



Коллоидная химия ПАВ

Лекция № 11

НОВЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Кандидат химических наук, доцент Буканова Е.Ф.



В лекции рассмотрены структура, методы получения и физико-химические свойства отдельных представителей новых ПАВ:

- Димерные ПАВ.*
- Биоразлагаемые ПАВ, в молекулы которых вводят связи с ограниченной стабильностью.*
- Полимеризующиеся ПАВ.*

Структура димерных ПАВ

Молекулу димерного (gemini) поверхностно-активного вещества можно представить как две дифильные молекулы соединенные мостиком (спейсером). **Димерные ПАВ называют также ПАВ-близнецы или бис-ПАВ.**

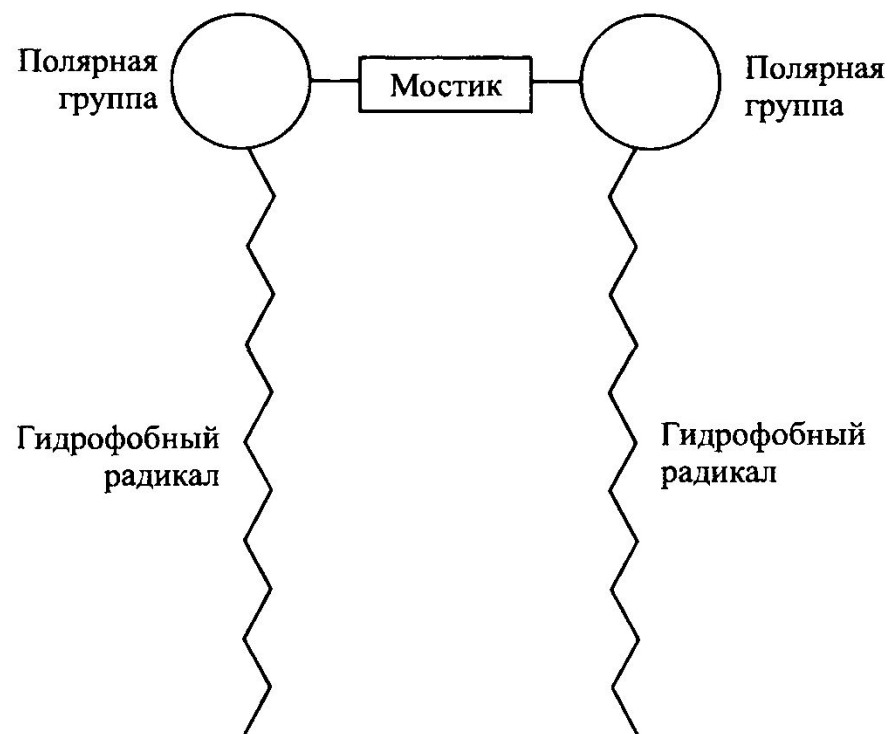


Рис.1. Схематическая структура димерных ПАВ



Структура димерных ПАВ

Мостик может быть гидрофильным или гидрофобным, жестким или гибким. Он связывает две молекулы по полярным группам или вблизи этих групп. Связывание двух молекул по гидрофобным частям ведет к образованию так называемых болаподобных ПАВ.

Физико-химические свойства таких веществ полностью отличаются от физико-химических свойств димерных ПАВ.

Большинство димерных ПАВ состоят из двух идентичных частей.

Синтезированы также несимметричные димерные ПАВ, различающиеся либо длиной гидрофобной цепи, либо типом полярных групп (гетеродимерные ПАВ), либо и тем и другим.

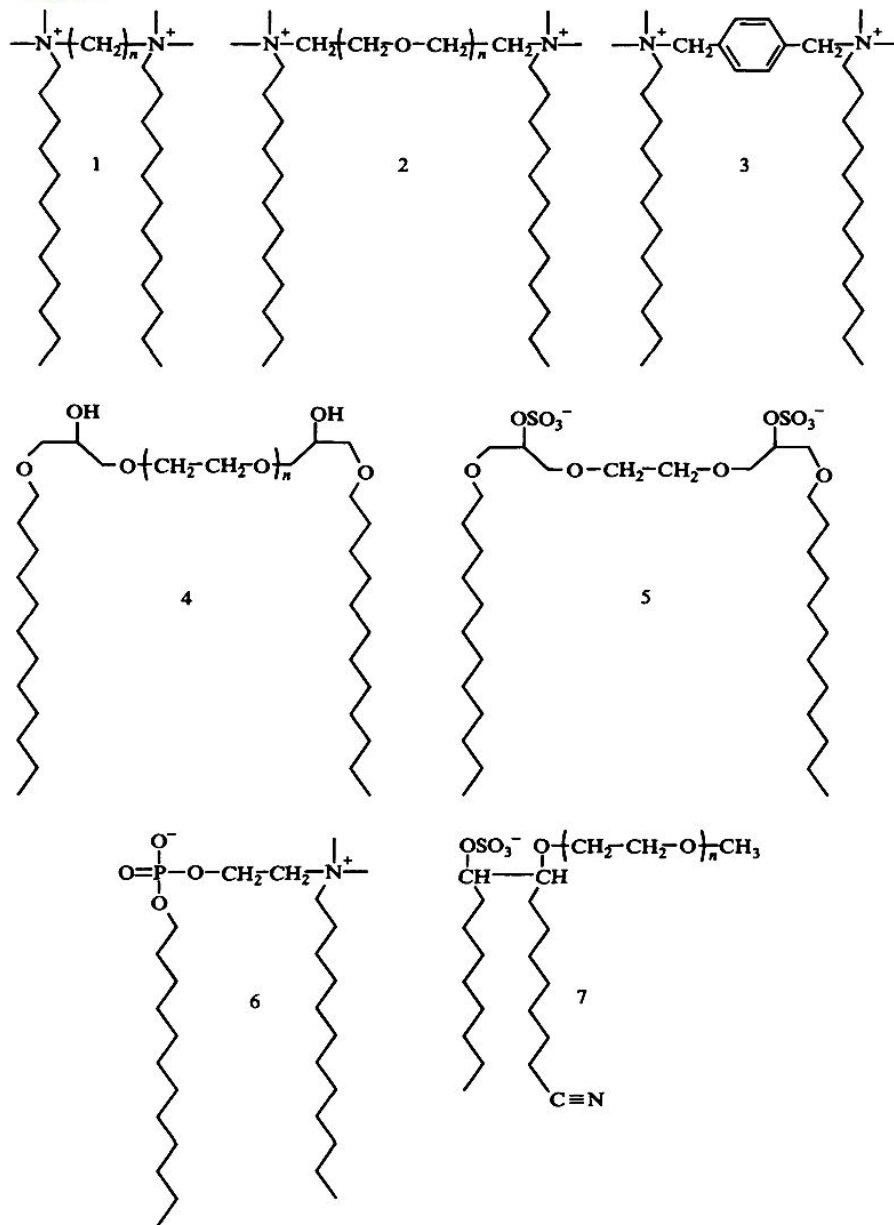


Рис.2 Примеры димерных ПАВ. Соединения 1 -3 — катионные ПАВ, различающиеся длиной мостика, связывающего ионные группы.

В соединении 1 мостик гидрофобный и гибкий; в соединении 2 — гидрофильный и гибкий, в соединении 3 — гидрофобный и жесткий.

Соединения 4 и 5 имеют похожую структуру молекул, но соединение 4 — типичное неионное димерное ПАВ, а соединение 5 — анионное.

Соединения 6 и 7 — примеры гетеродимерных ПАВ.



Синтез димерных ПАВ

Катионные димерные ПАВ обычно получают по реакции алкилдиметиламинов с дигалогенпроизводными. Дибромсоединения обладают наибольшей реакционной способностью и их обычно используют для синтеза в лабораторных условиях, дихлорпроизводные предпочтительнее в условиях крупномасштабного синтеза:



где R — алкильный радикал или мономерный радикал, например $CH_2=CH-$.

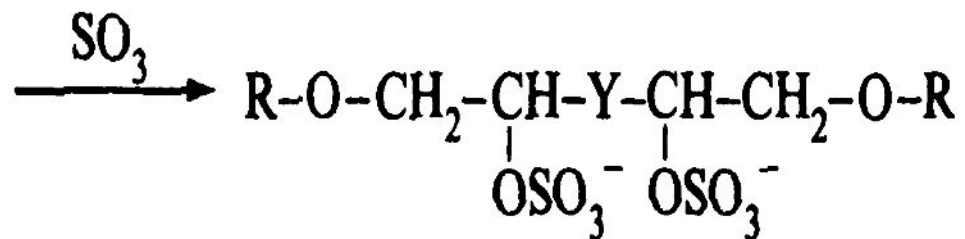
Группа X — алкилен, если нужен гидрофобный гибкий мостик;
 $CH_2CH(OH)CH_2$ или $CH_2(CH_2OCH_2)_nCH_2$ — чтобы получить гидрофильный гибкий мостик;

$CH_2 - \phi - CH_2$, если мостик должен быть гидрофобным и жестким (ϕ в этом случае C_6H_4).



Лекция 11: Новые поверхностно-активные вещества

Анионные и неионные димерные ПАВ обычно получают путем раскрытия циклов бисэпоксидов, в результате этой реакции в качестве промежуточного продукта получается бисгидроксиэфир. Реакция синтеза димерного ПАВ, в которой полярными группами служат сульфат-группы (-OSO₃):



где **R** — алкильная цепь обычных ПАВ, **Y** — OCH₂CH₂O.

Мицеллообразование димерных ПАВ

Мицеллообразование в растворах димерных ПАВ начинается при концентрациях на порядок ниже, чем для соответствующих «мономерных» ПАВ. Низкое значение ККМ — важнейшее свойство, означающее, что димерные ПАВ очень эффективны при солюбилизации неполярных соединений. Эффективность снижения поверхностного натяжения, выраженная величиной C_{20} (концентрация, при которой ПАВ снижает поверхностное натяжение γ на 20 мН/м) также выше для димерных ПАВ.

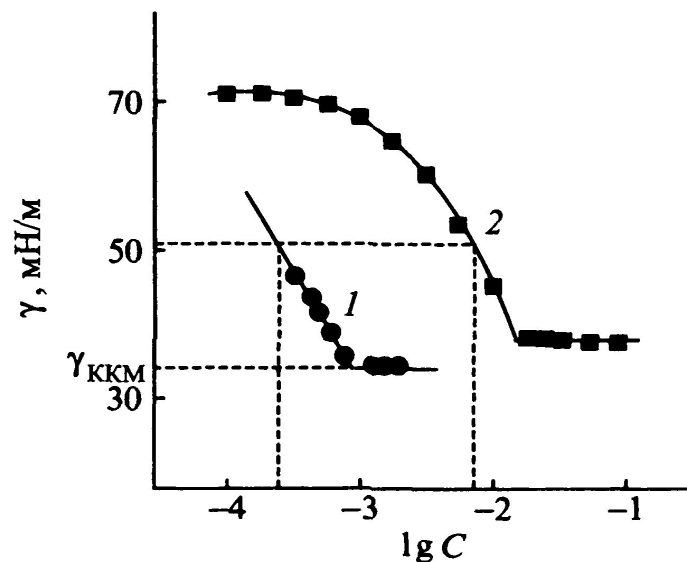


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения от $\lg C$ для димерного ПАВ $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2 - (CH_2)_3 - N(CH_3)_2C_{12}H_{25}^{2+} 2Br^-$ (1) и мономерного (обычного) ПАВ $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+ Br^-$ (2).

Важным свойством, имеющим практическое значение для неравновесных процессов типа эмульгирования и пенообразования, является **динамическое поверхностное натяжение**. Оно служит мерой того, насколько быстро (в миллисекундном масштабе) ПАВ снижает поверхностное натяжение от значений для чистой воды (70 мН/м) до значений 30 мН/м.

Тип мостика заметно влияет на динамическое поверхностное натяжение димерных ПАВ: чем длиннее мостик и чем он более гибкий, тем меньше время снижения поверхностного натяжения. Значения ККМ димерных ПАВ с гибкими мостиками, независимо от того гидрофильные они или гидрофобные, гораздо ниже, чем у соответствующих ПАВ с жесткими мостиками. Этот факт можно объяснить тем, что соединения первого типа легче упаковываются на поверхности вода - воздух.

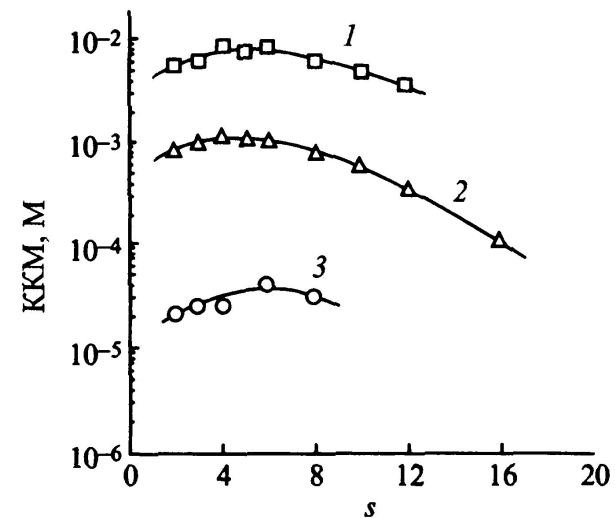


Рис. 4. Зависимость ККМ от числа метиленовых групп (s) в мостике для трех типов катионных димерных ПАВ: 1 — $C_{10}H_{21}N(CH_3)_2-(CH_2)_s-N(CH_3)_2C_{10}H_{21}^{2+}2Br^-$; 2 — $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2-(CH_2)_s-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}^{2+}2Br^-$; 3 — $C_{16}H_{33}N(CH_3)-(CH_2)_s-N(CH_3)_2C_{16}H_{33}^{2+}2Br^-$.

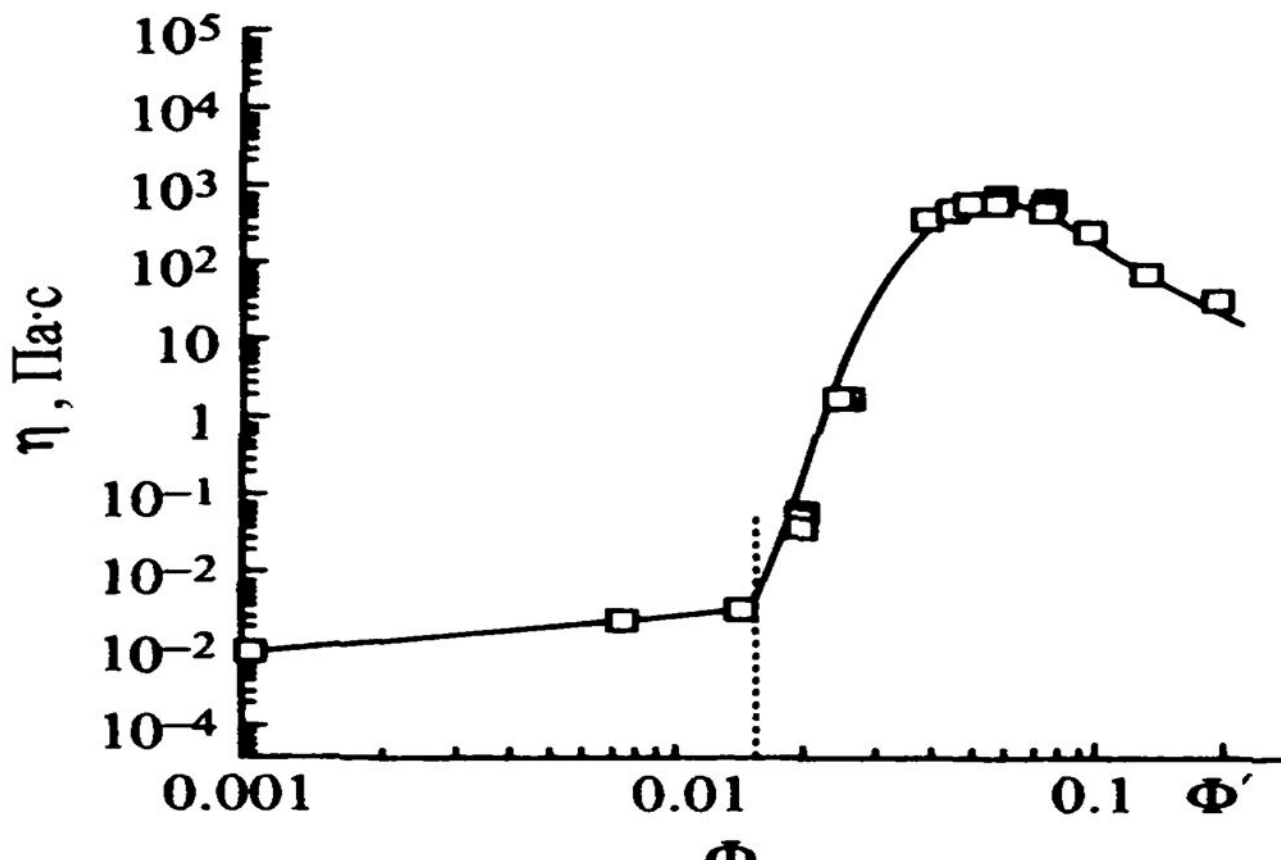


Рис. 7. Зависимость вязкости нулевого сдвига η от объемной доли Φ поверхностно-активного вещества в растворе при 20 °С. ПАВ — $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2-(CH_2)_2-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}^{2+} 2Br^-$.



Выводы

Особые свойства димерных ПАВ (высокая эффективность, низкие значения ККМ и поверхностного натяжения в точке ККМ (у_{ккм}), а также резкое повышение вязкости при увеличении концентрации) найдут широкое применение в практических целях.

Высокая эффективность и низкие значения ККМ привели к исследованию возможностей их использования для солюбилизации разнообразных веществ. В модельных опытах с использованием в качестве солюбилизата углеводов обнаружено, что димерные ПАВ обладают большей солюбилизационной способностью (как в молярных, так и в массовых единицах), нежели обычные ПАВ.

Димерные ПАВ вследствие их плотной упаковки на границах раздела фаз представляют интерес как потенциальные смазочные агенты.

Много усилий направлено на создание молекул с заданной геометрией с помощью специфической геометрии димерных ПАВ. Такие ПАВ образуют везикулы и жидкокристаллические фазы в широкой области концентраций. Это свойство перспективно для практического использования. Примером может служить изготовление мезопористых молекулярных сит.



Привлекательность ПАВ с разрушаемыми связями с экологической точки зрения

Молекулы традиционных ПАВ весьма устойчивы в обычных условиях.

Стремление защитить окружающую природу стало основным фактором при создании новых ПАВ, а скорость биоразложения стала важнейшим критерием.

1. Для создания ПАВ с быстрым биоразложением в их молекулы вводят связи с ограниченной стабильностью.

Слабую связь в молекулах ПАВ вводят в виде группировки, соединяющей полярную головку и гидрофобный радикал.

При первичном разложении молекул сразу исчезает их поверхностная активность. Затем различными путями, зависящими от типа продукта первичного разложения, происходит процесс биоразложения. Предельное разложение ПАВ определяется количеством углекислого газа, выделившегося в течение 4 недель в реакторе под действием специфических микроорганизмов.

Предельное разложение ПАВ с лабильными связями выше, чем у ПАВ, не содержащих такие связи.



Лекция 11: Новые поверхностно-активные вещества

Во вторых, **необходимо устранять трудности, связанные с пенообразованием или нежелательным образованием устойчивых эмульсий при использовании композиций ПАВ.** Разрыв лабильной связи ПАВ приводит к образованию одного растворимого в воде продукта и второго – гидрофобного, не растворимого в воде. Очистку от обоих компонентов проводят пользуясь стандартными методиками.

В-третьих, перспективность использования ПАВ с ограниченной стабильностью заключается **в возможности придания продуктам разложения новых полезных свойств.** Например, ПАВ, входящее в состав композиций для личной гигиены, распадается с образованием продукта, полезного для ухода за кожей. Такие ПАВ иногда называют «функциональными» ПАВ.

В-четвертых, ПАВ, распадающиеся на вещества, не обладающие поверхностной активностью, представляют интерес, например, в биомедицине в качестве носителей для контролируемой доставки лекарственных веществ.

Лабильные ПАВ содержат в молекулах легко гидролизующиеся связи.

Химический гидролиз катализируется кислотами или щелочами.

В окружающей природе гидролиз лабильной связи происходит под действием ферментов, выступающих катализаторами гидролиза.

Лабильные ПАВ, гидролизующиеся в кислой среде

Циклические ацетали

Лабильные ПАВ, производные циклических ацеталей — 1,3-диоксалана (пятичленный цикл) и 1,3-диоксана (шестичленный цикл), гидролизуются в кислой среде. Их синтезируют из длинноцепочечных альдегидов при взаимодействии с диолами или полиолами. Взаимодействие альдегидных групп с vicинальными гидроксигруппами приводит к образованию диоксолана, а взаимодействие с 1,3-диолами — к образованию диоксана.

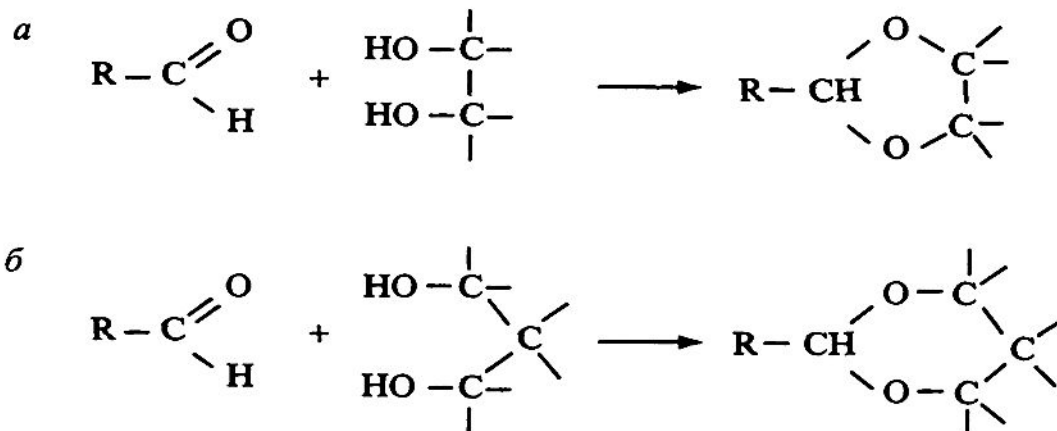


Рис. 8. Получение (а) 1,3-диоксолановых и (б) 1,3-диоксановых ПАВ из длинноцепочечных альдегидов и 1,2- и 1,3-диолов соответственно.

Ациклические ацетали

Алкилглюкозидные ПАВ гидролизуются в кислых средах с образованием глюкозы и длинноцепочечного спирта. Они абсолютно устойчивы в щелочных средах даже при очень высоких значениях pH. Особенности расщепления таких ПАВ наряду с относительно простым синтезом делают их весьма привлекательными в составе чистящих композиций.

Расщепляющиеся ПАВ на основе полиэтиленоксида были синтезированы по реакции защищенных полиэтиленгликолей (ПЭГ) с длинноцепочечным альдегидом.

В процессе кислотного гидролиза такие соединения распадаются на исходные вещества — алкилальдегид и защищенный ПЭГ.

Кетали

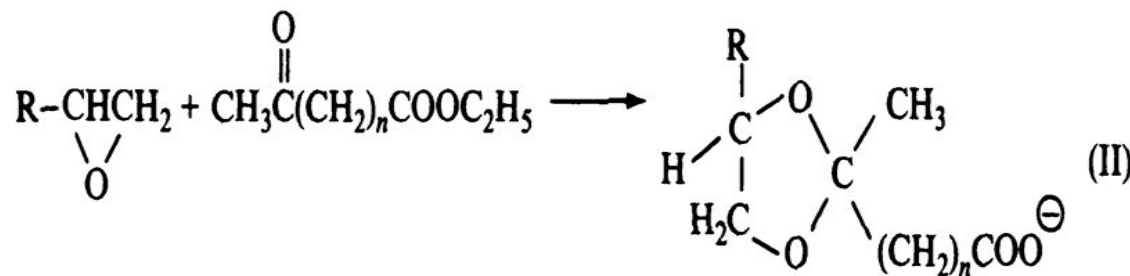
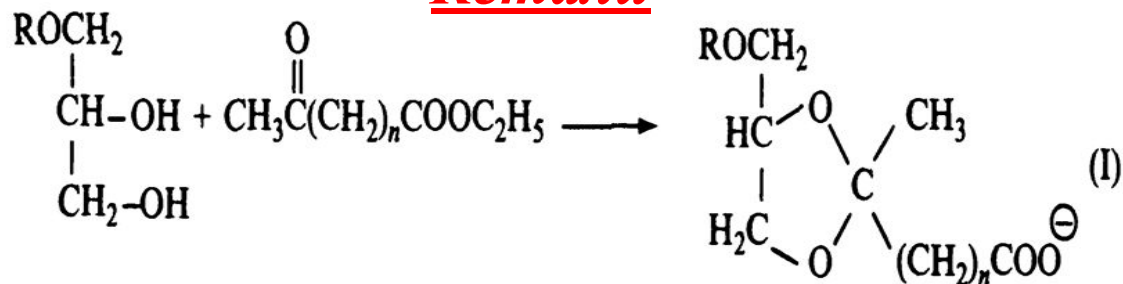


Рис. 10. Получение анионного 1,3-диоксоланового ПАВ из этиловых эфиров кетокислот.

Неустойчивость соединений к гидролизу зависит от структуры ПАВ.

Скорость гидролиза увеличивается с уменьшением длины гидрофобной части ПАВ при постоянстве полярной группы.

Это объясняется уменьшением гидрофобного экранирования ацетальной связи от ионов гидроксония.

Скорость гидролиза ацеталированного ПАВ не зависит:

- от природы полярных групп при постоянстве гидрофобной части;**
- от структуры (линейной или разветвленной) гидрофобной части.**

Скорость гидролиза свободных молекул ПАВ всегда выше, чем молекул, включенных в мицеллы.

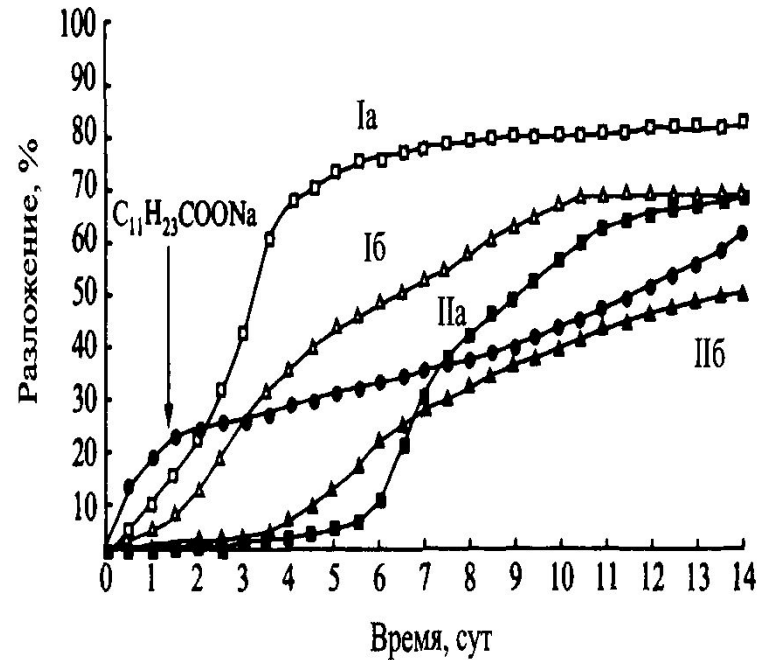


Рис. 11.1. Зависимость степени биоразложения четырех кетальных ПАВ и взятого для сравнения додеканоата натрия от времени. I и II — соединения, представленные на рис. 11.1; а — $R=C_{12}H_{25}$, $n=2$; б — $R=C_{16}H_{33}$, $n=2$.



Физико-Химические СВОЙСТВА АЦЕТАЛИРОВАННЫХ ПАВ

Ацеталированные ПАВ по физико-химическим свойствам очень близки к обычным ПАВ.

Однако значения ККМ ацетальсодержащих ПАВ всегда немного ниже, чем ККМ соответствующих обычных ПАВ.

Их эффективность, выраженная концентрацией, необходимой для снижения поверхностного натяжения на 20 мН/м, оказалась выше. Это безусловно указывает на то, что ацетальные связи между гидрофобным радикалом и полярной группой дают определенный вклад в гидрофобность молекул ПАВ, повышая их поверхностную и адсорбционную активность на границе раствор-воздух, а также усиливают склонность к мицеллообразованию.

Ортоэфиры

Ортоэфиры относятся к новому классу недавно полученных поверхностно-активных веществ. Ортоэфирные ПАВ получают переэтерификацией низкомолекулярного ортоэфира, например при взаимодействии триэтилортоформиата с жирным спиртом и полиэтиленгликолем (ПЭГ). Структуры молекул типичных ортоэфирных ПАВ и способы их получения приведены на рис.12.

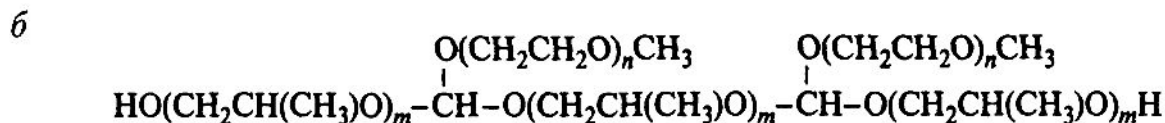
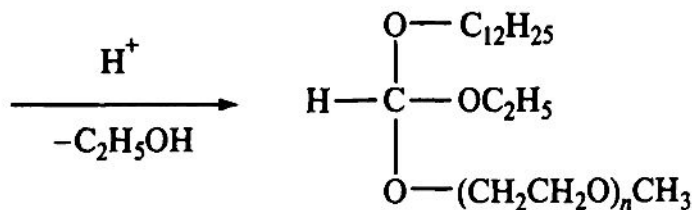
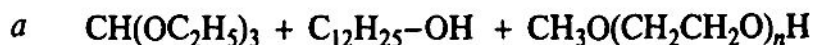


Рис. 12. Синтез и структура ортоэфирных ПАВ (а) и ортоэфирных блок-сополимеров (б).

ЛАБИЛЬНЫЕ ПАВ, ГИДРОЛИЗУЮЩИЕСЯ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Нормальные сложные эфиры четвертичных аммониевых солей

Название сложные эфиры четвертичных аммониевых солей (ЧАС) относится к соединениям общей формулы $R_4N^+X^-$, в которых длинноцепочечные радикалы R присоединены к заряженной группе через сложноэфирную связь. Под нормальными эфирами ЧАС подразумеваются ПАВ, молекулы которых состоят из сложных эфиров одной или более жирной кислоты и кватернизированного аминоспирта.

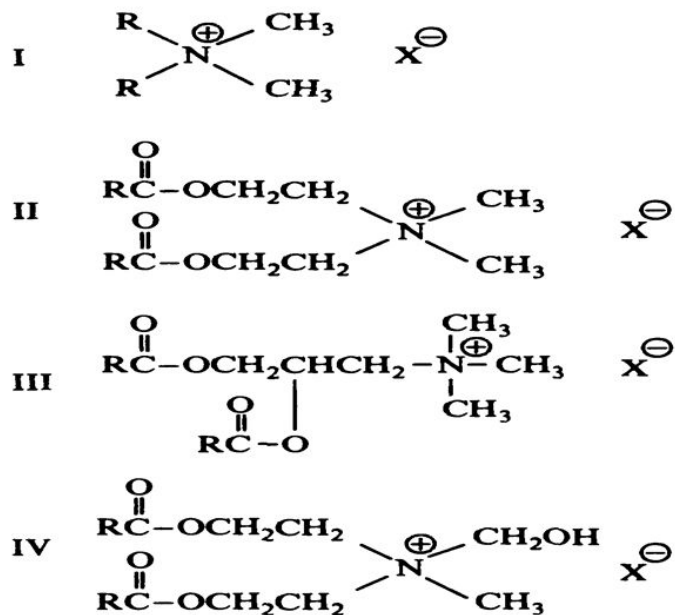


Рис. 13. Структуры обычного четвертичного аммониевого ПАВ (I) и трех сложных эфиров ЧАС (II-IV); R — длинная алкильная цепь, X — Cl , Br или CH_3SO_4

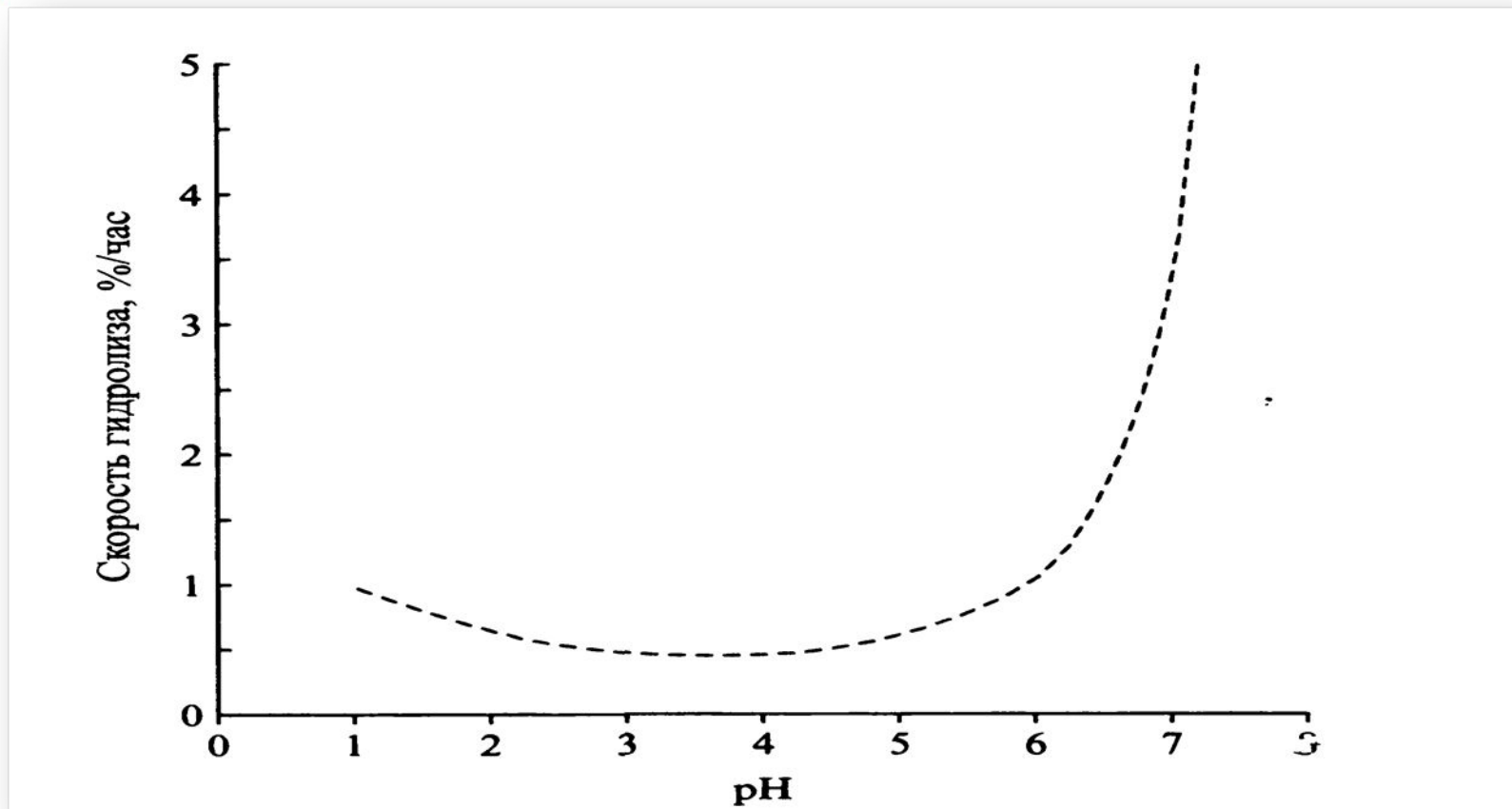


Рис. 14. Влияние pH на гидролитическую стабильность дицетилового сложного эфира хлорида бис(2-гидроксиэтил)аммония при 25 °С.

Лабильные ПАВ, гидролизующиеся в щелочной среде

Эфиры бетаина

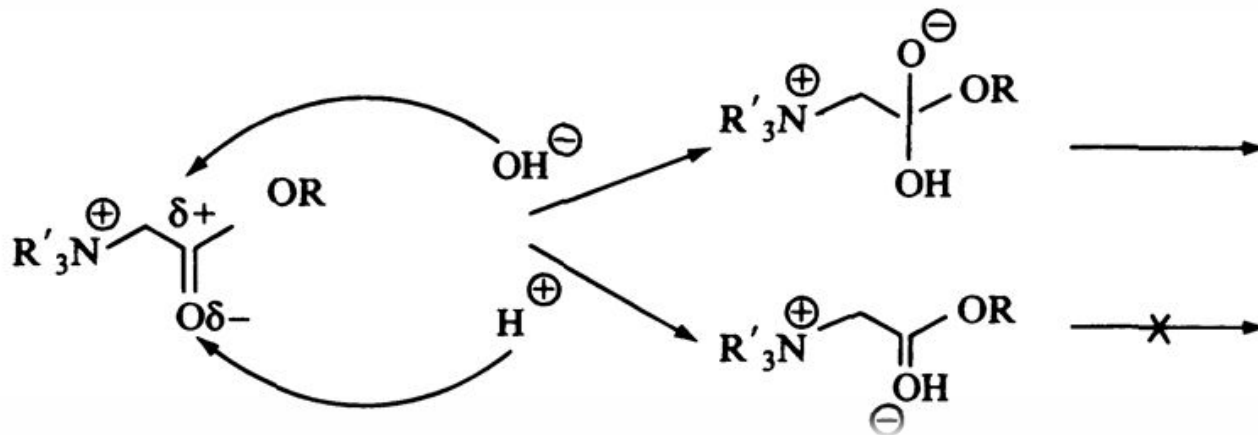
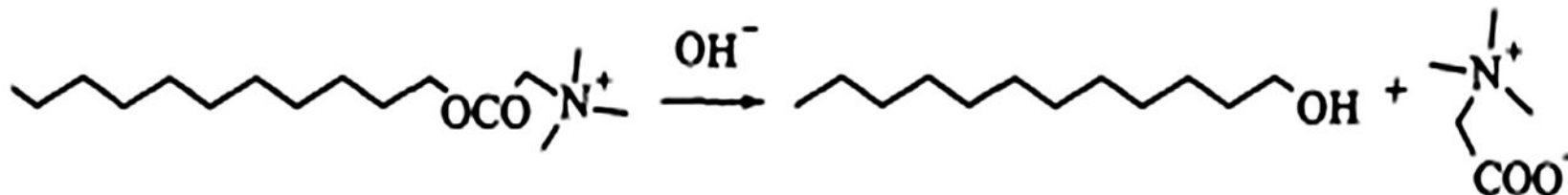


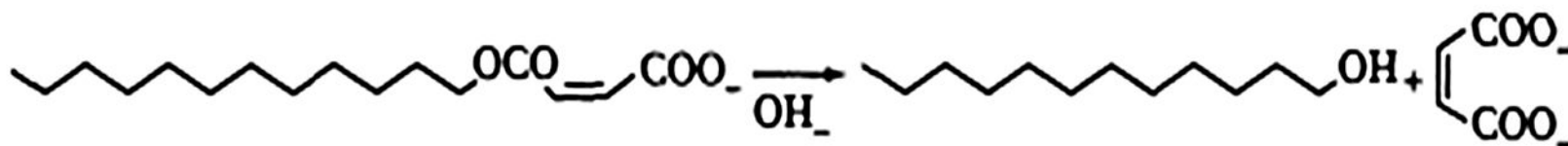
Рис. 15. Механизм кислотного и щелочного гидролиза эфиров бетаина

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее часто используемый путь получения разрушающихся ПАВ заключается в ведении в молекулы связей, лабильных в кислых и щелочных средах.



Щелочной гидролиз катионного ПАВ, обладающего бактерицидным действием, с образованием алифатического спирта и бетаина.



Щелочной гидролиз анионного ПАВ (соль полуэфира малеиновой кислоты) с образованием гидрофобного алифатического спирта и водорастворимого малеата.



Другие подходы к синтезу биоразлагаемых ПАВ

Синтез ПАВ, разрушающихся при облучении ультрафиолетом.

В результате фотохимического разрушения образуются соединения, не обладающие поверхностной активностью. При этом достигается максимально быстрое разрушение ПАВ. Использование фотолабильных ПАВ перспективно при использовании ПАВ в качестве эмульгаторов в процессах эмульсионной полимеризации и при создании различных покрытий.

Синтез озон – лабильные соединения.

Такие ПАВ, содержащие ненасыщенные связи, легко разрушаются при озонировании воды, которое становится важнейшим способом ее очистки.



ПОЛИМЕРИЗУЮЩИЕСЯ ПАВ

Полимеризующиеся ПАВ иногда называют «функциональными», поскольку наряду с высокой поверхностной активностью эти вещества обладают определенными специфическими свойствами. Интерес к таким ПАВ вызван тем, что часто поверхностная активность ПАВ необходима только на определенной стадии технологического процесса, но это свойство оказывается бесполезным или даже нежелательным на следующих стадиях.

Производство красок — хороший пример, когда ПАВ нужны на первой стадии, но нежелательны на последующих.

ПАВ используются в производстве красителей в качестве эмульгаторов для связующих веществ, как диспергаторы для пигментов и для регулирования смачивания подложки. Присутствие ПАВ в сухой пленке краски часто приводит к проблемам, поскольку ПАВ действует как введенный пластификатор, приводя к размягчению и увеличению гибкости пленки. Пластифицирующее действие можно считать преимуществом системы, если бы пластификатор был распределен равномерно по всему покрытию. Но вследствие поверхностной активности ПАВ мигрирует из объема фазы и концентрируется на поверхностях раздела фаз. Было установлено, что молекулы ПАВ преимущественно накапливаются на границе раздела пленка-воздух, где они ориентируются гидрофобными «хвостами» к воздуху (рис.18).

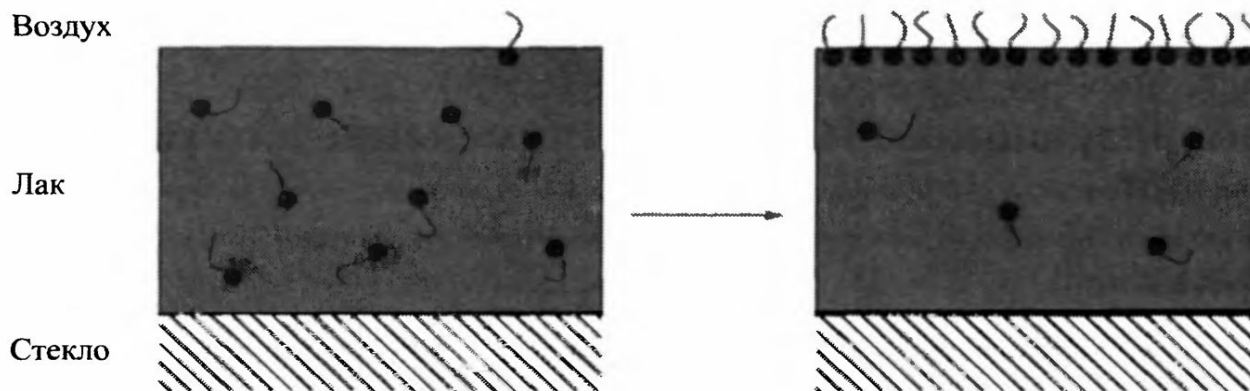


Рис. 18. Миграция ПАВ внутри пленки лака приводит к обогащению поверхности поверхностно-активным веществом

Способы преодоления проблем, связанных с присутствием ПАВ в конечных продуктах:

Использование ПАВ, химически закрепляемых на частицах латекса. Полимеризация ПАВ на стадиях затвердения и сушки. При этом ПАВ может образовывать гомополимер или сополимер с каким-либо компонентом смеси.

Использование ПАВ с лабильными связями, спонтанно разрушающимися на определенной стадии.



Способы полимеризации ПАВ

Гомополимеризация или сополимеризация

В композициях, содержащих реакционноспособные ПАВ, гомополимеризация дифильного компонента происходит при достаточно высоких концентрациях.

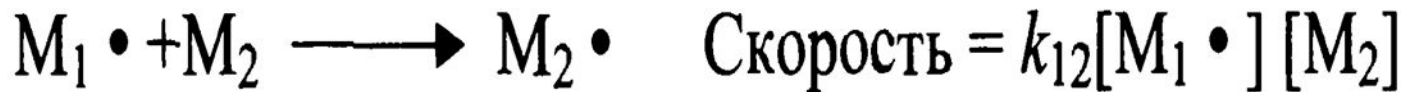
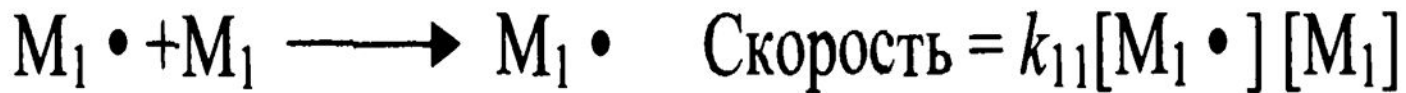
В технических композициях концентрация ПАВ слишком мала для гомополимеризации в объеме всей фазы.

Однако гомополимеризация молекул ПАВ может происходить в плотных адсорбционных слоях, которые образуются либо при адсорбции из водного раствора, либо в результате миграции через пленку.



Лекция 11: Новые поверхностно-активные вещества

Сополимеризация может происходить в объеме фазы. Для сополимеризации мономера M_1 и поверхностно-активного вещества M_2 соотношение реакционных способностей должно быть r_1 и r_2 , где r_1 и r_2 определяются как $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21} * k_{nm}$ — константы скорости четырех возможных путей олимеризующиеся присоединения мономера:



АВТООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ИЛИ НЕАВТООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ.

Автоокисление, т. е. индуцированное кислородом отверждение, может происходить в процессе сополимеризации в объемной фазе и в процессе гомополимеризации монослоя на поверхности.

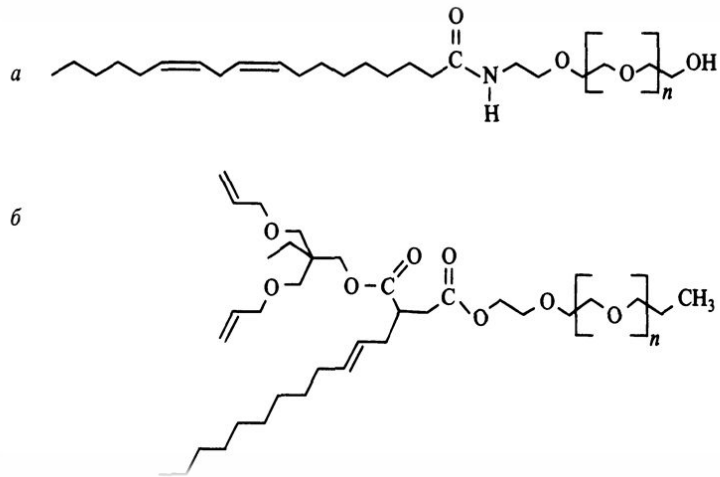


Рис. 19. Два неионных ПАВ, способных к автоокислению: *a* — этоксилированный моноэтанол-амид линолевой кислоты; *б* — этоксилированный сложный моноэфир додецилсукциновой кислоты и простого эфира триметилпропандиаллила

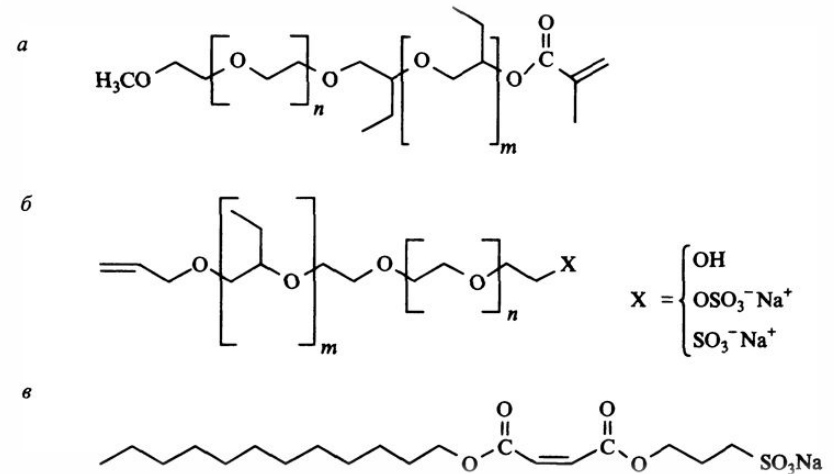


Рис. 20. Примеры полимеризующихся ПАВ: *a* — метакрилат блок-сополимера этиленоксида и бутиленоксида с концевой метильной группой; *б* — блок-сополимер бутиленоксида и этиленоксида с аллильной концевой группой и с различными группами на другом конце; *в* — монододецилмоно-сульфопропилмалеат

Неавтоокислительная полимеризация происходит в процессе отверждения под действием ультрафиолетового облучения или теплового воздействия с использованием свободнорадикальных инициаторов, например бензоилпероксида или персульфата калия. Подобно автоокислению, здесь также может происходить отверждение в объеме и в поверхностном слое.

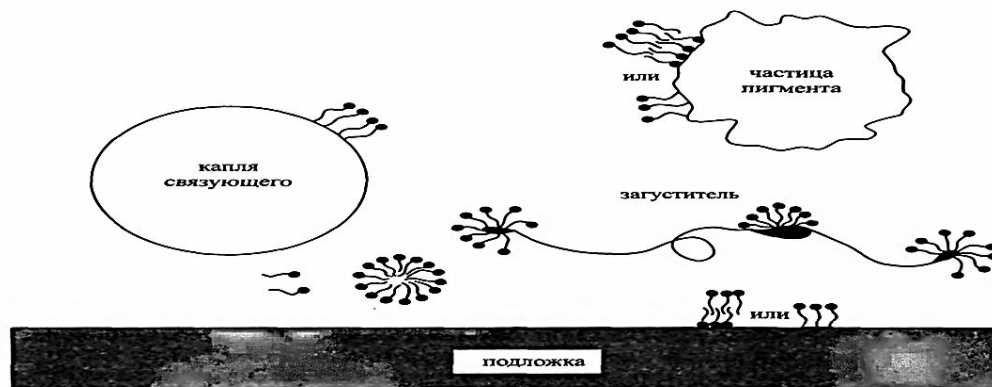
Поверхностно-активные вещества в этом случае, как правило, содержат активированные винильные группы, к ним относятся, например, эфиры акриловой или метакриловой кислот. Некоторые примеры поверхностно-активных веществ, способных быстро затвердевать под действием ультрафиолетового излучения, приведены на рис. 20.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ ПАВ

Эмульсионная полимеризация.

Полимеризующиеся ПАВ применяются в процессах эмульсионной полимеризации, например при превращении винилхлорида в поливинилхлорид (ПВХ), а также акрилатов и винилацетата в латексы для покрытий. Использование реакционноспособных ПАВ при полимеризации винилхлорида приводит к образованию ПВХ с повышенной сопротивляемостью сдвиговым нагрузкам. При получении латексов полимеризующиеся ПАВ обеспечивают ряд ценных свойств продукту. Латексы в этом случае обнаруживают повышенную устойчивость к сдвигу, замораживанию и разбавлению, а также пониженное пенообразование. В целом пленочные покрытия таких латексов характеризуются лучшей адгезией и устойчивостью к воде и химическим реагентам.

Рис. 21. Композиции ПАВ включают различные межфазные поверхности.



Применение полимеризующихся ПАВ

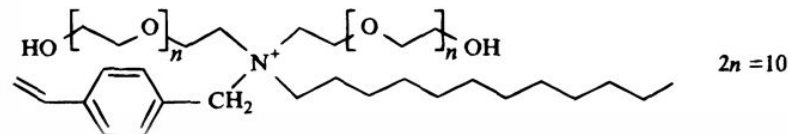
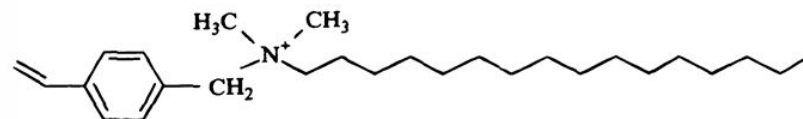
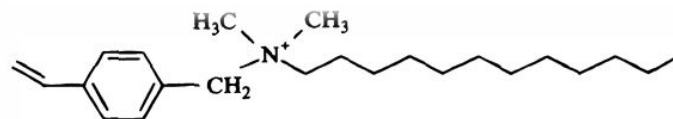
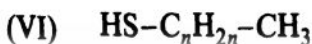
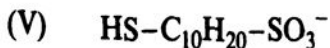
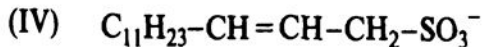
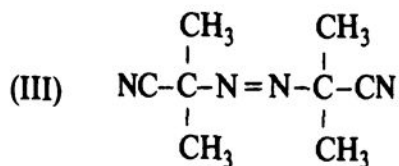
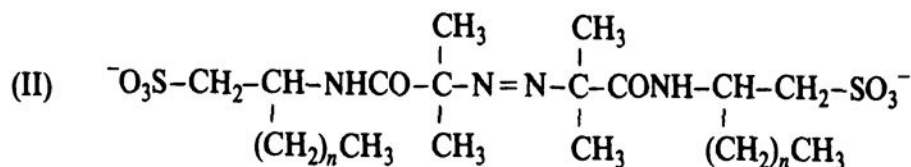
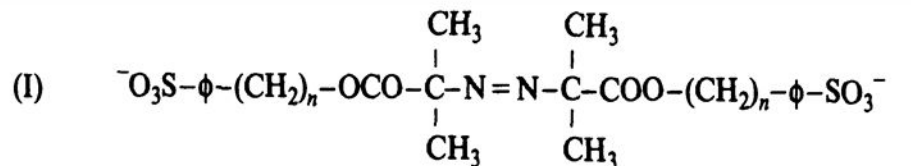


Рис. 23. Реакционноспособные катионные ПАВ

Рис. 22. Структуры различных полимеризующихся ПАВ: I, II — ПАВ, которые выполняют роль инициаторов полимеризации; IV, V — ПАВ, которые способны осуществлять функцию передачи цепи. Для сравнения приведены также структуры обычного инициатора полимеризации (соединение III) и вещества, обладающего функцией переноса цепи (соединение VI)

Применение полимеризующихся ПАВ

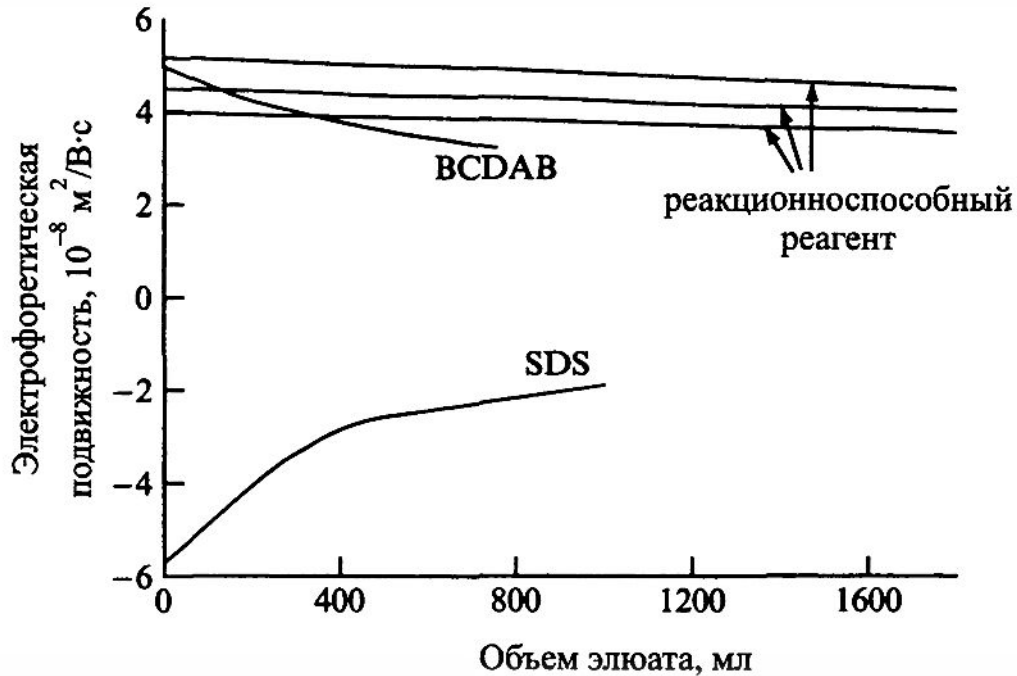


Рис. 11.24. Зависимость электрофоретической подвижности полистирольных латексов от разбавления. Латексы получены с использованием полимеризующихся катионных ПАВ, показанных на рис. 11.23. Для сравнения приведены те же зависимости для латексов, полученных с использованием не способных к полимеризации ПАВ: бромид бензилцетилдиметиламмония (BCDAB), а также додецилсульфата натрия (SDS).

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ ПАВ

Алкидные эмульсии.

Требования защиты окружающей среды вызвали интерес к алкидным эмульсиям. Применение эмульгаторов, способных участвовать в процессах автоокислительного отверждения связующего, приводит к значительному улучшению качества пленки.

Этоксилаты моноэтаноламидов жирных кислот с большим содержанием фракций с ненасыщенными жирнокислотными остатками применяют для получения алкидных эмульсий, стабильных в течение определенного срока хранения. Пленки из алкидных лаков, содержащих ПАВ этого типа, быстрее сохнут и становятся прочнее, чем пленки, содержащие то же количество не способных к полимеризации неионных ПАВ с такими же числами ГЛБ.

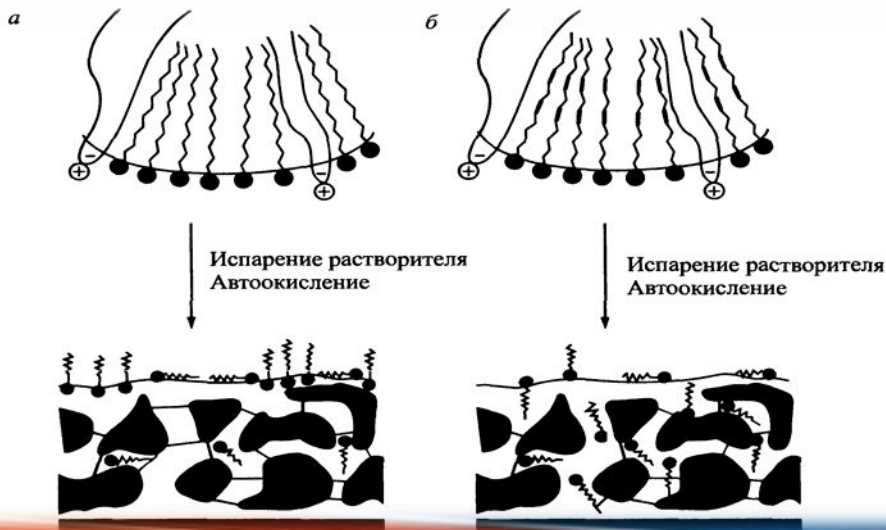


Рис. 25. Отверждение алкидных эмульсий, полученных с использованием обычного ПАВ (а) и с использованием способного к полимеризации ПАВ, содержащего сопряженные двойные связи в гидрофобной части молекулы (б). В последнем случае большая часть ПАВ химически связывается с сеткой смолы.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ

Модифицирование поверхностей твердых тел достигается при адсорбции на поверхности реакционноспособных ПАВ.

При условии поперечного сшивания молекул ПАВ по всему адсорбционному слою образуется тонкая пленка, необратимо закрепленная на поверхности. Таким образом можно гидрофобную поверхность сделать гидрофильной или привить к поверхности любые функциональные группы

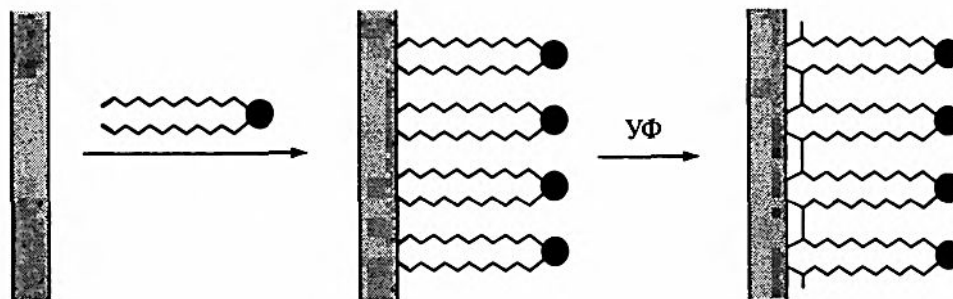


Рис. 26. Модифицирование поверхности твердого тела с использованием ПАВ, полимеризующихся при облучении ультрафиолетом.

Поверхностный слой красок и лаков также можно модифицировать за счет миграции растворенных ПАВ к поверхности пленка – воздух в процессах сушки и отверждения.

Поверхностный слой фторуглерода можно получить при растворении в лаках небольшого количества (менее 1%) способного к полимеризации фторированного ПАВ и образовании поперечно-сшитого монослоя ПАВ на поверхности пленки. На рис. показаны два фторированных ПАВ, которые были использованы в экспериментах: ПАВ(1) способно к полимеризации, а ПАВ (2) – нет.

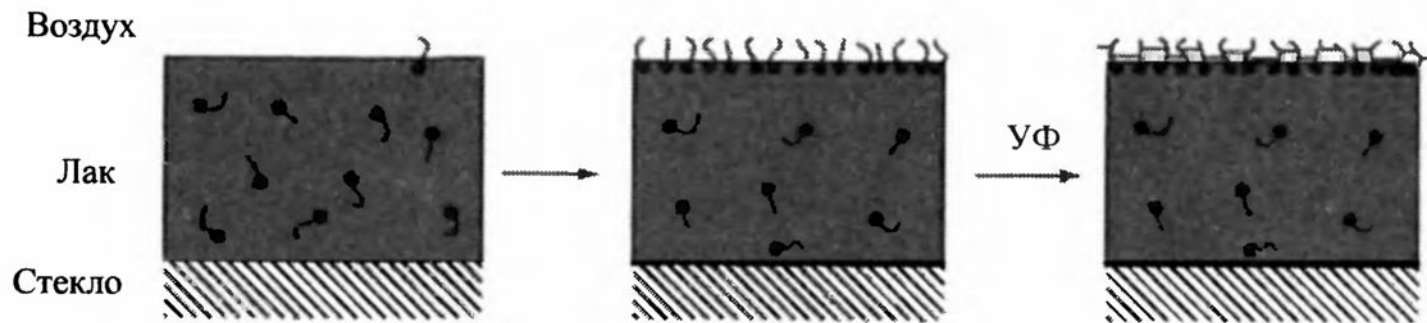


Рис. 27. Модифицирование поверхности пленки лака путем миграции ПАВ к поверхности пленка–воздух, инициируемой ультрафиолетовым облучением

Модифицирование поверхности.

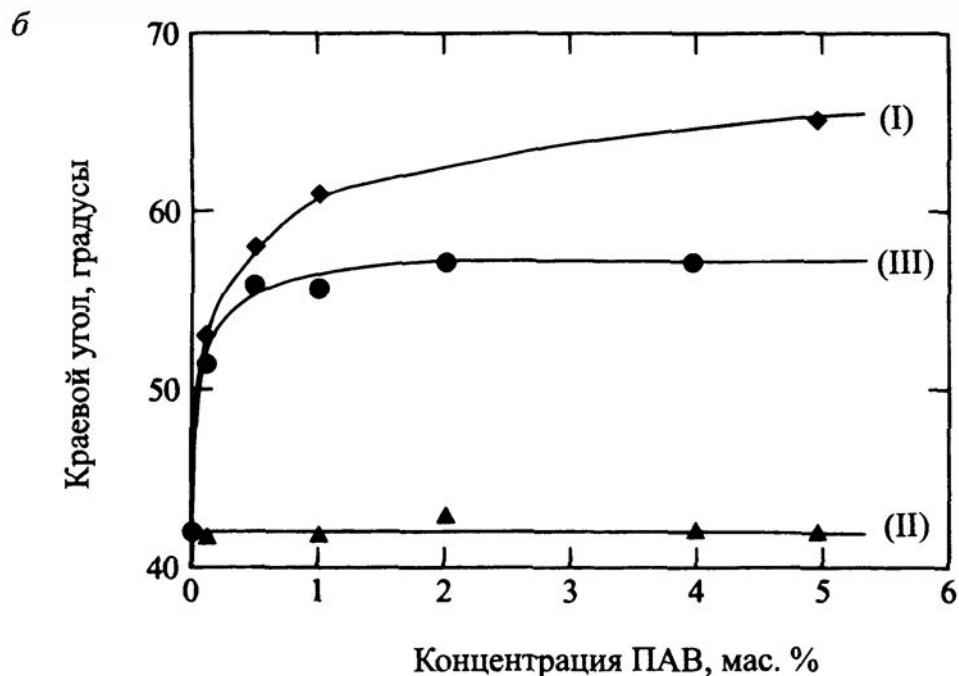
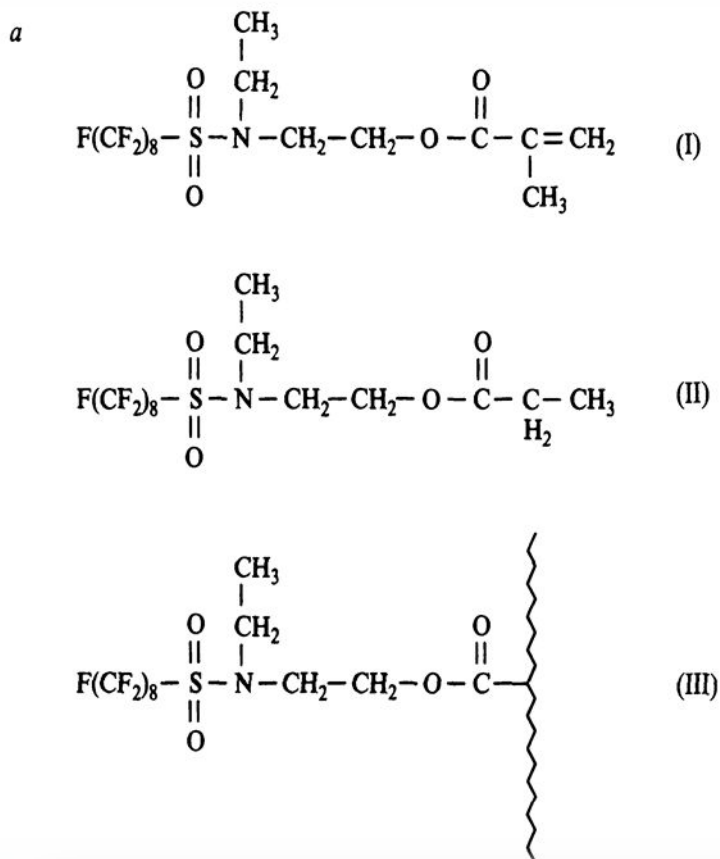


Рис. 11.28. Модифицирование пленки метилметакрилатного лака с помощью фторированных ПАВ с близкими структурами: *a* — использованы: реакционноспособное ПАВ, содержащее метакрилатные группы (I); неполимеризующееся ПАВ (II); поверхностно-активный полимер (III). *б* — Результаты измерения краевых углов для всех трех систем.



**СПАСИБО
ЗА
ВНИМАНИЕ**