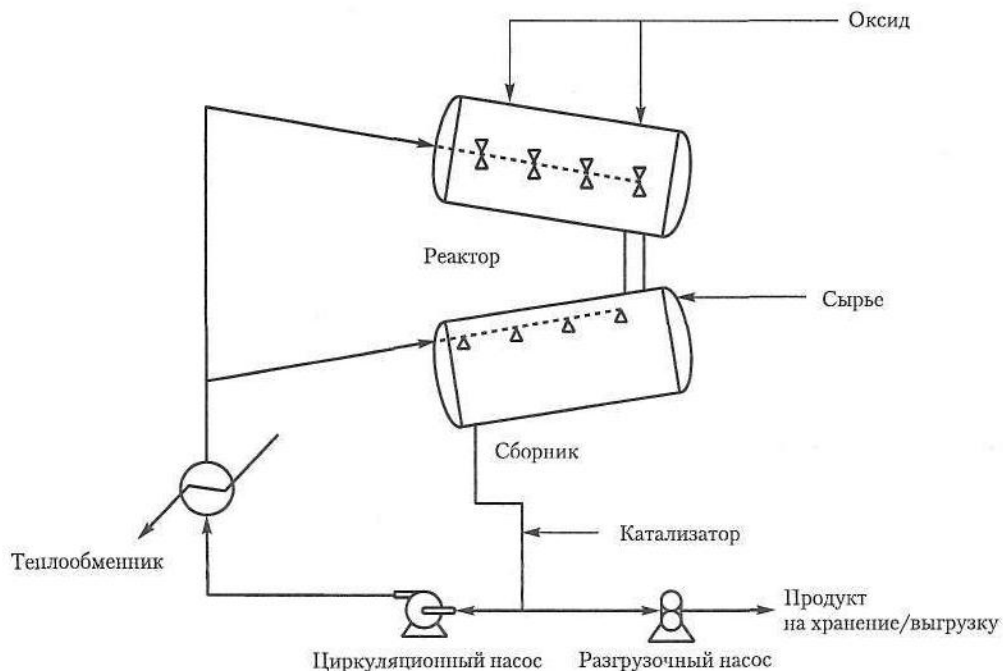
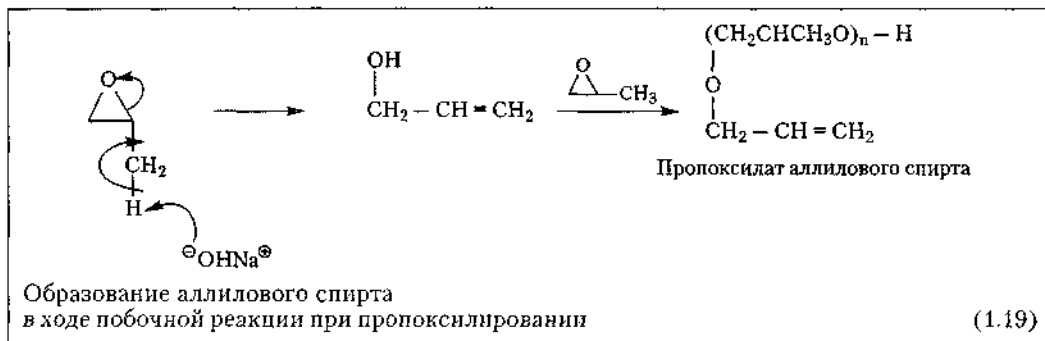
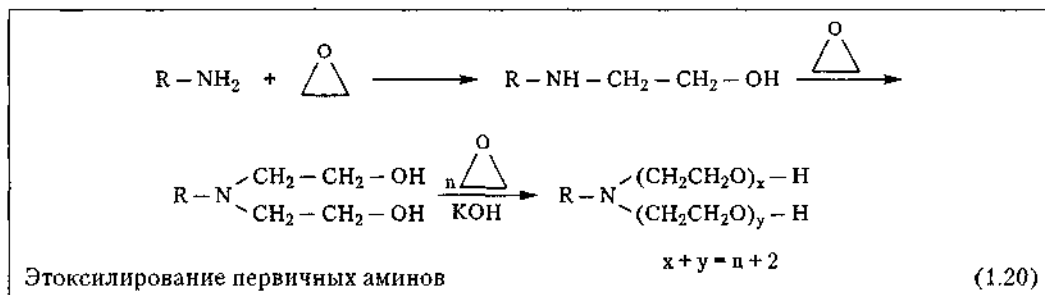


Рис. 1.2. Схема процесса оксиэтилирования в циркулирующем распыленном объеме

Как правило, 50%-ный водный раствор каустика, а иногда в виде твердых форм (0,1–0,2%) в каталитических количествах, добавляется к спирту, кислоте или фенолу, и смесь дегидратируется в вакууме при температуре примерно 100 °С до достижения содержания в ней воды порядка 500 ppm. Температура возрастает до 140–160 °С, добавляется ОЭ, при этом давление поддерживают ниже 0,55 МПа. Напротив, реакцию с ОП для предотвращения побочных реакций, которые могут идти с превращением ОП в аллиловый спирт в ходе депротонирования метильной группы при раскрытии кольца (уравн. 1.19) проводят при более низких температурах (115–120 °С).



Этоксילирование аминов протекает несколько иначе, так как присоединение первых двух молей ОЭ не требует основного катализа. Это присоединение стимулируется термически, и обычно его проводят при 160–170 °С для получения аддуктов третичных аминов. Часто данной реакции необходим некоторый индукционный период порядка 30–60 минут, прежде чем начинается быстрый расход ОЭ. Анализ химических соединений, образующихся в ходе этого индукционного периода, не проводился. В дальнейшем третичные амины этоксилируются, либо пропоксилируются аналогично обычной основно-катализируемой реакции со спиртами, алкилфенолами и т. д. (уравн. 1.20). Процесс, позволяющий избирательно этоксилировать амины до вторичных аминов открыл бы возможность получения производных аминов, позволяющих осуществить определенный прорыв в технологии этоксилирования, однако, пока он не разработан, алкоксилирование является весьма экзотермичным процессом (20 Ккал/гмоль) и поэтому требует эффективного охлаждения. Производительность зачастую ограничена емкостью используемого теплообменника.



Отметим, что при этоксилировании аминов, фенолов и карбоновых кислот для полного расходования исходного вещества требуется строго стехиометрическое количество ОЭ, в то время как для той же реакции спиртов требуется 6–8 моль ОЭ для

полного расхода спирта. Это вызывает появление широкого пика распределения по гомологам, так хорошо известное каждому химику, работающему с ПАВ. Установлено, что протон гидроксипропилового эфира несколько более кислотный, нежели спиртовой водород, что объясняет наблюдаемое широкое гомологическое распределение. Образование этоксиатов спиртов или алкилфенолов требует порядка 15 молей ОЭ для полного расходования исходных соединений; при добавлении существенно больших количеств ОЭ (40–100 моль) усиливается побочная реакция с образованием полиэтиленгликолей (ПЭГ). Например, при добавлении 100 молей ОЭ к нонилфенолу получается смесь из примерно 70 моль аддукта ОЭ и ПЭГ. При получении таких высокомолекулярных этоксиатов важно, чтобы исходное сырье было дегидратировано до остаточного содержания воды 50 ppm (это сводит к минимуму потери ОЭ в реакции, идущей в результате образования ПЭГ).

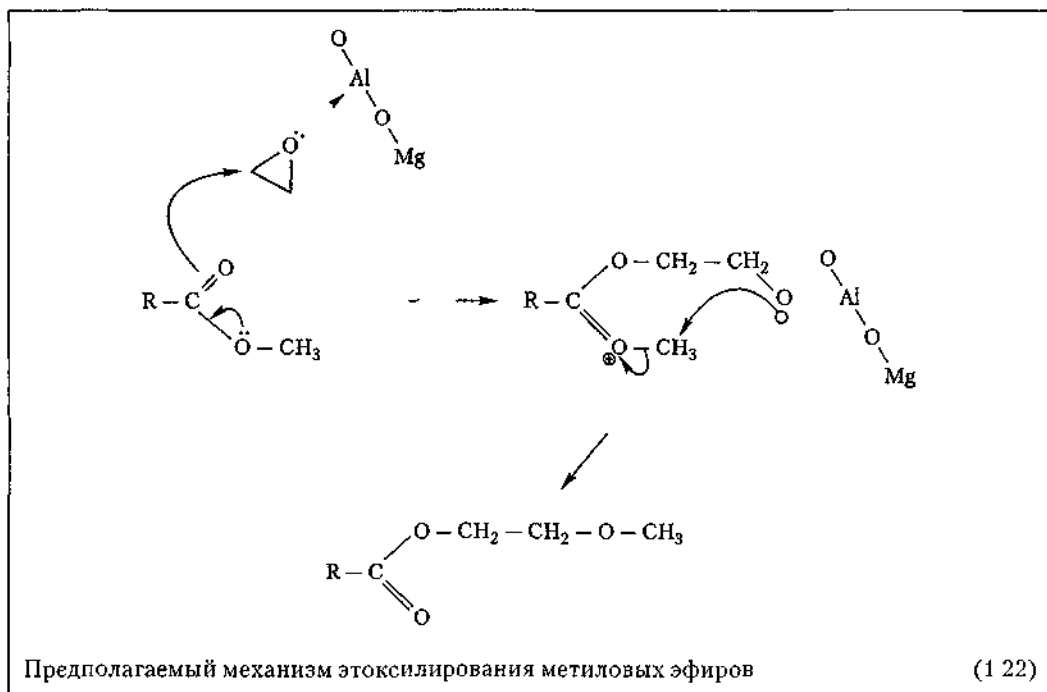
Как уже было замечено, в результате стандартной основно-катализируемой реакции алкоксилирования получают неионогенные ПАВ с широким распределением по гомологам. Доказательств в пользу того, что такой состав имеет негативное воздействие на их свойства (например, эмульгаторов) нет. Несмотря на это, были предприняты попытки модификации данного процесса в целях получения более узкого распределения, предполагая, что в определенных областях применения такие неионогенные ПАВ будут лучше подходить. Например, используя смеси детергентов на основе этих веществ, при высыхании спрея будет наблюдаться меньшее растекание капли спрея, из-за более низкой концентрации свободных спиртов и летучих низкомолекулярных гомологов. Технология получения неионогенных ПАВ с узким распределением по гомологам была разработана с использованием новых катализаторов, содержащих кальций [55], соединения кальций/стронций в комплексе с алкоксилированными спиртами, неорганическими кислотами и алкоксидом титана [56], обожженный гидроталькит [57], металлический гидроксид, содержащий ионы магния [58] (последние два используются в промышленном синтезе в Японии).

Распределение по гомологам в случае додецилового спирта с 7 молями ОЭ (с использованием стандартной основно-катализируемой методики) сравнивается с распределением гомологов, получаемых в случае катализатора на основе обожженного гидроталькита (рис. 1.3) [60]. Наблюдаемые различия впечатляют и свидетельствуют о том, что в случае оптимизированных условий для неионогенных ПАВ с узким интервалом гомологов пик распределения по гомологам может превышать распределение Пуассона. Такие продукты в последнее время используют в средствах для мытья посуды и моющих средствах, применяемых в жестких условиях, а также в качестве загустителей в косметической промышленности [61]. В результате тестов установлено, что они гораздо лучше аналогов с широким распределением по гомологам в качестве моющих средств, пенообразователей, для снижения поверхностного натяжения и смягчения [62].

Дальнейшие разработки синтеза неионогенных ПАВ включают в себя алкоксилирование метиловых эфиров до этоксилированных метиловых эфиров, содержащих метильные группы на поверхности. Такие превращения катализируются оксидом алюминия/оксидом магния (обожженный гидроталькит), семейством катализаторов, разработанных для этоксилирования с узким распределением по гомологам, описанным выше. Предполагаемый механизм этой реакции приведен в уравнении (1.21) [63]. Альтернативный путь, предложенный автором, приведен в уравнении (1.22). Опубликована работа по пропоксилированию метиловых эфиров с использованием катализаторов







Полиэфирная цепь этоксилированных веществ придает ПАВ устойчивость к электролитам и повышенную водорастворимость за счет появления водородных связей между водой и эфирным атомом кислорода. Кроме того, этот процесс может включать комплексообразование ионов кальция и магния с кислородами полиэфирной цепи. Степень гидратации падает вместе с температурой, приводя к известному феномену помутнения раствора, свидетельствующему об отделении ПАВ от водной фазы. В высокоэтоксилированных системах точка помутнения может отсутствовать, в таких случаях к ее появлению приводит добавление хлорида натрия, что объясняется эффектом высаливания.

Существует взаимосвязь между точкой помутнения, значением гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) и выбором определенного ПАВ для заданного применения. В системе ГЛБ неионогенные ПАВ классифицируются по шкале от 0 до 20. В идеальном случае ГЛБ ПАВ определяется как соотношение молекулярной массы гидрофильной части молекулы ПАВ к общей молекулярной массе, умноженное на 20:  $ГЛБ = 20 \times \frac{Мм}{М}$ , где  $Мм$  — молекулярная масса гидрофильной части молекулы ПАВ, а  $М$  — молекулярная масса ПАВ. Грубая классификация значений ГЛБ может быть основана на водорастворимости. В табл. 1.6 приведены данные, связывающие ГЛБ, водорастворимость и области соответствующего использования ПАВ.

*Wyandotte Corp*, дочерней компанией *BASF*, была разработана специальная группа неионогенных полиэфиров, называемых плурониками (*Pluronic*), получаемая последовательным присоединением ОП к пропиленгликолю с образованием полипропиленгликоля с молекулярной массой 900 и более, являющегося гидрофобным веществом. Присоединение блоков ОЭ 20–90% от общей массы приводит к получению полиолов с широким диапазоном поверхностно-активных свойств. Поверхностное натяжение

Таблица 1 6 Основные соотношения ГЛБ и функциональных свойств неионогенных ПАВ

Диапазон ГЛБ	Растворимость в воде НПАВ	Применение	Примеры	Значения ГЛБ
0-3	Не растворимы	Пеногасители	Триолеат глицерина Моноолеат глицерина	0,8 2,7
3-6	Не растворимы, в виде дисперсии	Эмульсии воды в масле	Моностеарат глицерина Монолаурат диэтиленгликола	3,8 6,0
6-9	Дисперсные, дают «молочные» растворы	Смачивающие агенты, эмульсии воды в масле	Монолаурат сорбитана	8,6
8-10	Растворимы, дают от молочных мутных до полупрозрачных растворов	Смачивающие агенты	Изотридеканол этоксилат с 4 ОЭ	10,0
10-13	Растворимы, дают от полупрозрачных до прозрачных растворов	Эмульсии масла в воде, детергенты и моющие средства	Изононилфенол этоксилат с 6 ОЭ	11,5
13-15	Растворимы, дают прозрачные растворы	Эмульсии масла в воде, детергенты и моющие средства	Октадеканол этоксилат с 10 ОЭ Октадеканол этоксилат с 16 ОЭ	13,0 15,0
>15	Растворимы, дают прозрачные растворы	Вещества, способствующие растворению	Додеканол/тетрадеканол этоксилат с 25 ОЭ	17,0

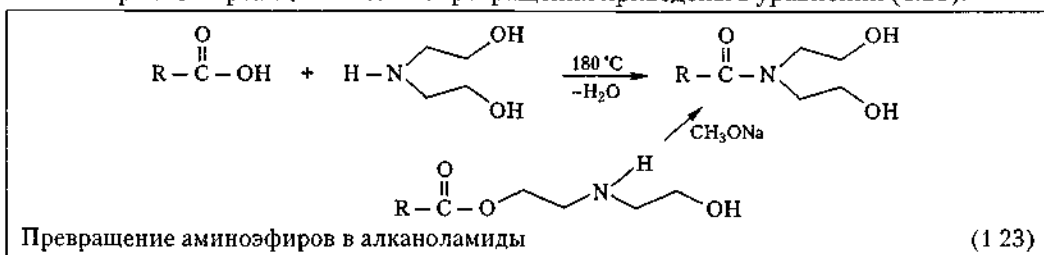
0,1% растворов таких полиолов лежит в диапазоне от 33 до 49 мН/м. В зависимости от молекулярной массы и используемого соотношения ОП/ОЭ, плуроники могут находиться в различных физических состояниях от подвижных жидкостей до паст и твердых тел, достаточно твердых для возможности их приготовления в виде пластов. Они могут представлять собой как практически водорастворимые соединения, так и соединения, не имеющие точки помутнения даже при кипении в воде, и используются для умеренно пенящихся ПАВ, эффективных диспергаторов солей жесткости, для изготовления антибактериальных композиций (йодофоров). Они также применяются в качестве пеногасителя в составах для сухой чистки и дополнительного ополаскивателя в автоматических посудомоечных машинах. Подробности по производству, химии поверхности и различным областям применения плуроников см. [67]

ПАВ на основе жирных спиртов и жирных кислот в значительной степени превосходят ПАВ на основе алкилфенолов. Низкая биоразлагаемость последних приводит к их постепенному удалению из европейских продуктов и на ограниченном использовании в Северной Америке. Изучение речных вод в США показало существование в определенных условиях бионакопителей веществ на основе алкилфенолов [68]. Их необычные свойства, а именно высокая адсорбция к поверхностям за счет взаимодействия р-электронов фенильного кольца, рассмотрены в [69].

Основные производители этоксилатов жирных спиртов и этоксилатов алкилфенолов: Европа — *BASF, Shell, Henkel, Hoechst, Dow, Rhone-Poulenc, Huels, ICI, Akzo Nobel, Albright & Wilson, Witco и Stepan*; США — *Shell, Union Carbide, Huntsman Chemical, Vista, Witco и Hoechst-Celanese*. Производители этоксилатов жирных аминов: Европа — *Akzo Nobel, BASF, Hoechst, Huels и Witco*, США — *Witco, Akzo Nobel, Huntsman и Stepan*. Примерные оценки количества произведенных в мире к 1990 г. этоксилатов жирных спиртов и этоксилатов алкилфенолов говорят о миллионах тонн. Цифр по количеству произведенных этоксилатов аминов нет.

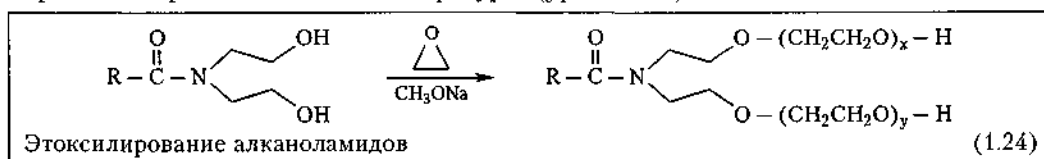
### 1.3.1.2 Алканоламиды

Алканоламиды являются продуктами конденсации триглицеридов, жирных кислот и метиловых эфиров жирных кислот с моноэтаноламином (МЭА) и диэтаноламином (ДЭА). Поскольку амины бифункциональны, состав получаемой смеси продуктов будет очень сильно зависеть от условий протекания процесса. Подобная конденсация со сложными эфирами протекает в мягких условиях, и ее результатом является ожидаемый амид со степенью превращения 95%. Другое название этих продуктов — суперамиды. Реакции со свободными жирными кислотами необходимо проводить при более высоких температурах (170 °С), в этом случае имеет место существенная побочная реакция конденсации до аминоэфиров. В результате первичным продуктом является смесь алканоламида и аминоэфира. Еще одно осложнение, с которым мы сталкиваемся при повышенной температуре, — это межмолекулярная дегидратация МЭА и ДЭА с образованием пиперазина и N,N-бис(2-гидроксиэтил)пиперазина. Данные пиперазины выпадают в виде кристаллических соединений. Аминоэфиры могут изомеризоваться при их «старении» около 60 °С в присутствии каталитических количеств метилата натрия. Эти реакции и взаимопревращения приведены в уравнении (1.23).



Использование алканоламидов в США в качестве детергентов основано на открытии Критчевски — в результате реакции взаимодействия жирных кислот кокосового масла с 1 молем ДЭА образуется нерастворимый продукт, в то время как при взаимодействии с 2 молями ДЭА наблюдается образование полностью растворимого продукта, обладающего хорошими свойствами пенообразования и смачивания [70]. Удовлетворительных объяснений водорастворимости детергентов найдено не было. В [71,72] предложена концепция совместного мицеллообразования, согласно которой ПАВ при концентрации существенно ниже его собственной ККМ растворяет относительно большие количества нерастворимых соединений. Отличным источником информации по теме практических аспектов химии алканоламидов служит справочник, выпущены *Dow Chemical Co.* [73].

Свойства алканоламидов могут быть модифицированы алкоксилированием подвижной гидроксильной группы. Как правило, эта реакция проводится также как и этоксилирование спиртов, за тем исключением, что в качестве катализатора здесь используется метилат натрия, а не гидроксид натрия, поскольку NaOH может гидролизовать амид в ходе дегидратации, и потому что удаление метанола из такой смеси можно проводить при более низких температурах (уравн. 1.24).





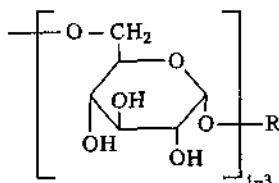
### 1.3.1.4 ПАВ на основе сахаров

Сахароза (сахар) представляет собой недорогой, встречающийся в природе, биоразлагаемый и нетоксичный гидрофил, который можно превратить в ПАВ. Сложные эфиры жирных кислот сахарозы являются мягкими для кожи, не токсичными и биоразлагаемыми, но они не получили широкого распространения из-за нерастворимости сахарозы в обычных органических растворителях, что осложняет процессы получения ее производных (это связано с нестабильностью гликозидной связи сахарозы).

Сложные эфиры жирных кислот обычно получают основно-катализируемой реакцией сахара с метиловыми эфирами жирных кислот при температуре ниже 100 °С, в качестве растворителя используют диметилформамид или диметилсульфоксид. Оба растворителя весьма токсичны и требуют полного удаления при низких температурах, а данный процесс является весьма трудоемким и дорогостоящим. В компании *Sistema CV* (Нидерланды) получают такие эфиры взаимодействием сахарозы с пищевыми жирными кислотами в условиях, позволяющих первоначально этерифицировать первичную гидроксильную группу сахарозы. *Sistema* предлагает сложные эфиры сахарозы с ГЛБ от 1 до 15 [74, 75].

Алкилполигликозиды (АППГ), разработанные фирмой *Staley Co*, дочерним предприятием *Henkel*, получают ацелированием кукурузного сиропа глюкозы [76–78]. Изначально процесс состоял из кислотно-катализируемой реакции глюкозы с бутанолом с первичным образованием бутилацетата, который обеспечивает совместимость и смешиваемость жирных спиртов, выделенных из пальмового, кокосового и пальмоядрового масел. В дальнейшем бутильные производные подвергаются трансацилированию с нужным жирным спиртом, в ходе которого наиболее низкокипящий бутанол последовательно удаляется из реакционной смеси. В результате этого метода получается более сложная смесь продуктов, чем в случае прямой реакции с жирными спиртами, используемой в производстве. Промышленный продукт — это смесь, в которой представлены полисахаридные звенья от 1 до 3, что говорит о конденсации глюкозы в ходе процесса (уравн. 1.26). Продукты растворяются в воде и предлагаются в виде 50%-ного раствора. В промышленности они используются в композициях в качестве синергетических соПАВ с анионными ПАВ для очищения кожи; амфотерными — для шампуней и гелей для душа; а также с сульфированными метиловыми эфирами для приготовления жидких моющих средств. Они не проявляют точки помутнения и не загустевают под действием электролитов. Они разлагаются при нагревании, и поскольку являются ацетатами — гидролизуются при pH ниже 3. Их ГЛБ лежит в диапазоне от 11 до 15, поверхностное натяжение составляет примерно 30 мН/м, а натяжение на границе раздела фаз с углеводородами — порядка 1 мН/м.

Производители АППГ: США — *Henkel*; Япония — *Kao*; Франция — *Seppic*; Германия — *BASF, Henkel* и *Huels*.

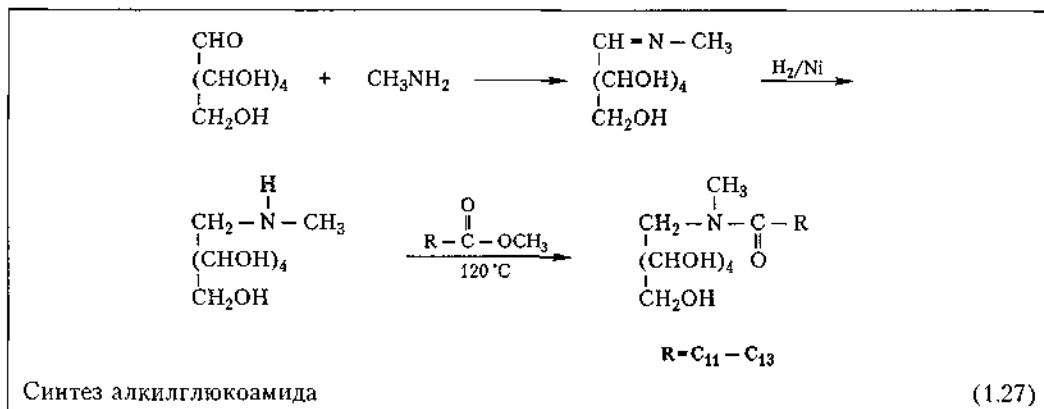


Алкилполигликозиды

(1.26)

### 1.3.1.5 Алкилглюкоамиды

Алкилглюкоамиды были недавно разработаны в компании *Procter & Gamble* как мягкие и безвредные для окружающей среды ПАВ. Они отличаются от алкилполиглюкозидов тем, что остатки жирных кислот присоединены к глюкозе через амидную связь и могут содержать фрагменты глюкозы. Наличие амидной функциональной группы (в сравнении с ацетальной группой в алкилполиглюкозидах) делает их более стабильными к гидролизу при низких значениях pH. Технологический процесс получения основан на реакции глюкозы (кукурузного сиропа) с метиламином с образованием основания Шиффа, которое гидрируется до N-метилглюкозамина с использованием никеля Ренея в качестве катализатора. Амидирование метиловыми эфирами дает конечный продукт (уравн. 1.27). Эта реакция была запатентована в 1934 г. [79]. В ходе первых попыток получался сложный, темноокрашенный продукт, содержащий циклические соединения.



Усовершенствованный процесс состоит в использовании неорганических катализаторов, сводящих к минимуму процесс образования примесей, таких как циклические глюкоамиды и амидоэфиры [80]. Одним из катализаторов является натрий карбонат, который может быть включен в конечный продукт и действовать как структурообразующий компонент моющего порошка, когда получаемый глюкоамид — твердое вещество. При проведении реакции в присутствии гидроксилсодержащих растворителей, конечным продуктом является жидкость, что идеально подходит для жидких моющих средств. Алкилглюкоамиды в основном используются в качестве со-ПАВ, а не первичных ПАВ, в средствах для мытья посуды и порошковых составах. Они эффективны для выведения пятен. Ферментативная активность и устойчивость к отбеливанию — свойства, появляющиеся в результате их уникальных эксплуатационных характеристик (растворение со-ингредиентов, стабилизация ферментов и удаление жирных пятен с синтетических материалов). Оценочный рост производства глюкоамидов в 1995–1998 гг. составил 15% в США и 20% в год за тот же период в Европе.

## 1.3.2 Анионные ПАВ

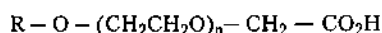
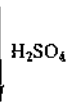
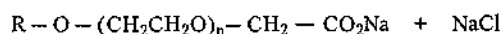
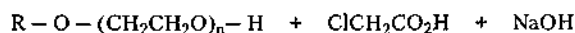
### 1.3.2.1 Соли карбоновых кислот

Как уже отмечалось, карбоксилаты щелочных металлов были первыми из известных нам анионных детергентов, используемых для стирки и личной гигиены. И до настоя-

щего момента они являются одними из наиболее используемых ПАВ. Карбоновые кислоты в основном получают расщеплением паром природных жиров и масел. Другие процессы, такие как окисление парафинов, олефинов или спиртов более не практикуются. Соли лития, магния, кобальта, никеля, меди и кадмия алициклических нафтеновых кислот — это важные промышленные лубриканты, осушители для алкидных резин и масел [81].

### 1.3.2.2 Карбоксилированные этоксилаты

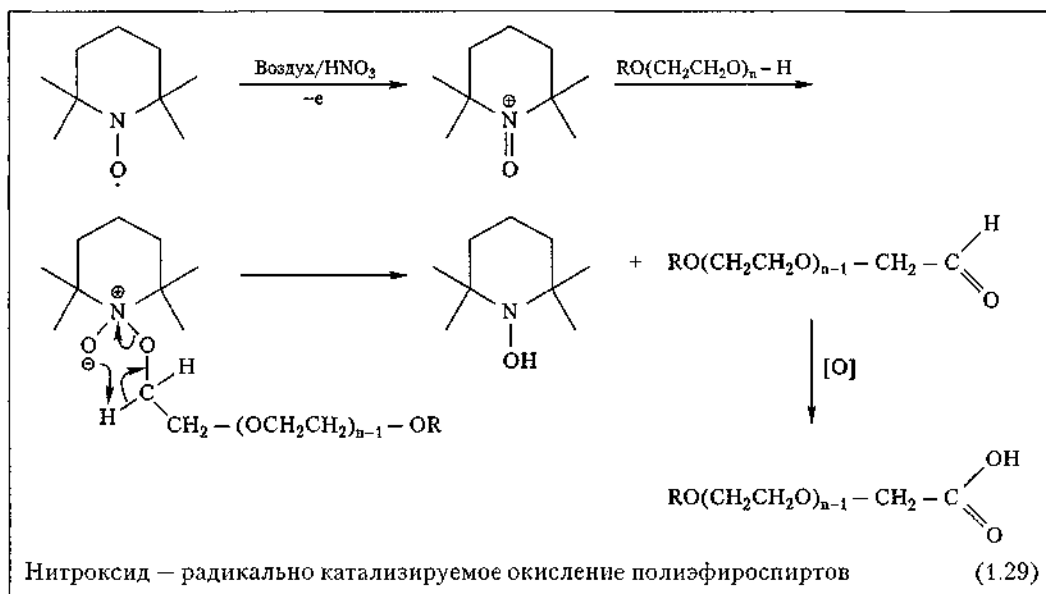
Основным недостатком моющих средств на основе жирных кислот является их чувствительность к жесткой воде. Введение гибкой полиоксиэтиленовой цепи делает такие материалы более водорастворимыми и устойчивыми к электролитам. Эти так называемые «супермыла» получают карбоксиметилированием этоксилированных спиртов и этоксилатов алкилфенолов. Данную реакцию проводят как периодический процесс, в котором этоксилаты нагреваются с твердым каустиком при медленном прибавлении натрия хлорацетата. Получаемая смесь подкисляется, и карбоновая кислота отделяется от водной фазы насыщенной смесью натрия хлорида/натрий сульфата. Полиэфиркарбоновые кислоты, как правило, прозрачные, светлые, текучие жидкости со степенью превращения около 80–85%, содержащие от 6 до 10% воды, от 15 до 20% непрореагировавшего этоксилата и незначительные количества свободных минеральных кислот (уравн. 1.28). Они обладают неплохими детергентными, эмульгирующими и диспергирующими свойствами, и при их концентрации 0,01% обычно снижают поверхностное натяжение воды до 28–30 мН/м. В компании *Shell Chemical Co.* разработали новую технологию прямого окислительного превращения этоксилатов в карбоновые кислоты с использованием метода свободных радикалов. Подходящими для этого катализаторами являются специальные свободные нитроксильные радикалы, такие как 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксил. В качестве окислителя могут выступать воздух, гипохлорит натрия или азотная кислота. Механизм состоит из окисления катализатора до нитроксониевого катиона, присоединения этоксилата к этому катиону и распада цвиттерионного комплекса до гидросиламина и альдегида с последующим окислением промежуточных соединений до карбоновых кислот и свободно-радикального катализатора, который катализирует следующий цикл (уравн. 1.29). Для данного процесса наблюдаются высокие степени превращения, но метод все еще на стадии освоения. Его описание доступно в серии патентов, выпущенных *Shell* [82].



Карбоксиметилирование алкил- и арилэтоксилатов

(1.28)





Основные производители данного класса ПАВ: Европа — *Huels, Auschem* и *Chem-Y*; США — *Sandoz, Rhone-Poulenc, Witco, Croda* и *Finetex*; Япония — *Nikko Chemical*.

### 1.3.2.3 Алкилбензолсульфонаты

Алкилбензолсульфонаты — наиболее известные представители семейства сульфонатных ПАВ. В данных продуктах сульфогруппа присоединена непосредственно через атом серы к углеродной цепи алифатического или ароматического фрагмента. В результате появляется гидролитическая и термическая стабильность, а также водорастворимость, как следствие низкой энергии гидратации сульфогруппы. Технология сульфирования впервые была разработана и применена на практике компаниями *I.G. Farbenindustrie* в 1933 г. и *National Aniline (США)* в 1936 г., но промышленное значение эти продукты приобрели лишь после 1945 г.

Алкилбензолсульфонаты в настоящий момент получают в ходе непрерывного процесса сульфирования газообразным  $\text{SO}_3$ , который взаимодействует с алкилбензолом, движущимся тонкой пленкой вниз по концентрическим трубам. Концентрация  $\text{SO}_3$  в воздухе составляет порядка 3–8%.  $\text{SO}_3$  получают сжиганием серы,  $\text{SO}_2$  полученное таким образом, смешивают с дополнительно просушенным воздухом и пропускают через нагретый конвертор, содержащий  $\text{V}_2\text{O}_5$ , в котором  $\text{SO}_2$  окисляется до  $\text{SO}_3$ . Промышленный реактор для непрерывного сульфирования в тонкой пленке производится фирмами *Chemiton Corp.* в США, *Ballestra* и *Lion* в Европе и *Mazzoni* в Японии. В соответствующей литературе приведено детальное описание этих реакторов [83], а также самой технологии сульфирования [84, 85].

Обобщенная схема типичного производственного процесса сульфирования обычно используемых алкилбензолов приведена на рис. 1.4. «Воздух/ $\text{SO}_3$ » или «азот/ $\text{SO}_3$ » из конвертора направляется на сепаратор, отделяющий остатки серной кислоты. Данная смесь подается в зону реакции, проходящей в реакторе *Chemiton* в виде трубки длиной 1,8 м, в которую подается алкилат в условиях оптимальных для образования пленки. Поскольку процесс сульфирования смесью «воздух/ $\text{SO}_3$ » экзотермичный, трубка ох-

лаждается водой для поддержания температуры пленки в диапазоне, обеспечивающем низкую скорость течения и хорошую проходимость пленки. Серная кислота пропускается через газовый сепаратор для отделения инертных газов и следов непрореагировавшего  $\text{SO}_3$ . Обычно серная кислота постепенно нейтрализуется щелочью, образуя 40–50% пасту. Нейтрализация очень экзотермичный процесс, поэтому щелочь и кислота энергично перемешиваются и охлаждаются до температуры 55–60 °С. Чаще всего получаемая серная кислота коричневого цвета нейтрализуется в ходе непрерывного процесса, давая более светло окрашенные соли, которые в дальнейшем можно отбелить с использованием гипохлорита.

Концентрированная реакционная масса при хранении может разделяться на две отдельные фазы. Поэтому ее необходимо хранить при температуре 60–80 °С и периодически перемешивать, особенно перед использованием. При содержании основного вещества 50% реакционная масса представляет собой гомогенную текучую пасту, при содержании 75% — вязкую гомогенную пасту; при содержании основных веществ 80% и более мы имеем дело с порошком от белого до светло-желтого цвета. Порошок также может быть получен высушиванием 65–70% пасты в барабанном аппарате.

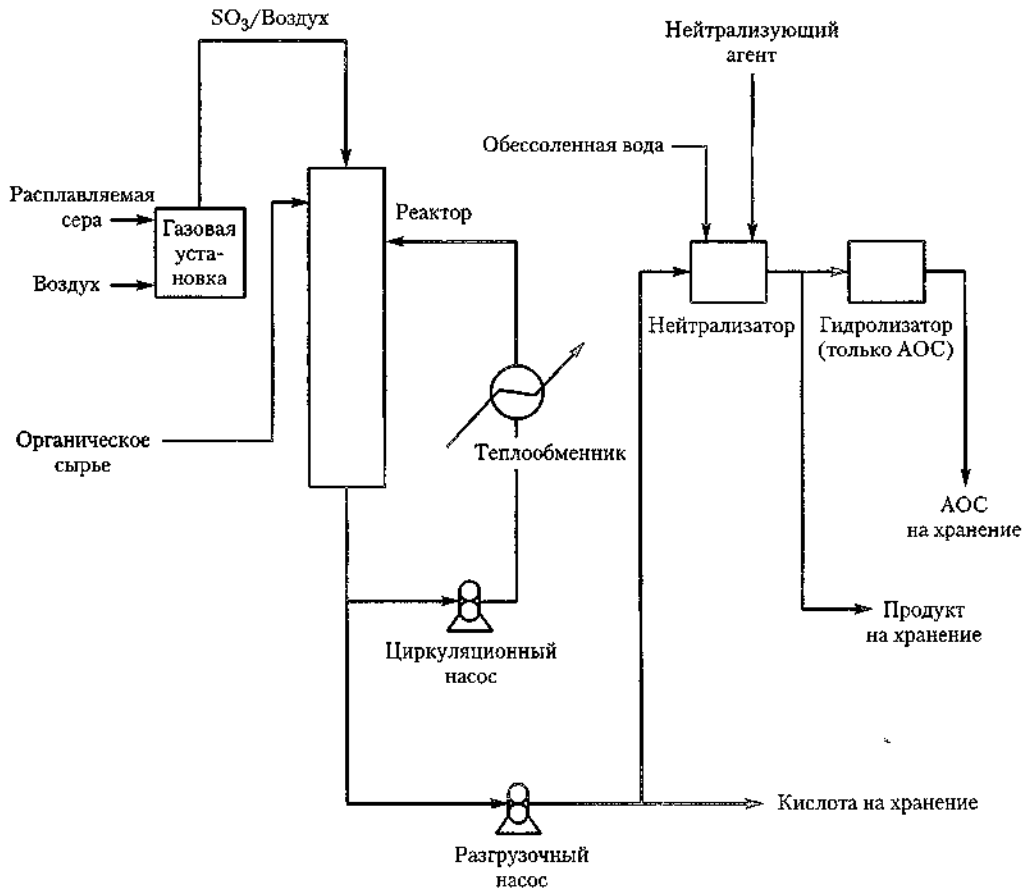
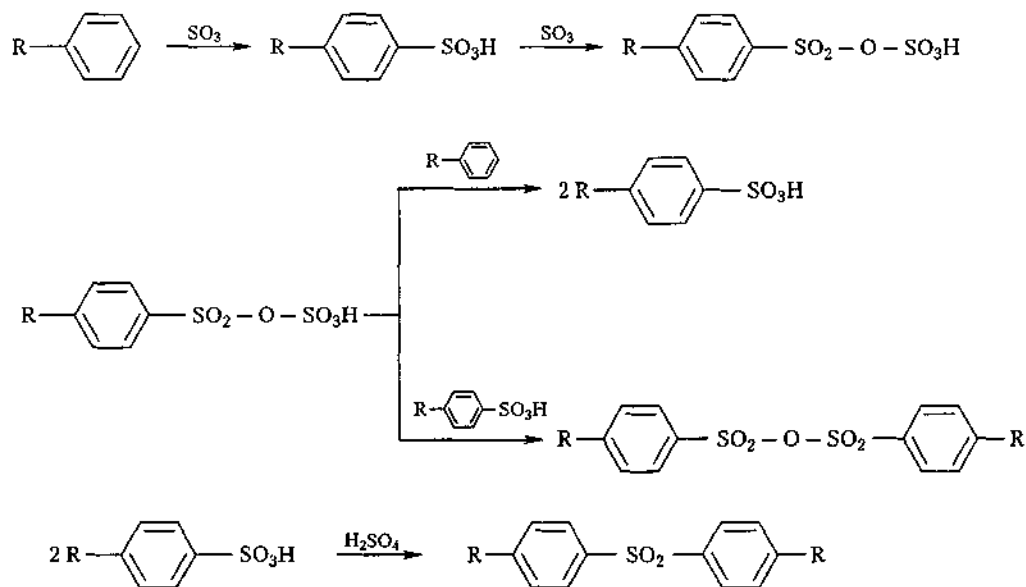


Рис. 1.4. Схема непрерывного процесса сульфирования

Снизить высокую вязкость пасты можно добавлением 2–5% гидротропов, например, ксилолсульфоната натрия. При комнатной температуре такие пасты превращаются в гели. Линейный алкилбензолсульфонат натрия (ЛАБС) при температуре 20 °С образует 25%-ный водный прозрачный раствор. У разветвленного аналога додецилбензолсульфоната натрия при комнатной температуре наблюдается более низкая растворимость (10%).

Сульфирование алкилбензолов может быть проведено с использованием серной кислоты и олеума, но только что описанный непрерывный процесс «воздух/SO<sub>3</sub>» является предпочтительным вследствие более высоких скоростей реакции и качества продукта. Так, например, реактор *Chemiton* может производить около 1400 кг/час ЛАБС-кислоты. Реакция экзотермична (40,5 Ккал/г-моль) и требует эффективного перемешивания и охлаждения для получения качественного продукта (кислоты). Важными параметрами качества являются светлая окраска, низкое содержание серной кислоты и несulfированных веществ, а также не прореагировавшего SO<sub>3</sub>. Сульфирование проходит преимущественно в *para*-положении и сопровождается промежуточным образованием пирсерной кислоты и ангидрида серной кислоты. Первая позволяет сульфировать несulfированные вещества в реакторе, а ангидрид гидролизует до кислоты добавлением небольших количеств воды при 80 °С перед нейтрализацией (уравн. 1.30). Другие способы сульфирования предполагают использование SO<sub>3</sub> в жидком SO<sub>2</sub> (растворитель); процесс разработан фирмой *Pilot Chemical Co.* Этот метод позволяет проводить сульфирование при низких температурах и без процесса окисления, а кроме того получать более светлоокрашенные ЛАБС. В таком периодическом процессе SO<sub>2</sub> регенерируют перегонкой и используют вновь.



Побочные реакции при сульфировании алкилбензолов смесью «воздух/SO<sub>3</sub>»

(1.30)

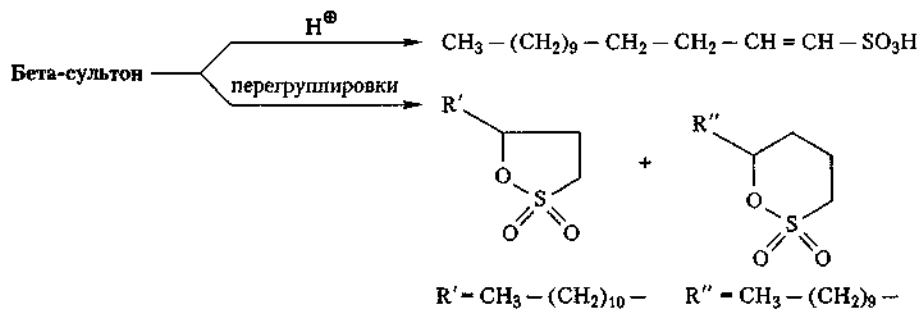
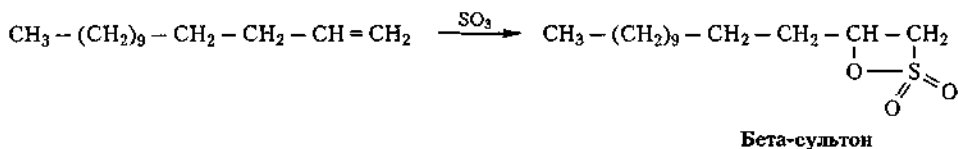
Основные производители алкилбензолсульфокислоты и сульфонов Европа — *Stepan, Rhone-Poulenc, Huels, Kao, Albright & Wilson, ICI* и *Witco*, США — *Rhone-Poulenc, Crompton & Knowles, Haicross, Stepan, Witco* и *Pilot*, Тайвань — *Taiwan Surfactant*, Израиль — *Zohar*

#### 1.3.2.4. Альфа-олефинсульфонаты (АОС)

Данные промышленно важные ПАВ получают сульфированием  $\alpha$ -олефинов. По своей сути процесс аналогичен только что описанному для сульфирования алкилбензолов. Выпускается ряд  $\alpha$ -олефиновых фракций от  $C_8$  до  $C_{10}$ , наиболее важные АОС в своем основе имеют смесь  $\alpha$ -олефинов  $C_{14}/C_{16}$  (обычно 65%  $C_{14}$  и 35%  $C_{16}$ ). Сульфирование проводят при 35–40 °С и небольшом молярном избытке  $SO_3$ . За ходом процесса следят по изменяющемуся кислотному числу для получаемой  $\alpha$ -олефинсульфоновой кислоты, для выведения работы ячейки на желаемый устойчивый уровень регулируя молярное соотношение олефин/ $SO_3$ . АОС-кислота нейтрализуется, а pH поднимают до избыточного уровня содержания щелочи, необходимого для стадии гидролиза, которая состоит из пропускания АОС через витки гидролизера прогретого до 130–140 °С. Ячейка гидролизера приведена на рис. 1.4. Время гидролиза при таких условиях составляет 60–90 минут. Затем гидролизованный АОС закачивается в емкость, в которой корректируются необходимые свойства гидролизованного продукта — активность, твердость, остатки углеводородов, натрий сульфат, вязкость, цвет и pH.

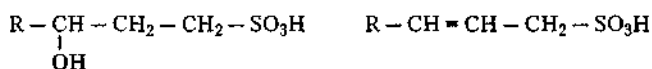
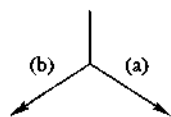
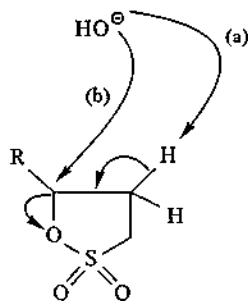
Химия сульфирования  $\alpha$ -олефинов и олефинов с внутренней двойной связью весьма сложна, но хорошо изучена. Пониманием многих деталей этого процесса мы обязаны ранним работам Бордвелла [86, 87], который использовал в качестве мягкого сульфлирующего агента комплекс  $SO_3$  с диоксаном. Его открытия, как и более поздние работы [88, 89], дают нам доказательства того, что первой стадией при таком сульфировании является согласованное 2 + 2 циклоприсоединение  $SO_3$  к алкеновой двойной связи, ведущее к образованию промежуточного бета-сультона. В условиях реакции такой напряженный цикл самостабилизируется отщеплением протона с образованием 1-алкенсульфоновой кислоты, либо подвергается перегруппировке до более устойчивого 5-членного гамма-сультона и 6-членного дельта-сультона. Для таких перегруппировок требуется смещение водородных атомов, которые, как известно, являются весьма подвижными в сильно кислых условиях. Данные условия к тому же способствуют изомеризации 1-алкенсульфоновой кислоты до изомеров 2-, 3- и 4-алкенсульфоновых кислот. Этот процесс может быть активизирован нагреванием АОС до 50–60 °С в присутствии небольших количеств воды. Обычно АОС-кислота состоит из эквимолярной смеси двух компонентов (алкенсульфоновой кислоты и сультонов). Имеет место и несущественная побочная реакция сульфирования алкенсульфоновой кислоты до дисульфоновой кислоты. Установлено, что последняя присутствует в конечной АОС-кислоте в количестве 2–5%.

В ходе гидролиза АОС-кислоты идет превращение сультонов в смесь (примерный состав 60/40) натрий гидроксиалкансульфоната и натрий алкенсульфоната, так что АОС обычно содержит около 65% алкенсульфоната и 35% гидроксиалкансульфоната. Все эти превращения обобщены в уравнении (1.31). Гидролиз сультонов может протекать по двум различным механизмам: прямому нуклеофильному раскрытию цикла с образованием гидроксиалкансульфоната или депротонированием и раскрытием цикла с образованием алкенсульфоната (уравн. 1.32).



Сульфирование  $\alpha$ -олефинов  
до алкенсульфоновой кислоты и сульфонатов

(1.31)

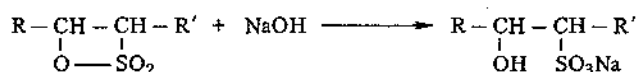
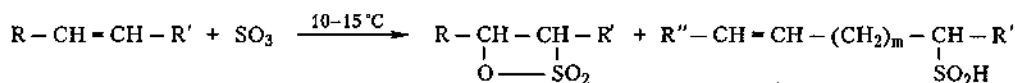


Механизм гидролиза сульфоната

(1.32)

Для определения свойств чистых компонентов АОС синтезировали чистый гидроксипалкансульфонат и алкенсульфонат. Исследования показали, что алкенсульфонат обладает существенно большей поверхностной активностью, чем гидроксипалкансульфонат [90–94]. Промышленный АОС преимущественно состоит из смеси  $\text{C}_{14}/\text{C}_{16}$   $\alpha$ -олефинсульфонатов. Это светлые жидкости, содержащие твердые остатки в количестве 40%, с содержанием активного 38%-ого дельта-сульфоната и концентрацией  $< 5 \text{ ppm}$ . Уровень сульфонатов в АОС строго контролируется, поскольку он, как известно, являет-





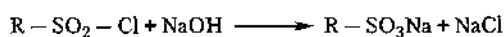
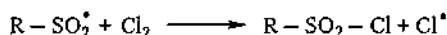
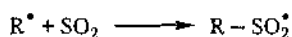
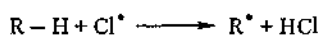
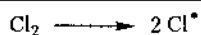
Сульфирование олефинов с внутренней двойной связью

(1.34)

Основные производители АОС: Европа — *Hoechst, Rhone-Poulenc, Witco, Akzo Nobel* и *Albright & Wilson*; США — *Pilot, Rhone-Poulenc, Stepan* и *Witco*; Япония — *Lion*.

### 1.3.2.5 Алкансульфонаты

Данную группу продуктов получают по свободно-радикальной реакции методом сульфохлорирования парафинов. Сульфохлорирование парафинов с длиной цепи  $C_{12}$ – $C_{14}$ , как правило, идет по реакции Райда [102]. В первой стадии парафины реагируют с эквимольным количеством хлора и диоксида серы при температуре  $20$ – $40^\circ C$  в кислотостойком реакторе (например, в ПВХ) при облучении ртутной лампой. Протекание реакции на 30% является оптимальным для получения моносулфонатов. При протекании реакции до более глубоких степеней конверсии парафинов в значительных количествах образуются дисулфонаты. Продукт выделяют дегазацией, вымыванием газов и омылением алкилсульфохлоридов разбавленным раствором NaOH. Важно, чтобы температура омыления поддерживалась ниже  $75^\circ C$ , поскольку высокие температуры приводят к значительному отщеплению диоксида серы и образованию алкилхлоридов. По окончании гидролиза сульфонаты находятся в верхней органической фазе; нижняя водная фаза содержит натрий хлорид, который кристаллизуется и отделяется при охлаждении. Органическая фаза закачивается в испаритель, где непрореагировавший парафин отделяют перегонкой, и горячий жидкий сульфонат, в конечном итоге, высаживается (в виде пластов) на барабане. Алкансульфонаты на основе парафинов выпускаются в виде паст различной вязкости и содержанием активного вещества 30, 60 и 90%-ном соответственно. Основные примеси в 100%-ном активном материале представлены 15%-ными дисулфонатами и 4,5% NaCl [102,103]. Химический процесс приведен в уравнениях 1.35. Данные продукты продаются под торговой маркой *Mersolate\**.



**Mersolate**

Сульфохлорирование парафинов (реакция Райда)

(1.35)

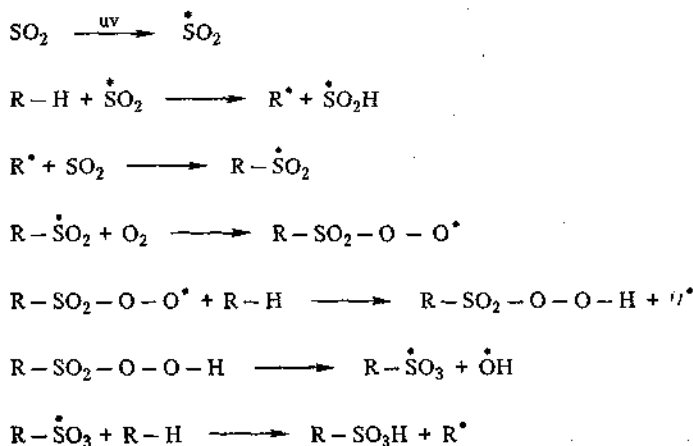
Близким к сульфированию является процесс сульфоокисления, в котором вместо хлора используется кислород. Реакцию проводят в реакторе с кварцевым окошком

\* Зарегистрированная торговая марка фирмы *Bayer*.

при облучении водной смеси парафина и диоксида серы ртутной лампой и большом давлении. Поскольку кислород гораздо хуже растворим в алканах по сравнению с диоксидом серы, требуется его постоянное продувание через раствор с использованием больших вентиляторов, которые кроме этого способствуют перемешиванию водной и углеводородной фаз. Подобные реакции приводят к образованию большой доли дисульфонов и полисульфонов в отличие от сульфохлорирования, так что этот процесс работает лишь при небольших степенях конверсии (около 1%).

Продукт, выделяемый из реактора, на 96% состоит из алканов и на 4% из водной фазы. После отделения алканы используются повторно — после добавления свежей порции парафинов направляются в реактор. Выделенная водная фаза отделяется от диоксида серы и концентрируется, в результате чего идет фазовое разделение на нижнюю фазу серной кислоты и верхнюю алкановую фазу, содержащую серную кислоту. Алкановая фаза нейтрализуется каустиком и отделяется от алканов на испарителе тонких пленок в вакууме. Целевой расплав алкансульфоната выделяется как и в случае продукта сульфохлорирования на барабане в виде пасты [104]. В результате сульфокисления получают вещества, обладающие практически такими же свойствами, как при сульфохлорировании, за исключением более низкого содержания ди- и полисульфонатов. До сих пор точно не известно каким образом инициируется данная реакция, хотя предполагают, что одна из стадий включает активированную форму диоксида серы (уравн. 1.36).

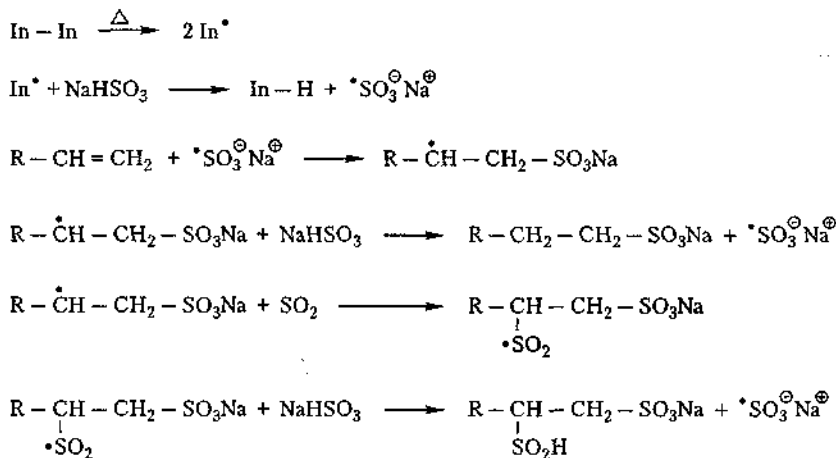
Исследование свободно-радикального сульфирования  $\alpha$ -олефинов показало радикальную природу этой реакции. Предпочтительными инициаторами являются пероксиды; реакция протекает через промежуточную стадию образования сульфитного аниона. В более поздних работах установлено, что октен-1 и тетрадецен-1 легко сульфируются в водном растворе бисульфита натрия при 80–90 °С с первоначальным образованием смеси моно- и дисульфоната. Окисление пероксидом водорода приводит к образованию конечного продукта. Скорость этой реакции, как и конечное соотношение моно- и дисульфоната, сильно зависит от pH [105]. Химия этого процесса отобразена в уравнениях (1.37).



Сульфокисление парафинов

(1.36)





Свободно-радикально инициируемое сульфирование  $\alpha$ -олефинов

(1.37)

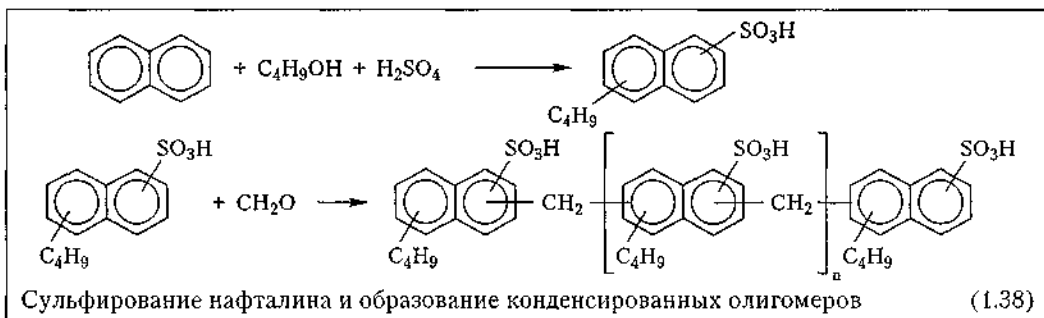
Алкансульфонаты часто представляют собой смесь моносулфонатов (70–75%) и 1,2-дисулфонатов (20–25%). И лишь один представитель алкансульфонатов — октансульфонат — в промышленности получают в чистом виде (40%-ный водный раствор). Сульфонаты на основе  $\text{C}_{10}$ -,  $\text{C}_{12}$ - и  $\text{C}_{14}$ - $\alpha$ -олефинов в таких концентрациях при комнатной температуре являются пастами, но при температуре 35–50 °С — прозрачными прокачиваемыми жидкостями. Насыщенные алкансульфонаты устойчивы к отбеливанию и могут быть использованы в композициях с гипохлоритом. Октансульфонат используется в составах для мытья стекол, очистителей поверхностей, содержащих отбеливатель, а также в обеззараживающих очистителях.

Основные производители компании *Bayer* и *Leuna* методом сульфохлорирования, *Hoecht* и *Huels* путем сульфоокисления. Алкансульфонаты на основе октена-1 выпускаются фирмами *Witco* (*Witconate NAS-8*) и *Stepan* (*PAS-8*).

### 1.3.2.6. Алкилнафталинсульфонаты

Первым ПАВ, полученным из жидкого топлива, был диизопропилнафталинсульфонат, синтезированный в *BASF* в 1917 г. Данный короткоцепной нафталинсульфонат используется и по сей день в качестве смачивающего агента под общим названием *Nekal*\*. Он, как и его длинно-цепные аналоги, получается в реакторе по реакции, в которой нафталин, соответствующий спирт и избыток серной кислоты нагреваются до 60–80 °С. При выдержке фаза избыточной серной кислоты отделяется и регенерируется. Органическая фаза, содержащая значительные количества непрореагировавшей серной кислоты, нейтрализуется каустиком с образованием жидкого продукта, который может быть высушен распылительной сушкой до порошка. Структура получаемых продуктов, как и положения нафталинового кольца, в которые идет алкилирование и сульфирование, показаны в [106]. Нафталинсульфоновая кислота также конденсируется с формальдегидом до олигомеров, содержащих от 2 до 6 мономерных звеньев (уравн. 1.38). Соли этих конденсатов являются превосходными диспергаторами порошков и пигментов и используются в качестве пластификаторов цемента и в жидких композициях пестицидов.

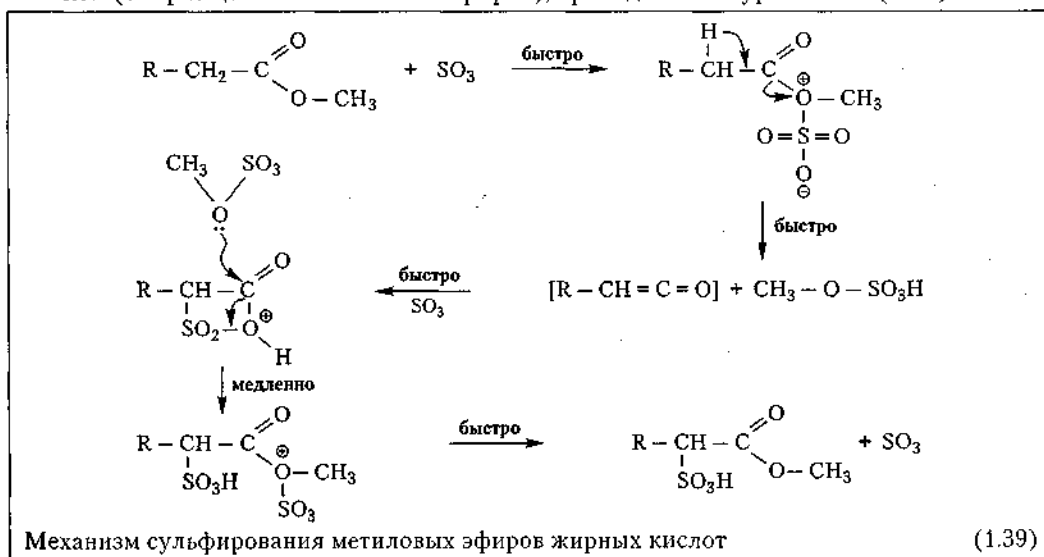
\* *Nekal* — зарегистрированная торговая марка компании *BASF*.



Основные производители: Европа — *Rhone-Poulenc, Hoechst, BASF* и *ICI*; США — *American Cyanamid, Henkel, Boremo* и *Witco*. Другие производители представлены такими компаниями, как *Takemoto Oil & Fat* (Япония) и *Taiwan Surfactant* (Тайвань).

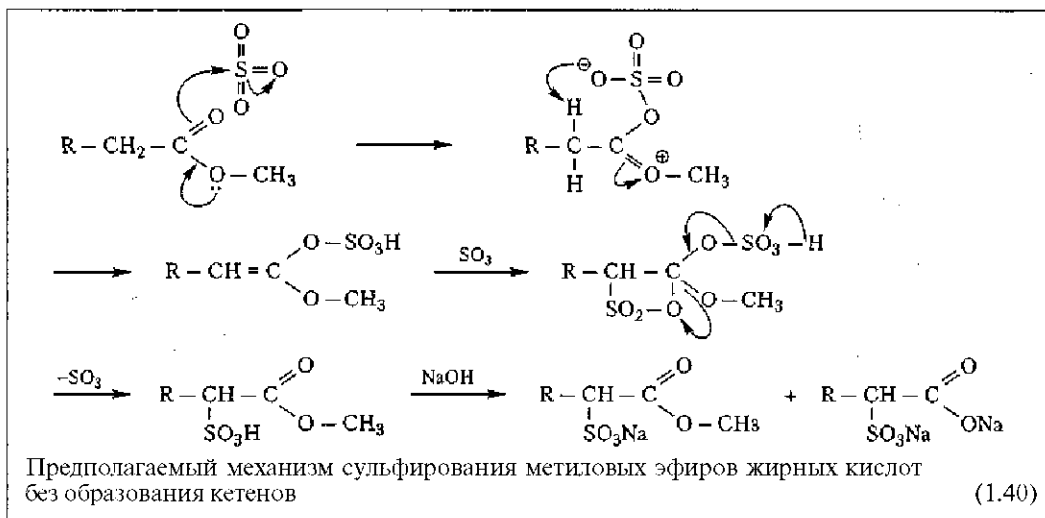
### 1.3.2.7 Сульфированные сложные эфиры жирных кислот

Обычно под этим термином понимают  $\alpha$ -сульфированные метиловые эфиры жирных кислот, но в этот раздел, учитывая их растущее промышленное значение, включены и изоотионаты жирных кислот. Альфа-сульфированные метиловые эфиры жирных кислот были открыты в начале 1970 гг. [107] и сейчас являются значимыми промышленно производимыми продуктами. Они получают из жирных кислот кокосового ореха, пальмового ядра и галлового масла. Промышленный процесс состоит из непрерывного сульфирования смесью «воздух/ $\text{SO}_3$ » тонких пленок сырья при высоких температурах (70–90 °C) и длительной выдержке, порядка 30 минут, при температуре 95 °C [108]. Данный тип сульфирования отличается от других тем, что в этом случае необходим избыток (20–30%)  $\text{SO}_3$ . Изначально для протекания реакции необходимо 2 моля  $\text{SO}_3$ ; один моль отщепляется в ходе последней стадии реакции. В ходе исследования кинетики этой реакции [109] установлено, что сложные эфиры расщепляются и образуются кетеновые промежуточные соединения (уравн. 1.39). Предлагается и альтернативный механизм (без расщепления сложных эфиров), приведенный в уравнении (1.40).



Основной проблемой такого процесса является необычно темная окраска получаемой кислоты, которую необходимо отбеливать пероксидом водорода при 60-80 °С, однако при использовании ультрачистого метилового эфира отмечено и получение более светлоокрашенных продуктов [110]. Для предотвращения гидролиза сложной эфирной связи стадия отбеливания проводится в среде метанола, но она взрывоопасна [111]. Отбеливание с использованием хлорсодержащих соединений, таких как гипохлорит, как правило, не используется, так как промежуточное образование олефинов (уравн. 1.39, 1.40) может привести к образованию кожных раздражителей [95, 96]. Нейтрализацию проводят в присутствии каустика в хорошо перемешиваемой емкости с отбеленной кислотой, либо в ходе непрерывного процесса, где для того чтобы свести к минимуму возможность гидролиза сложных эфиров с образованием карбоновых кислот, pH поддерживается на уровне 6-7. Карбоновые кислоты являются пеллетательными примесями из-за своей низкой растворимости в воде и детергентности.

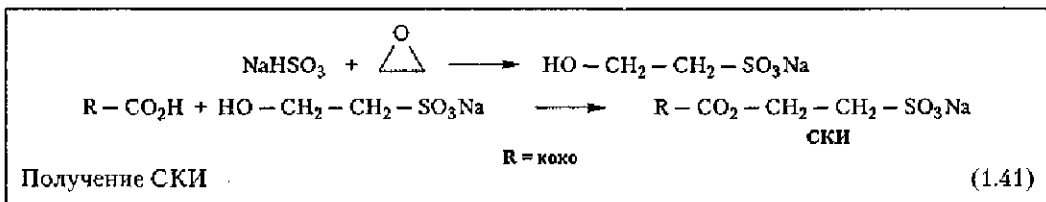
Фирмой *Chemiton Corp.* разработан процесс, в котором используется серная кислота, смешанная с 5-10% метанола и пероксидом водорода. Процесс отбеливания проходит за 30-60 минут и светлоокрашенная кислота нейтрализуется карбонатом натрия. После этого продукт высушивается. Содержание динатриевой сульфокарбоновой кислоты составляет менее чем 6%. В промышленности конечный продукт применяют в виде 40% паст и реакционных масс. Химия этих детергентов и процессы хорошо описаны [112-116]. Неожиданная устойчивость  $\alpha$ -сульфометилэфиров жирных кислот к жесткой воде внесла большой вклад в их промышленное внедрение как эффективных детергентов стиральных порошков. Их терпимость к кальцию объясняется образованием метастабильных мицеллярных ассоциатов с ионами кальция. Хелатообразование ионов кальция/магния с соседствующими сульфо- и сложноефирными группами также может приводить к электролитной устойчивости.



Еще одним коммерчески важным сульфированным сложным эфиром является коколизотионат (СКИ), который является основным компонентом брусочного мыла. СКИ получают этерификацией жирных кислот кокосового масла с 2-гидроксиэтилсульфонатом натрия (натрий изотионат (НИС)). Последнее получают в виде 57%-ного водного раствора путем прибавления бисульфита натрия к ОЭ. Процесс состоит из

загрузки около 1,2 молей жирной кислоты с 57%-ным НИС в присутствии каталитических количеств оксида цинка [118]. Для сохранения цвета реакцию проводят в токе азота.

Реактор, выполненный из нержавеющей стали и с нагреваемой горячим маслом рубашкой, рассчитан на давление 0,48 МПа и полный вакуум, и требует наличия двух видов мешалок. Винтовая мешалка поднимает смесь со дна реактора, а поперечная мешалка обеспечивает поперечное перемешивание смеси и постоянное удаление прилипающих на края реактора веществ. Реактор соединен с холодильником и приемником. Воду, присутствующую в НИС и выделяющуюся в результате этерификации, собирают (уравн. 1.41), и температура реакции постепенно возрастает до 220-240 °С.



Высокую вязкость продукта немного снижают добавлением стеариновой кислоты, трижды перегнанной под вакуумом. После того как продукт удовлетворяет всем необходимым требованиям, температуру снижают до 175 °С, добавляют модификатор вязкости, и реакционная масса закачивается в нагреваемую форму для изготовления пластов (брусков). Обычно промышленный продукт представляет собой белые или почти белые пласти, содержащие 77% активного продукта, 18% свободной жирной кислоты и 4% НИС. Данный класс продуктов благодаря своим свойствам мягкости, хорошей детергентности и пенообразованию находит применение в различных областях. Он является основным компонентом брусочного мыла и пены для ванн. Основные производители  $\alpha$ -сульфоэфиров: *Henkel* и *Lion*. *SCI* производится фирмами *Unilver*, *PPG/Mazer* и *Rhone-Poulenc*.

### 1.3.2.8 Сульфосукцинаты

Сульфосукцинаты получают взаимодействием малеинового ангидрида с низшими жирными спиртами с образованием моно- и диэфиров малиновой кислоты. Образование моноэфиров — быстрый процесс, протекающий при 50-60 °С, однако дальнейшая этерификация до диэфиров требует более жестких условий. Моно- и диэфиры реагируют с водным сульфитом натрия или гидросульфитом натрия при 70-90 °С. Как правило, протеканию реакции способствует добавление низших спиртов, обычно изопропанола, который выступает в качестве солюбилизатора органических эфиров и водной фазы. Наиболее удобным способом контроля над протеканием реакции является титрование непрореагировавшего сульфита (уравн. 1.42).

Промышленно важные сульфосукцинаты получают из жирных спиртов, этоксилатов жирных спиртов, этоксилатов алкилфенолов, алканоламидов жирных кислот и низших спиртов, таких как бутиловый, гексиловый и 2-этилгексиловый [119, 120]. Сульфосульфаты, называемые сульфосукцинатами, отличаются от сульфосукцинаматов, полученных на алканоламидах. Диалкилсульфосукцинаты низших спиртов, такие как бис(2-этилгексил)сульфосукцинат, являются слабыми детергентами, но отличными смачивающими агентами, поэтому они используются для обработки текстиля. Сульфосукцинаты жирных спиртов с более длинной цепочкой обладают лучшими детергент-



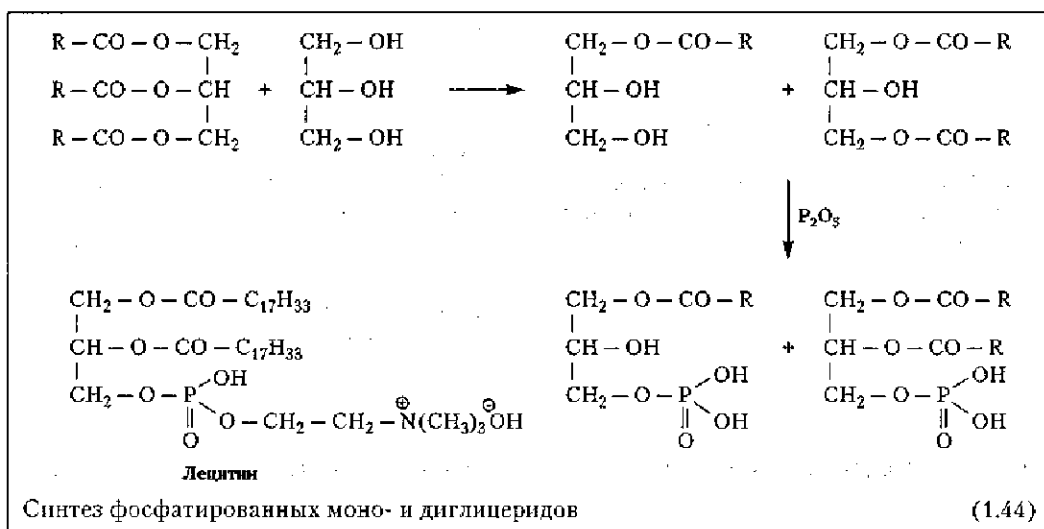
### 1.3.2.9 Сложные эфиры фосфорной кислоты

Данные продукты являются сложными эфирами фосфорной кислоты и спиртов, этоксилатов спиртов, этоксилатов алкилфенолов и эфиров этоксилированных аминов. В качестве ПАВ используются лишь моно- и диэфиры фосфорной кислоты. В промышленности их получают по реакции взаимодействия спиртов с пятиокисью фосфора ( $P_2O_5$ ), в результате которой получается эквимольная смесь моно- и диэфиров и небольшое количество свободной фосфорной кислоты. Реакция спиртов с полифосфорной кислотой дает преимущественно моноэфиры с небольшим содержанием свободной фосфорной кислоты. Фосфатирование с помощью  $P_2O_5$  осуществляется введением фосфатирующего агента в виде порошка к интенсивно перемешиваемому безводному спирту в строго безводных условиях. Для предотвращения локальных перегревов и прижогов (изменения цвета) требуется мешалка, обеспечивающая большое сдвиговое усилие, и постоянная рециркуляция реакционной смеси через теплообменник. Интенсивное перемешивание также важно и при фосфатировании с использованием полифосфорной кислоты, поскольку густая полифосфорная кислота оседает на дно реактора. В промышленности данные превращения проводят при 50-70 °С в реакторе из нержавеющей стали или эмалированном. В результате реакции спирта (3 моля) с  $P_2O_5$  (1 моль) получается эквимольная смесь моно- и диэфиров. Данное соотношение можно сделать иным, изменяя молярное соотношение  $P_2O_5$ /спирт.

Анализ сложных эфиров фосфорной кислоты, полученных этим методом, показывает содержание 15-20% непрореагировавших неионогенных ПАВ. Это объясняется тем фактом, что данная смесь содержит моно- и диэфиры пирофосфатов, которым необходима более высокая температура для взаимодействия с гидроксильными соединениями [122]. Короткоцепные эфиры фосфорной кислоты, такие как бутилфосфорная кислота, являются сильными кислотами с антикоррозионными, антибактериальными, смачивающими и диспергирующими свойствами наряду с хорошей растворимостью. Эфиры с более длинной цепью обладают худшей растворимостью в воде и являются более слабыми кислотами. Превращение в натриевые соли улучшает водорастворимость и чувствительность к жесткой воде. Они хорошие смачивающие агенты и эмульгаторы. Моноэфиры склонны сдерживать пенообразование в присутствии сильных анионов, являются мягкими по отношению к коже и поэтому используются в средствах личной гигиены (чаще всего в Японии). Сложные эфиры фосфорной кислоты гидролитически стабильны, особенно в сильнощелочных условиях, что дает возможность использовать их в смесях для чистки поверхности, применяемых в жестких условиях [123, 124].

Для пищевой промышленности важной группой продуктов являются фосфатированные моно/диглицериды. Их получают взаимодействием пищевых масел (триглицеридов) с соответствующим количеством глицерина. Впоследствии их фосфатируют и нейтрализуют карбонатом натрия. В зависимости от йодного числа (ненасыщенности) исходного триглицерида получают либо твердый пластичный продукт, либо жидкий. Следует отметить структурное сходство этих материалов с встречающимся в природе лецитином.

Крупные производители эфиров фосфорной кислоты: Европа — *Rhone-Poulenc*, *Henkel*, *Huels*, *Akzo Nobel*, *Albright & Wilson*, *Shell* и *Witco*; США — *Rhone-Poulenc*, *Sandoz*, *Stepan* и *Witco*; Япония — *Kao*, *Nikko Chemical*, *Takemoto Oil & Fat* и *Sanyo*; Израиль — *Zohar*.



### 1.3.2.10 Сульфаты и эфиросульфаты

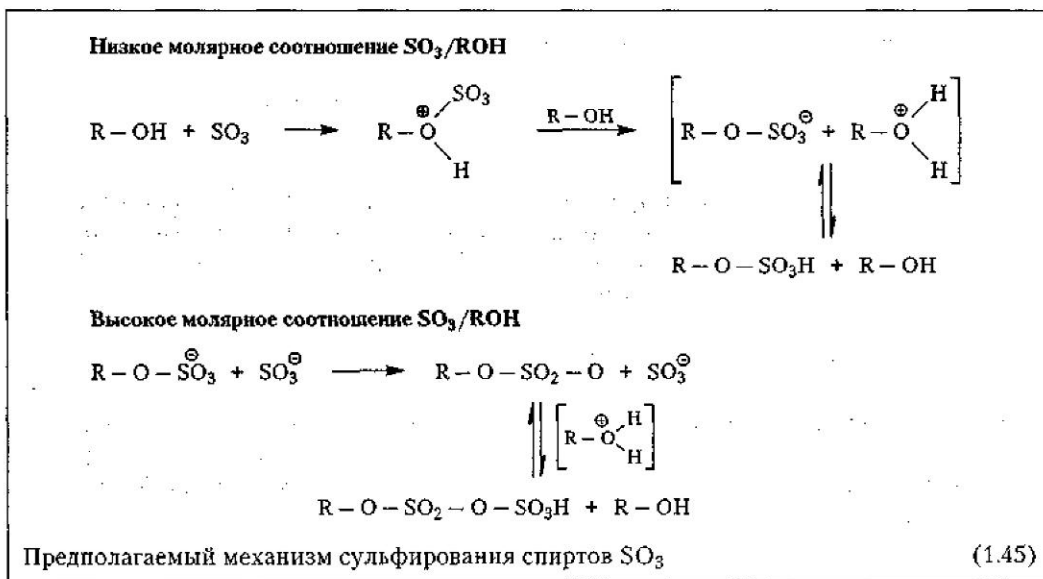
Эти анионные ПАВ получают в виде аммониевых солей или солей щелочных металлов сложных эфиров серной кислоты и спиртов, этоксилатов спиртов и этоксилатов алкилфенолов. Они имеют существенное промышленное значение и производятся в больших количествах. Так, натрий лаурилсульфат и натрий лаурилэфиросульфат получают по непрерывной («воздух/SO<sub>3</sub>») технологии, описанной выше. Не оптимальные условия протекания реакции могут привести к образованию конечного продукта, содержащего диалкилсульфаты, простые диалкиловые эфиры, изомеры спиртов и олефины. В зависимости от степени контроля за процессом в ходе сульфирования этоксилов образуется диоксан в количествах от 50 до 1000 ppm и выше. Сульфаты в небольших объемах получают с использованием хлорсульфоновой кислоты периодическим способом, в котором образующаяся HCl должна удаляться, а H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нейтрализовываться соответствующей щелочью.

Сульфирование этоксилов алкилфенолов осложнено сульфированием богатого электронами фенольного кольца, конкурирующего с сульфированием гидроксильной группы. В результате образуется смесь сульфатов, сульфат-сульфонатов и сульфированных этоксилов [125]. Продукты с сульфированным кольцом в данном случае могут составлять около 20% конечного продукта, что может оказаться нежелательным. В этом случае лучше всего сульфирование проводить сульфаминовой кислотой, которая в значительной степени снижает вероятность сульфирования кольца (до 1-2%).

Обычно сульфирование рассматривают как прямую реакцию второго порядка, но недавние исследования в *Unilever Research Laboratory* [126] показали, что данная реакция является более сложной. На основе измерений проводимости было сделано предположение относительно механизма сульфирования смесью «воздух/SO<sub>3</sub>». Этот механизм приведен на схеме 1.45. Сульфаты низших спиртов (<C<sub>8</sub>) обладают слабой поверхностной активностью.

Промышленно важные сульфаты получают на основе жирных кислот, полученных из масел кокосового ореха и пальмового ядра (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>). Данные сульфаты и особенно

эфирсульфаты, обладают хорошей водорастворимостью и устойчивостью к жесткой воде, а также хорошими пенообразующими, детергентными и эмульгирующими свойствами. Натриевые соли сульфатов жирных спиртов ( $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ), полученные из таллового сырья, не растворимы в воде, тем более в жесткой. При повышении температуры растворимость возрастает, поэтому они применяются в текстильной промышленности для промывки тканей. Сульфаты разветвленных Оксо- и *Guerber-сиптов* обладают сравнительно низкими детергентными и эмульгирующими свойствами, но являются неплохими смачивателями. Наиболее важными эфирсульфатами являются сульфаты на основе жирных кислот кокосового и пальмоядрового масел и синтетических жирных спиртов ( $C_{12}/C_{14}$ ), содержащие от 2 до 4 моль ОЭ. Они мягкие по отношению к коже, хорошие пенообразователи и детергенты, и, кроме того, неплохие диспергенты кальциевого мыла. Благодаря таким свойствам они применяются в составах шампуней, пены для ванн и чистящих средств (подробную информацию по составу можно найти в главе 2). Поскольку они являются сложными эфирами сильной кислоты, они склонны к гидролизу в кислых средах. Такой гидролиз является автокаталитическим и сопровождается образованием свободной кислоты. Также было отмечено быстрое десульфирование алкилфенилполиэтоксисульфоната в сильно щелочных системах каустика [127]. Сульфонаты со связью «углерод-сера» устойчивы как в щелочных, так и в кислых средах.



Основные производители: Европа — *Henkel, Stepan, Akzo Nobel, Albright & Wilson, Huels, Berol-Nobel, Sheila Rhone-Poulenc*, США — *Shell, Witco, Stepan, Rhone-Poulenc, Henkel, Pilot* и *Sandoz*; Япония — *Daiichi, Kao, Nippon Oil & Fats, Lion* и *Sanyo*; Израиль — *Zohar*.

### 1.3.3 Катионные ПАВ

Первое катионное ПАВ было получено в 1927 г. Это были ациламиноэтилтриалкиламмониевые соли, называемые *Sapamines*\*. В 1934 г. были открыты дезинфицирующие

\* *Sapamine* является зарегистрированной торговой маркой фирмы *Giba-Geigy*.

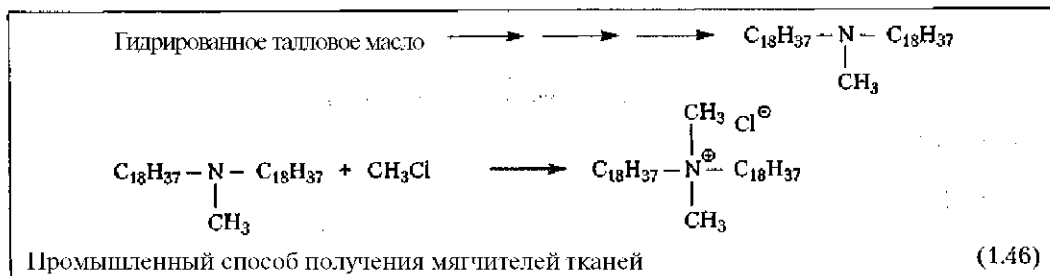


свойства катионных ПАВ, что и привело к разработке алкилдиметилбензиламмониевых солей, выпускаемых под торговой маркой *Zephrol (I.G. Farbenindustrie)*. Эти открытия последовали за синтезом бетаина в 1937 и амфолитов в 1948 гг.

Общим для всех этих материалов является наличие положительно заряженного азота. Амины в растворах кислот, и в гораздо меньшей степени этоксилаты в кислых растворах, могут быть положительно заряженными в виде оксониевых катионов, однако истинным катионным веществам не требуется протонирования для приобретения положительного заряда. Наиболее важными катионными соединениями для использования в качестве ПАВ являются четвертичные соединения азота, хотя сульфониевые и фосфониевые соединения также истинно четвертичные, в них, подобно атому азота, имеется пара электронов у атомов фосфора и серы, присоединенные к алкильной группе.

### 1.3.3.1 Четвертичные ПАВ

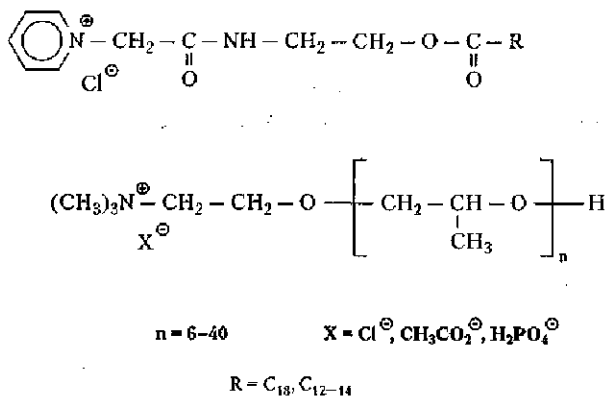
Промышленно важные четвертичные аммониевые соединения в своей основе имеют третичные амины, содержащие одну или две группы жирных кислот растительных масел. Обычно в катионные они превращаются в ходе реакции с метилхлоридом или диметилсульфатом. Реакцию проводят в смеси изопропанол- или спирт/вода при 50-100 °С. Метилирование метилхлоридом проводят под давлением в реакторах Монеля, поскольку аппараты из нержавеющей стали при интенсивном использовании корродируют. Алкилирование бензилхлоридом — это несложная реакция получения четвертичных оснований с бензильным радикалом, которые являются дезинфицирующими средствами. Дистеарилдиметиламмоний хлорид, получаемый метилированием дистеарилметиламина метилхлоридом, в течение долгого времени был предпочтительным катионным соединением, используемым в качестве мягчителя тканей (схема 1.46). Он по-прежнему остается оптимальным мягчителем в этой сфере, однако постепенно выходит из обращения, что связано с его плохим биоразложением и токсичностью по отношению к водным организмам [128]. В последнее время их заменяют сложноэфирные четвертичные основания [129, 130], получаемые этерификацией триэтанолamina или N-метилдиэтанолamina жирными кислотами, и последующим метилированием диметилсульфатом (схема 1.47). Жирные кислоты, как правило, получают из гидрированного (отвержденного) таллового сырья. Физическое состояние промышленных продуктов определяется количеством остатков жирных кислот, их размером и степенью ненасыщенности. Так, например, стеарилтриметиламмоний хлорид получают в виде 50%-ного прозрачного раствора в системе изопропанол/вода, хлорид стеарилдиметилбензиламмония — как 50%-ный водный раствор, а аммоний хлорид с двумя остатками талловых кислот и сложноэфирные четвертичные основания получают в виде 75 и 90%-ных активных реакционных масс в системах изопропанол/вода и вода соответственно.





с метилхлоридом или диметилсульфатом. Как имидазолины, так и их четвертичные основания нерастворимы в воде [131]. Имидазолиновые четвертичные основания обладают свойствами, схожими с четвертичными основаниями с алифатическими радикалами, включая мягкость по отношению к коже, антисептические свойства и хорошую смачиваемость. Имидазолины, полученные из 2 моль гидрированного таллового масла и диэтилентриамина, являются важнейшими смягчителями тканей [132].

Стоит упомянуть и особые материалы на основе аминокэтанола и диметиламиноэтанола (уравн. 1.49). Необычность пиридиниевых четвертичных оснований заключается в том, что они пенятся подобно анионным соединениям, и имеют хорошие детергентные и бактерицидные свойства, и при этом очень мягкие. Оксипропилированные четвертичные основания совместимы с анионными соединениями, обладают антистатическими свойствами и используются в качестве диспергаторов для металлических солей в органических растворителях. Оба этих типа ПАВ производятся компанией *Witco Corp.*



Специальные аминокэтанольные и диметиламиноэтанольные четвертичные основания

(1.49)

### 1.3.3.2 Аминооксиды

Аминооксиды составляют группу ПАВ, классифицируемых либо как катионные, либо как бетаины, в зависимости от их pH-среды. В кислых средах отрицательно заряженный кислород протонируется с образованием катионных ПАВ. В нейтральных водных системах они ведут себя как бетаины, показывая наличие дипольного момента. Вследствие такой близости отрицательного и положительного зарядов, их относят к неионогенным ПАВ, хотя полярность аминоксидной связи, составляющая 4,3 мД, противоречит этому [135].

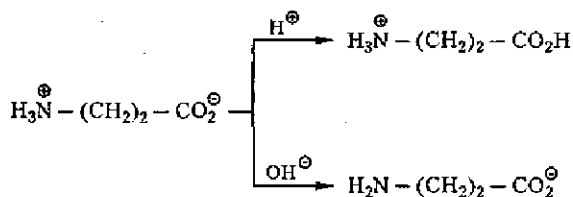
Аминооксиды являются полярными соединениями с высокой электронной плотностью на атоме кислорода. В их ИК-спектрах прослеживается сильная тенденция к образованию водородных связей. В результате аминооксиды весьма гигроскопичны, не склонны выступать в роли окислителей и устойчивы в смесях с другими ПАВ. В промышленности их получают с использованием эмалированного оборудования добавлением 36% пероксида водорода к хорошо перемешиваемой порции алкилдиметиламина при 70-90 °С. Они выделяются в виде прозрачных, светлых жидкостей с содержанием активного продукта 30-35%. Промышленно важными продуктами

являются стеарил-, лаурил-, «коко»-амидодиметиламиноксиды. Они мягкие по отношению к коже, являются неплохими диспергентами кальциевого мыла, и поэтому широко используются в качестве детергентов в средствах для мытья посуды, шампунях и мылах.

Крупнейшие производители аммониевых соединений: Европа — *Akzo Nobel, BASF, Bayer, Hoechst, Rhone-Poulenc, Witco, Huels, ICI* и *Stepan*; США — *Akzo Nobel, Henkel, Hoechst, Witco* и *Rhone-Poulenc*; Япония — *Kao, Sanyo Chemical*; Тайвань — *Taiwan Surfactant*.

### 1.3.4. Амфотерные ПАВ

Амфотерные ПАВ отличаются от катионных тем, что обладают двумя заряженными фрагментами в органической части молекулы. Сами по себе амфотерные соединения подразделяются на амфолиты и бетаины. Первые соответствуют наличию как минимум одного кислого протона, например, аминокислоты. В отличие от них бетаины не имеют подвижного протона и являются истинно амфотерными, превращаясь в катионные ПАВ в сильно кислых средах. В уравнении (1.50) видно, что аминокислоты (пример амфолитов) могут существовать в виде трех различных структур в кислых и основных системах и в изоэлектрической точке. Они могут быть получены взаимодействием жирных аминов с хлоруксусной кислотой, либо аминов с акриловой кислотой. Амфолиты не получили широкого промышленного применения.



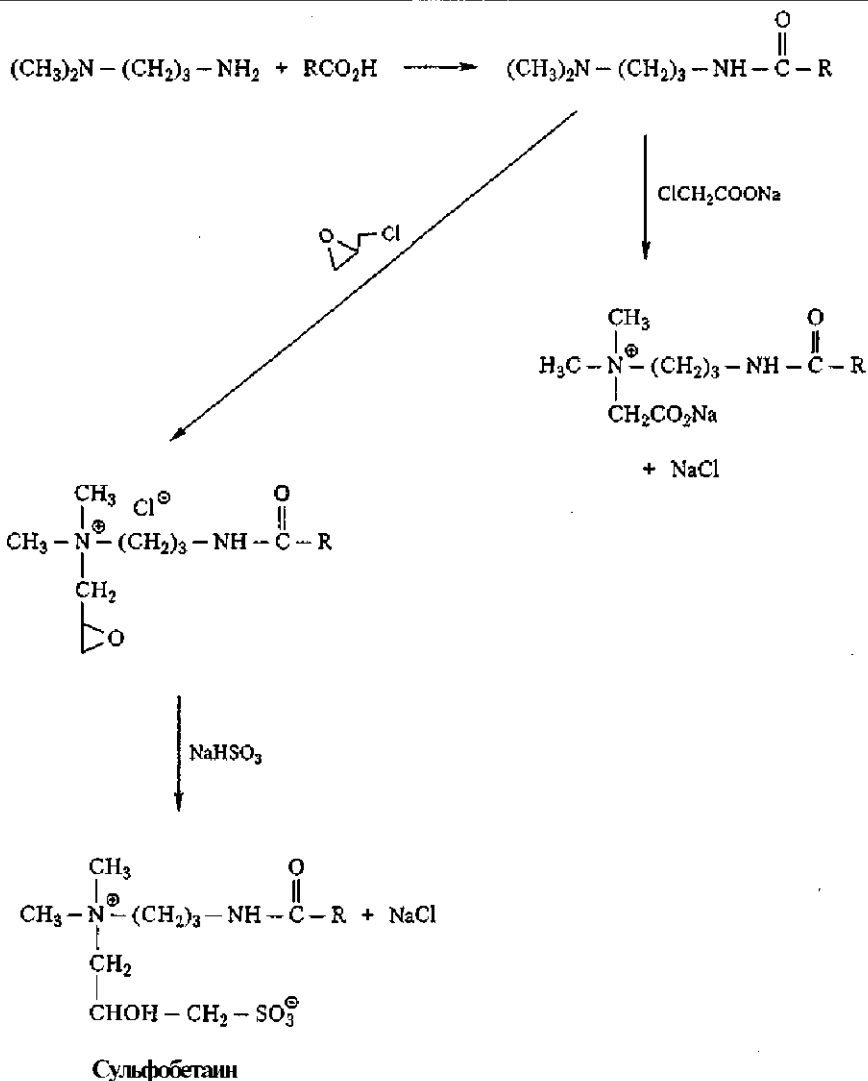
Структуры аминокислот (амфолитные) как функция рН

(1.50)

Лецитин, встречающийся в природе фосфолипид (уравн. 1.44), — ближайший аналог бетаина. Лецитин получают взаимодействием хлоруксусной кислоты с третичными аминами, а сульфобетаины — в ходе ряда реакций, приведенных в уравнении (1.51). Большинство промышленно важных бетаинов основано на имидазолине [136].

В ходе исследований, проводимых компанией *Miranol*, было установлено, что реакция хлоруксусной кислоты с имидазолином в водных средах дает циклический бетаин. На настоящий момент это положение пересмотрено с учетом гидролитической нестабильности имидазолина в водных средах. Гидролитическое раскрытие кольца может идти в двух направлениях, давая смесь изомерных аминобетаинов (уравн. 1.52). Их устойчивость к жесткой воде, низкая токсичность, мягкость по отношению к коже, антибактериальные свойства, хорошие пенообразование и моющие свойства, а также совместимость с анионными, катионными и неионогенными ПАВ, дает возможность использовать бетаины во многих областях, в частности в средствах для личной гигиены.

Производители данных соединений: Европа — *Rhone-Poulenc, Henkel, Huels, Witco, Stepan, Th. Goldschmidt, Akzo Nobel* и *Albright & Wilson*; США — *Goldschmidt, Inolex, Henkel, McIntyre, PPG/Mazer, Rhone-Poulenc, Stepan, Mona* и *Witco*; Япония — *Lion, Nippon Oil & Fats, Toho* и *Sanyo*; Тайвань — *Taiwan Surfactant*; Израиль — *Zohar*.

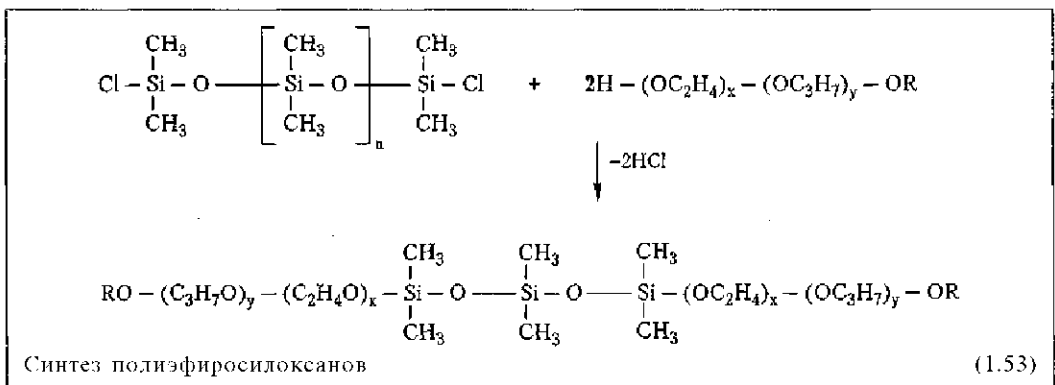
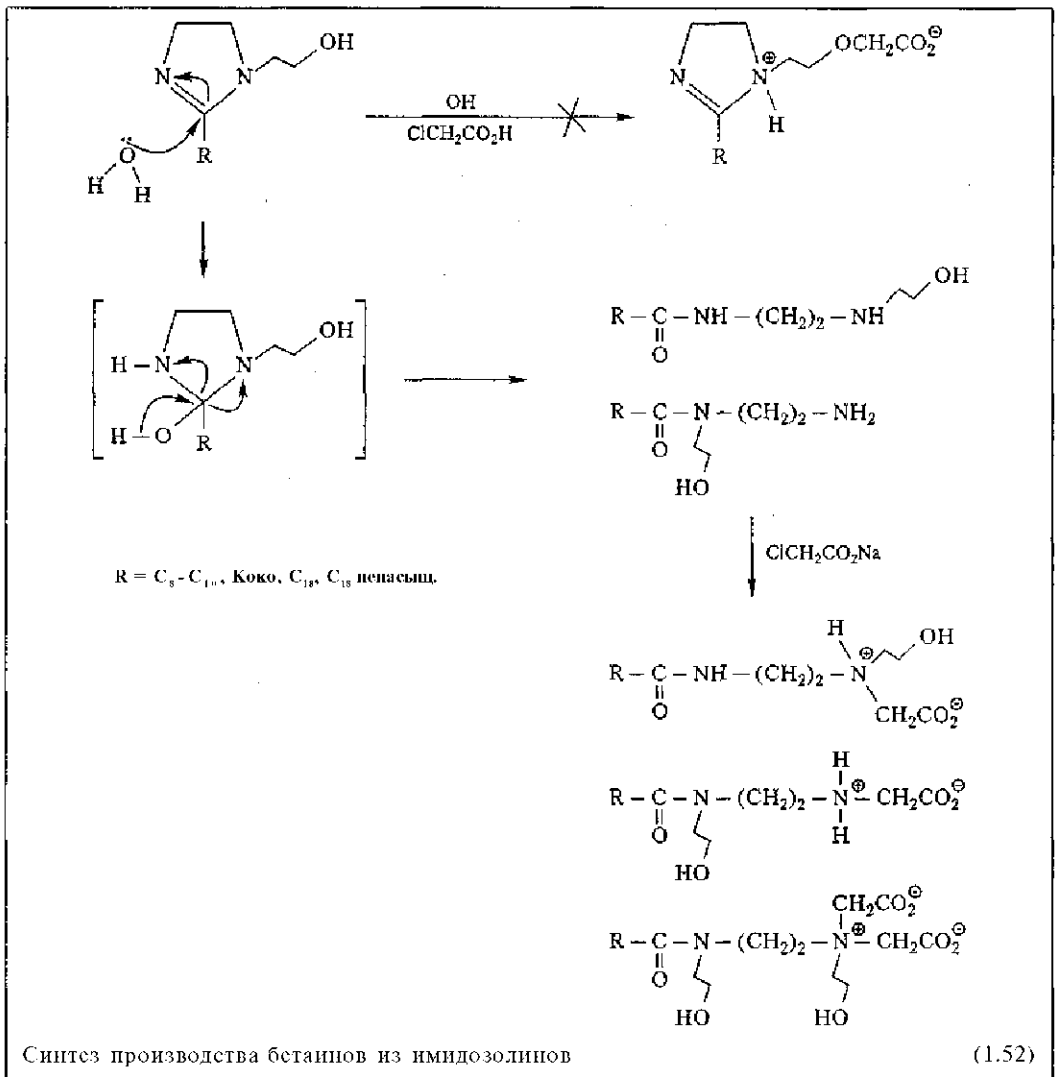


Синтез аминобетаина и сульфобетаина из диметиламинопропиламина

(1.51)

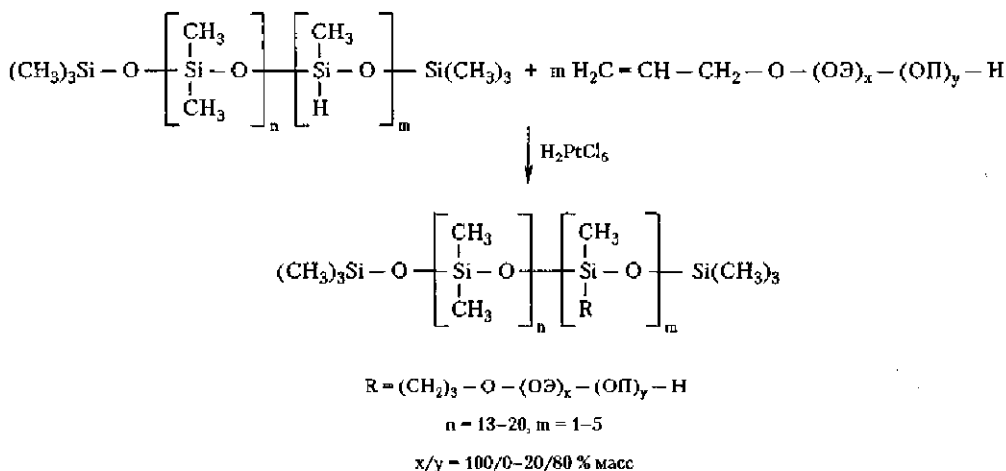
### 1.3.5 ПАВ на основе кремния

Химию построения полидиметилсилоксановой цепи мы уже рассмотрели. Эффективность мономеров и разработанные методологии синтеза обеспечивают большие возможности конструирования данной основы как с точки зрения функциональности, так и молекулярной массы. Присоединение таких цепей к гидрофильным участкам можно осуществить, используя последовательность двух реакций: первая включает реакцию хлорполидиметилсилоксана с полиэтиленгликолем или его моноэфирными производными (уравн. 1.52), либо реакцию функционализированной цепи, содержащей Si-H связи с олефинами (уравн. 1.53).



Взаимодействие кремнийгидридов с олефиновой связью является очень важной реакцией и таит в себе большие возможности в области кремнийорганической химии. Изначально эта реакция проводилась с использованием свободнорадикальных инициаторов, таких как пероксиды, либо при облучении в УФ-свете. Большим шагом вперед от свободнорадикального процесса стало открытие того факта, что данные реакции хорошо катализируются хлор платиновой кислотой при очень низких ее концентрациях (катализатор *Spier's*), поскольку при таком катализе имеет место гораздо меньшее число побочных процессов [137,138]. Более того, в случае катализа отпадает необходимость избыточного перегрева, и появляется возможность проведения реакции в растворителе. Как и в случае свободнорадикально инициируемой реакции гидросилирования, реакции, катализируемые хлорплатиновой кислотой, — региоселективные (кремний связан с подвижным атомом углерода). Обычно реакцию проводят при 50-70 °С с использованием незначительных количеств катализатора (1-30 ppm). В случае олефинов с внутренней двойной связью она идет плохо, поскольку часто протекает изомеризация олефинов.

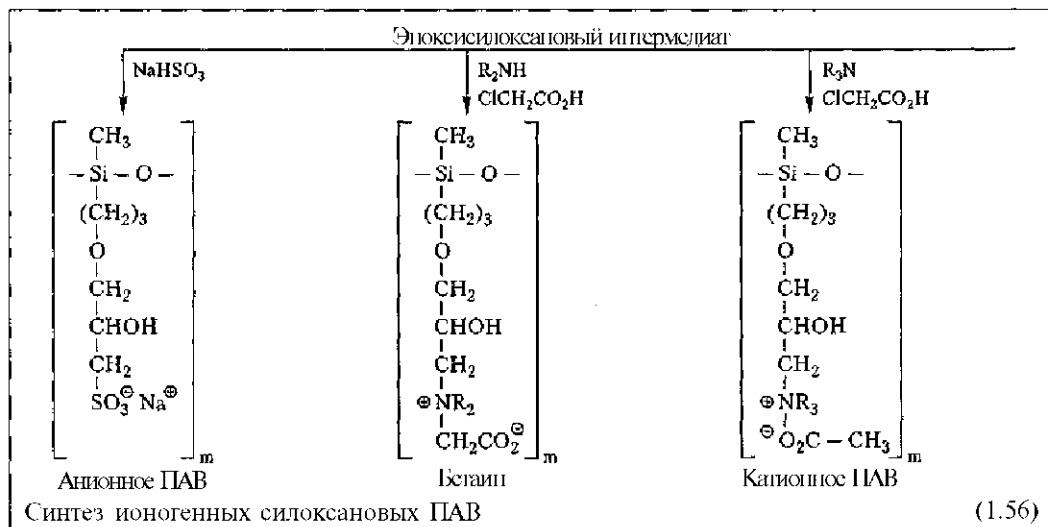
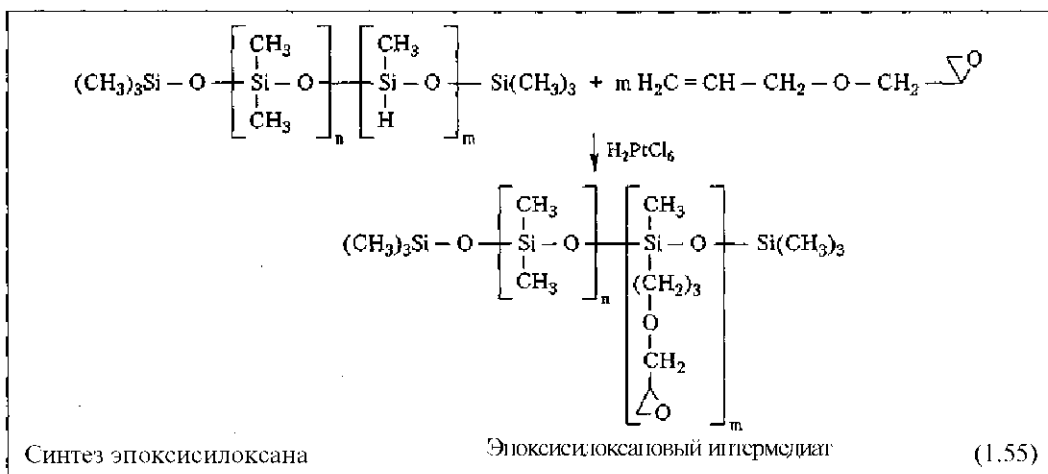
Реакцию  $\alpha$ ,  $\omega$ -дихлорсиланов с полиэтиленгликолем для получения этоксилатов, как правило, проводят при 50-100 °С в эмалированных реакторах с интенсивной продувкой азотом (для быстрого удаления образующейся HCl). Молекулярная масса дихлорполидиметилсилоксана лежит в интервале от 1000 до 2000. Молекулярная масса полиоксикальких цепей может варьироваться от 800 до 1200 с молярным соотношением ОЭ/ОП в диапазоне от 100 до 30% ОЭ. ПАВ, в которых полиоксикалькеновая цепь присоединена к внутренней части силоксановой цепи, часто получают из Si-II функционализированных цепей, взаимодействующих с соответствующим алкоксиллированным алдильным спиртом в присутствии катализатора хлорплатиновой кислоты (уравн. 1.54). Эти неионогенные ПАВ являются жидкостями от бесцветных до светло-желтых, как правило, растворяющимися в воде, спирте и ароматических растворителях, но не растворяющихся в парафиновых маслах. 0,1%-ный водный раствор имеет поверхностное натяжение от 27 до 30 мН/м, хотя некоторые из них способны снижать поверхностное натяжение и до 21 мН/м.



Синтез силоксановых алкоксилатов,  
катализируемый хлорплатиновой кислотой

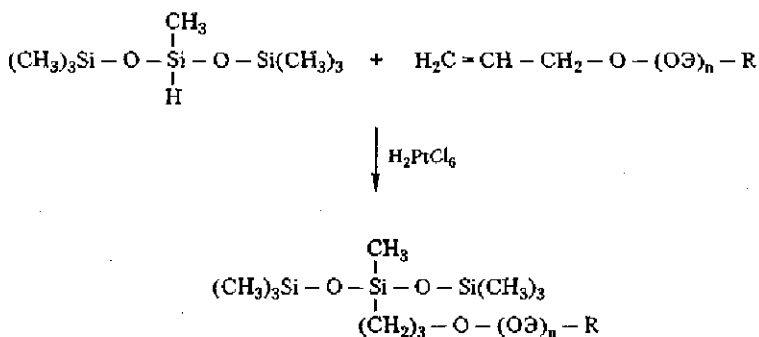
(1.54)

Способ гидросилилирования также позволяет напрямую получать анионные, катионные и бетаиновые ПАВ из полисилоксановых соединений. Ключевой реакцией является присоединение соответствующего силоксана к промышленно доступному аллильному глицидному спирту (уравн. 1.55). На практике данное превращение обычно проводят при 40-70 °С в стеклянном реакторе с использованием около 10 ppm хлорплатиновой кислоты. Эпоксид полисилоксана получают в виде светло-желтой жидкости, и из-за гидрофобной природы данного материала дальнейшие превращения в ПАВ (уравн. 1.56) проводят в смеси спирт/вода, преимущественно в эмалированных реакторах при 60-80 °С. Данные реакции включают нуклеофильное раскрытие эпоксиды с бисульфитом, вторичными аминами, третичными аминами и натрий тиосульфатом с образованием анионных, катионных и бетаиновых ПАВ [139]. Возможность химического регулирования молекулярных масс и функциональности полидиметилсилоксановых цепей дает огромные возможности химико-синтетику. Четвертичные основания и сульфонаты получают в виде 50%-ных водных растворов, а бетаины с содержанием 30%-ного активного вещества.





Важную группу ПАВ на основе кремния представляют соединения с низкомолекулярной трисилоксановой основой. Их получают взаимодействием 2 молей триметилхлорсилана с 1 молем метилдихлорсиланом и последующим присоединением к этоксиату аллилового спирта или с этоксиатом (уравн. 1.57). Данные низкомолекулярные соединения особенно эффективны в качестве смачивающих агентов. Введение пропиленоксида в полиэфирную цепь приводит к существенному увеличению динамических поверхностных свойств. Превращение данных этоксиатов в анионные сульфаты с использованием  $\text{SO}_3$ ,  $\text{C}_1\text{SO}_3\text{H}$  либо серной кислоты невозможно, так как трисилоксаны в отличие от длинноцепных силоксанов чувствительны к гидролизу. Для таких случаев был разработан более длинный путь, включающий образование циклических промежуточных соединений [140].



Синтез трисилоксановых алкоксиатов

(1.57)

Характеристики ПАВ на основе кремния в большинстве своем превосходят соответствующие характеристики для ПАВ на углеводородной основе. Кислородный мостик силоксановой цепи слабо взаимодействует с водой, что дает возможность формирования слоев на поверхности воды. Именно этот эффект делает даже силоксаны, не содержащие функциональных групп, поверхностно активными. Такое поведение придает этим пленкам прочность — свойство, используемое для применения полиэфиромодифицированных полисилоксанов в качестве дополнительных стабилизаторов пены в полиуретановых пенах. Материалы на основе трисилоксанов быстро расплываются и являются отличными смачивающими агентами, что часто используется в сельскохозяйственной отрасли. Более высокомолекулярные материалы применяются в виде добавок в полимеры для модификации поверхностных свойств [141], в качестве поверхностно-активных компонентов в косметических средствах [142], как ПАВ для тканей и волокон [143], и в качестве добавок в составе красок, как регуляторы вязкости, смачиватели, пеногасители и деаэраторы [144].

Основные производители: Европа — *Th. Goldschmidt* и *Hoechst*; США — *Witco*, *Goldschmidt*, *Rhone-Poulenc*; Япония — *Tosho* и *Yoshimura Chemical*.

### 1.3.6 Фторсодержащие ПАВ

Данная группа включает ПАВ, в которых атомы водорода частично или полностью заменены атомами фтора. Уникальная природа связи «углерод-фтор» была отмечена физико-химиками и химиками-органиками. Фтор почти в 19 раз тяжелее водорода, связь «углерод-водород» всего на 26% длиннее связи «углерод-фтор», а атомный ра-

диус фтора на 12% больше атома водорода. Кроме того, прочность связи «углерод–фтор» больше, чем в случае связи «углерод–водород». И эти свойства усиливаются с ростом степени фторирования, что также ведет к повышенной химической и термической стабильности, низкой поляризуемости, в свою очередь, приводящей к снижению межмолекулярных взаимодействий, повышению плотности и электроотрицательности фторированной группы. Эти свойства отражаются в повышенной гидрофобности фторированных соединений, если сравнивать их с нефторированными аналогами.

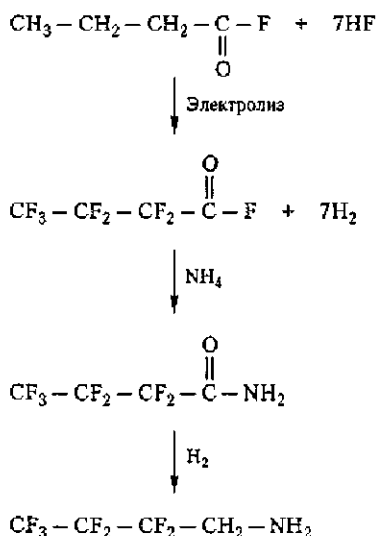
Количественные расчеты этих гидрофобных параметров [145, 146] показали, что, например, трифторметильная группа почти в два раза гидрофобнее, чем метильная группа. Это ведет к значительному снижению поверхностного натяжения чистых перфторированных жидкостей. Особые свойства фторированных соединений оказывают влияние на фторсодержащие ПАВ, приводят к критическому падению поверхностного натяжения воды. Еще одним следствием их эффективности является то, что если заметная поверхностная активность для карбоновых кислот появляется лишь у гидрофобных остатков, содержащих 8–10 атомов углерода, то в случае фтора уже перфтормасляная кислота и ее соли обладают существенной поверхностной активностью.

Используют три основных способа получения фторсодержащих ПАВ. Детально эти процессы описаны в [147]. Один из них заключается в электрохимическом фторировании соответствующих алифатических соединений с требуемой функциональной группой. Он состоит из электрофторирования раствора углеводородного сырья фтористым водородом (реакция Д. Саймонса). Наилучшим образом этот процесс объясняется образованием фторрадикалов. Могут быть использованы лишь соединения, устойчивые в безводном HF, такие как алифатические углеводороды, дезактивированные ароматические соединения, простые эфиры, тиоэфиры, сложные эфиры, галоиды кислот, третичные амины и сульфонилгалоиды. Спирты, кетоны и карбоновые кислоты в таких условиях не применяются.

Определенные перегруппировки всегда имеют место. Карбонилфториды и сульфонилфториды (уравн. 1.58), полученные таким образом, являются ценными исходными соединениями для получения соответствующих сульфоновых и карбоновых солей. Также они могут быть переведены в алканоламиды и этоксилаты (уравн. 1.59). Фторированные олефины используются в качестве исходного сырья в ряде синтезов, таких как полимеризация в водных эмульсиях, теломеризация тетрафторэтилена с перфторэтилийодидом и анионная олигомеризация тетрафторэтилена с KF/CsF, а также в реакциях перфторпропиленоксида, катализируемых фторидионом (уравн. 1.60). В проведении реакции присоединения гидроксильной группы к хлортрифторэтилену достигнуты определенные успехи [148]. Этот процесс включает в себя использование ядовитых соединений и требует специального оборудования, так что стоимость производства фторсодержащих ПАВ значительно выше, чем производство соединений с углеводородной основой. Для разработки менее дорогостоящего способа получения фторированных соединений проводится большой объем исследований, кроме того замечено, что фторированные аналоги лекарственных препаратов обладают зачастую значительно большей силой.

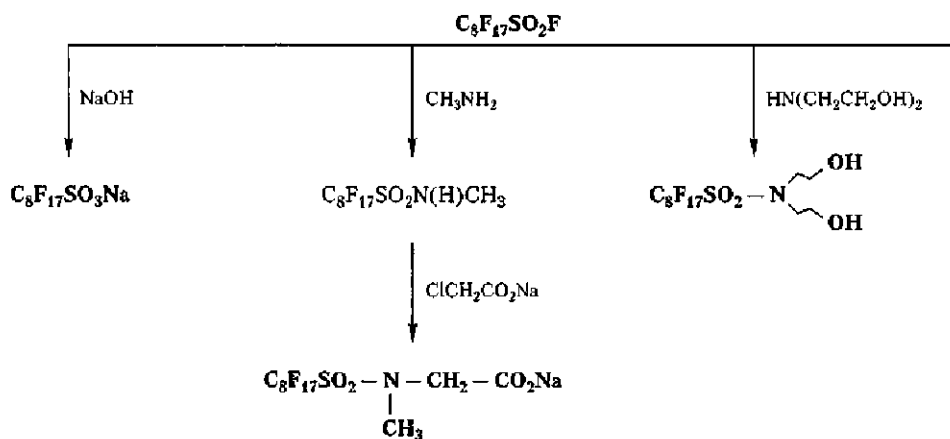
Низкая когезия фторсодержащих ПАВ приводит к снижению поверхностного натяжения в водных системах. Они быстро диффундируют на поверхность, что позволяет использовать их для высокоскоростных промышленных процессов. Для фторсодержащих ПАВ в водном 10% KOH, 25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 37% HCl и 70% HNO<sub>3</sub> наблюдается поверхностное натяжение порядка 20 мН/м, подтверждая их эффективность и ста-

бильность даже в таких жестких условиях. С помощью фторсодержащих ПАВ можно реализовать очень низкие значения поверхностного натяжения даже при их небольшом содержании. В смесях фторсодержащих ПАВ с углеводородными ПАВ возникает синергетический эффект [149].



Синтез фторсодержащего ПАВ

(158)

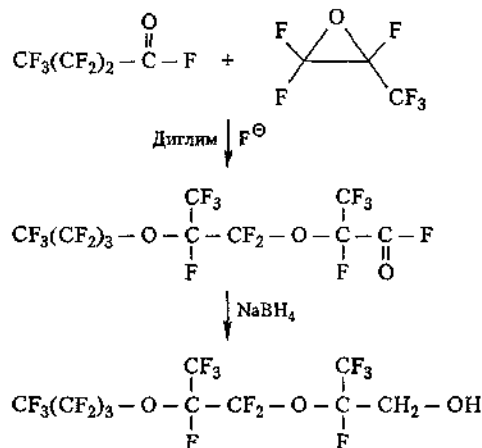


Получение ПАВ из сульфонилфторида

(159)

Особые свойства фторсодержащих ПАВ делают их весьма полезными добавками в состав красок и покрытий, восков и полировок, клеев, полимеров, материалов для заполнения трещин и пустот, а также в областях использования пен и чистящих средств. Здесь они обеспечивают эффекты смачивания, диспергирования и выравнивания. Действуют как гидрофобизационный (защитный) состав в средствах для ухода за волосами и их окраски, как пенообразователи для углеводородов в водных средах. Про-

мышленно доступные продукты в своей основе содержат  $C_8-C_{10}$  перфторированные сульфонаты, карбоксиметилированные и этоксилированные сульфонамиды, четвертичные основания сульфонамидов и перфторированные  $C_6-C_{16}$  карбоксилаты, этоксилаты, эфиры фосфорной и серной кислот [150].



Синтез перфторированных спиртов

(1.60)

Основные производители: Европа — *Hoechst* и *3M*; США — *DuPont*.

## 1.4 Заключение

Рассматривая вопросы промышленного синтеза ПАВ, мы, к сожалению были вынуждены опустить некоторые классы этих веществ. Из них следует упомянуть сложные эфиры жирных кислот и глицерина [151] и лингнина [152]; ПАВ на основе протеинов (олигопептиды) [153, 154]; активаторы отбеливания [155]; сульфонаты нефти [156]; алкиламиноалкансульфонаты или таураты [157]; пенообразователи и пеногасители [158–160]. Кроме того, проводятся исследования синтеза и свойств ПАВ двойного действия (полифункциональных [161–163], а также биоПАВ [164]). Попытки получить ПАВ с хорошей биоразлагаемостью предпринимались компанией *Union Carbide* [165]. Ведется изучение производных глицерилэтоксилатов и других основанных на ацеталях ПАВ [166, 167].

Исследованиям, разрабатывающим оптимальные составы, может помочь компьютерная программа Бланкенштейна [168], которая способна количественно предсказывать свойства растворов ПАВ и их смесей.

Мы привели основных производителей ПАВ, но сознательно опустили большинство торговых марок, так как по данному вопросу опубликовано достаточное количество информации [169, 170]. Материал по критическим концентрациям мицеллообразования собран в [171]. Ежегодно выходят справочники по промышленно доступным ПАВ и значениям их ГЛБ [172, 173]. Всем, кто интересуется вопросами синтеза ПАВ, рекомендуем обратиться к наиболее полным и подробным описаниям технологий в [155, 174].

# Глава 2 Применение ПАВ в бытовых моющих средствах

Олина Рэней

## 2.1 Введение

В Северной Америке в общем объеме спроса на ПАВ порядка 75% составляют хозяйственные товары. В бытовых средствах содержатся различные ПАВ. Их конкретный тип зависит от требуемых свойств в заданной области применения, от влияния на общий состав продукта и от наличия необходимых чистящих свойств [1].

ПАВ характеризуют в зависимости от способности адсорбироваться на поверхности раздела фаз и снижать поверхностное натяжение. Они способны смачивать поверхности, образовывать устойчивые пены, отделять частицы загрязнений, эмульгировать масляные загрязнения и предотвращать их повторную сорбцию на очищенной поверхности. Все эти свойства ПАВ достаточно подробно описаны в работе [2].

Преимущества ПАВ обычно рассматривают с точки зрения наличия необходимых свойств, а именно:

- ◆ смачивающей способности, гидрофильности;
- ◆ детергентности/удаления загрязнений;
- ◆ суспендирования частичек загрязнений и эмульгирования масляных загрязнений;
- ◆ удовлетворительных характеристик пенообразования;
- ◆ способности диспергирования загрязнений;
- ◆ предотвращения ресорбции загрязнений;
- ◆ удовлетворительной растворимости и скорости растворимости;
- ◆ адсорбции на поверхностях;
- ◆ бактерицидных свойств;
- ◆ удовлетворительных свойств воздействия на окружающую среду (например, био-разлагаемости);
- ◆ приемлемо низкой токсичности;
- ◆ устойчивости к солям жесткости воды;
- ◆ нейтральности запаха;
- ◆ возможности хранения (устойчивости к окислению);
- ◆ доступности сырьевых источников;
- ◆ приемлемой стоимости;
- ◆ слабых запаха и окраски.

Эти свойства определяют преимущества ПАВ, а понимание их основных характеристик, как и химии поверхностных явлений, дает возможность выбрать оптимальное вещество. Подробное описание основных свойств ПАВ представлено в главе 5, а также в работах [3, 4]. Смеси ПАВ и гидротропный эффект рассматриваются в главе 6.

ПАВ обычно классифицируют по заряду при диссоциации в воде при нейтральном рН. Ниже приведены четыре основных класса:

*Анионные ПАВ* имеют отрицательно заряженный ион (анион), обуславливающий поверхностную активность раствора. Они, как правило, обладают хорошими способностями к удалению частиц загрязнений, диспергирующими качествами и достаточным пенообразованием. Основная область применения таких ПАВ — бытовые чистящие и моющие средства. В качестве примеров анионных ПАВ можно привести линейные алкилбензолсульфонаты, сульфозетоксилаты спиртов, сульфаты жирных спиртов, вторичные алкансульфонаты и  $\alpha$ -олефинсульфонаты.

*Неионогенные ПАВ* при растворении в воде не диссоциируют на ионы. Имея умеренные характеристики пенообразования, они проявляют отличную способность к удалению масляных загрязнений (особенно с синтетических тканей) даже при относительно низких концентрациях. Кроме того, они обладают неплохими возможностями диспергировать загрязнения и предотвращать их повторное осаждение на поверхность. Неионогенные ПАВ используются в составах моющих средств либо сами по себе, либо в композициях с анионными. В число наиболее часто применяемых неионогенных ПАВ входят этоксилаты спиртов, этоксилаты алкилфенолов и алканоламиды жирных кислот.

*Катионные ПАВ* при растворении в воде имеют положительно заряженный ион (катион). Область их применения — смягчение тканей и придание им антистатических свойств. Наиболее часто используемыми катионными ПАВ являются четвертичные аммониевые соединения.

*Амфотерные (цивиттерионные) ПАВ* при растворении в воде способны быть носителями как положительного, так и отрицательного заряда (в зависимости от рН). Они обладают превосходными моющими свойствами, но из-за высокой стоимости применяются в основном в составах шампуней и косметических средств. Примером амфотерных ПАВ служат алкилбетайны, алкилсульфобетайны и производные имидазолина.

Более полное рассмотрение существующих классов ПАВ представлено в главе 1 и в работах [2, 5]. Здесь же мы остановимся на отличительных особенностях ПАВ, применяемых в бытовых моющих средствах. В каждом разделе приведены примеры составов, кроме того, перечисляются типы и сочетания прочих ингредиентов, необходимых для эффективного действия получаемых продуктов. Во многих случаях используются смеси ПАВ, действующие синергетически. Теоретические предпосылки использования таких смесей приведены в главе 6.

## 2.2 Бытовые средства для стирки

ПАВ — это превосходные моющие средства и поэтому являются наиболее важным компонентом стиральных порошков. Их основная функция заключается в удалении загрязнений с тканей и в суспендировании их частиц в моющем растворе. ПАВ, или смеси ПАВ, выбираемые для рассматриваемых составов, определяются типом загрязнений, а также условиями стирки (например, температура, жесткость воды и соотношение воды к количеству ткани).

В моющих средствах анионные ПАВ эффективно удаляют частицы загрязнений с тканей и суспендируют их в рабочем растворе. Неионогенные незаряженные ПАВ наиболее действенны при удалении масляных пятен. Описание механизмов удаления загрязнений различными типами ПАВ можно найти в работах [2, 6–9].

Большинство бытовых стиральных порошков разработано для стирки широкого спектра загрязнений и пятен, следовательно, в их состав обычно входят композиции неионогенных и анионных ПАВ. Это дает результат при удалении частиц загрязнений и масляных следов, но не эффективно, если это пятна, например, от чая или травы. В данном случае в композицию добавляют используют отбеливатели и ферменты [10, 11].

Бытовые стиральные средства применяют как в жидком виде, так и в виде порошков. Порошковые средства для стирки отличаются от жидких не только физической формой, но и соотношением компонентов. Жидкие составы, как правило, содержат значительно меньшее количество (если они вообще присутствуют) наполнителей и больший уровень ПАВ, чем порошковые. Таким образом, физические свойства продукта также определяют выбор типа ПАВ. Если средство жидкое, то для избежания фазового разделения при хранении необходимо, чтобы ПАВ было растворимо в данном составе в широком интервале температур. В порошках выбор ПАВ определяется методом переработки, а также множеством возможных конечных физических свойств продукта.

Тенденция к использованию компактных моющих средств и их концентратов произвела переворот в промышленности [12]. В компактных моющих средствах в значительной степени возрастает плотность и содержание ПАВ, но при этом для сведения к минимуму объема продукта снижается уровень содержания сульфата натрия. Это уменьшает объемы упаковки и хранения.

В Северной Америке растет количество энергосберегающих стиральных машин. Это результат введения Министерством энергетики США новых стандартов потребления энергии и воды [13–15]. Такие стиральные машины рассчитаны на другое соотношение ткань/моющий раствор, требуют значительных концентраций ПАВ и снижения средних температур стирки. Наиболее важные аспекты, касающиеся используемых здесь составов, рассмотрены в разделе 2.2.2.1.

Еще одно применение ПАВ находят в составах, которые используют перед химической одежды для предварительной обработки пятен и загрязнений, обеспечивая высокую концентрацию моющего средства на загрязненном участке.

Мягчители тканей — это обычно отдельные составы, применяемые на конечном этапе стирки или в процессе сушки тканей, но существуют и стиральные средства с содержанием мягчителей. В таком качестве обычно используются катионные ПАВ.

## 2.2.1 Порошковые стиральные средства

Существуют различные технологии получения стиральных порошков, в том числе распылительная сушка для детергентов низкой плотности, агломерация и сухое смешение для продуктов высокой плотности. Метод обработки обуславливает выбор ПАВ, хотя зачастую могут быть использованы как анионные, так и катионные ПАВ. Во время распылительной сушки ПАВ могут находиться в водном растворе с низким содержанием активного вещества; вода удаляется в ходе процесса. Если при обработке имеет место агломерация, требуется ПАВ с высоким содержанием активного вещества.

Более подробные сведения по этим технологиям приведены ниже, а полную информацию по процессу распылительной сушки можно найти в работах [11, 12].

Изначально при производстве бытовых стиральных порошков метод распылительной сушки был основным. В данном случае водная суспензия, содержащая ПАВ и наполнитель, подается методом распыскивания в колонну, после чего на выходе получается мягкий порошок низкой плотности с диапазоном насыпной плотности от 0,25 до 0,5 г/мл.

Агломерация включает процесс объединения сухих соединений с жидким связывающим для получения гранулированных частиц. Плотность продуктов агломерации, как правило, лежит между 0,5 и 1,0 г/мл, причем у большинства — около верхней границы данного интервала.

Сухое смешивание заключается в непосредственном смешении сухих порошковых ингредиентов. Эта технология весьма проста и требует минимальных вложений, но она ограничивает круг ПАВ, сужая его до доступных в виде порошка или хлопьев. Кроме того, при меняющихся плотностях ингредиентов может иметь место их агрегирование. Примеры, иллюстрирующие типы ПАВ и других компонентов различных порошковых составов моющих средств, приведены ниже.

### 2.2.1.1 Стиральные порошки на основе анионных ПАВ, полученные методом распылительной сушки

Анионные ПАВ, используемые для приготовления таких составов, включают линейные алкилбензолсульфонаты и сульфаты спиртов. Обычно получаемый продукт обладает низкой насыпной плотностью, хорошо летит и пенится, а также наделен хорошими свойствами удаления частиц загрязнений. В табл. 2.1 приведен пример стирального порошка, содержащего анионные ПАВ, который получен распылительной сушкой.

Таблица 2.1 Стиральный порошок на основе анионного ПАВ, полученный распылительной сушкой

	Компонент <sup>1</sup>	%масс
ПАВ	Натрий алкилбензолсульфонат <sup>(а)</sup>	12–20
Структурообразователь	Натрий карбонат <sup>(б)</sup>	15–30
	<i>Zeolite A</i> <sup>(с)</sup>	15–25
Структурообразователь и противокоррозионный агент	Натрий силикат (твердый) <sup>(д)</sup>	3–6
Ферменты		0–2
Агенты, предотвращающие повторное осаждение	Поликарбоксилатный полимер	1–4
Флуоресцентный отбеливающий агент		0,1–0,5
Ароматизатор		0–0,3
Вода		2–4
Наполнитель	Натрий сульфат	Баланс

<sup>1</sup> Пероксидные отбеливатели, активаторы отбеливателей и смягчители тканей/антистатик являются необязательными компонентами.

<sup>(а)</sup> *Witconate*<sup>®</sup> 1240 C12LAS, *Witco Chemical Co.* или эквивалентный продукт.

<sup>(б)</sup> *FMC Grade 100* кальцинированная сода, *FMC Corp.* или эквивалентный продукт.

<sup>(с)</sup> *Valfor*<sup>®</sup> 100, *PQ Corp.* или эквивалентный продукт.

<sup>(д)</sup> Натрий силикат *G* или *Britesil*<sup>®</sup> H20, *PQ Corp.* или эквивалентный продукт.

Источник: *Christ, T., Morgenthaler, W.W., Pacholec, F., Detergents and Cleaners – A Handbook for Formulators K.R Lange (Ed.) (1994) Hanser Publishers, Cincinnati.*

### 2.2.1.2 Стиральные порошки на основе неионогенных ПАВ, полученные методом распылительной сушки

Характерной чертой таких составов является их низкая плотность, низкое пенообразование и эффективное удаление масляных пятен. В связи со своей липкой природой неионогенные ПАВ не обладают сыпучестью анионных. К ним предъявляется и другое требование — низкая летучесть, так как вещества с высокой летучестью могут вызывать шлейф пыли ПАВ из распылительной колонны, ведущий к его потере. В рассматри-



ваемых составах используются высокомолекулярные неионогенные ПАВ, обладающие плохой летучестью.

**Таблица 2.2 Стиральный порошок на основе неионогенного ПАВ, полученный методом распылительной сушкой**

	Компонент <sup>1</sup>	%масс
ПАВ	Этоксилат спирта <sup>(a)</sup>	6–10
Структурообразователь	Натрий карбонат <sup>(b)</sup> <i>Zeolite A</i> <sup>(c)</sup>	15–30 15–25
Структурообразователь и противокоррозионный агент	Натрий силикат (твердый) <sup>(d)</sup>	3–6
Ферменты		0–2
Агенты, предотвращающие повторное осаждение	Поликарбоксилатный полимер	1–4
Флуоресцентный отбеливающий агент		0,1–0,5
Ароматизатор		0–0,3
Вода		2–4
Наполнитель	Натрий сульфат	Баланс

<sup>1</sup> Пероксидные отбеливатели, активаторы отбеливателей и смягчители тканей/антистатика являются необязательными компонентами.

<sup>(a)</sup> Этоксилат спирта — неионогенное ПАВ, *NEODOL*®23–12 или 45–13, *Shell Chemical Co.* или эквивалентный продукт.

<sup>(b)</sup> *FMC Grade 100* кальцинированная сода, *FMC Corp.* или эквивалентный продукт.

<sup>(c)</sup> *Valfor*® 100, *PQ Corp.* или эквивалентный продукт.

<sup>(d)</sup> Натрий силикат *G* или *Britesil*® *H20*, *PQ Corp.* или эквивалентный продукт.

Источник: *Christ, T., Morgenthaler, W.W., Pacholec, F., Detergents and Cleaners – A Handbook for Formulators K.R. Lange (Ed.) (1994) Hanser Publishers, Cincinnati.*

### 2.2.1.3 Стиральные порошки на основе анионных ПАВ, полученные агломерацией

Такой тип стиральных порошков характеризуется высокой плотностью, хорошими характеристиками пенообразования и удаления частиц загрязнений. Пример агломерационного стирального порошка с высоким содержанием анионного ПАВ приведен в табл. 2.3.

**Таблица 2.3 Стиральный порошок на основе анионного ПАВ, полученный агломерацией**

	Компонент <sup>1</sup>	%масс
ПАВ	Додецилбензолсульфокислота <sup>(a)</sup> Этоксилат спирта <sup>(b)</sup>	8–12 2–4
Структурообразователь	Натрий карбонат <sup>(c)</sup>	20–50
Структурообразователь и противокоррозионный агент	Натрий силикат (водный) <sup>(d)</sup>	6–10
Агенты, предотвращающие повторное осаждение	СМС <sup>(e)</sup>	0,5–2,0
Флуоресцентный отбеливающий агент		0,1–0,5
Ароматизатор		0,1–0,3
Вода		1–3
Наполнитель	Натрий сульфат	Баланс

<sup>1</sup> Пероксидные отбеливатели, такие как перборат натрия и/или ферменты являются необязательными компонентами.

<sup>(a)</sup> Продукт *Stapan Co.* или эквивалентный продукт.

<sup>(b)</sup> *NEODOL*®23–5 или 25–7, *Shell Chemical Co.* или эквивалентный продукт.

<sup>(c)</sup> *FMC Grade 100* кальцинированная сода, *FMC Corp.* или эквивалентный продукт.

<sup>(d)</sup> Натрий силикат *G* или *Britesil*® *H20*, *PQ Corp.* или эквивалентный продукт.

<sup>(e)</sup> Карбоксиметилцеллюлоза.

Источник: *Christ, T., Morgenthaler, W.W., Pacholec, F., Detergents and Cleaners – A Handbook for Formulators K.R. Lange (Ed.) (1994) Hanser Publishers, Cincinnati.*

### 2.2.1.4 Стиральные порошки на основе неионогенных ПАВ, полученные агломерацией

Такие составы обычно характеризуются более высокими плотностями, чем у составов, полученных в результате распылительной сушки, меньшим пенообразованием, чем порошки на основе анионных ПАВ, и хорошей способностью к удалению масляных пятен.

Таблица 2.4 Стиральный порошок на основе неионогенных ПАВ, полученный агломерацией

	Компонент <sup>1</sup>	%масс
ПАВ	Этоксилат спирта <sup>(а)</sup>	6–10
	Натрий алкилбензолсульфонат <sup>(б)</sup>	0–4
Структурообразователь	Натрий карбонат <sup>(с)</sup>	15–30
	Zeolite A <sup>(д)</sup>	15–25
Структурообразователь и противокоррозионный агент	Натрий силикат (твердый) <sup>(д)</sup>	2–6
Агенты, предотвращающие повторное осаждение	СМС <sup>(е)</sup>	0,5–2,0
Флуоресцентный отбеливающий агент		0,1–0,5
Ароматизатор		0–0,3
Вода		1–3
Наполнитель	Натрий сульфат	Баланс

<sup>1</sup> Пероксидные отбеливатели, активаторы отбеливателей и смягчители тканей/ангистатки являются необязательными компонентами.

<sup>(а)</sup> NEODOL®23–5 или 25–7, Shell Chemical Co. или эквивалентный продукт.

<sup>(б)</sup> Witconate® кислота, Witco Chemical Co. или эквивалентный продукт.

<sup>(с)</sup> Valfor® 100, PQ Corp. или эквивалентный продукт.

<sup>(д)</sup> Натрий силикат G или Britesil® H20, PQ Corp. или эквивалентный продукт.

<sup>(е)</sup> Карбоксиметилцеллюлоза.

Источник: Christ, T., Morgenthaler, W.W., Pacholec, F., *Detergents and Cleaners – A Handbook for Formulators* K.R. Lange (Ed.) (1994) Hanser Publishers, Cincinnati.

### 2.2.1.5 Стиральные порошки с отбеливателем, полученные агломерацией

Для удаления пятен от кофе, чая и фруктовых соков в состав стиральных порошков включают пероксидные отбеливатели; чаще других, это перкарбонат натрия и моногидрат пербората натрия. Иногда, наряду с пероксидными отбеливателями, для лучшего удаления пятен при низких температурах стирки используются активаторы отбеливания. Обычно в качестве пероксидного отбеливателя, добавляемого в стиральные порошки, применяли моногидрат пербората натрия, но с ростом проблем в сфере защиты окружающей среды его заменили перкарбонатом натрия. Ниже приведен пример стирального порошка, содержащего перкарбонатный натриевый отбеливатель.

Таблица 2.5 Стиральный порошок с отбеливателем, полученный агломерацией

	Компонент	%масс
ПАВ	Этоксилат спирта <sup>(а)</sup>	7,2
	Линейная алкилбензолсульфокислота <sup>(б)</sup>	3,0
Отбеливатель	Натрий перкарбонат <sup>(с)</sup>	22,0
Структурообразователь	Натрий карбонат <sup>(д)</sup>	36,0
	Натрий метасиликат <sup>(е)</sup>	1,9
Агенты, предотвращающие повторное осаждение	СМС <sup>(ф)</sup>	0,8
Флуоресцентный отбеливающий агент		0,1
Наполнитель	Натрий сульфат	29,0

### Процедура приготовления

За одну или две минуты добавить горячее ПАВ к кальцинированной соде. Далее добавить все ингредиенты, кроме перкарбоната натрия, и медленно перемешивать одну или две минуты до образования однородного продукта. К охлажденной смеси добавить натрий перкарбоната.

#### Примечание

При желании в состав может быть добавлен фермент типа протеазы и/или амилазы, производимые *Novo Industries, IBIS, Miles Laboratories*, либо ферменты из других эквивалентных источников, в количестве 0,75 % масс. Их следует добавлять после адсорбции ПАВ.

- (a) *NEODOL® 25-7, Shell Chemical Co* или эквивалентный продукт
- (b) *Bio-Soft® S-100, Stepan Co* или эквивалентный продукт
- (c) *FB®* натрия перкарбонат, *Solvay Interox* или эквивалентный продукт
- (d) *FMC Grade 100* кальцинированная сода *FMC Corp* или эквивалентный продукт
- (e) Натрий силикат *G* или *Britesil® H20, PQ Corp* или эквивалентный продукт
- (f) Карбоксиметилцеллюлоза

**Источники** *Solvay Interox Formulary, Soap Cosmetics Chemical Specialties, (July, 1997) p 69 Shell Chemical Company, NEODOL Alcohol Ethoxylates & Derivates Formulary – Starting Formulations for Cleaning Products*

### 2.2.1.6 Компакт-стиральные порошки, полученные агломерацией

С ростом использования компактных стиральных порошков появляются новые требования к свойствам компонентов, входящих в их состав, в том числе к ПАВ. Применение высоких концентраций ПАВ приводит к разработке новых способов их производства. Часто ПАВ выступает в качестве связывающего звена для прочих ингредиентов порошка, поэтому физические свойства ПАВ играют значительную роль в процессе производства и оказывают существенное влияние на свойства конечного продукта. Обзор необходимых свойств ПАВ, используемых для производства компакт-стиральных порошков, приведен в работе [12].

Так как при загрузке используются меньшие объемы детергента, компактные стиральные порошки, полученные агломерацией, характеризуются высокой насыпной плотностью и высоким содержанием ПАВ. Наполнитель натрия сульфат добавляется либо в небольших количествах, либо вообще не присутствует в составе продукта.

**Таблица 2.6** Компактный стиральный порошок, полученный агломерацией  
Высокая плотность, четверть дозы на единичную загрузку стирки

	Компонент	% масс
ПАВ	<i>NEODOL® 23-6,5</i> (a)	13,0
	<i>NEODOL® 23-3</i> (a)	7,0
Структурообразователи	Натрий карбонат (b)	27,0
	<i>Zeolite A</i> (c)	45,0
	Натрий силикат (d)	6,0
Агенты, предотвращающие повторное осаждение	СМС (e)	2,0
Флуоресцентный отбеливающий агент		По желанию

(a) Может быть использована композиция *NEODOL® 23-6,5* и *NEODOL® 23-3* вместо *NEODOL® 23-5 Shell Chemical Co* или эквивалентный продукт

(b) *FMC Grade 100* кальцинированная сода *FMC Corp* или эквивалентный продукт

(c) *Valfor® 100, PQ Corp* или эквивалентный продукт

(d) Натрий силикат *G* или *Britesil® H20, PQ Corp* или эквивалентный продукт

(e) Карбоксиметилцеллюлоза

#### Свойства:

Плотность порошка 0,6–0,8 г/см<sup>3</sup>

**Способ обработки:**

Ниже приведен способ, рекомендуемый поставщиками исходного сырья для получения оптимальных результатов в лабораторных условиях, для производства стиральных порошков высокой плотности с использованием неионогенных ПАВ:

Смешать все сухие компоненты за 1–2 минуты в смесителе *Brabender Viso-Corder*.

Нагреть *NEODOL* до получения однородной жидкой массы; по каплям добавлять нагретое неионогенное ПАВ к сухой смеси, постоянно перемешивая до адсорбции ПАВ на сухой смеси.

**Примечание:**

При желании в состав может быть добавлен фермент (0,75 %масс) типа протеазы и/или амилазы, производимых *Novo Industies, IBIS, Miles Laboratories*, либо ферменты из других эквивалентных источников, которые следует добавлять после адсорбции ПАВ.

**Источник:** *Shell Chemical Company: NEODOL® Alcohol Ethoxylates & Derivates Formulary – Starting Formulations for Cleaning Products (1994).*

## 2.2.2 Жидкие стиральные средства

Жидкие стиральные средства, как правило, представлены в виде водных растворов или дисперсий и обладают низкой плотностью около 1,0 г/см<sup>3</sup>. ПАВ, выбираемые для их производства, должны быть растворимы, диспергироваться в растворе и быть совместимыми со всеми компонентами детергента. Например, ПАВ могут приводить к дезактивации ферментов в составе, и поэтому в процессе производства следует соблюдать все необходимые требования и предосторожности.

Большинство подобных стиральных средств доступны в виде жидкостей, которые содержат ПАВ и прочие ингредиенты, включая гидротропы, используемые для получения прозрачных устойчивых продуктов. Процесс их изготовления проще, чем порошков, и проводится как периодический. Для получения продукта в больших объемах используют непрерывный процесс. Важнейшими показателями, определяющими достоинства состава, являются качество сырья, порядок его смешения и температурный контроль. Прозрачность, вязкость и устойчивость при хранении конечного продукта — важнейшие свойства продукта, которые определяются входящими в его состав ингредиентами и процессом изготовления.

Структурированные жидкие детергенты могут быть представлены в виде дисперсий, в которых компоненты находятся в виде суспензий с высоким содержанием тонко диспергированных твердых тел, таким образом образуя ламеллярную жидкокристаллическую фазу. Так же могут быть получены и неводные продукты, представленные жидкими безводными детергентами. Это позволяет включать в их состав ингредиенты типа пероксидных отбеливателей, которые нестабильны в присутствии воды. С точки зрения технологии производства они требуют специальных условий смешения. При рассмотрении самого процесса очень важным является и порядок смешения компонентов.

Жидкие стиральные средства классифицируются в зависимости от наличия наполнителя.

- ◆ Наполненные детергенты имеют высокое содержание анионных ПАВ, так как при большом содержании неионогенных ПАВ и наполнителей, таких как натрий цитрат, получаются нестабильные продукты (идет фазовое разделение). Выбор анионных ПАВ определяется их совместимостью с ферментами; например, благодаря такой способности часто используются сульфэтоксилаты спиртов. Также применяются композиции, содержащие в качестве наполнителя *Zeolite*.

- ◆ Ненаполненные детергенты обычно имеют высокое содержание неионогенных ПАВ, которые используют из-за их меньшей чувствительности к жесткой воде, чем у анионных. Для данных составов, как правило, используют этоксилаты спиртов и эфиросульфаты спиртов.

Также существуют жидкие стиральные средства, содержащие смягчители тканей. Обычно в их состав не входят анионные ПАВ, поскольку катионные ПАВ, входящие в состав смягчителей, взаимодействуя с ними, могут приводить к дезактивации обоих. Рост использования концентрированных жидких детергентов в последнее время обусловлен теми же причинами, что и возросшее применение компактных стиральных порошков. Концентрация активных компонентов увеличивается за счет ПАВ:

- ◆ использование ПАВ с высокой растворимостью;
- ◆ включение в состав большего количества гидротропа, который позволяет включать большее количество ПАВ в состав конечного продукта.

В приведенных ниже таблицах представлены примеры составов наполненных и ненаполненных жидких детергентов, а также содержащихся в них смягчителей тканей.

Таблица 2.7 Ненаполненное жидкое стиральное средство с ферментами

	Компонент	%масс
ПАВ	Этоксилат спирта <sup>(а)</sup>	30,0
	Эфиросульфат спирта (60%) <sup>(б)</sup>	20,0
Буферный агент	Триэтанолламин	1,0
Фермент <sup>(в)</sup>		1,0–2,0
Стабилизатор фермента <sup>(д)</sup>		1,0
Вспомогательный состав	Этапол SD-3А	5,0
Загуститель	Кальций хлорид	4,0
Флюоресцентный отбеливающий агент		0,3–0,5
Вода, краситель, ароматизатор		До 100%

<sup>(а)</sup> NEODOL® 23–6,5, 25–7, или 25–9, Shell Chemical Co. или эквивалентный продукт.

<sup>(б)</sup> NEODOL® 25–3S, Shell Chemical Co. или эквивалентный продукт.

<sup>(в)</sup> Протеаза и/или амилаза компаний Novo Industries, IBIS, Miles Laboratories, либо ферменты из других эквивалентных источников.

<sup>(д)</sup> Используемые в данном случае стабилизаторы запатентованы. Они могут включать коротко цепные соли карбоновых кислот, такие как соли муравьиной кислоты, ацетаты и сложные эфиры борной кислоты. Их использование может нарушать права патента. Использование в качестве анионного ПАВ NEODOL® 25–3S снижает необходимость использования стабилизаторов.

**Свойства:**

Вязкость, 22,7 °С, спз	140
Точка просветления, °С	3,8
Температурная устойчивость, 60 °С, за неделю	+
Испытания на замерзание и оттаивание (3 цикла)	+
Используемая концентрация	50–60 мл на 10 л воды

Источники: Shell Chemical Company, NEODOL® Alcohol Ethoxylates & Derivates Formulary – Starting Formulations for Cleaning Products (1994).

Табл. 2.8 – это пример ненаполненного жидкого стирального средства, содержащего смягчитель ткани. Его сравнение с предыдущим показывает, что ионные ПАВ не входят в данный продукт, так как они не совместимы с катионными, находящимися в составе смягчителей.

В табл. 2.9 приведен типичный состав наполненного жидкого стирального средства.

Ненаполненное жидкое стиральное средство с высоким содержанием анионного ПАВ представлено в табл. 2.10. В сравнении с наполненными продуктами данный продукт с дисульфированным ПАВ показывает весьма хорошие результаты, не нуждаясь при этом в наличии гидротропов [16].

Для стирки тонких тканей, которые обычно стирают вручную, используют специальные составы. Из-за непосредственного контакта с кожей ПАВ должны быть мягкими. В табл. 2.11 приведен пример такого состава.

Таблица 2.8 **Ненаполненное жидкое стиральное средство с ферментами и смягчителями ткани**

	Компонент	%масс
ПАВ	Этоксилат спирта <sup>(а)</sup>	24,0
Мягчитель тканей <sup>(б)</sup>		5,0
Буферный агент	Триэтанолламин	1,0
Фермент <sup>(с)</sup>		1,0
Стабилизатор фермента <sup>(д)</sup>		1,0
Вспомогательный состав	Этанол SD-3A	10,0
Флуоресцентный отбеливающий агент		0,3–0,5
Вода, краситель, ароматизатор		До 100%

<sup>(а)</sup> NEODOL® 25–9, Shell Chemical Co. или эквивалентный продукт.

<sup>(б)</sup> Armsoft® WA 104, Akzo Chemie America или другой сопоставимый продукт.

<sup>(с)</sup> Протеаза и/или амилаза компаний Novo Industies, IBIS, Miles Laboratories, либо ферменты из других эквивалентных источников.

<sup>(д)</sup> Используемые в данном случае стабилизаторы запатентованы. Они могут включать коротко цепные соли карбоновых кислот, такие как соли муравьиной кислоты, ацетаты и сложные эфиры борной кислоты. Использование в качестве анионного ПАВ NEODOL® 25–3S снижает необходимость использования стабилизаторов.

**Свойства:**

Вязкость, 22,7 °С, сПз	80
Точка просветления, °С	16,6
Температурная устойчивость, 60 °С, за неделю	+
Испытания на замораживание и оттаивание (3 цикла)	+
Используемая концентрация	100 мл на 10 л воды

Источники: Shell Chemical Company, NEODOL® Alcohol Ethoxylates & Derivates Formulary – Starting Formulations for Cleaning Products (1994).

Таблица 2.9 **Наполненное жидкое стиральное средство**

	Компонент	%масс
ПАВ	Этоксилат спирта <sup>(а)</sup>	6,0
	Эфиросульфат спирта (60%) <sup>(б)</sup>	30,0
	Жирные кислоты кокосового масла	2,0
Буферный агент	Моноэтанолламин	2,0
Наполнитель	Лимонная кислота (безводная)	8,0
Контроль pH	Натрий гидроксид (50%)	8,2
Вспомогательный состав	Натрий ксилосульфат (40%)	5,0
Вода, краситель, ароматизатор, флуоресцентный отбеливающий агент		До 100%

**Свойства**

Вязкость, 22,7 °С, сПз	116
Точка просветления, °С	1,1
Температурная устойчивость, 60 °С, за неделю	+
Испытания на заморозание и оттаивание (3 цикла)	+
pH	8,6
Используемая концентрация	100 мл на 10 л воды

*Примечание*

При желании в данный состав добавляют фермент (1,0 %масс) протеаза и/или амилаза, производимые *Novo Industries, IBIS, Miles Laboratories*, либо ферменты из других эквивалентных источников. Их следует добавлять после адсорбции ПАВ.

(a) *NEODOL® 25-9, Shell Chemical Co* или эквивалентный продукт

(b) *NEODOL® 25-3S, Shell Chemical Co* или эквивалентный продукт

*Источники Shell Chemical Company, NEODOL® Alcohol Ethoxylates & Derivates Formulary – Starting Formulations for Cleaning Products (1994)*

**Таблица 2 10 Ненаполненное жидкое стиральное средство с высоким содержанием анионных ПАВ**

	Компонент	%масс
ПАВ	Этоксилат спирта <sup>(a)</sup>	4 0
	Эфиросульфат спирта (60%) <sup>(b)</sup>	10,0
	Дисульфированный DPO <sup>(c)</sup>	5,0
	Алкополамид	4,5
Вода, краситель, ароматизатор, флуоресцентный отбеливающий агент		До 100%

(a) *NEODOL® 25-9, Shell Chemical Co* или эквивалентный продукт

(b) *NEODOL® 25-3S, Shell Chemical Co* или эквивалентный продукт

(c) Алкилированный дисульфонат дифенилоксида, *Dow Chemical Co* или эквивалентный продукт

*Источник The Dow Chemical Company Detergent Formulat, November 1996*

**Таблица 2 11 Состав для стирки тонких тканей**

	Компонент	%масс
ПАВ	Линейный алкилбензолсульфонат <sup>(a)</sup>	20 0
	Кокосуперамид <sup>(b)</sup>	4 0
	Этоксированный кокополиглицерид <sup>(c)</sup>	2,0
Вода, краситель, ароматизатор, флуоресцентный отбеливающий агент		74,0

(a) *Witconate 1260, Witco Chemical Co*

(b) *Varamide MA 1, Witco Chemical Co*

(c) *Varomic LI 63, Witco Chemical Co*

**Процедура приготовления**

В смесительный резервуар подают все взвешенные компоненты, кроме *Varomic LI 63™*. Начинают перемешивание. Расплавляют *Varomic LI 63* до однородного состояния и добавляют в смесительный резервуар. Продолжают перемешивание до получения прозрачной однородной массы. При желании могут быть добавлены ароматизаторы, красители, консерванты и загустители.

**Свойства:**

Форма существования	Прозрачная жидкость
pH	9-11
Удельный вес	1,048
Общее содержание сухого остатка, %	17-19

*Источник Witco formulary FLD-4104 MW*

### 2.2.2.1 Моющие средства для энергосберегающих стиральных машин

Министерство энергетики США ввело новые стандарты на потребление электроэнергии и воды, что привело к разработке новых типов стиральных машин. В числе новинок: изменение соотношения ткань/моющий раствор, увеличение концентраций ПАВ в моющем растворе и снижение средней температуры стирки. Для успешного действия в таких условиях ПАВ должны отвечать ряду строгих требований. Наиболее важные факторы, которые нужно учитывать при выборе ПАВ для подобных порошковых составов, следующие [12].

◆ *Способность пенообразования*

Детергенты, используемые для стирки в стиральных машинах, должны быть низко пенящимися. Эту проблему можно решить с помощью ПАВ с низким пенообразованием, например, этоксилатов с узким спектром распределения, которые, как известно, формируют менее устойчивую пену, чем эквивалентные обычные этоксилаты или другие типичные представители анионных ПАВ. Также можно использовать системы пеногасителей, таких как мыла или минеральные и силиконовые масла.

◆ *Способность ПАВ к отмывке*

Использование меньших количеств воды при более низких температурах требует от порошков быстрого растворения. Для получения детергентов с хорошими характеристиками растворения могут быть использованы смеси неионогенных ПАВ с ионогенными. Более того, так как объем промывных вод снижается, необходимо использовать ПАВ с низким средством к тканям.

◆ *Детергентность и биоразлагаемость*

Снижение затрат термо- и механической энергий несомненно сказывается на эффективности ПАВ, а значит свойство детергентности становится одним из определяющих. Меньшее количество воды во время стирки и полоскания вызывает проблему повторного оседания частиц загрязнения, поэтому предпочтительны ПАВ с хорошими соответствующими характеристиками, которые предотвращают этот процесс.

Биоразлагаемость любого нового типа ПАВ, используемого в составе стиральных средств, обязательно должна быть оценена и в рамках проблем охраны окружающей среды.

### 2.2.3 Средства для выведения пятен

Такие составы используются для предварительной обработки пятен, обеспечивающей повышенный уровень содержания ПАВ на поверхности ткани в тех случаях, когда необходима дополнительная чистка. Как правило, такие составы изготавливают в виде твердых липких продуктов (стик), водных спреев, либо аэрозолей на основе растворителей. Обычно в этой области применяют неионогенные этоксилаты из-за их способности к удалению масляных пятен.

В табл. 2.12 и 2.13 приведены примеры составов пятновыводителей.

Таблица 2.12 Пятновыводитель на основе воды

	Компонент	%масс
ПАВ	Этоксилат спирта <sup>(a)</sup>	8,0
	Этоксилированный амин <sup>(b)</sup>	6,5
Вода, краситель, ароматизатор, консерванты		До 100%



(<sup>a</sup>) *Witconol 25-7, Witco Chemical Corp.* или эквивалентный продукт.

(<sup>b</sup>) *Varonic T-215, Sherex Chemical Co.* или эквивалентный продукт.

Источник: *Witco Corporation Formulary, NAPPI (May 1997), p. 24.*

Таблица 2.13 **Аэрозольный тип пятновыводителя на основе растворителя**

	Компонент	% масс
ПАВ	Этоксилат спирта( <sup>a</sup> )	30,0
Растворитель( <sup>b</sup> )		64,0
Этанол		4,0
Вода( <sup>c</sup> )		2,0

(<sup>a</sup>) Смесь 50/50 *NEODOL® 25-7* и *NEODOL® 25-3, Shell Chemical Co.* или эквивалентный продукт.

(<sup>b</sup>) Изонарафиновый растворитель, *SHELL SOL 71* или *72, T<sub>кип</sub> 180–205 °C, Shell Chemical Co.* или эквивалентный продукт.

(<sup>c</sup>) Для предотвращения коррозии может понадобиться введение ингибитора.

Источник: *Shell Chemical Formulary, NEODOL® Alcohol Ethoxylates & Derivates Formulary (1994).*

## 2.2.4 Мягчители тканей

Мягчители тканей — это не моющие средства, но они используются в процессе стирки для придания белью особой мягкости. Кроме этого, катионные ПАВ, входящие в состав таких продуктов, могут способствовать снятию статического электричества. Как правило, мягчители тканей представляют собой жидкости, добавляемые в стиральные машины на последней стадии стирки (при полоскании), или применяемые уже в сушилках.

Основными компонентами мягчителей являются катионные ПАВ типа четвертичных аммониевых соединений. ПАВ, применяемое в сушильных машинах — это, в основном, диалкил(C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>) диметиламмоний сульфат-четвертичное аммониевое соединение. В составе жидких мягчителей тканей эти соединения комбинируются с более растворимыми солями, такими как ненасыщенные диалкилдиметил-четвертичными соединениями, амидоимидазолиновыми четвертичными соединениями и диаминоалкоксиллированными четвертичными соединениями [2].

Катионные ПАВ, используемые в мягчителях тканей, должны:

- ◆ обеспечивать необходимую мягкость белья;
- ◆ обладать приемлемой стоимостью;
- ◆ в жидких составах образовывать жидкую дисперсию невысокой вязкости с содержанием активного компонента минимум 20% и обладающую устойчивостью при хранении;
- ◆ обладать химической стойкостью при хранении как сами по себе, так и в составе продукта;
- ◆ обладать приемлемой мягкостью по отношению к коже;
- ◆ быть биоразлагаемыми.

В последнее время остро встает вопрос о влиянии используемых продуктов на окружающую среду. С 1992 г. на рынке США резко возрос спрос на ультраконцентрированные мягчители ткани, содержащие более 20% активных компонентов. Сокращение количества упаковочных материалов и использование для мягчителей тканей возвратной тары — один из путей решения проблемы утилизации твердых отходов. Другим важным вопросом является биоразлагаемость ингредиентов мягчителей тканей; как

результат, растет количество исследований в данной области. Более подробную информацию о разработке новых компонентов и о путях развития мирового рынка мягчителей вы найдете в работе [17]. В табл. 2.14 приведен пример состава жидкого мягчителя тканей.

Таблица 2.14 Мягчитель ткани

		Компонент	%масс
ПАВ	Раствор соли четвертичного аммониевого соединения, типа ACCOSOFT® 550 HC <sup>(a)</sup>		11,1
Вода, D.I.			88,9

<sup>(a)</sup> Stepan Co. product.

Свойства:

Форма существования при 25 °С	Непрозрачная жидкость
pH	4,0–6,0
Вязкость, 25 °С, сПз	40
Вязкость по простетвию 4 педель, 50 °С, сПз	110
Вязкость после цикла заморозка – разморозка, сПз	450
Сухой остаток, %	10,0
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	800 (0,8 г/см <sup>3</sup> )
Используемая концентрация	50 мл на 10 л воды на стадии ополаскивания при нормальной загрузке стирки

Примечание:

Приведенные выше значения вязкости были получены в лабораторных условиях. Итоговая вязкость мягчителя тканей зависит от температуры, скорости перемешивания и pH. Для снижения вязкости в состав может быть добавлен кальций хлорид.

Источник: Stepan Company Formulation No. 398.

## 2.3 Чистка твердых поверхностей в жилых помещениях, в ванной и на кухне

Бытовые очистители твердых поверхностей — это составы, используемые для очистки широкого круга твердых покрытий в доме, в том числе универсальные чистящие средства, средства для ванной, туалетов и стеклянных изделий. Они разрабатываются в зависимости от сферы применения: для удаления остатков еды, жирных и масляных пятен, частиц земли и глины, солей, образующихся от контакта с солями жесткости воды (накипи и минеральных отложений). Области использования этих продуктов включают:

- ◆ жилые комнаты — для удаления пыли и грязи;
- ◆ полы в кухне и кухонные приборы, где в качестве загрязнений, как правило, выступают остатки еды, жиры и грязь;
- ◆ в ванной комнате — очистка ванной, раковины и плитки от мыльной пены, минеральных отложений и грязи.

Чаще всего такие продукты имеют вид легких спреев, пен, жидких концентратов, разбавляемых непосредственно перед использованием, и порошков. Хотя ПАВ и являются основными компонентами в их составе, растворители, гидротропы, щелоч-

ные буферные растворы, агенты, защищающие от коррозии, и комплексоны также играют в них важную роль. Функции всех ингредиентов рассмотрены в работе [18].

Ниже приведены требования, предъявляемые к ПАВ в составах данного класса:

- ◆ эффективное удаление загрязнителей;
- ◆ совместимость с очищаемой поверхностью;
- ◆ устойчивость в составе продукта;
- ◆ приемлемая стоимость.

В основном в состав подобных продуктов входят анионные и неионогенные ПАВ. Анионные ПАВ обладают хорошей способностью удалять масляные пятна и частицы загрязнений при относительно низкой стоимости. Кроме того, они обеспечивают большую стабильность получаемого средства и смываются с очищаемых поверхностей легче неионогенных. Недостатком анионных ПАВ является их взаимодействие с солями жесткости воды; кальций и магний снижают растворимость анионного ПАВ, делая их способность удалять загрязнения менее эффективной. Часто используемые анионные ПАВ включают линейную алкилбензолсульфокислоту (ЛАБСК), нейтрализованную гидроксидом натрия, гидроксидом аммония или алканоламином, либо композиции этих соединений с алкилсульфатом (АС) и эфиросульфатом [19]. Алкилэфиросульфаты более эффективны в жесткой воде, нежели ЛАБСК, и более мягкие по отношению к коже.

Неионогенные ПАВ применяются в основном для удаления масляных пятен и для снижения пенообразования, вызываемого анионными ПАВ. Они не ионизируются при растворении и не чувствительны к действию солей жесткости воды, но обладают меньшей растворимостью в растворах электролитов, чем анионные ПАВ (например, ЛАБСК), а значит для придания стабильности получаемому раствору может возникнуть необходимость в использовании гидротропов (например, ксилосульфоната натрия или органических эфиров фосфорной кислоты). Гидротропы — это соединения, применяемые для растворения ПАВ и для растворения нерастворимых в воде веществ. Типичные представители неионогенных ПАВ, используемых для получения таких составов, — этоксилаты линейных спиртов и этоксилаты алкилфенолов.

### 2.3.1 Жидкие чистящие средства

Универсальные чистящие средства изготавливаются главным образом для уборки кухонных поверхностей и ванной комнаты. Обычно такие средства используются в «чистом» виде, либо разбавляются водой. В табл. 2.15 приведен состав типичного представителя данного класса.

Очистители стекла, как правило, обладают меньшей активностью, чем чистящие средства для твердых поверхностей. Они до минимума снижают риск появления царапин. Такие составы обычно содержат низкие концентрации анионных ПАВ. В число прочих компонентов входит растворитель, например, изопропиловый спирт, и аммиак, как источник основности (щелочной среды) для удаления жиров.

Чистящие средства, применяемые для духовых шкафов, должны содержать весьма активные компоненты, так как предназначены для удаления засохших остатков еды и жира. Как правило, в состав таких средств входят анионные ПАВ, а иногда неионогенные ПАВ и растворитель. Щелочной источник, например, натрий гидроксид, является ключевым компонентом состава, разрушающим остатки еды и способствующим их удалению.

Таблица 2.15 Универсальное чистящее средство – спрей

	Компонент	%масс
ПАВ	Натрий алкилбензолсульфонат <sup>(a)</sup> (100%)	3,8
	Эфирсульфат спирта <sup>(b)</sup> (100%)	1,2
Буферный агент	Мопозтаноламин	2,5
Растворитель	Н-бутиловый эфир этиленгликоля	6,0
Комплексообразователь	Этилендиаминтетрауксусная кислота	1,0
Вода		85,5

<sup>(a)</sup> *Witconate*<sup>®</sup> 1260, *Witco Chemical Co.*, или эквивалентный продукт.

<sup>(b)</sup> *NEODOL*<sup>®</sup> 25-3S, *Shell Chemical Co.*, или эквивалентный продукт.

**Применение:**

Нанести, вытереть или смыть.

Использовать в чистом виде либо разбавлять водой: 1 часть чистящего средства к 3 частям воды.

*Источник:* *Mikwidzky, B.M., Household chemical specialties, NAPPI (1989), 26.*

Таблица 2.16 Чистящее средство для стеклянных изделий

	Компонент	%масс
ПАВ	Натрий алкилсульфат (30%)	2,0
Растворитель	Н-бутиловый эфир этиленгликоля	3,0
	Изопропиловый спирт	7,0
Щелочь	Аммоний гидроксид (28%)	0,2
Вода		87,8

**Применение:** распыление.

Использовать в «чистом» виде.

*Источник:* *Stapan Product Formulation.*

Таблица 2.17 Бытовое чистящее средство для духовых шкафов (аэрозоль-спрей)

	Компонент	%масс
ПАВ	Натрий додецилдифенилоксидисульфат (45%)	15,0
	Нонилфенолатоксилат, 9 моль ОЭ	1,0
Щелочь	Натрий гидроксид	12,0
Растворитель	Эфир трипропиленгликоля и метанола	20,0
Газ-вытеснитель	Изобутан	4,5
Загуститель	Магний алюмоиный силикат <sup>1</sup>	1,5
Вода		46,0

<sup>1</sup> Комплексный коллоидный загуститель.

*Источник:* *Dow Chemical USA, the Glycol Ethers Handbook.*

## 2.2.3 Порошковые чистящие средства

Порошковые чистящие средства используются для чистки полов в кухне и ванной. Обычно в их состав входят как анионные, так и неионогенные ПАВ.

Составление наполненных порошковых композиций проще из-за стабильности продуктов и совместимости ингредиентов. В порошки можно включать большие количества солей наполнителей, в то время как в жидкостях это приводит к получению не-

устойчивых составов с фазовым разделением либо кристаллизацией [18]. Типичный состав порошкового чистящего средства приведен в табл. 2.18.

Таблица 2.18 Порошковое чистящее средство для твердых поверхностей

	Компонент	% масс
ПАВ	Натрий алкиларилсульфонат (порошковый)	20,0
Комплексообразователь и буфер	Натрий триполифосфат	30,0
Защита от коррозии	Натрий полисиликат водный <sup>1</sup>	15,0
Агенты, предотвращающие повторное осаждение	Карбоксиметилцеллюлоза (100%)	0,5
Наполнитель	Натрий сульфат	До 100%

Норма использования: 1–3 г.

<sup>1</sup> 2,0 весовых соотношения порошка, содержание твердого вещества 82,5%.

Источник: PQ Corporation Formulary.

### 2.3.3 Дезинфицирующие чистящие средства

Дезинфицирующие чистящие средства применяются для уничтожения широкого спектра бытовых микроорганизмов. В них используют катионные ПАВ, а именно соли четвертичных аммониевых соединений, которые, адсорбируясь на отрицательно заряженной поверхности, выступают в качестве активного компонента дезинфицирующего средства и препятствуют деятельности микробов. В некоторых случаях в состав таких продуктов включают гипохлоритные отбеливатели и ПАВ, устойчивые к их действию.

Ниже перечислены основные компоненты для создания исходных составов для дезинфицирующих чистящих средств. [20]

Состав дезинфицирующего чистящего средства для ванной комнаты без гипохлоритного отбеливателя, как правило, содержит:

- ♦ 3–5% анионного/неионогенного ПАВ на весь состав;
- ♦ 3–6% органической кислоты для удаления пятен извести/накипи;
- ♦ до 10% растворителя, такого как гликолевые эфиры/спирты, и 2–6% соли наполнителя для удаления мыльной пены и обеспечения нужного уровня содержания щелочи;
- ♦ до 2% четвертичных соединений для чистки и дезинфекции.

Если дезинфицирующее чистящее средство содержит отбеливатель, требуются ПАВ, устойчивые в присутствии гипохлоритного отбеливателя:

- ♦ в среднем около 2% Cl в виде гипохлоритного отбеливателя для чистки и дезинфекции;
- ♦ 0,5–4% анионного/аминоксидного ПАВ для чистки;
- ♦ ароматизатор и краситель, устойчивые к действию отбеливателя.

## 2.4 Средства для мытья посуды

Такие средства применяются для удаления остатков еды с поверхности различного типа посуды. Их можно разделить на средства для ручной мойки и средства, используемые в посудомоечных машинах. Хотя оба вида разработаны для удаления остат-

ков пищи, они существенно отличаются по требованиям, предъявляемым к ПАВ, которые входят в их состав. Следующие два раздела посвящены как раз таким требованиям, и, кроме того, содержат подробную информацию о стандартных составах подобных средств.

## 2.4.1 Средства для ручного мытья посуды

ПАВ, используемые в данном случае, должны удовлетворять ряду требований, а именно:

- ◆ хорошей способности удалять жиры;
- ◆ способности эмульгировать масла;
- ◆ высокому пенообразованию;
- ◆ мягкостью по отношению к коже.

Для потребителей особый интерес представляет устойчивость пены в присутствии пищевых загрязнителей и мягкость средства по отношению к коже. Наименее важным является чистящая способность ПАВ, поскольку в данном случае в процессе мытья прикладывается значительная физическая энергия. Учитывая эти особенности, наиболее подходящими для ручного мытья посуды являются анионные ПАВ. Обычно в этом качестве используются линейные алкилбензолсульфонаты, алкилсульфаты и сульфэтоксилаты спиртов. Сульфэтоксилаты спиртов менее чувствительны к действию солей жесткости воды и обладают более мягкими свойствами по отношению к коже, но при этом дороже алкиларилсульфатов. Заметим, что даже в случае сульфэтоксилатов в составы в небольших количествах включают усилители пен, такие как амиды и аминоксиды. Данные классы неионогенных ПАВ используют в качестве вспомогательных ингредиентов для пенообразования, для стабилизации пены в процессе мытья и для придания средствам мягкости по отношению к коже. В процессе получения устойчивых однофазных составов применяют гидротропы, такие как этанол или ксилосульфонат, предотвращающие разделение фаз и дающие возможность использовать ПАВ в необходимых количествах.

Итак, средства для мытья посуды должны содержать композицию ПАВ, обеспечивающих эффективное удаление жиров, хорошее пенообразование и мягкость по отношению к коже. В таблицах 2.19 и 2.20 приведены примеры составов, содержащих смеси таких ПАВ и остальных ингредиентов.

Таблица 2.19 Средство для ручного мытья посуды с амидным стабилизатором пены

	Компонент	%масс
ПАВ	Сульфэтоксилат спирта <sup>(а)</sup>	18,3
	Липейный алкилбензолсульфонат (60%) <sup>(б)</sup>	30,0
Стабилизатор пены	Диэтиламид жирной кислоты <sup>(в)</sup>	4,0
Гидротроп	Натрий ксилосульфонат (40%)	8,5
Загуститель	Натрий хлорид	3,0
Вода, краситель, ароматизатор, консерванты		До 100%

<sup>(а)</sup> NEODOL® 25-3S, Shell Chemical Co. или эквивалентный продукт.

<sup>(б)</sup> ЛАБСК такие как Witconate® 1260, Witco Corp., Bio-Soft® D-62, Stepan Co. или эквивалентный продукт.

<sup>(в)</sup> Nino® 49CE, Stepan Co. или эквивалентный продукт.

Источник: Shell Chemical Formulary, NEODOL® Alcohol Ethoxylates & Derivates Formulary (1994).

Таблица 2.20 Средство для ручного мытья посуды с аминоксидным стабилизатором пены

	Компонент	%масс
ПАВ	Линейный алкилбензолсульфат, типа <i>Witconate 30DS</i> <sup>(а)</sup>	13,7
	Сульфозтоксилат спирта типа <i>Witcolate SE-5</i> <sup>(б)</sup>	18,1
Стабилизатор пены	Аминоксид, типа <i>Varox 1770</i> <sup>(в)</sup>	4,0
Гидротрон	Этанол	По необходимости
Вода, краситель, ароматизатор, консерванты		До 100%

<sup>(а)</sup> Продукт *Witco Corp.* или эквивалентный продукт.

<sup>(б)</sup> Продукт *Witco Corp.* или эквивалентный продукт.

<sup>(в)</sup> Продукт *Witco Corp.* или эквивалентный продукт.

#### Свойства:

Вязкость, спз 620  
рН 9

Источник: *Witco Corporation Formulary.*

## 2.4.2 Средства для мытья посуды в посудомоечных машинах

Для предотвращения избыточного образования пены в состав средств, предназначенных для использования в посудомоечных машинах, ПАВ добавляют в значительно меньших количествах по сравнению с обычными составами. В данном случае ПАВ используются для смачивания поверхностей и для ускорения процесса удаления грязи, а также в качестве промывного средства. Кроме того, для подавления пены, образующейся в процессе мытья, в состав таких средств могут добавляться пеногасители (например, сложные эфиры фосфорной кислоты) [21].

В число прочих компонентов рассматриваемых средств входят хлорные отбеливатели — дихлоризоцианурат или хлорированный тринатрийфосфат применяются в порошках, а для жидких составов используют натрий гипохлорит. Хлор эффективен при разрушении пищевых протеинов и превращении их в растворимые составляющие, смываемые в процессе мытья. Он используется и для дезинфекции поверхности посуды и отбеливания имеющихся пятен, но, учитывая неблагоприятные экологические аспекты его использования, сейчас все чаще хлорированные отбеливатели заменяют на пероксидные. Кроме того, для лучшего суспендирования остатков пищи и тщательной промывки поверхности, в состав моющих средств включают высокомолекулярные поликарбосилаты, такие как полиакриловая кислота или сополимеры акриловой и малеиновой кислот.

Основные требования к ПАВ, используемым в средствах для посудомоечных машин:

- ◆ хорошая смачивающая способность;
- ◆ чрезвычайно низкое пенообразование;
- ◆ совместимость с хлором, в особенности в жидких составах.

В качестве неионогенных ПАВ, как правило, используются оксипропилированные спирты. Они довольно плохо пенятся и биоразлагаются. Часто чтобы свести к минимуму пенообразование, их берут с точками помутнения ниже температур промывных вод. Сейчас ведется разработка низкопенящихся биоразлагаемых ПАВ для применения в составе рассмотренных средств.

Таблица 2.21 Средство для мытья посуды в посудомоечных машинах, полученное агломерацией

	Компонент	%масс
ПАВ	Низкопеняющийся неионогенный ПАВ	3,0
Хлорный отбеливатель	Натрий дихлоризоцианурат, 2H <sub>2</sub> O	1,8
Комплексон для жесткой воды	Натрий триполифосфат	34,8
Мягчитель воды и щелочной агент	Натрий карбонат	19,0
Защита от коррозии	Натрий силикат (жидкий) <sup>1</sup>	12,0
Наполнитель	Натрий сульфат	21,5
Влага		7,9

<sup>1</sup> Масс-соотношение 2,4.

Содержание твердой фазы — 47%.

Используется в качестве связующего при агломерации и для защиты от коррозии фарфора и стекла.

Источник: Colgate-Palmolive, U.S. Patent application 444 250 (Jan. 12, 1989).

Таблица 2.22 Порошковое средство для мытья посуды в жесткой воде для посудомоечных машин, полученное сухим смешиванием

	Компонент	%масс
ПАВ	Низкопеняющийся неионогенный ПАВ	3,0
Хлорный отбеливатель	Натрий дихлоризоцианурат, 2H <sub>2</sub> O	2,0
Наполнители	Натрий триполифосфат	30,0
	Натрий триполифосфат, 6H <sub>2</sub> O	15,0
	Натрий карбонат	10,0
Средство от появления пятен	Натрий полиакрилат, ММ 4500	2,0
Защита от коррозии	Натрий силикат (водный) <sup>1</sup>	25,0
Комплексообразователь	Натрий сульфат	13,0

<sup>1</sup> Масс-соотношение с водой 17,5%

Источник: Detergents and Cleaners. Ed. K. Robert Lange. Hanser (1994) p. 180.

Таблица 2.23 Средство для мытья посуды в посудомоечных машинах в виде жидкой суспензии

	Компонент <sup>1</sup>	%масс
ПАВ	Натрий п-децилдибензидисульфат (45%)	2,0
Хлорный отбеливатель	Натрий гипохлорит (13% свободного хлора)	15,0
Наполнители	Натрий триполифосфат	30,0
Щелочь	Натрий гидроксид (50%)	20,0
Загуститель	Натрий бентонит	1-3
Защита от коррозии	Натрий силикат (жидкий) <sup>1</sup>	20,0
Вода		До 100%

<sup>1</sup> Масс-соотношение 2,4.

Содержание твердой фазы — 47,5%.

Примечание:

Если продукт неустойчив из-за кристаллообразования, вместо натриевых солей рекомендуется использовать соли калия, например, заменить натрий силикат калий силикатом.

Источник: BASF conference on Autodish Technology (Sept. 22, 1987).



Таблица 2.24 Средство для мытья посуды в посудомоечных машинах в виде жидкого геля

	Компонент <sup>1</sup>	%масс
ПАВ	Натрий <i>n</i> -децилдифенилоксиддисульфат (45%)	1,0
Хлорный отбеливатель	Натрий гипохлорит (13% свободного хлора)	7,5
Наполнители	Натрий триполифосфат, 6H <sub>2</sub> O	13,0
	Тетракалийевый пирофосфат	15,0
Щелочь	Натрий гидроксид (50%)	2,4
Пеногаситель	Сложные эфиры фосфорной кислоты	3,2
Загуститель	Полимер полиакриловой кислоты	0,9
Защита от коррозии	Натрий силикат (жидкий) <sup>1</sup>	21,0
Вода		36,0

<sup>1</sup> Масс-соотношение 2,4.

Содержание твердой фазы – 47,5%.

Источник: *Colgate-Palmolive, U.S. Patent application 353712 (May 18, 1989).*

### 2.4.3 Ополаскиватели

Ополаскиватели используются в процессе мытья для улучшения защитного действия воды на посуду и для снижения вероятности образования пятен на поверхности. В табл. 2.22 приведен стандартный состав ополаскивателя.

Таблица 2.25 Ополаскиватель

	Компонент	%масс
ПАВ	Алкоксилированный линейный спирт <sup>(a)</sup>	38
Гидротроп	Натрий нафталинсульфонат	2
Вода, краситель		До 100%

<sup>(a)</sup> *Poly-Tergent*<sup>®</sup>, SLF-18, *Olin Corporation* или эквивалентный продукт.

Источник: *Olin Corporation Formulary (1989).*

## 2.5 Чистящие средства для ковровых покрытий

ПАВ используются в различных типах чистящих средств для ковровых покрытий [5].

Пенные чистящие средства, как правило, представляют собой водные растворы ПАВ, которые применяются с использованием губок и щеток или в виде заранее приготовленных распылителей. Процесс очистки осуществляется втиранием пены в ковровое покрытие. Остатки чистящего средства удаляют.

ПАВ в таких составах должны обладать хорошим пенообразованием, как натрий додецилсульфат или линейные  $\alpha$ -олефинсульфонаты. В жидкие чистящие средства включают и стабилизаторы пен, например, амиды жирных кислот и этанола или длинноцепные жирные спирты. Для лучшего пленкообразования чистящего средства на покрытии в его состав вводят стирол-малеиновые полимеры. В аэрозоли, кроме того, включаются газ-вытеснители (пропан или бутан). Сульфаты спиртов, лаурилсаркозинаты и сульфосукцинаты, используемые в подобных средствах не вызывают разъедания покрытий, а для снижения вероятности возгорания ковровых покрытий в чистящие средства в небольшом количестве добавляют лауриловый спирт.

Распылительно-экстракционные чистящие средства представляют собой концентраты водных растворов либо порошки, содержащие слабо пенящиеся ПАВ. Под давлением они наносятся на ковровые волокна и сразу же удаляются. ПАВ, применяемые в данном случае, должны слабо пениться, сохраняя при этом хорошую чистящую способность. Как правило, это смеси линейных алкилбензолсульфонатов и этоксилированных спиртов. Иногда в составы таких чистящих средств включаются силиконовые пеногасители.

Чистящее средство в виде порошка рассыпают по поверхности ковра и через определенный промежуток времени удаляют остатки средства с впитанной в него грязью. Здесь применяются те же ПАВ, что и в жидких составах. Обычно, состав порошкового чистящего средства для ковровых покрытий содержит 0,5–4% ПАВ, 7–14% растворителя, 15–60% вещества-носителя, которое и насыщается ПАВ, растворителем, ароматизаторами и водой [5]. В таблицах 2.26–2.28 предложены типовые составы пенных и распылительно-экстракционных типов чистящих средств.

Таблица 2.26 Жидкое пенное чистящее средство для ковровых покрытий

	Компонент	%масс
ПАВ	Этоксилат спирта <sup>(а)</sup>	13,0
	Эфирэтоксилат спирта <sup>(б)</sup> (60%)	9,0
Наполнитель	Калий пиррофосфат <sup>(с)</sup>	7,0
Гидротроп	Сложные эфиры фосфорной кислоты <sup>(д)</sup>	6,0
Вода, краситель, ароматизатор		До 100%
<b>Свойства:</b>		
Вязкость, 22,7 °С, сПз	13	
Температура фаз коалесценции, °С	65,5	
pH	9,6	

<sup>(а)</sup> NEODOL® 25–12, Shell Chemical Co. или эквивалентный продукт.

<sup>(б)</sup> NEODOL® 25–3S, Shell Chemical Co. или эквивалентный продукт.

<sup>(с)</sup> Можно вместо пиррофосфатов использовать 1%масс натрий метасиликата в тех случаях, когда требуется получить более щелочной продукт.

<sup>(д)</sup> Triton® H-66, Union Carbide Corp. или эквивалентный продукт.

Источник: Shell Chemical Formulary, NEODOL® Alcohol Ethoxylates & Derivates Formulary (1994).

Таблица 2.27 Жидкое распылительно-экстракционное чистящее средство для ковровых покрытий

	Компонент	%масс
ПАВ	Алкилдифенилоксидисульфонат, такой как DOWFAX® Detergent solution (4,6% активного компонента) <sup>(а)</sup>	13,2
	Калий пиррофосфат	7,5
Наполнители	Натрий метасиликат безводный	7,5
Вода, краситель, ароматизатор		До 100%

<sup>(а)</sup> DOWFAX Detergent solution, The Dow Chemical Company или эквивалентный продукт.

\* Торговая марка Dow Chemical Company.

Источник: Dow Chemical Company Formulary (1996).

Таблица 2.28 Порошковое распылительно-экстракционное чистящее средство для ковровых покрытий

	Компонент	%масс
ПАВ	Алкоксилированный линейный спирт <sup>(а)</sup>	8,0
Наполнители	Натрий триполифосфат гексагидрат	30,0
	Тринатрийфосфат, кристал.	20,0
	Натрий метасиликат пентагидрат	15,0
Агент, предотвращающий повторное осаждение	Натрий карбоксиметилцеллюлоза	0,3
Наполнитель	Натрий сульфат	До 100%

<sup>(а)</sup> Poly-Tergent® SL-62 и Poly-Tergent® SLF-18 в соотношении 3:1, Olin Corporation или эквивалентный продукт.

Источник: Olin Corporation Formulary (1989).

## 2.6 Средства личной гигиены

Амфотерные ПАВ широко применяются в средствах личной гигиены, таких как шампуни, салфетки для обтирания детей и моющие средства для тела. Это высокопенящиеся ПАВ, мягкие по отношению к коже и обладающие низкой стоимостью. Композиция первичных ПАВ, таких как лаурилэфиросульфат, с амфотерными ПАВ (например, кокоамидопропилбетаин) снижает раздражение кожи и слизистой оболочки. Кроме того, такие вторичные ПАВ позволяют получать более вязкие составы, обеспечивают большее пенообразование, обладают лучшими моющими характеристиками и способствуют улучшению специальных свойств шампуней-кондиционеров.

В последних разработках в этой области большое внимание уделяется вопросам снижения раздражающего действия на кожу и глаза, токсичности продуктов и их био-разлагаемости. Разработка более мягких составов была затруднена из-за невозможности проводить испытания на животных, но новые исследования показали, что данные, полученные при работе *in vitro* хорошо согласуются с данными, полученными *in vivo* [22]. На основе тестов по токсичности превосходными компонентами для использования в составе товаров для личной гигиены являются этоксикарбоксилатные ПАВ.

Исследователями был предложен новый класс ПАВ, обладающих ультрамягким воздействием на кожу, и получаемых из возобновляемых природных источников [23]. Сложные эфиры алкилоксигликозидов (также известные как алкилгликоэфир) хорошо пенящиеся и эффективные моющие средства, при этом обладают хорошей био-разлагаемостью и низкой токсичностью. Примеры составов приведены в следующих разделах.

### 2.6.1 Пены для ванн и моющие средства для тела

К новым разработкам в этой области привела возросшая популярность подобных средств [24]. Ниже указаны свойства, которыми должны обладать такие продукты:

- ◆ способность к очищению;
- ◆ увлажнение кожи;
- ◆ антибактерицидные свойства;
- ◆ приятный аромат;
- ◆ приемлемая стоимость.

Таблица 2.29 Пена для ванн

	Компонент	%масс
ПАВ	Этоксилат спирта (60%) <sup>(a)</sup>	32,0
	Оксид лаурилдиметиламина (30%) <sup>(b)</sup>	16,0
Вода, краситель, ароматизатор, консерванты		До 100%
<b>Свойства:</b>		
Вязкость, 22,7 °С, спз	13	
Температура прозрачности, °С	-7,7	
pH	6,5-7 (корректируется добавлением лимонной кислоты)	

**Процедура приготовления:**

При необходимости растворить натрий хлорид в воде. Тщательно перемешивая, медленно добавить NEODOL® 25-3S. Добавить оксид лаурилдиметиламина.

<sup>(a)</sup> NEODOL 25-3S, Shell Chemical Co. или эквивалентный продукт.

<sup>(b)</sup> Ammonyx® LO, Stepan Co. или эквивалентный продукт.

Источник: Shell Chemical Company, Neodol Ethoxylates & derivatives Formulary.

В табл. 2.30 приведен пример состава пены для ванн, содержащий алкилполиглицоэфирные ПАВ, упомянутые выше. Замечено, что небольшое количество этих веществ в композиции с амфотерным ПАВ, например, кокоамидопропилбетаином (КАПБ), эффективно стабилизирует пену лаурилэфиросульфата в присутствии природных жиров.

Кроме того, они хорошо пенятся, мягки по отношению к коже и оставляют приятные ощущения ее шелковистости после их применения.

Таблица 2.30 Пена для ванны со смягчающим действием

	Компонент	%масс
ПАВ	Натрий лаурилэфиросульфат	12,2
	Алкилглицоэфир <sup>(a)</sup>	1,2
	Кокоамидопропилбетаин	1,35
Сложные эфиры	PEG-7 Глицерилкокоат	1,0
Вода, краситель, ароматизатор, консерванты		До 100%
<b>Свойства:</b>		
Нижняя точка помутнения	-1 °С	
pH (5% водного раствора)	6,5	
Пена (Ross-Miles при 40 °С):		
в дистиллированной воде	140 мм	
в жесткой воде	165 мм	

<sup>(a)</sup> Eurocal AGE-EC, Lamberti SpA Albizzate, Italy или эквивалентный продукт.

Источник: Burns, N., Pilot Chemical Company, Drug & Cosmetics Industry (March 1997), p. 42.

Таблица 2.31 Моющее средство для душа и ванной

	Компонент	%масс
ПАВ	Натрий лаурет(1)сульфат (25%)	35,0
	Натрий лаурилсульфат (30%)	10,0
	Аминооксид <sup>(a)</sup>	2,0
	Молочный липид амидопропилбетаина <sup>(b)</sup>	5,0
Эмульгатор	Биоаналогичный комплекс фосфолипида <sup>(a)</sup>	2,0
	Натрий хлорид	1,0
Вода		45,0

<sup>(a)</sup> Monolac MO, Mona Industries, или эквивалентный продукт.

<sup>(b)</sup> *Monolac MAB, Mona Industries* или эквивалентный продукт.

<sup>(c)</sup> *Monolac MPL, Mona Industries* или эквивалентный продукт.

Примечание:

pH следует доводить до 6,0.

Форма существования: прозрачная вязкая жидкость.

Твердая фаза (%): 16.

Источник: *Mona Industries Formulary (April 1997)*.

В табл. 2.32. приведен состав, содержащий композицию неионогенного и амфотерного ПАВ. Он создан для мытья грудных детей, обладает мягким действием к чувствительной коже и предотвращает ее обезжиривание.

Таблица 2.32 Средство для мытья кожи грудного ребенка

Компонент	%масс
Вода	52,4
Тетранатриевая соль ЭДТА	0,10
ПАВ	
Натрий лауретсульфат (28%, 2 моля EO)	18,0
Натрий тридецилсульфат	15,0
PEG-18 глицерилолеат/кокоат <sup>(a)</sup>	1,75
Сополимер полисилоксана и полиэфира <sup>(b)</sup>	0,25
Лаурилгликозид и кокоамидопропилбетаин <sup>(c)</sup>	12,5
Лимонная кислота (25% раствор)	До pH 6,5
Консерванты, красители, ароматизаторы, 25% раствор NaCl	По желанию По необходимости

<sup>(a)</sup> *Antil 171, Goldschmidt Chemical Corp.* или эквивалентный продукт.

<sup>(b)</sup> *Abtil B8852, Goldschmidt Chemical Corp.* или эквивалентный продукт.

<sup>(c)</sup> *Tego glucosid, L55, Goldschmidt Chemical Corp.* или эквивалентный продукт.

Процесс приготовления:

Нагреть воду до 40–50 °С. Смешать ингредиенты в приведенном порядке, кроме лимонной кислоты, которую следует добавлять перед последними двумя ПАВ. Довести pH и вязкость до нужных значений.

Источник: *Goldschmidt Chemical Corp. Formulary, NAPPI (1997) (Oct) p. 20.*

## 2.6.2 Мыла и прочие средства для мытья рук

ПАВ, используемые в средствах для мытья рук, должны хорошо пениться, обладать мягкими свойствами по отношению к коже и при этом обеспечивать хорошее удаление пищи и грязи. Средства для мытья рук выпускаются в виде брусков и жидких составов. В последнее время в качестве чистящих средств в бруски туалетного мыла добавляют природные мыла.

Новые составы включают синтетические ПАВ, которые способствуют появлению у конечного продукта следующих свойств [25]:

- ◆ хорошее пенообразование в жесткой воде;
- ◆ не оставляет пятен;
- ◆ чистящая способность лучше, чем у мыла;
- ◆ пена разрушается при полоскании;

- ◆ создает ощущение увлажнения кожи;
- ◆ хорошо пенится в присутствии масел;
- ◆ хорошо пенится на волосах;
- ◆ скорость растворения, как и скорость расхода по сравнению с природными мылами, ниже.

В табл. 2.33 приведен пример брускового мыла с синтетическим ПАВ.

Таблица 2.33 Туалетное мыло с синтетическим ПАВ

	Компонент	%масс
ПАВ	Натрий кокоилизотионат	50,0
	Натрий додецилбензолсульфонат	5,0
Мыла	Стеариновая кислота	24,0
	Мыло талловых кислот	10,0
Ароматизатор, краситель	Натрий сульфат	7,0
Вода		4,0

Источник: R. Geitz, U.S. Patent 2.894.912, (1959), Lever Bros. Co.

В число необходимых характеристик ПАВ, используемых в составе жидкого мыла, входят хорошее пенообразование, чистящая способность и увлажнение кожи. В табл. 2.34 приведен пример состава жидкого мыла, дающего обильную пену.

Таблица 2.34 Жидкое мыло для рук

	Компонент	%масс
ПАВ	Сульфатоксидат спирта (60%) <sup>(a)</sup>	16,7
	Сульфат спирта (30%) <sup>(b)</sup>	34,0
	Моноэтаноламид жирной кислоты <sup>(c)</sup>	5,0
	Кокоамидопирилбестани (30%) <sup>(d)</sup>	5,0
Загустители	Натрий хлорид <sup>(e)</sup>	1,5
	Соль ЭДТА (динатриевая или тетранатриевая соль этилендиаминтетраацетата)	0,2–0,5
Увлажнитель	Глицерин	1,0–2,0
Вода, краситель, ароматизатор консервант		До 100%

**Свойства:**

Вязкость, 22,7 °С, сиз 7000

pH 7 (корректируется добавлением лимонной кислоты)

<sup>(a)</sup> Сульфатоксидат спирта может быть либо NEODOL® 25-3A, либо NEODOL® 25-3S, Shell Chemical Co., либо другой эквивалентный продукт, если pH состава ниже 7,0. Если pH не доведено до 7 или при более низких значениях, следует использовать NEODOL® 25-3S.

<sup>(b)</sup> Standopol® WAQ-115, Henkel Corp. или эквивалентный продукт.

<sup>(c)</sup> Подходит любой моно- или диэтаноламид жирной кислоты хорошего качества.

<sup>(d)</sup> Lexaine® C, Inolex Chemical Co. или эквивалентный продукт.

<sup>(e)</sup> Количество хлорида натрия необходимое для достижения заданной вязкости может меняться в зависимости от природы ПАВ.

Источник: Shell Chemical Formulary, NEODOL® Alcohol Ethoxylates & Derivates Formulary – Starting Formulations for Cleaning Products (1994).

Состав геля для очистки лица, использующий мягкое алкилполиглицозидное ПАВ, приведен в табл. 2.35.

Таблица 2.35 Гель для очистки лица

	Компонент	%масс
ПАВ	Алкилполиглицозид <sup>(а)</sup>	5,0
Увлажнители	Сорбитол (70%)	5,0
	Диметикон сополиол	1,0
	Сополимер акрилат/стеарат-20 метакрилат	1,2
рН контроль		До рН 6,5
Ароматизатор		0,3
Вода, консерванты, красители		До 100%

<sup>(а)</sup> *Eucarol AGE-EC, Lamberti sPa Albizzate, Italy*, или эквивалентный продукт.

**Свойства:**

Вязкость, 25 °С, сПз 30 000

рН (5% водного раствора) 6,5

*Источники: Burns, N., Pilot Chemical Company, Drugs & Cosmetics Industry, (March, 1997), p. 42.*

### 2.6.3 Шампуни для волос

К задачам ПАВ, входящих в состав шампуней, во-первых, относится смачивание поверхности волос, во-вторых, удаление жирных загрязнений, и, в-третьих, предотвращение повторного оседания этих жиров при ополаскивании. Пенообразование не является необходимым критерием выбора ПАВ для удаления кожного жира. Образование пены приводит к снижению поверхностного натяжения между волосами и шампунем, и, таким образом, удаление жиров происходит на границе раздела фаз волосы/вода. При этом наличие пенообразования для шампуней все же желательно, поскольку это первое, на что покупатель обращает внимание; кроме того, оно позволяет использовать незначительное количество продукта на больших поверхностях волос. При производстве — это основная причина выбора в пользу хорошо пенящихся анионных ПАВ. Подробную информацию по типам жиров, выявленных на волосах, можно найти в работе [26]. Идеальный шампунь должен как мыть, так и увлажнять волосы. Ниже перечислены характеристики, наличие которых желательно в данном случае:

- ◆ быстрое пенообразование в мягкой и в жесткой воде;
- ◆ удаление загрязнений, в том числе жирных и отшелушившихся частиц кожи, с поверхности волос;
- ◆ легкое смывание.

Среди увлажняющих свойств (кондиционирование) желательно наличие следующих:

- ◆ волосы должны легко причесываться как мокрые, так и сухие;
- ◆ придание волосам объема, то есть волосы не должны слипаться и быть мягкими;
- ◆ удаление статического электричества;
- ◆ придание волосам блеска.

В число важных характеристик ПАВ, используемых в шампунях, входит мягкость по отношению к коже и глазам.

Кроме ПАВ в состав шампуней входят и другие ингредиенты, обеспечивающие желаемый эффект мытья и кондиционирования волос, описанные выше. В табл. 2.36 приведен пример типичной формулы шампуня для волос.

Таблица 2.36 Шампунь для волос

	Компонент	%масс
ПАВ	Лаурилэфиросульфат	12–16
	Кокоамидопропилбетаин	2–5
	Сложные эфиры жирных кислот и полигликоля	0–2
Усилители пены	Этаполамиды жирных кислот	0,5–2,5
Увлажнители (кондиционеры)	Четвертичное соединение гидроксиэтилцеллюлозы	0,4 – 1
	Протеин гидролизаты	0,2–1
Агенты, предотвращающие обезжиривание	Этоксидированные лауолиновые спирты	0,2–1
Добавки	Агент от перхоти	0–1
Консерванты	5-бром-5-нитро-1,3-диоксан	0,1–0,3
Перламутр	Стеарат этиленгликоля	0–2
Красители		< 0,1
Регуляторы pH	Кислоты/основания	0,1–0,01
Ароматизаторы		0,3–0,5
Вода		Баланс

Источник: Coons, D., Dankoteski, M., Diehl, M., Jakobi, G., Kuzel, P., Sung, E., Trubitsch, U., Performance in detergents, Cleaning Agents and Personal care Products in Surfactants in Consumer Products – Theory, Technology and Application, J. Falbe (Ed.), (1987), Springer-Verlag, Berlin.

Таблица 2.37 Протеиновый шампунь-гель

	Компонент	%масс
ПАВ	ТЭА лаурилсульфат (40%-ный)	50,0
	Лаурамидопропилбетаин <sup>(а)</sup>	15,0
Добавки	Зародыши пшеницы, амидопропилгидроксипропилдиаммоний гидролизованый протеин пшеницы <sup>(б)</sup>	3,0
	Феноксизанол (и) DMDM Хитантоин (и) метилпарабен (и) пропилпарабен <sup>(с)</sup>	По необходимости
	Натрий хлорид	2,5
Вода, ароматизаторы, красители		Баланс

<sup>(а)</sup> Mackam LBM, McIntyre Group Ltd. или эквивалентный продукт.

<sup>(б)</sup> Mackpro WLW, McIntyre Group Ltd. или эквивалентный продукт.

<sup>(с)</sup> Paragon III, McIntyre Group Ltd. или эквивалентный продукт.

#### Процедура приготовления:

К воде добавить первые ингредиенты. Нагреть до 60 °С и добавить все остальные компоненты. С помощью лимонной кислоты довести pH до 6,5–7,0.

Источник: Schoenberg, T., Formulating with Betaine and Amphoteric Surfactants, HAPPI (Oct. 1997), p. 73.



Таблица 2.38 Шампунь «без слез», 2 в 1

	Компонент	% масс
ПАВ	Натрий кокоамфоацетат <sup>(a)</sup>	35,0
	POE-20 сорбитан моноальмитат	4,5
	Изостеарамидопропилморфолинлактат <sup>(b)</sup>	2,5
	Поличетвертичное соединение ( <i>Polyquaternium 7</i> ) <sup>(c)</sup>	3,5
	Натрий лауретсульфат 70% <sup>(d)</sup>	15,0
Добавки	Дистеаратгликоль <sup>(e)</sup>	1,8
	Феноксизанол (и) DMDM Хитантонн (и) метилпарабен (и) пропилпарабен <sup>(f)</sup>	По необходимости
рН контроль	Лимонная кислота	До рН 6,5-7
Вода, ароматизаторы, красители		Баланс

<sup>(a)</sup> *Mackam HPC-32, McIntyre Group Ltd.* или эквивалентный продукт.

<sup>(b)</sup> *Mackalene 426, McIntyre Group Ltd.* или эквивалентный продукт.

<sup>(c)</sup> *Mackemium 007, McIntyre Group Ltd.* или эквивалентный продукт.

<sup>(d)</sup> *Mackol 70NS, McIntyre Group Ltd.* или эквивалентный продукт.

<sup>(e)</sup> *Mackol EGDS, McIntyre Group Ltd.* или эквивалентный продукт.

<sup>(f)</sup> *Paragon III, McIntyre Group Ltd.* или эквивалентный продукт.

**Процедура приготовления:**

Добавить в воду *Polyquaternium 7* и добиться полного диспергирования. Добавить кокоамфоацетат натрия и нагреть до 70 °С. Медленно прибавить лауретсульфат натрия и достичь полной гомогенности смеси. Добавить дистеаратгликоль и добиться его полного диспергирования в смеси. Охладить до 50 °С. С помощью лимонной кислоты довести рН до 6,5-7. Добавить феноксизанол, DMDM хидантонн, метилпарабен и пропилпарабен.

Источник: Schoenberg, T., *Formulating with Betaine and Amphoteric Surfactants, NAPPI (October 1997), p. 73.*

Амфотерные ПАВ добавляются в состав шампуней для придания конечному продукту особых свойств. Они очень мягкие по отношению к коже и не раздражают слизистую глаз. Бетаины, особый класс амфотерных ПАВ, являются превосходными усилителями пены и обладают хорошими вязкостными характеристиками (для структурообразования). Ниже указаны составы, в которых используются амфотерные ПАВ.

В табл. 2.39 описан состав шампуня для волос, в котором лауретсульфат (табл. 2.35) частично заменен этоксикарбоксилатом спирта, относительно мягким и хорошо пенящимся ПАВ.

Таблица 2.39 Шампунь для волос с мягким ПАВ

	Компонент	% масс
ПАВ	Натрий сульфэтоксилат спиртовой раствор <sup>(a)</sup>	7,5
	Этоксикарбоксилат спирта <sup>(b)</sup>	7,5
	Кокоамидопропилбетаин	7,5
	Алконоламид жирной кислоты	2,1
Вода, краситель, ароматизатор и т. д.		До 100%

<sup>(a)</sup> *NEODOL® 25-3S, Shell Chemical Co.* или эквивалентный продукт.

<sup>(b)</sup> *NEODOX™ 25-6, Shell Chemical Co.* или эквивалентный продукт.

Источник: Schmidt, W.W., Durante, D.R., Gingell, R., Harbell, J.W., *JAOCS, Vol. 74, No. 1, 1997.*

В табл. 2.40 приведен пример шампуня-кондиционера, в состав которого входит композиция двух рассматриваемых в начале данного раздела типов ПАВ, мягких алкилгликозидов. Такой шампунь составляется совмещением увлажняющих свойств на-

трий тартрата кокополиглюкозы и хорошо пенящегося натрий сульфосукцината кокополиглюкозы.

Таблица 2.40 Шампунь-кондиционер

	Компонент	%масс
ПАВ	Натрий тартрат кокополиглюкозы <sup>(a)</sup>	8,0
	Натрий сульфосукцинат кокополиглюкозы <sup>(b)</sup>	2,5
	Лаурамфокарбоксиглицинат	4,5
Ароматизаторы		0,3
pH контроль	Лимонная кислота	До pH 6,5
Вода, краситель, консерванты и оптические блескообразователи		До 100%

<sup>(a)</sup> Eurocol AGE-ET, Lamberti sPa Albizzate, Italy или эквивалентный продукт.

<sup>(b)</sup> Eurocol AGE-SS, Lamberti sPa Albizzate, Italy или эквивалентный продукт.

#### Свойства:

Вязкость, 25 °C, сПа 800

pH (5% водного раствора) 6,7

Пена (Ross-Miles при 40 °C).

В дистиллированной воде 180 мм

В жесткой воде 170 мм

Источник: Burns, N., Pilot Chemical Company, Drugs & Cosmetics Industry, (March 1997) p. 42.

## 2.6.4 Средства гигиены полости рта

Зубной налет (камень) представляет собой вязкую липкую пленку на поверхности зубов, образованию которой способствуют остатки пищи и бактерии. ПАВ используются в средствах гигиены полости рта для удаления с поверхности зубов этого налета, остатков пищи из промежутков между зубами и со слизистой оболочки. Любое ПАВ, применяемое в таких случаях, должно быть совместимо с человеческим организмом. Кроме ПАВ туда входят и другие ингредиенты, такие как абразивы, увлажнители, загустители и ароматизаторы (вкусовые добавки). Пример состава зубной пасты приведен в табл. 2.41.

Таблица 2.41 Зубная паста

	Компонент	%масс
ПАВ	Натрий лаурилсульфат	1-2
Абразивы	Кислота кремниевая/кальций карбонат/двикальций фосфат	20-50
Специальные активные ингредиенты	Натрий фторид, натрий монофторфосфат	0-1,2
Увлажнители	Глицерин, сорбитол	10-40
Загустители	Производные целлюлозы/альгинаты	0,8-1,5
	Производные целлюлозы	0-2
Вкусовые добавки	Масло перечной мяты/ментол	0,8-1,2
ЗамениТЕЛЬ сахара	Сахарин	< 0,2
Консерванты	Сорбиновая кислота	0-0,2
Ароматизаторы		< 0,1
Вода		Баланс

Источник: Coons, D., Dankowski, M., Jakobi, G., Kuzel, P., Sung, E., Trubitsch, U., Performance in detergents, Cleaning Agents and Personal care Products in Surfactants in Consumer Products - Theory, Technology and Application, J. Falbe (Ed.), (1987). Springer-Verlag, Berlin.

# Глава 3 **Промышленное использование ПАВ**

К. Роберт Ланге

## **3.1 Введение**

Области промышленного применения ПАВ стремительно развиваются, их разнообразие растет, и нельзя недооценивать вклад ПАВ в промышленные процессы. В данной главе в общих чертах описаны основные сферы их промышленного использования ПАВ.

Промышленный рынок ПАВ составляет около 25% от общего потребления поверхностно-активных веществ в Европе и США, и это наиболее сложная часть их применения. Для многих областей промышленности необходимы ПАВ, обладающие специальными свойствами. Поэтому авторы обращают внимание пользователей ПАВ на возникающие в таких случаях требования к веществу. Часто новое ПАВ, впервые опробованное на промышленном рынке, сразу же поступает на потребительский рынок, который формально включает все области применения, но по сути ограничен средствами для стирки и товарами для личной гигиены.

Глава описывает области применения ПАВ, основанные на поверхностной активности. Стоит заметить, что практически все области применения ПАВ находятся под строгим контролем, поскольку их неправильное использование может поставить под угрозу здоровье человека и безопасность окружающей среды. Так как вода является наиболее употребляемой и привычной средой, рассматриваемые здесь сферы применения ПАВ относятся к использованию водных растворов и, в крайних случаях, дисперсий.

## **3.2 Применение ПАВ в бумажной промышленности**

ПАВ интенсивно используются в бумажной промышленности, и их значение в этой области постоянно. Современная бумажная промышленность уже полностью не зависит от древесины, как от сырья. На сегодняшний день 50% бумаги изготавливается на основе регенерированного сырья. При превращении древесины в древесную массу около 50% этой массы не используется, а из оставшейся доли получают не только бумагу, но и другие вещества, например, талловое масло. Повторное применение ведет к более высокому проценту используемости сырья, но полностью избежать отходов не удается. Материал для рециклизации должен быть очищен от краски, отделен от клеящих добавок, наполнителей и покрытий. Рециклизация предполагает много стадий, прежде чем удастся получить бумагу, обладающую необходимыми потребительскими свойствами. Как регенерированные, так и первичные источники древесины волокон требу-

ют физической и химической обработки, и, вероятно, ПАВ самые полезные вещества в достижении этой цели.

### 3.2.1 Непрерывная очистка бумажной массы войлоком

Древесное сырье подается в основную часть деревообрабатывающей машины, где формируются полотна мокрой волокнистой массы, из которой нужно удалить большую часть воды. Выходящие с арматурной сетки (стоковая сетка) полотна уже на 20% состоят из волокон (изначально лишь на 1,5%). Дальнейшее обезвоживание проводят на вальцах (гаул-вал) и затем отжимают на войлочном прессе. Используемый войлок — это непрерывные ленты тяжелой ткани, которая действует как губка для дальнейшего обезвоживания полотен до такой степени, чтобы они соответствовали своему собственному весу на входе в осушитель [1].

Когда с войлока удаляют полотна, он должен быть приведен в исходное состояние [2]. Данный этап предполагает обработку водой для удаления частиц мусора, обработку моющим средством для удаления грязи, и вакуумную обработку для удаления воды. Таким образом, войлок очищается в том же режиме, что и сама машина. Схематически на рис. 3.1 представлен одиночный блок прессования. У машин типа фурдринье с одной арматурной сеткой, как правило, два таких блока, а у машин с двумя сетками — четыре. Современный войлочный пресс изготавливают на основе синтетического полотна — обычно нейлона, полиэфира или полипропилена. Войлочная структура становится все более сложной и уже не представлена обычным переплетением или пучками. Быстродействие и конфигурация машин требует улучшения структуры полотна [1].

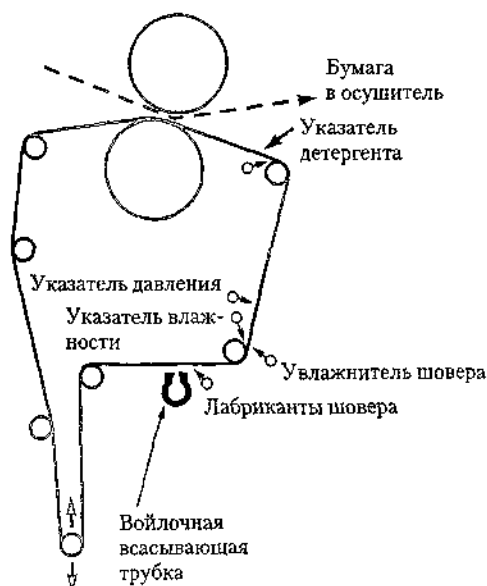
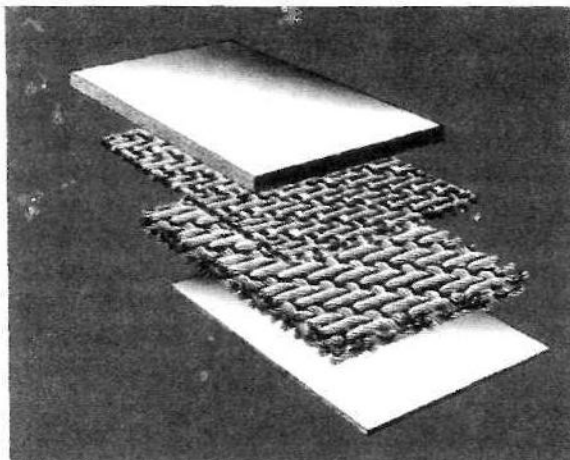


Рис. 3.1 Система омываемого полотна пресса (фирмы *Albany International Corp.*)

На рис. 3.2 приведена сложная многослойная структура материала для современных быстродействующих машин.

Легче всего с войлока удаляются такие загрязнители, как бумажные волокна. Мелкие волокна застревают в структуре войлока, зачастую удерживаемые другими примесями (типа смол), представленными разнообразными органическими соединениями из волокнистой массы и основного блока машины. Неомыленные жиры, клеящие примеси, канифоль, добавленные для прочности мокрого или сухого материала, целлюлозные соединения с внешней стороны волокон и тальк, добавляемые для контроля над смолами, — все это и есть так называемые итоговые смолы. Неорганические загрязнители — это в основном кремнезем, пигменты (например, оксид титана), и наполнители типа глины и кальций карбоната. Если используется регенерированная бумага, загрязнителей значительно больше,



**Рис. 3.2**  
Конструкция современного прессового войлочного блока (фирмы *Albany International Corp.*)

особенно клеящих добавок (уплотняющие пленки и высокоплавкие адгезивы). Их эффективное удаление является одной из неразрешенных промышленных проблем.

Учитывая разнообразие источников загрязнений, перед подбором подходящих очистителей необходимо проведение специального анализа. Загрязнители могут быть классифицированы как:

- ◆ гидрофильные: волокна, наполнители, окись алюминия, кремнезем и схожие материалы;
- ◆ гидрофобные: глицериды, некоторые смолы и клеи, некоторые печатные краски и покрытия.

Как правило, существуют три типа очистителей – кислоты, щелочи и органические растворители. Составы обычно запатентованы, но чаще всего они аналогичны известным жестким очистителям поверхности.

Для выбора соответствующего очистителя:

1. Необходимо знать тип операций, выполняемых при изготовлении бумаги. При щелочном изготовлении бумаги в качестве наполнителя может использоваться кальций карбонат, а при кислотном – оксид титана. При изготовлении облицовочного картона применяют не наполнители, а канифольный клей. Такая информация помогает прогнозировать возникновение возможных примесей.
2. Образец войлочного блока должен быть прокален, а пепел проанализирован на неорганику. Другой образец экстрагируют растворителями и проводят анализ экстракта на содержание органических примесей (смолы, канифоль и т. п.). Пористость загрязненного войлока следует измерять до и после очистки.

Очистители должны действовать при температуре окружающей среды и не пениться. Чаще всего их производят в виде жидкости, чтобы облегчить ввод в насос.

В щелочных условиях изготовления бумаги, где главная составная часть примесей – карбонат кальция, используются кислотные очистители. Выбор кислоты обусловлен ее стоимостью, структурой и воздействием на окружающую среду. Соляная кислота летучая, серная кислота может приводить к образованию нерастворимых сульфатов кальция. Обычно рассматриваются фосфорная или сульфаминовая кислоты, однако добавление фосфорной кислоты при pH = 3 и выше, в свою очередь, приводит

к образованию нерастворимых кальций фосфатов, а значит простого ответа на этот вопрос не существует.

Большинство кислотных очистителей имеют следующий состав, %:

- |                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| ♦ кислота (серная или фосфорная) | 30; |
| ♦ неионогенное ПАВ, ГЛБ 10–13    | 5   |

Они должны быть разбавлены в пропорции: четыре части воды на одну часть очистителя.

Щелочные очистители основаны на гидроксиде натрия и ПАВ. Они подходят для очистки от глицеридов, жирных кислот и гидроксида алюминия (используемых для подготовки машин к работе).

Щелочные очистители имеют следующий состав, %:

- |                             |     |
|-----------------------------|-----|
| ♦ 50%-ный раствор каустика  | 30; |
| ♦ натрий глюконат           | 2;  |
| ♦ ПАВ, устойчивое к щелочам | 3.  |

Самое распространенное ПАВ, используемое в подобных составах, — натриевая соль дисульфоната алкилированного дифенилоксида. Щелочной очиститель разбавляется в такой же пропорции (четыре части воды на одну часть очистителя). Глинозем, кремнезем и пигменты могут быть весьма устойчивы к действию очистителей. В этих случаях в очиститель добавляют диспергаторы (например, натрий полнакрилат или карбоксиметилцеллюлозу).

### 3.2.2 Периодическая очистка войлока

Если непрерывной очистки не достаточно, то войлок вынимается из машины и чистится в специальных резервуарах. При этом в состав очистителей включают более агрессивные компоненты и повышают температуру обработки. Очистители, описанные выше, применяются в концентрированном виде, иногда используют органические растворители.

Как кислотная, так и щелочная очистка в таких случаях предусматривает использование в качестве ПАВ этоксилатов первичных и вторичных спиртов с ГЛБ 10–13 либо выше, поскольку пенообразование здесь не запрещено. НТА, ЭДТА, лимонная кислота, диспергирующие полимеры и средства, предотвращающие скапливание капель на поверхности, включаются в процесс очистки в резервуарах, так как здесь гораздо ниже затраты.

В составах, содержащих летучие кислоты (такие как соляная), используют ПАВ с хорошей способностью к пенообразованию, например, линейные алкилбензолсульфонаты или беталин (при концентрации 3–5%). Они формируют пенный покров, позволяющий контролировать испарения и предотвращать разбрызгивание.

### 3.2.3 Смачивание картона

Упаковочный гофрированный картон производится в больших количествах. Надежность такой тары зависит от конструкции гофрированных целлюлозных листов, с обеих сторон приклеенных к крафт-бумаге. Для этого место склеивания должно быть достаточно прочным. Этого не легко добиться из-за высоких скоростей технологического процесса, особенно если картон делают из древесной массы или из регенерированного сырья.

ПАВ используют, когда место склеивания поверхностей картона и бумаги недостаточно прочное. Октилфенолэтоксилаты (со значением ГЛБ в пределах от 12 до 14) могут обеспечить необходимое смачивание клеем, покрывая гидрофобную поверхность бумаги.

ПАВ используется для изготовления увлажняющих салфеток. В одноразовых салфетках требуется наличие общей емкости для влагопоглощения и быстрого заполнения капилляров. Емкость обеспечивается целлюлозными волокнами, а быстрое впитывание — добавлением ПАВ (благодаря его смачивающим свойствам). В данную группу входят этоксилаты октилфенола и сложные эфиры фосфорной кислоты, которые могут быть использованы для обработки поверхностей, либо включены в древесную массу в виде конечного слоя покрытия. В некоторых случаях такая обработка заменяется использованием целлюлозы с привитыми на ее поверхность сильно гидрофобными полимерами (например, полиакрилатами).

### 3.2.4 Мягчители, разрыхлители и антистатики древесной массы и туалетной бумаги

Для комфорта потребителей в тонкой (туалетной) бумаге и бумажных полотенцах используют мягчители. Отметим, что существуют и другие способы достижения необходимой мягкости, например, механический путь (нанесение тиснений) или использование более длиноволокнистого сырья. Но в большинстве случаев применяют мягчители на основе катионных ПАВ [4].

Для снижения затрат энергии и времени разрыхляющие агенты, как правило, катионные ПАВ, добавляются в целлюлозные листы при их изготовлении. Разрыхление — это процесс включения ПАВ в листы целлюлозы. Далее листы высушиваются и с целлюлозных предприятий поставляются на фабрики, производящие бумагу, где в первую очередь должны быть расщеплены.

Катионные ПАВ используются и в качестве антистатиков, которые необходимы на производстве для снятия статического электричества, возникающего при быстром прохождении сухих листов через машины, например, в перематывающих катушках.

Итак, и в мягчителях и в разрыхлителях используются катионные ПАВ. Катионный положительный заряд молекулы мягчителя взаимодействует с отрицательно заряженной целлюлозой — свойство, называемое «субстантивным». Полученные ПАВ также могут образовывать мицеллы. Громоздкие мицеллы увеличивают поверхность на сколько хватает углеводородных цепей. Ненасыщенность и разветвленность способствуют нерегулярности и увеличению размеров мицелл [5].

Для придания мягчителям и разрыхлителям необходимых свойств в их состав включают четвертичные амины и имидазолины. Примером может послужить продукт реакции диэтилентриамин с олеиновой кислотой, превращенный в имидазолин и далее — в четвертичное соединение диэтилсульфатом. Другой ПАВ, используемый в таких случаях, — диалкилдиметиламмоний сульфат, в котором алкильная группа представлена  $C_{16}$  или более, ненасыщенна, и возможно является разветвленной.

В рецептуру этих веществ включают неионогенные ПАВ и спирты, получая в результате продукты, которые можно прокачивать по трубопроводам, с содержанием 40–70% катионного ПАВ, дозируемые (2,26 кг/т волокна) непосредственно в главный блок бумагоделательной машины. Эффективность мягчителя может быть увеличена, а его стоимость снижена включением большего количества неионогенного ПАВ в со-

став продукта, например диолеата полиэтиленгликоля (ПЭГ). К увеличению эффективности приводит совместное мицеллообразование сложного эфира ПЭГ и катионного ПАВ.)

Помимо упомянутых причин, антистатики необходимы в процессе обработки бумаги, предназначенной для высокоскоростной печати. Вода является превосходным антистатиком — именно она служит в большинстве бумаг для снятия статического электричества, хотя при необходимости применяются и органические антистатики. Обычно это катионные ПАВ с длинным углеводородным радикалом, либо четвертичные соединения, либо аммониевые соли. Например, соединение дистеарилдиметиламмоний хлорида. Водный раствор такого антистатика распыляют на сухой лист или включают в процесс изготовления бумаги уже в основном блоке. Преимущество распыления состоит в том, что этот метод позволяет удостовериться в закреплении антистатика на поверхности.

### 3.2.5 Пеногасители

В целлюлозно-бумажной промышленности используется огромное количество пеногасителей. В основном — на целлюлозных комбинатах, где используются дисперсии активных компонентов в масле. Активные компоненты включают в себя этилендиаминбистеарамид, силиконовые масла и гидрофобный кремнезем. ПАВ применяются в пеногасителях в двух основных направлениях:

- ◆ для обеспечения быстрого распределения пеногасителя по объему емкости;
- ◆ для лучшего смачивания волокон путем уменьшения количества вовлекаемого воздуха.

Масляные пеногасители добавляются при промывке древесной массы для подавления пены, вызванной высокоскоростным движением жидкости в прессе. Жидкость содержит лигносульфонаты, получаемые при варке древесины в больших количествах; именно эти ПАВ вызывают пенообразование. Специальные емкости обычно имеют значительный объем, но точки добавления пеногасителя ограничены. Для эффективного контроля над пеной он должен распределяться по всему объему быстро и полностью. Способствуют его распределению именно лигносульфонаты.

Когда естественного распределения, обеспечиваемого лигносульфонатами, недостаточно, в состав пеногасителя следует включить выравнивающий агент. Это ПАВ должно растворяться как в масле, так и в воде, и само по себе не вызывать пенообразования. Таким образом, значение ГЛБ такого вещества должно быть менее 10 (предпочтительно 7–9). В данном случае весьма эффективными являются этерифицированные полиэтиленгликолевые ПАВ, например, ПЭГ 400 диолеат. Использовать моноэфиры не рекомендуется из-за их склонности к пенообразованию, в то время как диэфиры обладают свойствами пеногасителей и вполне пригодны.

ПАВ на основе кремния применяются в качестве компонентов пеногасителей. Полисилоксаны, кроме этого, растворимы в некоторых углеводородах, что делает их превосходными составляющими таких пеногасителей. Данные полимеры могут быть модифицированы до ПАВ прививкой спиртовых групп и полиоксиэтиленовых цепей, либо введением в их молекулу анионных или катионных групп. Они достаточно эффективны в составе стандартных пеногасителей. Для добавления непосредственно в уже существующие составы большинство из них растворяются или диспергируются в маслах.



Другая область применения ПАВ — водные пеногасители, используемые в производстве бумаги. Остаточное масло может обесцветить бумагу и привести к появлению прожилок, поэтому в качестве основной среды используется вода, а продукты представлены в виде дисперсий или суспензий активных компонентов, обеспечивающих пеногасящее действие в воде.

Активные компоненты состава — это жирные кислоты, длинноцепные спирты и сложные эфиры. Также используются парафиновый воск и водные дисперсии ПАВ на основе кремния [6, 7]. Способ обработки может варьироваться — от использования коллоидных мельниц до эмульгирования при мягком перемешивании:

- ◆ непосредственное добавление расплавленных активных компонентов, таких как воск или жирные кислоты, к воде, содержащей эмульгатор, с гомогенизацией и постепенным охлаждением;
- ◆ добавление расплавленных активных компонентов к воде, содержащей щелочь, например, КОН, с перемешиванием и охлаждением.]

В первом случае в качестве эмульгатора может выступать неионогенное ПАВ или композиция ПАВ. Во втором методе жирные кислоты преобразуются в мыла, которые и выступают в качестве эмульгаторов. Из-за превращения в результате действия фабричной жесткой воды мыла в кальциевые соли предпочтителен второй способ. Кальциевые соли также обладают свойствами пеногасителей.

Эффективность пеногасителей зависит как от метода обработки, так и от используемых компонентов.

### 3.2.6 Обесцвечивание макулатуры

Повторное использование восстановленных волокон за последние десять лет стало одним из основных направлений бумажной промышленности. В той или иной степени рециркуляция применялась всегда, но сейчас промышленность в целом почти на 50% зависит от регенерируемого сырья. Высокий процент использования макулатуры сохраняется при изготовлении коробок и картона, в производстве туалетной бумаги и бумажных полотенец, даже поставщики товаров высокого класса используют от 40 до 60% регенерированного сырья, и сейчас эта доля растет. Некоторые предприятия стали сторонниками исключительного применения вторичного сырья.

Повторно используемая (вторичная) бумага в первую очередь должна быть расщеплена и очищена от краски. Вторичное сырье может содержать различные виды чернил, наполнителей и покрытий. Расщепление — практически неизменный щелочной процесс, поскольку высокие рН приводят к разбуханию и гидратированию волокон. Такие физические изменения способствуют удалению части чернил. В дополнение к такой основности к древесной массе добавляются ПАВ; в большинстве случаев предпочтение отдается непенающимся, неионогенным ПАВ. В данном случае подходят алкилфенолэтоксилаты со значением ГЛБ в пределах от 11 до 13 [8]. Если необходимо пенообразование, применяют додецилбензолсульфонаты, сульфированный алкилированный дифенилоксид — ПАВ, обладающее стабильностью в щелочных средах. Кроме того, они являются хорошими связывающими агентами и устойчивыми к действию отбеливателей.

Для правильного выбора метода удаления чернил, присутствующих на вторично используемой бумаге, важно определить их вид. Газетная бумага содержит чернила, обработка которых весьма проста. Основным их компонентом является сажа, суспен-

дированная в масле. В ходе печати масло впитывается в бумагу, оставляя сажу в виде настила шрифта. Удаление краски достигается использованием щелочей и ПАВ с ГЛБ от 12 и выше, которые высвобождают частицы сажи и удаляют масло.

В последнее время появляются новые сложно удаляемые чернила. Например, чернила, которые применяют в лазерной и струйной печати, стандартными ПАВ удалить сложно. Определенный успех достигается применением коллоидного кремнезема или стабилизированного полиэтилена с ПАВ в композициях с отбеливателями типа хлора или пероксида. Могут использоваться и растворители, однако это значительно дороже. Наиболее простым и распространенным решением в таких случаях является удаление чернил и дальнейшее использование получаемого серого продукта для изготовления упаковочных бумаги или картона на цилиндрических машинах.

Повторное использование бумаги, предварительно покрытой различными пленками, — сложная задача для производителя. Некоторые покрытия диспергируются в бумажной массе, щелочи и ПАВ. Чаще же покрытия остаются на волокнах и могут быть удалены пенной флотацией с минимальной потерей волокна. В этих случаях используются хорошо пенящиеся сульфаты спиртов или амфотерные ПАВ. В зависимости от типа покрытия также могут быть использованы и более дешевые и простые ПАВ, такие как хвойное масло или ЛАБС (линейный алкилбензолсульфонат).

Некоторые покрытия при удалении захватывают с собой и чернила — это делает работу по очистке бумаги проще. Такое возможно, когда используемые при печати чернила имеют большее сродство с материалом покрытия. Происходит это и при высыхании чернил, когда вода больше не является барьером между пигментами и полимерными покрытиями. Кроме того, некоторые покрытия (например, воск и полиэтилен), всплывают на поверхность бумажной массы без добавления пенообразующих добавок и могут быть удалены физически.

### 3.2.7 Фракционирование волокнистой бумажной массы

Промышленность заинтересована в исследованиях и анализе фракционирования бумажных волокон по их длине и типу [9, 10]. С ростом использования вторичного сырья в производстве бумаги это станет распространенной практикой. Преимущества фракционирования — в экономической выгоде и в повышении качества получаемой продукции. Разделение волокон по длинам обещает сделать процесс очистки менее дорогостоящим, а качество бумаги — более постоянным. Разделение по источнику волокон (например, древесная масса) в отличие от крафт-волокон дает возможность улучшить качество и получать более однородную бумагу.

Фракционирование волокон зависит от химического состава их поверхности и ПАВ, природа которого дополняет целостность этого состава. В зависимости от способа получения волокон при их разделении видно, что волокна, полученные из древесной массы, обладают относительно гидрофобной поверхностью, поскольку там есть остаточный лигнин, а крафт-волокна сравнительно чисты от лигнина и потому более гидрофильны. Разделение может быть проведено с использованием ПАВ, гидрофобная часть которых адсорбируется предпочтительно на древесной массе. В этих случаях пенообразование дает способ разделения таким образом, что полученная механическим путем волокнистая масса (например, древесная масса) остается в жидкости, а химически преобразованные волокна (например, крафт-волокна, сульфиты) отделяются с пеной.

Разделение по размерам более сложное, нежели разделение по способу производства. Используемые здесь ПАВ разнообразны — от хвойного масла до аминов и гидролизированных полимеров. Добавление ПАВ проводится для того, чтобы обеспечить образование пены как флотоагента мелких волокон, выносимых на поверхность, а более длинные волокна остаются при этом на дне аппарата. Чернила также переходят на поверхность, следовательно, и этот способ может быть скомбинирован с очисткой вторичного сырья от чернил.

### 3.3 ПАВ в текстильной промышленности

ПАВ необходимы в текстильной промышленности на многих стадиях производства — от получения сырого волокна до конечного изделия. В процессе подготовки к прядению природные волокна промываются от природных масел и загрязнений. Как правило, синтетические волокна не требуют подобной промывки, однако в них имеются масла, используемые при прядении для смазки. Эти масла удаляются дальнейшей промывкой (перед окраской или печатью). Все средства, используемые для промывки, включают в себя ПАВ, которые содержатся также в получаемых тканях (они придают им мягкость и антистатические свойства).

Состав раствора для промывки сырого хлопка:

	% масс
Натрий гидроксид	2
Натрий метасиликат, безводный	0,5–1
ПАВ	0,5–1

ПАВ в подобных составах — это линейные алкилбензолсульфонаты или алкилфенолэтоксилаты со значением ГЛБ от 12 до 14. При этом в используемых аппаратах под давлением температура может составлять 130 °С [11].

Раствор для промывки обработанного хлопка (содержащего клеящую массу) имеет схожий состав:

	% масс
Натрий гидроксид	4
Натрий метасиликат, безводный	0,2
Пероксид водорода	0,2
ПАВ	0,5

Здесь обычно применяют неионогенные ПАВ. Температура промывки хлопка не должна превышать температуру кипения воды. Иногда после промывки применяется подкисление (обработка разбавленным раствором слабой кислоты, которая нейтрализует получаемую после промывки щелочную среду).

Шерстяные волокна обычно содержат жир (ланолин) и загрязнения, но это деликатный тип волокна, и, кроме того, протенин в сильно щелочных условиях может разрушаться, поэтому в процессах обработки шерсти и для предотвращения ее разложения температура должна поддерживаться не выше 50 °С.

В этом случае используют следующий состав:

	% масс
Натрий карбонат	0,8
ПАВ	0,2–0,5

ПАВ — это либо линейные алкилбензолсульфонаты, либо алкилфенолэтоксилаты, имеющие значения ГЛБ около 13. После этого шерсть промывается в несколько этапов,

начиная с вышеописанного состава для промывки, и далее агентами, содержащими постепенно снижающуюся на каждом этапе концентрацию ПАВ. Щелочная среда в этот момент поддерживается добавлением карбоната натрия.

В смесях шерсти с текстилем или трикотажем используется аналогичная промывка, хотя в состав могут быть включены и структурообразователи (типа полифосфатов и силикатов). Это поддерживает pH раствора постоянным, который в данном случае должен быть менее 10,5.

Синтетические волокна не требуют усиленной очистки, но удаление формовочных масел и остатков красителей или вспомогательных красителей (в случае полиэфиrow) необходимо. Для этого при температурах ниже 50 °C используется промывка с неионогенными ПАВ (со значением ГЛБ выше 13). Если загрязнение возникло при транспортировке, используется следующий состав:

	%масс
Натрий триполифосфат	3
Натрий метасиликат	2
ПАВ	1,5

ПАВ должно обладать значением ГЛБ 13, хотя при сложной промывке допустимы более высокие значения. Пенообразование нежелательно и поэтому предпочтительны неионогенные ПАВ [12]. Обработку смешанной ткани проводят исходя из наиболее чувствительных компонентов (как правило, природных волокон).

В рассматриваемых процессах применение находят и катионные ПАВ. Используемые здесь антистатики — это, как правило, длинноцепные соли аминов или длинноцепные четвертичные аммониевые соединения. Они адсорбируются на полярном волокне типа хлопка полярными группами. В случае неполярных волокон типа полиэфиrow адсорбция происходит углеводородными радикалами молекулы ПАВ. Обычно антистатиками обрабатывают хлопок и лен, но из прочих нецеллюлозных волокон они вымываются при стирке. Хотя основное назначение антистатиков — придание ткани определенных потребительских свойств; они применяются и в текстильной обработке (например, при высокоскоростной печати) для предотвращения механических проблем, в частности, в процессах трения, и исключения искрения.

Мягчение тканей производят соединениями, содержащими четвертичный атом азота [13]. В том числе это обеспечивает и антистатические свойства. Как правило, применяются замещенные амины и имидазолины. Геометрия молекул имидазолина позволяет покрывать большую площадь поверхности, и поэтому имидазолины более эффективны. Данные ПАВ формируют мицеллы — значит адсорбция может быть местной, но благодаря капиллярности тканей они адсорбируются в местах сочленения волокон, а не по длине волокна, как в случае клеящей массы. Считается, что именно это свойство сказывается на мягкости ткани и ее драпировке.

В отдельных случаях используется обработка пеной. Эта технология предусматривает использование смягчителей, либо других продуктов обработки из пенного покрова на конечной ткани. ПАВ, применяемые для пенообразования, включают имидазолины и бетаины. Анионные ПАВ не используются, так как продукты обработки, как правило, катионные, а солеобразование не желательно. При обработке пеной может быть использовано меньшее количество воды и, возможно, даже энергии, чем в традиционных методах, однако пока эта технология не нашла широкого применения.

Требуется наличие ПАВ и процесс окраски. Полиэфиры окрашиваются дисперсными красителями или пигментами под давлением. Поверхность волокна плотная и гидро-

фобная, и для чувствительности к пигменту должна быть смягчена. Используемые для этого соединения называются носителями и не растворяются в воде. Пигмент и носитель диспергируются в воде с помощью ПАВ (например, этоксилатов алифатических спиртов, сложных эфиров фосфорной кислоты и солей алканоламинов с алкилбензолсульфокислотой). После окрашивания носители удаляются путем щелочной промывки, поскольку они могут снизить светостойкость. Эта промывка аналогична описанной выше и содержит такие компоненты, как ПАВ, мягкое основание и структурообразователь. Такой способ окраски используется для многих типов тканей, кроме полиэфиров, включая ацетатные и нейлон.

При шитье ПАВ используются в составе лубрикантов (смазок), которые добавляются в целях предотвращения разрыва волокон пряжи иглой. Лубриканты снижают коэффициент трения, позволяя проводить шивание без каких-либо повреждений. Такие лубриканты представляют собой эмульсии парафинового воска или полиэтилена и применяются до процесса сшивания. Используемые эмульгаторы — это, как правило, неионогенные ПАВ.

ПАВ также входят в состав дисперсий пигментов при печати, в том числе и трафаретной. Такие дисперсии должны быть универсальными и однородными, и при этом обладать хорошими смачивающими свойствами по отношению к ткани. Для достижения подобных свойств ПАВ включают в исходный состав чернил.

### 3.4 Промышленная стирка

Промышленная стирка отличается от бытовой по нескольким параметрам. Загрузка гораздо больше, а цикл стирки значительно меньше, и он более сложный. Как правило, цикл стирки содержит пять моющих этапов и последующее отбеливание. Затем идет до четырех полосканий с последующей промывкой, включающей мягкую кислоту для удаления щелочности и остатков отбеливателя. Кроме этого, промывка удаляет кальций карбонат, накапливающийся из-за жесткости воды, который может приводить к выцветанию ткани и оставлять мелкий порошок. ПАВ, используемые в процессе моющих этапов, либо анионные (например, линейный алкилбензолсульфонат), либо неионогенные (этоксилаты спиртов или фенолов). Мыла по-прежнему используются в промышленной стирке, но существенно меньше [11].

Обычно температура стирки около 80 °С, что ограничивает выбор неионогенных смягчителей из-за появления точек помутнения. Ведется разработка новых процессов стирки, позволяющих снизить температуру, расширяя таким образом использование неионогенных ПАВ. Долгое время высокие температуры и щелочная среда рассматривались как обязательный атрибут стирки в основном из-за широкого использования хлопка и мыла. С лучшими ПАВ [12], которые обладают усиленным действием и при пониженных температурах, подход к теоретическим и практическим вопросам стирки изменился.

Серьезной проблемой промышленной стирки является устойчивость к отбеливателям. Хлор здесь, как правило, применяется в более значительных концентрациях и при более высоких температурах, чем в бытовых условиях, и ПАВ должны их выдерживать. Пероксидные отбеливатели используются в сочетании с натрий силикатом, выступающим в качестве стабилизатора. Такой состав не влияет на действие ПАВ — силикат лишь способствует размельчению порошка при стирке.

Для дополнительной обработки после отбеливания и промывки в качестве смягчителей используются четвертичные аммониевые соединения [13]. Данные катионные ПАВ сильно обесцвечиваются при окислении, поэтому их нельзя добавлять на первых этапах стирки. Мягчители здесь весьма схожи с веществами, используемыми для разрыхления древесной массы и для смягчения бытовых тканей (например, алкилзамещенные четвертичные соединения и имидазолины). Хлорид диметилдистеариламмония является соединением, обладающим как смягчающими, так и бактерицидными свойствами, что может быть полезно для тканей, применяемых в лечебных учреждениях. Катионные ПАВ и здесь действуют как антистатик, что используется при сушке, глажении и для снижения изнашиваемости одежды.

Все более широкое применение при стирке находят ферменты. Пятна крови и масла часто присутствуют на больничных тканях и спецодежде. Для их удаления применяют липазы и протеазы. Использование ферментов предполагает строгий контроль над условиями, включая pH, температуру и ионную силу раствора — это предотвращает их дезактивацию. Подобные ограничения способствуют использованию более мягких реагентов (например, неионогенных ПАВ и пероксидных отбеливателей).

### 3.5 Техническая чистка твердых поверхностей

Техническая чистка оборудования отличается от чистки твердых поверхностей в бытовых условиях, хотя основные позиции во многом схожи. Для того чтобы это продемонстрировать, ниже приведено несколько примеров.

#### 3.5.1 Бумажные предприятия

Данную отрасль мы рассмотрели выше, здесь же остановимся на ее обслуживании. При переработке древесины в бумагу около половины древесины используется в виде полезных волокон. Остаток также дает некоторые полезные продукты (талловое масло и скипидар), но большая часть его сжигается для получения энергии. Все это приводит к появлению загрязнений.

Для хранения древесной массы, ее отбеливания, окисления лингина и других процессов используются огромные резервуары. Обычно их очищают щелочными растворами с ПАВ. Применяемые здесь ПАВ должны быть устойчивы к действию щелочей. Зачастую в составы, поставляемые на предприятия для этих целей, входит алкилдифенилоксиддисульфат. Комбинат может использовать щелочь, а также ЛАБС — это не дорогой, но эффективный способ. Если необходимо избежать пенообразования, то применяют сложные эфиры фосфорной кислоты.

Большая часть выпускаемой на сегодняшний день бумаги производится с применением щелочи и использованием кальций карбоната в качестве наполнителя, а значит, оборудование должно подвергаться кислотной очистке. Под оборудованием понимаются как емкости, так и линии, используемые в процессе изготовления бумаги, в том числе для хранения вторично используемого сырья. Здесь для промывки оборудования применяются сложные эфиры фосфорной кислоты и ЛАБС. Если используется HCl, то обязательно с хорошими пенообразователями для формирования барьерного слоя пены.

Целлюлозные покрытия могут быть весьма разнообразны: от крахмала до решеток полимеров. Крахмал лучше всего смывается сильно щелочными соединениями, а для

полимеров может потребоваться использование растворителей, выбор которых будет определяться степенью отверждения полимера, либо степенью его сшивки. Подобные рекомендации должны быть предоставлены производителем полимеров.

### 3.5.2 Сталелитейные предприятия

При переработке металлов образуются загрязнения, которые необходимо удалять. Иногда, когда остатки руды растворяются в шлаках, это делают и без использования ПАВ, но это весьма сложная технология, и здесь мы ее рассматривать не будем.

Первым критерием при выборе чистящего средства для металлических поверхностей является отсутствие вероятности коррозии металла. Это должно было бы приводить к исключению кислотных очистителей, но в высоких концентрациях они все же используются. При пиккелинге кислотой удаляют вторичную окалину и ржавчину, оставляя чистую и пассивную поверхность, устойчивую к дальнейшей коррозии. Пиккелинг не содержит ПАВ, кроме случаев использования пиккелинг-ингибиторов.

Пиккелинг-ингибиторы предотвращают травление металлических поверхностей. По отношению к металлу и к используемой кислоте они, как правило, специфичны. Многие из них не являются ПАВ, хотя и защищают поверхность посредством сорбции; примером служит тиомочевина для пиккелинга стали азотной кислотой. Нас интересуют ингибиторы коррозии на основе длинноцепных аминов и карбоновых кислот.

Амины, как и карбоновые кислоты, адсорбируются на стали полярными группами к поверхности и гидрофобными частями молекул наружу. Таким образом, образуется гидрофобная пленка, которая предотвращает дальнейшее разъедание поверхности. Поскольку эти ПАВ способны образовывать мицеллы, возникают споры относительно истинной природы адсорбции. Является ли она предельной монослойной или представляет собой иной вид адсорбции. Тем не менее важно то, что поверхность очищается и защищается ПАВ.

Другим важнейшим процессом очистки является удаление химикатов, которые используются при обработке металлов (смазочные масла, компоненты, выделяющиеся при литье, и смазки, используемые при прокате). Смазочные масла — это углеводородные масла, жиры и прочие сложные эфиры. В составы для обработки металлов часто добавляют эмульгаторы, способствующие образованию эмульсий при разбавлении их водой.

По завершению процесса прокатки лубриканты удаляются соответствующим щелочным очищающим раствором, содержащим следующие компоненты:

- ♦ сильную щелочь, обычно  $\text{NaOH}$ ;
- ♦ структурообразователь, например, натрий силикат и/или натрий фосфат;
- ♦ ПАВ, чаще мыла, которые также выступают как ингибиторы коррозии.

Составы, используемые для обработки металлов в литейных цехах, как правило, включают жиры или углеводородные масла, остатки которых могут быть удалены щелочным очищающим раствором типа описанного выше, но содержащего ПАВ (например, ЛАБС, этоксилаты спирта или алкилфенола с ГЛБ от 12 до 15).

Вещества, остающиеся после протяжки проволоки, отличаются разнообразием. Наиболее часто они содержат сыпучие соединения (с макрочастицами), такие как известь, графит или даже фторсодержащие соединения. Здесь также применяются ще-

лочные очищающие растворы с предпочтительным использованием ЛАБС в качестве поверхностно-активных веществ.

### 3.5.3 Очистка металлических гальванопокрытий

Гальванические покрытия наносят на металлические пластины, полученные различными способами обработки (литые, экструзионные или кованные). Нанесение, покрытия обеспечивает наличие слоя, устойчивого к коррозии. Основные применяемые в этой сфере технологии — хромирование и оцинковывание [14].

Подготовка к гальванопокрытию включает:

- ♦ обработку металлических пластин растворителем для удаления смазки и масла;
- ♦ очистку пластин щелочным раствором для удаления измельченных примесей грунта и жиров;
- ♦ электролитическую очистку (электроочистку) для активации металла.

Используемые растворители — это либо хлорированные растворители (трихлорэтан), либо углеводороды типа ксилола или керосина. ПАВ в данном случае чаще всего не применяются. Для щелочной очистки используют состав с наполнителем, включающий ПАВ [15]:

	%масс
Натрий метасиликат	8–10
Натрий орто- или триполифосфат	10–15
NaOH	10–20
Натрий карбонат	10–20
ПАВ	2–7
Раствор для промывки (например, натрий глюконат)	0–1

Температура, как правило, около 60–80 °С. Это означает, что используемые неионогенные ПАВ должны обладать точкой помутнения выше этого значения. Анионные ПАВ также используются, и пенообразование не является при этом серьезной проблемой, поскольку удаляемая грязь действует как пеногаситель.

Электроочистка подготавливает металл к нанесению первого слоя, обычно тонкого первичного подслоя меди. Для того чтобы подготовить поверхность к нанесению, сделать ее чувствительной, брусок металла заряжается как анод (иногда и как катод). Используются и переменные поляриности. Подается напряжение, необходимое для гидролиза воды, металл погружается в воду с выделяющимся водородом, который восстанавливает окислы до чистого металла.

Электроочищающие растворы являются более щелочными [16], чем просто щелочные очищающие растворы, и включают следующие компоненты:

	%масс
Натрий ортосиликат	15–25
NaOH	15–25
Натрий триполи- или широполифосфат	10–20
Натрий карбонат	5–15
ПАВ	0,5–4

При температуре процесса очистки 60–80 °С обычно применяются неионогенные ПАВ с точкой помутнения выше 80 °С. Широко используют этоксилаты алкилфенолов и блоксополимеры оксидов пропилена и этилена (ОП/ОЭ ПАВ).



Сначала наносят медный слой, затем никелевые и хромовые слои. Ванну после нанесения слоев обычно промывают, не применяя ПАВ. Покрытие цинком и его сплавами проводят по схеме, описанной выше. Основное различие заключается в том, что эти металлы амфотерны и сильно щелочная среда применяется для предотвращения протравливания и точечной коррозии. Поэтому NaOH заменяют натрий карбонатом, а ортосиликат — метасиликатом. ПАВ применяются те же, что и в случае промывки стали. Таким образом, электроочищающий раствор, используемый для цинка или сплавов белых металлов, может содержать:

	%масс
Натрий метасиликат пентагидрат	20–30
Натрий карбонат	15–20
Натрий фосфат	20
ПАВ	0,5–2

Как правило, используются ортофосфаты, хотя допускается использование и полифосфатов. При старении ванны полифосфаты имеют склонность к обращению в ортоформу.

### 3.5.4 Другие системы покрытий

Гальванизация стали требует схожей щелочной очистки. Для предотвращения травления или точечной коррозии, занесенной из стадии чистки на пластину, очиститель должен быть аналогичен описанному для цинка и его сплавов. Буферный раствор щелочного очистителя, не содержащий свободной щелочи, может быть использован с неионогенным или анионным ПАВ (ЛАБС). При такой технологии цинковое покрытие наносится погружением стали в ванну с расплавленным цинком, и внешний вид поверхности серьезной проблемы не представляет.

Для предотвращения коррозии цинк наносится на сталь путем электролиза. Здесь режим очистки такой же, как и при подготовке стали к покрытию. После очищения белого металла следует процесс очистки цинка, при этом очиститель имеет менее щелочной состав.

Химическое осаждение металлов стало весьма популярным и в отношении пластмассовых изделий. Данный метод по своей химической природе схож с нанесением зеркального покрытия на стекло (используется технология химического восстановления солей металлов, таких как никель). Здесь необходима лишь стадия щелочной очистки. Очиститель должен подбираться с учетом природы загрязнений, которые нужно удалить, так как пластмасса обычно нейтральна к действию водных очистителей. Загрязнения чаще всего легкие, так что действие высоких температур не требуется и щелочность поддерживается на невысоком уровне. Вполне подходят слабо-пенящиеся неионогенные ПАВ с фосфатными наполнителями.

## 3.6 ПАВ как ингибиторы коррозии

Коррозия, как ее принято понимать, возникает в результате воздействия на металлосодержащие поверхности кислорода, влаги и солей. Стекло подвергается коррозии под действием фторидов и щелочей, а пластики корродируют под действием растворителей. Мы рассмотрим только металлосодержащие поверхности, поскольку именно в этих случаях используются ПАВ.

Металлические поверхности содержат как анодные, так и катодные участки, по причине своей зернистой природы. Катодные поверхности, как правило, подвержены общей коррозии, в то время как анодные имеют меньший размер, но большую плотность заряда, и поэтому там более вероятна точечная коррозия. Можно провести электрохимические измерения потенциала коррозии и ее скорости. Электрическая природа коррозии металлов сразу же указывает на то, что для защиты таких поверхностей могут быть использованы ПАВ [17].

Структуры ПАВ, которые выступают в роли ингибиторов, обычно длинноцепные амины или карбоновые кислоты. Функциональные группы ПАВ, адсорбируясь на противоположно заряженной поверхности, способствуют развороту углеводородных радикалов наружу, таким образом обеспечивая наличие гидрофобной поверхности в коррозионно-активной атмосфере. Обычно длины углеводородной цепи достаточно для исключения возможности растворения молекулы ПАВ в воде и для осуществления покрытия поверхности. Зона покрытия также зависит от вида адсорбции. Это может быть монослойная адсорбция при низких концентрациях, либо мицеллярная или гемимицеллярная при высоких концентрациях. Следовательно, зона покрытия может носить и фрагментарный характер.

Еще один аспект ингибирования коррозии, часто упускаемый из-за интереса только к самим металлам, это адсорбция на корродированной поверхности, то есть на оксидном слое. Оксид железа имеет положительно заряженную поверхность, и на ней могут адсорбироваться отрицательно заряженные ингибиторы, предотвращая дальнейшую коррозию. В данном случае в качестве ингибиторов можно использовать карбоновые кислоты [18].

В некоторых областях используется подход, отличающийся от обычного ингибирования коррозии. Могут применяться ингибиторы [24], разлагающиеся при нагревании, в результате чего образуется остаточная пленка на поверхности металла и выделяется аммиак, который может нейтрализовать кислоту, находящуюся в системе. В частности, в некоторых патентах говорится об использовании соли триэтанолamina и димера линолевой кислоты, как одного из представителей семейства ингибиторов, действующих подобным образом.

### 3.7 ПАВ в процессах обработки металлов

Существуют разные способы обработки металлов и металлических поверхностей — сверление, шлифование, фрезерование и волочение и т. п., но, в общем, все они связаны со съемом металла. Это предполагает разрыв связи металл–металл и сдвиг границ зерен. Все эти процессы приводят к нагреву и зачистке металлических поверхностей.

Одна из функций реагентов, применяемых при обработке металлов, — это снятие перегрева с рабочих частей; второй функцией является обеспечение смазки. Кроме того, предполагается, что эти составы будут предотвращать коррозию и обладать очищающими свойствами, достаточными для удаления металлических частиц и мелкого порошка с рабочей поверхности. В результате это приводит к более гладким металлическим поверхностям и продлению срока службы станка.

Металлическая поверхность, заново образованная в процессе обработки на скоростном станке, очень активна. Коэффициент трения в значительной степени превышает стандартный коэффициент трения металла (по металлу). Поэтому реагенты, использу-

емые в этой области должны обеспечивать низкий коэффициент трения и требуемые от составов функции. Перечислим ряд технологических и смазочно-охлаждающих средств, используемых для обработки металлов.

- ◆ *Эмульсионные масла.* Это жидкости на основе масел, основной функцией которых является смазка. ПАВ здесь применяют (например, в качестве ингибиторов коррозии) добавлением жирных кислот или жирных аминов.
- ◆ *Растворимые масла.* Это водоземмулирующие или растворимые масла (солюбилизированные), которые включают ингибиторы коррозии, эмульгаторы и детергенты. Эмульгатор может одновременно обладать функцией детергента, или последний добавляется в композицию.
- ◆ *Синтетические масла.* Составы, которые содержат небольшие количества масла, однако содержат большие количества эмульгатора, ингибитора коррозии и биоцидов, обеспечивая детергентность. Некоторые могут содержать сложные эфиры вместо масел. Различные классификации синтетических масел включают следующие типы соединений: изопарафиновые масла, поли- $\alpha$ -олефины, сложные эфиры, алкилбензолы.
- ◆ *Микроэмульсии.* Продукт с высоким содержанием эмульгатора, который формирует микроэмульсии воды в минеральных маслах или сложных эфирах. Высокая стоимость ограничивает их использование.

В тех областях, где применяются ПАВ, в составах растворимых и синтетических масел, а также микроэмульсиях, вода является основным ингредиентом рабочего раствора [19, 20]. Продукт эмульгируется или растворяется в воде и подается из центральной емкости насосом к рабочей установке (рис. 3.3). Возвращающийся поток от-

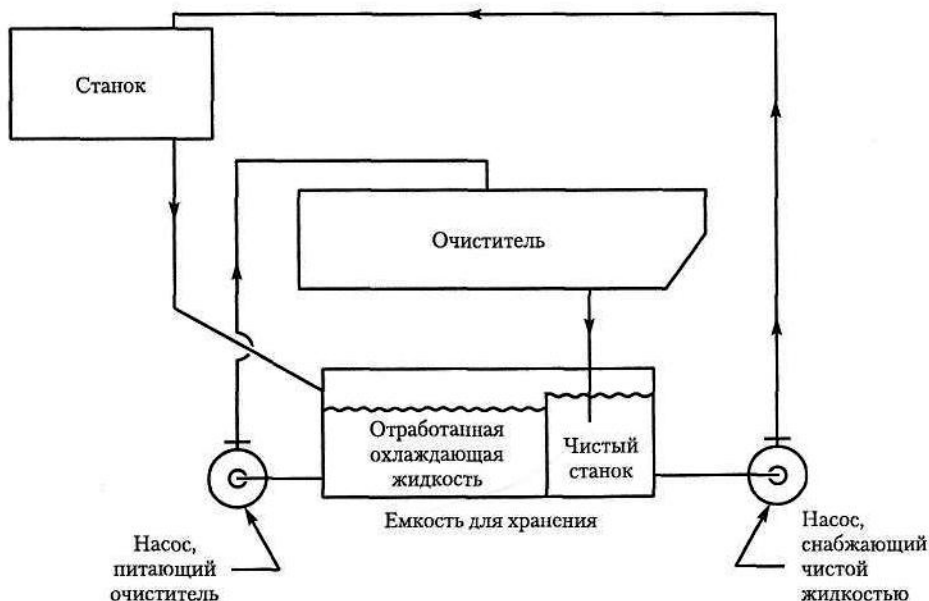


Рис. 3.3. Схематическое изображение механического станка с аппаратом снабжения смазочно-охлаждающей эмульсией

фильтровывается, и может быть дополнен испарившимися, израсходованными или разложившимися при нагревании компонентами [21].

ПАВ в таких составах могут быть следующие:

- ◆ жирные кислоты (ингибиторы коррозии) мыла (эмульгаторы);
- ◆ натрий алкансульфонат и диэтаноламин, как эмульгаторы;
- ◆ жирные амины ( $C_{12}$  и выше), этаноламины, циклогексиламины для ингибирования коррозии;
- ◆ диэтаноламид жирных кислот как эмульгатор и лубрикант;
- ◆ сложные эфиры фосфорной кислоты как детергенты и лубриканты;
- ◆ сложные эфиры полиэтиленгликоля как эмульгаторы и лубриканты;
- ◆ неионогенные смачивающие агенты, такие как этоксилаты спиртов или этоксилаты алкилфенолов как эмульгаторы, в частности для получения микроэмульсий.

Очевидно, что помимо традиционного снижения поверхностного натяжения и детергентности, ПАВ в процессе обработки металлов исполняют множество других функций. Металлообработка была бы малоэффективным и дорогостоящим процессом без вклада ПАВ в основные функции смазочно-охлаждающих средств, такие как охлаждающие, антифрикционные, детергентное действие и др.

### 3.8 ПАВ в процессе нефтедобычи вторичным методом

В последнее время нефтедобывающая промышленность все больше переходит в зависимость от уже существующих месторождений. Постоянная потребность в нефти и желание большинства государств быть не зависимыми от ее импорта, приводят к разработке методов, направленных на извлечения максимально возможных количеств сырой нефти из уже разработанных источников.

Среди физических методов, используемых в этих целях, следует отметить:

- ◆ технологию заводнения скважины раствором ПАВ, с помощью которого создается давление в добывающей скважине;
- ◆ метод подземных пожаров, также направленный на повышение давления, и, кроме того, приводящий к снижению вязкости добываемой нефти;
- ◆ усовершенствованные сейсмические методы определения потенциальных отложений нефти в уже разработанных месторождениях.

Химические методы, направленные на увеличение объемов добычи нефти, как правило, связаны с использованием ПАВ. По одной из существующих технологий ПАВ посредством эмульгирования способствует высвобождению нефти из пластов различных пород. По другой — ПАВ могут преимущественно смачивать породу, высвобождая таким образом имеющуюся там нефть. Также работает и следующий способ, известный как детергентный. На практике все эти механизмы имеют право на существование. На рис. 3.4 приведена схема заполнения скважины водным раствором ПАВ, который приводит как к увеличению давления, так и к вытесняющему нефть воздействию ПАВ.

В таких процессах используются анионные и неионогенные ПАВ, и здесь очень важна «цена вопроса», так как в случае вторичных методов добычи нефти нельзя надеяться на увеличение производства более чем на 5–10%. Поэтому в основном применяют

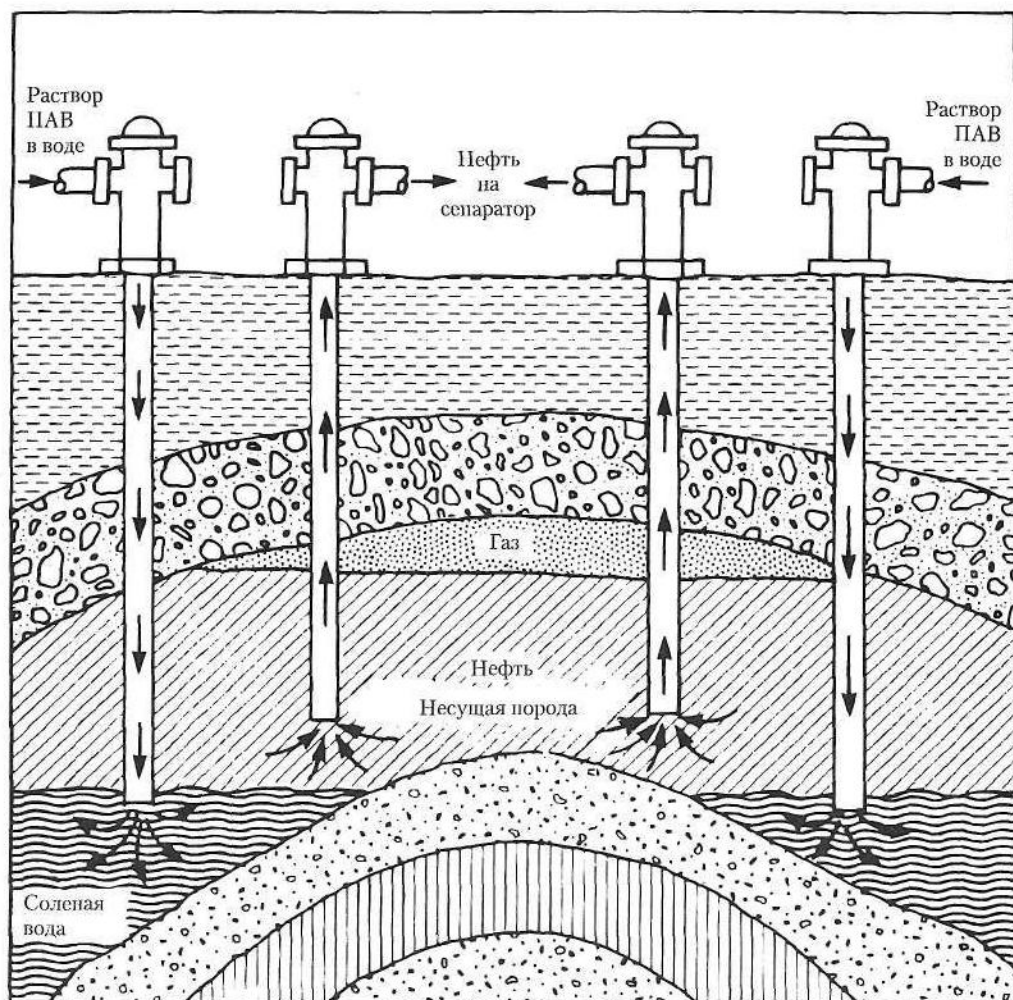


Рис. 3.4 Нефтяное месторождение с системой водного раствора ПАВ

анионные ПАВ, а именно недорогой лигносульфонат. Лигносульфонаты, получаемые в процессе сульфирования, предпочтительнее крафт-продуктов.

Наряду с ПАВ, применение находят различные полимеры и уже упомянутые физические методы. На сегодняшний день доля вторичной добычи в отрасли в основном зависит от открытия и разработки месторождений, но с появлением новых технологий (таких как усовершенствованные сейсмические методы) все чаще происходит возобновление работ на уже заброшенных скважинах.

В нефтедобывающей промышленности ПАВ применяется и в других целях. Лигносульфонаты, а иногда и полифосфаты, используются для диспергирования глины в буровых растворах. Для отделения нефти от минерализованной воды часто требуются деэмульгаторы. Это могут быть катионные ПАВ. Ил и глина также должны эффективно осаждаться на дно и предотвращать образование пены [22, 23]. Еще одна серьезная проблема — коррозия подземных трубопроводов [24]. В данном случае применяются

ингибиторы коррозии — амины или жирные кислоты. Компании, специализирующиеся на проблемах бурения скважин, продают множество различных реагентов, но их сложные составы являются коммерческой тайной, что делает их анализ здесь весьма затруднительным.

### 3.9 Битумные эмульсии

Для асфальтового покрытия дорог или при кровельных работах обычно используется битум (расплавленный или в виде эмульсии). Применяются и нагретые эмульсии. Обычно битум смешивается с раздробленным минеральным наполнителем и присадками, которые обеспечивают долговечность покрытия. Преимущество битумных эмульсий состоит в упрощенном способе их применения и в меньшей стоимости, кроме того, упрощается используемое оборудование и зачастую удается избежать нагрева [25].

Для приготовления битумных эмульсий, как правило, применяют катионные ПАВ, а именно амидоамины и имидазолины, так как они позволяют получать эмульсии битума в воде, обеспечивают хорошую смачиваемость и адгезию битума к минеральному наполнителю, что создает условия для увеличения долговечности дорог.

Данные ПАВ получают взаимодействием жирных кислот с этиленамином. Таким образом, в ходе реакции диэтилентриамин с длинноцепной жирной кислотой на первой стадии идет образование соли амина. При нагревании она превращается в амид. Имидазолин получают при дальнейшем нагревании, используя два моля жирной кислоты и амида. Он сразу вступает в реакцию с агентом, приводящим к образованию четвертичного соединения, в противном случае имеет место обратный гидролиз до соответствующего диамида.

Битумные эмульсии применяются повсеместно, однако существует определенная опасность — избыточное количество эмульгатора может привести к проблемам на дорогах, когда при жаркой и влажной погоде излишек ПАВ выделяется и становится причиной скользких дорог.

Дорожное покрытие асфальтом проводят по одной из трех существующих технологий:

- ◆ нагретый битум смешивается с минеральным наполнителем;
- ◆ разжиженный битум (например, разбавленный нефтяным дистиллятом) смешивается с наполнителем;
- ◆ эмульсия битума смешивается с наполнителем.

Использование эмульсий обладает рядом преимуществ: смесь может быть приготовлена прямо на месте производимых работ и часто без нагревания. Это приводит к снижению временных затрат и стоимости всего процесса. Важно иметь в виду, что такая эмульсия со временем может разлагаться, что делает дорожное покрытие недолговечным. Быстро разрушающиеся эмульсии применяют для текущего ремонта дорожных покрытий.

Эмульгаторы, используемые в данной области [26], — это жирные амины, которые для образования эмульсии, как правило, требуют подогрева, либо продукты конденсации аминов с жирными кислотами, в принципе, также требующие нагрева, но способные формировать эмульсии и без этого [13]. Например, продукт конденсации олеиновой кислоты и диэтиленамина может быть использован (0,1–0,5%) при получении

эмульсий с рН ~3,5 (битум ~60% и вода 40%). Эти эмульсии в дальнейшем смешиваются с наполнителем и укладываются в виде дорожного покрытия. Данный метод используется не только в дорожном строительстве, но и в строительстве прочих коммунальных объектов, а также в других областях применения асфальта.

Анионные ПАВ применяются [14] когда необходимо обеспечить долговечность и большую стабильность эмульсии, кроме того, важно поддержание определенного значения вязкости. Талловые масла, а также сульфонаты на основе талловых масел, применяются в концентрациях 0,75%. При необходимости увеличения стабильности битумных эмульсий могут быть использованы полиакрилаты.

### 3.10 ПАВ в эмульсионной полимеризации

Высокомолекулярные полимеры последнее время получают с использованием специальных растворителей, которые растворяют мономер. В дальнейшем получаемый продукт отделяется от растворителя и высушивается. Иногда используют эмульсионные полимеры, в этом случае мономеры эмульгируются в растворителе, например, в таком, в котором мономер не растворим. Проводят полимеризацию, и получаемый полимер остается в растворе в виде эмульсии. В дальнейшем полимер может быть использован при растворении в «подходящем» растворителе [27].

Полиакрилаты (после синтеза — это эмульсия в минеральных маслах в присутствии эмульгатора ПАВ), могут быть выделены при добавлении воды, которая приводит к обращению эмульсии, где полимер уже не растворим. Или наоборот, водонерастворимые мономеры эмульгируют в воде, а эмульсионный полимер получают в виде гранул, коагулирующихся из системы [28].

Эмульсионная полимеризация имеет ряд преимуществ, в число которых входят низкая энергоемкость, усовершенствованный контроль за ходом процесса, и, в случае полиакрилатов, простота работы с получаемой жидкостью. ПАВ, применяемые в эмульсионной полимеризации, включают анионные ПАВ (например, сульфосукциматы) для получения винилхлоридных латексов в водной эмульсии.

### 3.11 Разрушение эмульсий

ПАВ необходимы для формирования эмульсий, но они могут быть использованы и для их разрушения. В большинстве случаев разрушение эмульсий проводят недорогими неорганическими кислотами и основаниями. Так, всем хорошо известно «кислотное разложение», при котором снижение рН дестабилизирует щелочную эмульсию. Это эффективно используется при обработке металлов для разложения отработанных смазочно-охлаждающих средств.

В процессах добычи нефти тоже существуют проблемы с эмульсиями. Нефть, выкачиваемая на поверхность, содержит соленую воду, и в зависимости от состава представляет собой эмульсию воды в нефти или наоборот. Часто в качестве стабилизаторов таких эмульсий выступают анионные ПАВ, добавляемые в буровые растворы. Когда не действует обычное кислотное разложение, применяют повышенные температуры. Если эмульсия стабильна, используют деэмульгаторы, которые представляют собой композиции ПАВ (например, аминов, амидоаминов и имидазолинов), добавляя их в подогреваемые «отстойники» на месторождениях.

## 3.12 Транспортировка топливных суспензий

Во многих странах уголь все еще остается источником получения энергии. Транспортировка угля — это дорогостоящее мероприятие, и по возможности необходимо снизить его стоимость. Одним из предложенных методов является транспортировка в виде суспензии порошкового угля в масле или дизтопливе по трубопроводам или в емкостях. Для этой технологии требуется образование устойчивых суспензий по доступной цене. Используемые в достижении этих целей ПАВ — это анионные и неионогенные смачивающие агенты [29], а также этоксилированные катионные ПАВ [30]. При получении топливных суспензий в масло добавляют спирт или небольшое количество воды в присутствии ПАВ. Суспензия получается добавлением порошкового угля в приготовленную смесь при перемешивании. Готовая смесь может быть доставлена непосредственно в паровой котел или в хранилище.

Данный метод имеет ограниченное применение из-за недостаточной стабильности получаемых суспензий и, как следствие, невозможности их прокачки.

## 3.13 ПАВ в процессах флотации

В разделе, касающемся бумажной промышленности, были упомянуты методы флотации, используемые для удаления примесей с волокон, а также для разделения волокон по размерам и методам их получения. Флотация имеет более обширную сферу применения при разделении руд, включающую их обогащение от различных примесей пустой породы.

Добываемая из земли руда редко находится в достаточно чистом виде и не пригодна для ее прямого использования. Большинство руд содержат примеси глины и других минералов. Некоторые минералы встречаются в природе совместно, такие как марганец и оксид железа или сульфид меди и цинка. В таком случае руды отделяются довольно экономичным путем с использованием флотации. Основными реагентами, применяющимися для повышения эффективности флотации, являются коллекторы-собиратели, как правило, ПАВ.

Функция коллектора заключается в селективной адсорбции ПАВ на поверхности руды, чтобы она могла быть отделена от пустой породы. ПАВ адсорбируются на поверхности руды функциональными группами, оставляя гидрофобные хвосты на поверхности. Частичная гидрофобность поверхности притягивает пузырьки воздуха, снижая плотность и делая возможным процесс флотации. Частицы, не обладающие участками для адсорбции ПАВ, оседают на дно. Конечно, возможен и обратный механизм, по которому коллектор притягивается к загрязнителям, а желаемая руда выпадает в виде осадка [31].

ПАВ, используемые в подобном процессе, обычно взаимодействуют с поверхностью посредством электростатических зарядов (так называемое Кулоновское взаимодействие). Если взаимодействие очень сильное и приводит к образованию химических связей ПАВ с поверхностью руды, то имеет место хемосорбция.

Мелкие частицы руды часто обладают нулевой точкой заряда или изоэлектрической точкой. При значениях рН выше этой точки, поверхность заряжена отрицательно; при меньших значениях рН — положительно. Таким образом, катионные коллекторы действуют при высоких рН, а анионные при низких. Выбор ПАВ будет определять степень селективности участков поверхности. Мелкие частицы окружены гидратаци-



онным слоем, который чувствителен к ионной силе, рН и температуре, следовательно, внешние условия должны регулироваться таким образом, чтобы вызывать либо увеличение этого слоя, либо приводить к его разрушению [33].

В качестве коллекторов для положительно заряженных руд интенсивно применяются мыла жирных кислот, поскольку они недороги и весьма эффективны. Длина цепи чрезвычайно важна; иногда предпочтительны короткие цепи. Кальциевые и бариевые руды особенно чувствительны к жирным кислотам (в таком случае имеет место хемосорбция).

Другие применяемые анионные коллекторы — это сульфонаты (в том числе и дешевые лигносульфонаты), сульфаты, фосфаты и ксантогенаты. Ксантогенаты часто используются для тех руд, металлические компоненты которых способны к образованию устойчивых сульфидов, например, цинк или медь.

Для руд с отрицательно заряженной поверхностью необходимо соблюдать ряд определенных правил. Здесь используются длинноцепные амины, четвертичные аммониевые соли, пиридиниевые соли и имидозолины. Адсорбция обуславливается электростатическим взаимодействием катионных групп ПАВ с отрицательно заряженной поверхностью руды. В тех случаях, когда металлы (медь или цинк) могут легко образовывать комплексы с азотом, возможна хемосорбция.

Существуют методы, облегчающие применение коллекторов. Активаторы используются для усиления связи руда–коллектор. Например, флотация руды оксида цинка ксантогенатами может быть усилена первоначальной адсорбцией ионов меди на поверхности цинковой руды, так как связь ксантогенат–медь более прочная. Для достижения обратного эффекта используются депрессанты. Наиболее простыми депрессантами служат ионы водорода или гидроксидионы; определенное рН может дезактивировать действие коллекторов. Более сложные методы включают использование замещенных ионов; так, натрий сульфид предотвращает сбор сульфидных руд. Обратная ситуация (к выше описанной) по использованию меди для активации сбора цинковых руд. Действие меди можно дезактивировать цианидионами. При проведении флотации следует учитывать и контролировать следующие факторы:

- ◆ рН — наиболее важный из контролируемых факторов. Он определяет дзета-потенциал, или заряд поверхности, который также является контролируемым фактором.
- ◆ По возможности, температура тоже должна регулироваться. Физическая адсорбция весьма чувствительна к изменениям температуры. Размер гидратационного слоя вокруг мелких частиц также очень сильно зависит от температуры.
- ◆ Источник руды. Система реагентов и условия флотации, которые хорошо работали для одного рудника, могут перестать действовать в другом, так как источником руды служат природные жилы с различными характеристиками поверхности и состава.
- ◆ Следует обращать внимание и на другие факторы. Качество воды необходимо контролировать на изменение ионной силы; нельзя использовать какой угодно воздух — иногда используют чистый кислород. Степень измельчения руды также влияет на процесс флотации.

Используемые ПАВ существуют в растворе в виде мицеллярных агрегатов, и есть множество теорий относительно формы их существования при адсорбции [32]. Мицеллы могут адсорбироваться, разворачиваясь на поверхности, либо как гемимицеллы. Мономерные ПАВ могут адсорбироваться индивидуально, или мицеллы могут изме-

нять свою форму и размеры под действием поверхностных сил. Все это возможные варианты, но ни один из них доказан, поскольку пока не разработаны методы, позволяющих это сделать.

### 3.14 ПАВ в процессе пожаротушения

ПАВ играют ключевую роль как пенообразователи в средствах пожаротушения. Пенный покров направляется непосредственно на пламя по воздушной подложке или на подложке из двуоксида углерода [34].

Наиболее распространенным методом, применяемым в огнетушении, является использование пенных покровов диоксида углерода. Обычно, это реакция нейтрализации натрий бикарбоната кислотой в присутствии воды, в которой растворяется ПАВ, обладающее способностью к пенообразованию. Такие свойства имеют сульфоэтоксилаты, бетаины и сульфонаты. В качестве кислоты используют серную кислоту или даже соль (например, алюминий сульфат). В огнетушителе оба компонента хранятся отдельно друг от друга до тех пор, пока они не будут востребованы; в нужный момент они объединяются. В систему могут быть добавлены и стабилизаторы пены — это водорастворимые протейны (типа альбумина).

Воздушные пены генерируются путем вовлечения воздуха или диоксида углерода в раствор ПАВ.

### 3.15 Отверждение цемента

В виде добавок в бетон и цемент используют недорогие лигносульфонаты. Включение таких ПАВ в качестве пластифицирующих средств может снизить количество воды, необходимое для замешивания, ускоряя отверждение без потери прочности [35]. Правильно подобранные лигносульфонаты не пенятся. Высоко пенящиеся ПАВ находят применение в легких пеноцементах.

Если возникает проблема коррозии, например, в армированных решетках, то вместо лигносульфонатов используются неионогенные ПАВ. Возможно применение полигликолевых эфиров.

### 3.16 ПАВ в пищевой промышленности

ПАВ, добавляемые непосредственно в пищевые продукты, в США должны быть одобрены FDA\*. Разрешение должно быть получено и на материалы в составе упаковки (это касается бумаги, пластика и металлических деталей). Производители ПАВ должны быть ознакомлены с требованиями к чистоте соединений, используемых для мытья посуды и пищевых емкостей. В данном разделе мы рассмотрим ПАВ, используемые в пищевых добавках.

Пищевые добавки — ПАВ классифицируются следующим образом:

- ◆ эмульгаторы;
- ◆ пластификаторы;
- ◆ стабилизаторы суспензий.

\* *Food and Drug Administration* — Управление по надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов.

Эмульгаторы находят разнообразное применение [36]. При изготовлении мороженого и сладкого крема они обеспечивают устойчивость эмульсий таким образом, чтобы они были стабильными в течение долгого времени. При выпекании хлебобулочных изделий они используются как воздухововлекающие добавки, обеспечивая низкую плотность получаемых продуктов. Заменители молока, применяемые для добавления в кофе, содержат эмульгаторы, способствующие быстрому и равномерному суспендированию продукта в широком интервале температур. Взбитые сливки и кремы также стабилизируются эмульгаторами [37].

В этих случаях обычно применяются сложные эфиры сорбита и этоксилаты сорбита [15]. Зачастую требуется использование смеси эмульгаторов, одного с ГЛБ в области от 10 до 15, и второго — с ГЛБ от 4 до 8. Такая потребность основана на необходимости иметь определенное ГЛБ смеси, хотя чаще желательно получить дополнительное свойство, скажем стабильность эмульсии и воздухововлекаемость, что делает композицию эффективнее. Большинство таких решений основано на практических результатах, а не на теоретических предположениях.

Эмульгаторы с низким ГЛБ применяются для подавления пены при переработке сахарной свеклы. Также они могут использоваться для усиления вкуса и цвета (например, в процессах засолки и варки соусов). При переработке свекла отжимается для выделения сахара, а затем отфильтровывается. Именно здесь и на следующем этапе концентрирования имеет место пенообразование. Пена представляет серьезную проблему и в ходе ферментации. Пеногасители, используемые в данной области, должны удовлетворять требованиям FDA или требованиям Министерства сельского хозяйства (США). В данном случае могут быть использованы эмульгаторы с низким значением ГЛБ.

Пластификаторы применяются в хлебобулочной продукции, жевательных резинках и при изготовлении соусов (это лишь малая часть примеров). Здесь цель — обеспечение необходимой консистенции и мягкости продукта, а также его действие в качестве консерванта и увлажнителя. Используемые ПАВ обычно представлены сложными эфирами глицерина и пищевых жирных кислот; широкое применение находят и сложные эфиры сорбита. Часто используют пластификаторы вместе с эмульгаторами, так как в данном случае проявляется эффект синергизма. Сложные эфиры глицерина широко используются в продуктах массового потребления, таких как жевательные резинки и некоторые конфеты типа ирисок, либо при производстве шоколадных плиток для корректировки вязкости и предотвращения выделения жира после упаковки.

Для стабилизации эмульсий (типа «вода в масле»), таких как маргарин, используются ПАВ с низкими значениями ГЛБ. Это сложные эфиры сорбита, глицерина, некоторые сложные эфиры фосфорной кислоты или гликоли. Их функция заключается в обеспечении растекаемости продукта и для предотвращения разбрызгивания воды при нагревании.

### 3.17 Применение ПАВ в сельском хозяйстве

Практически в каждой из областей сельского хозяйства ПАВ находят широкое применение в качестве ингредиентов промышленных продуктов. ПАВ используются для регулирования структуры почвы. Алкилсульфонаты могут изменять плотную почву, делая ее более гидрофильной, и разрыхлять присутствующую в ней глину, что упрощает возделывание почв.

Введение ПАВ может повысить эффективность гербицидов, фунгицидов и инсектицидов. Соли и этоксилаты аминов создают условия для улучшенного смачивания и распыления. Кроме того, наличие гидрофобной поверхности обеспечивает и защиту от влаги. В данной области ПАВ играют важную роль и оказывают влияние на длительность хранения продуктов. Эмульсии пестицидов стабилизируют ПАВ-эмульгаторами, кроме того, ПАВ могут выступать в качестве стабилизаторов суспензий порошковых инсектицидов при их применении в виде водных суспензий.

Удобрения имеют тенденцию к слипанию. Это можно предотвратить введением в их состав ПАВ (например, жирных аминов). Жирные амины предотвращают слипание, действуя как влагопоглотители. ПАВ используются вместе с неорганическими солями, например аммоний нитратом или аммоний сульфатом, где жирные амины эффективны в количествах 100 ppm и менее. Данные вещества применяются в виде спреев, разбавленных минеральными маслами, или расплавов низкоплавких восков. ПАВ снижают время производства фосфатных удобрений, предотвращают их слипание, а улучшением свойств смачиваемости и распыливания способствуют распределению в почве.

Кроме того, современное сельское хозяйство не обходится без моющих средств, применяемых перед отправкой продуктов на перерабатывающие предприятия и в магазины. Несмотря на то что продукты моют непосредственно перед употреблением, в момент сбора урожая этот вопрос встает очень остро. Такие моющие средства включают ПАВ, одобренные FDA, с небольшим содержанием структурообразователей (или без них), и обладающие нейтральным pH.

### 3.18 Использование ПАВ в фармакологии

Как фармакологические вспомогательные средства ПАВ применяются главным образом благодаря своим очищающим и эмульгирующим свойствам. Многие области их применения связаны с обработкой кожи — в данном случае смачивающие агенты способствуют улучшению контакта лекарственного препарата с кожей. Установлено, что полилфенолэтоксилат (9 моль ОЭ) дезактивируют HIV *in vitro* и применяют как спермициды. Натрий лаурилсульфат используют при изготовлении зубных паст. Некоторые катионные ПАВ известны благодаря своим бактерицидным свойствам и использованию в качестве вспомогательных фармацевтических средств. Примером может служить *Laparium Chloride*, являющийся замещенным четвертичным пиридиновым соединением.

### 3.19 Заключение

Целью данной главы было показать разнообразие и широту областей промышленного применения ПАВ. Некоторые ПАВ потребляются в больших количествах, например, в металлообработке, другие используются в незначительных, как в фармакологии. Все они имеют свое специфическое применение.

Возрастающие запросы потребителей приводят к появлению новых сфер применения ПАВ и расширению их рынка.

# Глава 4 Методы анализа ПАВ

Деннис Андерсон

## 4.1 Введение

Сложность анализа ПАВ зависит от набора имеющихся данных и от требуемых характеристик. Способы классического анализа основаны на контроле и гарантии качества данных соединений; однако потребность в точных результатах привела к тому, что все чаще используются инструментальные методы анализа. Работа [1] охватывает данную тему в общих чертах. Краткие обзоры методов анализа включены в исследование [2]. Кроме того, в томах 8, 19 и 53 *Surfactant Science Series*, вышедших в издательстве *Marcel Dekker* [3, 4, 5] можно найти ответы на вопросы, касающиеся анализа анионных, катионных и неионогенных ПАВ. Организации, занимающиеся разработкой стандартов, такие как *American Society for Testing and Materials (ASTM)* и *International Standards Society (ISO)*, также предоставляют подробные методики анализа. При рассмотрении конкретных систем ПАВ многие из них будут упомянуты.

Большинство основных измерений для анионных и катионных ПАВ основано на определении содержания активного компонента методом двухфазного титрования. Поскольку они являются «базовыми» методами, то требуют использования хлорированных растворителей, в связи с чем их точность недостаточна, а конечная точка титрования у разных химиков-аналитиков может оказаться разной. Для решения этой проблемы предлагается использовать фотометрический контроль конечной точки титрования [6], либо определять ее с помощью ионоселективных электродов [7]. Промышленные способы анализа стали более достоверными с выходом нескольких превосходных сборников эталонных ИК-спектров [8, 9, 10], предназначенных для идентификации незнакомых соединений. Значительно возросло и использование спектроскопии ядерного магнитного резонанса [11, 12], других передовых ионизационных методов, таких как «бомбардировка быстрыми атомами» (*FAB, Fast Atom Bombardment*), термораспыление (*Thermospray*), электрораспыление (*Electrospray*), ионизация пучком элементарных частиц и *MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization-Time of Flight)* [2].

## 4.2 Анионные ПАВ

Содержание анионоактивного ПАВ обычно определяется двухфазным титрованием с использованием в качестве титранта хлорида бензотониума (*Hyamine 1622*) [3, 13]. При таком титровании анионные ПАВ взаимодействуют с катионным ПАВ с образованием ионной пары. В результате образования ионной пары мы имеем, по сути, незаряженное соединение, которое можно экстрагировать с помощью неполярного растворителя (как правило, это четыреххлористый углерод, хлороформ или метиленхлорид). Контроль данной реакции ведется с использованием растворимых в воде катионных красителей, обычно Метиленового Синего [14], либо смеси анионных и катионных красителей, таких как Дисульфидиновый Синий VN150 плюс Димидиуминовый Синий. Последняя

пара красителей используется в методе, известном как *CID*-метод. Иногда используются и другие красители (Нейтральный Красный, Бенгальский Розовый, Бромкрезоловый Голубой и Тимолфталеин).

В точке эквивалентности наблюдается изменение цвета органического слоя. Проблема, которая возникает при использовании двухфазного титрования, связана с трудностью определения конечной точки, а также осложняется образованием эмульсий в присутствии некоторых гидротропов и низших спиртов. Присутствие катионных ПАВ занижает получаемые значения, и, кроме того, необходимо удаление остатков гипохлоритных отбеливателей перед началом титрования, поскольку гипохлорит разрушает большинство индикаторов.

Другой недостаток двухфазного титрования — использование летучих галоген-содержащих растворителей. Тенденция к исключению из лабораторной практики хлорированных растворителей привела к разработке потенциометрического метода анализа с использованием нитрат- и ПАВ-селективных [17] электродов для определения конечной точки титрования. Данный метод предполагает однофазное титрование, и, во многих случаях, большую точность определения точки эквивалентности. При использовании этого метода возникает новая проблема — содержание анионного ПАВ, определенное потенциометрическим титрованием, может не совпадать со значениями, полученными в случае двухфазного титрования.

Альтернативный способ определения анионоактивных ПАВ заключается в осаждении анионных соединений в виде паратолуидиновых солей. Соль отделяют фильтрованием и оттитровывают раствором гидроксида натрия [16]. Следовые количества анионного ПАВ в воде определяются образованием соединения АПАВ с Метиленовым Синим, которое экстрагируют хлороформом и измеряют интенсивность окраски на длине волны 652 нм [17, 18]. Другие индикаторы, используемые в таком виде анализа, представлены Розанилином, Лазурным А, Толуидиновым Голубым О, Метиловым Зеленым, а также образованием хелатов железом (II) с 1,10-фенантролином, 5-хлор-1,10-фенантралином и 5-метил-1,10-фенантратлином [19].

В число наиболее часто встречаемых промышленных анионных ПАВ входят сульфонаты  $\alpha$ -олефинов и сульфонаты на основе алкилбензолов. Основным продуктом сульфирования  $\alpha$ -олефинов является сложная смесь олефина, сульфонатов и сультонов. Гидролиз сультонов приводит к образованию ряда гидроксиалкансульфонатов и алкенсульфонатов. Соотношения этих соединений зависит от условий сульфирования и гидролиза.

Характеристика данных продуктов для количественной оценки содержания гидроксиалкансульфонатов включает определение анионных ПАВ и гидроксильного числа. Негидролизированные сультоны удаляются методом колоночной хроматографии, и в последствии анализируются методом высокоэффективной жидкостной [20] или газовой [21] хроматографии. Количество несulfированных соединений (углеводороды), как правило, определяется гравиметрически или хроматографически после их экстракции четыреххлористым углеродом, петролейным эфиром или гексаном. И вновь хлорированные растворители ограничивают применимость этих методов и требуют определенных условий их использования. Чтобы избежать потери низкомолекулярных олефинов при выпаривании растворителя, необходимо быть чрезвычайно аккуратным.

Анализ алкилбензолсульфонатов менее сложен, поскольку сульфирование протекает в строго ограниченном положении ароматического кольца. Поскольку использу-

ются как линейные, так и разветвленные алкилаты, определение анионных ПАВ и расчеты содержания несulfированных веществ проводятся методами, схожими с описанными для  $\alpha$ -олефинсульфонатов.

Для алкил-, алкилэфиро- и алкилфенилэфирсульфатов проводят различие между определением содержания анионных ПАВ гидролизованных и негидролизованных образцов [22, 23].

Несulfированные образцы обычно определяют экстракцией, гравиметрически или газовой хроматографией по внутренним стандартам. Примеси sulfированного этиленгликоля могут быть определены последовательным анионным и катионным обменом для удаления сульфат- и хлоридионов, помимо sulfированного полиэтиленгликоля. Для определения уровня содержания sulfированного полиэтиленгликоля сульфат- и хлоридионы вычитаются из общего объема титрования [24]. В случае сложных эфиров сульфосукцинатов содержание их может быть определено растворимой в спирте фракцией или по титрованию сульфонов.

Для мыл карбоновых кислот, полученных из жиров, не прореагировавшие жирные кислоты или избыток каустика определяются титрованием либо экстракцией необходимых образцов. Остаточный глицерин оттитровывают перйодной кислотой, а ненасыщенность олефинов определяется по йодному числу. Содержание сложных эфиров фосфорной кислоты, как правило, измеряется в ходе потенциометрического титрования раствором каустика с использованием системы электродов стеклянный/каломельный. Образец титруется до появления двух точек эквивалентности (ТЭ). Титрование прекращают лишь после второй точки эквивалентности, когда добавлен избыток кальций хлорида или нитрата серебра. Это приводит к падению рН раствора. По мере завершения реакции титрование ведут до появления третьей точки эквивалентности. Для определения концентрации образца предлагаются следующие расчетные уравнения:

$$\begin{aligned} \% \text{H}_3\text{PO}_4 &= \{(\text{ТЭ3}) - (\text{ТЭ2})\}[\text{N, основания}][98.1][100] / [\text{г, образца}]. \\ \% \text{ моноэфира} &= \\ = \{(\text{ТЭ2}) - (\text{ТЭ1})\}[\text{N, основания}][\text{ММ моноэфира}][100] / [\text{г, образца}] - & (4.1) \\ & - \% \text{H}_3\text{PO}_4. \\ \% \text{ диэфира} &= \\ = \{(2)(\text{ТЭ1}) - (\text{ТЭ2})\}[\text{N, основания}][\text{ММ диэфира}][100] / [\text{г, образца}]. \end{aligned}$$

Данные расчеты повторяются, но внимание обращают только на моноэфиры, диэфиры и фосфорную кислоту. Содержание три-сложных эфиров или пиродифосфорной кислоты по этому методу не определяется [25].

Как правило, анионные ПАВ не обладают достаточной летучестью для прямого анализа методом газовой хроматографии. В случае линейных алкилбензолсульфонатов используют реакции метилсульфонатов [26, 27], а также реакции с тионилхлоридом [28] и пиролиз при 650 °C [29]. Алкилаты, используемые при синтезе линейных алкилбензолсульфонатов, могут быть охарактеризованы методом газовой хроматографии, следующей за разложением ЛАБС серной, соляной или фосфорной кислотами при повышенных температурах [30]. Свободные алкилаты классифицируются как мягкие (линейные алкильные цепи; более биоразлагаемые), либо жесткие (разветвленные алкильные цепи; менее биоразлагаемые).

Большинство надежных методов определения образцов, содержащихся в  $\alpha$ -олефиносульфонатах, включает гидрогенизацию для удаления остатков ненасыщенности олефинов, и последующее взаимодействие с тионилхлоридом с образованием ряда алкилсульфонилхлоридов и моноалкилсульфонилхлоридов [31]. Непрореагировавшие свободные углеводороды могут быть без труда экстрагированы петролейным эфиром или гексаном и исследованы методом газовой хроматографии. Следует быть осторожным в сравнении состава непрореагировавших углеводородов с составом исходного олефина, поскольку некоторые изомеры олефинов сульфурются значительно быстрее других.

Алкилсульфаты и алкилэфирсульфаты исследуются методом газовой хроматографии после гидролиза соляной кислотой для выделения исходных спиртов или эфиров спиртов. Извлекаемые при этом образцы, содержащие до 7 моль оксида этилена, определяются без превращения в какие-либо производные. Для образцов, включающих большее количество молей этоксиатов, необходимо расщепление эфирных связей в этиленоксидной или пропиленоксидной цепи йодоводородной или бромоводородной кислотой [32], с образованием алкилйодидов или бромидов, соответствующих спиртам, которые используются для получения алкоксиатов.

Мыла жирных кислот могут быть легко охарактеризованы по распределению жирных кислот по длине углеводородной цепи образованием метиловых эфиров фракции жирных кислот. Наиболее общепринятым методом является кислотно-катализируемая этерификация с трифторидом бора и метанолом. Если речь идет о натриевых и калиевых мылах, превращение в производные можно проводить непосредственно из солей кислот, без выделения свободных жирных кислот перед этерификацией. При анализе метиловых эфиров газовой хроматографией с использованием полярной стационарной фазы насыщенные жирные кислоты элюируются перед непредельными аналогами с тем же числом углеродных атомов. При неполярной стационарной фазе насыщенные аналоги элюируются позже непредельных образцов.

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) является очень полезным инструментом для характеристики соединений, входящих в состав анионных ПАВ. Альфа-олефинсульфонаты могут быть определены в обращенно-фазовом режиме ВЭЖХ [1]. Обычно первыми элюируются гидроксикалкансульфонаты в порядке, зависящем от длины цепи. Наблюдается и зависимость элюирования от положения гидроксильной группы в цепи. Алкансульфонаты элюируются позднее в порядке, определяемом длиной алкильной цепи и положением сульфоновой группы.

Остаточные сульфонаты в  $\alpha$ -олефинсульфонатах определяются методом ВЭЖХ даже при очень низких концентрациях [33]. Разделение линейных алкилбензолсульфонатов достигается в обращенно-фазовом режиме с использованием в качестве подвижной фазы воды/тетрагидрофурана, ацетонитрила, либо метанола, содержащей ионный модификатор [34–37]. Наличие ароматического кольца дает возможность применить УФ-спектроскопию. Сульфоновые примеси и примеси непрореагировавших алкилбензолов в алкилбензолсульфонатах определяются обращенно-фазовым методом с использованием в качестве подвижной фазы воды/ацетонитрила [38, 39].

Обращенно-фазовый режим ВЭЖХ применяется и для анализа сульфозтоксиатов нонилфенолов. В общих случаях наблюдаются отдельные пики для сульфатов, неорганических солей и несulfурированных соединений [40]. При усилении обращенно-фазового характера разделения оно в большей степени происходит по длине ал-



кильной цепи, а при усилении его нормально-фазового характера — уже по длине цепи этиленоксида. Как правило, для несulfированных соединений в спиртовых эфиросульфатах требуется отделение непрореагировавших углеводов ионообменной хроматографией. Выделенные этоксилаты спиртов в дальнейшем характеризуются методом ВЭЖХ по длине алкильной и этиленоксидной цепи [41, 42].

В последнее время широко используются спектральные методы анализа анионных ПАВ. ИК-спектроскопия была признана эффективной для исследования анионных ПАВ в общем [8, 9, 10], и алкилбензолсульфонатов в частности [43]. Обычно для характеристики используются следующие полосы поглощения:  $1100\text{--}1250\text{ см}^{-1}$  для С-О-С, Ф-О-С и С-ОН;  $1680\text{--}1720\text{ см}^{-1}$  для карбоновых кислот;  $1550\text{--}1650\text{ см}^{-1}$  для солей карбоновых кислот;  $1213\text{--}1245\text{ см}^{-1}$  и  $1010\text{--}1040\text{ см}^{-1}$  для сульфатов и  $1335\text{--}1375$  и  $1165\text{--}1195\text{ см}^{-1}$  для сульфонов.

Спектроскопия протонного магнитного резонанса (ПМР) также интенсивно используется для анализа [3], поскольку были установлены резонансы для двойной связи олефинов при  $5,5\text{--}6,7\text{ ppm}$ ; для  $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$  при  $4,0\text{ ppm}$ ; для  $(\text{OCH}_2-\text{OCH}_2)_n$  при  $3,5\text{ ppm}$ , и для ароматических протонов при  $7,0\text{--}8,0\text{ ppm}$ . По соотношению сигналов алифатических и ароматических протонов можно определить относительную длину алкильной цепи в алкилбензолсульфонатах. Благодаря разрабатываемому способу определения положения сульфогрупп в алкилбензолсульфонатах [44] и линейных алкилсульфатах [45] набирает популярность спектроскопия магнитного резонанса углерода-13 (ЯМР  $^{13}\text{C}$ ). Установлено, что спектроскопия ядерного магнитного резонанса фосфор-31 является весьма полезной для характеристики сложных эфиров фосфорной кислоты. При анализе триметилсилильных производных наблюдаются отдельные резонансы высокого разрешения для не прореагировавшей фосфорной кислоты, моно-, ди- и триэфиров. Присутствие пирофосфатов также может быть определено из итогового спектра.

Обычно анионные ПАВ не обладают достаточной летучестью или термической стабильностью для их прямой ионизации масс-спектральными методами, но в ряде случаев бомбардировка быстрыми атомами дает многообещающие результаты [46]. Режим десорбции поля для отрицательных ионов в анализе сульфонов [47] применяется крайне редко, в частности из-за того, что даже в случае присутствия катионных ПАВ не наблюдается интерференция. И в заключение заметим, что метод термораспыления весьма успешно применяется для анализа сульфированных этоксилатов нонилфенола, разделенных в режиме нормально-фазовой жидкостной хроматографии [48].

### 4.3 Неионогенные ПАВ

Многие неионогенные ПАВ получены на алкилфенолах с различным углеводородным радикалом. Промышленно доступными являются несколько типов алкилфенолов, которые включают октилфенолы, получаемые на основе диизобутилена; нонилфенолы, изготовленные на основе тримера пропилена; линейные нонилфенолы, на основе  $\alpha$ -олефинов по реакции Фриделя Крафтса; додецилфенолы, получаемые на основе тетрамера пропилена. Способы анализа, характеризующие неионогенные ПАВ, основаны на определении гидроксильного числа, точки помутнения, измерении содержания алкиленоксида и определении остаточного количества оксида этилена, оксида пропи-

лена или диоксана. В случае пропоксилатов интерес представляет определение ненасыщенности олефинов для оценки возможности протекания побочных реакций. В методы определения ненасыщенности входят: использование ацетата ртути [49], монохлорида йода [50] и ИК-спектроскопия.

Если требуется более детальная информация относительно гидрофобной части молекулы, эфирная связь этилен- или пропиленоксида может быть разрушена действием бромводородной или йодводородной кислоты. Выделенная гидрофобная часть в виде соответствующего йодида или бромида, определяется методом газовой хроматографии или ВЭЖХ. При возможности исследования методами ПМР и ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии точно устанавливается как природа гидрофобной части молекулы, так и соотношение между ней и оксидом этилена (ОЭ). Кроме того, из спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  можно получить информацию о наличии первичной или вторичной гидроксильной группы, находящейся на конце оксиалкановой цепи. Наличие только первичной гидроксильной группы говорит о присутствии лишь ОЭ, либо о том, что он является крайним сегментом в блоксополимере. В случае только вторичной гидроксильной группы можно говорить о присутствии лишь оксида пропилена (ОП), либо о том, что он является последним сегментом в блоксополимере. Если имеются сигналы как первичной, так и вторичной гидроксильных групп, вероятно, что ОЭ и ОП были до реакции смешаны с исходным веществом.

Анализ на моно-, диэфиры и свободные кислоты алкоксилированных жирных кислот или аддуктов жирных кислот с полиэтилен- или полипропиленгликолем может дать весьма полезную информацию. Такой же анализ проводят и в случае сложных эфиров жирных кислот полигидроксисоединений, таких как глицерин, пентаэритрит и сорбит. Аминные неионогенные ПАВ включают алканоламидами жирных кислот, полученные взаимодействием жирных кислот, метиловых эфиров жирных кислот, либо триглицеридных жиров с моноэтаноламином и диэтаноламином. Кроме гидроксильного числа содержания свободных кислот и аминов, важно оценить содержание сложных эфиров, поскольку условия реакции подбирают таким образом, чтобы получать максимальный выход требуемого амида и минимум нежелательного в данном случае сложного эфира. В некоторых случаях для модификации гидрофильно-липофильного баланса продукта проводят этоксилирование алканоламидов. Чаще всего исследование этоксилированных и неэтоксилированных алканоламидов проводят теми же аналитическими методами. Прочие аминные неионогенные ПАВ включают этоксилированные жирные амины, амидоамины и имидазолины.

Общая неионогенность определяется путем титрования тетрафенилборатом при рН 4,6 (ацетатный буфер) на серебряном измерительном электроде [51]. Основной проблемой данного метода является интерференция, вызванная образованием ионных пар с анионным ПАВ в образце. Колориметрические и турбидиметрические методы включают в себя образование нерастворимых комплексов с йодовисмутатом [52] и тиоцианатом кобальта [17, 53]. Кроме того, возможно получение хелатов пикрата/кальциевых ионов, которые в последствии могут быть количественно проэкстрагированы из водного раствора органическими растворителями [54].

ПМР и ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопия — это более простые методы для измерения содержания ОЭ и/или ОП [57]. Содержание гидроксидов часто определяют для того, чтобы удостовериться в достижении требуемой степени превращения при этоксилировании. Методы, основанные на этерификации, предполагают использование уксусного ангид-

рида [59], фталевого ангидрида [59] и пиромеллитового ангидрида [60]. Неудобство данных методов в их продолжительности и использовании ядовитых реагентов. По этим причинам для анализа все чаще используется метод ИК-спектроскопии ближней и средней области.

Несмотря на преимущества спектроскопии в ближней ИК-области, следует заметить, что в данном случае перед анализом образца требуется проведение тщательной калибровки. Более того, присутствие в образце полиэтилен- или полипропиленгликоля может ограничить воспроизводимость гидроксильного числа по отношению к длине цепи оксида этилена. Для образцов, содержащих аминогруппы, используются стандартные методы определения первичных, вторичных и третичных аминов. Общее содержание аминов определяется титрованием соляной кислотой в спирте, либо перхлорной кислотой в уксусной кислоте. Первичные амины взаимодействуют с салициловым альдегидом с образованием комплексов, не титруемых соляной кислотой. Титрование в таких условиях дает суммарное содержание вторичных и третичных аминов в образце. Первичные и вторичные амины взаимодействуют с уксусным ангидридом или фенилизотиоцианатом с образованием соединений, не титруемых кислотой. Проводя такую реакцию, титрованием кислотой определяют только содержание третичных аминов. В результате можно легко сосчитать относительные концентрации первичных, вторичных и третичных аминов в образце.

Отличительной особенностью аддуктов ОЭ и ОП является снижение их растворимости при повышенных температурах (относительно комнатной температуры). При определенной температуре растворы алкоксилатов становятся мутными, что можно соотнести с содержанием ОЭ или ОП. Если выявлено низкое молярное содержание этоксилатов, то анализ проводят в системах вода–спирт, в противоположном случае — для обнаружения точки помутнения ниже 100 °С необходимо использовать водные растворы натрия хлорида [61]. Из-за нестрогости контроля за условиями протекания реакции в ходе алкоксилирования могут образовываться карбоксильные группы. Число карбоксильных групп определяется по интенсивности образования окрашенного комплекса с 2, 4-динитрофенилгидразином. Степень точности определения при фотометрическом анализе на длине волны 480 нм составляет 10 ppm (как для ацетальдегида) [62].

Еще одна часто встречаемая в неионогенных ПАВ примесь — это полиэтиленгликоль. Для определения содержания этой примеси образец, как правило, растворяют в водном растворе натрия хлорида, который впоследствии экстрагируют этилацетатом. Слой этилацетата затем еще раз экстрагируют раствором натрия хлорида. Далее раствор натрия хлорида экстрагируется хлороформом. Слой хлороформа упаривают досуха, и сухой остаток экстрагируют ацетоном для удаления проэкстрагированных солей. Остаток после выпаривания ацетона соответствует содержанию полиэтиленгликоля в исходном образце [63]. Также была разработана технология определения сорбита в сложных эфирах сорбита [2], которая заключается в омылении эфиров сорбитана, после чего выделенный сорбит окисляется периодной кислотой. Результатом является образование четырех молекул муравьиной кислоты и двух молекул формальдегида, которые могут быть измерены количественно.

Проводить газохроматографический анализ этоксилатов спиртов или алкилфенолов с относительно короткой оксиалкиленовой цепью можно без предварительного получения летучих производных. Для общего анализа неионогенных ПАВ с более

длинной оксиалкиленовой цепочкой рекомендуется проводить предварительную модификацию. Для анализа природы гидрофобной части следует предварительно удалить оксиалкиленовую цепь бром- или йодоводородной кислотой. Разделение получаемых таким образом алкилйодидов или бромидов достигается подбором полярности стационарной фазы в газовой хроматографии. Альтернативный метод разрушения оксиалкиленовых аддуктов включает реакцию с ацетилхлоридом и хлоридом железа (II) [64]. Образующийся продукт содержит уксусный эфир гидрофобной части молекулы и хлорэтил- или хлорпропилацетат, количественное содержание которых может быть определено для расчета содержания алкиленоксида в исходном образце.

Алкоаноламиды в некоторых случаях могут быть проанализированы прямым вводом в хроматограф [65]; однако лучшее разрешение достигается при приготовлении перед вводом триметилсилильных производных [66]. Для получения более подробной информации по распределению жирных кислот по длинам цепей, рекомендуется провести кислотный или щелочной гидролиз с последующим получением метиловых эфиров жирных кислот. Прямой ввод в хроматограф этоксилированных аминов обеспечивает полезную информацию в случае низкого содержания оксида этилена [67], но если уровень этоксилирования высокий, рекомендуют предварительное получение триметилсилильных производных [68], либо расщепление бромоводородной кислотой [69].

Возможность появления остаточных количеств ОЭ и/или ОП и диоксана в неионогенных ПАВ привела к разработке ряда новых методик. В относительно высоких концентрациях указанных веществ возможен анализ при прямом вводе образца в газовый хроматограф. Для измерения небольших значений чувствительность повышается анализом газа над образцом, давая точную и надежную информацию о разновидностях имеющихся продуктов методом газовой хроматографии.

Неионогенные ПАВ можно легко проанализировать высокоэффективной гелепроникающей хроматографией. Разделение с использованием в качестве подвижной фазы органических растворителей в большинстве случаев обеспечивает получение корректных значений молекулярных масс, но такое разрешение не позволяет разделять олигомеры алкиленоксида. Калибровку часто проводят по серии хорошо изученных поли(этиленгликолей). Для разделения применяются как нормально-фазовые, так и обращенно-фазовые режимы ВЭЖХ [70]. Для низкомолекулярных аддуктов этоксилатов алкилфенолов рекомендуется использовать колонки *LiChrosorb* (зарегистрированная торговая марка компании *Merck*) и флуоресцентный детектор, в то время как для высокомолекулярных аддуктов успешно применяются колонки с носителем, содержащим аминогруппы с УФ-детектором [72]. Вероятно, наиболее простой способ для анализа этоксилатов алкилфенолов заключается в использовании колонок  $C_{18}$  или *Diol* в обращенно-фазовом режиме с УФ-детектированием\*. Было описано разделение, в котором градиент элюирования давал разрешение, позволяющее разделять олигомеры алкиленоксида вплоть до 50 молей ОЭ.

В отличие от алкоксилатов алкилфенолов этоксилаты жирных спиртов не обладают УФ-активными хромофорами. В данном случае градиент элюирования будет получен использованием газообразующего детектора светорассеивания. Либо могут быть

\* Позволяет разделять аддукты до степени оксигенирования 18. Соединения с более длинными цепями представлены в виде смесей. — *Прим. науч. ред.*

получены УФ-активные производные на основе фенилизотиоцианата или 3,5-динитробензоилхлорида [73].

Этоксилаты аминов можно разделить по длинам алкильных цепей в нормально-фазовом режиме и по длинам ОЭ-цепей в обращенно-фазовом режиме [74]. Алканоламиды делят с использованием колонок *TSK Gel* [75] (*Toyo Soda Mes. Co. Ltd*) и *Nucleosil* [76] (зарегистрированная торговая марка компании *Mackerey Nagel + Co.*). Определение содержания поли(этиленгликоля), получаемого при производстве неионогенных ПАВ, можно провести с использованием катионообменных колонок [77], либо колонок  $C_{18}$ , разделяющих аддукты до степени этоксилирования 18 [78]. При анализе этоксилированных аминов поли(этиленгликоль) выделяют методом ионообменной хроматографии, и в последствии исследуют гельпроникающей хроматографией или ВЭЖХ. Обычно число молей ОЭ в примеси поли(этиленгликоле) совпадает со средним числом молей ОЭ, введенных в гидрофобную часть молекулы. Примеси альдегидов, присутствующие в некоторых неионогенных ПАВ, могут быть оценены получением 2,4-динитрофенилгидразиновых производных и отделены в обращенно-фазовом режиме на колонках  $C_{18}$  с УФ-спектроскопией [79].

Для анализа неионогенных ПАВ весьма полезна спектроскопия ядерного магнитного резонанса. При возможности снятия ПМР или  $^{13}C$  ЯМР спектра можно получить информацию о структуре гидрофобной части молекулы. Кроме того, из спектра можно определить соотношение гидрофобной части и ОЭ и/или ОП-части молекулы [57], как и наличие первичных и вторичных гидроксильных групп. Другим методом определения вторичных и первичных гидроксильных групп является спектроскопия ЯМР фтора-19 [57] с предварительным приготовлением трифторуксусных эфиров. Масс-спектральные данные для определенных неионогенных ПАВ могут быть получены при бомбардировке быстрыми атомами (*FAB*) в режиме положительных ионов. Таким образом, изучены кластеры отдельных гомологов алкиленоксида с протонами, натриевыми или калиевыми ионами. *MALDI-TOF* масс-спектры дают информацию о распределении по гомологам, по серии отдельных пиков с массовым числом 44, отвечающим отдельной молекуле ОЭ.

## 4.4 Катионные ПАВ

Большинство катионных ПАВ представлено жирными четвертичными аммониевыми солями. Обычно аммониевые соли жирных кислот дегидратируются до соответствующих жирных амидов. Гидрогенизация жирных амидов приводит к образованию жирных нитрилов, которые в последствии восстанавливаются до соответствующих жирных аминов. В зависимости от условий реакции могут быть получены моно-, ди- и триалкилжирные амины. Стандартными кватернизирующими агентами для жирных аминов являются метил-, бензилхлорид и диметилсульфат.

Одним из наиболее часто применяемых методов определения катионных ПАВ является метод двухфазного титрования, описанный для анионных ПАВ [14]. В данном случае типичным титрантом является лаурилсульфат. В число используемых красителей входят Метиленовый Синий, Дисульфидный Синий *VN* плюс Бромид Димидиума [*CID*], Лазурный Эриохром *B*, Нейтральный Красный и Виктория Голубой *B*. Установлено, что двухфазное титрование натрий тетрафенилборатом при  $pH = 6,0$  с

тетрабромфенолфталеинэтилэфирным индикатором дает успешные результаты. Кроме того, титрование при  $\text{pH} = 3,0$  с Метилловым Оранжевым и Бромфеноловым Синим дает возможность получать уникальные результаты [80]. Все четвертичные аммониевые соединения и вещества со слабо- и сильновыраженным основным свойством атома азота титруются при  $\text{pH} = 3,0$ . При  $\text{pH} = 10,0$  титруются только четвертичные аммониевые соединения, не имеющие в своем составе ароматического кольца.

Общая концентрация катионных ПАВ в воде определяется в виде комплекса с Дисульфидным Синим. Его экстрагируют хлороформом и измеряют интенсивность окраски при 628 нм [81]. При комплексообразовании с Хромотропом 2В появляются дополнительные возможности уменьшить влияние неионогенных ПАВ, присутствующих в образце. Стандартные тесты контроля качества включают определение цвета образца, общего количества хлорид- или метилсульфатионов, содержания галоидгидридов аминов, нелетучих соединений, а также свободных аминов. Среднее  $\text{pH}$  катионных ПАВ также часто определяется для 5–10% растворов в чистой воде или смеси спирт/вода [83].

Вследствие низкой летучести и термической нестабильности прямой анализ катионных ПАВ методом газовой хроматографии не возможен. Расщепление по Гофману [84] алкилтриметилловых и диалкилдиметилловых четвертичных аммониевых соединений приводит (с хорошей воспроизводимостью результатов) к образованию алкиламинов и  $\alpha$ -олефинов. В случае бензалкильных четвертичных аммониевых соединений образуются алкиламин и бензилметилалкиламины [85]. Жирные амины в глицинатах были проанализированы путем прямого ввода в газовый хроматограф [86], тогда как обычно длинноцепные амины должны быть предварительно превращены в триметилсилильные эфиры или трифторацетатные производные [87]. В случае оксидов аминов прямой ввод ведет к образованию  $\alpha$ -олефинов и третичных аминов [88], в то время как смесь оксидов аминов с трифенилфосфином приводит к образованию лишь третичных аминов [89].

Катионные ПАВ и предшествующие их образованию амины могут анализироваться методом ВЭЖХ. При наличии соответствующего хромофора обычно используется обращенно-фазовый режим с УФ-спектроскопией, который не может применяться лишь в случаях отсутствия функциональных групп, способных к поглощению. Отмечалось, что использование цианокколонок с системами вода/ацетонитрил, метанол или изопропанол плюс неорганический модификатор дает превосходное разрешение и формы пиков [90]. Образующиеся амины, как промежуточные соединения, успешно анализируются в обращенно-фазовом режиме при получении их флюорисцирующих производных [91]. Капиллярный электрофорез также может применяться при анализе катионных ПАВ. Так, в одной из работ [92] алкилбензилдиметиламмониевые галоиды были разделены с использованием капилляра (25 см) с УФ-спектроскопией.

ЯМР-спектроскопия, в частности ЯМР  $^{13}\text{C}$ , доказала свою состоятельность при анализе четвертичных аммониевых соединений [5, 93]. Получаемые спектры дают возможность охарактеризовать класс амина и соединения, используемого при получении четвертичных оснований. ЯМР  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$  мог бы стать полезным для анализа катионных ПАВ [5], но ограничивается значительной шириной полос для резонансов  $^{14}\text{N}$ . При  $^{15}\text{N}$  резонансах ширина полос меньше, однако их относительно низкое содержание (0,36%) и малое количество атомов азота на одну молекулу приводит к серьезным

проблемам чувствительности метода. Масс-спектры десорбции поля можно использовать для нахождения большого числа ионов, образующихся при анализе аммониевых соединений. Кроме того, бомбардировка быстрыми атомами с использованием положительных ионов (аргон, ксенон и цезий) для ионизации пробы делает возможной идентификацию молекулярной массы соединений, присутствующих в катионных ПАВ [5, 94].

## 4.5 Амфотерные ПАВ

Амфотерные ПАВ обладают уникальными свойствами и используются в ряде специальных областей. Основные промышленно доступные амфотерные ПАВ представлены карбокси-, амидо- и сульфобетаинами. Содержание этих веществ определяется двухфазным титрованием до тех пор, пока концентрация ионов водорода составляет 0,1 М [95]. Возможно и однофазовое потенциометрическое титрование натрий тетрафенилборатом при такой же концентрации ионов водорода. Наличие катионного и анионного характера позволяет достигать точки эквивалентности при титровании при более высоких и низких рН [96]; многие виды сырья содержат и другие слабые кислоты и основания, которые приводят к появлению ошибок при титровании.

Для анализа бетаинов добавляется избыток соляной кислоты и проводится титрование калий гидроксидом до появления трех точек эквивалентности. Первая точка эквивалентности обусловлена избытком соляной кислоты, вторая соответствует содержанию бетаина, а третья — остаточному количеству гликолевой, монохлоруксусной кислотам и свободных аминов. Анализ бетаинов на свободные амины начинают с добавления трибутиламина. Затем раствор нейтрализуют в присутствии Тимолового Синего до конечной точки натрий гидроксидом, а в дальнейшем оттитровывают соляной кислотой до появления двух точек эквивалентности. Разница в этих точках дает значение содержания свободных аминов в образце [96]. В работе [97] проведен анализ карбоксибетаинов на первичные, вторичные и третичные амины, а в исследовании [98] описан особый вид анализа для определения активности сульфобетаинов, содержащих третичный атом азота. Другие характеристики бетаинов, такие как кислотность и уровень содержания натрий хлорида, легко определяются титрометрически.

Для выявления жирных кислот, используемых при получении бетаинов, образец, как правило, гидролизуют кислотой. Получаемые при этом жирные кислоты анализируют газовой хроматографией как и в случае метиловых эфиров для алканоламидов [99]. Для анализа амфотерных ПАВ лучше всего подходит обращенно-фазовый режим при соответствующем контроле рН и полярности подвижной фазы. Если рН подвижной фазы нейтральный, амфотерные ПАВ выступают как неполярные соединения и применяется методика, используемая для неионогенных ПАВ [1]. Использование колонок  $C_{18}$  и систем вода/ацетонитрил/1,0 М перхлорная кислота также приводит к получению хороших результатов разделения [100]. В анализе алкилбетаинов для определения присутствующих в них классов соединений оптимально подходит обращенно-фазовый режим [101], но для определения остаточного содержания гликолята натрия предпочтительна ионообменная хроматография. В других случаях имидазолиновые ПАВ перед разделением методом ВЭЖХ преобразуют в производные с использованием паранитробензолхлорида [102].

Полосы поглощения в ИК-спектрах, характеризующие амфотерные ПАВ, представлены полосой имидазолинового кольца при  $1600\text{ см}^{-1}$  и амидоимина при  $1560$  и  $1638\text{ см}^{-1}$ . ИК-спектроскопия также используется для изучения степени конверсии амидоимinov в имидазолины в ходе синтеза [103]. Данные ЯМР-спектров предоставляют важную информацию по составу бетайнов [104], как и анализ имидазолиновых бетайнов методом масс-спектроскопии при ионизации десорбцией поля [105].



# Глава 5 Характеристика ПАВ

Джон Текстер

## 5.1 Введение

Амфифильные структуры — это молекулы, обладающие как гидрофильной, так и гидрофобной частью. В качестве примера можно привести довольно простые вещества, такие как короткоцепные спирты и амиды (акриламид). Подобные молекулы, как правило, поверхностно-активны и не обязательно приводят к значительному снижению поверхностного натяжения. Провести четкую границу между молекулярной структурой и тем, что же собой представляет ПАВ, довольно сложно, поэтому остановимся на следующем рабочем определении. ПАВ — это поверхностно-активные амфифильные структуры, агрегирующие (самоорганизующиеся) в воде, либо в других растворителях с образованием различных микроструктур (например, мицелл и бислоев). Принимая подобное определение, мы исключаем многие важные полимерные диспергаторы (желатин, поливинилпирролидон), которые являются поверхностно-активными и выполняют ряд других важнейших функций, свойственных ПАВ, таких как стабилизация частиц от коалесценции и флокуляции. При этом некоторые полимерные диспергаторы все же остаются — ПАВ на основе блоксополимеров с умеренным молекулярным весом, формирующие микроструктуры, аналогичные низкомолекулярным веществам.

## 5.2 Классификация ПАВ

Схемы классификации ПАВ традиционно основаны на физических свойствах или функциональности. Наиболее распространенное физическое свойство, используемое в классификации, — это ионность: ПАВ является заряженным или незаряженным, ионным или неионным. Другое — это молекулярная масса: номинально ПАВ либо низкомолекулярное ( $MM < 400$ ), либо высокомолекулярное ( $MM \approx 2000-20000$ ). Еще одно важное свойство — это физическое состояние: ПАВ в стандартных условиях — кристаллическое твердое тело, аморфная паста или жидкость. Поскольку многие промышленно и биологически важные ПАВ бывают с одним или с двумя углеводородными радикалами, то различают соответственно два класса ПАВ. Часто функциональность является более применяемой классификацией. ПАВ могут быть хорошими диспергирующими агентами, эмульгаторами, антивспенивателями, флокулянтами либо флотационными агентами.

### 5.2.1 Типы ПАВ

Основная классификация ПАВ основана на их поверхностной активности и предпочтительной агрегации на жидких поверхностях раздела, будь то «газ–жидкость», «жидкость–жидкость» или «твердое вещество–жидкость». Поскольку это амфифильные соединения, они всегда обладают как минимум двумя функциональными частями: сольвофильная (обычно гидрофильная) часть, которая преимущественно сольвати-

руется в растворителе, и сольвофобная часть — слабо сольватированная в том же растворителе.

Сольвофильность (гидрофильность по отношению к воде) обычно наблюдается у функциональных групп, обладающих высоким сродством к растворителю. Эти группы могут иметь заряд. Заряженные группы бывают довольно простыми, например, производными амфифильных кислот (карбоновых, серной и сульфоновой), и как дивиттерионными, так и мезоионными, а также существуют в виде более сложных структур, таких как болаформа, гемени или полимерные ПАВ. Незаряженные сольвофильные группы могут включать в себя любые формально незаряженные полярные группы; наиболее распространенной является гидроксильная группа. Неионогенные сольвофильные группы склонны к существованию в виде сложных составных структур, аналогично структурам, обнаруженным для производных оксиэтилированного глицерина.

Сольвофобность (гидрофобность по отношению к воде) наиболее часто проявляется в случае линейных или разветвленных углеводородных цепей. Фторуглеродные цепи также являются типично гидрофобными. Множество промышленно важных ПАВ обладают более сложными сольвофобными группами, включающими разнообразные фенильные и нафтенные группы. Число сольвофобных одно- и двухуглеводородных групп — это важный параметр контроля микроструктуры ПАВ, поскольку такие группы играют ключевую роль в определении кривизны пленок, которые могут быть образованы ПАВ. Данная проблема более подробно рассматривается в разделе 5.3.1.

Большинство практических (*реальных*) систем ПАВ в качестве растворителя в своем составе имеют воду или органический растворитель, несмешивающийся с водой. Дополнительные возможности применения ПАВ были найдены для полярных растворителей подобных глицерину, этиленгликолю, формамиду и гидразину [1]. Другая значительная область исследований связана с разработкой ПАВ для жидкостей, таких как критический диоксид углерода. Установлено, что сополимерные ПАВ полистирола с поли(1,1)-дигидроперфтороктилакрилатом формируют полидисперсные мицеллы в критическом диоксиде углерода, а также растворяют полистирольные олигомеры в подобных растворах [2].

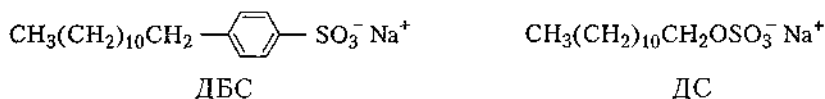
## 5.2.2 Заряд

Заряженные ПАВ при их растворении, агрегации в мицеллы в растворе, либо адсорбции на поверхностях приводят в действие важнейшие электростатические силы и ион-парные взаимодействия. Химическое сродство ионов ПАВ к различным противоионам в значительной степени определяет общую растворимость. Так, литиевые соли ПАВ в гораздо большей степени гигроскопичны, чем соли натрия, и обладают большей растворимостью в водных растворах. В этом случае растворимость определяется непосредственно *плотностью заряда* на противоионе. Данное сродство или соответствующая ион-ионная ассоциация в значительной степени влияют на возможность формирования и структурные ассоциации ПАВ, такие как мицеллы и бислойные структуры. К тому же адсорбция ионных ПАВ на поверхности раздела фаз, например, в случае двухфазных эмульсий и диспергированных в воде твердых веществ, в значительной степени определяет структуру штерновского слоя и другие аспекты двойного электрического слоя (ДЭС), включая электрокинетический заряд и динамическую под-

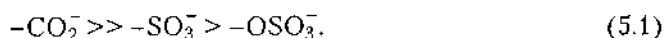
вижность [3]. Заряд противоиона и плотность заряда также являются важными параметрами, поскольку многозарядные противоионы могут очень сильно изменять эффективные параметры ПАВ (см. раздел 5.3.1). Описание свойств и источников получения разноразряженных ПАВ приведены в работе [4].

### 5.2.2.1 Анионные ПАВ

Соли карбоновых кислот или мыла являются наиболее известными анионными ПАВ. Ионизованная карбоксильная группа обеспечивает отрицательный заряд. Эти вещества, традиционно выделявшиеся из животных жиров путем омыления, являются наиболее изученными ПАВ по своей структуре и функциональности. При этом в гигиенической продукции они в значительной степени заменены другими веществами.



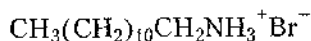
Например, натрий додецилбензолсульфонат (ДБС), вытеснивший благодаря своей эффективности и низкой стоимости (см. главу 2) мыла как моющие средства. Алкилсульфаты (натрий додецилсульфат (ДС)), алкилэфиросульфаты, алкилсульфонаты, вторичные алкилсульфонаты, арилсульфонаты (алкилбензолсульфонаты), метиловые эфиры сульфонов,  $\alpha$ -олефинсульфонаты, а также сульфонаты алкилсукцинатов представляют еще один важнейший класс анионных ПАВ. Жирные кислоты и сульфосоединения содержат наиболее важные анионные группы: карбоксильную ( $-\text{CO}_2^-$ ), сульфо ( $-\text{OSO}_3^-$ ) и сульфоновую ( $-\text{SO}_3^-$ ). Основность, а также фазовые данные [5] дают возможность расположить эти три группы в порядке, соответствующем их относительной гидрофильности:



Фосфатные моно- ( $-\text{P}(\text{OH})\text{O}_2^-$ ) и дианионы ( $-\text{PO}_3^{2-}$ ) — также важные представители гидрофильных групп. Хотя фосфатные дианионы относительно основные и протонируются при нейтральных и слабощелочных средах, они остаются заряженными до сравнительно низких рН, но их размер приводит к низкой плотности заряда. Гораздо меньшие по размеру карбоксилаты достигают большей плотности заряда и являются более гидрофильными представителями этой серии, даже не смотря на то, что их протонирование протекает в области рН 4–5.

### 5.2.2.2 Катионные ПАВ

Наиболее распространенные катионные ПАВ в своей основе имеют четвертичный атом азота. Основные представители этого класса — алкиламмониевые галоиды и тетраалкиламмониевые галоиды. Алкиламмониевые галоиды, такие как додециламмоний бромид (ДАБ)



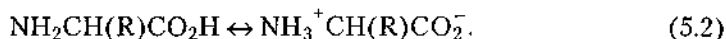
являются превосходными донорами водорода и могут в значительной степени взаимодействовать с водой. Кроме того, подобные аммонийные соли отщепляют протон, а получающиеся амфифильные образцы уже в большей степени схожи с неионогенными ПАВ. Тетраалкиламмониевая группа не способна к образованию водородных свя-

зей как додециламмоний бромид, но при этом ведет себя как сильная гидрофильная группа.

Пиридин с родственными ему соединениями (хиолин, изохиолин, пиразин и их производные) являются основой огромного класса четвертичных арилпроизводных ПАВ. N-алкилпиридилийгалюиды легко получают из алкилгалюидов. Гербицидное семейство дикатионов на основе 4,4'-дипиридильных соединений обладает свойствами присоединять электроны, и широко изучается как донорно-акцепторная система. Фосфор также может быть замещен четырьмя алкильными группами, давая алкилфосфоневые ПАВ, хотя и в гораздо меньшей степени.

### 5.2.2.3 Цвиттерионные ПАВ

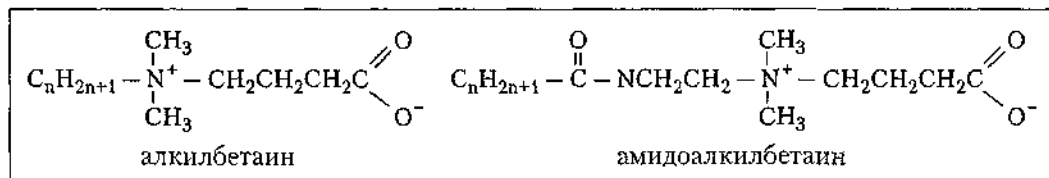
Настоящие цвиттерионы, такие как  $\alpha$ -аминокислоты могут ионизироваться в результате внутримолекулярного протонного переноса:



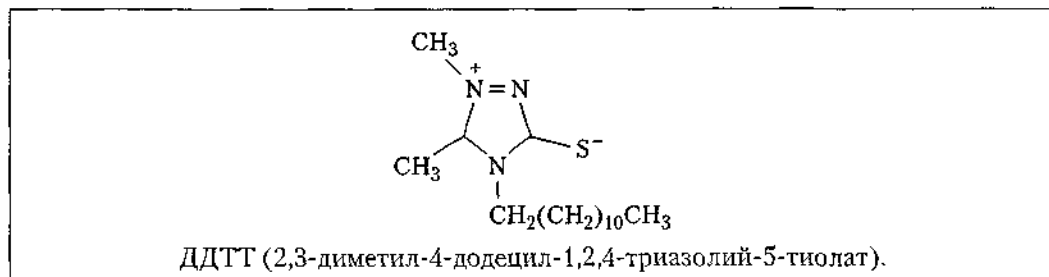
Комбинация практически любой анионной и катионной группы в простой амфифильной молекуле приводит к появлению амфотерных свойств и к образованию цвиттерионных ПАВ, даже если внутримолекулярный перенос протона не возможен. Например, четвертичный азот в триалкиламмонийалканоатах разделен с карбоксилатом алканоатной углеводородной цепью, в которой четвертичный атом азота появляется за счет взаимодействия с  $\omega$ -углеродом алканоата. Похожие комбинации наблюдаются в алкилсульфонатах и алкилсульфатах. Рассмотрение данных по *phase data* и основности [5] говорит о снижении гидрофильности цвиттерионов в следующем ряду:



Бетаины представляют очень важный класс цвиттерионных ПАВ и включают в себя алкилбетаины, амидоалкилбетаины и гетероциклические бетаины.

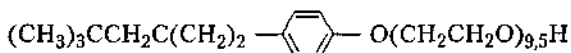


Мезоионные молекулы и ПАВ могут быть представлены лишь в виде резонансных структур с формальным разделением заряда, поскольку атомы, в действительности несущие формальный заряд, не являются функционально ионизируемыми подобно анионным кислотным группам, которые нейтрализованы путем водного гидролиза. В качестве примера можно привести триазолийтиолат:



### 5.2.2.4 Неионогенные ПАВ

Многие неионогенные ПАВ по своей структуре аналогичны анионным и катионным ПАВ, за исключением тех, у которых концевая полярная группа (голова) является незаряженной. В случае отсутствия электростатического заряда при взаимодействии концевых полярных групп неионогенных ПАВ преобладают стерические и осмотические силы. Наиболее распространенными среди концевых полярных групп неионогенных ПАВ являются олигомерные цепи оксида этилена. Другие типичные представители концевых полярных групп (голов) неионогенных ПАВ — простые сахарады, такие как глюкоза и сахароза. Наиболее широко изученный класс алкилэтиленоксидных ПАВ, также называемых этоксилатами, представляется общей формулой  $C_nE_m$ , где  $n$  — длина алкильного заместителя, а  $m$  — число звеньев оксида этилена в концевой группе (голове). Родственный класс ПАВ — алкилфенольные этоксилаты. Вероятно, наиболее известным представителем данного класса ПАВ является тритон X-100 (TX-100).



TX-100 (монооктилфениловый эфир полиэтиленгликоля)

Блоксополимерные неионогенные ПАВ стали одним из важных классов диспергаторов, известных на рынке как проксаноламы и плуроники. Такие блоксополимеры часто маркируются как АВ (диблоки) или АВА (триблоки), где символом А обозначается гидрофильный блок (голова), например, такой как оксид этилена (ОЭ), а символом В — гидрофобный блок (оксид пропилена (ОП) или полистирол (ПС)). Коммерчески доступные сополимерные ПАВ ОЭ/ОП содержат смеси гомологов с различными длинами цепей. ПАВ, содержащие ОЭ, рассматриваются как гидраты, имеющие три избыточные молекулы воды на одну группу ОЭ.

Амиды спиртов (этаноламид и диэтаноламид), алкиламиды, аминотоксилаты, аминоксиды (при нейтральных и щелочных рН) и полиамины представляют собой тип неионогенных ПАВ на основе азота.

## 5.2.3 Физическое состояние

Как правило, при комнатной температуре ПАВ — это кристаллические либо аморфные вещества, хотя известно и значительное количество жидких ПАВ, главным образом среди ПАВ неионогенного типа. Аморфные ПАВ чаще всего встречаются в воскообразном состоянии или в виде пасты; многие из них существуют в жидкокристаллическом состоянии. Наличие гидрофобных групп у большинства ПАВ приводит к возможности перехода в расплав или в жидкое состояние.

### 5.2.3.1 Кристаллические ПАВ

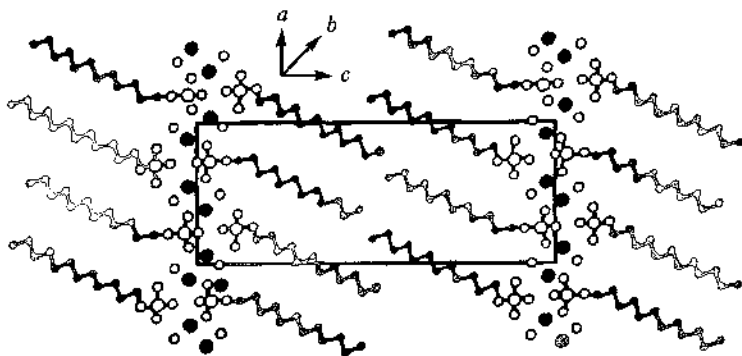
Ионные ПАВ с небольшим или умеренным молекулярным весом, которые могут быть получены в чистом виде, часто представляют собой кристаллические порошки. Большинство ПАВ с насыщенным радикалом, полученных в чистом виде, также находятся в кристаллическом состоянии. Тщательный анализ опубликованных данных по структурам кристаллических ПАВ показывает ряд важных факторов, определяющих упаковку ПАВ в мицеллы и двухмерные составы (моно- и бислойные).

На рис. 5.1 приведен пример молекулярной упаковки полиморфного гидратированного ДС, спроецированного на плоскость  $ac$ . В данном полиморфе на одну молекулу

ДС приходится одна молекула воды; эффект, вызванный наличием молекулы воды, хорошо виден в гидрофильной области (области концевых полярных групп) данной структуры. Наблюдается формирование триклинной ячейки с четырьмя молекулами на единичную ячейку со следующими значениями констант ячейки:  $a$ ,  $b$  и  $c$  10,423 Å, 5,662 Å и 28,913 Å, при этом  $\alpha = 86,70^\circ$ ,  $\beta = 93,44^\circ$ ,  $\gamma = 89,55^\circ$  соответственно. Данный полиморф имеет ламеллярную двухслойную упаковку с различными наклонами цепей. На единичную ячейку приходится два отличных друг от друга додецилсульфатных аниона: один в виде *транс*-, другой *гош*-конформации связи «углерод–сера» соответственно.

Угол наклона алкильных цепей составляет  $40^\circ$  к нормали плоскости  $ab$  и около  $40^\circ$  – к нормали плоскости  $ac$ . Такой наклон цепей приводит к снижению толщины бислоев (около 28,9 Å) в сравнении с безводным ДС [7], а также увеличению пространства на одну концевую полярную группу. Сульфатные группы формируют зигзагообразные структуры в направлении  $b$ . Ионы натрия и молекулы воды выстраиваются в ряды (полоски) по направлению  $b$ . Водородный атом воды связывается с соседней сульфатной группой, принадлежащей тому же монослою, а каждый из ионов натрия октаэдрически координируется с (экваториальными) атомами кислорода четырех различных сульфатных групп и двумя (аксиальными) молекулами воды.

Структура кристаллического *n*-додециламмоний бромид (ДАБ) приведена в работе [8]. Данное катионное ПАВ при его кристаллизации из ацетона организуется в виде моноклинической структуры с единицами констант ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$  6,030 Å, 6,958 Å и 35,639 Å соответственно;  $\beta = 92,09^\circ$ . На одну единичную ячейку приходится четыре молекулы ПАВ. Установлено существование трех фазовых переходов при 56, 62 и 73 °С, предшествующих плавлению с разложением при 200 °С, что соответствует ранее полученным данным [9]. Как показано на рис. 5.2, катионы упаковываются в гребенчатые бислои, где углеводородные цепи упаковываются на площади с поперечным сечением 18,8 Å<sup>2</sup> и имеют угол наклона к нормали всего 27°. Данные цепи октаэдрически скоординированы с двумя аксиально- и двумя экваториально-связанными аммонийными группами, а также двумя бислоями. Бромид-ионы экваториально связаны с метильными группами. Таким образом, пространство, занимаемое концевой полярной группой (головой), составляет порядка 42 Å<sup>2</sup>.



**Рис. 5.1.** Упаковка молекул моногидрата ДС, проекция на плоскость  $ac$ . Незаполненные окружности отвечают сульфатным либо гидратным атомам кислорода. Большие зарисованные окружности соответствуют ионам натрия. Приведено согласно данным работы [6]

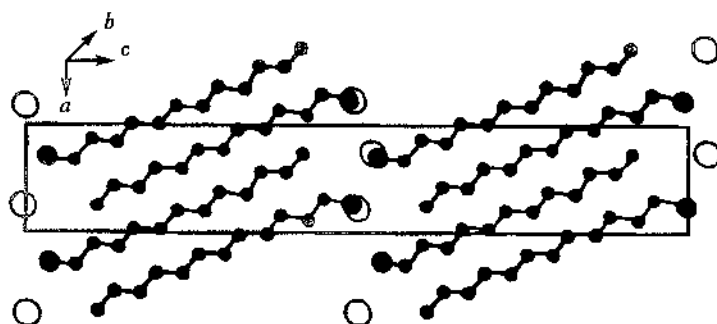


Рис. 5.2. Молекулярная упаковка додециламмоний бромид в направлении  $b$ . Большие пустые окружности соответствуют бромид ионам. Большие заполненные окружности отвечают аммонийным концевым полярным группам

Оба этих ПАВ показывают распространенные особенности бислоевой упаковки, найденные и описанные в работах для монокристаллических структур ПАВ. В случае моногидрата ДС углеводородные хвосты организовываются по типу «хвост к хвосту» в отличие от структуры ДАБ, где углеводородные хвосты укладываются в виде «гребенчатой структуры». Упаковки типа «голова к голове» и «хвост к хвосту» определяют неполярные или гидрофобные участки, области, занятые углеводородными хвостами, а концевые полярные группы определяют полярные или гидрофильные участки. Полярные области дают возможность включения молекулы воды (гидратационной), которая обнаруживается во множестве различных полиморфных ПАВ. Степень гидратации концевых полярных групп (голов) говорит о возможности варьирования эффективного размера концевой полярной группы и площади ее проекции на плоскости, параллельной к бислою. Эффективный размер концевой группы должен соотноситься с дополнительной степенью наклона цепей. Маленький объем концевой полярной группы говорит о необходимости незначительного наклона цепей. При увеличении эффективного размера и взаимного отталкивания концевых групп цепи должны иметь больший наклон для более плотного заполнения пространства гидрофобного участка.

В табл. 5.1 приведены кристаллические структуры для различных растворимых и нерастворимых ПАВ. Эти данные ограничены, но отражают разнообразие кристаллических структур, описанных в научной литературе.

Таблица 5.1 Обзор кристаллических структур ПАВ

Амфифильные структуры	Кристаллографические параметры	Источник
1	2	3
1,13-тридекандиол	Призматический (трехмерный), $a = 7,163$ , $b = 37,56$ , $c = 5,113$	10
Додецилсульфат рубидия	Триклинный, $a = 7,137$ , $b = 7,492$ , $c = 30,685$ , $\alpha = 96,26^\circ$ , $\beta = 90,57^\circ$ , $\gamma = 84,91^\circ$	11
2-DL-гидрокситетрадеканоат	Триклинный, $a = 5,170$ , $b = 5,385$ , $c = 32,307$ , $\alpha = 79,987^\circ$ , $\beta = 101,14^\circ$ , $\gamma = 121,92^\circ$	12
Гексалецилтриметиламмоний хлорид	Моноклинный, $a = 23,456$ , $b = 7,495$ , $c = 7,079$ , $\beta = 96,92^\circ$	13
Метил-12-D-гидроксооктадеканоат	Моноклинный, $a = 8,38$ , $b = 4,861$ , $c = 25,599$ , $\beta = 102,18^\circ$	14
2,3 дилаурил-D-глицерин	Моноклинный, $a = 5,46$ , $b = 7,59$ , $c = 34,2$ , $\beta = 93,1^\circ$	15

1	2	3
(±)-2-оксоциклододекануксусная кислота	Триклинный, $a = 5,536$ , $b = 7,901$ , $c = 16,540$ , $\alpha = 83,98^\circ$ , $\beta = 82,55^\circ$ , $\gamma = 76,76^\circ$	16
Натрий дигептилсульфосукцинат	Моноклиный, $a = 7,79$ , $b = 9,80$ , $c = 32,63$ , $\beta = 92,5^\circ$	17
Аммоний <i>рац</i> -4-додециламино-2-ацетокси-3-гидроксисукцинат	Триклиный, $a = 6,248$ , $b = 7,995$ , $c = 23,527$ , $\alpha = 96,32^\circ$ , $\beta = 95,36^\circ$ , $\gamma = 73,61^\circ$	18
1,2-дилауроил-DL-фосфатидилэтаноламиин уксусной кислоты	Моноклиный, $a = 47,7$ , $b = 7,77$ , $c = 9,95$ , $\beta = 92,0^\circ$	19
Рецинолевая кислота	Призматический (трехмерный), $a = 7,170$ , $b = 30,766$ , $c = 16,910$	20
Натрий диоктилфосфинат	Моноклиный, $a = 1,7221$ , $b = 1,0584$ , $c = 2,345$ , $\beta = 61,15^\circ$	21
Холестирил 17-бромогептадеканоат	Моноклиный, $a = 7,663$ , $b = 10,311$ , $c = 55,96$ , $\beta = 103,10^\circ$	22
$\beta$ -трилаурин	Триклиный, $a = 12,31$ , $b = 5,40$ , $c = 31,77$ , $\alpha = 94,16^\circ$ , $\beta = 96,52^\circ$ , $\gamma = 99,12^\circ$	23

\*Параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  приведены в Å.

### 5.2.3.2 Полиморфизм

Полиморфизм в структурах ПАВ можно определить как сосуществование двух или более минимумов свободной энергии в фазе твердого состояния. Эти минимумы говорят о сосуществовании двух или более кристаллических твердых фаз при данных термодинамических условиях. Какую именно из фаз мы будем наблюдать, зависит от химического и термического состояния образца ПАВ, в частности, от условий кристаллизации и дальнейшей термической обработки. Основной полиморфизм в дальнейшем подразделяется на полиморфизм и политипизм. В этой более узкой форме полиморфизма полиморфы различаются структурными единицами ячейки. Политипизм же определяется как одноплоскостной полиморфизм. Он наблюдается при разных вариантах упаковок ламинарных слоев, идентичных по всем прочим параметрам, при сосуществовании двух или более структурных единиц ячейки в данных термодинамических условиях [24].

С каким именно полиморфом мы имеем дело, зависит от химического состава и условий термической обработки образца, кристаллизации и дальнейшего отжига. Простое присутствие углеводородных цепей в амфифильных молекулах приводит к тому, что рассеивание, которое связано с их наличием, является важным фактором при анализе данных, полученных рентгеноструктурным анализом и методом электронной дифракции.

Самые простые формы энантиоморфного полиморфизма для полиморфов 1 и 2 кристаллического ПАВ представлены на рис. 5.3, а. Свободная энергия Гиббса для каждого полиморфа представлена в виде функции температуры. Данные кривые пересекаются в точке  $T_{1,2}$  при температуре, соответствующей обратимому переходу кристаллического состояния. При этой температуре полиморф обратимо переходит либо в состояние 1, либо состояние 2, соответственно при понижении или повышении температуры. При температурах выше значения  $T_{1,2}$  полиморф 1 является метастабильным по отношению к полиморфу 2. Часто такие обратимые переходы 1–2 кинетически затруднены при температуре  $T_{1,2}$ , а также являются необратимыми при температуре  $T > T_{1,2}$ . Если кривые свободных энергий двух полиморфов не пересекаются ниже тем-



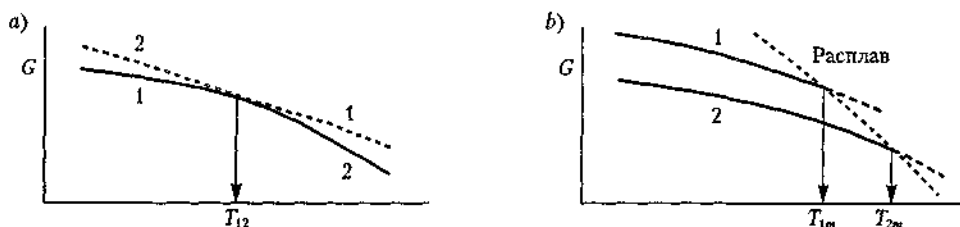


Рис. 5.3. Иллюстрация энантиотропного (а) и монотропного (б) полиморфизма в случае двух полиморфов (1 и 2). Относительная свободная энергия Гиббса приведена в виде функции температуры,  $T$ .  $T_{1,2}$  — температура, при которой 1 и 2 обладают равными значениями свободной энергии.  $T_{1m}$  и  $T_{2m}$  температуры плавления полиморфов 1 и 2 соответственно [24]

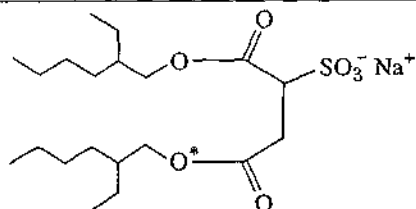
температур плавления  $T_{1m}$  и  $T_{2m}$  полиморфов 1 и 2, значит мы имеем дело с монотропным полиморфизмом (рис. 5.3, б). Если  $T < T_{2m}$ , то при температуре выше точки  $T_{1m}$  полиморф 1 плавится и рекристаллизуется в виде полиморфа 2.

Углеводородные цепи в ПАВ могут укладываться различными способами, в частности, с изменением углов наклона. Такие вариации в упаковке цепей являются движущей силой полиморфизма в структурах ПАВ. В соответствии с так называемыми подъячейками структуры они были разделены по категориям. Существует более шести различных видов подъячеек, в которых могут соответственно складываться алкильные цепи, и все эти разнообразные формы упаковок очень близки между собой по значениям свободной энергии. Более подробное рассмотрение таких упаковок в подъячейки лежит за пределами данной книги.

Физическая характеристика ПАВ крайне необходима. Полиморфизм для такой характеристики может оказаться полезным, поскольку сравнение многочисленных точек плавления, дифракции порошков и ИК-спектров является более полным, чем простое определение температур плавления [26].

### 5.2.3.3 Аморфные твердые тела

ПАВ, обладающие одним или более хиральными центрами и существующие в виде оптических изомеров, часто сложно выделить в кристаллическом виде. Одно из наиболее широко изученных анионных ПАВ — АОТ, натрий бис(2-этилгексил)сульфосукцинат доступен лишь в виде аморфного твердого вещества. 2-этилгексильные ответвления вносят два хиральных центра, углероды с присоединенными сульфогруппами также являются хиральными. С другой стороны, диалкилсульфосукцинаты с неразветвленными цепями также могут быть закристаллизованы; структура одного из полиморфов (дигептилсульфосукцината) приведена в работе [17].



АОТ (бис[2-этилгексил]сульфосукцинат)

\*Прим. науч. ред

В аморфных образцах отсутствует дальний порядок, однако ближний порядок сохраняется. Примером аморфных материалов служат стекла. ПАВ в аморфном состоянии могут быть получены при быстром охлаждении расплавов или при быстром удалении растворителя. Подобные аморфные состояния являются метастабильными в тех случаях, когда ПАВ способны к формированию кристаллического состояния. В данном случае метастабильность соответствует состоянию ПАВ с большей свободной энергией.

### 5.2.3.4 Жидкокристаллическое состояние

Жидкокристаллическое состояние, проявляющее свойства, характерные как жидкому, так и твердому состояниям, называют *мезоморфным* физическим состоянием. Наиболее упорядоченным среди жидкокристаллических состояний является *смектическое* состояние, в котором наблюдается дальний трансляционный порядок по одному или двум направлениям. Менее упорядоченной считается *нематическая* жидкокристаллическая фаза. В этом случае дальний трансляционный порядок отсутствует в отличие от ближнего трансляционного порядка. Схематические примеры упорядочивания структуры при смектической и нематической фазовых переходах приведены на рис. 5.4. Смектическая фаза может существовать в различных видах, и быть либо термотропной, либо лиотропной. Слово «смектик» происходит от греческого *smectos* (мылоподобный). Нематическая же фаза чаще всего находится в виде цилиндрических структур; сам термин «нематик» происходит от греческого *nematos* (нитеподобный). Еще одна более специализированная жидкокристаллическая фаза — холестерическая, в ней слои амфифильных соединений существуют в виде нематической фазы, при этом общее направление в каждом слое меняется на определенный угол поворота. Так называемая изотропная жидкокристаллическая фаза по своей сути идентична жидкому состоянию (отсутствует дальний порядок).

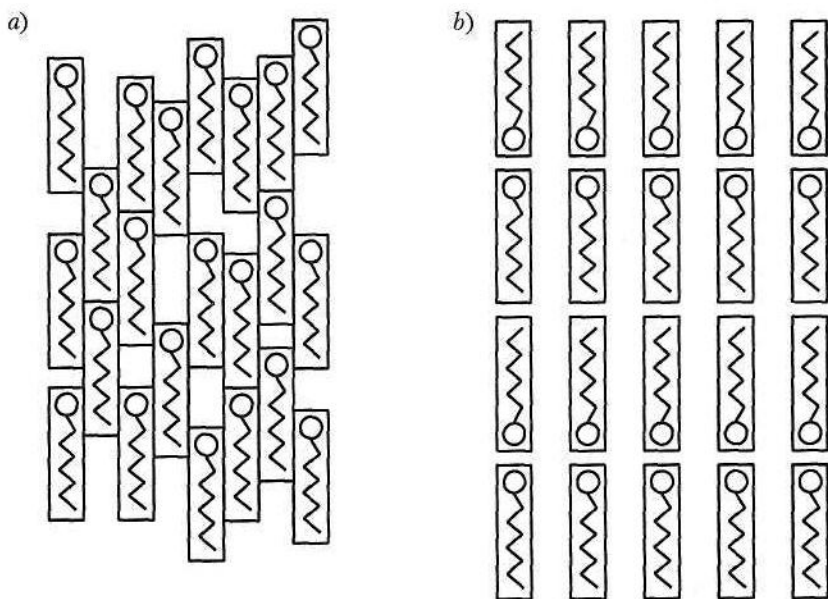
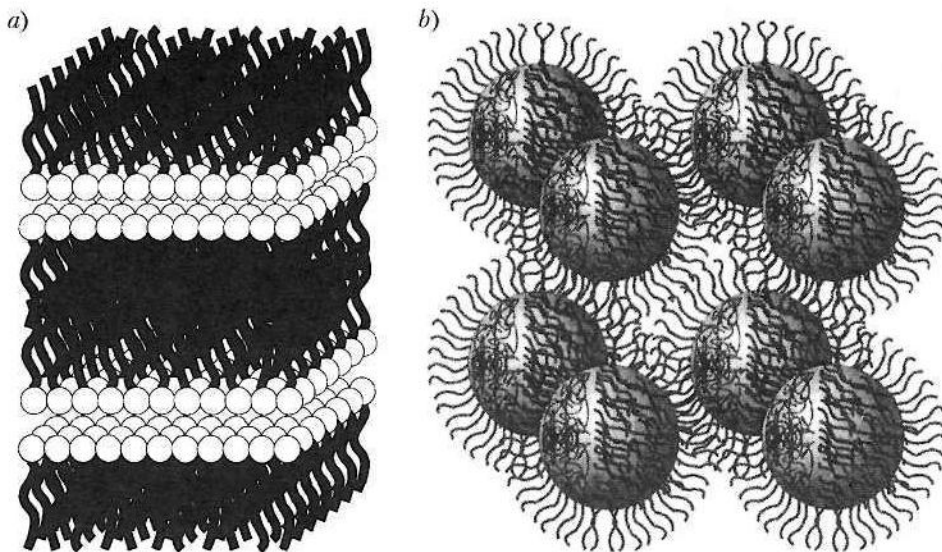


Рис. 5.4. Примеры упорядочивания в (a) нематических и (b) смектических жидких кристаллах

*Лиотропные* жидкие кристаллы формируются под совместным действием полярных растворителей, таких как вода, либо обычных поляризующих растворов, таких как желатин в воде, и амфифильных соединений (ПАВ). Подобные лиотропные жидкие кристаллы образуются в определенных условиях фазового пространства (концентрация растворителя, концентрация раствора, температура). *Термотропные* жидкие кристаллы формируются в определенных температурных интервалах. Те, которые образуются при температурах выше температуры плавления кристаллической фазы, называются *энантиотропными*, а формирующиеся при температурах ниже температуры плавления — *монокотропными*. Амфотропные ПАВ, такие как мыла, образуют как лиотропную, так и термотропную жидкокристаллические фазы.

Для определения типа структур, образующихся при агрегации ПАВ, основную роль играют формы молекул. Данное правило применяется как для агрегатов мицелл, пен, бислоев и обратных мицелл, так и для жидких кристаллов. В общих чертах тип структур ПАВ могут быть охарактеризованы как стержнеобразные, рейкообразные или дискообразные. ПАВ с углеводородными хвостами, такими как структуры мыла и фосфолипидов, чаще всего имеют стержнеобразные структуры — *каламечики*. ПАВ на основе циклодекстаранов и нафталинов (например, триизопропилнафталинсульфонат) — дискообразные — *дискотики*. Рейкообразные структуры ПАВ обычно основаны на конденсированных циклических системах, таких как азобензолы и цианиновые красители.

Многие мезоморфные фазы — это супрамолекулярные ассоциаты более простых субъединиц (подробно рассматриваются в разделе 5.3.4). Ламеллярные фазы представляют как термотропные, так и лиотропные супрамолекулярные ассоциаты бислоев. На рис. 5.5 показаны некоторые из жидкокристаллических супрамолекулярных ассоциатов. Толщина бислоев, а также межслоевое расстояние могут быть получены из данных рентгено-структурного анализа. Вклад растворителей и солей в такие структурные особенности бислоев в ламелях приводит к лиотропному эффекту. Кубическое

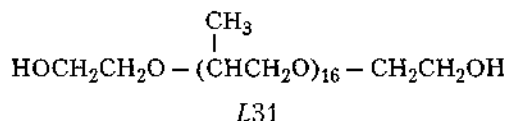


**Рис. 5.5.** Схематическое изображение структур жидких кристаллов: (a) ламеллярная фаза ПАВ с двумя углеводородными радикалами; (b) кубическое расположение (матрица) обращенных мицелл

расположение обратных мицелл, проиллюстрированное на рис. 5.5, *b*, является результатом отталкивания обратных мицелл и высокой плотности упаковки.

### 5.2.3.5 Жидкие фазы ПАВ

Жидкое состояние по своей сути является аморфным физическим состоянием и может быть получено плавлением кристаллических тел с низкой свободной энергией, аморфных твердых тел или жидких кристаллов. Изотропные жидкие фазы ПАВ могут образовывать вынужденную жидкокристаллическую нематическую фазу в том случае, когда силы направлены на выравнивание молекулярных осей (в одну линию). В то время как большинство ПАВ при нормальных условиях являются твердыми телами, немногие все же существуют в виде жидких тел, и в основном — это неионогенные ПАВ. Возможно Тритон X-100 (TX-100; см. раздел 5.2.2.4) служит наиболее известным примером жидкого ПАВ. Большинство промышленно доступных блоксополимерных ПАВ также являются жидкими при нормальных условиях, как и большинство проксанолов [27], в том числе L31.



Кроме ПАВ, находящихся в жидком состоянии при комнатной температуре, множество ПАВ плавятся при температурах их применения. Жидкое состояние блоксополимерных ПАВ объясняется большим массовым соотношением гидрофобной к гидрофильной части. Например, высокое соотношение ОП/ОЭ в триблоксополимерах АВА способствует их существованию в жидком физическом состоянии

### 5.2.4 Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ)

Число гидрофильно-липофильного баланса было введено и эмпирически предложено Гриффином [28, 29] для полуколичественного описания эффективности ПАВ по отношению к системам эмульсий «вода-масло». Эта шкала представлена для характеристики неионогенных ПАВ, имеющих в качестве гидрофильных групп олигомеры оксида этилена. Изначально число ГЛБ определялось как 20% от массового процента ОЭ в ПАВ. ПАВ со значением ГЛБ 10, обладающие равными по величине весовыми фракциями ОЭ и гидрофобной части, рассматриваются как имеющие примерно одинаковое сродство и к воде, и к маслу. ПАВ с числом ГЛБ около 10 образуют «сбалансированные» эмульсии с низкими или нулевыми значениями кривизны пленки; фактически такие системы — это спонтанно-сформированные взаимнонепрерывные микроэмульсии (более подробно мы их коснемся в разделе 5.7.2). Эффективные эмульгаторы эмульсий воды в масле имеют значения ГЛБ в области от 4 до 8, в то время как эмульгаторы эмульсий масла в воде имеют значения ГЛБ от 12 до 16. ГЛБ смесей ПАВ рассчитывается из обычного правила аддитивности, основанного на массовых процентах каждого из ПАВ. Эта эмпирически полученная шкала ГЛБ базируется на действии неионогенных ПАВ и не так давно распространилась и на ионные ПАВ. В этом случае также наблюдается связь со спонтанным изгибом.

В работе [30] предложен метод аддитивности при расчете числа ГЛБ для функциональной группы, где

$$\text{ГЛБ} = \sum_i H_i - \sum_i L_i + 7. \quad (5.4)$$

$H_i$  и  $L_i$  — значения групповых чисел гидрофильных и гидрофобных групп, соответственно. Примеры чисел ГЛБ таких групп приведены в табл. 5.2. В то время как подход Гриффина ограничивает значения ГЛБ в пределах от 0 до 20, значения, рассчитанные в работе [30], могут быть и меньше нуля. Данные значения соотносятся со свободными энергиями переноса ПАВ из воды в масло.

Таблица 5.2. Значения ГЛБ

Гидрофильная группа	$H_i$	Липофильная группа	$L_i$
—OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	0,33	—OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	0,15
—OH (сорбитное кольцо)	0,5	—CH—	0,475
—O— (эфир)	1,28	—CH <sub>2</sub> —	0,475
—OH (свободный)	1,9	—CH <sub>3</sub>	0,475
—CO <sub>2</sub> H	2,1	—OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	0,62
—CO <sub>2</sub> R (свободный эфир)	2,4	—CF <sub>2</sub> —	0,87
Эфир с сорбитным кольцом	6,8	—CF <sub>3</sub>	0,87
—N= (четвертичное аммониевое соединение)	9,4		
—SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	11,1		
—CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	19,1		
—CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> K <sup>+</sup>	21,1		
—SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> Na <sup>+</sup>	38,7		

Как альтернативный алгоритм для определения шкалы ГЛБ было предложено множество других схем. Логарифмическая шкала [31] в своей основе имеет значения весовых фракций гидрофильных  $\omega_h$  и гидрофобных  $\omega_f$  групп в ПАВ:

$$\text{ГЛБ} = 11,7 \log \omega_h / \omega_f + 7. \quad (5.5)$$

Другое предположение состоит в том, что значение ГЛБ должно линейно зависеть от свободной энергии мицеллообразования. Это близко к уравнению (5.4) — в данном случае значение суммы вклада гидрофильных групп находится в геометрической зависимости,

$$\text{ГЛБ} = \left( \sum_i H_i^2 \right)^{1/2} - \sum_i L_i + 7, \quad (5.6)$$

а вклад гидрофобных групп идентичен. Можно заметить, что в случае ПАВ с простыми гидрофильными группами, это уравнение совпадает с уравнением (5.4).

ГЛБ для смешанных систем ПАВ — теоретические основы и информация по применению — описаны в разделе 6.4.2.

## 5.3 Свойства водных растворов ПАВ

Применение ПАВ в основном связано с использованием водных растворов, но по мере того как ПАВ находят все новые и новые области применения, некоторые из свойств водных растворов постепенно распространяются и на другие полярные растворители и масла. Многие из них связаны с микроэмульсиями и обратными микроэмульсиями, рассматриваемыми как специализированные растворы.

### 5.3.1 Упаковка водных ассоциатов

Параметр упаковки ПАВ, также называемый номером ПАВ, параметром ПАВ или критическим параметром упаковки, является безразмерной величиной отношения объе-

ма гидрофобной части ПАВ  $v$  к длине гидрофобной части ПАВ  $l$  и площади концевой группы (головы)  $a_h$ . Данная величина может быть выражена как  $N_S$ , где

$$N_S = v / la_h \quad (5.7)$$

Данные параметры объема и длины могут быть достаточно точно оценены при изучении молекулярных структур различных гомологических рядов ПАВ. Анализ насыщенных углеводородных цепей дает оценку гидрофобного объема в кубических нм,

$$v = 0,027n_{\text{CH}_2} + 0,054n_{\text{CH}_3} \quad (5.8)$$

где  $n_{\text{CH}_2}$  — число метиленовых групп, а  $n_{\text{CH}_3}$  — метильных групп в данной части.

Схожее уравнение может быть получено для цепей с другими функциональными группами, такими как метин, кислород, сера, азот и т. д. Для ПАВ гомологического ряда длина цепи может быть рассчитана так же как в расчете для полностью растянутой углеводородной цепи:

$$l = 0,15 + 0,127 (n_{\text{CH}_2} + n_{\text{CH}_3}), \quad (5.9)$$

где  $l$  отвечает полностью развернутой цепи в трансконформации, нм.

Оценка площади концевой группы (головы) более сложна, поскольку этот параметр очень сильно зависит от ионной силы и адсорбции противоиона. Адсорбция противоиона в значительной степени влияет на силы межмолекулярного отталкивания концевых групп (голов), а данное отталкивание сказывается на значении  $a_h$ . Ионная сила влияет на адсорбцию противоиона так же как и на экранирование межмолекулярного отталкивания концевых групп (голов).

Данный параметр упаковки используется для описания множества регулярных и аксиально-симметричных твердых тел, отмеченных Израеловичи как критические формы упаковки. Такие формы могут быть схожи с типами структурных ассоциатов с характеристичными изгибами. Для

$$N_S \leq 1/3 \quad (5.10)$$

критическая форма упаковки — конус с площадью основания  $a_h$ . Самоассоциация таких конусов приводит к образованию сфероидальных мицеллярных структур или глобулярных гемимицелл на поверхности (см. раздел 5.5.2). ПАВ (таким как ДС, додецилтриметиламмоний бромид (ДТАБ) и одноцепные липиды) с большими концевыми группами (головами) свойственно формирование сферических мицелл.

Когда данный параметр находится в области

$$1/3 < N_S < 1/2, \quad (5.11)$$

критическая форма упаковки представляет собой усеченный конус. Подобные конусы могут ассоциировать с образованием стержнеобразных структур, таких как цилиндрические мицеллы. Некоторые ПАВ (ДС и ЦТАБ), попадающие в область уравнений (5.10) и (5.11), при достаточно высоких значениях ионной силы формируют стержнеобразные мицеллы. Формы критической упаковки в виде крайне усеченных конусов образуются для условий:

$$1/2 < N_S < 1, \quad (5.12)$$

где наблюдается формирование подвижных бислоев, подобных полостям в минералах или липосомах. Такие формы и ассоциаты, как правило, наблюдаются для ПАВ с двумя углеводородными радикалами (лецитин, АОТ и диалкиламмониевые соли). Пузырьковые и мембранные структуры более подробно рассматриваются в разделе 5.6. Цилиндрические критические формы упаковок с условием

$$N_S \approx 1 \quad (5.13)$$

дают плоские бислоиные ассоциаты. Эти структуры также обсуждаются в разделе 5.6. Многослойные плоские бислои регулярно образуются в присутствии ПАВ в процессе исследования производства изделий [33] и новых областях применения электрокатализа. При дальнейшем расширении этой формы критической упаковки происходит образование перевернутого усеченного конуса при условии

$$N_S > 1 \quad (5.14)$$

и обратных сфероидальных мицелл. Большинство водомаслорастворимых ПАВ с измеримой растворимостью в воде и масле, такие как АОТ и додецилдиметиламмоний бромид (ДДАБ), формируют подобные обратно мицеллярные структуры в изотропных мицеллярных и микроэмульсионных фазах. Эти же ПАВ способны и к формированию анизотропной жидкокристаллической фаз.

Примеры разнообразных геометрических форм, соответствующих различным числам упаковки, обобщены на рис. 5.6. Одноцепные ПАВ с большими концевыми группами (головами) и  $N_S \leq 1/3$  склонны к формированию регулярных или сферических мицелл. Обратные мицеллы образуются при относительно небольших площадях концевых групп (голов), подобных ПАВ с двумя углеводородными радикалами (АОТ) и при  $N_S > 1$ . Цилиндрические мицеллы также формируются в случае одноцепных ПАВ при небольшой относительной плотности концевой группы (головы) и с условием  $1/3 < N_S < 1/2$ . Ионные же ПАВ, как правило, формируют сферические мицеллы, но при высоких значениях ионной силы часто способны к формированию и цилиндрических мицелл, когда электростатическое отталкивание между концевыми группами (головами) снижается. ПАВ с двумя углеводородными радикалами и относительно большими концевыми группами (головами) при условии  $1/2 < N_S < 1$  склонны к формированию полостей или изогнутых бислоев. Мембранные липиды, например, лецитин, фосфатидилглицерин, сфингомелин и диалкилдиметиламмониевые галоиды (ДДАБ) преимущественно образуют именно их.

ПАВ с двумя углеводородными радикалами и небольшими концевыми группами (головами)  $N_S \approx 1$  (например, фосфатидилэтаноламин) склонны к формированию плоских бислоев.

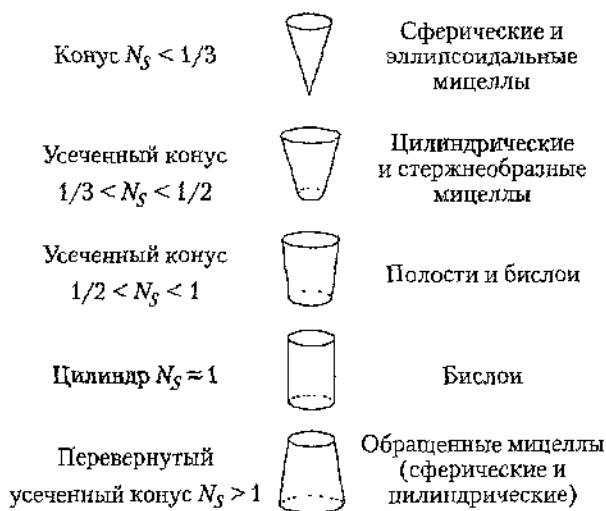


Рис. 5.6

Схематические изображения структур и форм ПАВ с различными параметрами упаковки ( $N_S$ )

Хотя данный параметр упаковки ПАВ и дает нам обзор супрамолекулярной геометрии, которая, как ожидается, будет реализовываться в двух или более компонентных (вода, ПАВ), как правило, изотропных фазах, где поверхность будет определяться местонахождением ПАВ, поверхностное натяжение на границе раздела отдельных фаз становится весьма важным. Это относится к поверхностям раздела «воздух–жидкость», «жидкость–жидкость» и «жидкость–твердое тело». Планарная природа этих поверхностей обеспечивает возможность самоассоциации ПАВ. Формирование монослоев обычно противоречит параметру упаковки ПАВ, но детальное рассмотрение природы структуры таких монослоев говорит о ее зависимости от данного параметра.

### 5.3.2 Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)

Многие амфифильные соединения и ПАВ образуют мицеллы. Концентрация, при которой начинается мицеллообразование, а также растворимость мицелл являются двумя важнейшими параметрами, характеризующими фазы их изотропных растворов в бинарных системах смесей «ПАВ–растворитель».

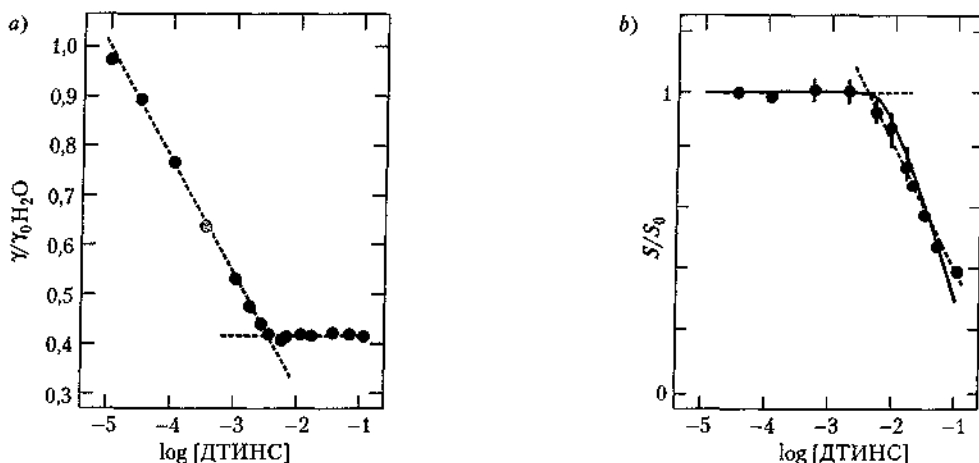
#### 5.3.2.1 Измерение ККМ

Характеристика ККМ с точки зрения термодинамики переноса гидрофобных цепей из масла в воду, контакта углеводородных цепей с растворителем в мицеллах, упаковки углеводородных цепей и взаимодействия между концевыми группами (головами) была хорошо описана, и в настоящий момент доступны данные для многих систем. Измерения ККМ проводятся от порядка 0,6 М для октаноата натрия до нижнего предела определения, который представлен для амфифильных соединений с очень низкой растворимостью и не превышает  $10^{-6}$  М. Существует очень полезный сборник значений ККМ [35]. Верхним пределом, ограничивающим значения ККМ, является растворимость  $S$ .

Критическая концентрация мицеллообразования может быть определена множеством разнообразных методов, но лишь некоторые из них, чувствительные к способу агрегации ПАВ, пригодны для определения ККМ. Обзор методов определения ККМ приведен в табл. 5.3. Ссылки на большинство из них даны в универсальном сборнике [35]. В число популярных методов определения ККМ входят методы поверхностного натяжения, турбидиметрии, самодиффузии, проводимости, осмотического давления, солюбилизации, метод ПАВ-селективных электродов и флуоресцентный метод. Практически все они включают в себя построение зависимости получаемой величины от концентрации ПАВ или логарифмической функции концентрации ПАВ. Далее ККМ определяется по точке перегиба, как показано на рис. 5.7 и 5.8.

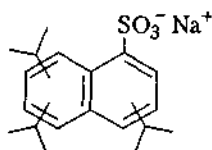
Наиболее часто используемый метод для определения ККМ — это измерение поверхностного натяжения на поверхности «вода–воздух». Поскольку поверхностное натяжение чистой воды при комнатной температуре около  $72 \text{ дин}\cdot\text{см}^{-1}$ , а поверхностное натяжение на границе раздела «воздух–вода» с монослоем амфифила порядка  $20\text{--}40 \text{ дин}\cdot\text{см}^{-1}$ , можно наблюдать перегиб кривой поверхностного натяжения от концентрации ПАВ. Данные таких измерений для смеси с равными массовыми долями натрия динизопропилнафталинсульфоната и натрия триизопропилнафталинсульфоната (ДТИНС, средняя молекулярная масса 355) приведены на рис. 5.7, а. Значения относительного поверхностного натяжения на этом графике получены методом плас-





**Рис. 5.7.** Определение ККМ ДТИНС при 25 °С: *a* — относительное поверхностное натяжение ( $\gamma/\gamma_0$ ), измеренное на поверхности раздела «воздух–вода» методом пластинок Вильгельми (ККМ 3,0 мМ); *b* — отношение крутизны (наклонов) корня предельного тока скорости вращения  $S/S_0$  для электроактивного зонда, внедренного в мицеллы (КМК 3,0 мМ) [36]

тинок Вильгельми, и приведены в отношении к поверхностному натяжению дистиллированной воды. Пересечение асимптот дает значение ККМ порядка 3,0 мМ. Незначительный наклон, наблюдаемый сразу после точки изгиба, объясняется смешанной природой ДТИНС. Подобный наклон говорит о наличии примесей в образце ПАВ.



ДТИНС (натрий ди/триизопропилнафталинсульфонат)

**Таблица 5.3** Обзор методов определения ККМ

**Метод**

- Плотность
- Коэффициент диффузии
- Кинетика распада красителя
- Электродвижущая сила (ПАВ-ионный селективный электрод)
- Проводимость
- Степень флокуляции
- Способность пенообразования
- Точка замерзания
- Теплота растворения
- Светорассеивание
- Оптическое зондирование (дихлорофлуоресцин, розин, флуоресцин, индофенол, нинацанол, родамид 6G, небесно-голубой SF)
- Удельный объем
- Полярграфический максимум
- Показатель преломления
- Солюбилизация

---

Степень солюбилизации
Удельная теплота
Электропроводность
Поверхностное натяжение
Турбидиметрия
Турбидиметрическая солюбилизация
Ультрацентрифугирование
Снижение давления пара
Скорость звука
Вязкозиметрия
Вольтамперометрия электроактивных зондов
Эффект Вина
Дифракция рентгеновских лучей

---

Наличие множества примесей в ПАВ связано с их синтезом, например, примеси спиртов при синтезе алкилсульфатов. Часто они обладают большей поверхностной активностью, чем целевые ПАВ, из-за снижения растворимости в водной фазе и предпочтительным расположением на границе раздела, снижая поверхностное натяжение ниже значения наблюдаемого для чистого ПАВ. Как только начинается мицеллообразование эти примеси растворяются в мицеллах в массе раствора и десорбируются с поверхности «воздух–вода». Такая десорбция и объясняет слабое повышение поверхностного натяжения при смене примесей ПАВ на поверхности раздела «воздух–вода».

Электрохимическое определение ККМ (3,9 мМ) смеси того же состава ДТИНС приведено на рис. 5.7, *b*. В данном методе в качестве зонда используется *N,N*-диэтил-3-метилпарафенилендиамин (ПФД). Предельный ток окисления ПФД на платиновом дисковом вращающемся электроде измерен как функция скорости вращения  $\omega$ . Крутизна наклона  $S$  линейной зависимости предельного тока от  $\omega^{1/2}$  приведенная в отношении к величине  $S_0$ , которая получена в отсутствии ДТИНС, представлена как функция в зависимости от концентрации ПАВ. В самом начале мицеллообразования зонд проникает в мицеллу и коэффициент эффективной диффузии падает, что приводит к снижению предельного тока и крутизны наклона  $S$ . Этим методом были получены данные, согласующиеся с измерениями поверхностного натяжения.

Измерение электропроводности удобно для изучения мицеллообразования ионных ПАВ и применимо для широкого интервала температур. Как только начинается мицеллообразование, подвижность структур агрегированных ПАВ становится меньше, чем «мономерного» ПАВ, так что общая проводимость с повышением концентрации ПАВ снижается. Пересечение асимптотических участков дает оценочное значение ККМ. Более ранний способ определения ККМ приведен на рис. 5.8 для додециламмоний хлорида

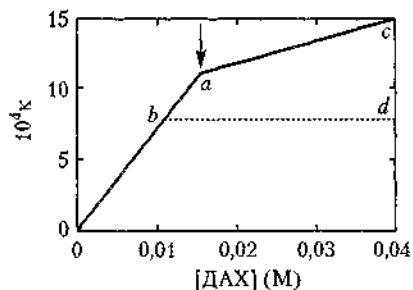
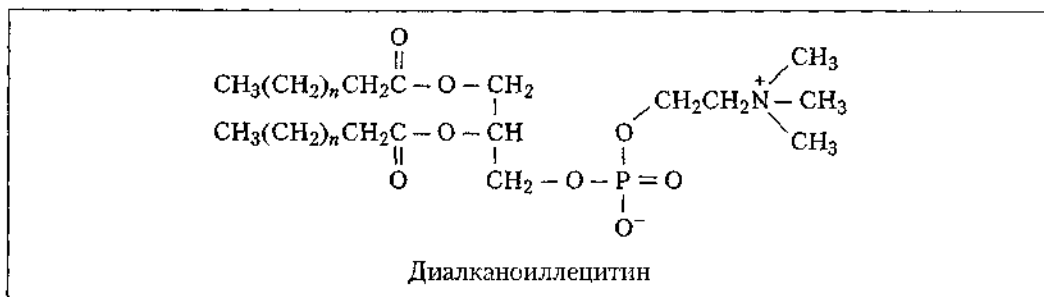


Рис. 5.8. Удельная проводимость додециламмоний хлорида при 27 °С. Стрелка указывает на ККМ примерно 15 мМ [37]

да. Точка перегиба, указанная стрелкой, порядка 15 мМ определяет ККМ. Кроме того, данные по проводимости на рис. 5.8 отображают важную информацию по растворимости. Линия *ac* указывает проводимость водного раствора мицелл. Сегмент *bc* представляет область метастабильных или сверхнасыщенных растворов, поскольку точка *b* является пределом растворимости (0,277 М) гемигидрата додециламмоний хлорида (ДАХ). Сегмент *bd* — это проводимость растворов при наличии в них осадка ПАВ.

### 5.3.2.2 ККМ гомологических рядов

Хотя большинство встречающихся в природе фосфолипидов обладают слишком малой растворимостью для мицеллообразования, низшие алканоиллецитины (фосфотидилхолины) способны к обычному образованию мицелл.



ККМ для гомологов  $\text{C}_4$ – $\text{C}_9$  диалканоиллецитинов и алкилсульфатов приведены в табл. 5.4. Существует почти линейная зависимость свободной энергии между длиной углеводородной цепи и  $\log$  ККМ. Эта взаимосвязь может быть выражена следующим образом:

$$\log \text{ККМ} = a - b n, \quad (1.15)$$

где  $n$  — длина алкильной цепи,  $a$  и  $b$  — эмпирические коэффициенты (для данной серии лецитинов  $a = 5,77$ ; эта константа обычно изменяется с заменой концевой группы (головы) и, как правило, лежат в области от 3,5 до 10); коэффициент  $b$  для данной группы ПАВ с двумя углеводородными радикалами равен 0,85, это значение примерно одинаково для различных гомологов ПАВ: порядка 0,5 — для одноцепных неионогенных ПАВ, и порядка 0,3 — для одноцепных ионных ПАВ.

Данные по ККМ для серии натрий алкилсульфатов приведены в табл. 5.4. Для них эмпирический коэффициент концевой группы (головы)  $a$  равен 4,39, а значение коэффициента  $b = 0,29$ .

Таблица 5.4 ККМ гомологов ПАВ

ПАВ	ККМ (мМ)
Диалканоиллецитины	
дибутаноиллецитин	80
дигексаоиллецитин	14,6
дигептаоиллецитин	1,42
диоктоаиллецитин	0,265
динонаоиллецитин	0,00287
Натрий алкилсульфаты	
натрий гексилсульфат	420

ПАВ	ККМ (мМ)
натрий гентилсульфат	220
натрий октилсульфат	130
натрий нонилсульфат	60
натрий ундецилсульфат	16
натрий додецилсульфат	8,2
натрий тетрадецилсульфат	2,05

Теоретические расчеты показали, что в процессе мицеллообразования параметр  $b$  пропорционален энергии гидрофобного взаимодействия. В случае ионных ПАВ эта пропорциональность также относится к обратной величине степени связывания противоиона.

### 5.3.2.3 Влияние солевого эффекта на ККМ

Добавление инертных солей, как правило, приводит к понижению ККМ ионных ПАВ. Добавленные инертные соли склонны экранировать электростатическое отталкивание между концевыми группами (головами) и, таким образом, делают ПАВ в большей степени гидрофобным (менее гидрофильным). Такое увеличение гидрофобного взаимодействия ПАВ, снижая ККМ, приводит к их агрегации при более низких концентрациях. Данный эффект может быть выражен как линейная зависимость свободной энергии:

$$\log \text{ККМ} = C - k_g c_i, \quad (5.16)$$

где  $C$  — это  $\log \text{ККМ}$  в отсутствие электролита;  $k_g$  — параметр, относящийся к степени связывания противоиона;  $c_i$  — концентрация (ионная сила) инертной соли.

Примеры эффектов, оказываемых добавлением соли на ККМ, приведены в табл. 5.5.

Таблица 5.5 Солевой эффект на водное значение ККМ

ПАВ/Соль	Соль, М	ККМ, мМ
Натрий додецилсульфат (ДС)/ NaCl	0	8,1
	0,1	1,4
	0,2	0,83
	0,4	0,52
Додецилпиридиний бромид / KBr	0	12
	0,02	7,25
	0,05	4,70
	0,1	2,74
Додецилтриметиламмоний бромид (ДТАБ)/NaBr	0	14,8
	0,0175	10,4
	0,05	7,0
	0,1	4,65

### 5.3.3 Растворимость ПАВ

ПАВ очень сильно различаются по своей растворимости в воде и масле. ПАВ с длинными алкильными или ацильными цепями, такие как некоторые из мембранообразующих фосфолипидов и ПАВ с двумя углеводородными радикалами, включающих ди-гексадецилдиметиламмоний бромид, практически не растворимы в воде. Хотя мы всегда можем назвать реальную растворимость ограниченной, она просто может ока-

заться слишком маленькой для ее определения каким-либо аналитическим методом. Многие весьма полезные ПАВ, например АОТ, обладают довольно низкой растворимостью в воде, которая, как правило, компенсируется высокой растворимостью в маслах (углеводородах). Такие ПАВ являются превосходными компонентами-эмульгаторами для получения эмульсий.

Особенность растворимости ПАВ состоит в существовании тройной точки, так называемой точки Крафта. При определенной температуре  $T_{\text{кф}}$  и концентрации  $C_{\text{кф}}$  последняя соответствует существованию ПАВ в виде кристаллов, мицелл и истинного раствора. Для понимания гидрофобного эффекта и его взаимосвязи с сольватацией амфифильного соединения и растворимостью в воде лучше всего подходит следующая линейная зависимость свободной энергии для переноса алканов в воду [38, 39]:

$$RT \ln S = bA + C, \quad (5.17)$$

где  $S$  — растворимость алкана,  $A$  — площадь поверхности алкана,  $b$  — свободная энергия гидрофобного взаимодействия на единицу площади,  $C$  — константа.

Замечено, что применение этого уравнения для данных, опубликованных в работе [40], дает примерно нулевое значение для  $C$  и значение  $b$  порядка  $88 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ Е}^{-2}$ . Данное значение  $b$  соответствует свободной энергии переноса  $\text{СН}_2$  групп алкана в водный раствор порядка  $3,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Похожие энергетические характеристики были получены для растворения алканов в мицеллах додецилсульфата ( $3,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  для переноса  $\text{СН}_2$  групп алкана в водный раствор) и для выделения ПАВ из мицелл ( $2,4$ – $3,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  для переноса  $\text{СН}_2$  групп алкана в водный раствор).

### 5.3.3.1 Точка Крафта

Температура, при которой ККМ равна растворимости, известна как точка Крафта или температура Крафта  $T_{\text{К}}$ . Ниже точки Крафта растворимость ПАВ слишком мала для мицеллообразования. Выше — как правило, с увеличением температуры растворимость значительно возрастает. Такое повышение растворимости связано с образованием агрегатов мицелл. В работе [41] показано, что точка Крафта для ряда ионных ПАВ с различной длиной углеводородной цепи  $n$  удовлетворяет эмпирическому линейному закону. Для линейных выпрямленных углеводородных радикалов и различных концевых групп (голов), наиболее подходит линейная зависимость, выражаемая следующим уравнением:

$$T_{\text{К}}(^{\circ}\text{C}) = k_c n + k_t, \quad (5.18)$$

где  $k_c$  и  $k_t$  эмпирически находят для каждого класса концевых групп (голов).

Так, для концевых групп (голов), содержащих  $m$  этиленоксидных звеньев, имеется следующее билинейное уравнение:

$$T_{\text{К}}(^{\circ}\text{C}) = k_c n + k_m m + k_t, \quad (5.19)$$

Для ПАВ с одинарным линейным выпрямленным углеводородным хвостом эмпирическая константа  $k_c = 5,5$ . Для анионных ПАВ с двухзарядным противоионом, в случае, когда ПАВ содержит два аниона,  $k_c = 11$ . В табл. 5.6 представлены результаты, полученные для различных классов ПАВ; схожие данные для множества других классов приведены в работе [41].

Таблица 5.6. Точка Крафта  $T_K$  для ионных ПАВ

Класс ПАВ ( $k_c, k_i, k_m$ (при $m > 0$ ))	$n$	$T_K$ (°C)			
		экспериментальная	расчетная		
$C_n H_{2n+1} SO_4^- Na^+$ (5,5, 44)	10	8	11		
	12	16–21	22		
	14	30–35,8	33		
	16	43–45	44		
	18	56–57,5	55		
2-метил- $C_n H_{2n} SO_4^- Na^+$ (5,5, 61)	11	< 0	0		
	13	11	11		
	15	25	22		
	17	30	33		
$C_n H_{2n+1} SO_3^- Na^+$ (5,5, 29)	четные $n$	12	38	37	
		14	48	48	
		16	57	59	
	(5,5, 34)	нечетные $n$	18	70	70
			13	35,5	38
$(C_n H_{2n+1} SO_4^-)_2 Ca^{++}$ (11, 85)	15	48	49		
	17	62	60		
	12	50	47		
$(C_n H_{2n+1} SO_4^-)_2 Mg^{++}$ (11, 115)	14	70–71	69		
	16	85	91		
	12	35	17		
$C_n H_{2n+1} (OC_2H_4)_m SO_4^- Na^+$ (5,5, 44; 9)	14	38,5	39		
		16	52	61	
	$m = 1$	16	36	35	
		1	18	46	
		2	16	24	
		2	18	40	
		3	16	19	
		3	18	32	
4	16	1	8		
4	18	18	19		

### 5.3.3.2 Точка помутнения

Температура, при которой изотропный раствор ПАВ становится непрозрачным, известна как точка помутнения. Обычно проявление такого феномена, который по своей сути эквивалентен термодинамической критической точке, можно наблюдать для неионогенных ПАВ. Мутность возрастает из-за взаимодействия между мицеллами (взаимопритягивания). При более высоких температурах имеет место фазовое разделение на водообогатненную фазу и фазу, обогащенную ПАВ.

### 5.3.4 Бинарные диаграммы

Двумерные диаграммы простых и составных фазовых областей как функция температуры и молярной концентрации ПАВ (или весовой системы «ПАВ–растворитель») дают возможность охарактеризовывать ионные и неионогенные ПАВ. Разнообразие физических состояний, обсуждаемых в начале данной главы, в фазовых диаграммах ПАВ наблюдается постоянно. Образование мицелл и других агрегатов из отдельно взятого ПАВ является следствием гидрофобных взаимодействий. При увеличении концентрации таких агрегатов и усилении их взаимодействия появляется супрамолекулярное упорядочивание и форма агрегатов изменяется. Результат данного перехода — появление множества мезофаз.

На рис. 5.9 схематически изображена бинарная фазовая диаграмма ионного ПАВ. Участок IV соответствует состоянию двух фаз, содержащему кристаллы и кристаллогидрат ПАВ. Участок  $L_1$  отвечает фазе изотропного раствора ПАВ. Данная область содержит мономерное ПАВ и мицеллярные агрегаты. Участок III — это область двух фаз: жидкой водной (водный раствор ПАВ) и кристалла; смеси  $L_1$  и кристалла. Участок III' представляет двухфазную область, состоящую из кристалла и мезофазы. Точка  $E$  соответствует эвтектической точке между водой и кристаллогидратом. Точка  $W$  — это точка плавления кристаллов. Участки I и I' представляют кубические мезофазы. Участок  $H$  соответствует гексагональной мезофазе, а участок  $D$  — ламеллярной.

Общая природа кристаллической, гидратированной и безводной фаз была описана в разделе 5.2.3. Водная фаза содержит участок, показывающий на существование ККМ как функции температуры и концентрации ПАВ, однако данная особенность незаметна из-за шкалы в области, близкой к температурной оси.

#### 5.3.4.1 Кубические фазы

Различные мицеллоподобные агрегаты, эллипсоидальные или стержнеобразные мицеллы способны к образованию супрамолекулярных ассоциатов кубической геометрии. Эллипсоидальные мицеллы при достаточно высоких концентрациях способны к формированию пространственной сетки с образованием плотных кубических фаз. На рис. 5.10 представлена супрамолекулярная упаковка взаимонепрерывной кубической фазы.

#### 5.3.4.2 Гексагональные фазы

При достаточно высоких концентрациях ПАВ происходит образование стержнеподобных мицелл из амфифильных соединений с определенным параметром упаковки. В до-

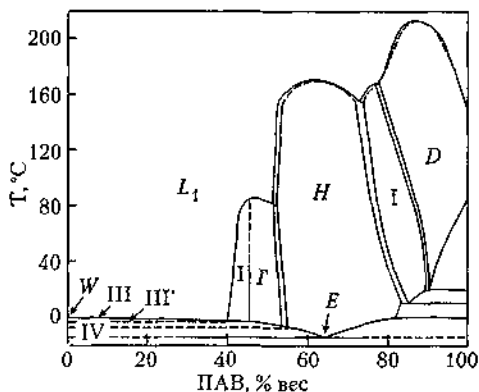


Рис. 5.9

Схематическое изображение бинарной фазовой диаграммы ионного ПАВ, смоделированное для додецилтриметиламмоний хлорида. Точка  $W$  — точка заморзания воды. Точка  $E$  — эвтектика. Типичные однофазные участки включают: изотропный участок  $L_1$ , несколько участков кубической фазы I и I', гексагональную  $H$  и ламеллярную фазы  $D$ . Два двухфазных участка — III и III', а также несколько многофазовых участков (не маркированных). Участок III — кристаллы и  $L_1$ ; участок III' — кристаллы и мезофаза

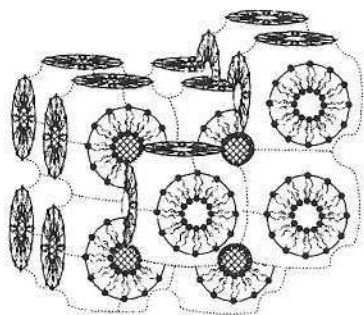


Рис. 5.10

Структура кубической фазы, образованной ПАВ с двумя углеводородными радикалами. Необходимо отметить, что данная взаимонепрерывная структура имеет два взаимопроникающих водных канала (один из них отмечен крестовой штриховкой)

полнение к формированию кубических супрамолекулярных массивов, цилиндрические стержни могут упаковываться гексагонально в двух направлениях с образованием обычной гексагональной мезофазы  $H_1$ . Данная фаза является промежуточной в технологии мыл и, кроме того, в высшей степени анизотропна. Схематическое изображение гексагональной фазы приведено на рис. 5.11, *a*.

Обратные гексагональные фазы образуются из ассоциатов обратных стержнеобразных мицелл (рис. 5.11, *b*). Такие регулярные и обратные гексагональные фазы являются очень вязкими из-за особенностей взаимодействия между ближайшими соседними стержнями. Они также могут считаться жидкокристаллическими фазами, поскольку практически в них представлена нематическая упаковка.

#### 5.3.4.3 Ламеллярная фаза

Большинство прямоцепных амфифилов, особенно с двумя углеводородными радикалами, формируют ламеллярные структуры, аналогичные структуре бислоев. Номинально ПАВ упаковываются в определенные бислои с образованием смектической жидкокристаллической фазы. Такие фазы зачастую обозначаются как  $L_\alpha$ . В природе такие структуры встречаются в мембранах, а также весьма распространены в липосомах. Длина ПАВ определяет толщину слоев. Специфические взаимодействия между

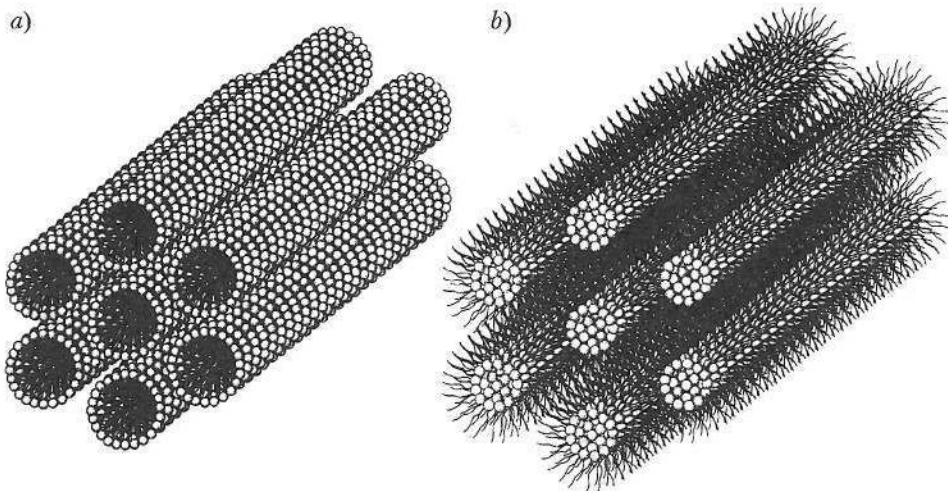


Рис. 5.11. Нормальная (*a*,  $H_1$ ) и обратная (*b*,  $H_2$ ) гексагональная мезофаза



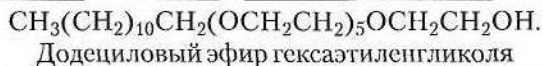
концевыми группами (головами) и водой определяют структурные факторы бислоя, например, средний угол поворота цепей. Подобные взаимодействия также влияют на количество воды, которое может быть включено в полярные участки, находящиеся между бислоями. Ламеллярная упаковка представлена на рис. 5.12, *a*.

#### 5.3.4.4 Губчатые фазы

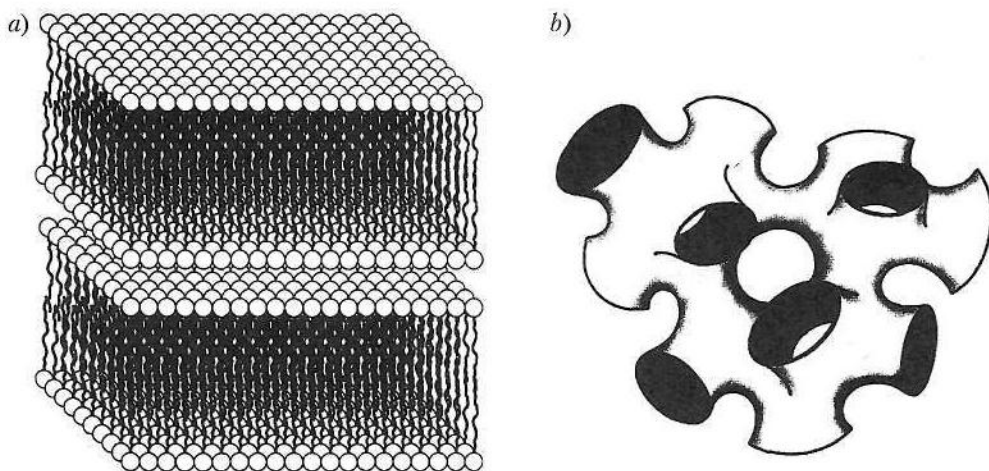
Одной из интересных структур ПАВ в водных системах является фаза «губки» [42], схематически изображенная на рис. 5.12, *b*. На самом деле данная фаза представляет собой фазу изотропного раствора ПАВ в воде, в которой ПАВ ассоциирует в бислою-ную пленку, разделяющую водную фазу на два участка, «внутренний» и «наружный». В данной пленке отсутствует дальний порядок упаковки или какая-либо периодичность, хотя было отмечено, что в разрезе пленки наблюдается двойное лучепреломление [43].

#### 5.3.4.5 Бинарные фазовые диаграммы неионогенных ПАВ

Неионогенные ПАВ дают фазовые диаграммы, очень схожие с фазовыми диаграммами ионных ПАВ. Пример такой диаграммы для оксиэтилированного спирта ( $C_{12}$  6 моль ОЭ) приведен на рис. 5.13.



Как и в случае ионных ПАВ (рис. 5.9) фаза  $L_1$  представляет собой изотропный раствор ПАВ в воде. Двухфазный участок с наименьшей температурой,  $I + C$ , описывает кристаллы и кристаллическое ПАВ. Обозначены две мезофазы. Участок регулярной гексагональной фазы  $H_1$ , отвечающий так называемой промежуточной фазе, дает дифракцию рентгеновских лучей с небольшими углами, что говорит о наличии двумерной решетки, такой как показано на рис. 5.11. Другая мезофаза — ламеллярная — дает дифракцию трех порядков, направленную по отражению  $(00l)$ . Двухфазный участок  $L_1 + L$  отвечает изотропному раствору, обогащенному водной фазой, и раствору, обога-



**Рис. 5.12.** Структуры ламеллярной (*a*) и губчатой (*b*) фаз. Губчатая фаза содержит пленку одного бислоя ПАВ (ориентированного «хвост к хвосту»), разделенную двумя взаимопроникающими водными участками



Рис. 5.13

Схематическое изображение бинарной фазовой диаграммы неионогенного ПАВ спирт  $C_{12}E_6$  моль ОЭ в воде. Приведены участки изотропной  $L_1$ , гексагональной  $H_1$ , ламелярной  $L_a$  и кубических  $I$  фаз. Отмечены три двухфазных участка ( $L_1 + L$ , кристаллы +  $H_1$ , кристаллы + кристаллический спирт  $C_{12}E_6$  моль ОЭ), и несколько двухфазных участков не прокомментированы. Точка  $E$  – эвтектика

шенному ПАВ. Двухфазные участки состоят из изотропного раствора и мезофаз. Точка  $E$  отвечает эвтектике, которая имеет место при составе 53 % масс ПАВ.

## 5.4 Мицеллообразование

Практически все структуры самоассоциатов в водных растворах ПАВ являются агрегатами мицелл. Факторы, связанные с определением ККМ, и воздействие различных структурных аспектов на ККМ, уже обсуждались в разделе 5.3.2. В данном случае мы рассмотрим мицеллярные структуры с точки зрения молекулярной упаковки, а также разберем термодинамические основы мицеллообразования.

### 5.4.1 Обычные и обратные мицеллы

Идеализированные структуры обычных и обратных мицелл приведены на рис. 5.14. В воде и в других полярных растворителях ПАВ ассоциируют с понижением свободной энергии раствора. Данный процесс включает в себя создание поверхности, разделяющей водную фазу с гидрофобной частью ПАВ. Эти гидрофобные части ассоциируют (объединяются) с образованием наночастиц взаимопроницающих частей, которые отделены от воды или растворителя гидрофильной или сольвофильной

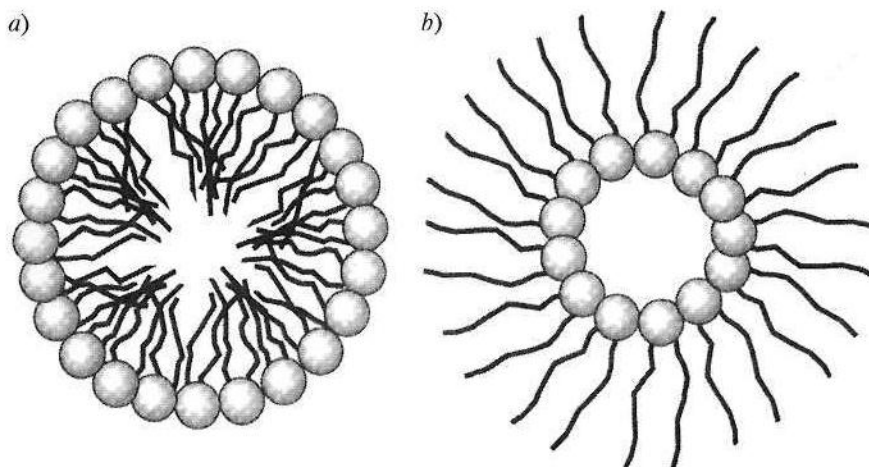
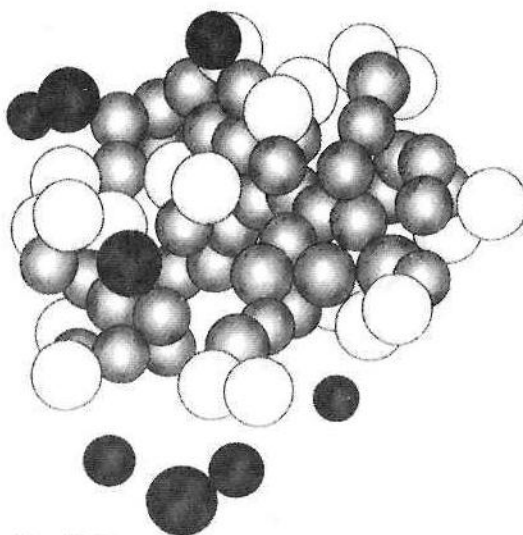


Рис. 5.14. Схематические структуры номинально сферических (а) и обратных (б) мицелл

концевой группой (головой). Концевые группы (голова) служат основой для создания структуры двойного электрического слоя между водной и масляной псевдофазами. Независимо от того являются ли концевые группы заряженными или нет, их упаковка определяется силами отталкивания между ними, а также силами сольватации с растворителем. Как уже отмечалось в разделе 5.3.2.3, ионная сила также влияет на степень связывания противоиона с заряженной концевой группой (головой) и соответственно на силы отталкивания между концевыми группами (головами).

При моделировании молекулярной динамики была получена структура, приведенная на рис. 5.15. Долгое время существовали различные точки зрения на вопрос, являются ли мицеллы сферическими. Многие из ранних моделей предполагали идеальную сферическую форму мицелл, но на настоящий момент общепринятым является тот факт, что ненабухшие мицеллы с большой вероятностью могут отклоняться от идеальной сферической формы, особенно, если упаковка концевых групп (голов) «разбавлена» до того, чтобы полностью покрыть поверхность раздела «растворитель–масло». Наиболее часто отклонения от сферичности наблюдаются в случае обратных мицелл, где силы, поддерживающие сферическую форму, наиболее активированы, когда головы, которые только отталкиваются при взаимодействии, собраны вместе. Как обратные, так и обычные мицеллы обретают более сферическую форму при набухании в растворителе. Такие набухшие мицеллы, известные как капельки микроэмульсий, более детально обсуждаются в разделе 5.7.



**Рис. 5.15**

Схематическая структура мицеллы натрия октаоата, полученная моделированием молекулярной динамики. Более темные сферы — ионы натрия. Более светлые сферы — атомы кислорода карбоксигрупп (*J. Chem. Phys.* (1986), 85, p. 2259)

## 5.4.2 Термодинамика мицеллообразования

Движущие силы при мицеллообразовании включают силы отталкивания и притяжения между гидрофобными частями ПАВ. Общее снижение свободной энергии наблюдается, когда эти гидрофобные части не образуют прочные связи с водой или другим полярным растворителем. Данный тип агрегации схож с найденным при образовании в растворе димеров или тримеров, однако порядок при мицеллообразовании, как правило, составляет около 10–100 мономерных единиц на мицеллу. В то время как такая сборка количественно удобна для учета подобной агрегации, также удобно рассматривать мицеллы с точки зрения так называемой псевдофазовой аппроксимации. В данном подходе мицеллообразование приравнивается фазовому переносу, в котором водонепрерывная часть раствора рассматривается как первая фаза, а мицеллярная часть, или мицелла как таковая — как вторая. Оба этих подхода приводят к термодинамически эквивалентным результатам.

### 5.4.2.1 Химический потенциал ассоциации

Обсуждение термодинамики мицеллообразования полезно начать с перечисления основных принципов равновесных систем, в частности, что химический потенциал  $\mu$  мономера ПАВ в различных состояниях ассоциации одинаков. Это может быть выражено следующим образом:

$$\mu = \mu_N \quad (5.20)$$

где  $\mu$  — константа;  $\mu_N$  — химический потенциал ПАВ в виде ассоциата из  $N$  молекул в ассоциате ПАВ, при этом

$$\mu_N = \mu_N^0 + kT/N \cdot \ln(X_N/N), \quad (5.21)$$

где  $\mu_N^0$  — стандартная составляющая химического потенциала, число  $X_N$  — это мольная доля мицелл растворенного вещества или активность ПАВ (мономера) в виде ассоциатов из  $N$  молекул, его можно расписать как:

$$X_N = N X_1^N \exp(N(\mu_1^0 - \mu_N^0)/kT). \quad (5.22)$$

При равновесии стандартный химический потенциал  $\mu_N^0$  рассматривается, как постоянный, если мономеры ПАВ в каждом случае ассоциации испытывают одни и те же взаимодействия с окружением. Учитывая эти ограничения и то, что

$$X_1 < 1, \quad (5.23)$$

получаем следующее:

$$X_N \ll X_1, \quad (5.24)$$

которое показывает, что большинство ПАВ находятся в мономерном состоянии. Однако часто  $\mu_N^0$  понижается с увеличением числа  $N$ . В таком случае из уравнения (5.22) видно, что мольная фракция ПАВ в больших ассоциатах может стать существенной. Таким образом, подобное понижение  $\mu_N^0$  можно считать необходимым условием формирования больших устойчивых ассоциатов или мицелл.

### 5.4.2.2 Эффект формы ассоциатов

Как было отмечено выше, применение стандартного химического потенциала  $\mu_N^0$  как функции размера ассоциата очень важно при определении формы отдельных ассоциатов амфифильных соединений и мицелл. Более детальная зависимость этого потенциала от  $N$  определяет распределение по размеру (полидисперсность) и форме получаемых ассоциатов.

Если мы рассмотрим образование одномерного ассоциата или линейных цепей ПАВ, мы сможем аппроксимировать энергию попарного связывания относительно отдельно взятых мономеров в растворе как  $\alpha kT$ . Тогда стандартный потенциал примет следующий вид:

$$\mu_N^0 = -(1 - 1/N)\alpha kT. \quad (5.25)$$

Можно заметить, что при  $N \rightarrow \infty$   $\mu_N^0$  достигает своего асимптотического значения  $\mu_\infty^0$ , так что для одномерного ассоциата мы имеем:

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \alpha kT/N. \quad (5.26)$$

Покажем, что данное выражение может быть преобразовано для двумерных ассоциатов (дискообразные мицеллы), сферических мицелл и полостей, где

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \alpha kT / N^v, \quad (5.27)$$

а значение экспоненты  $v$  может принимать различные значения в зависимости от формы ассоциатов. Для дискообразных или пластинчатых ассоциатов  $v = 1/2$ , а для сферических ассоциатов  $v = 1/3$ . Напомним, что основная функция уравнения (1.27) понижается с увеличением  $N$  и удовлетворяет необходимым условиям спонтанного образования больших ассоциатов. Параметр  $\alpha$  дает оценочное значение силы (энергии) межмолекулярного взаимодействия в единицах температурной зависимости  $kT$ . Параметр  $v$  является следствием ограничения, принятого при взаимодействии друг с другом мономеров, находящихся в ассоциатах разных размерностей.

### 5.4.3 Структура мицелл

Мы уже обсудили линейные, дискообразные и сферические структуры ассоциатов, каждая из которых может образовываться из амфифильных соединений заданной функциональности. Детали структур мицелл интенсивно исследовались, и сейчас существуют различные методы их анализа. Вопрос упаковки ПАВ в мицеллах на атомном уровне и есть то, что мы понимаем под структурой. Ранние модели предлагали номинально сферическую модель для мицеллярной структуры. Вопрос о сферичности мицелл, форме мицелл, а также плотность таких форм с учетом молекулярной упаковки долгое время был спорным.

В отсутствии анизотропии, вызванной специфическими взаимодействиями «ПАВ–ПАВ», модель сферических капель вполне приемлема, поскольку она приводит к минимизации поверхностной энергии. Отклонения от сферичности возникают из-за конечных размеров и анизотропии молекул ПАВ, а также из-за специфических химических взаимодействий ПАВ друг с другом. Можно заметить, что во многих ранних работах (простые сферические модели) экспериментальные данные интерпретируются при допущении сферической структуры. Так, в работе [44] было показано, что цепи ПАВ склонны к ассоциации в сфероидальные ассамблеи, которые могут претерпевать размерные флуктуации, также отличные от идеально сферической структуры. Для таких сборок существует момент инерции, связанный с ними. Экспериментальные методы определения подобных структур не могут отличать сферические структуры от сфер из-за вращения мицелл за время измерения, а также из-за динамических флуктуаций формы, возникающих в результате динамического равновесия каждого ПАВ в таких ассоциатах с окружающей его непрерывной фазой.

Выход нашли в доступности ядра мицелл для воды. Простая модель сферических мицелл с поверхностью, плотно упакованной концевыми группами (головами), и гидрофобными хвостами, обращенными внутрь или в ядро, является вполне приемлемой моделью, однако она иногда не учитывает реальных ограничений, накладываемых на упаковку. Модели мицелл, поверхность которых заполнена прямоценными хвостами (в случае трансструктуры ПАВ), показывают, что асферические мицеллярные структуры могут быть получены при удержании всех концевых групп (голов) на поверхности, в то же время позволяя и некоторым углеводородным сегментам иметь доступ к поверхности мицеллы. Такая доступность поверхности для углеводородных групп была подтверждена экспериментально.

В дополнение к сфероидальным мицеллам, от вытянутых до сплюснутых эллипсоидов, часто наблюдается и формирование цилиндрических мицелл. Их существование было подтверждено экспериментально с помощью электронной микроскопии.

#### 5.4.4 Солюбилизация

Основным свойством регулярных мицелл является их способность растворять соединения, в других условиях не растворимые в водных растворах. Такие набухшие мицеллы известны как микроэмульсии. Эти важные ассоциаты рассматриваются в разделе 5.7. В случае обратных мицелл их значимость заключается в том, что они способствуют растворению воды или других полярных жидкостей в маслах либо других несмешивающихся растворителях. Реагенты или соединения, растворимые в воде, могут быть легко растворены в набухших мицеллах этого типа. Подобные водонабухшие мицеллы также известны как обратные микроэмульсии (см. раздел 5.7).

Растворяющая способность мицелл важна и в тех случаях, когда количества растворяемого вещества малы (на одну мицеллу приходится всего лишь несколько молекул). Мицеллярные растворы дают возможность оценивать кислотно-основные или электрохимические свойства соединений, нерастворимых другими способами. Они делают возможным проведение определенных химических процессов, связанных с мицеллярным катализом. Мицеллы обеспечивают транспорт нерастворимых образцов через неблагоприятную в других случаях фазу раствора. Так, например, с помощью мицелл транспорт веществ может быть использован для ускорения созревания и роста кристаллов, которые могут быть желательным или нежелательным побочным эффектом присутствия избытка ПАВ в метастабильной и многофазной системе. Мицеллы играют важнейшую роль в эмульсионной полимеризации (раздел 5.8.5). Все эти особенности существенны на начальном этапе растворения основных химических агентов, нерастворимых иными способами.

#### 5.4.5 Катализ

Как было замечено выше, мицеллярный катализ — это та область применения, в которой растворение реагента в мицелле является первым важным этапом. В первом приближении результаты мицеллярного катализа могут быть охарактеризованы с точки зрения двух составных частей. Первой является локализация реагента, как результат благоприятного равновесия при разделении, в месте, где реагент или реагенты концентрируются в мицелле, таким образом повышая частоту взаимодействия (столкновений) между реагентами. Вторая составная часть — эффект среды (поля) или эффект растворителя, в котором катализируемая реакция протекает более успешно вследствие тонкого влияния химического окружения мицеллярной среды на переходное состояние данной реакции. Из этих двух составляющих первая, безусловно, является наиболее часто встречающейся и хорошо изученной.

Первые исследователи обнаружили, что важную роль в мицеллярном катализе могут играть как электростатический, так и геометрический факторы. Кинетика разложения индоанилиновых красителей, катализируемых мицеллами ДС и тритона X-100, может быть использована для определения ККМ ПАВ, коэффициента распределения красителя в мицелле и константы скорости разложения [45]. Также было установлено, что мицеллярная солюбилизация способна замедлять щелочной распад в тех случаях,

когда реакционный центр скрыт во внутренней части мицеллы, где атака гидроксида в значительной степени активирована.

Существенные различия в каталитических процессах были обнаружены для систем обратных мицелл. Превосходный обзор этого раздела химии сделан в работе [46]. Как правило, такие обратные мицеллы набухают в воде и фактически являются обратными микроэмульсиями (также рассматривается в разделе 5.7). По существу, каталитическая химия — это любая химия, которая может быть включена в водные системы. Поверхности раздела «вода–ПАВ–масло» расширяют область доступных химикатов, поскольку высокая водорастворимость не является необходимым условием для эффективного включения ферментов и других катализаторов, а также реагентов. Области химии, рассматриваемой в таких системах, включают в себя донорно-акцепторную фотохимию, синтез неорганических наночастиц, полимеризацию, перенос и ионизацию протона, а также ферментативный катализ.

## 5.5 Адсорбция ПАВ из раствора

Практически все применения ПАВ связаны с растворами или многофазными системами, в которые ПАВ вносятся из растворителя. Будь то получение монослоев на поверхности раздела «воздух–жидкость», стабилизация нанокристаллических частиц в суспензиях, или приготовление эмульсий из двух несмешиваемых жидкостей, ПАВ, как правило, вводятся в виде растворов в нужном растворителе. Именно из этих растворов ПАВ из-за своей дифильной природы в дальнейшем адсорбируются на поверхностях.

### 5.5.1 Поверхности раздела «воздух–вода»

Адсорбция дифильных ПАВ на поверхности «воздух–вода» наиболее интенсивно изучаемый процесс и, возможно, наиболее изученный и понятый. ПАВ концентрируются на поверхностях перед формированием мицелл или других трехмерных агрегатов. Кроме изучения адсорбции из раствора на поверхность «воздух–вода», формирование так называемых монослоев также является основной областью исследования. ПАВ и амфифильные соединения с очень низкой растворимостью в воде по-прежнему изучаются на поверхностях «воздух–вода»; монослои ПАВ получают нанесением растворов таких ПАВ в легколетучих растворителях.

#### 5.5.1.1 Адсорбция Гиббса

Наиболее удобным способом изучения адсорбции на поверхность «воздух–вода» из растворов является контроль поверхностного натяжения. Растворимые ПАВ адсорбируются на поверхности в равновесии с их активностью в объеме воды. При увеличении объемной концентрации поверхностная адсорбция возрастает. Область, предшествующая ККМ, — область, в которой повышение объемной концентрации ПАВ ведет к повышению избыточной поверхностной концентрации. Уравнение для адсорбции Гиббса:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c}\right)_T = -RT\Gamma. \quad (5.28)$$

Адсорбция  $\Gamma$  может быть графически рассчитана из зависимости поверхностного натяжения  $\gamma$  от логарифмического изменения концентрации  $c$  в объеме.

### 5.5.1.2 Изучение пленок ПАВ с помощью весов Лэнгмюра

Одной из основных особенностей ПАВ, адсорбированных на поверхностях «воздух–вода» является зависимость данной концентрации или поверхностной плотности ПАВ от поверхностного давления  $\Pi$ :

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma, \quad (5.29)$$

где  $\gamma_0$  – поверхностное натяжение раствора в отсутствии ПАВ, а  $\gamma$  – поверхностное натяжение раствора в присутствии ПАВ.

Стандартным способом характеристики ПАВ является построение изотерм поверхностного давления, где поверхностное давление находится как функция площади молекулярной упаковки. Схематическое изображение прибора для определения давления пленок приведено на рис. 5.16. Поверхностное давление может быть измерено любым стандартным методом, используемым для измерения поверхностного натяжения, например, методом пластинок Вильгельми. Подвижное плечо, барьер, кювета – это составляющие части весов Лэнгмюра. Измерение движения такого барьера позволяет изменять общую площадь раствора ПАВ в кювете вполне контролируемым способом, так что поверхностное давление может быть соотносено с площадью молекулярной упаковки ПАВ на поверхности «воздух–вода».

Изотерма «площадь–давление» приведена на рис. 5.17. Она показывает, что ПАВ, адсорбированное на поверхности, особенно на поверхности «воздух–вода», проявляет разнообразие физических состояний, аналогичных газообразному, жидкому и твердому физическим состояниям в трех измерениях. При минимально сжатых рамках поверхности проявляется поверхностное газообразное состояние пленки ПАВ. Возможно, газообразное состояние  $G$  наиболее полно охарактеризовано как участок, на котором плотность упаковки ПАВ соответствует двумерному уравнению состояния – двумерному газовому закону:

$$Pa = kT. \quad (5.30)$$

где  $a$  – площадь молекулы.

Отклонения от двумерного закона идеального газа вызваны тем, что молекулы имеют определенный размер. При сжатии амфифильных соединений мы имеем растянутое жидкое состояние  $L_e$  пленки ПАВ. Предшествует этому состоянию участок сосуществования двух состояний  $G + L_e$ , на котором при сжатии монослоев ПАВ поверхностное давление остается постоянным. Дальнейшее сжатие приводит к конденсированной

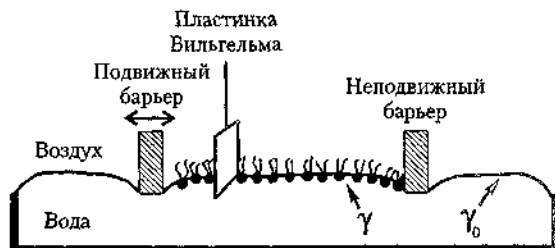


Рис. 5.16. Основные элементы весов для измерения поверхностного давления  $\Pi$  (поверхностного натяжения  $\gamma_0$ ), как функции сжатости монослоев ПАВ на поверхности «воздух–вода». Сжатие достигается с помощью подвижных барьеров. Поверхностное натяжение измеряется с использованием пластинок Вильгельми прикрепленных к электровесам (не приведены)



Рис. 5.17

Обобщенная изотерма «площадь–давление» для монослойной адсорбции ПАВ на поверхности «воздух–вода». Приведены четыре структурных участка: газообразный, жидко-растянутый, конденсированный и твердый



жидкости  $L_c$  — физическому состоянию, за которым следует твердое состояние  $S$ , соответствующее максимальной плотности упаковки молекул ПАВ. Сжатие твердого состояния приводит к разрыву пленок или разрушению монослоев.

## 5.5.2 Поверхности раздела «жидкость–твердое тело»

Гидрофобные силы, движущие ПАВ при их сегрегации на поверхностях «воздух–вода» по своей сути такие же, как и в случае адсорбции ПАВ на твердых поверхностях, но существенное различие поверхностей «жидкость–твердое тело» состоит в том, что поверхность твердого тела может служить источником дополнительных химических сил, таких как заряд или электростатические силы на ионизированных поверхностных группах, а также дисперсионных сил между поверхностным участком и гидрофобной частью ПАВ. В случае неионогенных ПАВ основными являются дисперсионные силы и водородные связи. В случае ионных ПАВ действуют электростатические силы, хотя нет достаточного количества данных для полного принятия этой точки зрения.

### 5.5.2.1 Изотермы адсорбции Лэнгмюра

В действительности, причиной адсорбции ПАВ на границах раздела «жидкость–твердое тело» могут быть различные варианты только что упомянутых сил. В предельной адсорбции, протекающей без взаимодействий, то есть в том случае, когда адсорбированные молекулы ПАВ не взаимодействуют друг с другом, адсорбция может быть описана изотермой адсорбции Лэнгмюра:

$$\Gamma = bc\Gamma_s / bc + 1, \quad (5.31)$$

где  $\Gamma$  — количество адсорбированного вещества на поверхности ( $\text{ммоль} \cdot \text{м}^{-2}$ ),  $\Gamma_s$  — предельная монослойная адсорбция,  $b$  — константа равновесия, описывающая процесс адсорбции,

$$b = e^{-\Delta G_{ads} / RT}, \quad (5.32)$$

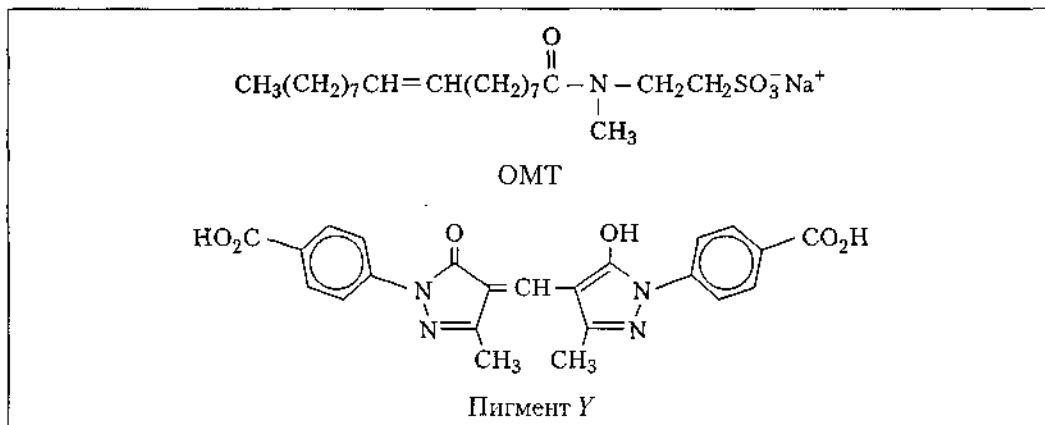
где  $c$  — равновесная концентрация ПАВ в фазе раствора. В уравнении (5.32)  $\Delta G_{ads}$  — свободная энергия адсорбции,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура.

Альтернативное представление изотермы адсорбции Лэнгмюра:

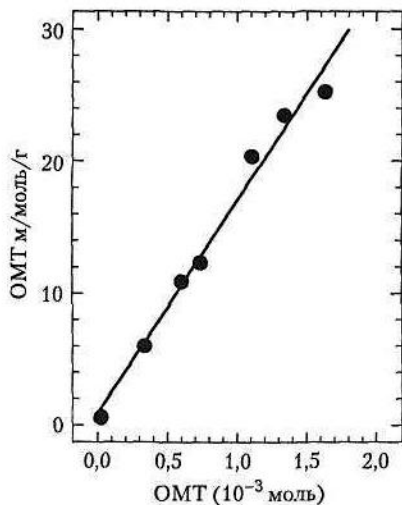
$$c/\Gamma = 1/b\Gamma_s + c/\Gamma_s, \quad (5.33)$$

где  $c/\Gamma$  линейно зависит от  $c$ ; предельная монослойная адсорбция  $\Gamma_s$  рассчитывается из наклона прямой; таким образом, константа равновесия может быть рассчитана по отсекаемому отрезку функции  $c/\Gamma$  от  $c$ .

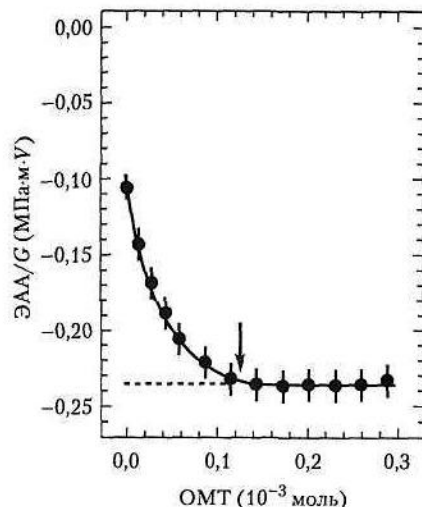
Подобная адсорбция ПАВ показана на рис. 5.18 на примере адсорбции натрий олеилметилтаурина (ОМТ) на водном органическом пигменте (У) [47].



Пигмент У был приготовлен в виде субмикронной дисперсии с удельной площадью поверхности порядка  $50 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Данные по этой адсорбции хорошо соотносятся с изотермой адсорбции Лэнгмюра. Предельная адсорбция, полученная по углу наклона, составила  $6,23 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$ , что соответствует молекулярной площади  $128 \text{ \AA}$ . Связывающая константа  $b$  составляет примерно  $20\,000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Эта информация иллюстрирует адсорбцию анионного ПАВ на частицах с существенной анионной поверхностью, но широко распространено мнение, что подобная адсорбция не должна иметь место. Эффект, оказываемый добавлением ПАВ на электрокинетический поверхностный заряд пигмента, показан на рис. 5.19. По ординате отложена электростатическая амплитуда (ЭАА), приведенная по отношению к фактору  $G$ , полученному экспериментально для данной дисперсии пигмента как функция прибавляемого ОМТ. Данное количество ЭАА/ $G$  пропорционально динамической электрофоретической подвижности частиц и таким образом электрокинетическому заряду частиц. Чем больше мы добавляем ОМТ, тем сильнее адсорбция изменяет электрокинетический заряд в сторону отрицательных значений. В точке, обозначенной стрелкой и соответствующей  $0,12 \text{ ммоль}$  прибавленного ОМТ и адсорбированному количеству ПАВ порядка  $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$ , происходит выравнивание электрокинетического поверхностного заряда. Значение насыщения адсорбционного слоя ПАВ  $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$ , вычисленное из рис. 5.19, находится в достаточном согласовании со значением  $6,23 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$ , полученным из угла наклона изотермы на рис. 5.18. Особенно здесь следует отметить существенный отрицательный заряд поверхности, показываемый данным пигментом при адсорбции ПАВ. Из данных на рис. 5.19 видно, что отрицательное значение ЭАА/ $G$ , превышающее  $-0,1 \text{ мПа} \cdot \text{м} \cdot \text{В}^{-1}$ , проявляется данным материалом в *отсутствии* добавления ПАВ. Этот существенный отрицательный электрокинетический заряд — результат ионизации карбоксильных и гидроксильных групп молекулы пигмента У; наиболее вероятно ионизация молекул, находящихся на поверхности или вблизи ее. Насыщение поверхности частиц пигмента ОМТ приводит к увеличению значения этого отрицательного заряда примерно на 130%. В чистом виде движущие силы адсорбции ОМТ на поверхности этих частиц не являются результатом электростатического притяжения. Плотность насыщения молекулами ОМТ порядка  $128 \text{ \AA}$ . Концентрация ОМТ почти в шесть раз меньше найденной для плотной упаковки алкильных цепей. Мы можем пред-



**Рис. 5.18**  
Изотерма адсорбции ОМТ на водной дисперсии пигмента Y при 25 °C. Адсорбированное количество или масштаб ОМТ η приведено в моль ОМТ на грамм пигмента Y. Объемная фракция пигмента — порядка 0,017, рН непрерывной фазы — около 5,05, а ионная сила — 0,05 М



**Рис. 5.19**  
Изменение измеренной электрозвуковой акустической амплитуды ЭАА/G для водной дисперсии пигмента Y как функции количества добавляемого ОМТ при 25 °C. Положение стрелки соответствует насыщению границы монослоя, определенное из изотермы адсорбции на рис. 5.18. Объемная фракция пигмента — около 0,0135, рН непрерывной фазы — 5,05, ионная сила — 0,05 М

положить, что гидрофобные силы, действующие между молекулами ПАВ, также не являются движущими силами адсорбции. Скорей всего, в данном случае определяющими (основным механизмом) будут гидрофобные взаимодействия между ПАВ (углеводородным радикалом) и поверхностью пигмента.

### 5.5.2.2 Изотерма адсорбции Фрумкина

Полезным обобщением изотермы адсорбции Лэнгмюра является изотерма адсорбции Фрумкина:

$$\frac{\Gamma/\Gamma_s}{1 - \Gamma/\Gamma_s} = bce^{2\alpha(\Gamma/\Gamma_s)}. \quad (5.34)$$

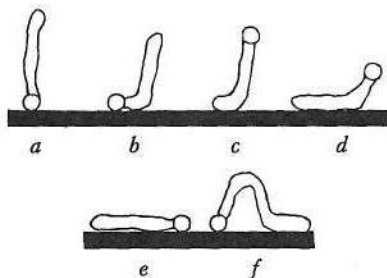
которая учитывает взаимодействия между адсорбированными частицами и параметром  $\alpha$ . Видно, что при  $\alpha = 0$  уравнение (5.34) просто преобразуется в уравнение (5.31).

### 5.5.2.3 Состояние адсорбированного ПАВ

Подробного анализа молекулярной упаковки ПАВ, адсорбированных на поверхностях «жидкость–твердое тело» и подтвержденного набором экспериментальных данных, не существует, хотя недавно вышел хороший обзор [48]. Там были представлены несколько рабочих гипотез моделей. Высказываемые предположения о том, как адсорбируются отдельные молекулы ПАВ, имеют минимальную теоретическую базу, однако в этом случае для охвата области поведения материала достаточно предположить лишь несколько возможных позиций. Некоторые из таких структур изображены на рис. 5.20.

Наиболее часто используемая модель для непередельной адсорбции — это так называемая адсорбция «хвостом вверх» (рис. 5.20, *a*). В данном случае электростатические или химические силы заставляют концевую группу (голову) связываться с поверхностью особым образом, а хвост молекулы фактически принимает асимметричную ориентацию. В зависимости от особенностей структуры концевой группы (головы) и типа специфического взаимодействия с поверхностью, адсорбция может быть либо «хвостом вперед», как показано на рис. 5.20, *a*, либо молекулы ПАВ расположены под углом (рис. 5.20, *b*). Для катионных ПАВ с прямыми цепями, как правило, наблюдают связывание, изображенное на рис. 5.20, *a*. Если движущими силами адсорбции являются гидрофобные, как в случае взаимодействия хвоста ПАВ с гидрофобной частью поверхности, следует ожидать молекулярной ориентации, изображенной на рис. 5.20, *c, d*. В случае сильного взаимодействия как хвоста, так и головы с поверхностью будут формироваться структуры, представленные на рис. 5.20, *e, f*. Следует отметить, что по убедительным результатам [82] адсорбция катионного ПАВ (ЦТАБ) на сильно отрицательно заряженной серебряной поверхности протекает по механизму, представленному на рис. 5.20, *e, f*, а не 5.20, *a*, хотя большинство исследователей предполагают именно последний. Вероятно, в зависимости от особенностей ПАВ и поверхности, могут иметь место все структурные типы, приведенные на рис. 5.20. В случае полимерных ПАВ ситуация более сложная и запутанная.

Способы объединения подобных адсорбированных ПАВ с образованием конденсированных агрегатов на поверхностях хорошо изучены. Изображения полумицелл (гемимицелл) приведены на рис. 5.21, *a, b*. Структура на рис. 5.21, *a* показывает повторяющиеся полумицеллы и отвечает адсорбции «хвостом вверх» с формированием плотноупакованных участков монослоев. Как правило, считается, что формирование таких структур протекает под действием сильных электростатических взаимодействий между головой и поверхностью. Было бы слишком просто предположить, что дополнительными движущими силами данной адсорбции являются гидрофобные взаимодействия хвостов, да и не факт, что такие конфигурации способствуют формированию высокоэнергетических поверхностей между хвостовыми группами и фазой растворителя. Более 20 лет назад была предложена альтернативная гемимицеллярная структура, приведенная на рис. 5.21, *b*, по аналогии со сферической моделью мицелл. В этом случае ПАВ при контакте с поверхностью твердого тела принимает статистически определенный ряд структур, изображенных на рис. 5.20, и таким образом получается полусферическая структура, удовлетворяющая требованиям параметров упаковки. В подобных структурах не наблюдается высокоэнергетических взаимодействий между хвостом ПАВ и растворителем. Очевидно, что энергетические основы этих двух различных картинок гемимицелл существенно различаются.

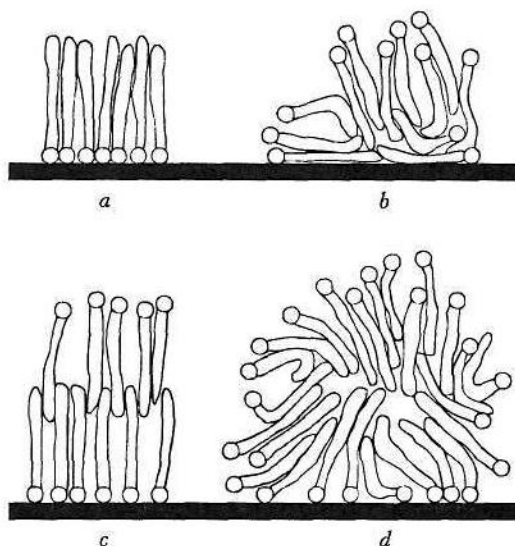


**Рис. 5.20**

Отдельные (несвязанные) молекулы ПАВ, адсорбированные на поверхности раздела «жидкость–твердое тело», как модели ПАВ, имеющих отдельные (несвязанные) концевую группу (голову) и гидрофобную часть; (*a, b*) специфическое взаимодействие концевой группы (головы); (*c, d*) гидрофобное взаимодействие хвоста; (*e, f*) взаимодействия головы и хвоста

Рис. 5.21

Схематический двухмерный разрез (*a, b*) гемимицелл, (*c*) надмицелл, и (*d*) мицеллярной структуры, адсорбированной на поверхности «жидкость–твердое тело»



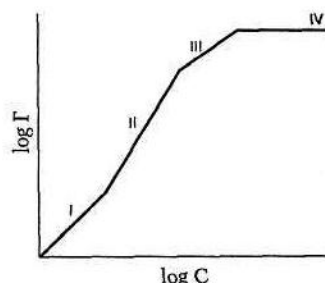
Так называемые *надмицеллярные* структуры изображены на рис. 5.21, *c*. По всей видимости здесь содержатся двухслойные ассоциаты, которые в случае установки структур типа «хвостом вверх» и поперечных направлений по длине ПАВ топологически неотличимы от гемимицеллярных структур на рис. 5.21, *b*. В конечном счете общая молекулярная упаковка адсорбированных мицелл (рис. 5.21, *d*) будет формироваться с минимальной затратой энергии и вероятны специфические взаимодействия с поверхностью посредством концевых групп (голов) без их растекания в пленке жидкости по поверхности твердого тела.

#### 5.5.2.4. Основные характеристики адсорбции

Опубликовано множество изотерм адсорбции для различных ПАВ, снятых на большом количестве неорганических коллоидных суспензий. Экспериментально обобщенная изотерма адсорбции приведена на рис. 5.22, где  $\log \Gamma$  (адсорбция) является функцией  $\log c$  (концентрации ПАВ). Отмечены четыре основных участка адсорбции. Участок I отвечает адсорбции при очень небольших количествах. II — участок адсорбции, который отвечает агрегации на поверхности с образованием гемимицелл и надмицелл. Точка изгиба между участками I и II может соответствовать критической концентрации мицеллообразования на поверхности. Участок III может рассматриваться как участок, в котором насыщение поверхности адсорбированным слоем ПАВ завершено, однако полной ясности относительно снижения наклона кривой получено не было. IV — это участок, где наблюдаются незначительные изменения в структуре поверхности; переход от участка III к IV соответствует ККМ в объеме. При увеличении концентрации на участке IV повышается концентрация мицелл в объеме, так что этот участок сохраняется и в случае увеличения конкуренции для адсорбции неадсорбированных (целых) мицелл.

Рис. 5.22

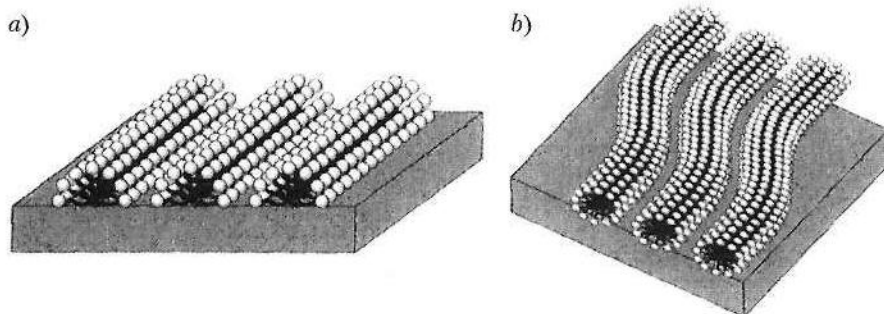
Изотерма адсорбции  $\Gamma$  ПАВ на поверхности твердого тела как функция концентрации ПАВ, показывающая 4 основных участка адсорбции



### 5.5.2.5 Исследование мицелл методом высокоэффективной атомно-силовой микроскопии (АСМ)

Можно привести неоспоримые доказательства в пользу формирования всех предложенных структур, но большинство экспериментальных методов не могут дать достаточной информации для того, чтобы отличать структуры полумицелл друг от друга. Хотя последние работы по АСМ предоставили очень детальную морфологическую информацию для небольшого числа выбранных ПАВ, адсорбированных на неорганических поверхностях. Общие результаты [49] свидетельствуют о большом разнообразии структур.

Результаты для двух систем катионных ПАВ приведены на рис. 5.23. Модель на рис. 5.23, *a* показывает образование параллельных полуцилиндров для ЦТАХ (цетилтриметиламмоний хлорида;  $C_{16}TACl$ ), адсорбированного на графите. Схожие структуры были получены для других алкиламмониевых галоидов на графите, ДСН на графите и  $C_{14}TABr$  на  $MoS_2$ . Большинство ранее проведенных исследований этих образцов говорят о стержнеобразных вертикальных структурах гемимицелл, показанных на рис. 5.21, *a*. Фактически, они являются цилиндрическими аналогами гемимицелл (рис. 5.21, *c*).



**Рис. 5.23.** Структуры полумицелл, полученные по данным АСМ:  
*a*) структуры ЦТАХ на графите,  
*b*) цилиндры ЦТАХ на слюде

Другой пример, приведенный на рис. 5.23, *b*, — пример параллельных подвижных цилиндров, сформированных  $C_{12}TACl$  на слюде. Схожие структуры наблюдались и для других алкиламмониевых галоидов на слюде. Данные структуры отвечают адсорбированным, стержнеобразным мицеллам, и, кроме того, являются цилиндрическими аналогами адсорбированных мицелл, изображенных на рис. 5.21, *d*. Ранние исследования этих систем говорят о том, что адсорбированные ПАВ образуют бислойную систему, подобную структуре надмицелл, представленной на рис. 5.21, *c*. Следует отметить, что исследования методом АСМ цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) на слюде также показывают наличие бислойной структуры.

### 5.5.2.6 Образование дисперсий

Основным применением ПАВ, классифицированных как диспергирующие агенты, является диспергирование твердых тел в жидкостях. Действие таких агентов схоже с эмульгированием, за исключением того, что разделение дисперсной фазы на значительно меньшие капельки, заменяется другим высокоэнергетическим способом снижения размера твердых частиц.

### 5.5.2.7 Фотохимические покрытия

Практически вся химия, используемая в фотоэлементах, применяет покрытия одного или более типов, таких как дисперсия частиц твердых тел или жидкостей в водном желатине. Светочувствительные микрокристаллы галоидов серебра, используемые практически во всех промышленных продуктах, имеют средний размер частиц около  $500 \text{ \AA}$ , подобно Липманским эмульсиям, применяемым в астрономии и в фотоплатинках с размером вплоть до нескольких микрон (с большим относительным удлинением, используемых в цветных негативных пленках). Как правило, такие кристаллы осаждают и диспергируют с использованием полимерных диспергентов, таких как желатин или других гидрофильных полимеров (поливиниловый спирт, поливинилпирролидон), а не низкомолекулярных ионных ПАВ. Альтернативный способ приготовления кристаллов галоидов серебра в наномасштабе включает в себя осаждение в обратных микроэмульсиях, полученных с помощью различных ПАВ.

### 5.5.3 Поверхности раздела «жидкость–жидкость»

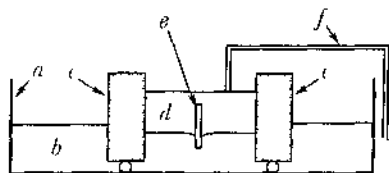
Границы раздела «жидкость–жидкость» широко распространены в биологических системах, пищевых продуктах, эмульсиях и микроэмульсиях различных типов. При этом, в основном из-за экспериментальных трудностей, такие поверхности изучены и охарактеризованы в наименьшей степени. Новые способы дают детальную информацию по количеству адсорбции и ориентации молекул.

#### 5.5.3.1 Анализ пленок ПАВ на границе раздела «жидкость–жидкость»

Изотермы «давление–площадь» для поверхностей раздела «жидкость–жидкость» ведут себя схожим образом, описанным ранее для растворимых и нерастворимых монослоев ПАВ на поверхностях раздела «воздух–вода». Модифицированный прибор весов Лэнгмюра для границ раздела «жидкость–жидкость» схематически изображен на рис. 5.24 [50]. Данная конструкция предполагает использование шарнирных барьеров,

Рис. 5.24

Весы Лэнгмюра, приспособленные для изучения поверхностей раздела «масло–вода», (а) стенки ванны, (b) нижняя водная фаза; (c) барьеры, (d) верхняя фаза масла; (e) гидрофобная пластинка Вильгельми; (f) сифон [50]



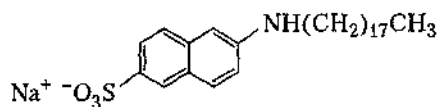
которые формируют параллелепипед. Контролируемое компьютером разделение противоположных углов фиксирует площадь имеющейся пленки. Поверхностное давление измеряется с использованием модифицированной пластинки Вильгельми.

#### 5.5.3.2 Изучение процесса адсорбции ПАВ на границе «жидкость–жидкость» неразрушающими методами контроля

Нелинейные оптические методы изучения оказались наиболее пригодны для изучения поверхностей «жидкость–жидкость», поскольку они неразрушающие и в высшей степени чувствительны к явлениям, соседствующим с центрально-асимметричным окружением (близко к поверхностям раздела «жидкость–жидкость»). Методы генерации второй гармоники (ГВГ) основаны на флуоресценции ПАВ, находящихся в электрон-



ном состоянии под действием двухфотонной адсорбции. Смещение симметрии, вызванное центрально-асимметричными поверхностями «жидкость–жидкость», снимает напряжение, препятствующее двухфотонной электронной адсорбции. Таким образом, можно фиксировать (поляризованную) эмиссию на половинной длине волны двухфотонного возбуждения. Этими методами, а также с помощью количественных измерений адсорбции на поверхностях «масло–вода» были решены вопросы ориентации и сольватации амфифилов. На рис. 5.25 приведена иллюстрация процесса адсорбции ОНС на электрохимической поверхности «вода–ДХЭ» (дихлорэтилен) [51]. Межфазная адсорбция была изучена как функция поверхностного потенциала;  $E_w - E_o$  – разница потенциалов водной и органической  $E_o$  фаз. В качестве вспомогательного электролита для водной фазы использовали KCl (0,1 М) и тетрабутиламмоний тетрафенилбората (1 мМ) в органической (ДХЭ) фазе. Разница потенциалов  $E_w - E_o = 200$ –500 мВ позволяет проводить измерения поверхностного натяжения и для ГВГ.



ОНС натрий 2-(*n*-октадециламино)нафталин-6-сульфонат

Корень квадратный из интенсивности сигнала ГВГ пропорционален поверхностной концентрации адсорбированного ПАВ. Данный сигнал очень хорошо коррелируется с поверхностным натяжением как функция приведенного потенциала (на рис. 5.25). Эти данные ГВГ были использованы для построения изотерм адсорбции Фрумкина:

$$\ln \left( \frac{\theta}{1 - \theta} \right) = \ln \left( \frac{a_{\text{ОНС}}}{a_{\text{ДХЭ}}} \right) - \frac{\Delta G^\circ}{RT} + \frac{bF}{RT} (\varphi_w - \varphi_o) - \frac{c\theta}{RT}, \quad (1.35)$$

где  $\theta$  – доля насыщенного участка монослоя ОНС;  $a_{\text{ОНС}}$  – активность ОНС в органической фазе (2 мМ);  $a_{\text{ДХЭ}}$  – активность ДХЭ (12,6 М);  $\Delta G^\circ$  – свободная энергия переноса из фазы ДХЭ на поверхность раздела;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура;  $F$  – постоянная Фарадея;  $b$  – доля приведенного потенциала адсорбированного вещества, ОНС;  $c$  – параметр взаимодействия Фрумкина;  $\varphi_w - \varphi_o$  – разница потенциалов поверхности и точки нулевого заряда примерно 320 мВ.

Значение адсорбции 35 кДж/моль было получено для концентрации  $c$ , в согласовании с параметрами, найденными для схожих амфифильных соединений.

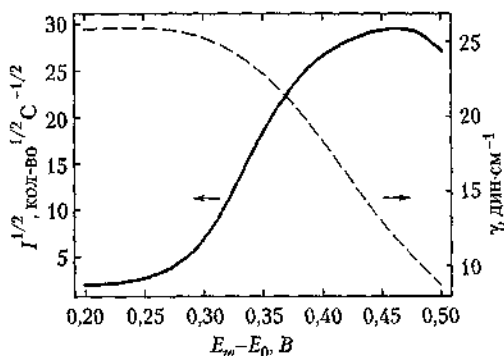


Рис. 5.25  
Корень интенсивности ГВГ и поверхностное натяжение на поверхности «вода–ДХЭ», как функция приведенного потенциала для 20 мМ ОНС в буферном растворе pH 9 [51]



Большие успехи были достигнуты в области гидрофобных взаимодействий в самоассоциатах прямоцепных амфифильных соединений на поверхностях раздела «воздух–жидкость» и «жидкость–твердое тело». Можно ожидать наличие схожих эффектов на поверхностях «жидкость–жидкость», хотя границы насыщенного участка на общую площадь зависят от количественных аспектов ориентации амфифильных соединений. Недавно полученные *VSFS* результаты предоставили точную информацию о структурных взаимодействиях, которая опровергает некоторые из этих предпосылок.

О расположении натрий додецил- и гексадецилсульфата на поверхности  $D_2O - CCl_4$  говорится в работах [52, 53]. Пример вида колебательного спектра, получаемого в таких системах, приведен на рис. 5.26 для ДСН. Хорошо видны пять различных СН колебательных полос. Полосы при  $2848\text{ см}^{-1}$  и  $2872\text{ см}^{-1}$  соответствуют симметрич-

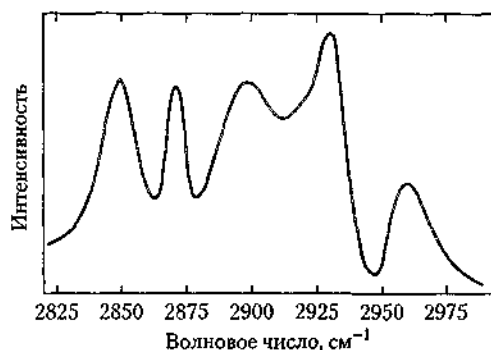


Рис. 5.26

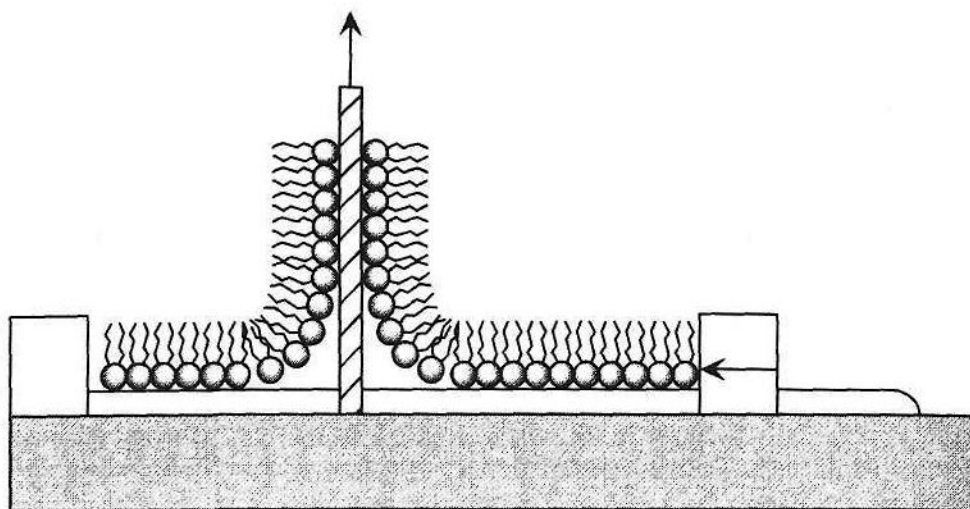
Колебательный спектр ДСН на поверхности  $D_2O - CCl_4$ . Как видимая, так и инфракрасная части спектра являются поляризованными [52]

ным валентным колебаниям метиленовой и метильной групп соответственно. Соответствующие асимметричные валентные колебания —  $2925\text{ см}^{-1}$  (метилен) и  $2960\text{ см}^{-1}$  (метил). Результатом резонанса Ферми в метиленовом изгибе является полоса при  $2896\text{ см}^{-1}$ . Соотношение интенсивности симметрично растянутых полос метила и метилена может быть использовано для оценки расположения алкильных цепей, поскольку данное соотношение говорит об отклонении от трансконформации, в которой колебание симметричных метиленовых мостиков запрещено правилами выбора суммарной частоты.

### 5.5.4 Пленки Лэнгмюра-Блоджет

Несмотря на то что значительная часть промышленного применения пленок, приготовленных по технологии Лэнгмюра–Блоджет, вряд ли будет реализована, их исследование все еще является весьма актуальной областью исследований. Такие пленки, как правило, изготавливаются (не автоматически) введением в раствор ПАВ и извлечением твердой подложкой с поверхности раствора пленки ПАВ, полученной в определенных условиях в ванне Лэнгмюра (рис. 5.27). Достаточно полный обзор этой важнейшей области по получению пленок ПАВ дан в монографии [54].

Основной идеей метода является конструирование монослоев амфифильных соединений на пленочных весах, таким образом, чтобы контролировать давление упаковки ПАВ в монослой и дальнейший перенос этого монослоя на твердую подложку. В случае перенесения монослоя на гидрофильное вещество, например, стекло, мениск жидкости оставляет пленку внутри при извлечении монослоя; при этом монослой ам-



**Рис. 5.27.** Формирование ассоциатов монослоев Лэнгмюра–Блоджет с использованием весов Лэнгмюра. Подвижный барьер движется согласованно с извлечением пленки ПАВ твердой подложкой. Мультислои ПАВ могут быть получены последовательным введением и извлечением твердой подложки [54]

фифильного соединения располагается концевыми группами (головами) вниз к стеклу. Многослойные пленки могут быть получены путем попеременного внесения и извлечения подложки.

При перемещении монослоя путем извлечения твердой подложки гидрофобная часть амфифильных соединений ориентируется в направлении, противоположном твердому веществу, так же как и в случае жидкой субфазы на пленочных весах. При повторном внесении твердой подложки в ванну пленочных весов второй слой наслаивается на первый. При этом во втором слое гидрофобные хвосты адсорбируются к хвостам первого слоя, в какой-то степени формируя центрально-симметричный бислой. Нецентранально симметричные бислои могут быть получены, но не путем попеременного наслаивания монослоев ПАВ.

Как правило, любое растворимое или нерастворимое ПАВ, распределенное на поверхности раздела «воздух–вода», может быть приготовлено в виде пленки Лэнгмюра–Блоджет. Фосфолипиды, полимеризующиеся амфифильные соединения, содержащие одну или более двойных связей, или оксирановую группу; амфифильные фторуглероды, порфирины, а также соединения, способные к формированию жидкокристаллических фаз, — все они были изучены в виде пленок Лэнгмюра–Блоджет. Многие из этих исследований направлены на их применение в устройствах отображения информации (дисплеях).

## 5.6 Везикулы и бислои

Бислои ПАВ и амфифильных липидов являются ключевыми компонентами клеточных мембран. Данная чрезвычайная биологическая значимость делает понимание организации и ассоциации бислоев важнейшей и широко распространенной задачей.

Транспорт электронов и молекул через мембраны представляет другую область исследования, основанную на понимании структуры и организации мембран. Везикулы — это трехмерные органеллы или сфероидальные тела, включающие в себя один или более концентрических бислоев.

### 5.6.1 Роль бислоев в формировании структур

Бислой — основной компонент множества клеточных мембран. Гликолипиды на основе глицерина, сфинголипиды на основе сфингозинов и стерина — главные амфифильные составляющие бислоевых мембран с ламеллярной упаковкой. Эти встречающиеся в природе липиды, различные по форме и заряду, как правило, асимметричны. Их структура зависит от того, находятся ли они преимущественно во внутренней или внешней повернутом монослое бислоевой мембраны. Распределение заряда по «голове» липида оказывает существенное влияние на структуру локального двойного электрического слоя, а также на гидратацию головы.

Мембранные бислой защищают клетку и внутренние органеллы от внешних компонентов, препятствующих их диффузионному действию. Кроме того, они служат в качестве специального растворителя для других ключевых компонентов, включающих специализированные мембранные протеины, связанные с транспортом и переносом генетического материала и энергии, протеины ионных каналов, а также рецепторные протеины. Схема бислоевой мембраны приведена на рис. 5.28.

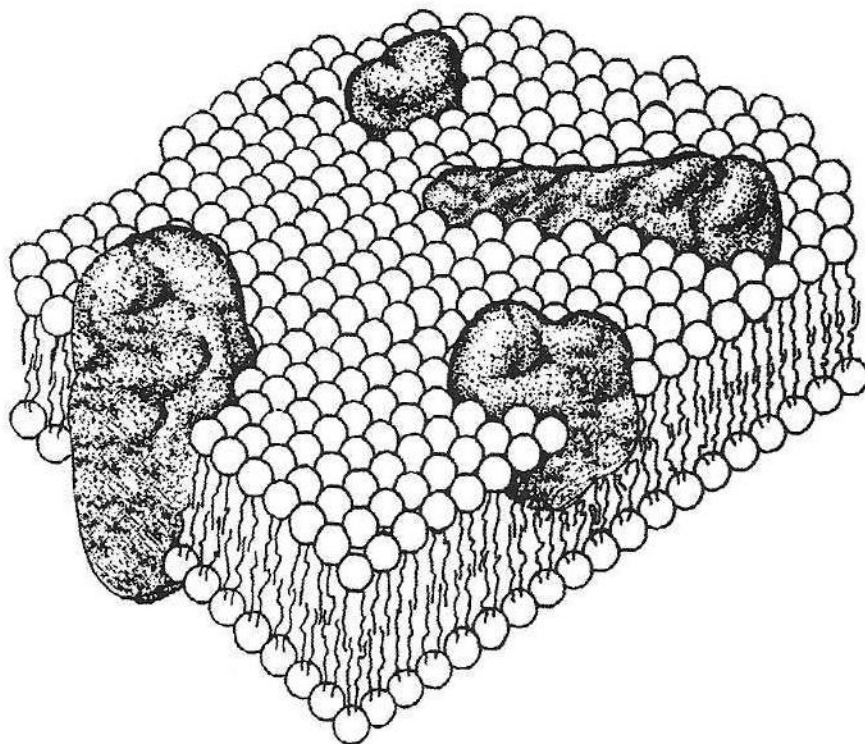


Рис. 5.28 Схематическое изображение бислоевой мембраны с включенными в нее протеинами и транспортными комплексами

Рентгеноструктурный анализ многих ПАВ показывает, что ламеллярная бислойная структура является вполне естественным механизмом плотной молекулярной упаковки. Многие ПАВ, не имеющие биологического назначения, также стремятся укладываться в бислои. Эта тенденция, по всей видимости, исходит из основной линейной амфифильной структуры ПАВ, наличия гидрофильных голов, соединенных с линейным гидрофобным радикалом. В водных средах ассоциация (или агрегация) углеводородных (хвостовых) групп является естественным термодинамическим следствием. Форма липидов ПАВ играет большую роль так же, как и в случае других ПАВ. Большинство липидов и ПАВ, имеющих два углеводородных радикала, склонны к образованию ламеллярных бислойных структур, как результат присущего им значения параметра упаковки (см. раздел 5.3.1). Следовательно, синтетические ПАВ с двумя углеводородными (хвостовыми) группами являются оптимальными представителями для конструирования бислоев, везикул (полостей, пузырьков) и липосом.

### 5.6.2 Тонкие и черные пленки

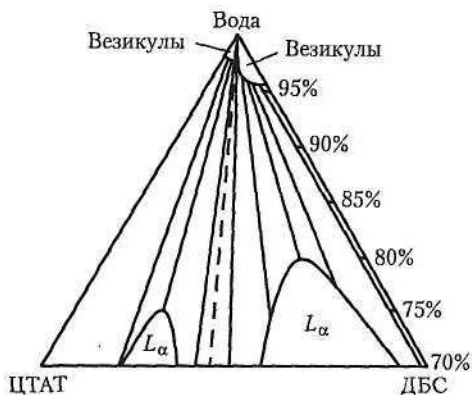
Самопроизвольное формирование бислоев было замечено в бинарных системах «ПАВ–вода» в оптически изотропной фазе, называемой губчатой. В данном случае, бислойные пленки ПАВ разделяют водную фазу на две части. Другая важная область, в которой многие ПАВ формируют бислои, — это пены. Сток жидкости, разделяющей поверхности пузырьков («воздух–вода»), приводит к образованию пены и, как следствие, формированию бислоя. Так называемые черные пленки или черно-липидные мембраны формируются для изучения структуры и транспорта веществ посредством бислойных пленок.

### 5.6.3. Липосомы

Липосомы представляют собой везикулы с бислоями, содержащими липидные ПАВ, и имеют огромный диапазон размеров от 25 нм до 100  $\mu\text{m}$  в диаметре. Большинство липосом (и везикул) термодинамически не стабильны [55]. Липосомы являются хорошими модельными системами для изучения связанных с мембранами процессов, включающих ионный транспорт и электронный перенос материала. Они могут рассматриваться как хорошие модели, поскольку существуют различные методики воспроизводимого синтеза липосом, а также потому, что структура бислоев подвергается контролю в композициях. Примеси и оказываемый ими эффект могут быть систематично изучены. Липосомы также весьма полезны, поскольку используются для изучения направленной доставки многих разнообразных химических веществ. Кроме того, весьма полезными молекулярными носителями липосомы делает капсулирование различных лекарств и химических препаратов.

Методы остановки транспорта и молекулярного распознавания липосом для их целевого транспорта при лекарственной доставке — интенсивная область исследований. Липосомные составляющие могут быть чувствительны к рН, окислительно-восстановительным процессам, к растворенному веществу или свету. Когда липосомы подвергаются изменению рН, электрохимического потенциала, химического соединения с высокой бислойной растворимостью (соПАВ), либо актиническому излучению, молекулярная упаковка липосомного бислоя разрушается, разрывается и подвергается необратимым изменениям, при этом содержимое липосомы высвобождается. Интересной областью исследования протеолипосом является ковалентное связывание распознанных протеинов с поверхностью липосом, определяющее направленную доставку лекарственных препаратов.





**Рис. 5.30**  
Фазовая диаграмма системы «ЦТАТ–ДБС»

открытие дает возможность модификации условной проницаемости бислоев включением таких смесей ПАВ с одним углеводородным радикалом в липосомы и везикулы на основе ПАВ и липидов с гораздо меньшей растворимостью. Повышения проницаемости можно ожидать в связи с наличием «лоскутков» в бислое смесей таких ПАВ. Необходимым условием для значимого эффекта является тот факт, что такие смеси с гораздо более нерастворимыми липидами образуют систему двух сосуществующих фаз, в которой участки «текущего» бислоя существуют внутри отдельного бислоя.

### 5.6.5 Капсулирование

В разделе 5.5.2.3 было отмечено, что бислоиные типы монослоев, так же как и сами бислоиные ассоциаты, могут присутствовать на поверхностях раздела «жидкость–твердое тело». При использовании липидных амфифильных соединений существенно возрастает вероятность образования подобных адсорбированных слоев. Формированию таких бислоев было найдено полезное применение в технологии дисперсий. Установлено, что покрытие органических и неорганических частиц размером в нано- и мезошкалах бислоями ограниченно растворимых ПАВ, таких как лецитин, может обеспечить кинетику стабилизации для дисперсий таких частиц. Если эти частицы обладают гидрофильной поверхностью и поверхность может быть эффективно покрыта одним или более бислоями, а также может служить местом для одного из монослоев бислоя, ориентированного так, как на рис. 5.20, а, тогда бислой может замкнуться и считаться полным. В результате мы имеем дело с инкапсулированной частицей, имеющей оболочку из водорастворимого ПАВ.

### 5.6.6 Микроэмульсии как микрореакторы для проведения реакций

Микроэмульсии водо- или маслорастворимых мицелл обеспечивают такие механизмы в химии, как кислотно-основные переходы, ферментативный катализ, осаждение неорганических частиц и микроэмульсионная полимеризация. Поскольку нормальные и обратные микроэмульсии являются динамическими системами, подвергающимися

были получены для тройных водных систем петильтриметиламмоний тозилат (ЦТАТ) и натрий додецилбензолсульфоната (ДБС). Из соответствующей фазовой диаграммы (рис. 5.30) видно наличие двух областей самопроизвольного образования везикул. Один участок — это главным образом катионное ПАВ, а второй — преимущественно анионное. Композиция этих ПАВ дает состав, соответствующий размерам везикул, заряду поверхности и проницаемости. Поскольку эти везикулы формируются самопроизвольно и предполагается, что они являются «текущими» вследствие динамического равновесия образования и растворения участков стенок везикул. Данное



обмену компонентов ПАВ между непрерывной и мицеллярной псевдофазами, смешение двух микроэмульсий, содержащих различные реагенты, в общем случае приводит к быстрому термодинамически контролируемому смешиванию (диффузии) с последующими реакциями, имеющими место в конденсированных мицеллах. В настоящее время многие области применения ПАВ основаны на обратных микроэмульсиях.

## 5.7 Микроэмульсии

Микроэмульсии представляют собой оптически изотропные растворы ПАВ и двух несмешивающихся жидкостей, например, воды и масла. В отсутствие ПАВ такие несмешивающиеся жидкости разделяются сразу после эмульгирования, в присутствии же подходящего ПАВ такие жидкости взаимодействуют с образованием микроструктурированной единой фазы, в которой несмешивающиеся флюиды растворяются за счет межфазной пленки ПАВ. В сравнении с эмульсиями микроэмульсии являются термодинамически устойчивыми.

Микроэмульсии все чаще применяются в различных областях химии и инженерии. В биотехнологии обратные микроэмульсии широко используются в ферментативных реакциях, например, таких, как катализируемый липазами гидролиз сложноэфирных связей, переэтерификация, а также при биоразделении протеинов. Разнообразные фармацевтические области применения включают в себя совместную доставку липофильных и гидрофильных терапевтических средств; упрощенную стерилизацию путем фильтрации, поскольку капельки микроэмульсии, как правило, значительно меньше 0,2 мкм; самоэмульгирование; солюбилизацию; лекарственную доставку по назначению. Для применения в пищевой промышленности необходима солюбилизация красителей, ароматизаторов, вкусовых добавок и витаминов. Микроэмульсии также используются в косметологии для солюбилизации ароматизаторов. Микроэмульсии масла в воде находят успешное применение в агрохимии для солюбилизации водонерастворимых веществ. Также наблюдается рост использования микроэмульсий в производстве красок для солюбилизации красителей и удаления токсических растворителей. Еще одна, не последняя по своей значимости, область — добыча нефти с применением различных методов интенсификации. Эта важная промышленная отрасль дала толчок к разработке технологии и науки о микроэмульсиях.

### 5.7.1 Нормальные и обратные микроэмульсии

Большинство микроэмульсий являются аналогами нормальных (либо обратных) мицеллярных систем, но, помимо этого, они могут содержать третий или четвертый компонент, например, соли или соПАВ. Соли, как правило, добавляются для воздействия на упругость поверхностных пленок ПАВ. СоПАВ представляют собой органические молекулы, как правило, амфифильные, которые также влияют на упругость. Они выполняют свою роль, так как при их добавлении увеличивается количество дисперсной фазы жидкости, стабилизированной в микроэмульсии.

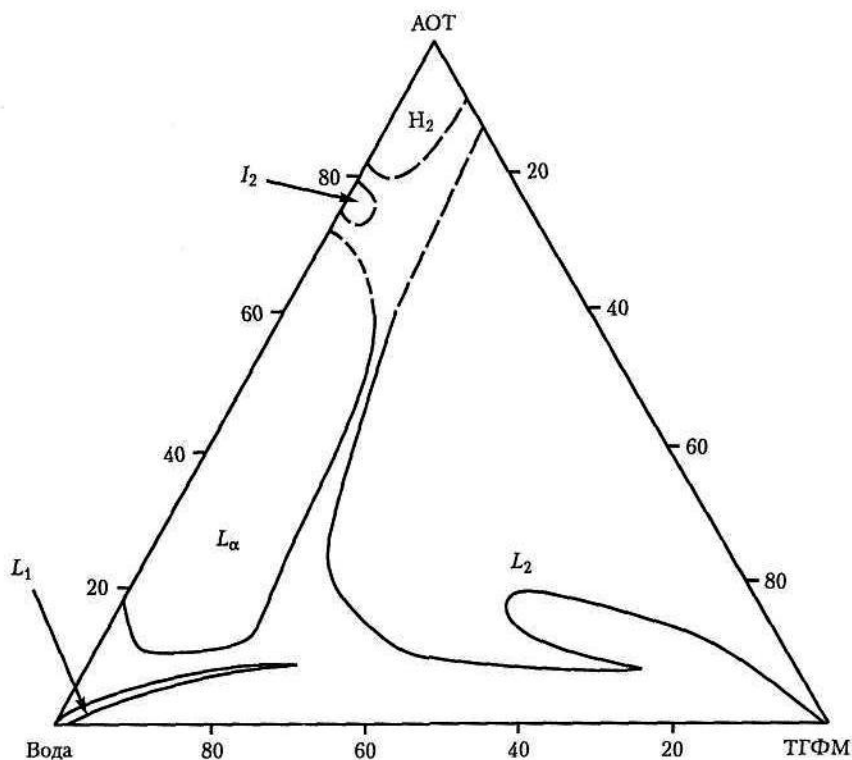
### 5.7.2 Тройные и четвертичные фазовые диаграммы

В бинарных фазовых диаграммах, обсуждаемых ранее в разделе 5.3.4, для систем «вода-ПАВ», а также в тройных — для систем «вода-ЦТАТ-ДБС», приведенных на рис. 5.30, основное внимание уделяется поведению фаз, обнаруженных в этих систе-

мах. Данное поведение может проявляться в случаях, когда нерастворимый в воде растворитель или масло входят в композицию с ПАВ и водой. Обычные (и сложные) бинарные фазовые диаграммы построены в координатах «вода–ПАВ», в остальных случаях фазовых диаграмм также появляется участок, отвечающий содержанию масла.

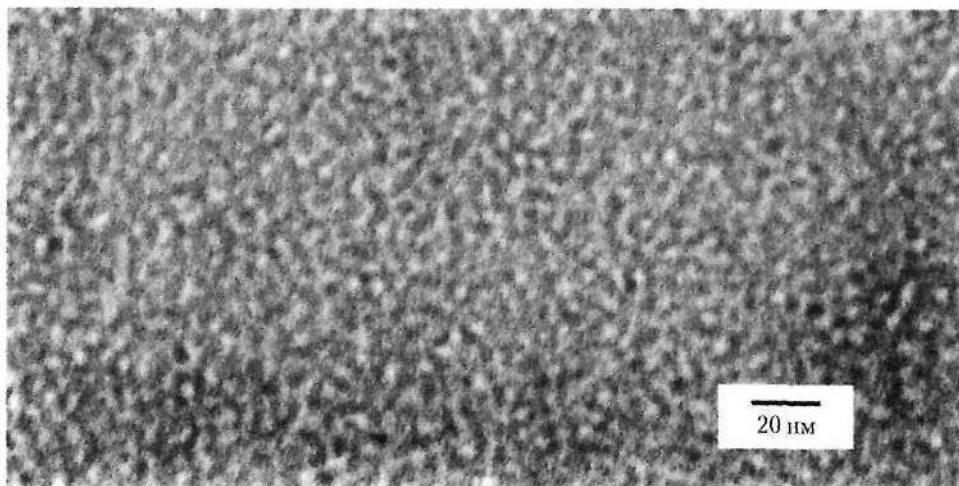
### 5.7.2.1 Тройные системы

Тройные фазовые диаграммы при заданной температуре либо другом изменяемом параметре выглядят подобно фазовым диаграммам тройных водных систем ПАВ (рис. 5.30). Пример для системы «вода–АОТ–ТГФМ» приведен на рис. 5.31. Четко выражена изотропная фаза  $L_1$  [56], которая отвечает участку получения пространственной решетки политетрагидрофурурилметакрилата методом микроэмульсионной полимеризации. Можно видеть, что инициирование полимеризации попутно с расходом мономера ТГФМ приводит к соседнему двухфазному участку  $L_1 + L_\alpha$ , который содержит везикулы, описанные ранее. Изображение капель микроэмульсии участка  $L_1$ , полученное методом сверх-ТЕМ, приведено на рис. 5.32. На этом рисунке отчетливо видны отдельные капельки диаметром 5–6 нм, а также то, что они достаточно плотно упакованы. Это связано с составом смеси АОТ + ТГФМ 15 % масс.



**Рис. 5.31.** Частный случай тройной фазовой диаграммы для водной системы АОТ, ТГФМ при 25 °С. Маленькие изотропные участки нормальной микроэмульсии отмечены стрелкой с пометкой  $L_1$ . Участки  $L_\alpha$  представляют ламеллярную мезофазу. Участки  $L_2$  отвечают изотропной фазе обратной микроэмульсии. Также приведены обратные кубические  $I_2$  и обратные гексагональные  $H_2$  области

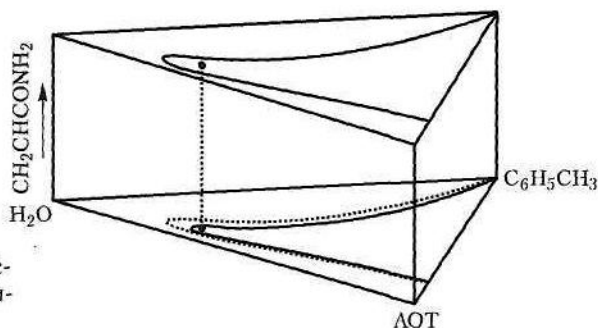




**Рис. 5.32.** Изображение капель микроэмульсии АОТ/ГГФМ, отвечающей участку  $L_1$  (рис. 5.31), полученное методом сверх-ТЕМ. Отдельные капли имеют диаметр порядка 5 нм

### 5.7.2.2 Четвертичные системы

На рис. 5.33 приведена четвертичная фазовая диаграмма. Она представлена для системы «вода–АОТ–акриламид (соПАВ)–толуол». Нижняя часть призмы в отсутствие соПАВ (акриламида) отображает участок изотропной фазы обратной эмульсии  $L_2$ .



**Рис. 5.33**  
Четвертичная фазовая призма для системы «вода–АОТ–толуола–акриламида» при 25 °С

При добавлении соПАВ, наблюдается рост этого участка, свидетельствующий о том, что термодинамический эффект, оказываемый соПАВ, увеличивает солиubilизацию воды, то есть повышает устойчивость водной фазы. Все микроструктуры, найденные в бинарных системах «вода–ПАВ», существуют и в системах микроэмульсий. Такие структуры, как правило, либо водо-, либо маслорастворимы.

### 5.7.3 Изотропные микроструктуры

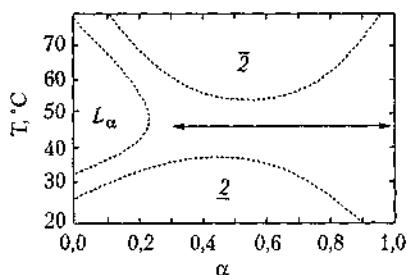
Очень интересной частью некоторых участков (доменов) изотропных микроэмульсий являются так называемые нерегулярные взаимно непрерывные микроэмульсии. Такие участки могут быть сформированы в различных условиях (пример приведен

на рис. 5.34), где водный солевой раствор (0,6% NaCl в воде), АОТ и декан смешиваются при различных температурах [57]. Композиционный параметр  $\alpha$  отображает весовую фракцию декана в солевом растворе.

Центральный участок изотропной микроэмульсии (одна фаза) при  $\alpha = 0,5$  простирается также в области более высоких и низких температур при росте  $\alpha$  до 1 и тянется в области высоких и низких температур при стремлении  $\alpha$  к нулю. Содержание АОТ постоянно и составляет 12 % масс. Нижний двухфазный участок 2 содержит фазу микроэмульсии воды в декане, находящуюся в равновесии с водообогатненной фазой. Верхний двухфазный участок включает фазу микроэмульсии декана в воде, также обогащенную деканом фазу. Участок, граничащий с осью температур, представлен преимущественно ламеллярной фазой  $L_\alpha$ .

Изменения микроструктуры, наблюдаемые на участке одной фазы, представляют особый интерес. В нижней правой части изотропного региона при высоких значениях  $\alpha$  мы имеем дело с обратной микроэмульсией (воды в декане), обычно обозначаемым как  $L_2$  домен. Данный участок содержит набухшие обратные мицеллы АОТ. В его верхней левой части при значительно больших значениях  $\alpha$  мы имеем дело с нормальной микроэмульсией (декана в воде), набухших в декане мицелл в непрерывной фазе воды (солевого раствора). При промежуточных значениях  $\alpha$  существует взаимно непрерывная микроструктура. Данная микроструктура состоит из взаимопроникающих трубочек воды и декана, разделенных монослоем АОТ. При увеличении  $\alpha$  изолированная вода в каплях декана начинает образовывать кластеры и, в конечном счете, взаимопроникающую сетку из декана и воды, в которой каждый компонент взаимно непрерывен. При промежуточных значениях  $\alpha$  микроструктура преимущественно взаимно непрерывна. С дальнейшим уменьшением  $\alpha$  и увеличением температуры эта взаимно непрерывная структура трансформируется в нормальные растворимые в углеводородах мицеллы.

Такие взаимно непрерывные микроэмульсии представляют интерес, поскольку они демонстрируют значительные изменения в кривизне при изменении переменной поля и показывают значительные изменения в транспортных свойствах, таких как электри-



**Рис. 5.34.** Диаграмма Шиноды, иллюстрирующая однофазный и двухфазные участки фазовой диаграммы системы «АОТ–солевой раствор–декан», как функции температуры и весовой фракции декана плюс солевой раствор ( $\alpha$ ) в декане. Стрелка с двумя концами отвечает температуре 45 °С в диапазоне значений  $\alpha$  от 0,3 до 1,0. Центральный участок (со стрелкой) является областью изотропной фазы. Ламеллярный участок  $L_\alpha$  изображен при низких значениях  $\alpha$ . Другие два региона двухфазные. Верхний двухфазный участок включает фазу, обогащенную деканом и фазу микроэмульсии декана в воде. Нижний двухфазный участок включает фазу, обогащенную водой и фазу микроэмульсии воды в декане [68]

ческая проводимость, а также молекулярной и ионной диффузии. Благодаря такому изменению транспортных свойств взаимно непрерывные микроэмульсии применяются в органической химии и электрокатализе, а в ряде определенных областей химии дают возможность увеличивать селективность.

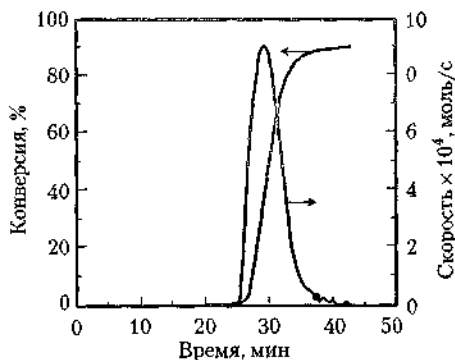
### 5.7.4 Добыча нефти с применением различных методов интенсификации

Начиная с 1980-х гг., использование микроэмульсий в области добычи нефти является движущей силой развития науки и технологии микроэмульсий. Было установлено, что 60–70% нефти заключено в гетерогенных пористых каменных породах. Извлечение такой нефти обычными третичными методами нефтедобычи может быть усовершенствовано путем использования определенных микроэмульсий, в которых искомая нефть становится компонентом микроэмульсии. Этот вопрос был рассмотрен в главе 3.

### 5.7.5 Микроэмульсионная полимеризация

Эмульсионная полимеризация является хорошо разработанной областью химии для изготовления латексов. Использование ПАВ в таких процессах рассматривается в разделе 5.8.2. Эмульсионная полимеризация — это трехфазный процесс, включающий водную непрерывную фазу, фазу эмульгированного мономера и фазу продукта латекса. Микроэмульсионная полимеризация очень схожа с эмульсионной за исключением того, что в микроэмульсионной полимеризации мономеры стабилизированы в набухших мицеллах микроэмульсии, дисперсия мономера имеет размер в наномасштабе. Один из результатов, полученный для микроэмульсионной полимеризации и отличающий ее от эмульсионной полимеризации, — это число стадий всего процесса. Кинетика и конверсия микроэмульсионной полимеризации ТГФМ в системе «вода–АОТ–ТГФМ», обсуждаемой выше, приведены на рис. 5.35. Данные получены калориметрией.

Из рис. 5.35 видно, что в этом случае имеется лишь два скоростных интервала в отличие от трех интервалов в случае эмульсионной полимеризации. На первом интервале скорость полимеризации растет во времени, поскольку увеличивается число участков роста. По ходу этого интервала диффузионный перенос мономера из неиницированных капель поддерживает постоянной концентрацию мономера в растущих частицах полимера. Интервал зародышеобразования завершается, когда все непроиницированные капли мономера исчерпываются. По ходу реакции как только мономернабухшие мицеллы более не доступны, концентрация мономера в каждой из частиц начинает монотонно убывать, и скорость полимеризации во втором интервале замедляется. Как и в случае других вариантов микроэмульсионной полимеризации гелевого эффекта не наблюдается. Увеличение максимума скорости с ростом исходной concentra-



**Рис. 5.35** Данные по конверсии и скорости микроэмульсионной полимеризации для микроэмульсии ТГФМ (3 % масс) и АОТ/вода (3/97) [56]

ции мономера, согласуется с гипотезой о том, что скорость реакции зависит от числа активных центров. Опубликованы аналогичные данные для полимеризации стирола. Полимеризация мономеров была проведена в нормальных и обратных микроэмульсиях и взаимно непрерывных микроэмульсиях [58]. Обзор по полимеризации в обратных микроэмульсиях представлен в работе [59].

Первая полимеризация в трехкомпонентных микроэмульсиях [60] была проведена для стирола, растворенного в стержнеобразных мицеллах ЦТАБ; данный подход позволил получить латексы диаметром 11–56 нм. Первая полимеризация с использованием трехкомпонентных микроэмульсий с анионными ПАВ [61] была осуществлена для мономера ТГФМ и описывается в разделе 5.7.2.1; в данном случае в качестве ПАВ использовался АОТ. Были получены латексы диаметром 20–50 нм из капель эмульсии с исходным размером около 5 нм в диаметре.

## 5.7.6 Солюбилизация

Основным результатом микроэмульгирования является то, что одна несмешивающаяся жидкость (в макромасштабе) может быть растворена в другой жидкости, будь то обычные, обратные или взаимно непрерывные фазы или капли дисперсии. В случае, когда присутствует избыточное количество поверхностных амфифилов для их сольватации, они могут сольватировать практически любое соединение в растворе, и таким образом это же соединение может быть сольватировано в соответствующей несмешивающейся фазе. Например, были приготовлены обычные микроэмульсии масла в воде в виде чернил, где краситель солюбилизирован в масле — растворенных мицеллах. Подобным же образом соли, такие как окислительно-восстановительные инициаторы, были солюбилизированы в водных областях обратных мицелл в толуоле и других органических растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью. Новая область применения обратных (водных) микроэмульсий — это использование их в качестве гидравлических жидкостей для танков или самолетов [83]. Такие обратные микроэмульсии сохраняют большинство свойств обычных гидравлических жидкостей и в то же время остаются негорючими.

## 5.7.7 Осаждение неорганических наночастиц

Использование технологии обратных микроэмульсий для получения наночастиц различных веществ в течение последних лет пользуется большим успехом, и разрабатывается возможность его применения как основного способа синтеза неорганических наночастиц. В предыдущих работах говорится об успешном формировании наночастиц большого числа разнообразных материалов, однако практически в каждом из этих случаев получаемые частицы имеют размер гораздо больший, чем размер капель микроэмульсии, несущих этот реагент. Таким образом, контроль размера частиц на настоящий момент стал основным вопросом исследований в этой области.

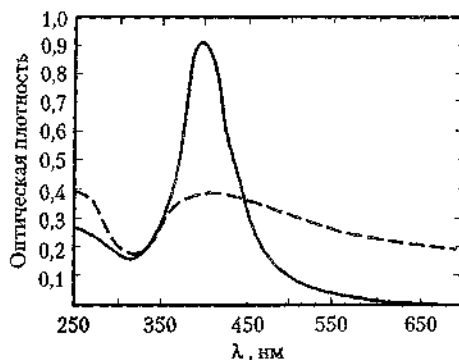
### 5.7.7.1 Коллоиды металлов

Одним из первых достижений использования микроэмульсий в неорганическом синтезе является формирование наночастиц на основе благородных металлов. В работе [62] тщательно исследовали формирование коллоидов металлов в подобных микроэмульсиях. Для приготовления кластеров (3–5 нм) Pt, Pd, Ir, Rh и Au из  $H_2PtCl_6$ ,  $PdCl_2$ ,  $IrCl_3$ ,  $RhCl_3$  и  $AuCl_3$ , были использованы обратные микроэмульсии на основе

воды, оксиэтилированного додецилового спирта (5 моль ОЭ) и гексана. Восстановление проводили с использованием водорода либо гидразина. Было показано, что добавление неорганических солей к микроэмульсиям приводит к понижению температуры фазовой инверсии, но в то же время не оказывает никакого воздействия на стабильность микроэмульсии.

В гораздо более поздних работах [63] установлено, что нанокластеры Au, Ag и Cu могут быть получены соизмеримыми с размером водных частиц микроэмульсий. Вероятно, основным открытием в области контроля размера частиц является использование металлических солей ПАВ как источника ионов металлов вместо чистых неорганических солей металлов.

Так, при использовании бис(2-этилгексилсульфосукцината) серебра (Ag-AOT) в качестве источника ионов серебра с использованием смесей солей натрия AOT и Ag-AOT в обратных микроэмульсиях были получены коллоиды серебра очень маленьких размеров. Рис. 5.36 демонстрирует существенные различия размеров кластеров серебра



**Рис. 5.36**  
Спектр абсорбции кластеров серебра, полученных путем восстановления  $\text{Ag}^+ \text{NaBH}_4$  в обращенных микроэмульсиях воды, AOT и изookтана; (—)  $\text{Ag}^+$  из  $\text{AgNO}_3$ ; (---)  $\text{Ag}^+$  из Ag-AOT [63]

ра и полидисперсности, получаемые в случаях использования солей  $\text{AgNO}_3$  в качестве источника ионов серебра и Ag-AOT. В спектре коллоидов серебра, полученного восстановлением  $\text{AgNO}_3$ , наблюдается мощная полоса абсорбции в видимой области. Такая сильная длинноволновая абсорбция характеризует большие агрегаты серебра, но в случае восстановления Ag-AOT в спектре наблюдается интенсивная узкая полоса, характеризующая небольшие металлические кластеры серебра. Варьирование соотношения AOT/Ag-AOT, содержания органических растворителей и воды дает возможность приготовления устойчивых нанокластеров различных размеров в диапазоне от 1,5 до 4 нм.

### 5.7.7.2 Получение полупроводниковых наночастиц

Синтез коллоидных полупроводников в обратных микроэмульсиях аналогичен подходу к получению металлических коллоидов, описанному выше, за тем исключением, что здесь нет необходимости в стадии восстановления. В данном случае вместо смешивания ионов металлов с восстановителем применяется способ осаждения плохо растворимых солей на основе сложных ионов.

Была продемонстрирована возможность получения наночастиц CdS диаметром от 2 до 12 нм с использованием обратных микроэмульсий воды, Cd-(AOT)<sub>2</sub> и изookтана. Такие микроэмульсии смешиваются с сопоставимыми, полученными на AOT, обратными микроэмульсиями, в которых  $\text{Na}_2\text{S}$  растворяется в ядрах воды. При смешении и обмене в растворе между каплями микроэмульсии происходит осаждение сульфи-

дионов и ионов кадмия. Использование смесей АОТ и  $\text{Cd}-(\text{АОТ})_2$  способствует монодисперсности. Увеличение содержания воды приводит к росту размера частиц.

### 5.7.8 Транспорт нефти

Практическим примером применения микроэмульсий может быть их использование при добыче и транспортировке нефти. Обычный транспорт обеспечивается большинством солюбилизирующих эффектов микроэмульсий, при которых солюбилизованные в каплях микроэмульсии компоненты диффундируют в эти капли в соответствии с коэффициентами диффузии капелек в имеющейся непрерывной фазе. Отделение фазы является основным сигналом к началу изменений в переносе заряда частиц, а растворы главным образом обусловлены дисперсией псевдофазы обратных микроэмульсий. Кроме того, отделение фазы является индикатором морфологических изменений, таких как кластерообразование и формирование нерегулярных взаимно непрерывных микроструктур.

#### 5.7.8.1 Электрическая проводимость

Как правило, обратные микроэмульсии обладают низкой электропроводимостью в отличие от нормальных микроэмульсий, чья электрическая проводимость близка к проводимости водных растворов. Перенос заряда в обратных эмульсиях ограничен из-за самодиффузии капелек и агрегатов обратных эмульсий. Было установлено, что изменение различных переменных поля, таких как температура, объемная доля дисперсной фазы, концентрация соли, а также концентрация соПАВ, могут как способствовать, так и препятствовать электропроводимости.

Влияние объемной доли дисперсной фазы на электропроводимость в обратных микроэмульсиях воды, изооктана и АОТ [64] приведено на рис. 5.37, *a*. При увеличении концентрации капелек микроэмульсии начинается их взаимодействие (вызванное силами притяжения) с образованием набухших частиц кластеров. Рост скорости обмена носителей заряда (ионов) между каплями приводит к увеличению электропроводимости. Подобным же образом повышение температуры может влиять на изменение проводимости, как проиллюстрировано на рис. 5.37, *b* для случая обратных микроэмульсий воды, АОТ и декана. При достижении определенного предела кластерообразования, в некоторых системах становится возможным воздействие на переход

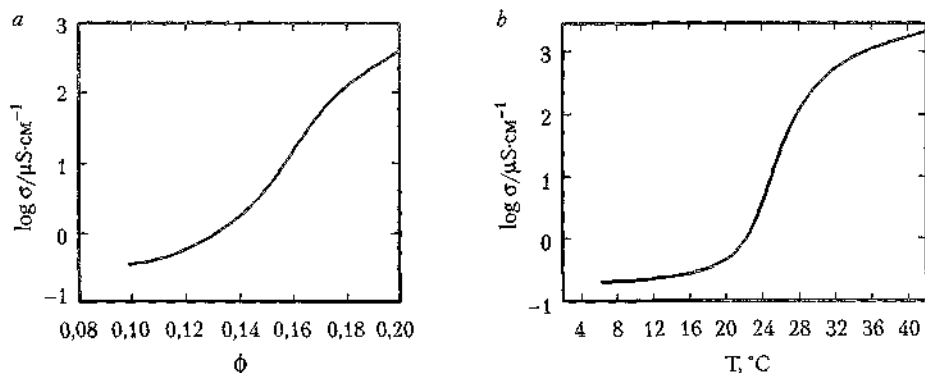


Рис. 5.37. Зависимость электропроводности  $\sigma$  от (а) объемной доли дисперсной фазы  $\phi$  и (б) температуры обратной микроэмульсии [64]

к взаимно непрерывной микроструктуре посредством тех же переменных поля. Например, в системе «солевой раствор–АОТ–декан», приведенной на рис. 5.34, наблюдается постоянный рост электропроводности вдоль изотермы  $T = 45^\circ\text{C}$  при снижении  $\alpha$  от 1 до 0,3. Начало устойчивого роста проводимости имеет место при  $\alpha = 0,85$ . При  $\alpha = 0,7$  начинается формирование нерегулярной взаимно непрерывной микроструктуры, и электропроводность возрастает еще на два порядка при снижении  $\alpha$  до 0,3.

### 5.7.8.2 Перенос окислительно-восстановительных (редокс) электронов в микроэмульсиях

Из ранних работ по инициированной полимеризации в обратных микроэмульсиях воды, акриламида, АОТ и толуола видно, что перенос редокс-электронов электроактивных растворов, растворенных в водных участках, может протекать в облегченной форме в случае, когда концентрация соПАВ (акриламида) выше некоторого предельного значения [65]. Ниже этой предельной концентрации Фарадеевские процессы переноса электронов либо в значительной степени ограничены, либо совсем отсутствуют. Данное явление проиллюстрировано на рис. 5.38 для окисления  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  и восстановления гексамина рутения  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ . О схожем явлении говорится в случае восстановления персульфата, окисления ферроцианида в подобных микроэмульсиях с использованием в качестве соПАВ ацетонитрила, а также в случаях автокаталитического окисления алкиламидов, где соответствующие амиды выступают в роли соПАВ. На рис. 5.39 приведены изменения в движении редокс-электронов, вызванные изменениями концентрации соПАВ ( $\xi$ ). Можно видеть, что начало окисления  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  имеет место при  $\xi = 1,7\%$ , а начало восстановления  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  — при  $\xi = 2,3\%$ . Поведение, идентичное показанному на рис. 5.39, наблюдалось при ограниченных токах в циклической вольтамперометрии — медленного сканирования. Из этого можно сделать вывод, что данное явление имеет место в условиях ограниченной диффузии и не является обычным изменением кинетики переноса электронов на поверхности электрода. Данные воздействия, совершенно определенно, были соотнесены с характеристиками явлений массопереноса данных сложных жидкостей [66].

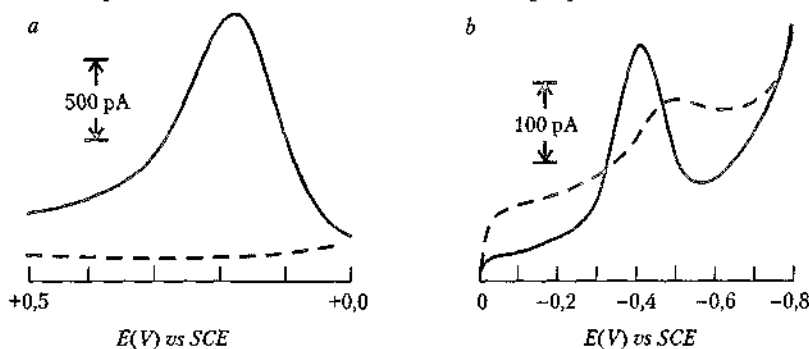


Рис. 5.38. ---- Вольтамперограмма SWV ниже ( $\xi = 0,2\%$  масс);  
 — выше ( $\xi = 5\%$  масс) порога;

(a) для окисления  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (при +30 мВ относительно SCE, насыщенного каломельного электрода) и (b) для восстановления  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  (при -400 мВ относительно SCE) при диаметре платинового ультрамикроразэлектрода 10 мкм. Микроэмульсия на основе 1,84 г АОТ; 7,32 г толуола, 0,833 г водного раствора и акриламида с концентрацией  $\xi = 0,2\%$  масс. Концентрация водного  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  10,25 мМ и водного  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  10,27 мМ [67]

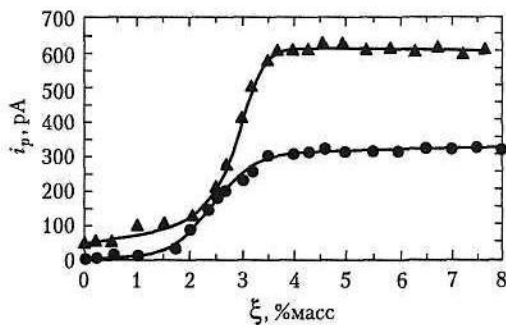


Рис. 5.39

$SWV$  максимальные токи  $I_p$  для окисления  $Fe(CN)_6^{4-}$  и восстановления  $Ru(NH_3)_6^{3+}$  как функция концентрации соПАВ,  $\xi$  (массовый процент акриламида). Микроэмульсии были получены так же как описанные на рисунке 5.38, при варьировании концентрации акриламида  $\xi$  [67]

### 5.7.8.3 Молекулярная самодиффузия в микроэмульсиях

Диффузия различных химических компонентов в микроэмульсиях является важнейшим транспортным свойством. Такая диффузия — ключевой момент при использовании микроэмульсий в электрокаталитических и синтетических процессах. В микроэмульсиях, как правило, наблюдаются два диффузионных режима. Первый режим — это диффузионность непрерывной фазы растворителя и растворов в этой непрерывной фазе. Второй — диффузионность растворенных мицелл ПАВ или дисперсной псевдофазы. Существуют различные способы изучения коэффициентов диффузии набухших мицелл и других химических компонентов. Для определения размеров капель микроэмульсии из прямых измерений самодиффузии набухших мицелл по методу Доплера была использована спектроскопия фотонной корреляции (квазиэластического светорассеивания), но самым точным методом для изучения диффузии химических компонентов в микроэмульсиях и других системах ПАВ считается ЯМР-спектроскопия спинового эха с градиентом импульса. Данный метод был разработан в начале 1980-х гг. и активно применяется для исследования микроструктур в системах ПАВ. Поскольку резонансы химических сдвигов экспериментально различимы для индивидуального ядра в отдельном ионе или молекуле, и существует соответствующий диффузионный датчик, самодиффузия практически каждого химического компонента микроэмульсии может быть измерена как функция состава, либо других переменных поля.

Коэффициенты самодиффузии для толуола, воды, акриламида в данной системе приведены на рис. 5.40 в виде функций от  $\xi$ . Для коэффициентов диффузии толуола, воды, акриламида и АОТ наблюдается точка перегиба вблизи, но все же ниже предела проводимости, то есть примерно в районе значений 1,2–1,3% акриламида [67]. Данный перелом свидетельствует о начальном моменте электропроводимости, приведенной на рис. 5.40 при  $\xi = \xi_0$  (1,2%). Ход коэффициентов диффузии АОТ параллелен ходу акриламида, однако со смещением в сторону меньших значений.

Если рассматривать данную диффузию АОТ в контексте модели быстрого обмена (АОТ между водонабухшими каплями и мономерным АОТ в непрерывной псевдофазе толуола), наблюдаемая самодиффузия АОТ может быть описана с помощью следующей двухстадийной модели:

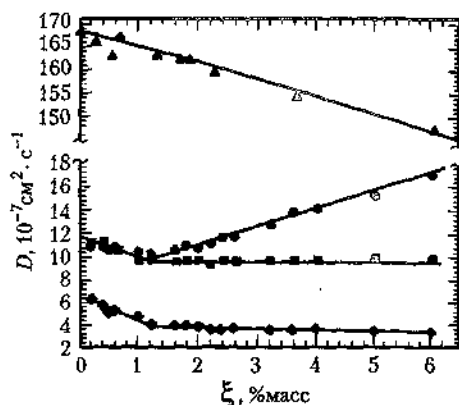
$$D_{obs} = xD_c + (1 - x)D_{mic}. \quad (5.36)$$

$D_{mic}$  соответствует коэффициенту самодиффузии набухших мицелл, а  $D_c$  — коэффициенту диффузии мономерного АОТ в фазе толуола. Практически весь АОТ нахо-



Рис. 5.40

Наблюдаемые коэффициенты диффузии при 25 °С для толуола (▲), воды (●), акриламида (■) и АОТ (◆) в обращенных микроэмульсиях (полученных в соответствии с описанием к рис. 5.38) как функция концентрации акриламида  $\xi$  [67]



дится в дисперсной фазе. С соответствующей незначительной погрешностью можно записать  $D_{mic} \approx D_{AOT}(D_{obs})$ .

Для воды было получено, что она также подвергается быстрому обмену между непрерывной и дисперсной псевдофазами. При рассмотрении измеренного  $D_{obs}$  для воды в рамках двухстадийной модели (уравнение 1.36)  $D_{mic} \approx D_{AOT}$ , а  $D_c$  — диффузионность разбавленной воды, измеренная в толуоле, составляет  $5,41 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Тогда из уравнения (5.36) наблюдаемых коэффициента диффузии воды (рис. 5.40), коэффициента диффузии АОТ ( $D_{mic}$ ) и коэффициента диффузии воды в непрерывной псевдофазе  $D_c$  может быть рассчитана мольная доля воды в соответствующей псевдофазе. Результаты значений мольных долей для воды в псевдофазе  $x$  приведены на рис. 5.41 (верх). При доле акриламида меньше 1,2%, мольная доля воды в непрерывной фазе остается практически постоянной, около  $x = 0,013$ . Выше  $\xi = 1,2\%$  наблюдается постепенный рост мольной доли воды в непрерывной фазе.

При таком дифференциальном росте диспергирования на непрерывные фазы выше субпорогового значения  $x = 0,013$  можно предположить формирование третьей псевдофазы, отвечающей образованию кластерных капелек. В данной трехпсевдофазной модели мольная доля воды по отношению к АОТ принимается такой же, как и для изолированных набухших мицелл. В этом случае можно сделать вывод о том, что избыток мольной доли  $x_{ex}$ , получаемый для воды в непрерывной псевдофазе, соответствует объемной доле образовавшейся псевдофазы. Параметр порядка  $S$  для дисперсной псевдофазы (кластеров и изолированных мицелл) определяется следующим образом:

$$S = x_{clstr} / (x_{clstr} + x_{mic}), \quad (5.37)$$

где  $x_{mic}$  — мольная доля псевдофазы изолированной набухшей мицеллы, а  $x_{clstr}$  — избыточная мольная доля  $x_{ex}$  из рис. 5.41 (верх).

На нижнем рисунке 5.41 приведен данный параметр порядка.  $S$  возрастает от 0 до примерно 0,027 при росте концентрации соПАВ выше значения  $\xi = 1,2\%$ .

В недавней работе по электропроводности, вызванной температурой и инициированной изменениями объемной доли, была показана схожесть характеров начала электрической проводимости и водопротонной самодиффузии. В каждом из этих случаев такое совпадение (как и появление) постоянных изменений параметра порядка  $S$  описывается  $\xi_0$  [68]. Подобные корреляции  $\xi_0$ , электрической проводимости и водо-

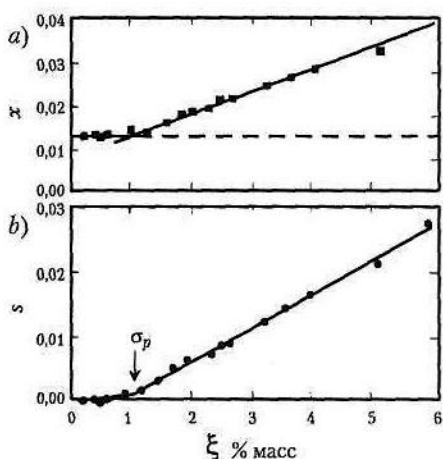


Рис. 5.41

Обозначенное стрелкой  $\sigma_p$  говорит о наличии перехода непрерывной фазы при  $\xi = 1,2$  масс% [67]:

*a)* зависимость мольной доли воды  $x$  в непрерывной фазе толуола от содержания (соПАВ) акриламида в водной обращенной микроэмульсии акриламид-АОТ-толуол; *b)* параметр порядка  $S$  для дисперсной фазы воды в той же микроэмульсии;

протонной самодиффузии могут быть найдены в работах [69, 70] путем тщательного соотношения приведенных там данных по проводимости и самодиффузии.

Наличие такой взаимосвязи и схожего поведения говорит о начале формирования различных микроструктур. Начало электропроводности может быть количественно соотносено с началом водопротонной самодиффузии и соответствовать старту формирования кластеров, в которых капли агрегируют либо линейно, либо фрактально, подобно личинкам лягушек или струнам. Следующее исследование [68] показало, что рост самодиффузии ПАВ в таких системах свидетельствует о формировании микроструктур. В данном случае путем трансформации агрегатов кластеров формируются взаимопроницающие каналы воды и масла таким образом, что диффузия сквозь каналы как воды, так и масла протекает относительно свободно. Анализ параметров порядка говорит о том, что оба эти процесса являются отдельными непрерывными переходными процессами, имеющими место в разных частицах одной изотропной фазы. Как было описано в разделе 5.7.3, все эти различные микроструктуры связаны химическим равновесием, схематически изображенным на рис. 5.42.

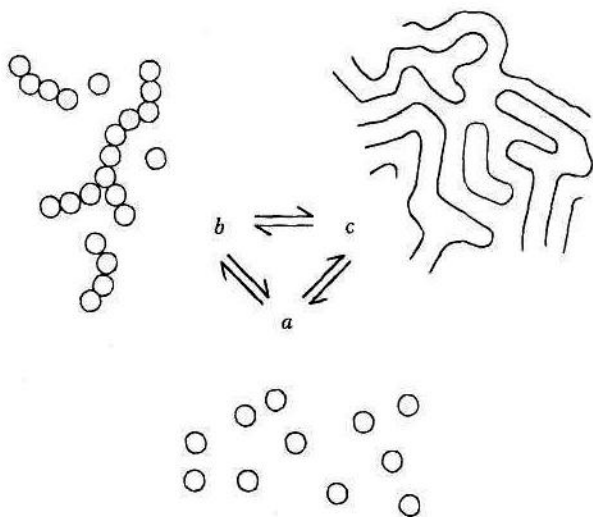


Рис. 5.42

Схематическое изображение микроструктур, находящихся в равновесии в обращенных микроэмульсиях, включающие *(a)* отдельные капли обращенной микроэмульсии; *(b)* кластеры из капель; *(c)* взаимно непрерывные микроструктуры взаимопроницающих каналов воды и масла [68]

## 5.8 Эмульсии

Эмульсии представляют собой технологически и биологически важные двухфазные дисперсии одной несмешивающейся жидкости в другой. Как правило, одной из несмешивающихся жидкостей является вода. Обычно эмульсии формируются путем диспергирования на части двухфазных смесей таким образом, чтобы диспергировать одну из жидких фаз в виде капель (прерывающаяся или дисперсная фаза) в другой жидкости (непрерывная фаза). Такие эмульсии являются термодинамически лишь метастабильными, и подобная временная или кинетическая метастабильность достигается путем адсорбции эмульгирующего ПАВ на поверхности раздела между этими фазами. Размер капель обычно колеблется в диапазоне значений от сотен микрон до очень крупных эмульсий (в случае грубого приготовления). Со временем по различным причинам капли таких эмульсий увеличиваются в размерах и, в конечном счете, наблюдается образование раздельных фаз.

### 5.8.1 Прямые и обратные эмульсии

В нормальных эмульсиях, также известных как эмульсии масла в воде, капли масла представляют прерывную (дисперсную) фазу. Такие эмульсии более распространены и хорошо стабилизируются ПАВ с высокой растворимостью в водных средах. Обратные эмульсии — это эмульсии воды в масле, и могут быть стабилизированы ПАВ с низким числом ГЛБ и высокой растворимостью в фазе масла (непрерывной фазе).

### 5.8.2 Эмульгирование

Эмульгирование наблюдается при механическом воздействии на двухфазные смеси масла и воды. Стабилизация эмульсий, приготовленных подобным образом, достигается с помощью диспергирующих добавок, таких как полимерные стабилизаторы (желатин, поливиниловый спирт). Диспергирование на части может быть достигнуто различными устройствами, применяемыми в разнообразных промышленных процессах. Например, при коллоидном дроблении двухфазные смеси, как правило, после несильного взбалтывания с образованием грубой эмульсии, последовательно пропускаются через систему «ротор—статор», в которой ротор вращается на предельно высоких скоростях, и зазор (клиренс) между ротором и статором очень мал. В данной зоне предельного диспергирования на части большие глобулы прерывной фазы растягиваются и разбиваются на очень маленькие капли. Стабилизатор, обычно ПАВ, диффундирует к новым, только что образовавшимся, поверхностям раздела и стабилизирует их путем адсорбции и последующей стабилизации заряда или образованием устойчивой стереоформы. Существует множество различных вариантов данного роторно-статорного подхода.

Другим, но также широко применяемым приемом, подходящим для масштабных производств, является гомогенизация. В данном случае предварительно приготовленные грубые эмульсии пропускаются сквозь маленькие отверстия при относительно высоком давлении. Такой де-факто экструзионный процесс с высоким падением давления и ограниченным потоком также дает высокое диспергирование вследствие растяжения больших глобул и их диспергированием на маленькие капли. Падение давления часто достигается в узких капиллярах, в плотно спрессованных таблетках или во множестве параллельных узких отверстий. Эти процессы можно легко размножить

путем параллельного добавления отверстий. Интересным способом модификации такой гомогенизации является направление потока эмульгированной жидкости навстречу твердой мишени, вносящей дополнительное диспергирование при взаимодействии потока и капель с мишенью (стенками) по нормали.

### 5.8.3 Флокуляция

Процесс флокуляции — это необратимая ассоциация двух или более капель с образованием кластера из капель (флока), в котором физические величины составляющих его капель немного изменены. Зачастую флокуляция предшествует другому более активированному процессу — коалесценции. Более того, когда такие флоки становятся достаточно большими, чтобы их движение определялось не Броуновским движением, а гравитационным полем, они уже могут быть коагулянтами.

### 5.8.4 Коалесценция

Наиболее распространенным механизмом разрушения эмульсий (на отдельные объемные фазы) является коалесценция. Данный механизм предполагает, что при контакте капель эмульсии идет их слияние с образованием общей, большей капли. Данный процесс — химически и механически необратим. Анализ молекулярного механизма слияния капель, в частности по отношению к роли в нем ПАВ, включает в себя несколько различных процессов, протекающих с различной кинетикой, поэтому его теоретическая обработка достаточно сложна.

#### 5.8.4.1 Отстаивание (расслаивание)

Данный термин описывает явление образования поверхностного слоя масла на поверхности эмульсии, если предположить, что фаза масла обладает меньшей плотностью, чем непрерывная фаза. Он происходит от процесса отделения молочных глобул жира от молока через некоторое время. Когда глобулы становятся достаточно большими, они начинают мигрировать под действием гравитационного поля к слою на поверхности или на дно эмульсии, в зависимости от относительной плотности масла и воды. Глобулы склонны к росту путем коалесценции, однако полного фазового разделения все же не достигается.

### 5.8.5 Эмульсионная полимеризация

Один из наиболее важных промышленных синтетических процессов производства полимерных частиц — эмульсионная полимеризация виниловых соединений. Данная отрасль развилась в самостоятельную область технологии и хорошо описана [71, 72]. Такие процессы основаны на стабилизации эмульсий и микроэмульсий поверхностно-активными веществами и на стабилизации мицелл или слегка набухших мицелл.

Не вдаваясь в детали, можно сказать, что ПАВ выполняют несколько основных функций в эмульсионной полимеризации. Первая функция — это обеспечение низкого поверхностного натяжения и временной стабилизации капель эмульсии, капель мономера в двухфазной реакционной смеси. Данные аспекты проиллюстрированы на рис. 5.43. Умеренное диспергирование на части, например, медленное перемешивание, наряду с ПАВ дает возможность мономеру быть диспергированным в виде грубой эмульсии. Капли составляют резервуары мономера и исчерпываются в ходе полимеризации. Второй функцией ПАВ является обеспечение участков для образования олигомеров после начала иницирования. Полагают, что мицеллы ПАВ предоставляют

Рис. 5.43

Схематическое изображение основных структур ПАВ, принимающих участие в эмульсионной полимеризации. Рисунок не учитывает реального масштаба изображенных структур. Ключевыми структурами являются мицеллы, содержащие мономеры и олигомеры, растущие полимерные цепи (стабилизированные ПАВ) и мономерный резервуар или капли эмульсии, также покрытые ПАВ



такие участки за счет обеспечения частичной растворимости объемной фазы мономера в каплях эмульсии и массе непрерывной фазы (как правило, водной). Другая функция, выполняемая ПАВ в эмульсионной полимеризации, — это облегчение транспорта между мономерным резервуаром (каплями эмульсии) и объемной массой полимеризующегося полимера в реакторе. Четвертой функцией является стабилизация полимерных «частиц» при их увеличении в размерах в ходе полимеризации.

## 5.8.6 Химия включения (*Compartmentalized Chemistry*)

Подобно микроэмульсиям, но с более обширной историей промышленного и исследовательского применения, химия включения, используемая для локализации реакционной среды, масла и воды, применяется в мгновенных фотографиях, катализе фазового переноса и органическом синтезе.

### 5.8.6.1 Микроинкапсуляция

В течение последних нескольких лет полимерные покрытия используются при инкапсуляции чернил, фармацевтических препаратов и многих других материалов. Значительную часть микроинкапсуляции частиц занимает создание полимерных пленок вокруг капель эмульсии. ПАВ по-прежнему важны при формировании и временной стабилизации таких эмульсионных капель масла, до и непосредственно в процессе инкапсуляции. Часто компоненты полимеризационных поверхностных процессов амфифильны, и, как правило, один компонент преимущественно водорастворимый, а другой растворим в масле. Такой тип балансировки способствует протеканию полимеризационных процессов на границе раздела фаз. Обычно стенки капсул построены из полиуретанов, полимочевин, полиэфиров, полиамидов или эпоксидных резин. Превосходный обзор по технологии инкапсулирования представлен в работе [73].

Важной областью исследований, проводимых в настоящее время, является разработка полимеризующихся ПАВ, дающих двумерные полимерные пленки, которые бы были механически прочными и молекулярно предрасположенными к специфическому связыванию. Такая бесконечно малая микроинкапсуляция, конечно же, еще далека от использования в промышленных масштабах, однако за последние десятилетия сделан большой шаг вперед [74, 75]. Вселяют надежду недавно предложенные полимеризуемые липиды, такие как PE и PC (рис. 5.44, 5.45), поскольку было показано, что они полимеризуются с сохранением достаточной гибкости для поддержания лиотропной структуры мезофазы.

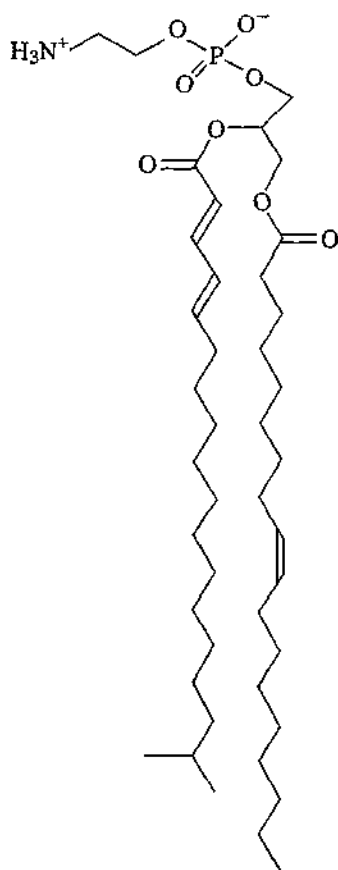


Рис. 5.44. Полимеризуемый липид PE

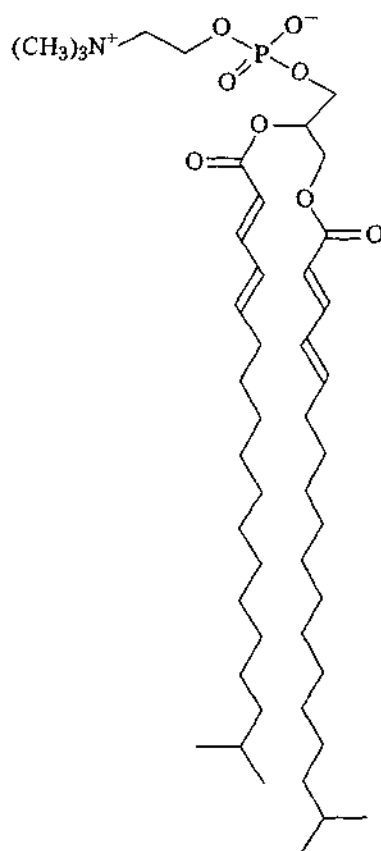


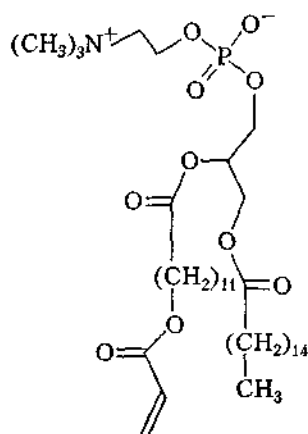
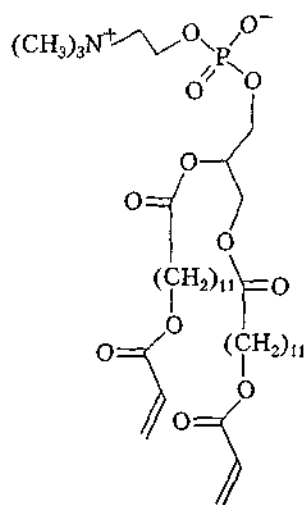
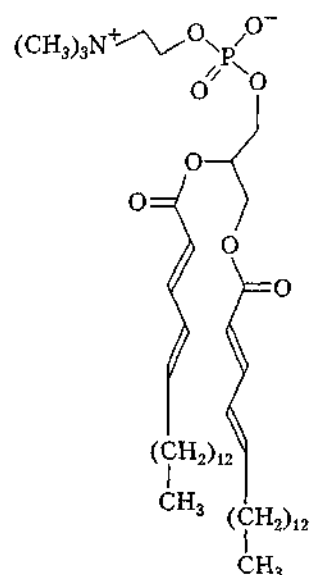
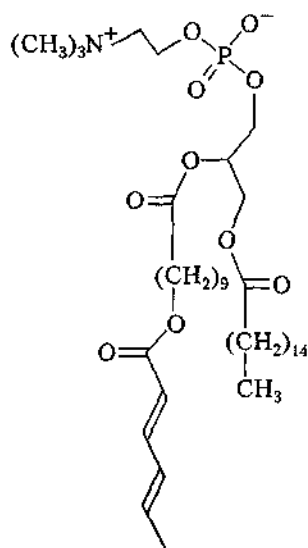
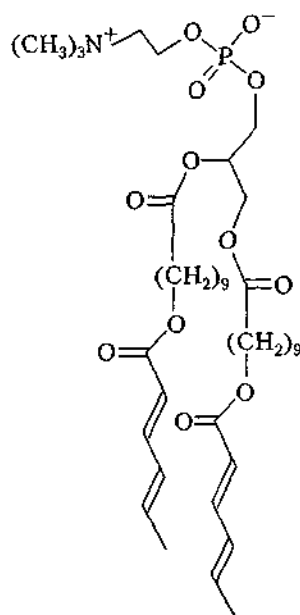
Рис. 5.45. Полимеризуемый липид PC

Тщательное изучение [76] местоположения сшивающих групп в углеводородном радикале ПАВ дает несколько полезных ориентиров. Будет ли полимеризация мономерного липида идти с образованием линейного или разветвленного продукта полностью зависит от числа полимеризуемых групп в данном мономерном ПАВ.

Если в ПАВ содержится только одна полимеризующаяся группа, тогда в результате мы получим линейный полимер. ПАВ с такими группами в каждом радикале в результате дают сшитые полимеры.

### 5.8.6.2 Доставка лекарственных препаратов

Эмульсии находят различное применение в фармацевтике. Оказалось, что водные эмульсии определенных фтороуглеродов могут быть весьма полезными в качестве переносчиков кислорода в тех случаях, когда включение кислорода во фтороуглеродную эмульсию достаточно велико. Важной областью применения масляных биоразлагаемых эмульсий является их использование в качестве носителей лекарственных препаратов [77]. Соевое масло является весьма пригодным и в то же время биоразлагаемым маслом, которое может быть стабилизировано яичным лецитином в водных эмульсиях.

*mono-AcrylPC**bis-AcrylPC**bis-DenPC**mono-SorbPC**bis-SorbPC*

ях и использоваться в качестве источника перентерального питания. Подобные эмульсии также могут быть использованы в качестве носителей лекарственных препаратов, где представляющие интерес лечебные вещества солюбилизированы в эмульсионной фазе масла. Помимо природных ПАВ, таких как яичный лецитин, оксиэтилированные ПАВ являются предпочтительными неионогенными стабилизаторами.

## 5.9 Библиографические заметки

Более подробная информация по многим обсуждаемым здесь разделам может быть найдена в монографиях, таких как *The Colloidal Domain — Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet* [78] Evans, Wennerstrom, а также в *Intermolecular and Surface Forces* [79]. Превосходная работа *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants* [80]. Сборнике *Physico-Chemical Properties of Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants* представляет огромное собрание данных по множеству разнообразных ПАВ.

Также читателю следует ознакомиться со следующими международными журнальными изданиями, как полезным источником сведений по ПАВ и системам ПАВ: *Advances in Colloids and Surfaces A and B*, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, *Colloids and Interface Science*, *Journal of Dispersion Science and Technology*, *Langmuir* и *Tenside*.



# Глава 6 Свойства смесей ПАВ

П. Сомасундаран и Леи Хуанг

## 6.1 Введение

Амфифильные соединения весьма активны на различных поверхностях раздела и способны к образованию агрегатов в растворе. Эти характерные для ПАВ свойства широко используются во многих процессах — флотации, стирке, добыче нефти, производстве красок, покрытий, смазок и напылительных составов. Кроме того, мицеллы в растворах и агрегаты, присутствующие на поверхностях, составляют уникальную микросреду, которая может быть использована для контроля над многими процессами на недостижимом в макроскопических системах уровне. Это делает ПАВ потенциальными участниками современных способов разделения и схем реакций (магнитно-изотропное разделение, преобразование солнечной энергии, катализ и синтез полимеров).

ПАВ в промышленности — это смесь различных гомологов поверхностно-активных соединений. Как правило, их получают из сырья, являющегося фракцией углеводородов с разными длинами цепей. В зависимости от способа синтеза неиногенных ПАВ мы имеем дело со смесью изомеров, которые получаются в результате не до конца прошедших реакций. По ряду очевидных экономических причин очистка таких ПАВ не представляется возможной. С другой стороны, отдельные изомеры ПАВ могут и не иметь никаких существенных преимуществ перед менее дорогими смесями ПАВ. В большинстве случаев хорошо подобранная система ПАВ (смесь) действует гораздо лучше отдельных компонентов, так как возможно проявление синергетического или антагонистического эффектов. Для их использования с полной отдачей необходимо понимать процессы взаимодействия между ПАВ и пути их влияния на характеристики конечного продукта.

Большинство композиций, связанных с действием ПАВ, представляют собой сложные смеси, в состав которых входят два или более ПАВ. Эффективность их использования зависит от влияния многих факторов, включая многофункциональные эксплуатационные свойства (однородность продукта, его вязкость и прозрачность), например, в средствах личной гигиены, и эстетические. Компоненты таких смесей, и особенно ПАВ, взаимодействуют друг с другом, оказывая влияние на все эти характеристики. Это проявляется в повышенной поверхностной активности, смачиваемости, пенообразовании, моющем действии и во многом другом. В некоторых случаях эти свойства используют для предотвращения нежелательных явлений, например, адсорбции в добыче нефти.

В этой главе речь пойдет о методах прогнозирования и управления синергизмом и антагонизмом смесей ПАВ, а также взаимосвязи обычно измеряемых поверхностно-активных свойств (критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) и поверхностное натяжение) с характеристиками конечного продукта. Кроме того, авторы рассмотрели применение смесей ПАВ (с акцентом на их синергизм и антагонизм) и кратко изложили методы характеристики свойств смесей ПАВ, использующиеся параметры их взаимодействия и гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ).

## 6.2 Применение смесей ПАВ

### 6.2.1 ПАВ в агрохимических составах

ПАВ используются в агрохимии в двух основных направлениях. Первое представлено вспомогательными составами, где ПАВ применяются в качестве эмульгаторов и диспергирующих агентов в эмульгируемых концентратах, а также в суспензионных водных концентратах дисперсных гранул и смачиваемых порошков. Другая область связана с использованием ПАВ в качестве активных усилителей, когда наличие ПАВ, наряду с гербицидами или инсектицидами, может привести к росту активности основных (функциональных) компонентов — таким образом достигается снижение количества выбросов в окружающую среду.

Успешное применение активных агрохимикатов для защиты урожая без вреда для живых организмов и окружающей среды зависит от оптимальных свойств состава. Самый распространенный способ их внесения — распыление. ПАВ применяются для получения товарных форм агрохимикатов в виде водных, масляных или порошковых концентратов. Они должны быть растворимы и при этом обладать определенной стабильностью, чтобы в процессе использования не было расслаивания. Все эти свойства конечного состава и определяются правильно подобранными ПАВ. Составы типичных эмульсионных концентратов приведены ниже [1].

<b>1. Бромофос, 2,5-дихлорфенил О, О-диметилфосфориат, несистемный кишечный инсектицид</b>	
	%масс/об.
Бромофос	50
Натрий додецилбензолсульфонат	2,5
Этоксилат касторового масла (40 моль ОЭ)	2,5
Углеводородный растворитель	До 100
<b>2. 2,4-D изооктиловый эфир</b>	
2,4-D изооктиловый эфир	93
Соль изопропиламина и додецилбензолсульфоновой кислоты	4,2
Этоксилат нонилфенола (8 моль ОЭ)	2,8
Это состав, не включающий никаких растворителей. 2,4-D изооктиловый эфир — представитель сложных эфиров уксусной кислоты. Все они являются гербицидами, широко применяемыми для очистки от сорняков зерновых и прочих культур.	
<b>3. Каптан</b>	
Каптан	91
Продукт конденсации этоксила нонилфенола и формальдегида	3
Аммониевая соль сульфэтоксила нонилфенола (4 моль ОЭ)	2,5
Продукт конденсации натриевой соли нафталисульфоновой кислоты и формальдегида	3
Связующий материал	0,5

Каптан — это фунгицид, используемый для контроля над заболеваниями многих фруктовых и овощных культур. Его вносят опрыскиванием. Корни растений обрабатываются каптаном для предотвращения гниения.

Во всех приведенных примерах используются смеси ПАВ. Они должны оптимально сочетаться с каждым агрохимикатом, для чего «сбалансированная пара» ПАВ подбирается тщательным образом. Более подробная информация по активным агрохимикатам представлена в работах [1, 2].

## 6.2.2 ПАВ в качестве пеногасителей

Синергетический эффект ПАВ в полном объеме проявляется в пеногасителях, которые обычно применяются в небольших концентрациях (0,01–2%). Правильный подбор ПАВ приводит к повышению эффективности пеногасителя от 10 до 100 раз. При подборе состава наиболее важными являются следующие свойства:

- ♦ более низкое поверхностное натяжение, чем у пенообразователя;
- ♦ нерастворимость в пенообразователе;
- ♦ устойчивость к разложению под действием пенообразователя;
- ♦ положительный коэффициент распыления на границах раздела «воздух–жидкость».

Класс силиконовых пеногасителей рассматривается в качестве «универсальных». Они совмещают в себе два редких для одного и того же соединения свойства, а именно, нелетучесть и низкое поверхностное натяжение. Кроме того, такие пеногасители химически инертны и нерастворимы в воде и в большинстве органических растворителей. В состав подобного вида, как правило, включают полидиметилсилоксан и другие соПАВ. Типичный состав пеногасителя приведен ниже [3]:

### 1. Пеногаситель, используемый при окраске тканей

<i>Ингредиент</i>	<i>% масс</i>
Анионное ПАВ	10–20
Нерастворимый и плохо растворимый пропоксилат	15–35
Силиконовое пеногасящее соединение	0,1–2
Вода	40–75

### 2. Пеногасители для красок

<i>Ингредиент</i>	<i>Масс. частей</i>
Парафиновое масло	2
<i>Ethylenebis</i> (стеариламид)	2,5
Полиметакрилат	3
Силиконовое ПАВ	1,5

Указанную смесь нагревают до 150 °С и в горячем виде добавляют к парафиновому маслу (21 масс. часть, 25 °С), и затем охлаждают до 50 °С. Далее добавляют к нижеперечисленному:

<i>Ингредиент</i>	<i>Масс. частей</i>
Парафин/Нафтенное масло	5
Парафиновое масло	6
Гидрофобный силикагель в масле	8
Касторовое масло + 15 моль ОЭ	1
Вода	49
Формальдегид	0,1

### 3. Пенегасители в бытовых средствах для мытья посуды

Ингредиент	% масс
Неионогенное пеногасящее ПАВ (блоксополимер ОЭ и ОП)	3
Неорганические соли	95
Отбеливатель (хлорные соединения)	2

Во всех составах пеногасителей очень важны характеристики смесей ПАВ, порядок смешения компонентов и скорость нагрева и охлаждения. Более подробную информацию по составам пеногасителей можно найти в работе [3].

## 6.3 Поведение смесей ПАВ

### 6.3.1 Идеальные смеси ПАВ

По существу, образование мицелл ПАВ можно рассматривать как процесс формирования новой фазы, которая образована мицеллами в виде ассоциатов, находящихся в равновесии со своими неассоциированными мономерами. Поведение смесей ПАВ описывается введением термодинамической функции смешения  $\Delta m$ . Если обозначить основные молярные свойства смеси через  $m$ , то  $\Delta m$  можно выразить как разницу любой из этих функций в смеси  $m$  и суммой значений этой функции всех компонентов в чистом виде, при том же давлении и температуре:

$$\Delta m = m - \sum X_i m_i (\text{const } T, p), \quad (6.1)$$

где  $X_i$  — это молярная доля  $i$ -того ПАВ в смеси мицеллярной фазы (в идеальных системах выражение для  $\Delta m$  относительно простое)

Основные результаты приведены в табл. 6.1. Видно, что согласно допущениям в теории молекулярных взаимодействий для идеальных смесей, изменения объема смешения  $\Delta v^{id}$  и энтальпии смешения  $\Delta h^{id}$  равны нулю. Однако ни в случае изменения энтропии  $\Delta s^{id}$ , ни при изменении энергии Гиббса  $\Delta g^{id}$  не наблюдаются нулевых значений; изменение энтропии всегда больше нуля, а изменение энергии Гиббса всегда отрицательно. На рис. 6.1 показано изменение энергии Гиббса и энтропии смешения для идеальных бинарных растворов. Смесь ПАВ, принадлежащих к одному и тому же классу гидрофобных и гидрофильных ПАВ (например, пары гомологов алкилэтоксилатов), может демонстрировать поведение весьма близкое к идеальным. Свойства для систем идеальных смесей ПАВ, такие как ККМ смеси и состав мицелл для разных композиций, могут быть точно рассчитаны из ККМ индивидуальных компонентов

Таблица 6.1 Изменение свойств при смешении для идеальных смесей

$$\begin{aligned} \Delta v^{id} &= 0 \\ \Delta h^{id} &= 0 \\ \Delta s^{id} &= -R \sum x_i \ln x_i \\ \Delta g^{id} &= RT \sum x_i \ln x_i \end{aligned}$$

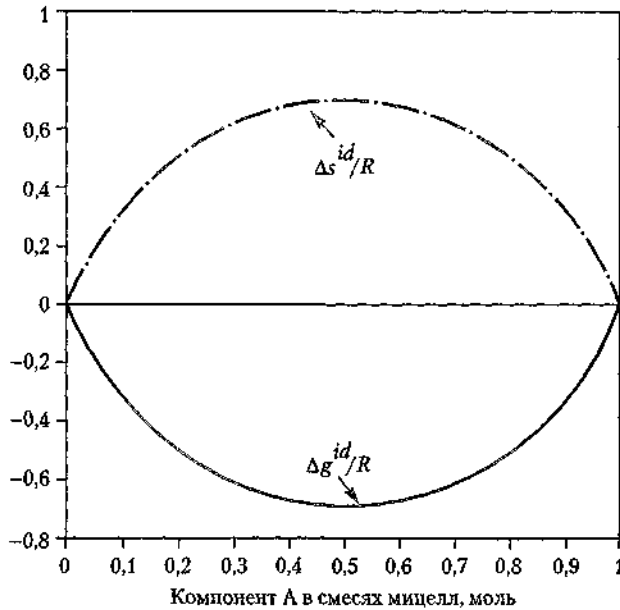


Рис. 6.1. Изменение энергии Гиббса и энтропии смешения для идеальных бинарных растворов

### 6.3.2 Неидеальные смеси ПАВ

Почти все смеси ПАВ неидеальны, но идеальная система всегда может быть принята за некую базу для определения класса функций  $m^E$ , дополнительных свойств:

$$m^E = m - m^{id} (\text{const } T, P, X). \quad (6.2)$$

или

$$m^E = \Delta m - m^{id} (\text{const } T, P, X). \quad (6.3)$$

Общим для всех дополнительных свойств является то, что их значение стремится к нулю в тот момент, когда любой компонент используется практически в чистом виде (близком к 100%):

$$\lim_{x \rightarrow 1} m^E = 0 \text{ (для любого компонента)}. \quad (6.4)$$

Дополнительные свойства являются мерой отклонения смеси от идеальности и взаимосвязаны определенным образом. Фактически, устанавливая значения  $T$ ,  $P$  и состав, в качестве независимых переменных можно представить дополнительную энергию Гиббса  $g^E$  как функцию всех прочих дополнительных свойств. Тогда уравнение (6.3) может быть записано:

$$g^E = \Delta g - \Delta g^{id} (\text{const } T, P, X). \quad (6.5)$$

Для любой смеси ПАВ можно сказать, что система не является идеальной при не нулевом значении  $g^E$ . Теория регулярных растворов – самая распространенная модель

для описания таких систем [4]. В бинарных системах ПАВ эта теория строится на следующем предположении: дополнительная энергия Гиббса может быть выражена:

$$\Delta g^E = X_1 X_2 \beta RT, \quad (6.6)$$

где  $X_1$  и  $X_2$  — это мольные доли ПАВ в смешанной мицелле,  $\beta$  — параметр взаимодействия,  $R$  — газовая постоянная, а  $T$  — температура.

Параметр взаимодействия  $\beta$  получают экспериментально из значений ККМ и широко применяют для характеристики свойств смесей ПАВ. Для смесей, состоящих из неионогенных и ионных ПАВ с различными гидрофильными и гидрофобными группами, обычно наблюдаются отклонения от идеальных систем. Пример системы неидеального характера приведен на рис. 6.2. На графике ККМ смеси катионного тетрадецилтриметилламмоний хлорида (ТТАХ) и неионогенного пентадецилэтоксигированного нонилфенола (НФ-15) представлена в виде функции состава НФ-15. Как видим, действительное значение ККМ ниже рассчитанного для идеальной системы, следовательно, смесь катионного ТТАХ и неионогенного НФ-15 не является идеальной. Применяя теорию

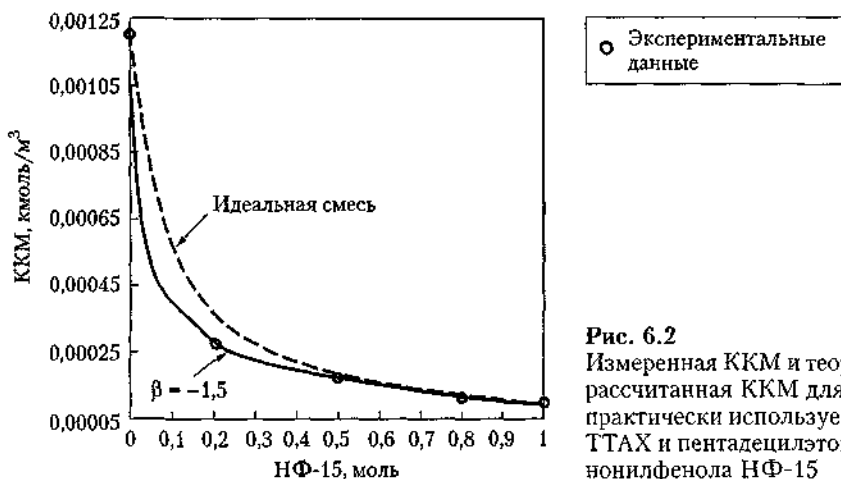


Рис. 6.2

Измеренная ККМ и теоретически рассчитанная ККМ для идеальной и практически используемой смесей ТТАХ и пентадецилэтоксигированного нонилфенола НФ-15

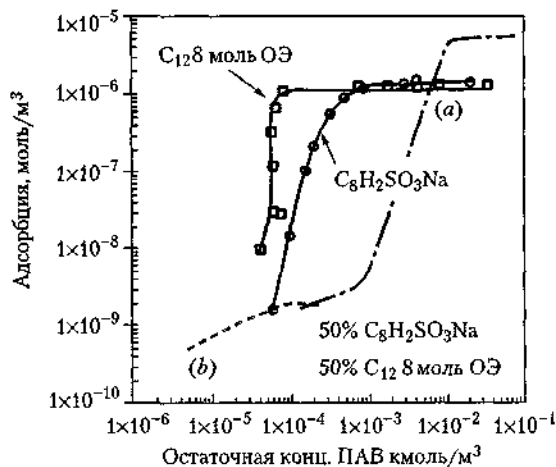


Рис. 6.3

Адсорбция  $C_8$ -алкилбензолсульфоната и оксиэтилрованного додецилового спирта (8 моль ОЭ) из смеси 50 % моль сульфоната и 50 % моль октиэтилрованного спирта как функция остаточной концентрации индивидуальных ПАВ: (a) адсорбция 100%  $C_8$ -алкилбензолсульфоната, (b) адсорбция 100% оксиэтилрованного додецилового спирта (8 моль ОЭ), 0,03 М NaCl

регулярных растворов (см. следующий раздел), получаем параметр взаимодействия — 1,5, а дополнительная свободная энергия  $g^E$ , рассчитанная по уравнению (6.6), всегда меньше нуля. В смесях ионных-неионогенных ПАВ природа неидеальности лежит в снижении энергии электростатического взаимодействия в ходе образования комплекса ПАВ.

### 6.3.3 Синергизм в смесях ПАВ

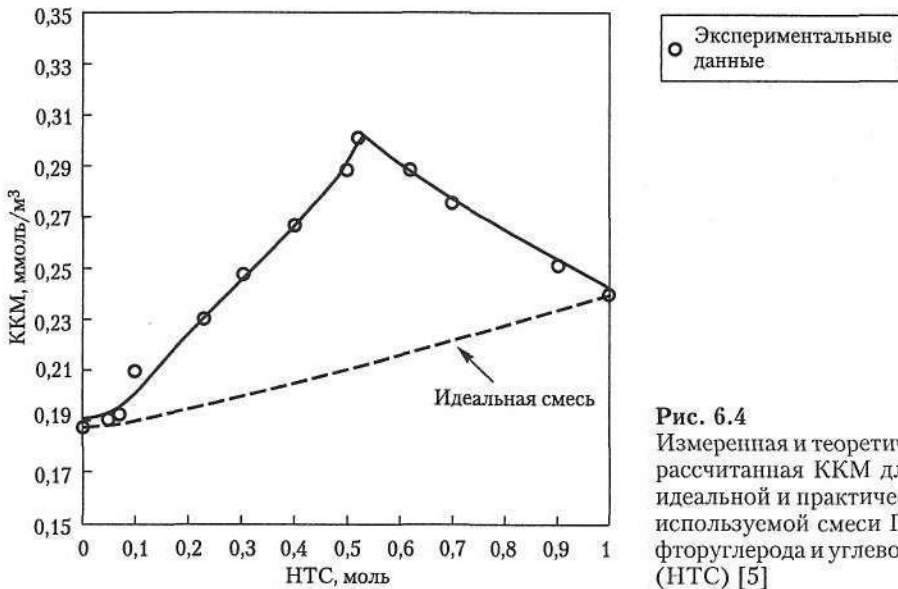
Синергизм в смесях ПАВ проявляется в улучшении свойств смеси (в сравнении с каждым из ПАВ в отдельности). Например, в получении эмульсий смесь двух ПАВ, используемых в качестве эмульгаторов, дает более стабильную эмульсию, чем эмульсии, полученные на каждом из ПАВ в отдельности. Другой пример — моющие средства, для производства которых применяются смеси анионных и неионогенных ПАВ. В данном случае неионогенное ПАВ предотвращает осаждение анионного, чувствительного к кальцию в жесткой воде. Моющие свойства таких продуктов значительно выше, чем у составов, содержащих лишь анионные или только неионогенные ПАВ.

По параметру взаимодействия  $\beta$  можно предсказать поведение бинарных систем ПАВ. Если  $\beta$  отрицателен (рис. 6.2) — ККМ смеси ПАВ ниже рассчитанной для идеальной смеси. В данном случае отрицательные отклонения от идеальности приводят к проявлению синергетического эффекта смеси.

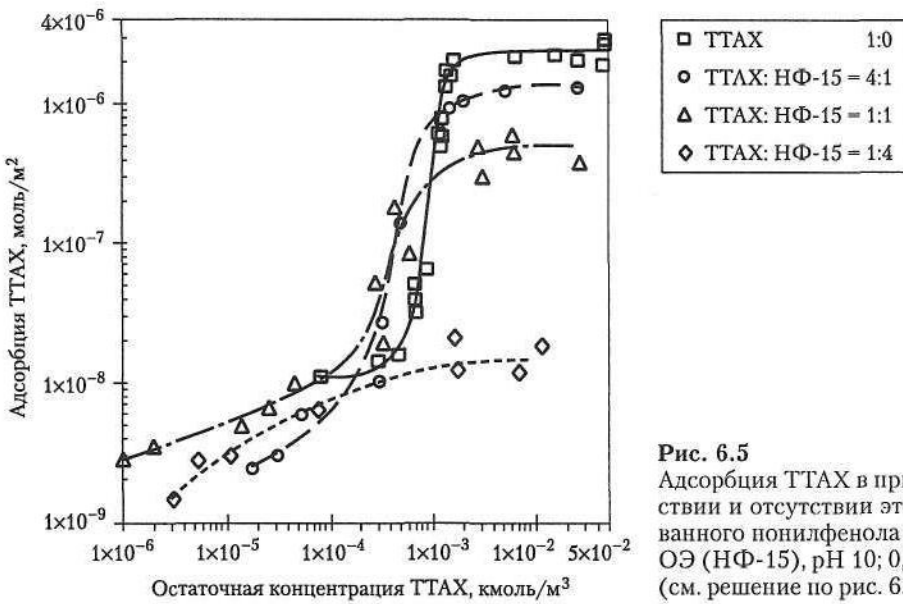
Синергизм смесей ПАВ можно наблюдать и при их адсорбции. На рис. 6.3 приведена изотерма адсорбции натрия параоктилбензолсульфоната и оксэтилированного додецилового спирта (8 моль ОЭ) и их смеси (1 : 1) на алюминии. Видно, что этоксилированный спирт адсорбируется в большей степени, чем сульфонат, однако при отсутствии сульфоната для такого спирта адсорбция наблюдается лишь в следовых (незначительных) количествах. В результате синергизма и адсорбция сульфоната заметно возрастает. Изотерма адсорбции  $C_8ArSO_3Na$  лежит в области меньших концентраций, отличающихся более чем на порядок. Наличие неионогенного ПАВ в сульфонатах *поверхностного коллоида* («*solloid*» — термин, используемый для адсорбированных на твердой поверхности агрегатов, гемимицелл, надмицелл и бислоев в жидкости) должно приводить к снижению адсорбции сульфоната за счет понижения сил отталкивания между сульфонатными группами. Синергетический эффект виден при сравнении кривых изотерм адсорбции сульфоната в области низких концентраций. Соадсорбция с неионогенным ПАВ приводит к возрастанию кривой адсорбции чистого сульфоната с 3,7 до 6,6.

### 6.3.4 Антагонизм в смесях ПАВ

Антагонизм смесей ПАВ предполагает снижение какого-либо поверхностно-активного свойства вследствие взаимодействия ПАВ в их смеси. Примером такого эффекта может быть поведение при мицеллообразовании в системах фторуглерод–углеводород. На рис. 6.4 приведена ККМ смеси фторуглеродного и углеводородного (натрий тридецилсульфат (НТС)) ПАВ как функция молярной доли НТС [5]. Очевидно, что ККМ такой системы выше рассчитанного значения для идеальной смеси. Параметр взаимодействия, рассчитанный по теории регулярных растворов, положителен. Предполагается, что в смесях фторуглеродных и углеводородных ПАВ могут образовываться два



**Рис. 6.4**  
Измеренная и теоретически рассчитанная ККМ для идеальной и практически используемой смеси ПАВ фторуглерода и углеводорода (НТС) [5]



**Рис. 6.5**  
Адсорбция ТТАХ в присутствии и отсутствии этоксилированного нонилфенола 15 моль ОЭ (НФ-15), рН 10; 0,03 NaCl (см. решение по рис. 6.3)

типа сосуществующих смешанных мицелл. Главным образом это происходит из-за ограниченной взаимной растворимости фторуглеродных и углеводородных цепей.

Антагонизм наблюдается и при адсорбции смесей ПАВ. На рис. 6.5 показана изотерма адсорбции ТТАХ на алюминии в присутствии различных количеств этоксилированного нонилфенола 15 моль ОЭ (НФ-15). В данном случае растворы ТТАХ и НФ-15 предварительно смешивались и приводились в состояние равновесия с алюминием в



течение 15 часов при pH 10. Видно, что образование поверхностных коллоидов ТТАХ в присутствии неионогенного НФ-15 возможно при меньших концентрациях, и только при их соотношении 4 : 1 и 1 : 1 (ТТАХ : НФ-15). При соотношении 1 : 4 не наблюдается резкого подъема величины адсорбции, соответствующего такому виду агрегации, которая наблюдается для всей области исследуемых концентраций. Плато величины адсорбции заметно снижается при добавлении неионогенного ПАВ во всех случаях. В таких насыщенных условиях это связано с конкуренцией за участки адсорбции НФ-15 и ТТАХ.

### 6.3.5 Солюбилизация смешанных мицелл

Выше концентрации ККМ ПАВ в водных растворах ассоциируют в микроагрегаты (мицеллы). Гидрофобная часть ПАВ занимает ядро мицелл, а гидрофильные группы (головы) направлены в объем воды. Структура в такой модели мицелл схожа с капельками масла в воде, окруженными полярными концевыми группами.

Водные растворы мицелл часто используют для солюбилизации растворяемых веществ. Они могут взаимодействовать с гидрофобными частями молекулы в ядре мицелл, электростатически с полярными частями молекулы, либо сразу по обоим механизмам. Растворимость плохо растворяющихся соединений может быть в значительной степени улучшена использованием растворов мицелл, а мицеллы ПАВ являются превосходящими гидротропами. Например, 1,2-бензфенантрен и 2,3-бензфенантрен обладают весьма низкой растворимостью в воде ( $< 9,0 \cdot 10^{-9}$  М). В присутствии 0,5 М натрий додеканоата их растворимость возрастает до  $6,4 \cdot 10^{-4}$  М — примерно в 66 000 раз.

Агрегация ПАВ возникает и в неполярных органических растворителях. В данном случае образуются обратные мицеллы с углеводородными хвостами, ориентированными в объем растворителя, и гидрофобными головами, ориентированными внутрь. Такие обратные мицеллы также используют для солюбилизации полярных веществ в неполярных растворителях.

Термин «максимальная концентрация добавки» (МКД) часто применяют для обозначения растворимости вещества в определенной системе ПАВ. МКД рассчитывают как предельную емкость солюбилизации растворяемого вещества, выраженную в молях солюбилизированного растворяемого вещества к молям мицеллярного ПАВ. Правило сложения при смешении описывается уравнением (6.7). Его используют для описания солюбилизации в системах смешанных мицелл:

$$S = \sum_i X_i S_i, \quad (6.7)$$

где  $S$  — это емкость солюбилизации (МКД или прочие свойства солюбилизации) в системах смешанных мицелл;  $S_i$  — емкость солюбилизации в системе чистых мицелл  $i$ -ПАВ;  $X_i$  — мольная доля  $i$ -ПАВ в смешанной мицелле.

Правило сложения предполагает линейную зависимость емкости солюбилизации в системах смешанных мицелл от мольной доли ПАВ. Возможны три случая для изменения емкости солюбилизации в системах смешанных мицелл: больше, меньше и равная емкости, рассчитанной по уравнению (6.7). Первый вариант — это синергетический эффект солюбилизации, второй — антагонистический, а третий — идеальный эффект солюбилизации. Пример синергетического эффекта приведен на рис. 6.6 [6]. Наблюдается острый максимум в зависимости МКД от состава смешанных мицелл. Синергети-

ческий эффект — это результат взаимодействия растворяемого вещества с каждым из ингредиентов ПАВ, а также взаимодействия между самими составляющими ПАВ в смешанных мицеллах.

Общего правила, позволяющего предсказать синергизм при солюбилизации в смешанных мицеллах, не существует. В работе [7] описаны результаты изучения значений МКД для желтого *ОВ* и азобензола в системах смешанных мицелл. Для представления эффективности солюбилизации используют соотношение наблюдаемой солюбилизации к рассчитанной по уравнению (6.7). Установлено, что эффективность солюбилизации падает при смешивании анионных и неионогенных ПАВ. Степень эффективности солюбилизации зависит от образующейся смешанной мицеллы и используемого растворяемого вещества. Еще одной смешанной системой может быть, например, олеиловый спирт в водном растворе смешанных мицелл амфотерных ПАВ лизинового типа (*DMLL*) и  $C_{12}SO_4Na$  [8], для которых наблюдается максимум в зависимости солюбилизации от состава мицеллы в отличие от системы *DMLL*/ $C_{16}OH$  (20 моль ОЭ), для которой наблюдается минимум такой зависимости. Солюбилизация в смешанных мицеллах весьма сложный процесс. Для получения более подробной информации читатель может обратиться к работам [6–9].

### 6.3.6 Смеси, содержащие анионные ПАВ

Самый распространенный класс ПАВ — это анионные ПАВ. Осаждение ПАВ в водных растворах — явление огромного значения для таких областей применения, как моющие средства и добыча нефти. Анионные ПАВ чувствительны к высоковалентным катионам системы; последние вызывают их осаждение. В определенных продуктах смешение анионных и неионогенных ПАВ в значительной степени повышает их устойчивость к действию солей. Анионная активность ПАВ примерно пропорциональна концентрации каждого мономера этих веществ. В равновесных условиях осаждение возникает, когда активность аниона ПАВ и активность противоиона выше растворимости продукта ПАВ и соли. Процесс мицеллообразования можно рассматривать в качестве конкурирующего с процессом осаждения каждого мономера и противоиона. Причина повышения устойчивости к действию солей — усиленное мицеллообразование, приводящее к снижению концентрации мономера. Этого можно добиться добавлением неионогенного ПАВ к системе анионного ПАВ. При их смешении обычно наблюдается синергетический эффект мицеллообразования в смеси, и параметр взаимодействия смеси ПАВ будет отрицательным (от  $-3$  до  $-5$ ). Это следствие того, что гидрофильные группы неионогенного ПАВ могут включаться между гидрофильными группами анионного ПАВ, снижая таким образом электростатическое отталкивание между заряженными анионными группами, и в то же время снижая плотность заряда и электрический потенциал на поверхности мицеллы.

Существует множество исследований по синергетическому эффекту смесей неионогенных и обычно используемых анионных ПАВ [10, 11]. Часто неионогенные ПАВ не чувствительны к жесткой воде и обладают хорошей растворимостью в холодной воде. Анионные ПАВ в моющих средствах малоэффективны при удалении масел — этот недостаток можно преодолеть, используя их смеси с неионогенными ПАВ.

### 6.3.7 Смеси, содержащие катионные ПАВ

Катионные ПАВ отличаются от анионных и неионогенных своим строением, а именно наличием положительно заряженного атома азота. Поэтому катионные ПАВ погло-

□ Экспериментальные данные  
○ Уровн. 6.7

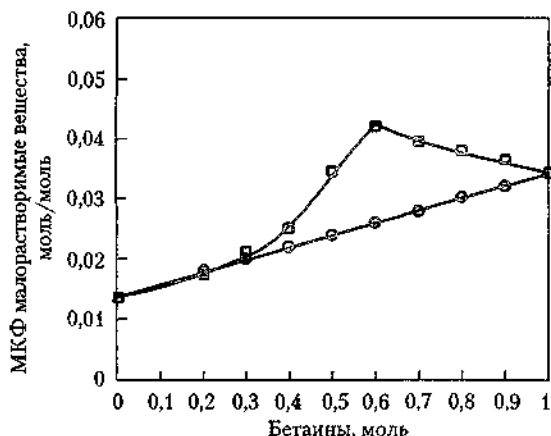


Рис. 6.6

Сравнение рассчитанных МКД для маслорастворимых красителей и наблюдаемых в растворах смешанных мицелл  $C_{12}SO_4Na/N$ -тетрадецил- $N,N$ -диметилбетайна, как функция мольной доли бетайна в мицелле. Экспериментальные данные из работы [6]

щаются из растворов широким спектром различных отрицательно заряженных поверхностей: волокнами, целлюлозой, протеинами, металлами и пигментами. Катионные ПАВ могут уничтожать микроорганизмы или ограничивать их рост, кроме того, они используются в качестве смягчителей тканей в текстильной промышленности. При смешении катионных и анионных ПАВ наблюдается весьма сильное взаимодействие между ними, однако нерастворимые комплексы образуются не всегда. Катионные ПАВ можно использовать в смесях, варьируя их состав, для снижения поверхностного натяжения, для регулирования условий осаждения и точки помутнения. Например, оксипропилированный додеканол (5 моль ОЭ) при 1000 ppm имеет точку помутнения при 32,3 °С, а добавление 5 ppm цетилтриметиламмоний бромида приводит к повышению значения точки помутнения до 41,8 °С.

В работе [12] показано, что составы средств, обеспечивающие одновременно и моющее действие и кондиционирование волос человека или тканей, получают тщательным смешением анионных и катионных ПАВ. В числе катионных ПАВ — смесь диэтилсульфатных солей амидов цианоэтилированных жирных кислот. Анионные ПАВ представлены такими соединениями, как лаурилсульфат, лаурилэфирсульфат или алкилбензолсульфонат.

Моющие средства, содержащие катионные ПАВ, обладают нехарактерными для обычных составов по уходу за тканями свойствами (антистатическое действие, мягкость), при этом катионные ПАВ сами по себе не способны обеспечить необходимое удаление загрязнений. При смешении катионных ПАВ с другими типами ПАВ возможен синергетический эффект, благодаря которому и получают многофункциональные продукты. Типичные характеристики моющего действия и мягкости приведены на рис. 6.7 в виде функций соотношения катионного/анионного ПАВ [13]. Видно, что максимальная мягкость и способность к удалению загрязнений достигается только при определенном подборе соотношения ПАВ в смеси.

### 6.3.8 Смеси фторуглеродных и углеводородных ПАВ

Фторуглероды — соединения, в которых связь углерод-водород заменена связью углерод-фтор, — обладают весьма низким поверхностным натяжением и поверхностной энергией. Большинство фторуглеродных ПАВ эффективно применяются для сниже-

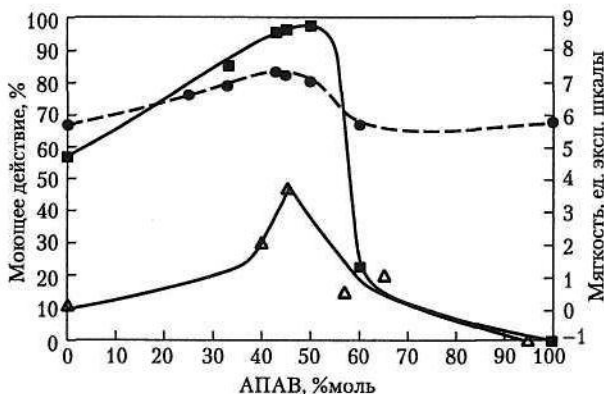


Рис. 6.7

Характеристика моющего свойства и мягкости смеси цетилтриметиламмонийсульфат — сульфэтоксилат деканола (5 моль ОЭ) как функция состава; (■) удаление глинистого грунта; (●) удаление триолеина; (Δ) мягкость. Мягкость измеряли относительно контрольного вещества в экспертной шкале. «4» по данной шкале означает значительные различия [13]

ния поверхностного натяжения до таких значений, которые недостижимы при использовании других классов ПАВ. Некоторые из них стабильны и эффективны даже в очень агрессивных средах, включая сильные кислоты, щелочи и окислительные системы. Композиция фторуглеродных и углеводородных ПАВ во многих случаях приводит к такой степени смачиваемости, которая недостижима ни для одного из этих типов ПАВ в отдельности.

Для смесей фторуглеродных и углеводородных ПАВ наблюдается мицеллообразование с положительными эффектами от идеального смешивания (см. рис. 6.4). Установлено, что в таких системах наблюдается сосуществование двух типов смешанных мицелл. Фазовая диаграмма мицеллообразования приведена на рис. 6.8. На участке I концентрация ПАВ мала и там не происходит образование мицелл. С увеличением общей концентрации (пунктирная линия) на участке II идет образование мицелл, обогащенных компонентом А. Концентрация, отвечающая кривой 1, называется первой ККМ смеси А–В. С дальнейшим ростом общей концентрации до кривой 2 начинает формироваться второй тип мицелл (обогащенных компонентом В) (участок III). Это, главным образом, связано с ограниченной растворимостью компонента В в мицелле, обогащенной компонентом А. Концентрация, отвечающая кривой 2, называется второй ККМ смеси А–В. При дальнейшем увеличении концентрации до кривой 3 воз-

можно исчезновение мицелл, обогащенных компонентом А. Это приводит к концепции критической концентрации демиллообразования (ККД) (кривая 3). На участке IV присутствуют лишь мицеллы, обогащенные компонентом В.

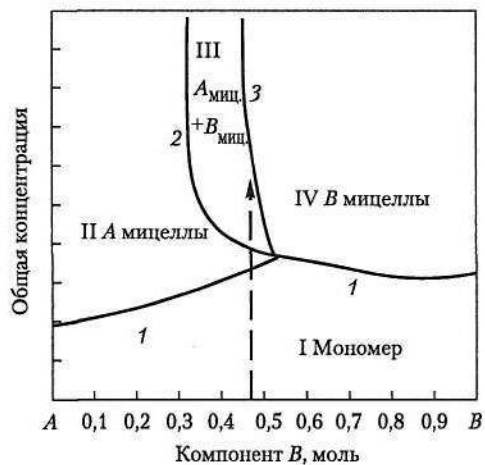


Рис. 6.8

Диаграмма мицеллообразования смеси ПАВ компоненты А и В, когда возможно образование двух типов сосуществующих мицелл. Участок I: нет мицелл; участок II: мицеллы, обогащенные компонентом А; участок III: два типа сосуществующих мицелл; участок IV: мицеллы, обогащенные компонентом В

Уже упоминалось, что такое поведение при мицеллообразовании связано с ограниченной растворимостью ПАВ компонента  $B$  в мицеллах, обогащенных компонентом  $A$ . Когда смесь обогащена ПАВ компонентом  $B$ , вторая ККМ и расслоение может и не наблюдаться. Мы говорили и о сосуществовании двух типов мицелл для смесей фторуглеродных и углеводородных ПАВ [14]. Важно понимание поведения этих смесей при мицеллообразовании, так как большинство областей использования ПАВ непосредственно связано со свойствами их мицелл в таких системах.

## 6.4 Характеристика смесей ПАВ

### 6.4.1 Описание неидеальных смешанных мицелл с использованием модели псевдофазового разделения

В начале 1950-х гг. была разработана модель для описания образования смешанных мицелл в бинарных системах ПАВ. Она основывается на предположении псевдофазового разделения [15]. Мицеллообразование здесь рассматривается как процесс фазового разделения, при этом число агрегации мицелл принимается бесконечно большим. Согласно расчетам по монодисперсной модели и закону действия масс видно, что использование модели псевдофазового разделения может привести к реальным значениям размеров мицелл, в пределах 50 молекул и более.

Общую модель для неидеально смешанных мицелл можно получить с использованием химических потенциалов компонентов ПАВ. При смешении для  $i$ -го компонента ПАВ в растворе его химический потенциал  $\mu_i$  определяется следующим образом:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i^m, \quad (6.8)$$

где  $\mu_i^0$  — стандартный химический потенциал,  $C_i^m$  — мономерная концентрация компонента  $i$ , если бы он был в состоянии истинного раствора

Для чистой фазы мицеллы  $i$ -го компонента:

$$\mu_i^{0M} = \mu_i^0 + RT \ln C_i, \quad (6.9)$$

где  $C_i$  — ККМ чистого компонента  $i$

Для смешанной мицеллы:

$$\mu_i^M = \mu_i^{0M} + RT \ln \gamma_i X_i, \quad (6.10)$$

где  $X_i$  — мольная доля ПАВ  $i$  в смешанной мицелле,  $\mu_i$  — коэффициент активности  $i$  в смешанной мицелле, а  $0M$  отвечает чистой фазе мицеллы

В равновесных условиях:

$$\mu_i^M = \mu_i. \quad (6.11)$$

Совместив уравнения (6.8) и (6.10) можно получить следующее обобщенное равенство:

$$C_i^M = \gamma_i X_i C_i. \quad (6.12)$$

В смешанном растворе с концентрацией  $C^*$ :

$$\alpha_i C^* = \gamma_i X_i C_i, \quad (6.13)$$

где  $C^*$  — ККМ при смешении;  $\alpha_i$  — мольная доля  $i$ -го ПАВ в смешанном растворе

При условии, что:

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1, \quad (6.14)$$

совместив уравнения (6.13) и (6.14) получаем следующее:

$$\frac{1}{C^*} = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i}{\gamma_i C_i}. \quad (6.15)$$

Преобразовав приведенные выше уравнения, можно получить следующие выражения для мономерной концентрации и состава смешанных мицелл в бинарных системах ПАВ:

$$X_1 = \left[ \frac{-(C - \Delta) + [(C - \Delta)^2 + 4\alpha C \Delta]^{1/2}}{2\Delta} \right]; \quad (6.16)$$

$$C_1^m = \left[ \frac{-(C - \Delta) + [(C - \Delta)^2 + 4\alpha C \Delta]^{1/2}}{2(\gamma_2 C_2 / \gamma_1 C_1 - 1)} \right]; \quad (6.17)$$

$$C_2^m = \left[ 1 - \frac{C_1^m}{\gamma_1 C_1} \right] \gamma_2 C_2; \quad (6.18)$$

$$(\Delta = \gamma_2 C_2 - \gamma_1 C_1),$$

где  $X_1$  — мольная доля ПАВ 1 в смешанной мицелле;  $\gamma_i$  ( $i = 1, 2$ ) — коэффициент активности  $i$  в смешанной мицелле;  $C$  — общая концентрация ПАВ в смеси;  $\alpha$  — общее соотношение смешения ПАВ 1 в бинарной смеси.

Расчеты по этим уравнениям сравнительно просты. Основой такого типа обработки результатов является модель разделения, используемая при расчете коэффициентов активности  $\gamma_i$ . В модели идеального смешения  $\gamma_i$  эквивалентно 1, а ККМ смеси и мономерные концентрации ПАВ могут быть легко вычислены. Необходимо отметить, что только немногие смеси ПАВ удовлетворяют модели идеального смешения. Для обработки неидеальных смесей должна быть разработана подходящая модель для  $\gamma_i$ . Как уже говорилось выше, теория регулярных растворов широко используется для моделирования взаимодействий, имеющих место в системах смесей ПАВ. Коэффициент активности  $\gamma_i$  для бинарной смеси можно выразить следующими уравнениями:

$$\gamma_1 = \exp[\beta(1 - X_1)^2]; \quad (6.19)$$

$$\gamma_2 = \exp[\beta X_2^2]. \quad (6.20)$$

Параметр взаимодействия  $\beta$  получают экспериментально из ККМ и используют для интерпретации прочих свойств системы. Если  $C_1$  и  $C_2$  — ККМ отдельных ПАВ, а  $C^*$  — смешанной системы, следующее выражение позволяет оценить в значениях  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C^*$ :

$$\frac{X_1^2 \ln \left( \frac{C^* \alpha}{C_1 X_1} \right)}{(1 - X_1)^2 \ln \left[ \frac{C^* (1 - \alpha)}{C_2 (1 - X_1)} \right]} = 1; \quad (6.21)$$

$$\beta = \frac{\ln \left( \frac{C^* \alpha}{C_1 X_1} \right)}{(1 - X_1)^2}, \quad (6.22)$$

где  $X_1$  — это мольная доля ПАВ 1 в смешанной мицелле;  $\alpha$  — мольная доля ПАВ 1 в общем растворе смеси.

Уравнение (6.21) необходимо решать итеративно относительно  $X_1$ . Помещая  $X_1$  в уравнение (6.22), получаем решение для  $\beta$ . В данном случае  $\beta$  является мерой отклонения поведения смеси от идеального.

Обработка по теории регулярных растворов полезна, поскольку она проста и легко применима к явлениям смешения. При этом следует иметь в виду, что основные предпосылки такого предположения, например, нулевая энтропия смешения с точки зрения термодинамики не подходит для описания неидеальных смешанных мицелл. Поэтому данная модель должна рассматриваться лишь как некая эмпирическая модель. В течение последних двух десятилетий теория регулярных растворов применялась к ряду бинарных систем ПАВ, и был рассчитан параметр взаимодействия  $\beta$  для многих смесей ПАВ. Эта информация очень важна для понимания силы взаимодействия ПАВ. Так как параметр взаимодействия связан с дополнительной свободной энергией (табл. 6.2), отрицательные значения говорят о наличии сил притяжения между ПАВ, или о синергизме процесса мицеллообразования; положительные значения, наоборот, говорят об отталкивании ПАВ, или антагонизме процесса мицеллообразования. Чем больше значение параметра взаимодействия, тем сильнее силы отталкивания или притяжения. В случае, когда значение  $\beta$  близко к нулевому, можно говорить о том, что данная смесь стремится к идеальному поведению. Некоторые параметры взаимодействия приведены в табл. 6.2. Знание параметра взаимодействия смешанных бинарных систем ПАВ позволяет прогнозировать значения ККМ смеси и ККМ отдельных компонентов. Мономерные концентрации и составы смешанных мицелл также рассчитываются с помощью рассмотренных уравнений. Это наиболее важные параметры, определяющие поведение смесей ПАВ в различных областях их использования.

Таблица 6.2 Параметры взаимодействия для некоторых бинарных смесей ПАВ

Смеси	Тип	Среда	$T, ^\circ\text{C}$	$\beta$
1	2	3	4	5
$C_{12}SO_4Na/C_{12}E_8$	AN	$H_2O$	25	-3,9
$C_{12}SO_4Na/C_{12}E_8$	AN	0,5 M NaCl	25	-3,0
$C_{12}SO_4Na/C_{10}E_4$	AN	0,5 mM $Na_2CO_3$	23	-3,6
$C_{12}SO_4Na/C_8E_{12}$	AN	$H_2O$	25	-4,1
$C_{12}SO_4Na/C_8E_6$	AN	$H_2O$	25	-3,4
$C_{12}SO_4Na/C_8E_4$	AN	$H_2O$	25	-3,1
$C_{12}E_2SO_4Na/C_8E_4$	AN	$H_2O$	25	-1,6
$C_{12}E_2SO_4Na/C_{12}E_{10}$	AN	0,1 M NaCl	25	-2,3
$C_{15}SO_4Na/C_{10}E_6$	AN	$H_2O$	25	-4,3
$C_{12}SO_4Na/C_{16}E_{10}$	AN	$H_2O$	30	-6,6
$C_{12}SO_4Na/C_{16}E_{20}$	AN	$H_2O$	30	-6,2
$C_{12}SO_4Na/C_{16}E_{30}$	AN	$H_2O$	30	-4,3
$C_{12}SO_3Na/C_{12}E_8$	AN	$H_2O$	25	-3,4
$C_{12}SO_3Na/C_{12}E_7$	AN	$H_2O$	25	-2,4
$C_{12}SO_4Na/NPE_{10}$	AN	0,03 M NaCl	30	-3,0
$C_{12}SO_4Na/NPE_{10}$	AN	0,4 M NaCl	30	-1,6
$C_{12}\Phi SO_3Na/NPE_{10}$	AN	0,17 M NaCl	27	-1,5
$C_{12}SO_4Na/NPE_{15}$	AN	$H_2O$	25	-5,4
$C_{12}\Phi SO_3Na/NPE_{10}$	AN	0,15 M NaCl	30	-3,2
$C_{12}\Phi SO_3Na/NPE_{10}$	AN	0,15 M NaCl	38	-2,8
$C_{12}\Phi SO_3Na/NPE_{10}$	AN	0,15 M NaCl	46	-2,1
$C_{12}\Phi SO_3Na/NPE_{10}$	AN	0,15 M NaCl	54	-1,8
AOT-Na/ $C_{12}E_5$	AN	$H_2O$	25	-1,2
AOT-Na/ $C_{12}E_7$	AN	$H_2O$	25	-1,9

1	2	3	4	5
AOT-Na/C <sub>12</sub> E <sub>8</sub>	AN	H <sub>2</sub> O	25	-2,0
AOT-Na/C <sub>12</sub> E <sub>8</sub>	AN	0,05 M NaCl	25	-3,6
LAS-Na/C <sub>12</sub> E <sub>10</sub>	AN	0,1 M NaCl	25	-2,7
C <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> Na/C <sub>10</sub> PO	AN	1 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	24	-3,7
C <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> Na/C <sub>10</sub> MSO	AN	1 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	24	-2,4
C <sub>10</sub> TABr/C <sub>8</sub> E <sub>4</sub>	CN	0,05 NaBr	23	-1,8
C <sub>12</sub> TACl/C <sub>12</sub> E <sub>5</sub>	CN	H <sub>2</sub> O	25	-1,0
C <sub>14</sub> TABr/C <sub>10</sub> E <sub>5</sub>	CN	H <sub>2</sub> O	23	-1,5
C <sub>16</sub> TACl/C <sub>12</sub> E <sub>5</sub>	CN	H <sub>2</sub> O	23	-2,4
C <sub>16</sub> TABr/C <sub>12</sub> E <sub>5</sub>	CN	H <sub>2</sub> O	25	-3,0
C <sub>16</sub> TACl/C <sub>12</sub> E <sub>8</sub>	CN	0,1 M NaCl	25	-3,1
C <sub>18</sub> TACl/C <sub>12</sub> E <sub>5</sub>	CN	2,4 mM NaCl	25	-2,6
C <sub>20</sub> TACl/C <sub>12</sub> E <sub>8</sub>	CN	H <sub>2</sub> O	25	-4,6
C <sub>12</sub> PyrCl/C <sub>12</sub> E <sub>8</sub>	CN	H <sub>2</sub> O	25	-2,7
C <sub>12</sub> PyrCl/C <sub>12</sub> E <sub>8</sub>	CN	0,1 M NaCl	25	-1,4
C <sub>12</sub> PyrCl/C <sub>12</sub> E <sub>8</sub>	CN	0,5 M NaCl	25	-1,0
C <sub>12</sub> PyrCl/NPE <sub>10</sub>	CN	0,03 M NaCl	30	-1,3
C <sub>14</sub> TACl/NPE <sub>15</sub>	CN	0,03 M NaCl	25	-1,5
C <sub>16</sub> TACl/NPE <sub>10</sub>	CN	0,03 M NaCl	30	-1,7
(C <sub>12</sub> ) <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> NBr/C <sub>12</sub> E <sub>5</sub>	CN	H <sub>2</sub> O	25	-1,6
C <sub>8</sub> SO <sub>4</sub> Na/C <sub>8</sub> TABr	AC	H <sub>2</sub> O	25	-10,5
C <sub>10</sub> SO <sub>4</sub> Na/C <sub>10</sub> TABr	AC	H <sub>2</sub> O	25	-18,5
C <sub>10</sub> SO <sub>4</sub> Na/C <sub>10</sub> TABr	AC	0,05 NaBr	23	-13,2
C <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> Na/C <sub>12</sub> TABr	AC	H <sub>2</sub> O	25	-25,5
C <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> Na/C <sub>12</sub> TABr	AC	H <sub>2</sub> O	25	-25,5
C <sub>16</sub> -2-Φ-SO <sub>3</sub> Na/C <sub>14</sub> TABr	AC	H <sub>2</sub> O	50	-19,4
C <sub>16</sub> -4-Φ-SO <sub>3</sub> Na/C <sub>14</sub> TABr	AC	H <sub>2</sub> O	50	-17,2
C <sub>16</sub> -6-Φ-SO <sub>3</sub> Na/C <sub>14</sub> TABr	AC	H <sub>2</sub> O	50	-16,1
C <sub>16</sub> -8-Φ-SO <sub>3</sub> Na/C <sub>14</sub> TABr	AC	H <sub>2</sub> O	50	-15,3
C <sub>14</sub> -7-Φ-SO <sub>3</sub> Na/C <sub>14</sub> TABr	AC	H <sub>2</sub> O	50	-17,3
C <sub>12</sub> -6-Φ-SO <sub>3</sub> Na/C <sub>14</sub> TABr	AC	H <sub>2</sub> O	50	-18,7
C <sub>10</sub> -5-Φ-SO <sub>3</sub> Na/C <sub>14</sub> TABr	AC	H <sub>2</sub> O	50	-19,9
C <sub>12</sub> SO <sub>3</sub> Na/C <sub>14</sub> TABr	AC	H <sub>2</sub> O	50	-20,0
C <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> K/C <sub>12</sub> NMeO	AC	H <sub>2</sub> O	25	-16,5
C <sub>12</sub> Np/C <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> Na	ZA	H <sub>2</sub> O	30	-14,1
C <sub>12</sub> Np/C <sub>14</sub> SO <sub>4</sub> Na	ZA	H <sub>2</sub> O	30	-15,5
C <sub>12</sub> BMG/C <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> Na	ZA	H <sub>2</sub> O	25	-5,0
C <sub>12</sub> BMG/C <sub>12</sub> TABr	ZC	H <sub>2</sub> O	25	-1,2
C <sub>12</sub> BMG/C <sub>12</sub> E <sub>8</sub>	ZN	H <sub>2</sub> O	25	-0,9
C <sub>12</sub> N(Me) <sub>2</sub> O/C <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> Na	ZA	0,5 mM NaCO <sub>3</sub>	23	-4,4
C <sub>12</sub> S(Me)O/C <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> Na	ZA	1 mM NaCO <sub>3</sub>	24	-2,4
C <sub>10</sub> P(Me) <sub>2</sub> O/C <sub>12</sub> SO <sub>4</sub> Na	ZA	1 mM NaCO <sub>3</sub>	24	-3,7
C <sub>12</sub> N(B <sub>2</sub> )(Me)CH <sub>2</sub> COOH/C <sub>12</sub> SO <sub>3</sub> Na	ZA	pH 5,0	25	-5,4
C <sub>12</sub> N(B <sub>2</sub> )(Me)CH <sub>2</sub> COOH/C <sub>12</sub> SO <sub>3</sub> Na	ZA	pH 5,8	25	-5,0
C <sub>12</sub> N(B <sub>2</sub> )(Me)CH <sub>2</sub> COOH/C <sub>12</sub> SO <sub>3</sub> Na	ZA	pH 6,7	25	-4,4
C <sub>12</sub> N(Me) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH/LASNa	ZA	0,1 M NaCl, pH 5,8	25	-2,9
C <sub>12</sub> N(Me) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH/LASNa	ZA	0,1 M NaCl, pH 9,3	25	-1,7
C <sub>10</sub> PO/C <sub>10</sub> MSO	NN	1 mM NaCO <sub>3</sub>	24	0,0
C <sub>10</sub> E <sub>3</sub> /C <sub>10</sub> MSO	NN	H <sub>2</sub> O	25	-0,1
C <sub>12</sub> E <sub>3</sub> /C <sub>12</sub> E <sub>8</sub>	NN	H <sub>2</sub> O	25	-0,4
C <sub>12</sub> AO/C <sub>10</sub> E <sub>8</sub>	NN	0,5 mM NaCO <sub>3</sub>	23	-0,8
C <sub>16</sub> TACl/C <sub>12</sub> PyrCl	CC	0,15 M NaCl	30	-0,2

Обозначения: А - Анионное; С - Катионное; Z - Цвиттерионное; N - неионогенное ПАВ;  
 Prg = -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>; NP = нонилфенол; C<sub>12</sub>BMG = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-N-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-;  
 E = -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-; AOT = ди(2-этилгексил) сульфосукцилат; B<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-; LAS = C<sub>12</sub> бензол-  
 сульфонат; Me = CH<sub>3</sub>-; Φ = -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-; Np = -NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-; TA = триметиламмоний;  
 MSO = метилсульфоксид; PO = диметилфосфиноксид.



## 6.4.2 Гидрофильно-липофильный баланс смешанных ПАВ

Термин гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) впервые был предложен Клейтоном и относился к соотношению гидрофильной и липофильной частей молекулы ПАВ. Позднее Гриффин разработал концепцию ГЛБ для эмульгаторов на основе их растворимости в воде. Значение ГЛБ — это экспериментальное число, изначально относящееся к неионогенным ПАВ и получаемое на основе множества тестов эмульсий. Теперь эта концепция не ограничена лишь данной группой ПАВ и применяется к катионным и анионным ПАВ. Существует множество опубликованных данных по ГЛБ ПАВ [16], которые будут полезны при подборе ПАВ в составы определенного назначения. Диапазоны ГЛБ для различных областей применения приведены в табл. 6.3 [17]. Рассмотрим способы оценки ГЛБ ПАВ, особенно для смесей. Данные методы подходят не только для определения значения ГЛБ, но пригодны и для анализа поведения смесей ПАВ.

Таблица 6.3 Значение ГЛБ для различных областей применения ПАВ

Диапазоны ГЛБ	Применение
1 – 6	Эмульгатор «вода в масле»
6 – 9	Смачивающий агент
8 – 18	Эмульгатор «масло в воде»
13 – 15	Моющее средство
15 – 18	Растворитель
	Дисперсионность
1 – 4	Дисперсионность в воде отсутствует
3 – 6	Плохая дисперсионность
6 – 8	«Молочная» дисперсия после интенсивного перемешивания
8 – 10	Стабильная «молочная» дисперсия
10 – 13	Прозрачная дисперсия
> 13	Чистый раствор

Установлено, что значения ГЛБ смеси двух или более ПАВ аддитивны: значения ГЛБ смеси равно сумме значений ГЛБ составляющих, помноженной на их массовые доли в смеси  $X_i^W$ :

$$\text{ГЛБ} = \sum_i X_i^W (\text{ГЛБ})_i, \quad (6.23)$$

Например, смесь, состоящая из четырех частей монолаурата сорбитана (ГЛБ = 8,6) и шести частей алкиларилсульфоната (ГЛБ = 11,7) имеет значение ГЛБ  $0,4 \cdot 8,6 + 0,6 \cdot 11,7 = 10,46$ .

Для большинства эфиров многоатомных спиртов и жирных кислот, ориентировочное значение ГЛБ получают с помощью следующего уравнения:

$$\text{ГЛБ} = 20 (1 - S / A), \quad (6.24)$$

где  $S$  — число омыления сложного эфира;  $A$  — кислотное число жирной кислоты

Таким образом, для моностеарата  $S = 161$ ,  $A = 198$  с помощью уравнения (6.24) получим значение ГЛБ = 3,74. В соответствии с этим данное ПАВ следует рассматривать как слабо гидрофильное соединение.

Многие сложные эфиры жирных кислот не обладают достоверными значениями чисел омыления. Для таких соединений значения ГЛБ рассчитывают следующим образом:

$$\text{ГЛБ} = (E + P) / 5, \quad (6.25)$$

где  $E$  — массовый процент оксида этилена;  $P$  — массовый процент многоатомного спирта.

Следует подчеркнуть, что уравнения (6.24) и (6.25) непригодны для ПАВ, содержащих полиоксипропиленовую или полиоксибутиленовую группы, как и для ионных ПАВ. Для расчета этих значений ГЛБ разработан метод, по которому групповое значение ГЛБ присваивается каждой функциональной группе молекулы в соответствии со скоростью коалесценции капель масла в воде и капель воды в масле. Эти значения приведены в табл. 6.4.

Таблица 6.4 Групповое значение ГЛБ (по [18])

Гидрофильные свойства	Групповое значение	Гидрофобные свойства	Групповое значение
$-\text{SO}_4\text{Na}$	38,7	$-\text{CH}-$	0,475
$-\text{COOK}$	21,1	$-\text{CH}_2-$	0,475
$-\text{COONa}$	19,1	$-\text{CH}_3-$	0,475
$-\text{SO}_3\text{Na}$	11,0	$=\text{CH}-$	0,475
N (третичный амин)	9,4	$-\text{CF}_2-$	0,870
Эфир (сорбитное кольцо)	6,8		
Эфир (свободный)	2,4		
$-\text{COOH}$	2,1		
$-\text{OH}$ (свободный)	1,9		
$-\text{O}-$	1,3		
$-\text{OH}$ (сорбитное кольцо)	0,5		

Используя их, можно рассчитать ГЛБ ПАВ или смеси ПАВ:

$$\text{ГЛБ} = \Sigma(\text{значений гидрофильных групп}) - \Sigma(\text{значений гидрофобных групп}) + 7. \quad (6.26)$$

Данный метод весьма распространен в случаях, когда структура и свойства компонентов ПАВ хорошо известны. При этом в уравнении (6.26) содержится неявное допущение того, что все этиленоксидные группы имеют равный вклад в общую гидрофильность, и что вклад данной гидрофильной группы в полярность молекулы ПАВ может падать с ростом общего размера молекулы. Данное допущение не может считаться строгим.

Используя значения параметров взаимодействия и ГЛБ, можно в значительной степени охарактеризовать поведение ПАВ, однако следует иметь в виду, что все эти методы в своей основе имеют какие-либо допущения, и не все свойства ПАВ можно по ним прогнозировать. Для полного понимания поведения ПАВ требуется проведение более фундаментальных исследований. Впрочем, и сейчас вполне очевидно, что в большинстве смесей ПАВ наблюдаются явления синергизма или антагонизма и это широко используется. Таким образом, контролируя те или иные эффекты, можно управлять поведением смесей ПАВ и получать необходимые свойства конечных продуктов.

## Использованные сокращения

АОС	— альфа-олефинсульфонат
АПГ	— алкилполигглизозид
АС	— алкилсульфат
ВЭО	— винилэтиленоксид
ВЭЖХ	— высокоэффективная жидкостная хроматография
ГВГ	— генерация второй гармоники
ГЛБ	— гидрофильно-липофильный баланс
ДАБ	— додециламмоний бромид
ДАХ	— додециламмоний хлорид
ДБС	— додецилбензосульфат
ДДАБ	— додецилдиметиламмоний бромид
ДС	— додецилсульфат
ДТАБ	— додецилтриметиламмоний бромид
ДТИНС	— ди/триизопропилнафталинсульфонат
ДХЭ	— дихлортилен
ДЭА	— диэтанолламин
ДЭТА	— диэтилентриламин
ЖКТМ	— жирные кислоты таллового масла
КАПБ	— кокоамидопропилбетаин
ККМ	— критическая концентрация мицеллообразования
ЛАБ	— линейный алкилбензол
ЛАБС	— линейный алкилбензосульфат
ЛАБСК	— линейная алкилбензосульфокислота
МКД	— максимальная концентрация добавки
МТВЭ	— метилтретбутиловый эфир
МЭА	— моноэтанолламин
НИС	— натрий изотинатсульфонат
НТС	— натрий тридецилсульфат
ОБ	— оксид бутилена
ОМТ	— олеилметилтаурин
ОП	— оксид пропилена
ОЭ	— оксид этилена
ПЭГ	— полиэтиленгликоль
РАБ	— разветвленный алкилбензол
СКИ	— сульфаткокоилизотионата
ТГФМ	— тетрагидрофурфурилметакрилат
ТПЭА	— триполиэтиленалкилалюминия
ТТАХ	— тетрадецилтриметиламмоний хлорид
ЦТАБ	— цетилтриметиламмоний бромид
ЦТАТ	— цетилтриметиламмоний тозилат
ЦТАХ	— цетилтриметиламмоний хлорид
ЭАА	— электрозвуковая акустическая амплитуда
ЭДТА	— этилендиаминтетраацетат
ЭТА	— этилентриламин
ЭХГ	— этиленхлоргидрин