

Поверхностно-активные вещества в моющих средствах на водной основе



ДжоAnn Китмейер

Director, Research&Development, Kyzen Corp., Nashville, Tenn.

Поверхностно-активные вещества отличаются высокой смачивающей способностью, оказывают сильное диспергирующее действие и повышают моющую способность очищающих средств.

часть 1

Под поверхностно-активным веществом понимается вещество, линейные молекулы которых имеют в своем строении как гидрофильный, так и гидрофобный компоненты. Молекулы в растворе притягиваются друг к другу, образуя поверхностный слой. При этом головная часть молекул располагается в растворе, а «хвостовая» - в воздухе. Воздушные пузыри в растворе также притягивают молекулы за хвостовую часть, оставляя головную в растворе.

СВОЙСТВА ВОДЫ

Молекулы воды распадаются на Н и ОН, позволяя положительно заряженным ионам балансировать между протонных групп и создавая таким образом возможность для создания разницы электрических потенциалов. Поскольку водородные связи отличаются высокой прочностью, в воздушно-водной среде молекулы приобретают более высокий потенциал сцепления в центре, и менее высокий - по краям. Чтобы увеличить энтропию системы, вода сокращает свою площадь поверхности, что приводит к возрастанию поверхностного натяжения.

Неполярные молекулы не обладают водородными связями, потенциал сцепления близлежащих молекул незначителен. Они не притягиваются, а, скорее, подталкиваются друг к другу, а затем отталкиваются под воздействием воды. Это и называется эффектом гидрофобности.

АМФИФИЛЫ, МИЦЕЛЛЫ

Амфифилы, иначе именуемые поверхностно-активными веществами или "мыльными молекулами" имеют полярную и неполярную части.



Рис.1 Амфифильная («мыльная») молекула

Структура большинства амфифильных веществ схожа со структурой молекул воды и неполярных соединений. Как только амфифил перестает действовать в качестве мономера, он начинает выполнять функции мицеллы.

Этот момент называется критическим уровнем концентрации мицеллы. Под действием определенных факторов амфифилы могут образовывать мицеллы. Среднее количество амфифильных молекул в одной мицелле называется суммарным количеством (М). Критический уровень концентрации мицеллы и суммарное количество амфифильных молекул - важнейшие характеристики мицеллы. Каждый вид мицелл образуется под действием определенных условий.

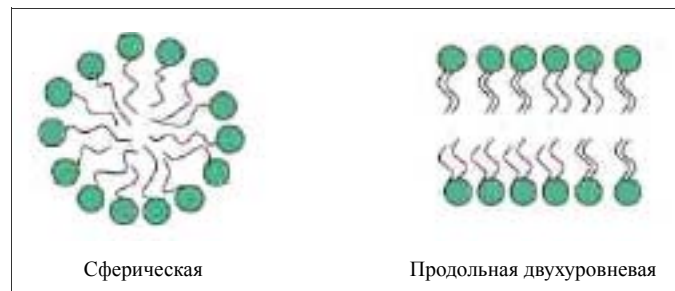


Рис.2 Сферическая и продольная структуры мицеллы

Ниже представлены общие свойства мицелл:

- Растворимость в воде и критический уровень концентрации изменяются обратно пропорционально длине цепочки;
- Амфифилам одинарной цепочки мицеллы свойственен более высокий уровень концентрации, чем цепочке из двух макромолекул;
- Ионные растворы характеризуются большей водорастворимостью и более высоким уровнем концентрации, чем неионные растворы;
- Для ионных составов характерна большая сила отталкивания между полярными группами, чем для неионных составов.

Неионные растворы образуют мицеллы с большим количеством амфифильных молекул. Увеличение ионной силы раствора снижает силу отталкивания полярных групп ионных растворов, повышая суммарное количество амфифильных молекул.

Помимо влияния на поверхностное натяжение, амфифилы обладают рядом других свойств. Они могут выступать в качестве антистатиков, антивспенивателей, антимикробных добавок, ингибиторов коррозии, диспергаторов, эмульгаторов, вспенивающих или омыляющих средств.

Таблица 1. Общие свойства мицелл

Неионные	Ионные	Длина цепочки	Критический уровень концентрации	Суммарное количество молекул	Сила отторжения	Водорастворимость
↑	-	-	↓	-	-	↓
-	↑	-	↑	↑	↓	↑
-	-	1	↑	-	-	-
-	-	2	↓	-	-	-
-	-	↑	↓	-	-	↓

РАСТВОРЫ И ЭМУЛЬСИИ

Физически или механически отделимая часть раствора или состава называется фазой. Граница между двумя или более раздельными фазами называется поверхностью раздела. Поверхность раздела может быть иначе представлена как четкая линия раздела толщиной в одну-две молекулы. Физические свойства и свободная энергия поверхности раздела отличаются от физических свойств и энергии основного материала.

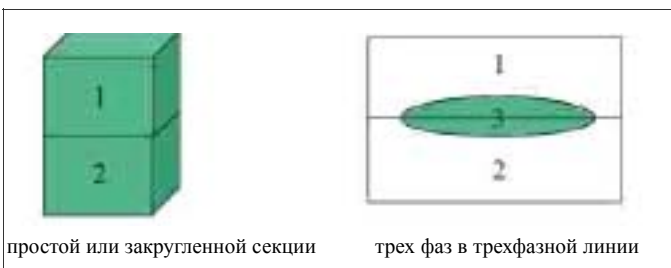


Рис.3 Изображение границы между двумя фазами

Материал раздела может также обладать электрическим напряжением, что сказывается на стабильности раствора. Состав фазы, температура и напряжение формируют электрические свойства раствора. Кроме того, на электрические свойства, или энергию поверхности раздела, измеряемую, как и поверхностное напряжение, в динах на сантиметр, влияют ионные материалы и изменения уровня pH. Добавление в раствор новых компонентов может увеличить или уменьшить поверхностное напряжение (Таблица 2).

Таблица 2 Влияние компонентов раствора на поверхностное напряжение

Компонент	Поверхностное напряжение
Вода	72,3
1% NaOH	73,0
10% NaOH	78,0
4% H2SO4	72,0
5% уксус	60,0
10% сахароза	73,0
10% метанол	59,0
5% ацетон	58,0

Композиция из двух или более несмешиваемых жидкостей, удерживаемых во взвешенном состоянии небольшим количеством материала, называемого эмульгатором, называется **эмульсией** (рис.4).

Гидрофобные материалы являются агностиками по отношению к воде, они не способны растворяться в водных составах. С другой стороны, гидрофильные материалы склонны впитывать и поглощать воду, что ведет к набуханию и образованию обратимых гелей

Эти свойства характерны для углеводов, растительных смол, пектинов, крахмалов и сложных протеинов, таких, как желатин и коллаген. Соотношение между гидрофильностью полярных частиц и липофильностью углеводородных частиц называется **HLB**.

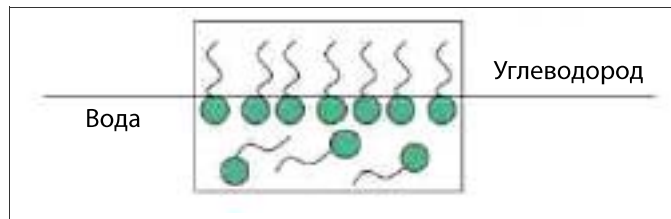


Рис.4 Структура эмульгатора

На значение HLB влияют такие факторы, как коэффициент распределения масла в воде, растворимость и сила водородной связи между водой и другими компонентами (от 0 до 20 по условной шкале, где нерастворимые (липофильные) материалы находятся на уровне отметки 0, а растворимые в воде - на уровне 20).

Разработчики высчитывают HLB любого материала, используя общепринятую формулу:

HLB = моль % гидрофильной группы/5 или HLB = (E+P)/5, где HLB = (% оксиэтилена + % спирта)/5 (сложных эфиров жирных кислот).

Показатель HLB может быть линейным и нелинейным. На него часто ссылаются при работе с неионными веществами. Он также часто применяется исследователями и разработчиками при подборе составляющих различных растворов и композиций.

Чем ниже значение HLB, тем выше его тяготение к маслу. С ростом этого показателя возрастает и водоустойчивость раствора. В (таблице 3) приведена зависимость функциональности и назначения растворов от значения HLB. HLB обычной эмульсии составляет от 2 до 7, а растворов типа «масло в воде» варьируется в промежутке между 7 и 18.

РЫНОК ПАВ

Массовое производство ПАВ началось в начале 20-го века. Существует огромное количество различных ПАВ, в 2001 году общий объем производства данных веществ составил 20 миллионов тонн, без учета полимерных ПАВ. Что касается марок предлагаемых на рынке ПАВ, только в США их насчитывается более 2000.

Таблица 3 Значение HLB и применение раствора

HLB	Тип раствора
4-6	эмульсия вода-масло
7-9	смачивающее средство
8-18	эмульсия масло-вода
13-15	моющее средство
10-18	растворитель

Однако, следует отметить, что зачастую абсолютно идентичные составы продаются под разными наименования, поэтому реальное количество видов ПАВ несколько меньше. По различным источникам, среди которых патентные комиссии и Государственное бюро стандартизации, это число варьируется от 700 до 6000.

По прогнозам специалистов, объем производства ПАВ будет ежегодно увеличиваться на 6,1 %.

Среди основных производителей ПАВов следует отметить такие компании, как «Dow», «Degussa», «Cognis», «Clariant», «Huntsman», «Akzo Nobel», «Stepan», «BASF», «Rhodia» и «Uniqeme».

КЛАССИФИКАЦИЯ ПАВ

Традиционно все ПАВ делятся на 4 группы:

Анионные поверхностно-активные вещества: Группа материалов, активная часть молекулы которых несет отрицательный заряд.

Катионные поверхностно-активные вещества: Группа материалов, активная часть молекулы которых несет положительный заряд.

Неионные поверхностно-активные вещества: Материалы, не имеющие электрического заряда, их водорастворимость зависит от наличия полярных функциональных групп, способных создавать водородные связи с водой.

Амфотерные поверхностно-активные вещества: Группа веществ, которые могут быть как катионными, так и анионными, в зависимости от pH раствора. В эту группу также входят цвиттер-ионные вещества, несущие и положительный, и отрицательный заряд.

Кислоты жирного ряда представляют собой кислоты растительного или животного происхождения, в структуру которых входит различное количество атомов углерода, составляющих одну прямую цепочку. Эти кислоты омыляются путем нейтрализации с использованием органических и неорганических щелочей, также именуемой сапонификацией. В некоторых случаях полученное мыло называют «синтетическим», поскольку за несколько лет процесс сапонификации значительно усложнился.

Анионные вещества составляют самую многочисленную группу ПАВ; на их долю приходится около 50% мирового производства поверхностно-активных веществ. К этой группе относят сульфатные эфиры, сульфаты жирных кислот, сульфатированные эфиры, сульфатированные жиры и масла, соли сульфоновых кислот, алифатические сульфонаты, алкилариловые сульфонаты, карбоксилаты, лигносульфанаты, фосфатные эфиры, продукты конденсации сульфотированных жирных кислот, алкилглицерилэфирные сульфонаты и различные сульфозфиры и амиды.

Обычно продукты этой группы включают алкилбензолсульфонаты (моющие средства), кислоты жирного ряда (мыло), диалкилсульфосукцинат (смачивающие вещества), лаурилсульфонаты (вспениватели) или лигносульфонаты (диспергирующие добавки). Как правило, вещества этой группы демонстрируют исключительные смачивающую и эмульгирующую способности. Кроме того, для них характерны сильные вспенивающие свойства.

К катионным ПАВ, несущим положительный электрический заряд, относятся производные имидазолина, бетаины, пиридины, морфолины и соединения четвертичного аммония. Все вышеперечисленные материалы имеют высокие антибактериальные и антикоррозионные качества и могут быть использованы в качестве деэмульгаторов.

Неионные поверхностно-активные вещества, вторая по величине группа, на долю которой приходится около 45% мирового производства, позволяют варьировать степень своей растворимости посредством изменения размеров гидрофильных групп.

Эта группа включает полиоксиэтиленовые материалы, глицериды, блоксополимеры, алифатические аминоспирты, аминоксиды, полиглицериды, полиглицерол и другие производные полиола, глюкозиды, сложные глицериновые эфиры, полигликолиды, эфиры сорбита, этоксилаты, амины жирного ряда, эфиры сахарозы и др. **Материалы на основе сахарозы получили особенно широкое использование в силу своей низкой токсичности.**

Амфотерные вещества содержат или могут образовывать как положительно, так и отрицательно заряженные функциональные группы. Сюда входят имидазолины, бетаины, амины, полученные конденсацией, сульфобетаины, соединения четвертичного аммония и фосфатиды. При низком уровне pH вышеперечисленные материалы действуют, как катионные вещества. При высоком pH, они идентичны анионным. В растворах большинство ПАВ выступают в качестве мономеров. На то, в какой фазе находится поверхностно-активное вещество влияют температура, pH раствора и компоненты, входящие в его состав.

Традиционно различают две фазы:

- термотропные жидкие кристаллы (основной фактор - температура),
- лиотропные жидкие кристаллы (взаимодействие ПАВа и растворителя).

К нелиотропным относится только мыла жирных кислот.



Рис.5 Три типа жидкокристаллических структур



Рис.6 Три вида смачивания

СМАЧИВАНИЕ

Адгезивное смачивание:

Твердое вещество переводится из контакта с парообразной фазой в контакт с жидкой.

Растекание:

Жидкость и твердое вещество уже находятся в контакте.

Иммерсионное смачивание:

Твердое вещество полностью погружается в жидкую фазу.