

Природные и синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются если не действующим началом (как, например, в моющих средствах и пенообразующих составах), то почти обязательным компонентом большинства современных технологических процессов и препаратов. Набор химических соединений, представляющих класс ПАВ, достаточно устоялся и мало подвержен изменениям за последние четверть века. Однако меняются предпочтения и сырьевая база ПАВ. Начало третьего тысячелетия проходит под знаком нескольких тенденций, каждая из которых сильно сказывается на структуре производства и потребления ПАВ. Так, концепция устойчивого развития, декларированная ООН около 10 лет тому назад, предполагает предпочтительное развитие тех технологий и продуктов, которые в основном используют воспроизводимые ресурсы и которые сокращают темпы потребления энергетических и сырьевых источников. Сейчас все ведущие производители химикатов, в том числе ПАВ, на практике демонстрируют приверженность этой концепции. Среди тенденций, влияющих на рынок ПАВ, можно выделить следующие:

- постепенный отказ производителей моющих средств от башенного метода распылительной сушки и других энергоемких процессов;
- широкое внедрение низкотемпературных технологий (например, холодного способа приготовления косметических кремов) и оборудования;
- все большее вовлечение в цикл потребления воспроизводимого природного сырья и побочных продуктов;
- больший акцент на экологичность, безопасность и дерматологическую мягкость (что важно, например, ввиду снижения расхода воды на бытовые нужды);
- переход к концентрированным, компактным товарным формам моющих и чистящих средств, требующим меньше упаковочных материалов;
- введение в практику новых узкоспециализированных препаратов и связанный с этим рост спроса на мягких полифункциональных ПАВ, а также композиции.

Общее мировое производство ПАВ приближается к 11 миллионам тонн, плюс примерно столько же производится мыла, причем около половины этого объема приходится на Западную Европу и Северную Америку. Наряду с мылом линейные алкилбензолсульфонаты (ЛАБС) остаются наи-более крупнотоннажным и сравнительно недорогим анионным ПАВ. И в обозримом будущем ЛАБС останутся «рабочей лошадкой» индустрии моющих и чистящих средств. Однако потребление ЛАБС постепенно снижается ввиду опережающего роста производства иных ПАВ: алкилсульфатов, алкилэтоксисульфатов, различных этоксилатов, а с недавних пор — алкилглюкозидов и алкилглюкоамидов. Два последних десятилетия в Западной и Центральной Европе, а также в Японии оксигетилированные алкилфенолы (ОЭАФ) вытеснились из большинства бытовых препаратов, ввиду неблагоприятного их воздействия на окружающую среду и законодательных ограничений. По-видимому, такая тенденция будет сохраняться и распространится на технические сферы применения ПАВ.

Впрочем, данная ситуация не характерна для России, из-за отсутствия какого-либо нормативного регулирования использования ОЭАФ и ввиду слабо выраженных мотиваций, типа «ответственной заботы» о среде обитания. Низкие цены и большое предложение ОЭАФ фактически подорвали рынок всех оксигетилированных и других отечественных ПАВ. Поэтому приводимые в справочнике данные об ассортименте ПАВ на постсоветском пространстве — особенно по украинскому предприятию «Барва» (Ивано-Франковск) и ОАО «Ивхимпром» (Иваново) — могут быть не вполне адекватны действительности: ряд производств законсервирован или находится в реконструкции, хотя ПАВ значатся в номенклатуре выпускаемой продукции.

Потребление мыла в основном остается неизменным с 1980 г. К настоящему времени доля мыла в структуре моющих средств упала с 63% (1960 г.) до 20%, но оно сохраняет свое значение в качестве моющего средства и эмульгатора. Некоторое снижение потребления мыла в мире как средства личной гигиены компенсируется ростом его использования в моющих и чистящих препаратах. Новый интерес к мылу как экономически выигрышному натуральному ПАВ привел к развитию всевозможных ПАВ-диспергаторов известкового мыла.

Синтетические ПАВ, производимые из ископаемых видов сырья, сейчас проигрывают ПАВ на базе олеохимикатов и отходов промышленности. Так, свиной и говяжий жир, шерстный воск и фитостерины являются побочными продуктами, соответственно, мясной промышленности, мытья шерсти-сырца и рафинации растительных масел.

Ряд современных ПАВ, таких, как фосфолипиды, глицериды, сложные эфиры углеводов, производные белковых гидролизатов и аминокислот, следует рассматривать как природные продукты, многие из которых находят применение в косметической и фармацевтической промышленности. Алкилглюкозиды и N-ацил-N-метилглюкоаминины, получаемые из натуральных жирных кислот и крахмальной патоки, являются замечательным примером ПАВ нового поколения с «зеленым» имиджем, отличными поверхностно-активными и дерматологическими характеристиками. Био-масса растений, используемая для их производства, является недорогим воспроизводимым сырьем. Вовлечение этих возобновляемых сырьевых ресурсов в производство поверхностно-активных химикатов представляет собой важную общемировую задачу.

Необходимость в новом справочном пособии по ПАВ назрела по ряду веских причин. Прежде всего, за последнее десятилетие ушедшего тысячелетия кардинально изменился российский рынок ПАВ. Остродефицитный и не отличавшийся богатством ассортимента в советское время, в конце 90-х г.г. он реорганизовался на совершенно новой основе: многие мелкие (но имевшие относительно широкий ассортимент) производители ПАВ потерпели крах, а угадавшие с конъюнктурой (как, например, ОАО «Кинеш» с ЛАБС) оказались в выигрыше и покидают монополию, которой, впрочем, наступает конец. Отрасли же, связанные с производством тонких химикатов, косметики и фармпрепаратов, и прежде не слишком ориентированные на отечественных производителей, полностью перешли на зарубежных ПАВ. Последнее обстоятельство стимулировало приход на российский рынок всех ведущих производителей ПАВ, особенно европейских, а также формирование дистрибьюторской сети и торговых представительств, сосредоточенных в основном в московском и Санкт-Петербургском регионах.

Растет спрос на ПАВ, особенно на мягкие и полифункциональные, со стороны производителей косметики, средств личной гигиены, бытовых моющих и чистящих средств. После кризиса 1998 г. российским производителям косметики удалось отвоевать у инофирм добрую половину парфю-мерно-косметического рынка. Но время простых рецептурных решений проходит. Продукты, не имеющие изюминки, своего лица, обречены на невнимание потребителя и низкий ценовой уровень. Многим хотелось бы, чтоб их средство для душа или макияжа было качественным, оригинальным и отвечало современным требованиям — одним словом, было конкурентоспособным. Это главный побудительный мотив — использовать полифункциональные ПАВ и полуфабрикаты-композиции, пусть даже из более высокой ценовой ниши. Предлагаемый производителями ассортимент в этой области огромен. За последние 10 лет опережающими темпами растет спрос на мягкие амфолиты, «криптоанионные» ПАВ, неионогенные эмульгаторы, солилизаторы и загустители, амфифильные полимерные диспергаторы, транспортные системы и модификаторы реологических свойств, катионные кондиционеры и биоциды. Растет спрос на кремнийорганические продукты (силиконы), которые все шире используются в «нежной» подростковой косметике, средствах личной гигиены, бытовых химикатах, биохимических, фармацевтических и прочих высокотехнологиях.

Поэтому среди главных целей данного справочника — помочь разработчику чего-то нового реализовать свои идеи, облегчить потребителю ПАВ проблему оптимального выбора, наконец, установить контакт с подходящим поставщиком. Авторы не несут ответственности за достоверность и полноту компиляций продуктов, а лишь обобщили предоставленные им каталоги, данные, выложенные на серверах компаний, а также новейшие справочные данные, главным образом из *Rohstofflexikon der Technischen Chemie und Spezialchemikalien, 2000* и *Chemische Spezialprodukte, STA Produkte, 2001 Jahrbuch für den Praktiker* под редакцией доктора Бернда Циолковски.

I. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА: ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА Растворимость какого-либо вещества в углеводородах, маслах, других несмешивающихся с водой жидкостях (или смачиваемость ими) свидетельствует о количественном обладании в его молекуле неполярных (например, метиленовых $-CH_2-$, метальных $-CH_3$, фенильных $-C_6H_4-$) углеводородных групп. Такое вещество называют *липофильным*, т. е. «любящим» масло, или *гидрофобным*. Примеры липофильных веществ: воск, стеариновая кислота, изопропилмиристал, о-килол, краситель «Судан IV». Полиэтилен — широко используемый в промышленности и быту пластик — также является липофильным материалом (если только его поверхность не подвергалась какой-либо специальной обработке): он смачивается углеводородами, но плохо смачивается водой. По-этому углеводородные композиции растворителей часто используют, скажем, для нанесения рисунка на полиэтиленовую тару и пакеты.

Другие вещества, включающие большое число полярных групп, хорошо взаимодействуют с водой и смачиваются ею. Это, например: глицерин, мочевины, аскорбиновая кислота, краситель метиле-новый синий, желатин, целлюлоза и т. п. Такого рода вещества называют *гидрофильными*. Среди функциональных групп, придающих веществу в той или иной мере сродство к воде, можно назвать: гидроксильную -ОН, тиоловую -SH, карбоксильную -COOH, сульфогруппу -SO₃H, амино-группу в свободной -NH₂ или солевой -NH₃C⁺ форме, простую эфирную -O-, сложноэфирную -COO- и амидную (пептидную) -CONH-. Для того, чтобы органическое вещество было *дифильным* или *амфифильным* (т. е. обнаруживало сродство и к неполярным, и к водным средам), необходимо, чтобы его углеводородная часть была, во-первых, достаточно большой, а во-вторых, «уравновешена» одной или несколькими полярными группами. Важнейшей особенностью веществ с амфифильной структурой молекул является их способность концентрироваться на границах раздела фаз и ограниченно растворяться в воде. Из простых веществ такое поведение характерно, например, для алифатических спиртов от C₄ и вы-ше, высших монокарбоновых кислот и алкаламинов. Между тем известно множество веществ, как полученных синтетическим путем, так и природных, которые, достигая предела растворимости, претерпевают не разделение фаз, а агрегируют в водных и неводных средах. Такая агрегация в во-де может носить ступенчатый, постепенный характер (как в случае, например, диазокрасителей, октаноата натрия или солей желчных кислот) либо кооперативный характер, когда по достижении определенной концентрации — *критической концентрации мицеллообразования* (ККМ) — в рас-творе образуются агрегаты коллоидных размеров — *мицеллы* или иные гидратированные надмо-лекулярные структуры (например, сферические везикулы). Такая кооперативная, не ступенчатая агрегация приводит к образованию частиц, включающих десятки, сотни, а иногда тысячи молекул. Обычно она характерна для амфифильных соединений, имеющих одну углеводородную цепь, к в виде молекулярной модели алкилсульфата натрия.

Поверхностно-активными веществами (ПАВ) называют амфифильные соединения, в структуре которых имеется лиофильная часть (или, как частный случай, гидрофильная часть) и лиофобная (гидрофобная) часть. Роль последней часто выполняет прямая или разветвленная углеводородная цепочка. В зависимости от природы гидрофильной, полярной группы все ПАВ делят на *не-ион(огенные)*, т. е. не диссоциирующие на ионы (НПАВ), и *ион(огенные)*, которые в воде распа-даются на ионы, как обычные электролиты. Ионогенные ПАВ, в свою очередь, подразделяют на *анион(активные)* (АПАВ), *катион(активные)* (КПАВ), *амфотерные* и *циктер-ионные*. Мыла жирных кислот и додецилсульфат (лаурилсульфат) натрия являют собой пример анионных ПАВ, так как в контакте с водой их углеводородные хвосты с «прикрепленными» химической связью

карбоксильной и сульфатной группами обретают при диссоциации отрицательный заряд. Напри-мер, для олеата натрия, типичного мыла, это выглядит так:



В случае неионогенных ПАВ гидрофильность обеспечивают не диссоциирующие на ионы поляр-ные группы атомов типа сахаров (в алкилглюкозидах), либо полимерные цепочки, часто полиэти-леноксида — (CH₂CH₂O)_m. За счет образования водородных связей с водным окружением (гидра-тации) и те и другие хорошо растворимы в воде.

В эту идеализированную картину не вполне вписываются многие современные полифункциональ-ные ПАВ, нередко имеющие и неионогенные, и диссоциирующие на ионы группы, а также все полимерные амфифилы, в которых гидрофобные фрагменты не обязательно представляют собой длинные алкилы: они могут быть короткими и рассредоточенными вдоль полимерной цепи, как у полипропиленгликоля, метилцеллюлозы или пептидов. Особняком среди ПАВ стоят амфифилы с кремнийорганическими и фторуглеродными цепями как гидрофобными фрагментами.

Многие природные соединения давно находят практическое применение как ПАВ. Таковыми, например, являются фосфолипиды (лецитины) растительного и животного происхождения, из-вестные пищевые эмульгаторы, одна из структур которых приведена на рис. 1б, это — дипальми-тоилфосфатидилхолин. Новым направлением в конструировании амфифильных молекул стало создание ПАВ-«близнецов», или джеммини-ПАВ, ПАВ-димеров (рис. 1д). Их молекулы сшиты мо-стиковой группой, называемой «спейсером», из двух обычных молекул. Место сшивки может находиться в середине алкильных цепей или в районе полярной группы. Этим достигается опреде-ленный выигрыш в экономичности и эффективности действия ПАВ [7].

ПАВ являются весьма важными компонентами во многих практически важных процессах, техно-логиях и рецептурах. Общий объем производства ПАВ в мире, включая мыло, достиг 20 млн. тонн [2, 3]. Практически ни одна сфера человеческой деятельности — будь то поддержание чистоты, производство тканей или разработка нефтегазового месторождения — не обходится без примене-ния ПАВ. И с постепенным ростом благосостояния в большинстве регионов мира будет наблю-даться повышение спроса на ПАВ и содержащие их композиции. О неослабевающем интересе к ним свидетельствуют хотя бы два следующих факта: 1) ежегодно ПАВ, их свойства и поведение в окружающей среде, новости рынка сырья и синтеза являются предметом обсуждения нескольких представительных международных научных форумов; 2) число книг в серии «Наука о ПАВ», издаваемой *Marcel Dekker* с середины 60-х г.г. (см. прилагаемую к справочнику библиографию), в 2001 году перевалило за сотню томов.

Вкратце стоит охарактеризовать каждый из названных видов ПАВ. Наиболее обширную по ассор-тименту группу составляют НПАВ.

1.1. НЕИОНОГЕННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

К неионогенным ПАВ относят соединения амфифильного строения, у которых часть молекулы, имеющая сродство к растворителю (гидрофильная часть — в случае водорастворимых веществ), не диссоциирует на ионы и, следовательно, не имеет заряда.

Впрочем, существуют неионогенные ПАВ, например, такие, как N-оксиды третичных аминов, ко-торые способны обретать заряд с изменением pH среды. Даже простые полиэфиры типа полиэти-леноксидов в кислой среде протонируются и частично переходят в катионную форму. Длинно-цепочечные карбоновые кислоты, неионогенные в нейтральной и кислой области, в щелочной об-ласти pH тоже ведут себя как анионные ПАВ. Поэтому существенным уточнением к вышеприве-денному определению будет: неионогенными являются ПАВ, которые не имеют заряда в *преиму-щественном* рабочем диапазоне pH. Большинство неионогенных ПАВ можно классифицировать как спирты, эфиры или полиэфиры, сложные эфиры, амиды или их сочетания.

На долю НПАВ приходится около 20% всего производства ПАВ, исключая мыло [3, 4], а общий объем их мирового производства достигает 2 млн. тонн в год. Это наиболее разнообразный вид ПАВ в отношении свойств, строения и фракционного состава.

1.1.1. Спирты и прочие гидроксилсодержащие амфифилы

Спирты — это производные углеводов, имеющие гидроксильные группы. Наибольший инте-рес в качестве ПАВ представляют первичные жирные спирты с длиной алкильной цепи от 8 до 18. Им присущи все свойства, характерные для неионогенных ПАВ, за исключением способности да-вать агрегаты в водной среде. Спирты лучше растворимы в маслах, нежели в воде. Их часто ис-пользуют, например, как соПАВ-эмульгаторы и стабилизаторы пены, образуемой растворами

АПАВ. Кроме того, спирты служат промежуточным сырьем для производства водорастворимых ПАВ, таких, как оксиэтилированные продукты и сульфозиферы [3—7]

Натуральные масла и жиры традиционно являются одним из главных источников сырья для производства жирных спиртов. Около 20% их мирового производства расходуется на получение олеохимикатов, в том числе спиртов. Гидрированием метиловых эфиров, триглицеридов жирных кислот или свободных кислот получают спирты с четным числом углеродных атомов в алкильной цепи. Спирты из жиров и масел, фракционированные и индивидуальные, в широком ассортименте производят, например, компании *Cognis* и *Croda Oleochemicals*.

На синтетические спирты приходится около 60% всех производимых в мире спиртов детергентной фракции C₉-C₁₈. Их получают тремя основными способами: гидроформилированием α-олефинов, по методу Циглера и каталитическим окислением линейных нефтяных парафинов (вторичные спирты). Методом гидроформилирования (оксосинтеза) получают частично разветвленные спирты с четным и нечетным числом углеродных атомов в цепи. В Европе их, например, производят компании *Sasol*, *Shell* и *BASF*. По Циглеру (алюмоорганическим синтезом) получают первичные спирты с четным числом углеродных атомов, которые по свойствам близки к спиртам, полученным из природных масел и жиров (производители: *Cognis*, *Huntsman* и *Sasol*). Окисление линейных нефтяных парафинов дает преимущественно вторичные спирты с четной и нечетной длиной цепи [8]. Производство вторичных спиртов освоено, например, *Dow Chemical* и японскими фирмами. Определенное значение как (со)эмульгаторы, агенты, улучшающие распределение жировой базы, эмульгаторы в косметике и фармации, а также как полупродукты для получения ПАВ имеют разветвленные спирты, которые получают димеризацией низших спиртов по методу Гербе. Это, например, 2-этилгексанол, 2-пропилгептанол, 2-гексилдеканол. Эти спирты разного качества и назначения можно найти, например, в рубрике продукции *Cognis* под торговыми марками «Eutanol G» и «Guerbitol».

К спиртам также следует отнести стероидные фракции, выделяемые при омылении шерстного жира. Это продукты: «Amerchol 400» (*Amerchol*), «Argowax» (*Westbrook Lanolin*), «Ritawax» (*Rita*), «Super Hartolan» и «Lanethyl» (*Croda*). Родственные фитостеролы (пример: «General R» от компании *Cognis*, получаемый из рапсового масла) извлекают из растительных восков и масел, чаще всего как побочные продукты переработки.

1.1.2. Простые эфиры и полиэфиры

Из простых эфиров наиболее обширную группу представляют полиоксиэтиленовые эфиры жирных спиртов и родственных им веществ (см. раздел 1.1.3). Из других неионогенных ПАВ класса простых полиэфиров значение имеют: полипропиленгликоль (ППГ), пропиленгликолевые эфиры спиртов, блок-сополимеры окиси этилена (ЕО) и окиси пропилена (РО), блок-сополимеры ЕО и окиси бутилена. Особую группу составляют блок-сополимеры ЕО (или РО, ЕО/РО) с полидиметилсилоксановым гидрофобным фрагментом.

К поверхностно-активным простым полиэфирам относятся также алкилполиглицериды [9], алкилполиглюкозиды (АПГ) [10, 11], производные мальтозы и других сахароз. Одно глицериновое звено является гидрофильным эквивалентом примерно трех оксиэтильных звеньев. Водные растворы алкилполиглицериновых эфиров не обнаруживают при нагревании точек помутнения, в отличие от растворов полиоксиэтилированных неионогенных ПАВ. В отличие же от сложных эфиров глицерина, они гидролитически стабильны в кислой и щелочной средах. ПАВ этого типа применяют главным образом в косметических препаратах.

Нынешний бум интереса к простым эфирам спиртов и сахаров обусловлен рядом предпосылок: нахождением технологичных и относительно недорогих путей их синтеза, доступностью возобновляемых сырьевых источников (крахмальной патоки и спиртов), их экологичностью, прекрасными поверхностно-активными, потребительскими и дерматологическими свойствами. Особенно привлекательны АПГ и как синергетики АПАВ в средствах косметики и личной гигиены, и сами по себе, особенно в средствах для мытья пищевой посуды и щелочных чистящих препаратах. Эти экологичные НПАВ в широком ассортименте производятся компанией *Cognis* под торговыми марками «Glucoron», «Plantcare», «Plantaren», «Agrimul» и др.

1.1.3. Оксиэтилированные неионогенные ПАВ

Наиболее распространенными представителями неионогенных ПАВ являются оксиэтилированные спирты и алкилфенолы, полиглицколевые эфиры жирных кислот и тому подобные продукты, имеющие полиэтиленоксидную цепь в качестве полярной, гидрофильной части: R(OCH₂-CH₂)_mOH, где R — какой-либо из гидрофобов, указанных выше, *a m* — средняя степень оксиэтилирования.

Наряду с целевым продуктом, промышленные этоксилаты спиртов в качестве технологических примесей содержат некоторое количество не прореагировавшего спирта (особенно при малых значениях m) и свободные ПЭГ, количество которых растет с увеличением m . Оксипропилированные спирты представляют собой смесь олигомер-гомологов с достаточно широким распределением по длине оксипропиленовой цепи. Поэтому значение m всегда представляет некую среднюю, хотя и преобладающую величину.

Сужение молекулярно-массового распределения достигается промежуточной отгонкой низкооксипропилированных продуктов или использованием более селективных катализаторов оксипропилирования. Растворы НП АВ с узким ММР характеризуются высоким моющим действием в отношении неполярных загрязнений, которое наблюдается вблизи точек помутнения [6].

Индивидуальные полиэтиленгликолевые производные спиртов производят только как реактивы для научных целей. В зависимости от исходного спирта и значения m оксипропилированные спирты различаются физико-химическими свойствами и в обычных условиях могут представлять собой жидкость, пасту или твердое вещество. Соответствующее им число гидрофильно-липофильного баланса (о ГЛБ — см. раздел 2.3) может быть от трех и до 16 или выше. Биоразлагаемость оксипропилированных спиртов в большой мере зависит от степени оксипропилирования: при $m < 12-15$ она, как правило, свыше 90% [5, 6, 13]. Биоразлагаемость снижается с ростом длины и разветвленностью алкильной цепи.

Основные сферы применения этоксилатов спиртов следующие. Это — компоненты моющих и чистящих средств (в частности, средств для низкотемпературной стирки), текстильно-вспомогательные вещества (ТВВ), смачиватели, диспергаторы и солубилизаторы липофильных веществ. Преимущественные области применения оксипропилированных НП АВ связаны с ГЛБ и со средним массовым содержанием этиленоксидных звеньев (ЕО) примерно так:

Таблица 1.1. ГЛБ НП АВ из числа этоксилатов

Число ГЛБ	Содержание ЕО, %	Область применения
3-6	20-30	эмульгаторы типа В/М
7-11	35-55	смачиватели
8-18	40-90	эмульгаторы типа М/В
10-15	50-75	моющие средства
10-18	50-90	солубилизаторы

Оксипропилированные спирты выпускаются в широком ассортименте как 100%-ные продукты или с добавкой растворителя под следующими торговыми марками: «Alfonic», «Lialet», «Marlipal», «Novel» (*Sasol*, последние — с узким ММР ЕО цепи), «Brij» и «Synperonic A/BD/K» (*Uniqema, ICI Group*), «Dehydol» (*Cognis*), «Emulgen» (*Kao*), «Genapol» (*Clariant*), «Imbetin» (*Kolb*), «Lutensol» и «Plurafac» (*BASF*), «Neodol» (*Shell Chemicals*), «Rewopal» (*Degussa*), «Rhodasurf» (*Rhodia*), «Синтанол» (*Капролактан/Сибур*) и многие другие продукты. Вторичными оксипропилированными спиртами являются, например, серии продуктов «EmpilanK» (*Huntsman*, прежде *Albright & Wilson*) и «Softanol» (*Nippon Shokubai*). Индивидуальные полигликолевые эфиры додеканола и других спиртов с m до 8 поставляют фирмы *Nikko Chemical Co.* и *Sigma-Aldrich*.

Новым словом в технологии НП АВ, в создании МС и ЧС можно считать появление на рынке серии продуктов «Lutensol XL» — этоксилатов разветвленного в 2-положении деканола (спирта Гербе) от фирмы *BASF* [12]. Эти этоксилаты — подходящая альтернатива оксипропилированным алкилфенолам. Они особенно хороши как смачиватели твердых поверхностей, как эффективные, технологичные и экологичные компоненты моющих средств. Оксипропилированные на 2-8 молей этиленоксида более длинные спирты Гербе используют как антивспениватели и эмульгаторы — пример: «Dehydol G 162/205» (*Cognis*). Алкилированные или пропоксилированные по концу ЕО цепи, эти НП АВ обретают повышенную стойкость в кислых и щелочных средах, а незначительное пенообразование позволяет использовать их в разного рода посудомоечных и струйных автоматах. «Оксипропилированный ланолин» используют для солубилизации плохо растворимых в воде веществ, таких, как масла, витамины, отдушки, УФ-фильтры, а также как диспергатор, ТВВ, смачиватель и компонент моющих средств. Примеры оксипропилированных производных ланолина: «Atlas G 1790/1795» (*Uniqema*), «Polychols» (*Crodd*), «Rewolan ASW» (*Degussa*), «Solulan C» (*Amerchol*).

Оксиэтилированные алкилфенолы по-прежнему сохраняют свое значение как НП АВ. Промышленный оксиэтилированный алкилфенол представляет собой смесь олигомер-гомологов с распределением m , близким к пуассоновскому, с некоторой примесью ПЭГ и катализатора. Для оксиэтилирования в качестве гидрофобной основы используют как моноалкил-, так и диалкилфенолы. Сейчас основную долю на рынке ПАВ составляют этоксилаты (моно)изононилфенола. Товарные этоксилаты алкилфенолов поставляются в виде продуктов с почти 100%-ным содержанием ПАВ или с добавками модификаторов вязкости. С ростом длины ЕО цепи их консистенция меняется от жидкой до пастообразной и воскообразной твердой. Изооктилфенолы и изононилфенолы с $m < 4$ — маслорастворимы, при $m = 4-5$ они в воде дают эмульсии, а при $m > 5$ образуют прозрачный водный раствор. Область применения оксиэтилированных алкилфенолов примерно та же, что и оксиэтилированных спиртов, с большим уклоном на технические нужды. Их производство в мире постепенно сокращается не столько из-за худшей биоразлагаемости, сколько ввиду установленной токсичности промежуточных продуктов их разложения по отношению к гидробионтам [13, 14]. Использование вместо тримеров пропилена линейных олефинов, например, фракции C_8-C_{10} как алкилирующего агента, ухудшает биоразлагаемость этих ПАВ из-за увеличения доли орто-изомеров [15].

Оксиэтилированные алкилфенолы известны под следующими торговыми марками: «Empilan NP» (*Huntsman*), «Hostopal CV/B» (*Clariant*), «Lutensol AP» (*BASF*), «Mulsifan RT 18/37» (*Zschimmer & Schwarz*), «Неонол АФ/АФБ/Альфа» (*Нижнекамскнефтехим*), «Nonfix», «Otx», «Slovafol» (*Sasol*), «Renex» (*Uniqema*), «Tergitol NP», «Triton X» (*Dow Chemical/ Union Carbide*).

Оксиэтилированные амиды жирных кислот общей формулы: $RCONHCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_mOH$ или $RCON[CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_mOH]_2$ получают подобно оксиэтилированным спиртам путем присоединения окиси этилена к алкиламидам, моно-, диэтаноламидам и амидам жирных кислот. Это — вязкие жидкие или твердые, воскообразные продукты. В качестве исходных чаще всего используют амиды олеиновой, лауриновой, стеариновой кислот, жирных кислот кокосового и рапсового масел, животного жира. Оксиэтилированные амиды, в отличие от оксиэтилированных спиртов и алкилфенолов, менее устойчивы к гидролизу, особенно в щелочной среде. Для них характерны: мягкое моющее действие, низкая пенообразующая способность, стабилизация пены и загущающий эффект в сочетании с анионными ПАВ. Отдельные представители оксиэтилированных амидов жирных кислот могут использоваться как эмульгаторы, солюбилизаторы и антистатики. Примеры торговых марок оксиэтилированных амидов: серии «Atadol», «Ethomid» (*Akzo Nobel*), «Amidox C/L» (*Stepan*), «Aminol N» (*Kao*), «Empilan CD/CIS/CME» (*Huntsman*), «Lutensol FSA» (*BASF*), «Rewopal C/O» (*Degussa*).

Оксиэтилированные сложные эфиры жирных кислот широко используют в технологии медпрепаратов, косметики, в металлообработке и как текстильно-вспомогательные вещества. Это довольно многообразная группа неионогенных ПАВ. Их получают присоединением окиси этилена к свободным гидроксо-группам многоатомного спирта, углевода или при отсутствии таковых — к гидроксильным группам карбоновых кислот, таких, как рицинолевая. Из этоксилатов сложных эфиров более других получили распространение производные глицерина (I) и ангидросорбита (II). В зависимости от степени оксиэтилирования эти НП АВ обладают разнообразным комбинированным (эмульгирующим, солюбилизующим, пережиривающим, загущающим) действием. Известны также оксиэтилированные сложные эфиры 1,2-пропиленгликоля, пентаэритрита, ксилита и углеводов (маннозы, метилглюкозы и других).

Торговые марки продуктов из числа оксиэтилированных сложных эфиров жирных кислот: (I) серии «Cetiol HE», «Cutina E 24» (*Cognis*), серия «Glycerox» и «Govol» (*Croda*), «Lamacit GML» (*Cognis*), «Levenol C/V/H&B» (*Kao*), «Rewoderm ES/LI», «Tagat L/S/O/TO» и «TegosoftGC/GMC 6» (*Degussa/Goldschmidt*); (II) серии «Arlatone G 285/289/983», «Atlox 1045/1086/1256/1285» и «Tween» (*Uniqema*), серия «Armotan PM» (*Akzo*), «Ecoteric T» (*Huntsman*), «Emulgin SML/SMP/SMS/SMO» (*Cognis*), «Kotilen» (*Kolb*), «Lumisorb PS» (*Petrofem*) и др.

1.1.4. Неионогенные ПАВ типа сложных эфиров

Эфиры длинноцепочечных жирных кислот и глицерина (глицериды) являются самыми распространенными ПАВ в пищевой промышленности [16, 17] и косметике [18]. Их получают из природных жиров и масел, гидрогенизатов масел частичным гидролизом щелочью, переэтерификацией метиловых эфиров либо прямой этерификацией жирных кислот или их хлорангидридов глицерином.

Моно-(I) и диглицериды (II) насыщенных жирных кислот $C_{12}-C_{18}$, олеиновой и линолевой кислот используют, например, как пищевые эмульгаторы и компоненты маргаринов, шортенингов, кон-

дитерских изделий, как загустители, липофильные соэмульгаторы и эмоленды в косметических препаратах, как стабилизаторы пены и добавки, придающие перламутровый оттенок в водных системах ПАВ, как жирующие компоненты при выделке кож, как ингредиенты полимерных композиций и т. д. и т. п. [19]. Моноглицерид ундециленовой кислоты обладает фунгицидным и антисеборейным эффектом. В качестве эмульгаторов, смачивателей, особенно пищевого назначения, а также гидрофильных эмолендов в косметике находят применение полиглицериды жирных кислот (III).

Глицеринстеарат, глицериды других жирных кислот производятся под следующими торговыми марками: (I) «Cerasynt GMS/Q/SD» (*ISP*), «Cutina GMS» (*Cognis*), серия «Monomuls 90» (*Lankro/Cognis*), «Rewomul MGSE», серии «Tegomuls», «Tegin» и «Tegin 90/4100/ISO/M/O/V» (*Degussa*); (II) «Cerasynt 847» (*ISP*), «Cremophor WO-A» (*BASF*), серия «Monomuls 60» (*Lankro*) и др.; (III) «Admul WOL 1403/1405/1411» (*Quest*), «Hydriol PG» (*Hydriol*), «Isolan GI/GO» (*Degussa*), а также полиглицериды Нижегородского МЖК.

Из других ПАВ со сложноэфирной полярной группой распространение получили (поли)гликолевые эфиры жирных кислот, алканоилглицероацетаты и алканоилглицеролактаты, алкиллактаты, эфиры жирных кислот с пентаэритритом, глюкозой, метилглюкозой, маннозой, сахарозой и особенно ангидросорбитом — сорбитанацилаты (например, ПАВ фирм *Uniqema* и *Quest (ICI Group)* типа «Span», «Arlacel» и «Arlamol ISML»). Это мягкие, проверенные многолетней практикой неионогенные эмульгаторы, используемые в химико-фармацевтической и пищевой отраслях промышленности, в косметических композициях и средствах личной гигиены.

1.1.5. Алкилоламиды и другие НПАВ с амидной связью.

Алкилоламиды (алканоламиды) жирных кислот являются важным в практическом отношении типом неионогенных ПАВ. Их получают путем взаимодействия жирной кислоты, ее метилового эфира или иного производного с алканоламином, например, моноэтаноламином $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. В качестве побочных продуктов алкилоламиды обычно содержат аминоэфиры, типа $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, амидоэфиры $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ и аминные мыла. Промышленное значение имеют моноэтаноламиды (I), моноизопропаноламиды (II) и диэтаноламиды жирных кислот (III). Моноэтаноламиды и моноизопропаноламиды предельных жирных кислот в обычных условиях твердые, нерастворимые в воде вещества. Диэтаноламиды жирных кислот имеют жидкую или пастообразную консистенцию и лучше растворимы в воде. В последние годы просматривается тенденция — производить алкилоламиды на базе иных растительных масел (помимо кокоса и олеина): на низкоэруковом рапсовом, подсолнечном, миндальном, соевом и др. В жидких моющих и чистящих средствах, в шампунях, средствах для принятия ванн и душа алкилоламиды играют роль стабилизаторов пены, загустителей и улучшают совместимость анионных ПАВ с кожей. Mono- и диэтаноламиды ундециленовой кислоты обладают фунгицидными свойствами. Алкилоламиды биологически хорошо разлагаемы. Значение диэтаноламидов как компонентов косметико-гигиенических средств в последнее время снизилось в связи с их предполагаемой ролью в образовании канцерогенных нитрозоаминов, особенно в присутствии выделяющих формальдегид консервантов. Хорошими потребительскими свойствами отличается моноэтаноламид $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ -алкилэтоксигликолевой кислоты — разработка компании *Chem-Y* (ныне *Kao Deutschland*):



Он не имеет недостатков, присущих диэтаноламидам, а в отличие от моноэтаноламидов жирных кислот хорошо растворим в воде, обеспечивая стабилизацию пены и загущение в широком интервале температур. Алканоламиды известны как ингибиторы коррозии металлов, а также антистатики и эмоленды.

Некоторые торговые марки алканоламидов: (I) серия «Aminol» (*Kao*), «Comperlan 100» (*Cognis*), «Empilan CME» (*Huntsman*), серия «Monamid» (*Uniqema*), «Rewomid C/L/S/U» (*Degussa*); (II) «Comperlan IP» (*Cognis*), «Rewomid IPL 203/IP 240» (*Degussa*); (III) «Alkamide KD» (*Rhodia*), «Aminol KDE» (*Kao GmbH*), серия «Comperlan COD/KD/LD/OD» (*Cognis*), «Empilan LIS» (*Huntsman*), «Macamide CS/LLM» (*McIntyre*), серия «Monamid» (*Uniqema*), «Rewomid DC/DO/F», «Rewocid DU 185 SE» (*Degussd*), серия «Superamide» (*Onyx*); (IV) «Aminol A 15» (*Kao*).

Компанией *Procter & Gamble*, а впоследствии по лицензионному соглашению фирмой *Clariant* освоено производство неионогенного производного глюкозы — N-метилглюкамида («глюкитола»), получаемого из природного углеводного и жирнокислотного сырья [20]. Как и АПГ, эти полифункциональные НПАВ с «зеленым» имиджем могут успешно выполнять роль как базового, так

и вспомогательного компонента моющих и чистящих средств, но они пока используются только в продукции P&G.

1.1.6. Псевдокатионные неионогенные ПАВ

Существует ряд неионогенных ПАВ, которые в определенных условиях, по крайней мере частично находятся в катионной форме, что придает им известную специфику в поведении. Так, присоединением этиленоксида к первичным жирным аминам получают ПАВ преимущественно неионогенного характера, малотоксичные в сравнении с исходными аминами. Они находят применение в технических препаратах и как текстильно-вспомогательные вещества. Оксиэтилированными первичными аминами являются, например, ПАВ серий: «Ethomeen» (*Akzo Nobel*), «Genamin S/T» (*Clariant*), «Marlazin» (*Sasol*) и «Sopromine C/S» (*Rhodia*).

Типичными представителями псевдокатионных неионогенных ПАВ являются N-оксиды длинноцепочечных третичных аминов (I). Получают их окислением третичных аминов — линейных (например, таких, как лаурилдиметиламин) или циклических (как N-алкилпиперидин) — пероксидом водорода [4]. Сходные по свойствам аминоксиды получают амидированием жирных кислот или их производных N',N'-диметилпропандиамином с последующим окислением аминоамида пероксидом водорода. Мягкий аминоксид с гидроксипропиловыми группами получают также окислением оксиэтилированного жирного амина.

К разряду псевдокатионных неионогенных ПАВ можно отнести оксиды третичных фосфиноксидов, алкилметилсульфоксиды и алкилгидроксипропиловых сульфоксидов, синтезируемые сходным путем из триалкилфосфинов и меркаптоэфиров, а также длинноцепочечные имидазолины (III), не имеющие свободных аминогрупп, и N-алкилпиперидоны (IV).

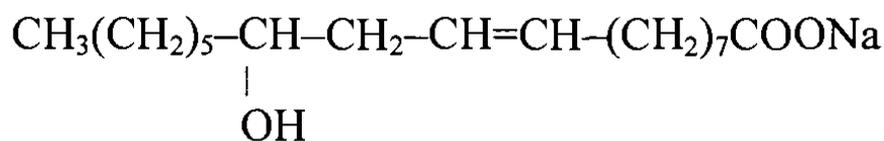
Аминоксиды имеют практическое значение как пенообразователи, стабилизаторы пены и загустители в бытовых, косметических и специальных моющих средствах, в отбеливателях, как диспергаторы и антистатики. Алкилимидазолины — и неионогенные, и катионные — известны как ингибиторы коррозии, эмульгаторы, антистатики, средства, используемые в электрохимических процессах и кислотном травлении [21].

Примеры их торговых наименований: (I) серия «Aromox L/D/T» (*Akzo Nobel*), серия «Empigen OB/OH/OY» (*Huntsman*), «Genaminox C5/CST/LA» (*Clariant*), «Rewominox L 408» (*Degussa*), «Rhodamox LO» (*Rhodia*), «Synprolan 35 DMO» (*Uniqem*); (II) «Aminoxid WS 35» (*Goldschmidt*), «Empigen OS» (*Huntsman*) и «Rewominox B 204» (*Degussa*); (III) «Rewopon IM AN/OA» (*Degussa*); (IV) «Surfadone LP 100/300» (*ISP*).

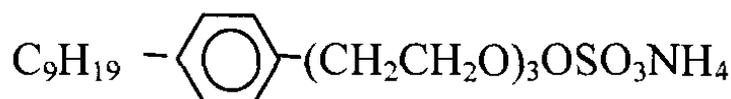
1.2. АНИОННЫЕ ПАВ

К анион(актив)ным ПАВ относят амфифильные соединения, к углеводородной цепи которых — непосредственно или через другие промежуточные группы — присоединена анионная группа. Вместе с мылом АПАВ занимают три четверти мирового рынка ПАВ. Иногда, особенно в старой литературе, АПАВ называют детергентами, чем подчеркивается их роль как базового компонента систем очистки. Диспергирующая способность, пенообразование, чувствительность к жесткости воды, денатурация белка — наиболее характерные свойства АПАВ.

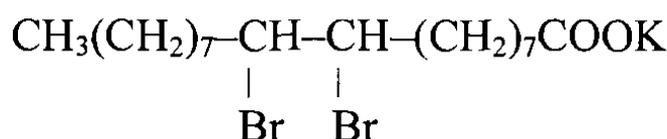
Диссоциируя в воде, АПАВ дает поверхностно-активный анион и гидратированный катион, например, катион щелочного металла или аммония. Углеводородная часть этих ПАВ может быть алифатическим радикалом, с прямой, как у мыла, цепью или разветвленным, может быть ненасыщенным и включать бензольную, фенольную или полярную, например, гидроксильную группу:



рицинолеат натрия



изононилфенилтриэтоксисульфат аммония



9,10-дибромстеарат калия

Около 70% всех производимых в мире АПАВ (кроме мыла) базируется на синтетическом сырье. Однако нынешние тенденции и маячащие на горизонте энергетические проблемы позволяют предположить, что в третьем тысячелетии все большее предпочтение будет отдаваться возобновляемым сырьевым источникам биологического и растительного происхождения.

Из наиболее важных современных источников сырья АПАВ можно выделить:

- алкилбензолы, алкилнафталины и другую алкилированную ароматику,
- линейные парафины,
- линейные олефины с концевым или внутренним положением двойной связи и разветвленные олефины,
- длинноцепочечные спирты (линейные или разветвленные),
- этоксилаты спиртов и алкилфенолов,
- жирные кислоты и их производные (метиловые эфиры, глицериды, алканоламиды).

Эти вещества образуют гидрофобную часть АПАВ. Для придания же молекуле в целом амфифильной структуры необходимы иные сырьевые материалы, к которым относятся, например: сульфорирующие/сульфатирующие, фосфорилирующие реагенты (такие, как серный или фосфорный ангидрид, хлорсульфоновая кислота, сульфит натрия и т.п.), этиленоксид, малеиновый ангидрид, монохлоруксусная кислота, N-метилглицин, щелочь, триэтанолламин и многие другие вещества. Кроме того, для обеспечения должного уровня качества и сохранности конечного продукта в технологии ПАВ широко используют разного рода вспомогательные вещества, такие, как отбеливатели, растворители, гидротропы, консерванты и др.

1.2.1. Сульфонаты

Большую часть современных крупнотоннажных АПАВ составляют алкилбензолсульфонаты и другие алкиларилсульфонаты. Технология их возникла в конце 20-х г.г. прошлого века и базируется на ископаемом сырье — нефти, природном газе и угле. Технология получения включает две основные стадии: алкилирование ароматического углеводорода и сульфирование [7, 22]. Алкилбензолсульфоуксусная кислота (АБСК) с содержанием основного вещества 97-99% является удобным в транспортировке жидким товарным продуктом, и ее нейтрализацию щелочью часто проводят непосредственно на заводе-потребителе, перед введением в МС. Крупнейшими производителями

АБСК в Европе являются: *Cognis, Huntsman, Petresa, Sasol* и *Shell*. До 30 тыс. тонн в год АБСК может производить российское ОАО «Киниф» (фактически производится до 15 тыс. тонн), но приоритетным для компании является производство алкилбензола как товарного продукта. Нейтрализацией АБСК раствором щелочи получают алкилбензолсульфонаты:



Алкилбензолсульфонаты натрия, ТЭА выпускаются в виде 35-50%-ных водных концентратов (до 70% — с добавками гидротропов и модификаторов вязкости) или в виде высушенных порошков и идут на производство МС. Предпочтение отдается *линейным* алкилбензолсульфонатам (ЛАБС), которые лучше биоразлагаемы, чем продукты, изготовленные с использованием тетрамеров пропилена или иных разветвленных алкилирующих агентов. Соли других щелочных и щелочноземельных металлов (Li, Ca, Ba) имеют некоторое значение как эмульгаторы для технических нужд, ингибиторы коррозии и компоненты смазочных материалов. Короткоцепочечные алкиларилсульфонаты, такие, как кумолсульфонат и ксилосулфонат, повышают растворимость ЛАБС, алкилсульфатов и других ПАВ в концентрированных жидких МС (т. е. действуют в качестве гидротропов).

Если оценивать ЛАБС в треугольнике основных показателей — эффективность в использовании, экономичность (расход/цена) и экологичность — то они, безусловно, остаются лидерами рынка для крупнотоннажного производства МС, и эта ситуация сохранится еще достаточно долго, несмотря на общее снижение темпов их потребления, продолжающийся медленный рост цен на алкилбензолы на фоне падения мировых цен на кокосовое и пальмоядровое масла [23].

В зависимости от структуры алкиларилсульфонаты могут быть смачивателями, эффективными диспергаторами и солубилизаторами. К их недостаткам (ЛАБС в том числе) следует отнести недостаточную устойчивость в жесткой воде. ЛАБС выпускаются под следующими торговыми марками: «Bio-Soft D/N-300», «Nacconol 40G/90G», «Por/step A7/A15/ LAS-50» (все — *Stepan*), «Ifracide B/C» (*IFraChem*), «Lumo WW 75» (*Zschimmer & Schwarz*), «Maranil Paste A55/A75», «Maranil Pulver A» и «Arlicon AT50» (все — *Cognis*), «Marlon A/ADS/AMX/ARL/AS/AT» и «Solfodac DBL60/DE70» (*Sasol*), «Nansa SBA/SSA/HS/SB/SS/TS» (*Huntsman*), «Petresul» (*Petresa*), «Soft Detergent 60» (*Lion*), «Сульфанола ЛАБС А/Б» (*Киниф*), «Ufasan 65/TEA» и «Ufaryl DL85» (*Unger*).

Технология алкансульфонатов общей формулы RSO_3Na базируется на двух основных подходах: фотохимическом сульфохлорировании линейных парафинов газообразным сернистым ангидридом и хлором и на их фотохимическом окислении. По первому пути получают смесь изомеров, по второму — в основном вторичный алкансульфонат. Общее производство в мире алкансульфонатов составляет около 300 тыс. тонн (в основном это — Германия, Восточная Европа, Россия и Китай). Перспективы развития этого сектора АПАВ не слишком оптимистичны из-за роста мировых цен на линейные парафины.

Свойства и сферы применения алкансульфонатов в основном те же, что и алкилбензолсульфонатов, с большим креном в сторону использования в жидких МС и ЧС. Алкансульфонаты известны под следующими торговыми марками: «Emulsifier E30» (*Leund*), «Hostapur SAS 30/60/93» (*Clariant*), «Levaron ME», «Emulgator K30», «Mersolate H» (*Bayer*), «Lutensit A-PS» и «Golpanol ALS» (*BASF*), «Marlon PS 30/60/65» (*Sasol*), «Волгонат» (Волгоградское ОАО «Оргсинтез»).

Химия олефинсульфонатов получила развитие в 60-70-е годы двадцатого века. Процесс их производства четырехстадийный и включает: сульфирование олефинов, выдерживание («старение») сульфомассы, нейтрализацию раствором щелочи и гидролиз [7]. Сюда может еще добавляться стадия отбеливания. Конечный продукт на 60-70% состоит из алкенсульфонатов, примерно на 30% из 2-/3-/4-гидроксиалкансульфонатов, остальное (3-10%) — главным образом, дисульфонаты и сульфатосульфонаты. Практическое значение как АПАВ имеют продукты, полученные на α -олефинах C_{12} - C_{18} .

Альфа-олефинсульфонаты не столь чувствительны к жесткости воды, как большинство других АПАВ, и лучше биорасщепляемы, чем ЛАБС. Это прекрасные пенообразователи, что позволяет использовать их в жидких мылах, пенах для ванн, чистящих, пенообразующих составах разного назначения. Внутренние олефинсульфонаты — неплохие смачивающие агенты. Товарная форма — 35-45% водные концентраты или порошки. Альфа-олефинсульфонаты известны под следующими торговыми марками: «Bio Terge AS40/ 90», «Polystep A-18», «Stepantan AS-12/40» (все про-

дукты — фирмы *Stepari*, «Elfan OS 46» (*Abo Nobel*), «Hostapur OS» (*Clariant*), «Lipolan AO/AOL/G/327F/440/1400» (*Lion*), «Nansa LSS38/AS», «Nansa LSS480», «Terwet 1004» (*Huntsman*), «Nikkol OS-14» (*Nikko*), «Witconate AOS 38» (*Witco*).

Сульфированные метиловые эфиры жирных кислот становятся все более привлекательными АПАВ, ввиду наличия возобновляемых сырьевых источников (триглицериды растительных масел), неплохих эксплуатационных свойств и отличной биоразлагаемости [24]. Существенным фактором сдерживания их широкого промышленного производства всегда оставалась цветность готового продукта, требующая отбеливания или очистки. Натриевые соли α -сульфокарбоксилатов обладают способностью диспергировать кальциевое мыло. В промышленном масштабе их используют в составе МС, в том числе кусковых, в Японии.

Ацилизэтионаты — еще один вид АПАВ, базирующихся на жирных кислотах, общей формулы: $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, где R — алкил кислот (оптимально — кокосовой или лауриновой фракции). Получают их прямой конденсацией изэтионата натрия $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ с жирными кислотами или хлорангидридами кислот. В последнем случае выход выше, лучше цветность, но имеется NaCl в качестве побочного продукта.

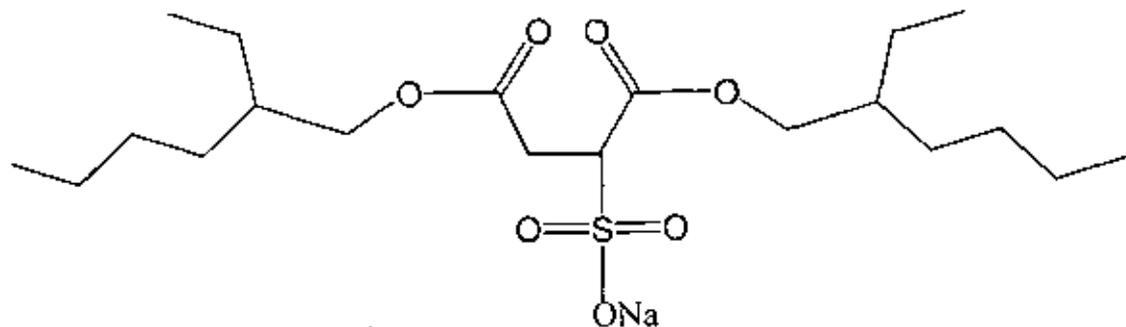
Для ацилизэтионатов характерны: мягкость действия на кожу, устойчивость в жесткой воде, высокая пена и, благодаря наличию гидролитически нестойкой эфирной связи, отличная биоразлагаемость. Последнее обстоятельство не позволяет их использовать в водных рецептурах со значениями pH, существенно отличающимися от семи, но не мешает вводить в кусковые мыла, где они действуют как диспергаторы кальциевого мыла [25]. Ацилизэтионаты известны, например, под следующими торговыми марками: «Arlatone SCI» (*Uniqema*), «Elfan AT 84/84G» (*Akzo Nobel*), «Geropon AS 200» (*Rhodia*), «Hostapur SCI 65/85» (*Clariant*), «Metaupon SCI» (*Leund*).

Более высокой гидролитической стабильностью обладают N-ацил-N-метилтауриды $\text{RCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, используемые в шампунях, пенах для ванн, комбинированных мылах, как ТВВ и в чистящих препаратах, например, для ковров. Это, например, продукты: «Adinol CT-24/-95» (*Croda*), СМТ/ЛМТ/ММТ/ПМТ (*Nikko*), «Geropon T-77/ТС-42» (*Rhodia*) и «Metaupon КМТ/ОМТ» (*Leund*).

Сульфосукцинаты подразделяют на моно- и диэфиры сульфоянтарной кислоты. Первые получают этерификацией жирных спиртов, этоксилатов спиртов, алканоламидов, других гидроксилсодержащих продуктов малеиновым ангидридом с последующим сульфированием и нейтрализацией полуэфира малеиновой кислоты сульфитом натрия или сульфитом с другим катионом. Моноэфиры являются весьма мягкими (и по дерматологическим показателям, и в плане биоразлагаемости) АПАВ. Вследствие ограниченной растворимости в воде динатриймоноалкилсульфосукцинаты используют главным образом в кремообразных и кусковых МС. Так, фирма *Zschimmer & Schwarz* на основе сульфосукцинатов под торговой маркой «Zetesap» поставляет два вида композиций синтетического туалетного мыла, pH-нейтрального и предназначенного для чувствительной кожи (типа известного мыла «Dove»), *MacIntyre Group* (США) в 2001 г. запустила серию ПАВ для косметики на основе подсолнечного масла, среди которых сульфосукцинат моноэтанол амида (по номенклатуре INCI: *Disodium Sunflo-werseedamido MEA Sulfosuccinate*). Завод в Штейнау группы *Goldsmidt/-Degussa* тоже для косметики производит очень мягкий сульфосукцинат на базе оксипропилированного (ЕО) лаурилцитрата под названием «Rewopol SB CS 50». Алкилэтоксисульфосукцинаты хорошо растворимы в воде, дают высокую пену и находят применение как соПАВ в шампунях, средствах интимной гигиены, средствах для душа и т. п. продуктах.

Моноэфиры сульфоянтарной кислоты: (а) производные спиртов: «Et-pimin MH/MK.» (*Huntsman*), «Rewopol SBF 12» (*Degussa*), «Tensuccin» (*Uniqema*), «Texin 128 P» (*Cognis*); (б) производные этоксилатов спиртов: «Anionyx 12 EO» (*Onyx*), «Emery 5320» (*Emery*), «Empicol SDD» (*Huntsman*), «Genapol SBE» (*Clariant*), «Hydriosul SBN.40» (*Hydrior*), «Mackanate EL/L-2» (*McIntyre*), «Rewopol SB FA 30» (*Degussa*), «Setacin F/103 Спе» (*Zschimmer & Schwarz*), «Surfagene S 30» (*Kao*), «Texaron SB 3KC» (*Cognis*); (в) производное этоксилата алкилфенола — «Sermul EA 176» (*Sasol*), (г) производные моноэтанол амида жирных кислот: «Emery 5325» (*Emery*), «Euranaat RMS» (*EOQ*), «Mackanate CM-100/CP/OM/UM» (*McIntyre*), «Rewoderm S 1333», «Rewopol SB L 203/SB C 212», «Rewocid SB U 185» (*Degussa*) и многие другие.

Диэфиры сульфоянтарной кислоты получают аналогично, но при удвоенной дозировке гидроксилсодержащего сырья по отношению к малеиновому ангидриду и при более жестких условиях этерификации, с отгонкой воды. Полученный диэфир сульфорируют бисульфитом натрия. Наиболее популярным ПАВ из этого подвида является ди(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия («Аэрозоль ОТ»):

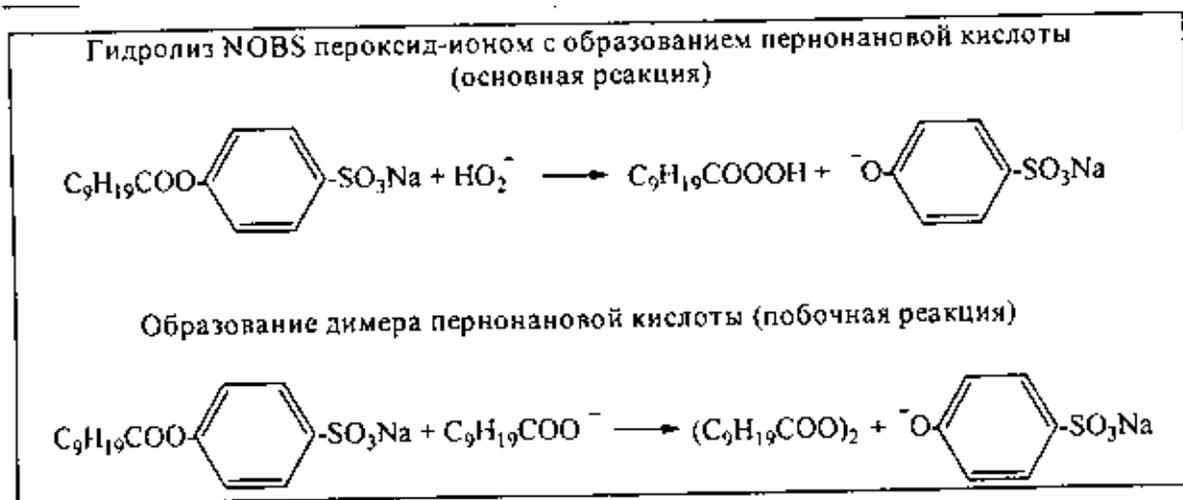


Среди АПАВ это вещество считается классическим эталоном в снижении поверхностного натяжения водного раствора и в отношении смачивающей способности. Примечательно, что Аэрозоль ОТ обнаруживает неплохую растворимость и склонность к агрегации не только в воде, но и во многих неполярных органических растворителях. Его изомер с линейными цепями уже не столь эффективен, плохо растворим в воде, как и другие высшие гомологи. Как и моноэфиры, диалкилсульфосукцинаты являются мягкими, биоразлагаемыми ПАВ. Это хорошие диспергаторы, смачиватели. Ди(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия выпускается в виде жидких, пастообразных или твердых продуктов под следующими торговыми марками: «Aerosol OT-B/GPG/75/100» (*American Cyanamid*), «Emcol 4500» (*Witco*), «Empimin OP70/OT/OT75» (*Huntsman*), «Geropon DOS» (*Rhodia*), «Lutensit A-BO» (*BASF*), «Nikkol OTP» (*Nikko*), «Rewopol SB DO» (*Degussa*), «Servet WH» (*Sasol*), «Texin DOS 75» (*Cognis*), «Triton GR-5M/7M» (*Dow Chemical*), «Triumphnetzer ZSG» (*Zschimmer & Schwarz*).

Присоединение малеинового ангидрида к жирным аминам идет в мягких условиях с образованием алкиламидов малеиновой кислоты, а их сульфирование приводит к сульфосукцинатам — гидролитически более устойчивым ПАВ, чем сульфосукцинаты. Сульфосукцинатамы проявляют антистатический эффект и находят применение как специальные ТВВ и в средствах для стирки шерстяных изделий. В частности, они производятся компанией *Huntsman* под торговыми марками «Empimin MH» и «Empimin MK».

Из других ПАВ-сульфонатов промышленное значение имеют сульфированное касторовое (известное еще как «турецкое красное») масло, производство которого возникло еще в начале XX века, сульфонаты на базе алкилфениловых эфиров и сульфоацетат натрия общей формулы $ROOCH_2SO_3Na$. Еще один своеобразный тип сульфонатов получают модифицированием НПАВ, а именно, этоксилатов спиртов и алкилфенолов [3, 34]. Это — алкилфенилэтоксипропансульфонаты или алкилэтоксипропансульфонаты (последние биоразлагаемы намного лучше). Среди их достоинств можно указать на нечувствительность к солям кальция и общей минерализации среды, гидролитическую стабильность и дерматологическую мягкость. Эти ПАВ представляют интерес как компоненты специальных химикатов, косметических препаратов и систем третичной добычи нефти. Они известны главным образом на американском рынке под торговыми марками: «Avanel S 150 CG/CG N» (INCI: *Sodium €12-15 Pareth-15 Sulfonate*) компании *BASF* и «Triton X-200/-202», разработчиком которого была компания *Rohm & Haas* (сейчас торговой маркой «Triton», по видимому, полностью владеет *Dow Chemical*).

В завершение обзора сульфонатов стоит упомянуть об алканоилбензолсульфонатах -- строго говоря, не совсем ПАВ, функция которых заключается в активации, снижении температурного диапазона действия перекисных отбеливателей в МС для стирки белья. К этому типу относится, например, нонаноилоксибензолсульфонат натрия (NOBS). В водной среде он взаимодействует с пероксид-ионом и дает пероксокарбовую кислоту (см. схему), которая реагирует с другой молекулой NOBS, и образующийся при этом диацилпероксид фактически выполняет роль мягкого отбеливателя. Согласно иным источникам, например [26], сама пернонановая кислота работает как низкотемпературный отбеливатель.



1.2.2. Алкилсульфаты и алкилэтоксисульфаты. Соли сложных эфиров серной кислоты — алкилсульфаты (АС) и алкилэтоксисульфаты (АЭС) — в известной мере дополняют свойства алкилбензолсульфонатов и давно конкурируют с ними, а также с НП АВ в плане стоимости и набора предоставляемых потребительских свойств. На долю сульфозэфиров как активной основы приходится около четверти производимых в мире средств для стирки и бытовых ЧС и около 20% косметико-гигиенических МС. В первом случае сырьевой базой АС и АЭС служат, в основном, синтетические спирты, во втором — жирные спирты олеохимического происхождения. Промышленное значение имеют ПАВ, полученные на спиртах фракций от C_8 до C_{18} . Спирты и этоксилаты спиртов сульфатируют серным ангидридом, разбавленным воздухом или азотом, в проточных аппаратах — сульфураторах либо хлорсульфоновой кислотой (в небольших производствах, в аппаратах периодического действия) [7]. Можно еще встретить вторичные алкилсульфаты (продукты типа «Прогресс», «Типол»), являющиеся результатом присоединения серной кислоты к альфа-олефинам. В отличие от алкилбензолсульфокислоты алкилсерные кислоты неустойчивы и требуют немедленной нейтрализации. Для этого чаще всего используют каустическую соду, аммиачный раствор, MgO и алканол амины. Качество конечного продукта, представляющего собой вязкую 25—40%-ную жидкость или 60-70%-ную пасту, зависит от точности дозирования, соотношения реагентов, гидродинамических, температурных и иных условий на каждой стадии процесса.

Лаурилсульфат натрия и лаурилсульфат триэтаноламина (I), полученные на циглеровских спиртах фр. C_{12} – C_{14} или спиртах «кокосовой» фракции, представляют собой мицеллообразующие в воде, сильно пенящиеся ПАВ, которые находят широкое применение в моющих и чистящих составах, средствах личной гигиены (шампуни, пены для ванн, зубные пасты и т. д.), в пенообразующих средствах пожаротушения, как ТВВ. Очищенный от примесей додецилсульфат натрия ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$) является одним из самых популярных ПАВ в коллоидно-химических и биохимических исследованиях. Алкилсульфаты с более длинной цепью (C_{16}^+) хуже растворимы в воде и находят применение в средствах для стирки в горячей воде и как флотореагенты. Алкилсульфаты фр. C_7 – C_8 , C_8 – C_{10} , 2-этилгексилсульфат натрия используются как смачиватели, синергетики, гидротропы в составах для очистки и травления твердых поверхностей. Все алкилсульфаты умеренно токсичны, вызывают раздражение кожи от умеренного до сильного и придают ей шероховатость (чего, впрочем, можно избежать, используя их в сочетании с «мягкими» ПАВ из числа неионогенных и амфолитов, а также в комбинации с белковыми гидролизатами и эмульгентами).

Физико-химические и потребительские свойства АЭС, имеющих общую формулу $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OSO}_3\text{M}$ (II), зависят от длины углеводородного хвоста R, длины оксиэтиленовой цепи и природы противоиона (M^+ или $1/2\text{M}^{2+}$). Их растворимость, моющая способность, пенообразование в меньшей степени, чем у АС, зависят от жесткости воды. С увеличением оксиэтиленовой цепи (ростом m) снижается денатурирующий эффект АЭС на белки, в том числе склеропроотеины кожи, повышается дерматологическая мягкость и понижается способность к пенообразованию. Ввиду невысокой устойчивости к гидролизу и АС, и АЭС легко расщепляются биологически и не аккумулируются в окружающей среде.

АС и АЭС производятся под следующими торговыми марками: (I) «Elfan 240 S/T» (Akzo), «Emal 10N/P» (Kao), «Empicol AL/LB/LQ/LX/LZ/TL/ 0045/0775» (Huntsman), «Hydriosul

LAT/LHN/LMA/LMN/LMM» (*Hydrior*), «Rewopol MLS/NLS/NEHS» (*Degussa*), серия «Sulfetal» (*Zschimmer & Schwarz*), «Sulfofon 101/12/1218/HC» и «Texapon 842/ALS/K/MLS/T/V/Z» (*Cognis*), «Ufarol TCL/TA» (*Unger*); (11) серии «Cosmacol AES», «Daclor» и «Marlinat 242» (*Sasol*), серия «Elfan NS» (*Akzo*), «Emal 270D» (*Kao*), «Empicol E/BSD» и «Empimin KSN/LSM» (*Huntsman*), «Genapol LEA/LRO/ ZRO» (*Clariant*), «Gezavon LL» и «Hydriosul CIP/KN/KNA/KNS/KT» (*Hydrior*), серия «Tensagex» (*ICI*), «Texapon ASV/K/N/NSO/SPN» (*Cognis*), «Ungerol LES/N» (*Unger*), серия «Zetesol» (*Zschimmer & Schwarz*).

В результате частичной замены Na^+ на противоион Mg^{2+} , а также оптимизации R и m фирмой *Henkel* создан особо мягкий продукт «Texapon ASV 50/70 Special» (сейчас его производит компания *Cognis*), предназначенный для детских шампуней. Для тех же целей в 70-х г.г. XX века *Hoehst* разработал продукт «Genapol AMS», который представляет собой триэтаноламиновою соль алкиламидоэтоксисульфата (алкил — кислот кокосового масла) [25]. Ряд компаний выпускает смеси АЭС с другими ПАВ, известными мягкостью действия на кожу и слизистые оболочки глаз, такими, как амфолиты и сульфосукцинаты. Компанией *Zschimmer & Schwan* недавно запущен в серию лаурилэтоксисульфат цинка (торговая марка «Zetesol ZN») — компонент гелей для душа и др. средств личной гигиены, обладающий мягким бактерицидным, дезодорирующим действием. Фирмой *Condea*, входящей теперь в группу *Sasol*, в промышленном масштабе освоено производство джемми-ПАВ, приведенное в виде молекулярной модели на рис. Id. Оно представляет собой сдвоенный сульфэтоксилат на базе диамида кислот кокосового масла [1 b]. Роль спейсе-ра в нем выполняет этилендиамин (INCI: *Sodium Dicocoylethylenediamine PEG-15 Sulphate*). Подобно фосфолипидам, в эмульсионных косметических композициях он дает вокруг капелек масла мультимеллярную жидкокристаллическую структуру, обеспечивая устойчивость и мягкий уход.

1.2.3. Мыла, эфирокарбоксилаты и амидокарбоксилаты

Мыла, под которыми обычно понимают натриевые мыла жирных (карбоновых) кислот, являются старейшими ПАВ, используемыми человеком с античных времен. Кусковое мыло появилось позже, в средние века. Из 90 млн. тонн жиров и масел, производимых сейчас в мире, около 20% тратится на производство туалетного мыла и технические нужды. В основном для производства туалетного и хозяйственного мыла расходуются животные жиры, являющиеся побочным продуктом мясной промышленности, и масла кокосовой, пальмоядровой фракции. В Японии широкое распространение получили сбор и переработка в мыло бывших в употреблении обжарочных и кулинарных жиров. Наиболее широко используемыми олеохимикатами являются жирные кислоты, метиловые эфиры жирных кислот и мыла. Свободные жирные кислоты получают прямым гидролизом щелочью жиров и масел. Эта технология, называемая омылением, проводится при высокой температуре и давлении и ведет к образованию мыла-сырца, при подкислении которого получают жирные кислоты. Затем жирные кислоты подвергают различным технологиям очистки и, наконец, выделяют в виде индивидуальных жирных кислот общей формулы RCOON или фракций.

Метиловые эфиры жирных кислот получают двумя путями: этерификацией карбоновых кислот метанолом или низкотемпературной переэтерификацией жиров/масел метанолом. Метиловые эфиры используют для последующих синтезов олеохимикатов или получения мыла. Большинство натуральных жирных кислот являются монофункциональными и прямо-цепочечными с четным числом углеродных атомов в алкильной цепи. Цепь может быть алифатической (как в случае лауриновой или стеариновой кислот), ненасыщенной (как в случае олеиновой и линолевой кислот) или включать полярные, например, гидроксильные группы (пример: рицинолевая кислота, основной структурный элемент касторового масла).

Ненасыщенные жирные кислоты подвергают олигомеризации, приводящей к образованию C_{36} -димеров и C_{54} -тримеров. Оставшиеся мономерные жирные кислоты подвергают дистилляции и гидрированию, с последующим выделением твердой стеариновой фракции и жидкой изостеариновой кислоты. И та, и другая широко используется в производстве ПАВ и эмульгаторов [27, 28]. Жирные кислоты растительных масел все шире используются как стартовое сырье для получения ПАВ разных классов. Из жирнокислотного сырья делается большое количество многофункциональных, вспомогательных ПАВ, которые по сравнению с базовым ПАВ вводятся в небольших количествах, но обеспечивают продукту новые потребительские свойства [29]. Для России, не имеющей иного качественного сырья (например, спиртов) для производства таких ПАВ, масла и жиры являются практически единственно доступным олеохимическим сырьем.

Сами по себе карбоновые кислоты ограничено используются как ПАВ. Они представляют собой очень слабые кислоты, рН которых находится в интервале от 5 до 6. Они растворимы в большинстве органических растворителей, но плохо растворимы в воде. Нейтрализация щелочами или аминами ведет к образованию водорастворимых мыл, которые в воде сильно гидролизуются и образуют ассоциативные комплексы 1:1 или 1:2, называемые «кислыми мылами».

Мыловаренная промышленность традиционно остается крупнейшим потребителем мыла. В зависимости от региона мира, потребление кускового мыла в структуре моющих средств составляет от 40 до 75%. С ростом потребления шампуней, средств для принятия ванн и душа потребление мыла постепенно снижается. Однако возможности совершенствования кускового мыла далеко не исчерпаны. Широкое распространение получили прозрачные (глицериновые) мыла, комбинированные мыла с улучшенными дерматологическими свойствами. Так, компанией *Uniqema* разработана рецептура под торговой маркой «Prisavon», которая позволяет освоить производство мягкого туалетного мыла литьевым способом в простейших условиях, без использования громоздкого техно-логического оборудования. Вообще, производство мыла по технологии «Расплав и разлей» в последние годы становится все более популярной.

Использование мыла в качестве бытового чистящего и моющего средства ограничено в настоящее время хозяйственным мылом, добавками, регулирующими пенообразование в современных синтетических МС, и хлорсодержащими щелочными ЧС. В промышленности мыло используют в составе смазочно-охлаждающих жидкостей и препаратов для жирования кож [21]. Некоторое значение для производства кускового мыла и технических нужд имеют натриевые мыла смоляных кислот и. кислоты шерстного жира. Металлические мыла (кроме мыл, образованных щелочными металлами) нерастворимы в воде. Наряду с нафтенами металлические мыла находят применение в смазках и как гелеобразующие компоненты углеводородов. Благодаря противогрибковому и антисеборрейному эффекту цинковая соль ундециленовой кислоты находит применение в противоперхотных препаратах. Кальциевые и магниевые мыла плохо растворимы в воде и осаждаются на стенках ванны, а также волосах, придавая им тусклый, неэстетичный вид. Образование известкового мыла в жесткой воде можно предотвратить добавлением диспергаторов известкового мыла — поверхностно-активных веществ, имеющих в своем составе сложные полярные группы (ацилизетионаты, эфиросульфаты, эфиросульфосукцинаты, ПАВ бетаинового типа, этоксилаты спиртов и их синергические смеси) [30-32]. Премированные ненасыщенные жирные кислоты и их производные находят применение в качестве эмульгаторов, утяжеляющих капли масла и предотвращающих расслаивание [33]. Ряд биологически и фармакологически активных веществ, таких, как желчные кислоты и простагландины, а также амфифилы микробиологического происхождения, являются карбоновыми кислотами.

Алкилэтоксикарбоксилаты (эфирокарбоксилаты) получают из оксиэтилированных спиртов или оксиэтилированных алкилфенолов [7,34]. Эфирокарбоксилаты являются мягкими «криптоанионными» ПАВ общей формулы: $R(OCH_2CH_2)_mO(CH_2)_nCOOM$, где R — предпочтительно C_8 – C_{18} алкил или алкиламидоэтил, M — обычно Na^+ или H^+ , $m = 1-20$, а $n = 1-2$. Эфирокарбоксилаты получают либо конденсацией этоксилата с монохлорацетатом натрия, либо каталитическим окислением этоксилата (в последнем случае оксиэтиленовая цепь укорачивается на одно звено).

Эфирокарбоксилаты находят применение в качестве мягких соПАВ в косметике и бытовых химикатах, а также в качестве базового ПАВ, устойчивого в агрессивных средах, например, отбеливателях и дезинфектантах. В широком ассортименте они выпускаются под торговыми марками: «Акуро» (*Kao*), «Empicol C» (*Hutsmari*), «Sandopan» (*Clariant*) и др.

Ацилированные аминокислоты известны как АПАВ достаточно давно. Они также относятся к разряду криптоанионных ПАВ, которые характеризуются дерматологической мягкостью, устойчивостью к солям жесткости и отличной биоразлагаемостью [35, 36]. Наибольшее распространение получили ацилсаркозинаты $RCON(CH_3)CH_2COONa$, сырьевым источником которых являются кислоты кокосового масла, лауриновая и олеиновая кислоты, хлорацетат натрия и метиламин. Еще до второй мировой войны они были известны под торговой маркой «Medialan» (сейчас принадлежит фирме *Clariant*) и использовались как текстильно-вспомогательные вещества и компоненты моющих средств. Для саркозинатов характерны достаточно высокая стойкость к гидролизу, хорошая совместимость с другими ПАВ, высокая устойчивость в жесткой воде. Некоторые саркозинаты проявляют антистатические, мягкие бактериостатические свойства, используются как диспергаторы известкового мыла и ингибиторы коррозии (олеилсаркозинат натрия). Сейчас этот вид ПАВ переживает вторую молодость и широко используется в косметико-гигиенических моющих средствах, зубных пастах. Саркозинаты известны под следующими торговыми марками: «Crodasinc LS/OS» (*Croda*), «Hamposyl C/L/M/O» (*Hampshire*, дочерняя компания *Dow Chemical*), «Korantin SH» (*BASF*), «Medialan LD/KF» (*Clariant*), «Nikko Sarcosinate CN/LN/MN/ON/PN» (*Nikko*).

Из других ациламинокислот значение имеют ацилпирролидонкарбоксилаты, ацилглюкоанаты и ацил-К-алкилглутаматы. Производство последних освоено, в частности, компанией *Cognis* под торговой маркой «Plantarop ACG 35». Они рекомендованы к использованию в мягких средствах для чистки лица и других косметико-гигиенических препаратах.

1.2.4. Фосфорсодержащие АПАВ

Эфиры фосфорной кислоты получают фосфатированием жирных спиртов (I), этоксилатов спиртов и алкилфенолов (II). Первые два вида ПАВ обладают существенно лучшей биоразлагаемостью. Все фосфаты совместимы с кожей, проявляют устойчивость к щелочному гидролизу и окислителям, например, гипохлориту натрия. Их технология напоминает производство алкилсульфатов, но получаемые продукты более разнообразны по структуре и свойствам, поскольку у о-фосфорной имеется три потенциально реакционноспособные группы, а также за счет полиморфизма фосфорных кислот, имеющих общую формулу $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, где $n > 1$. Промышленное значение как ПАВ имеют моно- и диэфиры фосфорной кислоты. Использование полифосфорных кислот в качестве фосфатирующего агента приводит, главным образом, к моноэфирам высокой степени чистоты, которые обладают хорошей пенообразующей способностью, мягким действием на кожу и слизистую глаз. Триэтаноламинные соли алкилсульфатов лучше растворимы в воде, чем натриевые и аммонийные. С другой стороны, растворимость можно менять в широких пределах не только за счет выбора подходящего противоиона, но и длины, вида алкильной и полиалкиленоксидной цепи. Фосфаты являются АПАВ многофункционального действия. В зависимости от строения они могут быть диспергаторами, эмульгаторами, гидротропами, солибилизаторами, выполнять роль регуляторов пенообразования, антистатиков, ингибиторов коррозии, смачивателей. Кроме того, фосфаты используют для экстракции актиноидов и лантаноидов, как флотореагенты, как ингибиторы солеотложения и кристаллизации. Фосфаты выпускаются под следующими торговыми марками: (I) моноалкилфосфаты серии «Arlatone MAP» (*Uniqema*), «Empiphos TM» (*Huntsman*), серии «Hostaphat F» и «Flotinor SM» (*Clariant*), серия «Marlophor» (*Sasol*); (II) «Celanol PS», «Soprophor PA/PS», «Rhodafac PC-100» (все — *Rhodia*), «Crodafos N-3/10» (*Croda*), серия «Empiphos DF» (*Huntsman*), серия «Libraphos» (*Libra*), серия «Phosfetal» (*Zschimmer & Schwarz*) и др.

Производные фосфиновой и фосфоновой кислот в качестве ПАВ фактически не используются. Химия, свойства и применение фосфорсодержащих ПАВ детально описаны в обзоре Г. Басова [37].

1.3. КАТИОННЫЕ ПАВ

Катионными называют ПАВ, молекулы которых в результате диссоциации дают в растворе поверхностно-активный катион и обычный анион. В зависимости от химической природы полярной группы КЛАВ подразделяют на алкиламины, этоксилаты аминов, алкилимидазолины и четвертичные аммониевые соединения. Для КЛАВ обычно не характерно высокое моющее действие, поэтому их относят к специальным ПАВ. КЛАВ, тем не менее, могут включаться в рецептуры бытовых МС с целью придания им смягчительных и антистатических свойств или в кондиционирующие (2-in-1) шампуни. Их совместимости с АПАВ можно достичь рецептурным путем, за счет использования ПАВ-«посредников» (криптоанионных ПАВ, НПАВ и амфолитов). Более характерной областью использования КЛАВ является введение их в биоцидные и антистатические препараты. Ан-

тибактериальные препараты с использованием КЛАВ находят применение в медицине, в частности, в санитарной обработке оборудования и помещений. Их антистатические и смягчительные свойства используются в кондиционерах для белья и трикотажа, в бальзамах-ополаскивателях, средствах укладки волос, препаратах для обработки пластиковых поверхностей. Многие КЛАВ являются неплохими ингибиторами коррозии, флотореагентами, промоторами адгезии (например, в битумных композициях), диспергаторами минеральных суспензий в углеводородных средах, агентами, предотвращающими слеживаемость минеральных удобрений.

1.3.1. Алкиламины и оксиэтилированные амины

Первичные амины получают высокотемпературным аммонолизом природных жирных кислот, конечным продуктом которого являются нитрилы. Нитрилы гидрируют в присутствии никелевого катализатора до аминов RNH_2 . Существуют и другие способы получения аминов (из жирных спиртов, алкилхлоридов и хлорангидридов жирных кислот), не имеющие широкого промышленного применения. Конденсацией жирных кислот, хлорангидридов кислот с этилендиамином и другими полиаминами получают амидоамины. Алифатические амины и полиамины являются слабыми основаниями, по силе сходными с аммиаком. Они, сами по себе или в виде гидроклоридов, сравнительно редко используются в практике вследствие токсичности. Жирные амины ингибируют коррозию, улучшают сцепление гравия с асфальтовым покрытием, используются как коллекторы при флотации калийных руд. Наряду с ацилполиаминами их используют для синтеза ам-

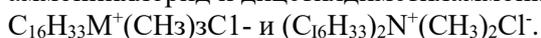
фотерных ПАВ. Этоксилаты жирных аминов представляют собой скорее НПАВ со слабовыраженным катионным характером (см. раздел 1.1.6).

Вторичные амины в качестве ПАВ практически не используются. Третичные амины зарекомендовали себя как ингибиторы коррозии, антистатики, ТВВ, присадки к маслам, реагенты для обработки поверхностей неорганических материалов, а также как полупродукты в органическом синтезе. Ряд амидоаминов используется в косметике по уходу за волосами. В довольно широком ассортименте алкилдиметиламины и диалкилметиламины производятся, например, компанией *Albemarle* под торговыми марками «ADMA Tertiary Amines» и «DAMA Tertiary Amines», а также *Akzo Nobel*, *P&G Chemicals* и рядом других компаний.

1.3.2. Четвертичные аммониевые соединения

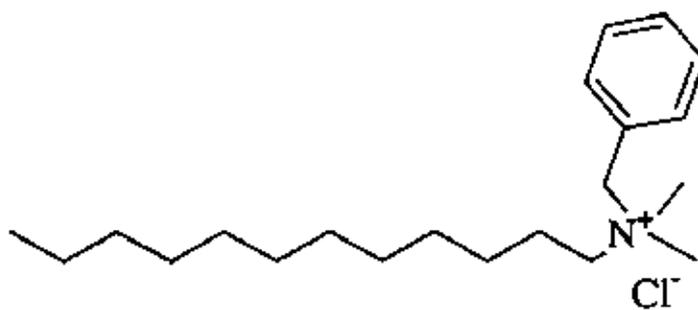
Около 90% всех производимых в мире КЛАВ приходится на четвертичные аммониевые соединения. Пожалуй, это самый разнообразный вид КЛАВ, в состав которых помимо углеводородного хвоста (или двух хвостов) могут входить короткие алкильные, гидроксоалкильные группы, бензил, пиридиниевый и другие гетероциклические фрагменты [38].

Общепринятым методом получения четвертичных аммониевых соединений является исчерпывающее метилирование первичных или вторичных жирных аминов. При этом получают четвертичные аммониевые основания с алифатическими заместителями, например, цетилтриметил-аммонийхлорид и дицетилдиметиламмонийхлорид:



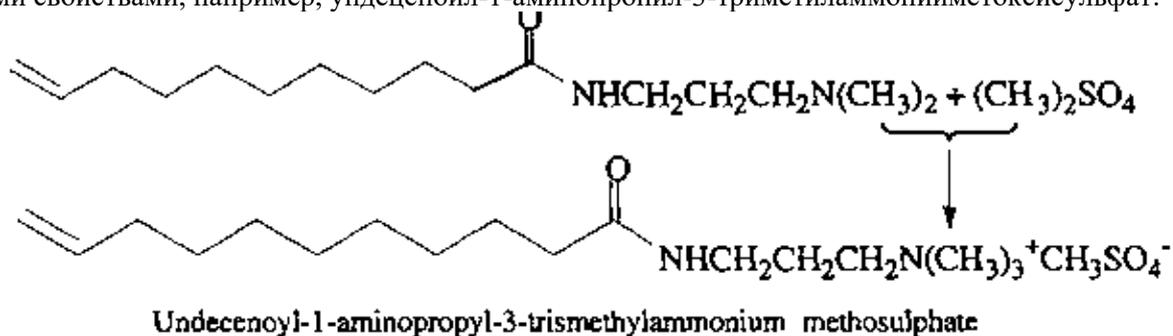
Алифатические «кваты» с одним углеводородным хвостом (I) являются хорошими антистатиками и используются в косметике для волос и в составах для антистатической обработки тканей. Кроме того, они проявляют мягкое бактерицидное действие. Диалкил-производные (II) также используют в средствах кондиционирования белья и волос, но они обладают худшей биоразлагаемостью.

Кватернизация третичных аминов бензилхлоридом ведет к алкилдиметилбензиламмонийхлоридам («бензалконийхлоридам») (III):



Benzyl dodecyl dimethyl ammonium chloride

Из амидоаминов также получают КЛАВ ряда четвертичных аммониевых соединений с интересными свойствами, например, ундеценоил-1-аминопропил-3-триметиламмонийметоксисульфат:



Все четвертичные аммониевые соединения обнаруживают фунгицидные и биоцидные свойства, особенно в отношении грамположительных бактерий [38]. В целом эффективность зависит от длины и насыщенности алкильной цепи, длины и природы коротких заместителей у атома азота, и в меньшей степени от природы противоиона. Наиболее сильно биоцидный эффект выражен у солей алкилдиметилбензиламмония. Многие КЛАВ могут выполнять роль эмульгаторов и пенообразователей, устойчивых в широком диапазоне pH. Антибактериальная активность четвертичных аммониевых соединений исчезает в присутствии АПАВ и анионных полиэлектролитов, образующих с ними малорастворимые соли.

Из соединений с двумя алкильными цепями биоцидный эффект обнаруживают только короткоцепочечные (C₈-C₁₀) гомологи. Соли дистеарил-диметиламмония и т. п. продуктов в значительных количествах использовались как кондиционеры и антистатики, но сейчас уступают место более экологичным КЛАВ.

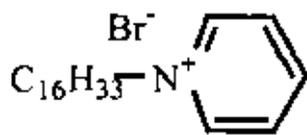
Четвертичные соединения нового поколения относятся к числу биоразлагаемых ПАВ.

Особенностью их строения является то, что алкильная цепь прерывается сложноэфирной («эстеркваты», IV) или амидной группой. Такого рода КПАВ сочетают в себе хорошую биоразлагаемость с мягчительным, антистатическим, антикоррозийным эффектами. Четвертичные производные силиконов рассматриваются в разделе 1.5.

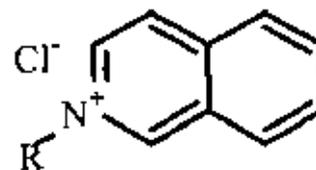
Примеры промышленно выпускаемых четвертичных аммониевых соединений: (I) «Arquad 16-50/18-50/MC-50/C-35/S-50/T-50/HT-50» (*Akzo*), «Adas G-263/265/271» и «Synprolam 35TMMQC/35TMQS» (*ICI Group*), «Empigen CM» (*Huntsman*), «Incroquat CTC-30» и «Incroquat Behenyl TMC» (*Croda*), «Cetrimide BP» (*Rhodia*), «Dehyquart A» (*Cognis*), «Genamin CTAC» (*Clariant*), «Quartamin 24P/86P/60L/CPR/TPR» (*Kao*), (II) «Arquad NF-50/2C-75/HC/2T-70/2HT-75/88» (*Akzo*), «Dodigen 1490», «Genamin DSAC» и «Prapagen WK/WKT/3445» (*Clariant*), «Quartamin DCP» (*Kao*), «Rhodaquat WR» (*Rhodid*), «Synprolam FS» (*ICI Group*); (III): «Arquad B-50/DMHTB-75/DMMCB-50» (*Akzo*), «Dehyquart LDB 50» (*Cognis*), «Empigen BAC/BCM/BCB50» (*Huntsman*), «Protectol KLC 50» (*BASF*), «Tetranyl B-C-80L» (*Kao*); (IV) «Ammonyx GA» (*Stepari*), «Dehyquart E-CA/ AU/F» (*Cognis*), «Tetranyl CO-40/AT-7590/L1» (*Kao*).

1.3.3. Алкилимидазолины и другие гетероциклические КЛАВ

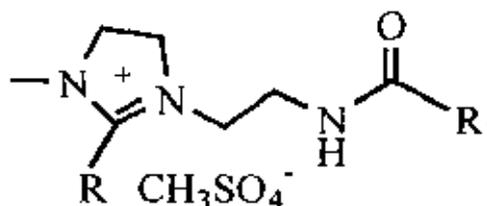
К четвертичным гетероциклическим соединениям относятся КПАВ, имеющие ненасыщенную группу (ароматическую). В деталях этот вид ПАВ описан в соответствующих томах серии «Наука о ПАВ» [38]. Общей особенностью их строения является то, что несущий положительный заряд атом азота является частью гетероцикла. Большинство из используемых ныне промышленных гетероциклических КПАВ являются алкилпиридинийгалогенидами (I) и солями замещенного имидазолия (II). Известны также N-алкилпиперидины и N-алкилморфолины. Некоторые структуры этих КПАВ приведены ниже:



N-cetylpyridinium bromide



N-alkylisoquinolinium chloride



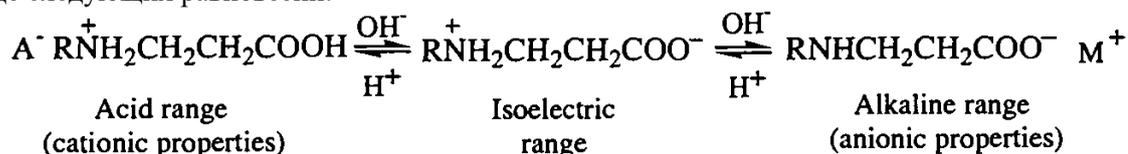
1-methyl-2-alkyl-3-(2-acylaminoethyl)imidazolium methosulphate
where R and R₁ are hydrated tallow, soya or oleic residues

Четвертичные гетероциклические соединения известны в основном как антистатики, смягчители белья и трикотажа, ингибиторы коррозии и биоциды.

Продукты, имеющие промышленное значение: (I) алкилпиридиний-хлориды/бромиды, например: «Dehyquat C/D» (*Cognis*) и «Emcol E 607S» (*Degussa*); (II) «Accosoft 808/808HT» (*Stepan*) и «Ammonyx 4080» (*Onyx*), «Rewoquat W75/90» (*Degussa*).

1.4. АМФОТЕРНЫЕ И ЦВИТТЕР-ИОННЫЕ ПАВ

К амфотерным ПАВ относят амфифилы, функциональная группа которых способна нести и отрицательный, и положительный заряд. Сам термин «амфотерные ПАВ» относится к соединениям, поведение которых зависит от pH среды. Это поведение может быть схематически представлено в виде следующих равновесий:



В этих равновесных структурах под A⁻ и M⁺ подразумеваются анионы (например Cl⁻) и катионы (например Na⁺).

Существует, однако, ряд амфифилов, полярная группа которых включает сильные кислоты и основания, такие, как сульфогруппа и четвертичная аммониевая (бетаиновая) структура. Эти соединения ведут себя и как АПАВ, и как КПАВ, независимо от pH среды, и их выделяют в самостоятельный вид — цвиттер-ионные ПАВ. Известно много различных подходов к синтезу амфотерных и цвиттер-ионных ПАВ [36, 39]. Хотя их доля не превышает 2% от мирового рынка ПАВ, роль их чрезвычайно велика, особенно в косметико-гигиенических моющих средствах [25]. Большинство амфотерных ПАВ можно подразделить на три вида: М-алкилами-нокислоты, N-ациламинокислоты и бетаины.

1.4.1. N-алкиламинокислоты, N-ациламинокислоты и амфотерные производные белков
С середины XX века получили распространение в качестве мягких биоцидов карбоксиметилированные амидо(поли)амины, полученные на алифатических карбоновых кислотах. Несколько видов амфотерных ПАВ получают конденсацией жирных кислот с аминоэтилэтаноламином (NH₂CH₂-CH₂NHCH₂CH₂OH), при этом образуются гетероциклические производные имидазолина, в последующем подвергающиеся гидролизу на стадии алкилирования хлорацетатом натрия или иным реагентом.

Многие из амфолитов содержат четвертичные бетаиноподобные структуры. Они могут находиться в виде свободных кислот или натриевых солей. Практически все амфолиты — N-ациламино-моно- и диглицилаты, р-аминопропионаты и р-иминодипропионаты — производятся на природных жирных кислотах кокосового, подсолнечного и рапсового масел, олеиновой и лауриновой кислотах. Обессоленные продукты обычно маркируются буквенными сочетаниями:

«SF» (salt-free), «K.S» или «ICE» (Keine Salze/Electrolyte). К ПАВ этого ряда относятся «Ampholak» (*Akzo*), «Amphotensid» (*Zschimmer & Schwarz*), «Betadet» (*Kao*), «Deriphat» (*Cognis*), «Empigen CD» (*Huntsman*), «Incremate» (*Cro-da*), «Miranol» и «Mirataine» (*Rhodid*), «Rewoteric» (*Degussa*) и «Librateric» (*Libra*).

ПАВ этого ряда мягко действуют на кожу и слизистые оболочки глаз, выступая в качестве синергистов АПАВ и ПАВ-«посредников» в косметико-гигиенических моющих средствах. Кроме того, они могут «работать» в щелочных очистителях, выполнять роль пенообразователей, эмульгаторов, антистатиков. Многие из них эффективно связывают поливалентные катионы, выполняя, по крайней мере частично, роль комплексонов. В последнее время появились ПАВ-«хелатанты», специально созданные для моющих и других очищающих препаратов (например, «Hampshire LED3A» — ацилпроизводное этилендиаминтриуксусной кислоты компании *Dow Chemical*), совмещающие функции ПАВ и комплексообразователей.

Примерно для тех же целей производится ряд продуктов конденсации хлорангидридов жирных кислот с белковыми гидролизатами. Часто подобные продукты дополнительно модифицируют введением четвертичной аммониевой группы, чем придается повышенная субстантивность к коже и волосам. Гидролизаты животных и растительных белков (коллагена, эластина, кератина, казеина, альбумина, белков злаковых и бобовых культур) сами по себе обнаруживают поверхностно-активные свойства, обладают кондиционирующим и гидратирующим эффектом, снижают раздражающий потенциал со стороны АПАВ в косметических препаратах.

II. ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ПАВ

Существенными для любого ПАВ являются два момента: адсорбция на межфазных границах и агрегация в объеме раствора. Адсорбируясь на границах раздела фаз и образуя мицеллы или какие-то иные агрегаты, ПАВ играют существенную роль в смачивании и растекании, диспергировании, эмульгировании, пенообразовании, солубилизации и многих других явлениях. Чтобы понимать и предсказывать их действие в разных явлениях и практически важных процессах, необходимо представлять основные зависимости между

структурой и свойствами ПАВ, механизмы взаимодействия ПАВ между собой и другими веществами, а также поведение их в сложных системах, таких, как МС.

2.1. ЭФФЕКТИВНОСТЬ В СНИЖЕНИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

Существует огромный массив данных о поверхностном (вода/воздух) и межфазном (масло/вода) натяжении водных растворов ПАВ. Все говорит о том, что строение молекулы ПАВ сильно влияет на его способность снижать натяжение на границе раздела фаз. С ростом длины алкильной или перфторалкильной цепи, с одной стороны, снижается критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) ПАВ, а с другой — растет его избыточная (по сравнению с объемом) концентрация на поверхности, что вызывает определенное для данной концентрации понижение поверхностного натяжения. При малых концентрациях ПАВ это понижение натяжения (или, что то же самое, рост поверхностного давления $\Pi = \gamma_0 - \gamma$, здесь γ_0 — поверхностное натяжение чистого растворителя, обычно воды) является линейной функцией молярной концентрации растворенного вещества c :

$$g = (d\Pi/dc)_{c \rightarrow 0}, \quad (1.1)$$

где g — поверхностная активность [1]. Приращение стандартной свободной энергии адсорбции AG_{CH_2} (или работы адсорбции- AG_{CH_2}), приходящееся на CH_2 -группу алкильной цепи, согласно правилу Траубе, есть величина постоянная

$$1/g_a, \quad (1.2)$$

где n — число CH_2 -групп в цепи. Для НПАВ $g_{n+1}/g_n = 3-5-3.5$ и, следовательно, $AG_{CH_2} = 3$ кДж/ моль.

Согласно принципу независимости поверхностного действия Лэнгмюра [2], свободную энергию адсорбции любой амфифильной молекулы $CH_3(CH_2)_n \cdot X$ можно рассматривать как линейную комбинацию инкрементов гидрофобных и гидрофильных групп, а именно — металлической группы, $(n-1)$ CH_2 -групп и концевой (полярной) группы, т. е.:

$$AG^\circ = AG^\circ_{CH_3} + (n-1)AG^\circ_{CH_2} + AG^\circ \quad (1.3)$$

Третье слагаемое зависит от химической природы полярной группы и ее окружения. Для более детального ознакомления со свободной энергией адсорбции ПАВ можно рекомендовать, например, обратиться к гл. 2 и 3 недавно вышедшей книги под ред. В.Б. Файнермана с соавторами [3].

Производная поверхностного натяжения или давления по концентрации

$$-dy/dc = d\Pi/dc \quad (1.4)$$

имеет максимум ($d\Pi/dc = RTg/c$) при $c \rightarrow 0$ и минимум при $c = \text{ККМ}$. В начальной части изотермы, при больших разбавлениях, точно измерить поверхностное натяжение достаточно сложно. Поэтому величину $(\partial\Pi/\partial c)_{\text{ККМ}}$ можно предложить как меру «эффективности» ПАВ в снижении поверхностного натяжения. Конечная разность, $-\Delta\gamma/\Delta c$, по видимому, практически более приемлема как мера эффективности ПАВ [49]:

$$-\Delta\gamma/\Delta c = (\gamma_0 - \gamma_{\text{ККМ}})/\text{ККМ}, \quad (1.5)$$

где $\gamma_0 - \gamma_{\text{ККМ}} = \Pi_{\text{ККМ}}$ — поверхностное давление адсорбционной пленки ПАВ при ККМ, выше которой Π остается практически неизменным. Для неионогенных и ионогенных ПАВ $\Pi_{\text{ККМ}}$ умеренно зависит от длины алкильной цепи, а существенно большее влияние может оказать разветвление цепи и замена полярной группы. Как показано М. Розеном [4], для большинства обычных ПАВ при поверхностном давлении $\Pi = 20$ мН/м избыточная поверхностная концентрация достигает 84-100% от предельной концентрации насыщения. Тогда величину $(1/c)_{\Pi=20}$ можно связать с изменением свободной энергии адсорбции при бесконечном разбавлении ΔG^0 , адсорбцией насыщения Γ_∞ , и температурой T , используя уравнения Лэнгмюра и Шишковского. Отрицательный логарифм концентрации ПАВ в объемной фазе, необходимой для снижения поверхностного или межфазного натяжения на 20 мН/м, можно использовать как меру эффективности ПАВ в снижении натяжения вследствие адсорбции: $pC_{20} = -\lg C_{(\Pi=20)}$. (1-6)

Как и поверхностная активность, параметр pC_{20} линейно растет с увеличением числа атомов углерода в «хвосте» ПАВ, что отражает отрицательный вклад в свободную энергию адсорбции метиленового звена на границе фаз. С удлинением хвоста на одну CH_2 -группу pC_{20} прирастает пример-

но на 0.28-Ю.31 для большинства углеводородных ПАВ и до 1.0 для фторуглеродных ПАВ, гидрофобный хвост которых состоит из групп CF_2 . Аналогичным образом можно характеризовать и эффективность ПАВ в снижении натяжения на границе жидкость/жидкость из данных измерений межфазного натяжения. И ρ_{c20} , и $\Pi_{\text{ККМ}}$ растут с увеличением ионной силы (особенно в случае ионогенных ПАВ), с удлинением гидрофобного хвоста, при добавлении ПАВ-синергетиков, приносящих специфическое взаимодействие в адсорбционных слоях, и в меньшей степени с ростом температуры [4, 5].

НПАВ из числа оксиэтилированных производных обнаруживают минимум межфазного натяжения и высокую солюбилизирующую способность вблизи точек помутнения (см.: раздел 2.6.4) [6]. В воде их полиок-сиэтиленовая цепь может принимать две пространственные конформации: вытянутую зигзагообразную (при низких степенях оксиэтилирования) и более компактную, змееобразную. В последнем случае адсорбция насыщения не столь велика, что, впрочем, не мешает эффективной стерической стабилизации дисперсий [5].

Поверхностное натяжение у раствора НПАВ, а также АПАВ в присутствии индифферентного электролита связано с его избыточной поверхностной Γ и объемной с концентрациями фундаментальным уравнением Гиббса:

$$\Gamma = \frac{RT}{c} \frac{d\sigma}{d \ln c}, \quad (1.7)$$

где R — газовая постоянная, T — температура. Раствор ПАВ должен быть достаточно разбавленным, чтобы можно было использовать концентрацию вместо активности.

Из уравнения Гиббса следует, что наличие линейной зависимости поверхностного или межфазного натяжения от логарифма концентрации в объеме должно свидетельствовать о том, что достигнуто насыщение адсорбционного слоя ($\Gamma_{\text{ж}}$), которому отвечает линейный участок кривой с максимальным наклоном $y = f(\ln c)$ перед перегибом при ККМ (точка А на рис. 2.1). Выше ККМ (участок А-В) поверхностное натяжение раствора ПАВ остается почти неизменным ввиду того, что образующиеся мицеллы поверхностно неактивны, а концентрация «мономерного» ПАВ меняется незначительно.

Для ионных ПАВ типа 1:1 (как додецилсульфат натрия) в отсутствие электролита уравнение (1.7) следует видоизменить:

$$\Gamma = \frac{2RT}{c} \frac{d\sigma}{d \ln c}, \quad (1.8)$$

Здесь коэффициент «2» учитывает то обстоятельство, что ПАВ диссоциирует на два иона. При умеренных концентрациях соли следует использовать коэффициент активности $1 < f < 2$. Соответственно в знаменателе уравнения (1.8) следует использовать коэффициент «3» для ионогенных ПАВ типа 2:1 или 1:2. Увеличение концентрации электролита ведет к росту Γ вплоть до предельной концентрации насыщения $\Gamma_{\text{ж}}$, которая определяется в основном природой и строением гидрофобной части ПАВ. В 50-70-х г.г. прошедшего века выполнено большое число экспериментальных работ по измерению — в частности, методом выпенивания и методом радиоактивных индикаторов — поверхностной избыточной концентрации ПАВ, и было установлено хорошее согласие теории с экспериментом. Позднее аналогичные исследования были выполнены с использованием малоуглового рассеяния нейтронов и эллипсомерии.

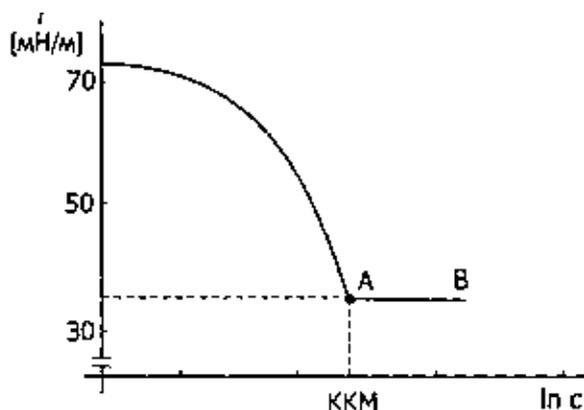


Рис. 2.1. Типичная зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации ПАВ. Точка А соответствует ККМ ПАВ

Положение точки А на кривой (рис. 2.1) является характерным для любого чистого ПАВ и растворителя. Ей соответствует вполне определенное значение поверхностного натяжения и определенная концентрация (ККМ). Как правило, минимум на кривой $\gamma(c)$ или $\gamma(\lg c)$ свидетельствует о наличии следов поверхностно-активных загрязнений, оказывающих влияние на результаты измерений. Особенно сильно в случае АПАВ влияют, например, примеси высших спиртов и карбоновых кислот, из-за латеральных молекулярных взаимодействий в адсорбционном слое. С другой стороны, конформационные изменения в адсорбционном слое полимерных ПАВ, таких, как белки, часто приводят к более сложному адсорбционному поведению (эффектам «старения»), механизм которого получил свое объяснение в работах Р. Миллера и В. Б. Файнермана (обзоры на эту тему — см. [3, 7]).

В гомологических рядах прямоцепочечных амфифилов инкременты свободной энергии адсорбции в расчете на каждую дополнительную группу CH_2 на границах вода/воздух и масло/вода примерно одного порядка и составляют от -2.6 до -3.2 кДж/моль для НПАВ и АПАВ с добавками электролита или без. Для фторированных амфифилов величина ΔG_{CF}° может

достигать -4.0 кДж/моль. Для многих ПАВ температурный коэффициент поверхностного натяжения dy/dT с переходом от истинного раствора к мицеллярному меняет знак поверхностной энтропии с минуса на плюс.

Ряд практических приложений ПАВ — таких, как самопроизвольное эмульгирование и образование микроэмульсий, моющее действие, стабилизация суспензий, извлечение нефти из пласта, образование водной пленки на углеводороде, стабильность пен, образованных двумя жидкостями, и т. п. — требует достижения низких межфазных натяжений. Значительное понижение поверхностного или межфазного натяжения достигается выбором подходящего ПАВ, выбором концентрации, ионной силы, органического соразтворителя или ПАВ-синергетика.

Так, высокомолекулярные нефтяные сульфонаты и диалкилбензол-сульфонаты (с предпочтительно разветвленными алкилами равной длины) эффективнее других ПАВ в снижении межфазного натяжения между водой и нефтью. С другой стороны, эти требования в отношении оптимальной структуры ПАВ могут находиться в противоречии со стандартами, касающимися защиты природной среды, принимая во внимание плохую биоразлагаемость «диалкилароматики», к тому же имеющей разветвленные цепи [8]. Возможность достижения ультранизких натяжений на границе «масло/вода» (предпосылка к вы-

Кинетика адсорбции ПАВ к свежесформированному участку поверхности, а также вязкоупругое поведение адсорбционных слоев играют важную роль в пенообразовании, эмульгировании, очистке, крашении, технологии фотоматериалов и других областях. Для практического измерения поверхностного и межфазного натяжения — как в условиях, приближенных к равновесным, так и в процессе формирования слоя — разработано много вариаций методов и приборов [12]. Ряд рекомендаций относительно проведения измерений натяжения в водных растворах ПАВ содержится в Международных стандартах (ISO) — см.: Приложение //справочника.

2.2. РАСТЕКАНИЕ, СМАЧИВАНИЕ, МОЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ

Чтобы достичь самопроизвольного растекания водного раствора ПАВ (W) по подложке, например, другой несмешивающейся жидкости (O), должно выполняться определенное соотношение между их поверхностными и межфазным натяжениями, известное как коэффициент растекания S_{wo} . Если значение S_{wo} , задаваемое уравнением $S_{wo} = \gamma_o - (\gamma_w + \gamma_{wo})$ C^{1-9}

положительно, то растекание происходит самопроизвольно. Если $S_{wo} < 0$, то растекания раствора ПАВ не наблюдается. Чем больше начальная разница между γ_o и $(\gamma_w + \gamma_{wo})$, тем больше движущая сила растекания. Теснению нефти из пласта раствором ПАВ и успешной реализации третичной добычи нефти) зависит, с одной стороны, от химического сродства между нефтью и углеводородным хвостом ПАВ, а с другой стороны — от состава нефти [9, 10].

Микроэмульсионные системы ПАВ, используемые в нефтедобыче, содержат низшие алифатические спирты, обычно пропанол, бутанол или пентанол. Спирты повышают сольubilизацию нефти и растворимость ПАВ плюс ускоряют адсорбцию к границам раздела и обеспечивают глубокий минимум (до < 0.01 мН/м) межфазного натяжения в результате роста химического потенциала всех компонентов смежных фаз [11].

Несмотря на присущее растворам фторуглеродных ПАВ очень низкое поверхностное натяжение, они не способны давать водной пленки на поверхности горючих нефтепродуктов из-за низкого сродства (олеофобности) к границе O/W, о чем свидетельствуют высокие значения γ_{wo} . С другой стороны, сродство к маслу обычных ПАВ, не способных конкурировать с фторПАВ на границе с воздухом, может в полной мере реализоваться к границе O/W. Принимая во внимание известную неидеальность поведения (а подчас несмешиваемость) углеводородных и фторуглеродных ПАВ на границах раздела фаз, а также в мицеллах (см., например [5b, 13]), можно ожидать, что комбинации этих ПАВ будут хорошо растекаться на углеводородах с поверхностным натяжением $\gamma_o \ll 20$ мН/м или даже ниже. Эта асимметричная пленка на углеводородной подложке схематически представлена на рис. 2.2.

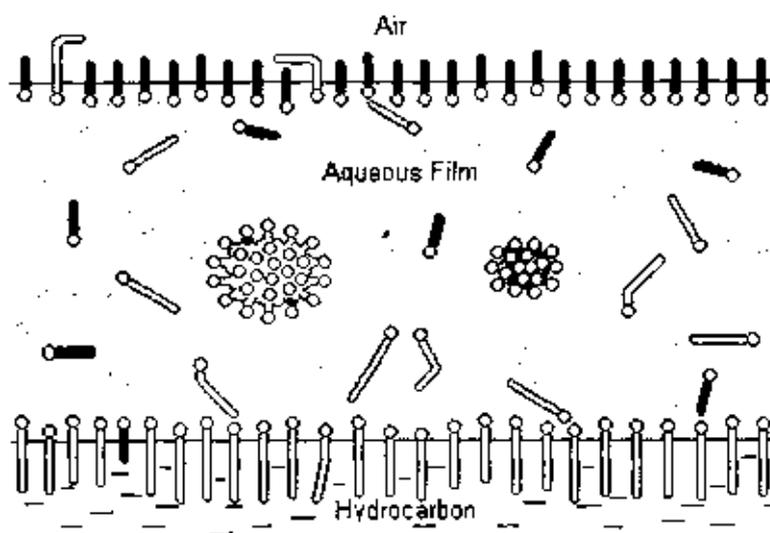


Рис. 2.2. Образование водной пленки на поверхности углеводорода как результат ограниченной смешиваемости обычного ПАВ и фторуглеродного ПАВ (черные хвосты) в мицеллах и адсорбционных слоях [3]

Прогресс в понимании физико-химических принципов формирования таких пленок послужил толчком к созданию гаммы высокоэффективных пленкообразующих (АFFF), фторпротеиновых и универсальных пенообразователей для пожаротушения [14, 15]. Вообще, на практике для достижения большей эффективности и из экономии фторуглеродные ПАВ часто используют в сочетании с углеводородными ПАВ в виде бинарных, тройных и более сложных смесей. По эффективности в снижении поверхностного натяжения водных и неводных растворов кремнийорганические ПАВ занимают промежуточное положение между углеводородными и фторуглеродными ПАВ [16]. Другой иллюстрацией растекания как практически важного процесса является действие нерастворимых в среде (гетерогенных) антивспенивателей, типа силиконов и ППГ [16, 17].

Помимо всего прочего, растекание раствора ПАВ по твердой подложке зависит от шероховатости, состава и чистоты поверхности. Многие ПАВ, особенно из числа низкоокисэтилированных неионогенных, зарекомендовали себя как отличные смачиватели.

Другим критерием растекания, который также легко поддается оценке, в том числе для твердых тел, является давление растекания: $\Delta p = \gamma_w - \gamma_{sw} < 0$. Однако если межфазное натяжение раствора ПАВ с маслом или твердым телом велико, то растекание может не состояться, а раствор сформируется на поверхности, соответственно, в линзу или каплю конечных размеров. При равновесии форма капли на твердой поверхности (S) определяется балансом действующих на ее мениске сил, известным как уравнение Юнга:

$$\gamma_w \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{sw}, \quad (1.10)$$

где θ — образуемый ею краевой угол смачивания (рис. 2.3), γ_w — поверхностное натяжение смачивающего раствора, γ_s — поверхностное натяжение твердого тела, γ_{sw} — межфазное натяжение твердое тело/раствор. Предполагается, что поверхностное давление адсорбционной пленки на твердой поверхности отсутствует (что обычно соблюдается на низкоэнергетических поверхностях, типа парафина, или в отсутствие ПАВ).

Выигрыш свободной энергии в результате смачивания выражается в виде работы адгезии:

$$W_a = \gamma_s + \gamma_w - \gamma_{sw} \quad (1.11)$$

или с учетом уравнения (1.10)

$$W_a = \gamma_w (1 + \cos \theta) \quad (1.12)$$

Соотношение (1.12), известное как уравнение Дюпре-Юнга, характеризует степень взаимодействия раствора ПАВ с гладкой плоской подложкой, но может также служить критерием эффективности смачивания твердых тел любой иной формы, например, нити, волокнистого или пористого материала. Достаточно лишь измерить с хорошей точностью поверхностное натяжение раствора смачивателя и краевой угол: чем меньше θ , тем больше величина W_a , стремящаяся к $2\gamma_w$ (условие полного смачивания поверхности). Вместо работы адгезии в качестве критерия смачиваемости иногда используют «напряжение смачивания» $\gamma_w \cos \theta$ (wetting tension — в англоязычной литературе), в пределе стремящееся к γ_w

Преимущественное смачивание поверхности раствором ПАВ, а не маслом-загрязнителем (наряду с предельно низким $\gamma_{\text{св}}$ по отношению к жирам и маслам) является важной предпосылкой в создании эффективных систем очистки [18, 19]. Мытье (очистка) является многофакторным процессом и непосредственно зависит от вытеснения загрязнения с поверхности, прямо связанного с изменением условий ее избирательного смачивания. Далее вступают в силу эмульгирование, диспергирование (в отношении твердых частиц) загрязнения, предотвращение его повторного осаждения. Солюбилизация остаточных жироподобных загрязнений также играет не последнюю роль, особенно в случае косметико-гигиенических МС [20], причем как в процессе мытья, так и в плане восполнения (пережиривания) поверхности липидными компонентами.

Данные θ (или лучше в виде работы адгезии, напряжения смачивания) несут полезную информацию о компонентах, готовых потребительских или промышленных продуктах, таких, как эмульенты, кондиционирующие препараты, адгезивы, полимеры медико-биологического назначения, ТВВ и т. п. На практике оценка смачиваемости растворами ПАВ, моющего средства или какого-нибудь специального препарата нередко сводится к простым тестам в стандартизованных условиях (см., например

[18, 21], а также ряд стандартов в *Приложении II*). Это может быть определение времени погружения материала в раствор (мотка пряжи, навески порошка и т. п.) или нахождение привеса тест-образца, впитавшего жидкость за определенный промежуток времени.

2.3. ПАВ КАК СТАБИЛИЗАТОРЫ ЭМУЛЬСИИ И КОНЦЕПЦИЯ ГЛБ

Эмульсией называют дисперсную систему, состоящую из двух или более жидких фаз, одна из которых (имеющая название дисперсионная среда) является непрерывной.

Бывают *прямые* эмульсии (с водной дисперсионной средой, иначе называемые эмульсиями типа «масло в воде», М/В) и *обратные* эмульсии (в которых дисперсионной средой является несмешивающаяся с водой жидкость, иначе называемые эмульсиями типа «вода в масле», В/М). И те, и другие широко используются в самых разных составах и технологических процессах. Известны

также *множественные* эмульсии, в которых крупные капли жидкости, взвешенные в другой не-смешивающейся жидкости, содержат включения более мелких капель еще одной жидкости. Если объемная доля дисперсной фазы превышает 20%, то между капельками эмульсии возникают контакты, что резко меняет многие ее свойства, в первую очередь реологические. Такую эмульсию считают концентрированной. Дальнейшее увеличение доли дисперсной фазы (до 74 об.%) влечет искажение формы капель и переход их в полиэдрическую форму. Разбавленные эмульсии обнаруживают все характерные свойства дисперсных систем, такие, как: светорассеяние, мутность, электрофорез, склонность к флокуляции и коалесценции, к осаждению под действием силы тяжести (седиментации) или всплытию частиц.

Получая эмульсии, исследователь или практик должен знать: 1) какой эмульгатор или смесь эмульгаторов следует выбрать для получения эмульсии с требуемыми свойствами при минимуме трудозатрат; 2) какого типа (М/В или В/М) эмульсия получится в данных условиях; 3) насколько полученная эмульсия будет стабильной; 4) какими свойствами, например реологическими, она будет обладать.

Все эмульгаторы можно разделить на три вида: поверхностно-активные вещества (ПАВ), высокомолекулярные соединения (гидроколлоиды) и тонкодисперсные твердые вещества. ПАВ адсорбируются на границе масло/вода с образованием мономолекулярной пленки и снижают свободную энергию (межфазное натяжение) между водой и маслом. ВМС, адсорбируясь на границе раздела фаз, образуют структурно-механический барьер вокруг капель эмульсии и препятствуют их слиянию. Тонкодисперсные порошки, концентрируясь на границе раздела фаз, тоже способны препятствовать слиянию капель за счет стерической стабилизации.

2.3.1. Общие сведения о системе ГЛБ

У. Гриффином [22] разработана полуэмпирическая шкала чисел ГЛБ, которые характеризуют действие ПАВ как эмульгаторов. Он предложил систематизировать известные амфифильные эмульгаторы, состоящие из гидрофобных (липофильных) и гидрофильных групп, в соответствии с их способностью стабилизировать прямые или обратные эмульсии. Все числа ГЛБ находятся в интервале от 0 (неполярный углеводород) до 40 (для одного из самых гидрофильных ПАВ — додецилсульфата натрия). Чем гидрофильнее молекула ПАВ, тем выше значение ГЛБ. В дальнейшем система ГЛБ была усовершенствована и развита в стройную классификацию ПАВ-эмульгаторов. Система ГЛБ дает достаточно определенный ответ, по крайней мере, на первые два вопроса: *какие* ПАВ подходят, а *какие нет* и *что* будет получено в итоге. В том, что касается стабильности эмульсии и прогнозирования свойств, важную роль играют строение ПАВ, природа «масла», специфические взаимодействия компонентов и такая дифильность строения характерна для всех ПАВ-эмульгаторов, хотя строение некоторых бывает более сложным — может быть несколько углеводородных радикалов и несколько полярных групп, как, например, в ок-сиэтилированном касторовом масле. Эмульгаторы с преобладанием липо-фильного характера имеют низкие числа ГЛБ — от 8 и ниже. Они практически нерастворимы в воде. Эмульгаторы с преобладанием гидрофильного характера имеют числа ГЛБ от 11 и выше, они хорошо растворимы в воде. В эмульсии они, по правилу Банкрофта, сосредоточены на межфазной границе М/В преимущественно в водной фазе. Интервал от 8 до 11 занимают эмульгаторы с промежуточными свойствами. В той или иной мере они растворимы в маслах и могут диспергироваться в воде, образуя эмульсии.

Если имеется смесь двух или более эмульгаторов, то результирующее значение ее ГЛБ легко поддается расчету. Предположим, необходимо определить значение ГЛБ для смеси, состоящей на 70 масс. % из полиок-сиэтиленсорбитанмоноолеата (продукт Tween 80, ГЛБ 15,0) и на 30 масс.% из сорбитанмоноолеата (Span 80, ГЛБ 4,3). Расчет выглядит так:

углеводородная часть -> i-----:-----\J *~ полярная группа

○

отчасти соотношение водной и «масляной» фаз. Ограниченность концепции ГЛБ в этом плане следует из ее физико-химического смысла: гидрофильно-липофильный баланс в некоем масштабе отражает величину коэффициента распределения ПАВ между водной и масляной фазами [23, 24].

Опираясь на интуицию, можно долго и не слишком успешно заниматься подбором ПАВ для эмульсионной системы. Система ГЛБ хороша уже тем, что существенно сужает круг поиска из множества марок промышленных ПАВ. Она позволяет сравнительно быстро выбрать необходимый эмульгатор или смесь эмульгаторов, если известны их числа ГЛБ и оптимальный («требуемый») ГЛБ для эмульгирования масляной фазы. Главный принцип систематизации заключается в том, что число ГЛБ эмульгатора — неважно, один он или смесевой — должно совпадать с этим требуемым ГЛБ. Для многих промышленно выпускаемых эмульгаторов числа ГЛБ определены опытным путем, и их можно найти в специальных справочниках, фирменных каталогах и руководствах (см., например, [25]).

Так, глицеринмоноостеарат представляет собой типичный липофильный эмульгатор. Дословный перевод с греческого — *lipos + phileo*, т.е. «любящий масло». Это означает, что баланс между его углеводородной частью, имеющей родство к масляной фазе, и полярной (гидрофильной) группой, имеющей родство к воде, сильно смещен в сторону первой.

Любое ПАВ-эмульгатор с одним углеводородным радикалом и полярной группой схематически можно представить так: ГЛБ (смеси) = $15,0 \times 0,7 + 4,3 \times 0,3 = 10,5 + 1,3 = 11,8$ Иначе говоря, ГЛБ смеси ПАВ — величина аддитивная. Это дает большие удобства практического плана, так как не всегда возможно (и нецелесообразно) синтезировать эмульгатор четко с требуемым значением ГЛБ, равным 11,8, хотя именно оно, скажем, оптимально для получения стабильной эмульсии изопропилмирилата в воде. В крайнем случае, если оптимум стабильности эмульсии лежит где-то поблизости (например, при ГЛБ 11,6 — что установлено опытным путем), то массовое соотношение масло- и водорастворимых эмульгаторов в смеси легко подкорректировать расчетом от обратного:

$$15,0x + 4,3(1-x) = 11,6$$

Отсюда массовая доля Tween 80 в смеси должна быть равна $x = 0,68$ (68 %), а масс. доля Span 80 — $(1 - 0,68) = 0,32$ (32%).

Такая система подбора тем удобна, что уже по значению ГЛБ можно судить, для чего годится данный эмульгатор или смесь эмульгаторов: будет ли он(а) давать прямую эмульсию, обратную эмульсию, или, скажем, действовать как солюбилизатор (растворитель) отдушек и масел. Если посмотреть на все многообразие эмульгаторов и классифицировать их в соответствии с химическим строением, то можно заметить, что каждый химический тип перекрывает определенный диапазон ГЛБ. Так, для «Твинов» это диапазон от 15,0 до 16,7. Для разных типов эмульгаторов диапазон действия перекрывается, и следовательно, между ними можно выбирать и испытывать эффективность ПАВ одного типа в сравнении с другим. Эта эффективность в основном зависит от химической структуры ПАВ (это может быть мыло, неионогенный простой полиэфир, сложный эфир, амфифил с алифатической или ненасыщенной углеводородной цепью и т. п.). Важно отметить, что аддитивности чисел ГЛБ не следует ожидать для смесей с сильным специфическим взаимодействием компонентов. Система ГЛБ не «чувствует» подобные тонкости, и в этом ее известный недостаток.

2.3.2. Связь ГЛБ эмульгатора с другими параметрами системы

Эмульгаторы с низкими числами ГЛБ хорошо растворимы в неполярных растворителях, не смешивающихся с водой. К таким растворителям относятся все природные и химически модифицированные масла, эфиры жирных кислот и высших спиртов, ланолин, парфюмерное и медицинское масло, жирные кислоты и спирты, синтетические и природные воски, большинство силиконов. И наоборот: гидрофильные эмульгаторы с числами ГЛБ > 11 имеют тенденцию преимущественно растворяться в водной и водно-спиртовой среде. Гидрофильные эмульгаторы или смеси ис-

2.1. ЭФФЕКТИВНОСТЬ В СНИЖЕНИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

Существует огромный массив данных о поверхностном (вода/воздух) и межфазном (масло/вода) натяжении водных растворов ПАВ. Все говорит о том, что строение молекулы ПАВ сильно влияет на его способность снижать натяжение на границе раздела фаз. С ростом длины алкильной или перфторалкильной цепи, с одной стороны, снижается критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) ПАВ, а с другой — растет его избыточная (по сравнению с объемом) концентрация на поверхности, что вызывает определенное для данной концентрации понижение поверхностного натяжения. При малых концентрациях ПАВ это понижение натяжения (или, что то же самое, рост поверхностного давления $\Pi = \gamma - \gamma_0$, здесь γ_0 — поверхностное натяжение чистого растворителя, обычно воды) является линейной функцией молярной концентрации растворенного вещества с:

$$g = \left(\frac{d\Pi}{dc} \right)_{c \rightarrow 0} \quad (1.1)$$

где g — поверхностная активность [1]. Приращение стандартной свободной энергии адсорбции ΔG_{CH} (или работы адсорбции $-\Delta G_{CH}$), приходящееся на CH_2 -группу алкильной цепи, согласно правилу Траубе, есть величина постоянная

$$bG^{\circ}_{CH_2} = -RT \ln(g_{n+1}/g_n) \quad (1.2)$$

где n — число CH_2 -групп в цепи. Для НПВ $g_{n+1}/g_n = 3+3.5$ и, следовательно, $\Delta G_{CH} = 3$ кДж/моль.

Согласно принципу независимости поверхностного действия Лэнгмюра [2], свободную энергию адсорбции любой амфифильной молекулы $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-I-X}$ можно рассматривать как линейную комбинацию инкрементов гидрофобных и гидрофильных групп, а именно — металлической группы, $(n-1)$ CH_2 -групп и концевой (полярной) группы, т. е.:

$$\text{AG}^\circ = \text{AG}^\circ_{\text{CH}_3} + (n-1)\text{AG}^\circ_{\text{H}_2} + \text{AG}^\circ \quad (1.3)$$

Третье слагаемое зависит от химической природы полярной группы и ее окружения. Для более детального ознакомления со свободной энергией адсорбции ПАВ можно рекомендовать, например, обратиться к гл. 2 и 3 недавно вышедшей книги под ред. В.Б. Файнермана с соавторами [3].

Производная поверхностного натяжения или давления по концентрации

$$-dy/dc = dn/dc \quad (1.4)$$

имеет максимум $(d\pi/dc = RTF/c)$ при $c \rightarrow 0$ и минимум при $c = \text{ККМ}$. В начальной части изотермы, при больших разбавлениях, точно измерить поверхностное натяжение достаточно сложно. Поэтому величину $(\pi/c)_{\text{ККМ}}$ можно предложить как меру «эффективности» ПАВ в снижении поверхностного натяжения. Конечная разность, $-\Delta\pi/\Delta c$, по-видимому, практически более приемлема как мера эффективности ПАВ [49]:

$$-\Delta\pi/\Delta c = -(y_0 - y_{\text{тм}})_{\text{УККМ}}, \quad \text{a.5}$$

где $y_0 \sim \text{Уккм} = \Pi_{\text{ККМ}}$ — поверхностное давление адсорбционной пленки ПАВ при ККМ, выше которой Π остается практически неизменным. Для неионогенных и ионогенных ПАВ $\Pi_{\text{ККМ}}$ умеренно зависит от длины алкильной цепи, а существенно большее влияние может оказать разветвление цепи и замена полярной группы. Как показано М. Розеном [4], для большинства обычных ПАВ при поверхностном давлении $\Pi = 20$ мН/м избыточная поверхностная концентрация достигает 84-100% от предельной концентрации насыщения. Тогда величину $(1/c)_{\Pi=20}$ можно связать с изменением свободной энергии адсорбции при бесконечном разбавлении ΔG^0 , адсорбцией насыщения Γ_∞ и температурой T , используя уравнения Лэнгмюра и Шишковского. Отрицательный логарифм концентрации ПАВ в объемной фазе, необходимой для снижения поверхностного или межфазного натяжения на 20 мН/м, можно использовать как меру эффективности ПАВ в снижении натяжения вследствие адсорбции: $\text{PC}_2\text{Q} = -\lg C_{(n=20)}$

(1-6)

Как и поверхностная активность, параметр rc_{20} линейно растет с увеличением числа атомов углерода в «хвосте» ПАВ, что отражает отрицательный вклад в свободную энергию адсорбции метиленового звена на границе фаз. С удлинением хвоста на одну CH_2 -группу rc_{20} прирастает примерно на $0.28^{n-0.31}$ для большинства углеводородных ПАВ и до 1.0 для фторуглеродных ПАВ, гидрофобный хвост которых состоит из групп CF_2 . Аналогичным образом можно характеризовать и эффективность ПАВ в снижении натяжения на границе жидкость/жидкость из данных измерений межфазного натяжения. И rc_{20} , и $\Pi_{\text{ККМ}}$ растут с увеличением ионной силы (особенно в случае ионогенных ПАВ), с удлинением гидрофобного хвоста, при добавлении ПАВ-синергетиков, привносящих специфическое взаимодействие в адсорбционных слоях, и в меньшей степени с ростом температуры [4, 5].

НПАВ из числа оксиэтилированных производных обнаруживают минимум межфазного натяжения и высокую солюбилизирующую способность вблизи точек помутнения (см.: раздел 2.6.4) [6]. В воде их полиоксиэтиленовая цепь может принимать две пространственные конформации: вытянутую зигзагообразную (при низких степенях оксиэтилирования) и более компактную, змееобразную. В последнем случае адсорбция насыщения не столь велика, что, впрочем, не мешает эффективной стерической стабилизации дисперсий [5].

Поверхностное натяжение у раствора НПАВ, а также АПАВ в присутствии индифферентного электролита связано с его избыточной поверхностной Γ и объемной с концентрациями фундаментальным уравнением Гиббса:

$$RTd\ln c$$

где R — газовая постоянная, T — температура. Раствор ПАВ должен быть достаточно разбавленным, чтобы можно было использовать концентрацию вместо активности.

Из уравнения Гиббса следует, что наличие линейной зависимости поверхностного или межфазного натяжения от логарифма концентрации в объеме должно свидетельствовать о том, что достигнуто насыщение адсорбционного слоя (Γ_∞), которому отвечает линейный участок кривой с максимальным наклоном $y = f(\ln c)$ перед перегибом при ККМ (точка А на рис. 2.1). Выше ККМ (участок А-В) поверхностное натяжение раствора ПАВ остается почти неизменным ввиду того, что образующиеся мицеллы поверхностно неактивны, а концентрация «мономерного» ПАВ меняется незначительно.

Для ионных ПАВ типа 1:1 (как додецилсульфат натрия) в отсутствие электролита уравнение (1.7) следует видоизменить:

$$\Gamma = \dots \quad (1.8)$$

$$2RTd\ln c$$

Здесь коэффициент «2» учитывает то обстоятельство, что ПАВ диссоциирует на два иона. При умеренных концентрациях соли следует использовать коэффициент активности $1 < f < 2$. Соответственно в знаменателе уравнения (1.8) следует использовать коэффициент «3» для ионогенных ПАВ типа 2:1 или 1:2. Увеличение концентрации электролита ведет к росту Γ вплоть до предельной концентрации насыщения Γ_{∞} , которая определяется в основном природой и строением гидрофобной части ПАВ. В 50-70-х г.г. прошедшего века выполнено большое число экспериментальных работ по измерению — в частности, методом выпенивания и методом радиоактивных индикаторов — поверхностной избыточной концентрации ПАВ, и было установлено хорошее согласие теории с экспериментом. Позднее аналогичные исследования были выполнены с использованием малоуглового рассеяния нейтронов и эллипсометрии.

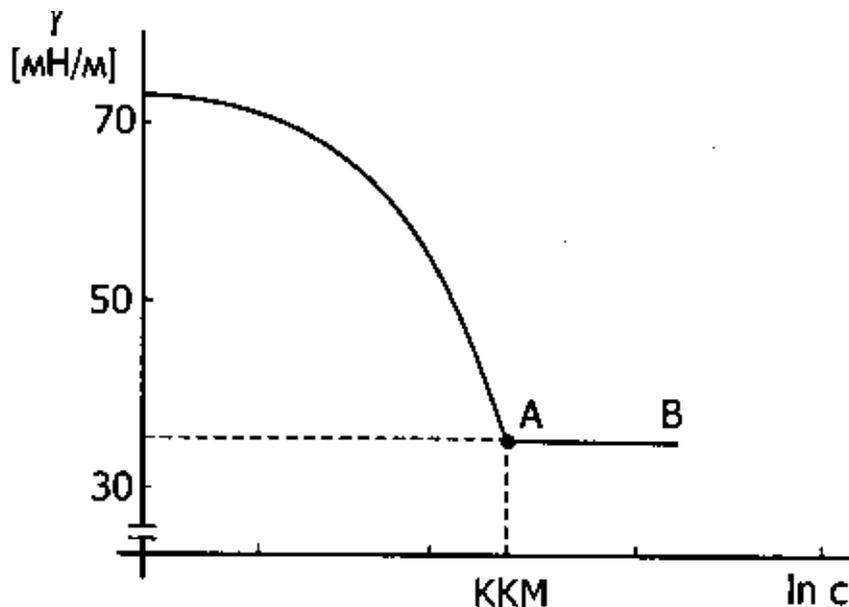


Рис. 2.1. Типичная зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации ПАВ. Точка А соответствует ККМПАВ

Положение точки А на кривой (рис. 2.1) является характерным для любого чистого ПАВ и растворителя. Ей соответствует вполне определенное значение поверхностного натяжения и определенная концентрация (ККМ). Как правило, минимум на кривой $\gamma(c)$ или $\gamma(\lg c)$ свидетельствует о наличии следов поверхностно-активных загрязнений, оказывающих влияние на результаты измерений. Особенно сильно в случае АПАВ влияют, например, примеси высших спиртов и карбоновых кислот, из-за латеральных молекулярных взаимодействий в адсорбционном слое. С другой стороны, конформационные изменения в адсорбционном слое полимерных ПАВ, таких, как белки, часто приводят к более сложному адсорбционному поведению (эффектам «старения»), механизм которого получил свое объяснение в работах Р. Миллера и В. Б. Файнермана (обзоры на эту тему — см. [3, 7]).

В гомологических рядах прямоцепочечных амфифилов инкременты свободной энергии адсорбции в расчете на каждую дополнительную группу CH_2 на границах вода/воздух и масло/вода примерно одного порядка и составляют от -2.6 до -3.2 кДж/моль для НПАВ и АПАВ с добавками электролита или без. Для фторированных амфифилов величина ΔG°_f может достигать -4.0 кДж/моль. Для многих ПАВ температурный коэффициент поверхностного натяжения $d\gamma/dT$ с переходом от истинного раствора к мицеллярному меняет знак поверхностной энтропии с минуса на плюс.

Ряд практических приложений ПАВ — таких, как самопроизвольное эмульгирование и образование микроэмульсий, моющее действие, стабилизация суспензий, извлечение нефти из пласта, образование водной пленки на углеводороде, стабильность пен, образованных двумя жидкостями, и т. п. — требует достижения низких межфазных натяжений. Значительное понижение поверхностного или межфазного натяжения достигается выбором подходящего ПАВ, выбором концентрации, ионной силы, органического соразтворителя или ПАВ-синергетика.

Так, высокомолекулярные нефтяные сульфонаты и диалкилбензол-сульфонаты (с предпочтительно разветвленными алкилами равной длины) эффективнее других ПАВ в снижении межфазного натяжения между водой и нефтью. С другой стороны, эти требования в отношении оптимальной структуры ПАВ могут находиться в противоречии со стандартами, касающимися защиты природ-

ной среды, принимая во внимание плохую биоразлагаемость «диалкилароматики», к тому же имеющей разветвленные цепи [8]. Возможность достижения ультранизких натяжений на границе «масло/вода» (предпосылка к вытеснению нефти из пласта раствором ПАВ и успешной реализации третичной добычи нефти) зависит, с одной стороны, от химического сродства между нефтью и углеводородным хвостом ПАВ, а с другой стороны — от состава нефти [9, 10].

Микроэмульсионные системы ПАВ, используемые в нефтедобыче, содержат низшие алифатические спирты, обычно пропанол, бутанол или пентанол. Спирты повышают солубилизацию нефти и растворимость ПАВ плюс ускоряют адсорбцию к границам раздела и обеспечивают глубокий минимум (до < 0.01 мН/м) межфазного натяжения в результате роста химического потенциала всех компонентов смежных фаз [11]. Кинетика адсорбции ПАВ к свежесформированному участку поверхности, а также вязкоупругое поведение адсорбционных слоев играют важную роль в пенообразовании, эмульгировании, очистке, крашении, технологии фотоматериалов и других областях. Для практического измерения поверхностного и межфазного натяжения — как в условиях, приближенных к равновесным, так и в процессе формирования слоя — разработано много вариаций методов и приборов [72]. Ряд рекомендаций относительно проведения измерений натяжения в водных растворах ПАВ содержится в Международных стандартах (ISO) — см.: Приложение II справочника.

2.2. РАСТЕКАНИЕ, СМАЧИВАНИЕ, МОЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ

Чтобы достичь самопроизвольного растекания водного раствора ПАВ (W) по подложке, например, другой несмешивающейся жидкости (O), должно выполняться определенное соотношение между их поверхностными и межфазными натяжениями, известное как коэффициент растекания S_{wo} . Если значение S_{wo} задаваемое уравнением

положительно, то растекание происходит самопроизвольно. Если $S_{wo} < 0$, то растекания раствора ПАВ не наблюдается. Чем больше начальная разница между γ_{O} и $(\gamma_{W} + \gamma_{OW})$, тем больше движущая сила растекания. Несмотря на присущее растворам фторуглеродных ПАВ очень низкое поверхностное натяжение, они не способны давать водной пленки на поверхности горючих нефтепродуктов из-за низкого сродства (олеофобности) к границе O/W, о чем свидетельствуют высокие значения $\gamma_{O/W}$. С другой стороны, сродство к маслу обычных ПАВ, не способных конкурировать с фторПАВ на границе с воздухом, может в полной мере реализоваться к границе O/W. Принимая во внимание известную неидеальность поведения (а подчас несмешиваемость) углеводородных и фторуглеродных ПАВ на границах раздела фаз, а также в мицеллах (см., например [5b, 13]), можно ожидать, что комбинации этих ПАВ будут хорошо растекаться на углеводородах с поверхностным натяжением $\gamma_{O} \sim 20$ мН/м или даже ниже. Эта асимметричная пленка на углеводородной подложке схематически представлена на рис. 2.2.

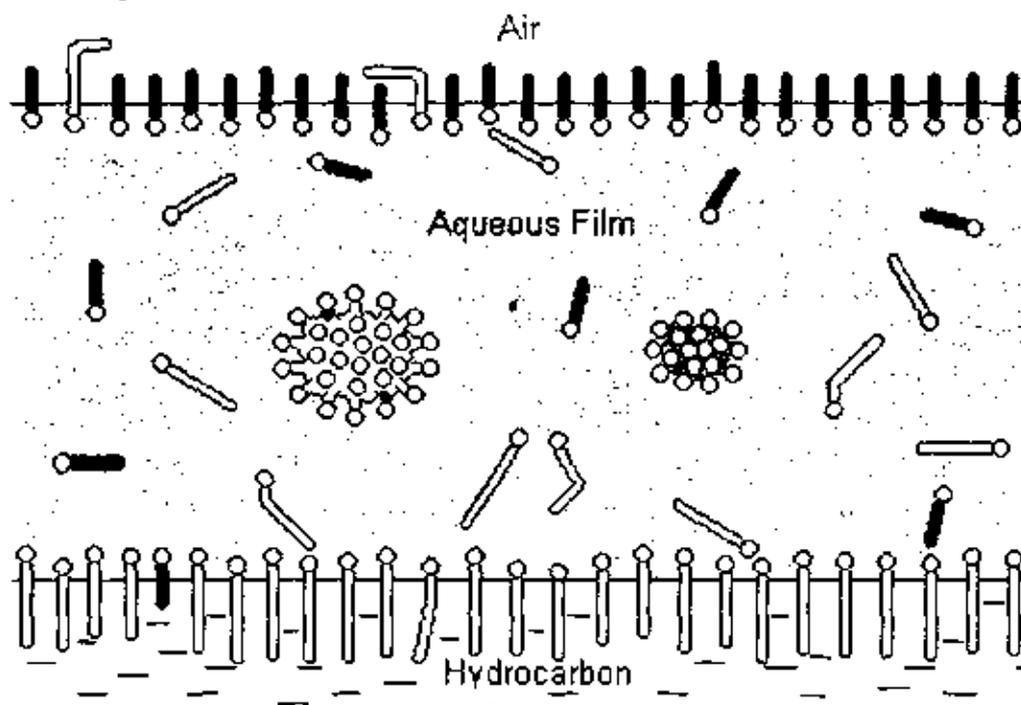


Рис. 2.2. Образование водной пленки на поверхности углеводорода

как результат ограниченной смешиваемости обычного ПАВ и фторуглеродного ПАВ (черные хвосты) в мицеллах и адсорбционных слоях [3]

Прогресс в понимании физико-химических принципов формирования таких пленок послужил толчком к созданию гаммы высокоэффективных пленкообразующих (АFFF), фторпротеиновых и универсальных пенообразователей для пожаротушения [14, 15]. Вообще, на практике для достижения большей эффективности и из экономии фторуглеродные ПАВ часто используют в сочетании с углеводородными ПАВ в виде бинарных, тройных и более сложных смесей. По эффективности в снижении поверхностного натяжения водных и неводных растворов кремнийорганические ПАВ занимают промежуточное положение между углеводородными и фторуглеродными ПАВ

[16]. Другой иллюстрацией растекания как практически важного процесса является действие не-растворимых в среде (гетерогенных) антивспенивателей, типа силиконов и ПППГ [16, 17]. Помимо всего прочего, растекание раствора ПАВ по твердой подложке зависит от шероховатости, состава и чистоты поверхности. Многие ПАВ, особенно из числа низкоокисэтилированных не-ионогенных, зарекомендовали себя как отличные смачиватели.

Другим критерием растекания, который также легко поддается оценке, в том числе для твердых тел, является давление растекания: $\gamma_l = \gamma_w - \gamma_o(s) < 0$. Однако если межфазное натяжение раствора ПАВ с маслом или твердым телом велико, то растекание может не состояться, а раствор сформируется на поверхности, соответственно, в линзу или каплю конечных размеров. При равновесии форма капли на твердой поверхности (S) определяется балансом действующих на ее мениске сил, известным как уравнение Юнга:

$$\gamma_w \cos\theta = \gamma_s - \gamma_{sw}, \quad (1-10)$$

где θ — образуемый ею краевой угол смачивания (рис. 2.3), γ_w — поверхностное натяжение смачивающего раствора, γ_s — поверхностное натяжение твердого тела, γ_{sw} — межфазное натяжение твердое тело/раствор. Предполагается, что поверхностное давление адсорбционной пленки на твердой поверхности отсутствует (что обычно соблюдается на низкоэнергетических поверхностях, типа парафина, или в отсутствие ПАВ).

Выигрыш свободной энергии в результате смачивания выражается в виде работы адгезии:

или с учетом уравнения (1.10)

$$W_a = \gamma_w(1 + \cos\theta) \quad (1.12)$$

Соотношение (1.12), известное как уравнение Дюпре-Юнга, характеризует степень взаимодействия раствора ПАВ с гладкой плоской подложкой, но может также служить критерием эффективности смачивания твердых тел любой иной формы, например, нити, волокнистого или пористого материала. Достаточно лишь измерить с хорошей точностью поверхностное натяжение раствора смачивателя и краевой угол: чем меньше θ , тем больше величина W_a , стремящаяся к $2\gamma_w$ (условие полного смачивания поверхности). Вместо работы адгезии в качестве критерия смачиваемости иногда используют «напряжение смачивания» $\gamma_w \cos\theta$ (wetting tension — в англоязычной литературе), в пределе стремящееся

Преимущественное смачивание поверхности раствором ПАВ, а не маслом-загрязнителем (наряду с предельно низким γ_w по отношению к жирам и маслам) является важной предпосылкой в создании эффективных систем очистки [18, 19]. Мытье (очистка) является многофакторным процессом и непосредственно зависит от вытеснения загрязнения с поверхности, прямо связанного с изменением условий ее избирательного смачивания. Далее вступают в силу эмульгирование, диспергирование (в отношении твердых частиц) загрязнения, предотвращение его повторного осаждения. Солубилизация остаточных жироподобных загрязнений также играет не последнюю роль, особенно в случае косметико-гигиенических МС [20], причем как в процессе мытья, так и в плане восполнения (пережиривания) поверхности липидными компонентами.

Данные θ (или лучше в виде работы адгезии, напряжения смачивания) несут полезную информацию о компонентах, готовых потребительских или промышленных продуктах, таких, как эмульгенты, кондиционирующие препараты, адгезивы, полимеры медико-биологического назначения, ТВВ и т. п. На практике оценка смачиваемости растворами ПАВ, моющего средства или какого-нибудь специального препарата нередко сводится к простым тестам в стандартизованных условиях (см., например [18, 21]), а также ряд стандартов в Приложении II). Это может быть определение времени погружения материала в раствор (мотка пряжи, навески порошка и т. п.) или нахождение привеса тест-образца, впитавшего жидкость за определенный промежуток времени.

2.3. ПАВ КАК СТАБИЛИЗАТОРЫ ЭМУЛЬСИЙ И КОНЦЕПЦИЯ ГЛБ

Эмульсией называют дисперсную систему, состоящую из двух или более жидких фаз, одна из которых (имеющая название дисперсионная среда) является непрерывной.

Бывают *прямые* эмульсии (с водной дисперсионной средой, иначе называемые эмульсиями типа «мас-ло в воде», М/В) и *обратные* эмульсии (в которых дисперсионной средой является несмешивающаяся с водой жидкость, иначе называемые эмульсиями типа «вода в масле», В/М). И те, и другие широко используются в самых разных составах и технологических процессах. Известны также *множественные* эмульсии, в которых крупные капли жидкости, взвешенные в другой несмешивающейся жидкости, содержат включения более мелких капель еще одной жидкости. Если объемная доля дисперсной фазы превышает 20%, то между капельками эмульсии возникают контакты, что резко меняет многие ее свойства, в первую очередь реологические. Такую эмульсию считают концентрированной. Дальнейшее увеличение доли дисперсной фазы (до 74 об.%) влечет искажение формы капель и переход их в поли-

ства практического плана, так как не всегда возможно (и нецелесообразно) синтезировать эмульгатор четко с требуемым значением ГЛБ, равным 11,8, хотя именно оно, скажем, оптимально для получения стабильной эмульсии изопропилмиристата в воде. В крайнем случае, если оптимум стабильности эмульсии лежит где-то поблизости (например, при ГЛБ 11,6 — что установлено опытным путем), то массовое соотношение масло- и водорастворимых эмульгаторов в смеси легко подкорректировать расчетом от обратного:

$$15,0^* + 4,3 \times (1-x) = 11,6$$

Отсюда массовая доля Tween 80 в смеси должна быть равна $x = 0,68$ (68 %), а масс. доля Span 80 — $(1 - 0,68) = 0,32$ (32%).

Такая система подбора тем удобна, что уже по значению ГЛБ можно судить, для чего годится данный эмульгатор или смесь эмульгаторов: будет ли он(а) давать прямую эмульсию, обратную эмульсию, или, скажем, действовать как солюбилизатор (растворитель) отдушек и масел. Если посмотреть на все многообразие эмульгаторов и классифицировать их в соответствии с химическим строением, то можно заметить, что каждый химический тип перекрывает определенный диапазон ГЛБ. Так, для «Твинов» это диапазон от 15,0 до 16,7. Для разных типов эмульгаторов диапазон действия перекрывается, и следовательно, между ними можно выбирать и испытывать эффективность ПАВ одного типа в сравнении с другим. Эта эффективность в основном зависит от химической структуры ПАВ (это может быть мыло, неионогенный простой полиэфир, сложный эфир, амфифил с алифатической или ненасыщенной углеводородной цепью и т. п.). Важно отметить, что аддитивности чисел ГЛБ не следует ожидать для смесей с сильным специфическим взаимодействием компонентов. Система ГЛБ не «чувствует» подобные тонкости, и в этом ее известный недостаток.

2.3.2. Связь ГЛБ эмульгатора с другими параметрами системы

Эмульгаторы с низкими числами ГЛБ хорошо растворимы в неполярных растворителях, не смешивающихся с водой. К таким растворителям относятся все природные и химически модифицированные масла, эфиры жирных кислот и высших спиртов, ланолин, парфюмерное и медицинское масло, жирные кислоты и спирты, синтетические и природные воски, большинство силиконов. И наоборот: гидрофильные эмульгаторы с числами ГЛБ > 11 имеют тенденцию преимущественно растворяться в водной и водно-спиртовой среде. Гидрофильные эмульгаторы или смеси используют всегда, когда необходимо получить эмульсию типа М/В, прямую микроэмульсию или солюбилизированный водный раствор масла. Иными словами, водорастворимый эмульгатор необходим в том случае, когда желательно получить продукт, смешивающийся с водой. С другой стороны, если требуется получить эмульсию В/М, совместить водорастворимое вещество с маслом или получить иной тип неводной коллоидной системы, то за основу придется взять липофильный эмульгатор.

Накопленный экспериментальный опыт использования разных эмульгаторов можно обобщить в виде зависимости между ГЛБ ПАВ, массовым содержанием этиленоксидных звеньев (для наиболее распространенного типа неионогенных эмульгаторов) и преимущественной областью их применения. Эта обобщенная корреляция для НПАВ-этоксилатов дана в табл. 1.1 главы I (с. 18).

Из этой таблицы видно, что между числом ГЛБ полиоксиэтилированного неионогенного ПАВ и среднемассовым содержанием оксиэтиленовой части соблюдается примерная зависимость:

$$\text{ГЛБ} \approx \% \text{EO} / 5 \quad (1.13)$$

Следовательно, зная относительное содержание окиси этилена, можно примерно оценить ГЛБ неионогенного эмульгатора. Это содержание можно определить, например, путем химического анализа, с помощью обращенной газожидкостной хроматографии или методом ЯМР-спектроскопии. Фундаментальный смысл ГЛБ следует из его связи с коэффициентом распределения ПАВ между водой и маслом $k = C_w / C_o$, который, в свою очередь, связан с изменением свободной энергии перехода молекулы ПАВ из воды в масло [23, 24]:

$$\text{ГЛБ} = 7 + 0,829 - \lg(c_w / c_o) \quad (1.14)$$

Для неионогенных эмульгаторов, являющихся сложными эфирами жирных кислот, известна корреляция между ГЛБ, числом омыления S и кислотным числом (к.ч.) кислоты:

$$\text{ГЛБ} = 20 \times (1 - S / \text{к.ч.}) \quad (1.15)$$

Предположим, что мы имеем дело с полиоксиэтиленсорбитанмоно-лауратом (эмульгатор Tween 20). Экспериментально для него находим: $S = 45,5$ (ср.); для технической лауриновой кислоты к.ч. = 276 (справочное значение). Расчет по ур. (1.15) дает: $\text{ГЛБ} = 20 \times (1 - 45,5 / 276) = 16,7$, что совпадает с табличным значением. Или в несколько ином виде:

$$\text{ГЛБ} \approx 20 \times (1 - M' / M) \quad (1.16)$$

где M' — масса гидрофобной части молекулы, M — молекулярная масса эмульгатора. В случае Tween 20 средняя молекулярная масса представляет собой сумму масс ангидросорбита, лауриновой кислоты и двадцати этиленоксидных звеньев за вычетом моля воды (этерификации), тогда: $M = 164 + 200 + 880 - 18 = 1044$. Масса гидрофобной части (ундецил) $M' = 155$, отсюда по уравнению (1.16) ГЛБ ПАВ равно 17,0.

Дж. Девис [26] впервые обратил внимание на аддитивность вклада в ГЛБ ПАВ составляющих его групп. Гидрофильные группы, такие, как сульфогруппа, карбоксильная, сложноэфирная, оксиэтильная, гидроксил и др., дают вполне характерный положительный вклад, а гидрофобные группы (метильная, метиленовая, метиновая, оксипропиленовая, бензольное кольцо) — отрицательный вклад в число ГЛБ (см.: табл. 2.2).

Длина гидрофильной цепочки ПАВ — производных оксида этилена пропорциональна теплоте ее гидратации, которую можно измерить с помощью адиабатического калориметра. Для водорастворимых ПАВ установлено эмпирическое соотношение [27]:

$$\text{ГЛБ} = 0,42Q + 7,5.$$

Аналогично числа ГЛБ ПАВ типа Span и Tween связаны с теплотой их сольватации Q в жидком парафине [28]:

$$\text{ГЛБ} = 1,06r + 21,96.$$

Установлена почти линейная зависимость между ГЛБ и точкой помутнения t_n полиоксиэтилированных неионогенных ПАВ в воде, что указывает на важную роль в проявлении амфифильности степени гидратации полярной группы (она тем больше, чем длиннее ЕО цепь). В каждом гомологическом ряду ПАВ установлены эмпирические корреляции типа приведенной ниже для блок-сополимеров окиси этилена и окиси пропилена:

$$\text{ГЛБ} = 0,098-t_n + 4,02.$$

Важно отметить, что неионогенный эмульгатор всегда растворяет в своих мицеллах (солюбилизирует) эмульгируемое вещество, и это по-разному сказывается на точке помутнения его водного раствора: парафиновые углеводороды ее обычно повышают, ароматические и непредельные соединения (например: парабины, многие УФ-фильтры, компоненты парфюмерных отдушек) понижают ее. Соответственно, это меняет эффективный ГЛБ эмульгатора, делая его как бы более гидрофильным или, наоборот, гидрофобным. Пересчитывать ничего не нужно, т. к. этот шифт уже заложен в «требуемом» ГЛБ содержащей эти вещества масляной фазы.

Способность молекул фенола «цепляться» к оксиэтильной цепочке и замещать сольватирующие лиганды воды легла в основу простого титриметрического метода определения относительного содержания гидрофильной части эмульгатора. Количество фенола, пошедшего на титрование раствора неионного эмульгатора («фенольный индекс»), пропорционально длине оксиэтильной цепи и является линейной функцией его ГЛБ. Иная разновидность титриметрического определения ГЛБ заключается в следующем. Навеску испытуемого эмульгатора массой 1 г растворяют в 30 мл 4%-го раствора бензола (в иных вариантах — толуола) в ди-океане, а затем титруют дистиллированной водой до появления первых признаков мутности. Число миллилитров воды, пошедшей на титрование, называют *водным числом* эмульгатора. Растворитель без эмульгатора имеет водное число, равное ок. 22,6 мл. Водные числа прямо пропорциональны числам ГЛБ, однако константа пропорциональности для разных рядов ПАВ различна [24, 27]. Водное число имеет небольшую температурную зависимость между 20 и 30°C — порядка +0,08 мл/град.

Таблица 2.2. Групповые числа ГЛБ по Девису

Группа	Групповое число
-OSO ₃ Na	38,7
-SO ₃ Na	11,0
-COOK	21,1
-COONa	19,1
-COOH	2,1
-COO-	2,4
-COO- + сорбитановое кольцо	6,8
-O-	1,3
-OH	1,9
-CH ₂ CH ₂ O-	0,33
-N= (третичный амин)	9,4
CH ₃ -, -CH ₂ -, -CH=, -C≡	-0,475
CF ₃ -, -CF ₂ -	-0,87
-C ₆ H ₄ - (бензольное кольцо)	-1,66
-CHCH ₂ O- CH ₃	-0,15

Как говорилось выше, существуют близкие к линейным корреляции ГЛБ неионного эмульгатора с температурой помутнения его водных растворов (подробнее о точке помутнения — см. раздел 2.6.4), с одной стороны, и с его коэффициентом распределения между водной и масляной фазами, с другой. К. Шинодой с сотрудниками [29] установлено, что резкая утрата водорастворимости эмульгатора, проявляющаяся как точка помутнения при нагревании раствора, имеет и другие важные последствия. Нагревание системы сопровождается снижением межфазного натяжения на границе М/В, которое при t_p становится близким к нулю. При этом эмульгатор почти количественно переходит из воды в масло, которое становится внешней фазой. Опять-таки, работает известное правило Банкрофта: стабилизирующее действие ПАВ всегда сильнее, когда оно находится преимущественно в дисперсионной среде, и оно намного слабее в том случае, когда ПАВ находится в дисперсной фазе. Термодинамическая трактовка явления температуры обращения фаз (ТОФ) дана А. И. Русановым [23].

Так, например, с изменением ГЛБ оксиэтилированного нонилфенола от 11,1 до 14,7 для модельной системы циклогексан/вода ТОФ меняется от 27 до 94°C. При эмульгировании масла в воде вблизи ТОФ средний размер капель эмульсии зависит от ГЛБ эмульгатора и предельно мал при минимуме энергозатрат на диспергирование [29]. Быстрым охлаждением от ТОФ до комнатной температуры можно получить устойчивую тонкую эмульсию. Стабильные эмульсии М/В получаются, когда ТОФ системы примерно на 20-60°C выше, чем температура ее хранения. Выявленная закономерность сейчас широко используется как «эмульгирование по методу ТОФ». Важно отметить, что этот метод прекрасно «работает» и в том случае, если используется не единичный, а смешанной эмульгатор, с которым удается достичь оптимума дисперсности и максимума устойчивости эмульсии. При этом максимумы дисперсности и устойчивости отвечают вполне определенному соотношению водо- и маслорастворимого эмульгаторов в смеси, совпадая с «требуемым» ГЛБ масла [29 с,d]. Правда, аддитивность между ТОФ/ГЛБ и массовым содержанием эмульгаторов иногда нарушается, если их собственные ТОФ сильно различаются.

Приближенно о ГЛБ неионного эмульгатора можно судить по его растворимости или диспергируемое™ в воде. Вещества с ГЛБ < 4 не диспергируются в воде, с ГЛБ = 3-6 диспергируются плохо, с ГЛБ = 6-8 дают молокоподобную дисперсию после основательного перемешивания, с

ГЛБ = 8-10 образуют стабильную молокоподобную эмульсию, а с ГЛБ > 11 дают опалесцирующий или совершенно прозрачный раствор.

2.3.3. Требуемый ГЛБ масла

На практике необходимо использовать эмульгатор с числом ГЛБ, которое в оптимальной степени отвечает природе эмульгируемого компонента, будь то природное или гидрированное растительное масло, животный жир, углеводород, воск, жирный спирт или силикон. Это оптимальное значение называют «требуемым ГЛБ». И надо стараться подобрать эмульгатор, как можно более точно соответствующий требуемому ГЛБ (если только не стоит задача получить не устойчивую, а расслаивающуюся эмульсию, существующую ограниченный период времени).

В таблице 2.3 приведены значения требуемого ГЛБ для некоторых масел, в основном используемых в рецептурной косметической практике.

Таблица 2.3. Требуемые ГЛБ эмульгатора для эмульсий М/В (с точностью ±1)

Насыщенный высший спирт	15-16	Природный высший спирт	7
Лавриновая кислота	16	Цетиловый спирт	9
Дипальмитовая кислота	16	Будилевоксан	21
Олеиновая кислота	17	Касторовое масло	14
Стеариновая кислота	17	Пальмитовый спирт	14
Рицинолевая кислота	16	Цетиловый спирт	11-12
Дипальмитовый спирт	13	Минеральное масло	11-12
Пальмитиновый спирт	14	Масло жожоба	6-7
Миристиновый спирт	14	Животный жир	9 (12)
Олеиловый спирт	13-14	Ланолин жидкий	9
Тристеариловый спирт	14	Свиный жир	5
Цетило-стеариловый спирт	15-16	Исодиметилстеариловый спирт	11
Арахидиновый спирт	7	Исодиметилстеариловый спирт	7
Карнаубский воск	12 (15)	Масло слюнявчатое	7-8
Канделиловый воск	14-15	Дипальмитовый спирт	11
Допанталь	11	Дипальмитовый спирт	9
Перлен	5	Тристеариловый спирт	17
Мягкий воск	4	Цетиловый спирт	11
Кукурузное масло	10	Легкое парафиновое масло	10
Арахидовое масло гидрированное	6-7	Среднее парафиновое масло	9
Жожобовое масло	5-6	Вязкое масло	4
Циклогексан	15	Вязкое парафиновое	10
Глицериновое масло	10	Полупальмитовый спирт	15
Вазелиновое парафиновое черное или медицинское масло	7-8	Тяжелое масло	6

Так, требуемый ГЛБ для получения эмульсии М/В жидкого парафинового масла равен 10. Это означает, что эмульгатор (или смесь эмульгаторов), имеющий ГЛБ 10, даст более устойчивую эмульсию парафинового масла в воде, чем эмульгаторы с любым иным значением ГЛБ. Это не означает, однако, что любой эмульгатор с числом ГЛБ 10 обязательно даст устойчивую эмульсию: *насколько* он будет фактически эффективен, зависит еще и от того, нет ли ошибки в выборе химического типа эмульгатора. И все же, работая с конкретным химическим типом эмульгаторов и владея подходом, можно быть уверенным, что сравнительно быстро найдется оптимальный интервал ГЛБ с точностью порядка $10,0 \pm 1,0$. Это в любом случае лучше, чем если бы пришлось проверять весь интервал ГЛБ, например, от 7 до 15.

Выяснив, что именно нужно, не стоит немедленно доставать все имеющиеся в распоряжении эмульгаторы, у которых, согласно каталогу, ГЛБ 10. Всегда стоит помнить: требуемое значение легко получить смешением двух эмульгаторов с ГЛБ ниже и выше требуемого (см. раздел 2.3.1), причем с большим успехом, так как смеси обычно «работают» лучше индивидуальных веществ. Еще стоит отметить, что указанные в табл. 2.3 значения требуемого ГЛБ установлены для эмульсий М/В с содержанием масляной фазы 10-20%, причем полученных обычной пропеллерной мешалкой. Если эмульсия имеет иную концентрацию, иной состав или вязкость или получается иным способом, то не исключено, что требуемый ГЛБ может оказаться иным. Масла и воски из разных партий, разных поставщиков также нередко дают разные результаты. Для некоторых масел в разных источниках даны различающиеся значения требуемого ГЛБ, и тогда иные значения в табл. 2.3 приведены в скобках.

Диапазон значений требуемого ГЛБ для эмульсий В/М не столь зависим от природы масляной фазы. Так, для получения эмульсии воды в парфюмерном масле эмульгатор должен иметь ГЛБ, близкий к 4-6, в безводном ланолине — к 8, в пчелином воске — к 5. Того же порядка требуемый ГЛБ для других восков и масел.

Из значений ГЛБ, приведенных в табл. 2.3, можно рассчитать требуемый ГЛБ любой смеси масел. Предположим, надо определить его для базы косметического крема, которая включает:

Масло (в скобках — требуемый ГЛБ)	Часть	ГЛБ
Глицериновое масло (2,5)	0,8	4,8
Синтетический глицерин (13)	0,24	2,4
Легкая вазелиновая паста (15,5)	0,16	1,6
Ланолин жидкий (9)	0,9	1,8
Всего:	1,5	10,3

Требуемый ГЛБ для этой смеси равен:

$$7,5 \times 0,48 + 13 \times 0,24 + 15,5 \times 0,16 + 9 \times 0,12 = 10,3.$$

Для большей уверенности можно провести несколько опытов по эмульгированию базы крема бинарной смесью эмульгаторов, перекрывающей диапазон ГЛБ 9,3-11,3, и убедиться в том, что требуемый ГЛБ действительно близок к расчетному.

Такой метод расчета требуемого ГЛБ пригоден для сравнительно жидких эмульсий. Однако для густых эмульсионных кремов и лосьонов может потребоваться избыток липофильного (с низким ГЛБ) эмульгатора, такого, как сорбитанмоностеарат или частично нейтрализованная триэтиноламиноом стеариновая кислота. Подобный прием, как правило, позволяет получить более густую эмульсию. Вполне может оказаться, что в работе приходится иметь дело с маслом, которого нет в табл. 2.3. Тогда можно подобрать наиболее подходящий эмульгатор, используя метод, изложенный в следующем разделе.

2.3.4. Определение требуемого ГЛБ ваших собственных компонентов

В том случае, если какой-либо компонент масляной фазы не указан в табл. 2.3, то его требуемый ГЛБ можно найти опытным путем. Для этого необходимо приготовить серию модельных эмульсий, например типа М/В, где соотношение водной и масляной фаз, а также суммарная концентрация смесового эмульгатора постоянны. Меняется лишь массовое соотношение между липофильным эмульгатором и гидрофильным эмульгатором. Эмульгаторы выбираются из числа ПАВ, ГЛБ которых известны и находятся выше и ниже ожидаемого значения. Но даже если требуемые ГЛБ для всех компонентов смесового масла известны, то все равно стоит проверить расчетное значение ГЛБ смеси экспериментально, так как масла, воски и эмоленды разных источников иногда различаются свойствами и эмульсионными характеристиками.

Чтобы определить требуемый ГЛБ своего масла, возьмите любую подходящую пару эмульгаторов, например: сорбитанмоностеарат (Span 60, ГЛБ 4,7) и полиоксиэтиленсорбитанмоностеарат (Tween 60, ГЛБ 14,9) или сорбитанмонолаурат (Span 20, ГЛБ 8,6) и полиоксиэтиленсорбитанмонолаурат (Tween 20, ГЛБ 16,7). Эти эмульгаторы (один липофильный, другой гидрофильный) принадлежат к одному химическому типу: имеющие маркировку «60» — эфиры стеариновой кис-

лоты, а «20» — эфирылауриновой кислоты. Все эмульгаторы Span липофильны, а эмульгаторы Tween гидрофильны. Эксперимент предварительный, модельный, поэтому пока вопрос не стоит о том, насколько данный эмульгатор оптимален для получения стабильной эмульсии.

Предположим, что на полке оказались Span 60 и Tween 60*. Возьмем их навески и приготовим семь смесей с разным массовым соотношением Span/Tween, перекрывающим весь диапазон ГЛБ от 4,7 до 14,9. Данные сводим в таблицу.

№ п/п	Содержание Span 60	Содержание Tween 60	Расчетный ГЛБ смеси
1	100 %	—	4,7
2	87 %	13 %	6
3	68 %	32 %	8
4	48 %	52 %	10
5	28 %	72 %	12
6	6 %	94 %	14
7	—	100 %	14,9

С каждым из этих эмульгаторов получим семь пробных эмульсий. Концентрацию эмульгатора выбираем с таким расчетом, чтобы она составляла от 5 до 20% от массового содержания масла. Весь эмульгатор растворяем или диспергируем в масляной фазе до однородности. Если требуется, смесь подогревают, чтобы расплавить твердые компоненты. Хотя обычного перемешивания мешалкой, по-видимому, достаточно для данного опыта, все же желательно, чтобы лабораторный метод смешения был аналогичным тому, который используется в производстве.

Получив семь эмульсий, надо дождаться их расслоения, которое удобно наблюдать в мерных стеклянных цилиндрах с пробкой. Иногда, чтобы заметить расслоение после эмульгирования, бывает достаточно десяти минут, а иногда оставить на ночь. В отдельных случаях, чтобы достичь расслоения эмульсии, приходится прибегнуть к воздействию: провести ее центрифугирование или нагревание или выполнить несколько

циклов замораживания/ оттаивания*. Если все приготовленные эмульсии стабильны и не обнаруживают признаков расслоения, то нужно провести аналогичный опыт с более низким содержанием эмульгатора. И наоборот: если все эмульсии нестабильны, то концентрацию эмульгатора надо повысить и повторить эмульгирование.

При проведении этого опыта, так или иначе уже оценивается стабильность эмульсионной системы. Чтобы получить двойную информацию (и относительно оптимального ГЛБ, и относительно качества эмульгатора), можно провести опыт с той смесью эмульгаторов, которая более всего устраивает — не важно, по каким причинам: будь то забота о качестве или соображения экономичности. Единственное: числа ГЛБ компонентов эмульгатора должны быть известны.

Эмульсия, которая в наименьшей мере претерпела расслоение, содержит эмульгатор с ГЛБ, наиболее подходящим для вашей системы. Положим, это оказалось число 12. На следующем этапе можно провести дополнительные испытания в окрестностях полученного значения (11-13), сделав еще несколько смесей Span/Tween, например, с массовым соотношением: 44:56, 40:60, 34:66, 28:72, 22:78, 16:84, 12:88. Снова определяем наиболее устойчивую эмульсию и уточняем значение требуемого ГЛБ.

Еще на первом прикидочном этапе можно обнаружить, что прекрасной стабильностью отличается не только эмульсия с ГЛБ эмульгатора 12, но и эмульсия с ГЛБ эмульгатора, равным 4,7. Скорее всего, это означает, что удалось найти требуемый ГЛБ для *обратной* эмульсии В/М. Какая — водная или масляная — фаза является внешней (непрерывной), можно установить по тому, разбавляется ли эмульсия водой, по электропроводности (водная внешняя фаза хорошо проводит электрический ток) или по розовому окрашиванию бумажки с хлоридом кобальта, если внешняя фаза — водная.

Следующим после нахождения требуемого ГЛБ будет этап выбора оптимального эмульгатора. Этому посвящен раздел 2.3.5.

2.3.5. Общие рекомендации по выбору оптимального эмульгатора

Предположим, экспериментальным путем установлено, что масляная фаза «требует», чтобы значение ГЛБ эмульгатора было 12,0. Не стоит хвататься за «Мак-Катчена», этот или иной справочник и выбирать все эмульгаторы с ГЛБ -12, чтобы немедленно испытать их (а если так поступите, то, скорее всего, ошибетесь).

Прибор для экспрессной оценки устойчивости эмульсий DualCon Emulsion Tester выпускается фирмой *Kruss AG*, Германия.

Выбрать «правильный» ГЛБ необходимо, но недостаточно. Смешав два эмульгатора, можно в точности получить требуемый ГЛБ (чего трудно достичь одним эмульгатором). Однако смесевой эмульгатор может плохо сочетаться с маслом и другими компонентами системы. Заметим, что под большинством торговых марок эмульгаторов уже кроются смеси: те же «Твины» представляют собой смеси олигомер-гомологов, различающихся содержанием этиленоксида, а самоэмульгирующиеся липо-фильные ПАВ (обычно имеющие маркировку SE — self-emulsified) содержат добавку гидрофильного эмульгатора, как, например, Tegin V фирмы *Goldschmidt/Degussa*).

Следует иметь в виду, что некоторые важные в функциональном отношении компоненты косметических эмульсий (консерванты и бактерициды типа парабенов, салицилатов, бензоатов, феноксиэтанола, бензилового спирта, триклозана, некоторые отдушки и УФ-фильтры) часто смещают ГЛБ гидрофильных эмульгаторов в сторону меньших значений. Гликоли, карбитолы и спирты, наоборот, его повышают [30]. Поэтому на конечном этапе подбора эмульгатора модельную систему следует максимально приблизить к реальной.

Знание требуемого ГЛБ, предположим, 12 для конкретной системы значительно сужает круг поиска. Ведь достаточно смешать в нужной пропорции не Span 60 и Tween 60, а иные два ПАВ (например: Span 20 + Tween 20, Span 40 + Tween 40, Span 80 + Tween 80 или Rewomul MG SE + Arosurf 66 E 20 и т. д.), чтобы получить при эмульгировании результат лучше или хуже первого и выбрать наилучший.

В качестве рекомендаций общего плана можно посоветовать следующее. Обычно для ненасыщенных масел лучше выбирать и ненасыщенный эмульгатор, например, из числа производных олеиновой кислоты: Span 80, Tween 80 или тетраглицеринолеат (последний хорош для эмульсий В/М). Иногда удовлетворительный результат достигается в том случае, если пару составляет гидрофильный эмульгатор, выбранный из числа анионоактивных ПАВ, например, триэтаноламиновое мыло или лаурил-этоксифосфат натрия (ТЭА), типа Rhodafac PC-100.

Некоторые виды косметических кремов и масок должны иметь довольно кислую реакцию среды ($\text{pH} < 4$), и с этим приходится считаться при выборе эмульгатора: он должен быть гидролитически стабильным, по крайней мере в течение декларируемого срока годности. Для кислых сред лучше использовать эмульгаторы из числа простых эфиров, например: алкилглицириновые эфиры, алкилполиглюкозиды, оксиэтилированные спирты или изононилфенолы. Но следует помнить: в любом случае ГЛБ эмульгатора должен в точности соответствовать требуемому ГЛБ масла. Значения ГЛБ промышленных марок эмульгаторов обычно содержатся в их паспортных данных, каталоге фирмы-поставщика или в справочниках.

Как рассчитать массовое соотношение эмульгаторов для получения требуемого ГЛБ (12), можно показать на примере пары Span 80/Tween 80. Присущие им значения ГЛБ соответственно — 4,3 и 15,0. Пусть массовая доля Span 80 в смеси равна p , тогда массовая доля Tween 80 — $(1 - p)$. Решая соотношение $4,3p + 15(1 - p) = 12$ относительно p , находим: содержание в смеси Span 80 равно 0,28 ч. (28%), содержание Tween 80 — 0,72 ч. (72%).

Типы эмульгаторов, с которыми, несмотря на соответствие их ГЛБ требуемому ГЛБ масла, удовлетворительной устойчивости эмульсии не достигается, из рассмотрения исключаются. При переходе от одного химического типа к другому требуемый ГЛБ, может оказаться, немного меняется в пределах погрешности его определения, равной 1.

20%-ная эмульсия кукурузного масла в воде

№ п/п	Содержание Argotan MO	Содержание X	ГЛБ/стабильность
1	100%	—	3,8/нестабильна
2	87%	13%	—
3	68%	32%	—
4	48%	52%	—
5	28%	72%	10/стабильна
6	6%	94%	нестабильна
7	—	100%	—

Отсюда $ГЛБ_x = 12,4$.

Разные подходы можно использовать для нахождения ГЛБ нового эмульгатора, отсутствующего в каталогах и справочниках. Если известно, что он неионогенный, то ГЛБ можно найти по одному из экспериментальных методов, описанных выше, начав с визуальной оценки его диспергируемости в воде. Если об эмульгаторе ничего или почти ничего не известно, то сначала надо постараться определить в нем содержание основного (активного) вещества. Положим, оказалось, что в гидрофильном (хорошо растворим в воде) эмульгаторе X содержится $p\%$ основного вещества, а остальное — вода и индифферентные примеси. Тогда его навеску q необходимо брать с запасом ($q100/p$). Из липофильных эмульгаторов, предположим, имеется Argotan MO (сорбитанолеат фирмы Akzo), ГЛБ 3,8. Имеется также кукурузное масло, для которого требуемый ГЛБ 10 (табл. 2.3). Составляем 7—8 смесей Argotan MO с эмульгатором X, по навескам рассчитываем массовое соотношение эмульгаторов в каждой смеси, растворяем, эмульгируем и данные сводим в таблицу. Отмечаем стабильность эмульсии для каждой смеси. Из эмульсий, оставленных на ночь, наиболее устойчивой оказалась эмульсия № 5. Именно эта смесь ближе всего к требуемому ГЛБ масла (10). Составляем пропорцию, откуда находим приближенное значение ГЛБ эмульгатора X: $0,28 \times 3,8 + 0,72 ГЛБ_x = 10$.

Затем, как и в опыте по определению требуемого ГЛБ масла, готовим несколько образцов в окрестностях смеси, наиболее соответствующей требуемому ГЛБ, и уточняем полученное значение: ГЛБ 12,5. Чтобы дополнительно убедиться в его достоверности, аналогичные опыты следует провести еще с двумя-тремя маслами, требуемые ГЛБ которых известны, и с одним маслом, но с разными липофильными эмульгаторами. Последнее необходимо, чтобы найти наиболее подходящую для эмульгатора X пару.

2.3.6. Структурообразующие полимеры как стабилизаторы эмульсий

В конце 90-х г.г. появился и быстро обрел популярность новый нетрадиционный метод получения эмульсий не то чтобы совсем «без эмульгатора» (так, во всяком случае, рекламировала свою разработку компания ISP [57]), а со стабилизатором капель эмульсии, действующим исключительно по принципу ребиндеровского структурно-механического барьера. Как правило, это — частично сшитые акрилатные сополимеры. Товарная форма подобных стабилизаторов — концентрированная, подобная латексу, белая суспензия полимерных глобул, взвешенных в «плохом» растворителе, практически не имеющая специфического запаха. В процессе эмульгирования как таковым они участия не принимают, но, будучи смешанными с эмульсией (пусть даже временно устойчивой и неоптимальной по составу эмульгатора), многократно разбухают, вбирая в себя воду, и разъединяют частицы друг от друга гидрогелем, формирующимся за одну-две минуты. При этом достаточно не слишком интенсивного перемешивания и не требуется подогрева. Для ускорения процесса набухания в полиакрилатную композицию может дополнительно вводиться НПАВ-активатор, например оксиэтилированный спирт. Столь же успешно этим способом могут стабилизироваться практически любые, даже грубодисперсные системы, например суспензия оксида цинка.

Подобный подход может реализоваться и для получения обратных эмульсий. В этом случае дисперсия гидрофильного полимера с ПАВ-активатором суспензирована в парфюмерном масле, жидком ланолине или другой липофильной среде. Достаточно при перемешивании добавить к ней водную фазу, чтобы получилась устойчивая обратная эмульсия, которая при дальнейшем добавлении воды может переходить в прямую эмульсию вследствие обращения фаз. Особенно полезен

такой метод структурной стабилизации в производстве косметики и наружных фармацевтических препаратов, включающих трудно стабилизируемые ингредиенты, такие, как силиконы, смешивающиеся с водой растворители, альфа-гидроксокислоты и др. Метод прост и не требует расчета ГЛБ. Композиции сшитых гидрофильных полимерных стабилизаторов эмульсий и полуготовые базы кремов, лосьонов разного назначения предлагаются под следующими торговыми марками: «Acu-lyn» (производство *Rohm & Haas*, маркетинг *ISP*), «Creagel» (*Rita*), «Pioneer» (*K. Dahlekel* «Вопелиус Хеми»), «Rheocare» (*Cosmetic Rheologies/уБрисполь-Зохар* Хеми-калз), «Sepigel», «Simulgel» (*Seppic*) и др.

Данные о поставщиках оборудования (аппаратов для смешения, гомогенизаторов и т. п.) для получения эмульсий в промышленных и лабораторных условиях можно найти в специализированных научно-практических журналах и каталогах.

2.4. АДСОРБЦИЯ ПАВ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО/ ЖИДКОСТЬ

Из водной среды на низкоэнергетических твердых поверхностях, таких, как полиэтилен, парафин, полистирол, сажа и т. п., образуются адсорбционные слои, в значительной мере сходные с теми, что формируются на границах жидкость/газ и жидкость/жидкость (см. раздел 2.1). Для их описания могут использоваться классические адсорбционные уравнения, типа Лэнгмюра и Фрумкина. Исследования адсорбционного поведения ПАВ различной природы на разных твердых поверхностях обобщены в огромном числе обзоров и монографий (см., например: [4-6, 19, 26Б, 27, 32-36]). Адсорбция на границе твердое тело/жидкость контролируется рядом факторов, в частности:

- природой поверхности твердого тела (ее химическим составом, морфологией, наличием заряженных групп);
- молекулярной структурой ПАВ, особенно природой полярной группы и строением гидрофобной части;
- свойствами жидкости, из которой происходит адсорбция (состав, рН, температура и т. п.).

В общем случае в адсорбции ПАВ на границе твердое тело/жидкость могут участвовать следующие виды взаимодействия [4]:

- ионный обмен и образование ионных пар на заряженных участках поверхности;
- образование водородной связи между адсорбентом и адсорбатом;
- ион-дипольные, диполь-дипольные взаимодействия, включая взаимодействия с участием наведенных диполей;
- гидрофобные взаимодействия, характерные для водных систем и часто приводящие к двумерной агрегации ПАВ на поверхности, как следствие минимизации контакта между углеводородными хвостами и водой [37, 38];
- универсальные дисперсионные силы, действующие как дополнение ко всем другим видам молекулярного взаимодействия.

На адсорбции и ориентации на поверхности сказываются также сольватационные взаимодействия растворителя с молекулами (ионами) ПАВ и твердой поверхности.

На полярных адсорбентах, таких, как цеолиты и оксиды металлов, как, впрочем, и на неполярных (газовая сажа), наблюдалось образование мицеллоподобных трехмерных агрегатов или двумерных «полумицелл» [32, 34, 35]. Такого рода агрегация ПАВ на твердых поверхностях часто происходит при низких концентрациях в объеме и незаполненном адсорбционном слое на границе жидкость/газ. В других случаях (обычно это характерно для растворов НПАВ) она наблюдается сразу по достижении ККМ. Причина такой поверхностной агрегации ПАВ — в гидрофобном и латеральном молекулярном взаимодействии. Кривые изотерм адсорбции для технических ПАВ, особенно на гетерогенных подложках, часто обнаруживают максимум, что связано с перераспределением ПАВ и с солубилизационными эффектами. Сложный характер носит связывание ионогенных ПАВ с биологическими объектами, такими, например, как кератин волос [20, 39], где адсорбция сопровождается набуханием и конформационными изменениями.

Адсорбция ПАВ на твердых телах играет важную роль во многих явлениях и технологических приложениях. Адсорбция важна для успешной реализации технологий очистки сточных вод, диспергирования пигментов, флотационного обогащения руд. С другой стороны, она нежелательна, например, на слагающих нефтеносный пласт породах, так как ведет к перерасходу ПАВ, применяемых в нефтедобыче. Кроме того, адсорбируясь, ПАВ участвуют в осуществлении многих других процессов: в травлении, крашении, замасливании, антистатической обработке, дезинфекции, гидрофобизации поверхности, хроматографии и т. д., и т. п. Много подобных приложений ПАВ можно найти в главе III справочника.

2.5. СТРУКТУРНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В АГРЕГАЦИИ ПАВ

В водной среде ПАВ образуют коллоидные агрегаты, известные как мицеллы и везикулы. Движущей силой агрегации является выигрыш свободной энергии вследствие сокращения контактов между углеводородными хвостами амфифилов и водой. Впервые на существование сферических мицелл обратил внимание Дж. Гартли в 30-х г.г. XX века [40]. Они образуются в узком концентрационном интервале (ККМ) из молекул или ионов ПАВ, имеющих, как правило, одну достаточно длинную алкильную цепь. В результате гидрофобная часть амфифильной молекулы «заплетается» внутрь мицеллы, а в контакте с водой остается гидрофильная часть — ионная или неионная группа. По достижении ККМ многие объемные свойства раствора ПАВ претерпевают существенные изменения, как схематически показано на рис. 2.4. Выше ККМ концентрация неагрегированного («мономерного») ПАВ остается практически неизменной, и все добавляемое ПАВ образует мицеллы примерно сферической формы и с узким распределением по размеру. Среднее число мономеров в мицелле q обычно достигает десятков или сотен единиц. Мицеллы характеризуются определенным временем «жизни», скоростью обмена мономерами, внутренней вязкостью, степенью связывания противоионов и другими свойствами [4—6, 23, 33, 36, 38, 41].

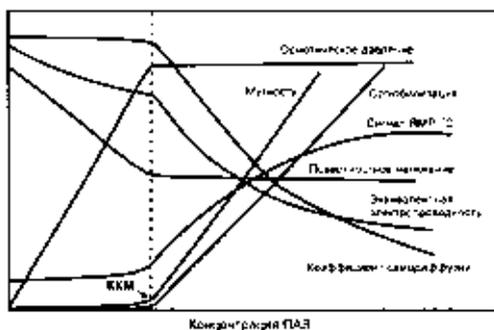


Рис. 2.4. Изменение физических свойств водного раствора ПАВ [41]

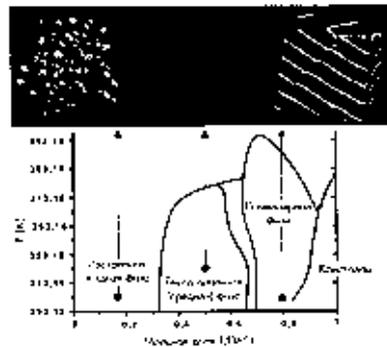


Рис. 2.5. Электронно-микроскопическая фотография мицелл додецилдиметиламинооктаноата натрия и дифракционная диаграмма в результате его взаимодействия с жидкокристаллической мезофазой [37]

Известно много синтетических и природных ПАВ, у которых не наблюдается резкого перехода к мицеллам и четко выраженного изменения свойств (как на рис. 2.4) с ростом концентрации. Это относится, например, к ПАВ с короткой алкильной цепью, типа октаноата натрия, и к амфифилам с полярными включениями в гидрофобной части, типа солей желчных кислот [42]. В водной среде они агрегируют ступенчато, некооперативно, в широком концентрационном интервале, так что для них понятие ККМ не применимо.

После ККМ мицеллярные растворы ионных, и неионных ПАВ продолжают, хотя и слабо, менять свои свойства (гидратацию мицелл, солюбилизующую способность, осмотическое давление, вязкость и т. д.), что связано с постепенным ростом чисел агрегации и асимметризацией мицелл в сфероиды, затем в дискообразные или стержнеобразные и, наконец, пластинчатые (ламеллярные) структуры. Для мицелл, образованных ионными ПАВ, переход к несферической форме может стимулироваться понижением температуры, добавлением электролита или солюбилизата [36, 38, 41, 43–46], а также специфическим связыванием определенных противоионов. Характерным примером последнего случая может служить образование катионными ПАВ червеобразных мицелл под влиянием салицилат-иона и некоторых других органических противоионов [36, 38, 46–49]. Иногда образуются гигантские мицеллы с размерами как у капля микроэмульсии и числами агрегации $q = 1000$, что связывают с солюбилизацией ионных пар внутри мицелл [50]. В случае НПАВ к подобному эффекту приводит подогрев мицеллярного раствора до температуры, близкой к точке помутнения [6, 46].

Верхний концентрационный предел существования мицелл ограничен жидкокристаллической областью, обычно гексагональной мезофазой, как показано на рис. 2.5 для додецилдиметиламинооксида (DDAO) [5]. Гексагональная фаза представляет собой структуру, состоящую из плотно упакованных цилиндров. Слева от нее находится изотропный мицеллярный раствор, справа через небольшую переходную область — ламеллярная жидкокристаллическая фаза, за которой следуют кристаллогидраты. Три основные фазы наглядно иллюстрированы компьютерными моделями, наподобие электронно-микроскопических снимков. Анализ фазовых диаграмм, их взаимосвязи с ξ -р строением ПАВ посвящена монография Р. Лафлина [52].

2.5.1. Мицеллообразование в гомологических рядах ПАВ

Подобно тому как углеводороды резко утрачивают растворимость в воде с удлинением цепи, так и ПАВ в воде все более склонны к разделению фаз и самоассоциации с ростом углеводородного хвоста. Способность к образованию мицеллоподобных агрегатов проявляют амфифильные молекулы с прямой алкильной цепью от C_7 и выше. Рассредоточение полярных групп вдоль цепи резко снижает возможность агрегации. В случае ионогенных ПАВ кооперативность мицеллообразования растет (ККМ, наоборот, падает) при следующих структурных модификациях:

- с размером углеводородного хвоста,
- с увеличением расстояния между геометрическим центром заряда полярной группы и α -углеродным атомом алкильной цепи,

- с ростом заряда полярной группы (сравните, например, ККМ додецилсульфата натрия SDS и динатриймонододецилфосфата в табл. 2.4). ККМ в гомологических рядах индивидуальных ПАВ, таких, как алкилсульфаты натрия (их ККМ приведены в табл. 2.4), сильно зависят от длины алкильной цепи [4—6, 23a, 38, 41, 46]:

$$\lg KKM = a - bn_c \quad (2.17)$$

где a и b — константы, характерные для гомологического ряда. Для большинства неионогенных, амфотерных и цвиттер-ионных ПАВ наклон прямой $b = -0,5$, тогда как для ионных (1:1) ПАВ, таких, как алкилсульфаты и галогениды алкилпиридиния, он составляет около $-0,3$ и менее $-0,25$ — для ионных (1:2) ПАВ типа алкилфосфатов и моноалкилсульфо-сукцинатов. Если вместо концентраций ПАВ использовать их активности,

то наклон b будет от $-0,50$ до $-0,58$ вне зависимости от природы полярной группы [55].

ККМ неионогенных ПАВ непосредственно связана со свободной энергией мицеллообразования ΔO_r уравнением:

$$\Delta O_r = \text{IT}1 \text{пхккм} \quad (2.18)$$

Здесь мольная доля ПАВ в растворе при ККМ $x_{\text{ККМ}} = \text{ККМ}/55,6$. Тогда

$$\ln KKM = \Delta G_m / RT + \ln 55,6 \quad (2.19)$$

Принимая во внимание аддитивность вкладов гидрофобных групп CH_3 и $(\text{пс}-1) \text{CH}_2$, неудивительно, что тангенс угла наклона прямой (B) в уравнении (2.17) прямо пропорционален вкладу метиленовой группы в свободную энергию мицеллообразования:

$$B = -\Delta O_{\text{п}(\text{CH}_2)} / KT, \quad (2.20)$$

Константа B , главным образом, отражает изменение свободной энергии, связанное с переходом метиленового звена из водного окружения в мицеллу. В случае ионной мицеллы в ур. (2.20) должен еще входить поправочный коэффициент $(1 + p)$ в знаменатель, учитывающий соотношение противоионов и поверхностно-активных ионов в мицелле p . Недавно для ионных мицелл Р. Зана [54] предложил другой поправочный коэффициент, который учитывает ту часть заряда, которая не скомпенсирована противоионом.

Константы a и B для разных гомологических рядов ПАВ обобщены в книге [4] и справочнике [55]. Некоторые из них (с учетом других, более новых данных) приведены в табл. 2.5. Для многих ионных углеводородных ПАВ $B = 0,27-5-0,31$. В отличие от однозарядных, двухзарядные (1:2) ПАВ, такие, как динатриевые и дикалиевые соли моноалкилсульфосукцинатов и малонатов, имеют меньшие значения $B = 0,21-0,23$. В то же время тангенс угла наклона заметно выше для диалкилпроизводных, таких, как диалкил-сульфосукцинаты и диалкилдиметиламмонийхлориды, а также для дже-мини-ПАВ [56] и ПАВ с перфторированной алкильной цепью [57].

Из наклона прямых $\lg KKM = f(\text{пс})$ для разных гомологических рядов можно вывести инкремент гидрофобного звена в свободную энергию мицеллообразования: $\Delta G_m(\text{сН}_2)$ составляет от $-2,84$ до $-3,25$ кДж/моль, и $\Delta G_m(\text{CF}_2)$ — порядка $4-5$ кДж/моль в случае фторПАВ. Поскольку ГЛБ является линейной функцией Пс ПАВ (см. раздел 2.3), то он тоже связан линейной зависимостью с логарифмом ККМ.

Более тонкое влияние на ККМ оказывают: изомерия гидрофобного хвоста, природа короткоцепочечных заместителей при атоме азота у КЛАВ, изомерия замещения в ароматическом кольце (у алкилбензол-сульфонатов, алкилнафталинсульфонатов, алкилпиридинийгалогенидов и т. п.), длина оксиэтиленового спейсера у алкилэтоксисульфатов и эфиرو-

карбоксилатов, расстояние между бетаиновой и анионной группой у цвиттер-ионных ПАВ, изомерия, связанная с наличием сложноэфирных и амидных групп, хиральность, природа противоиона и другие структурные модификации [4, 5, 36, 46, 58].

Как показано Коррином и Гаркинсом [59], электролиты влияют на ККМ ионогенных ПАВ согласно уравнению:

$$\lg KKM = -a' \lg c_{\text{el}} + Z', \quad (2.21)$$

где коэффициент $a' = f\beta$ — соотношению между противоионами и мономерами в мицелле, коэффициент Z' определяется природой полярной группы, а c_e — общая концентрация противоиона [59, 60].

Для большинства ионогенных ПАВ константа B' находится в пределах от -0,4 до -0,95. Если в ур. (2.21) c_{ei} заменить на активность противоиона $3e_i$, то наклон прямых $\lg \text{аккм} = f \text{Og } 3e_i$ оказывается почти одинаковым и для ПАВ с одной алкильной цепью (-0,9), и для ПАВ с двумя цепями (ок. -1,8) [536].

Уравнения, сходные с ур. (2.21), действуют в случае НПАВ и амфолитов, но влияние электролита на ККМ не столь сильное, как в случае АПАВ и КЛАВ:

$$\lg \text{ККМ} = -k c_e + \text{const} \quad (2.22)$$

Здесь k — константа для данной пары ПАВ/электролит, зависящая от температуры. Почти все анионы и катионы понижают ККМ НПАВ-этоксилатов, выстраиваясь по силе влияния в лиотропные ряды:

$$\Gamma' = 1/2\text{SO}_4^{2-} > \text{СГ} > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \Gamma^- > \text{CNS}^- \text{ и } \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > 1/2\text{Ca}^{+2} > 1/2\text{Mg}^{+2}$$

Некоторые гидрофобные катионы, типа тетрабутиламмония, оказывают на ККМ НПАВ противоположный эффект; OH^- действует как обычный анион, а H^+ до концентрации 0,5 М не оказывает влияния, а при более высоких концентрациях повышает ККМ как следствие протонизации ЕО цепи [6, 27]. Известны случаи специфического связывания ЕО цепи с некоторыми ионами, результатом которого может быть как повышение растворимости, так и коацервация, осаждение НПАВ.

Последнее находит применение в химическом анализе [61].

2.6. ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И РАСТВОРИМОСТЬ ПАВ

Типичная фазовая диаграмма ПАВ представлена на рис. 2.5. Для большинства ионных ПАВ изотропная (мицеллярная) фаза существует при температурах, достаточных для образования мицелл. Для НПАВ, наоборот, имеется верхний температурный предел существования мицелл.

2.6.1. Растворимость ПАВ. Точка Крафта

Растворимость ионогенных мицеллообразующих ПАВ с повышением температуры увеличивается, причем при некоторой температуре, имеющей определенное значение для каждого конкретного ПАВ, наблюдается резкий ее рост. Температуру, а точнее узкий температурный интервал, соответствующий началу этого резкого роста, называют *точкой Крафта* (Krafft point, t_K) по имени немецкого ученого, впервые наблюдавшего это явление для мыл.

Значительное увеличение растворимости объясняется образованием мицелл. При температурах ниже t_K все ПАВ находится в растворе в виде одиночных молекул (или ионов) в равновесии с твердым веществом, и концентрация их медленно повышается с температурой. В точке Крафта концентрация одиночных, не агрегированных молекул (ионов) ПАВ достигает ККМ, т. е. становится достаточной для начала агрегации в мицеллы. При более высокой температуре почти все ПАВ оказывается связанным в мицеллы, т. е. имеем дело не с истинным, а с коллоидным, мицеллярным раствором, чем и объясняется резкое увеличение растворимости.

Таким образом, точка Крафта характеризуется двумя параметрами: температурным (t_K), который обычно и называют точкой Крафта, и концентрационным (ККМ $_K$), который равен критической концентрации мицеллообразования при температуре t_K . Эти параметры связаны между собой соотношением:

$$t_K = a - p \lg \text{ККМ}_K \quad (2.23)$$

где a и p — эмпирические постоянные, характерные для гомологических рядов ПАВ.

Если t_K для данного ПАВ равна или выше температуры кипения растворителя, то мицеллообразование в этом растворителе невозможно, и ПАВ находится в растворе в ионно-молекулярной форме. При температуре ниже t_K мицеллообразование также отсутствует, за исключением случаев существования метастабильных переохлажденных мицелл. Значения точек Крафта для некоторых индивидуальных ПАВ даны в табл. 2.4.

На рис. 2.6 приведены: типичная кривая растворимости ионогенного ПАВ в воде (а) и кривая температурной зависимости ККМ (б). Эти кривые пересекаются в точке К. Вместе они составляют фазовую диаграмму системы ПАВ-вода вблизи точки Крафта. Кривая температурной зависимости ККМ разделяет область существования истинных растворов ПАВ при концентрации ниже ККМ (В) и мицеллярных растворов (С). Нижняя часть кривой растворимости (ниже точки К) разделяет область существования гидратированного твердого ПАВ (А) и истинного, не содержащего мицелл раствора (В). Другая часть кривой растворимости (выше точки К) разграничивает область существования гидратированного твердого ПАВ (А) и мицеллярного раствора (С). Каждая точка этого

участка кривой (границы Крафта) соответствует равновесию гидратированных кристаллов ПАВ, мицелл и не связанных в мицеллы молекул (ионов) в растворе. Диаграмма напоминает фазовую диаграмму однокомпонентной системы, а точка Крафта — тройную точку. Однако на фазовой диаграмме ПАВ-вода в точке К кривая растворимости претерпевает не излом, а изгиб. В точке Крафта в равновесии сосуществуют две макрофазы (твердая и жидкая) и одна мицеллярная псевдофаза. Точку Крафта лишь условно можно рассматривать как тройную точку, в которой находятся в равновесии гидратированное твердое вещество, мицеллы и одиночные, не агрегированные молекулы (ионы) ПАВ. Таким же свойством обладают все другие точки границы Крафта [23а, 62]. Известны следующие методы определения точки Крафта.

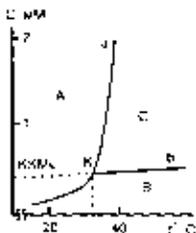


Рис. 1. Зависимость концентрации ПАВ от температуры.

А. По температуре осветления 1% раствора ПАВ

Наиболее старый, однако, до сих пор используемый метод может давать завышенные значения, так как для большинства ПАВ ККМ больше указанной концентрации, и точка, соответствующая температуре осветления 1%-го раствора, лежит на кривой растворимости выше точки Крафта. По-этому метод не приемлем для ПАВ сложной структуры (например, с несколькими, близко расположенными ионогенными группами). Метод не пригоден и для смесей ПАВ. Кроме того, он может давать ошибочную информацию о существовании t_k там, где может иметь место обычное растворение.

В. По кривой растворимости

Определяют тем или иным методом растворимость ПАВ в воде. За t_k принимают температуру начала резкого роста растворимости либо температуру, соответствующую точке пересечения кривой растворимости и температурной зависимости ККМ, определяемой, например, из графиков $y = f(\lg c)$. Метод достаточно точен, но трудоемок и требует большого расхода ПАВ.

С. По изменению цвета красителя при нагревании раствора ПАВ в равновесии с твердой фазой

Метод экспрессный, но не слишком точный. Чаще всего используется раствор красителя пинация-нолхлорида, в присутствии которого истинный раствор ПАВ приобретает розово-фиолетовый цвет, а мицеллярный — голубой. Метод недостаточно точен вследствие возможной адсорбции красителя на поверхности кристаллогидрата ПАВ и солубилизации красителя, меняющей харак-

тер агрегации ПАВ и изменяющей ИК-Метод, однако, весьма полезен для предварительной оценки температурного параметра точки Крафта, особенно применительно к ПАВ и смесям с низкими значениями t_k .

D. По температурной зависимости электропроводности суспензии ПАВ

Метод разработан Ино [60, 63] и используется для быстрого определения точки Крафта, причем только ее температурного параметра. При медленном нагревании (не более $0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$) измеряют удельную электропроводность системы твердое ПАВ — вода, содержание ПАВ в которой заведомо (в несколько раз) выше ККМ. По экспериментальным данным строится политерма электропроводности, т. е. температурная зависимость удельной электропроводности. При температурах ниже ИК электропроводность суспензии увеличивается незначительно в соответствии с небольшим увеличением концентрации ПАВ в растворе. По достижении ИК наблюдается ее резкий рост, продолжающийся до полного растворения ПАВ. Начало резкого увеличения электропроводности фиксируют как точку Крафта.

Метод разработан И.И. Гермашевой [63]. Наиболее точный, быстрый метод, позволяющий определить одновременно температурный и концентрационный параметры точки Крафта и построить фазовую диаграмму вблизи нее, причем при минимальном расходе исследуемого ионогенного ПАВ. Метод весьма информативен при изучении смесей ПАВ.

По этому методу получают серию политерм электропроводности систем с известным содержанием ПАВ выше и ниже ККМ, показанных на рис. 2.7. По значениям температур полного растворения твердого ПАВ (которые фиксируются как точки второго излома на политермах для смесей с содержанием ПАВ выше ККМ и как точки единственного излома при содержании ПАВ ниже ККМ) строят кривую растворимости. Значения электропроводности мицеллярных растворов с известным содержанием ПАВ при температурах выше температур полного растворения позволяют построить сколь угодно много изотерм электропроводности для данного ПАВ, найти, таким образом, значения ККМ при различных температурах и затем построить температурную зависимость ККМ. Находят координаты точки пересечения кривой растворимости и температурной зависимости ККМ, т. е. оба параметра точки Крафта — и t_k , и ККМ_k .

На политермах электропроводности для бинарных смесей ПАВ при некоторых соотношениях компонентов могут отмечаться по две ступеньки, выраженные в большей или меньшей степени, что обычно свидетельствует об ограниченной взаимной растворимости ПАВ.

2.6.2. Влияние различных факторов на точку Крафта ПАВ

Влияние структуры ПАВ, растворителя, присутствия электролитов на температурный параметр точки Крафта подробно рассмотрено в обзорах [46, 60, 63].

Для гомологических рядов натриевых мыл, алкилсульфатов, алкан-сульфонатов, моноалкилсульфосукцинатов, натриевых солей α -сульфо-карбоновых кислот и других ПАВ с ростом длины углеводородного радикала точка Крафта повышается, причем имеется четко выраженная альтернация между гомологами с четным и нечетным числом углеродных атомов в алкильной цепи. Точки Крафта четных гомологов обычно ниже по сравнению с точками Крафта для ПАВ с нечетным числом углеродных атомов. По сравнению с прямоцепочечными изомерами соединения с разветвленной цепью или с двойными связями характеризуются более низкими значениями ИК.

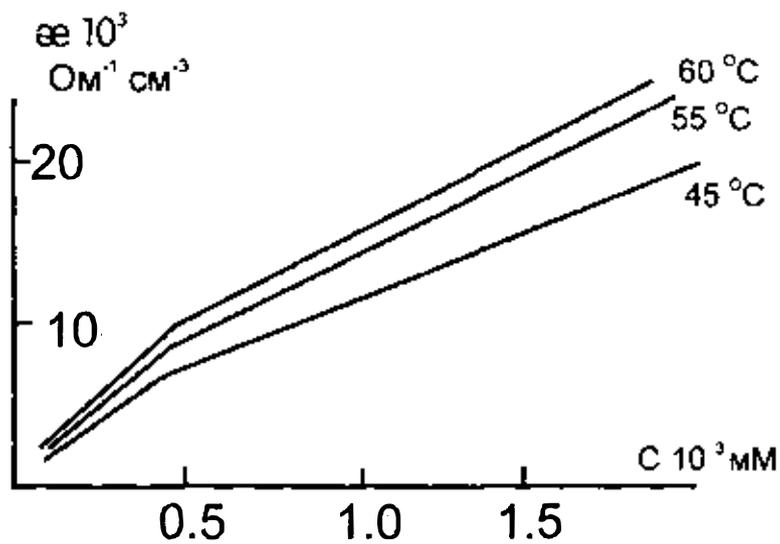
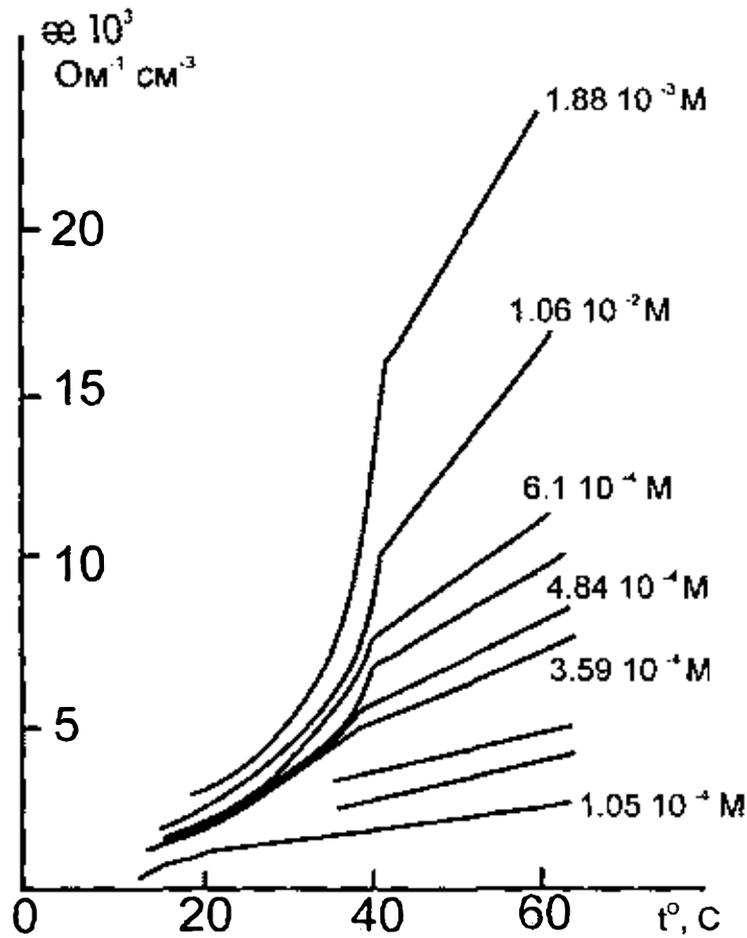


Рис. 2.7. Построение фазовой диаграммы систем $C_{15}H_{31}COOCH_2CH_2SO_3Na$ — вода вблизи точки Крафта: (А) политермы удельной электропроводности водных растворов при различном содержании АПАВ в системе; (В) изотермы электропроводности, построенные по данным политерм (А) [64]. Результирующая диаграмма подобна показанной на рис. 2.б.

Наличие в молекуле ПАВ дополнительных ионогенных групп в положении, пространственно удаленном от концевой полярной группы, приводит к понижению точки Крафта. Введение одной ЕО группы существенно снижает точку Крафта алкилсульфатов, а при степени оксиэтилирования 3 и выше алкилэтоксисульфаты натрия, магния, кальция растворяются с образованием мицелл, практически начиная с 0°C.

Изменением структуры ПАВ, а именно введением заместителей в определенные участки углеводородного радикала, промежуточных полярных групп, можно осуществлять направленное регулирование точки Крафта и, следовательно, коллоидной растворимости ПАВ.

Существенное влияние на точку Крафта АПАВ оказывает природа противоиона. Для алкилсульфатов, алкансульфонатов и многих других АПАВ t_K повышается в ряду $Li^+ < Na^+ < K^+$. Кроме того, точки Крафта повышаются при замене одновалентных катионов на двухвалентные. Так, К додецилсульфатов магния, кальция, стронция, бария выше по сравнению с натриевыми солями.

Введение солей, содержащих ион, одинаковый с противоионом ПАВ, повышает точку Крафта согласно уравнению $t_K = a + b \lg c_i$; где C_j — концентрация противоиона, а и b — эмпирические коэффициенты.

Добавление к анионным ПАВ солей с катионами, отличными от противоиона ПАВ, дает неоднозначное изменение точки Крафта, так как образуются новые солевые формы ПАВ, и в этом случае речь идет уже о смесях ПАВ, каждое из которых характеризуется своей растворимостью и своей точкой Крафта. На температурной зависимости электропроводности для таких смесей при определенных соотношениях компонентов могут наблюдаться два перегиба, соответствующие t_K менее и более растворимого ПАВ.

Добавление индифферентного электролита к амфолитам и цвиттер-ионным ПАВ может по-разному влиять на точку Крафта. Повышение t_K отмечается, например, у карбоксибетаинов. В случае ПАВ аминокислотного типа и сульфобетаинов добавление хлорида натрия немного снижает точку Крафта.

Экспериментальных данных о влиянии природы растворителя на параметры точки Крафта недостаточно, чтобы однозначно предсказывать ее изменение при переходе от водных растворов к органическим растворителям.

Установлено, что для солей алкилпиридиния с увеличением температуры наблюдается резкий рост растворимости в органических растворителях: метаноле, этаноле, ацетоне, диоксане, этилацетате, бензоле. В спиртовых растворах алкилсульфатов натрия наблюдается уменьшение t_K с ростом длины углеводородного радикала ПАВ.

2.6.3. Точки Крафта бинарных смесей ПАВ

Точку Крафта можно регулировать не только изменением структуры ПАВ, но и смешением двух или более ПАВ. В бинарных смесях часто наблюдается понижение точки Крафта по сравнению с чистыми компонентами, причем в некоторых случаях весьма существенное; реже отмечается незначительное ее повышение. Так, введение в смеси оксиэтилированных НПАВ и их анионных производных может существенно снижать точку Крафта и увеличивать тем самым растворимость анионных ПАВ из числа мыл, алкилсульфатов и т. д. [64]. Таким способом можно, например, повысить растворимость натриевых мыл в холодной воде.

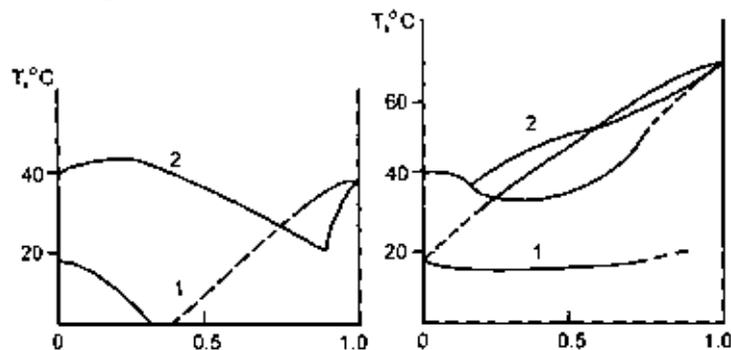


Рис. 2.8. Зависимость точки Крафта от состава бинарных смесей: а) 1 — лаурилсульфонат натрия — миристилат натрия; 2 — пальмитилоксиэтилсульфонат натрия — миристилат натрия; б) 1 — лаурилсульфонат натрия — стеарат натрия; 2 — пальмитилоксиэтилсульфонат натрия — стеарат натрия [64].

Зависимости точки Крафта от состава выглядят как диаграммы псевдоэвтектического типа (рис. 2.8). Отмечается минимум, иногда размытый. Каждому составу бинарной смеси отвечает одно значение точки Крафта, т. е. температуры, выше которой происходит переход обоих ПАВ в раствор с образованием смешанных мицелл.

Для смесей, компоненты которых существенно различаются по длине цепи и растворимости (как в случае системы b (кривая 1) на рис.2.8), наблюдается «расщепление» точки Крафта на два значения, свидетельствующее об ограниченной взаимной растворимости ПАВ в мицеллярном состоянии. Нижняя температура отвечает началу роста растворимости смеси ПАВ вследствие перехода обоих компонентов в раствор в виде смешанных мицелл. В случае ограниченной мицеллярной растворимости избыток менее растворимого компонента с более высокой точкой Крафта, не во-влеченный в смешанные мицеллы, растворяется при достижении соответствующей температуры (верхняя ветвь диаграммы). На политерме электропроводности при этом наблюдается скачок, отвечающий увеличению растворимости [64].

Диаграммы зависимости точки Крафта от состава внешне напоминают диаграммы плавкости двухкомпонентных систем, однако их не следует отождествлять, точно так же как нельзя отождествлять точку Крафта с тройной точкой фазовой диаграммы.

2.6.4. Точка помутнения растворов НПАВ

Водные растворы неионогенных ПАВ, содержащих полиоксиэтиленовые цепи, проявляют при нагревании обратимый фазовый переход, который идентифицируется как температура или *точка помутнения* (cloud point, der Triibungspunkt, point de trouble, t_n). Точки помутнения обнаруживают водные растворы оксиэтилированных спиртов, оксиэтилированных алкил-фенолов, продукты типа REP, оксиэтилированных эфиров ангидросорбита, полигликолевых эфиров высших карбоновых кислот, блок-сополимеров окиси этилена и окиси пропилена (бутилена) и многих других ал-коксилатов [6, 27]. Обратимое помутнение при нагревании проявляют также растворы некоторых полимеров (полипропиленгликоля, метилцеллюлозы, частично гидролизованного поливинилацетата).

Этот фазовый переход наблюдается в температурном интервале, диапазон которого зависит от структуры НПАВ и, в частности, от ММР полиокси-этиленовой цепи. Растворы индивидуальных ПАВ с определенным числом ЕО звеньев имеют резко выраженную точку помутнения. У технических ПАВ, представляющих собой набор олигомер-гомологов и содержащих технологические примеси, температурный интервал помутнения может быть не четко выражен, причем нередко отмечается два пика мутности [27].

Точка помутнения слабо зависит от концентрации ПАВ. Чем больше степень оксиэтилирования m НПАВ $R(OCH_2CH_2)_mOH$, тем выше точка помутнения. При неизменной гидрофобной части нелинейная зависимость $t_n = f(m)$ является характерной для данного ряда и может использоваться для экспрессной оценки степени оксиэтилирования ПАВ. Блокирование конца оксиэтильной цепи гидрофобной (например, металльной или бензильной) группой при неизменных R и m влечет снижение точки помутнения. Иначе говоря, для достижения такой же точки помутнения, как у раствора ПАВ с концевой гидроксильной группой, заблокированное по ЕО цепи ПАВ должно иметь более высокую степень оксиэтилирования. Напротив, замещение концевого протона на гидрофильную группу (например глицидиловую) повышает точку помутнения водного раствора ПАВ. Введение ионогенной (карбоксиметильной, сульфатной или этансульфонатной) полярной группы ведет, как правило*, к исчезновению точки помутнения ПАВ. Удлинение R либо замена алифатического «хвоста» ПАВ на фторуглеродный при неизменной m ведет к снижению точки помутнения. Водорастворимость связана, как известно, с ГЛБ НПАВ и обусловлена гидратацией оксиэтиленовой цепи. По мере нагревания раствора ПАВ нарастает разрыв водородных связей между кислородными атомами цепи и молекулами окружающей воды. Дегидратация ЕО цепей ПАВ ведет к слиянию мелких мицелл в более крупные вблизи точки помутнения, хотя видимых изменений еще нет. Наконец в районе точки помутнения начинается выделение эмульсионной фазы, которая представляет собой обогащенный ПАВ жидкий коацерват. Выделение новой фазы сопровождается резким нарастанием мутности раствора. Меняются и другие свойства, в частности, резко понижается моющее действие, диспергирующая способность и склонность к пенообразованию. При отстаивании или центрифугировании горячего мутного раствора возможно отделение коацервата от маточного раствора, в котором концентрация ПАВ остается примерно равной ККМ. Нагревание и разделение фаз выше точки помутнения имеет прикладное значение для очистки неионогенных ПАВ от сопутствующих технологических примесей — ПЭГ и катализатора оксиэтилирования. При очистке ПАВ с широким ММР в маточном растворе, кроме ПЭГ и электролитов, неизбежно остаются и олигомер-гомологи с максимальной m .

В известной мере точка помутнения аналогична точке Крафта, но в отличие от нее является верхней границей области коллоидной растворимости ПАВ. Фактор гидратации ЕО цепи решающим образом сказывается на устойчивости мицеллярного раствора. При нагревании раствора гидратация цепи снижается. Эффективная длина ее уменьшается и по достижении некоторого критического значения уже не способна препятствовать слиянию мицелл в видимые капли. Другой подход к объяснению t_n не связан непосредственно с дегидратацией, а базируется на рассмотрении помутнения как критического явления в бинарной или, в общем случае, многокомпонентной системе. В этом случае фазовое разделение описывается исходя из термодинамического сродства веществ, например, параметрами взаимодействия в терминах теории регулярных растворов.

- В некоторых случаях растворы анионных ПАВ с промежуточной оксиэтильной цепью, склонных к специфическому связыванию поливалентных катионов, обнаруживают точки помутнения в солевых растворах.

Точка помутнения водных растворов НПАВ проходит через максимум с ростом давления при 150 МПа (около 1,5 тыс. атм.) и зависит от состава раствора. Она растет с введением смешивающихся с водой органических растворителей и гидротропов, нарушающих структуру водородных связей воды и облегчающих гидратацию полиэфирных цепей ПАВ. Введение ионогенного ПАВ приводит к образованию смешанных мицелл и исчезновению точки помутнения.

Добавление неорганической соли в раствор НПАВ в подавляющем большинстве случаев влечет снижение точки помутнения. Хотя направление изменения t_n до некоторой степени зависит и от аниона, по степени ее снижения катионы можно расположить в ряд: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ = \text{Ca}^{2+} > \text{Al}^{3+}$. Карбонаты и сульфаты понижают t_n сильнее, чем хлориды; иодиды практически не влияют, нитраты немного повышают, а роданиды металлов, аммония всегда повышают ее, по-видимому, за счет образования комплекса между ионом SCN^- и полиэфирной цепью. Вследствие частичной протонизации ЕО цепи t_n обычно повышается в присутствии кислот и, напротив, понижается в присутствии щелочей, оказывающих дегидратирующий эффект.

Ряд солей щелочных и щелочноземельных металлов с громоздкими или полимерными анионами способны резко понижать t_n и вызывать осаждение НПАВ. К таковым, например, относятся: фос-фомолибдаты, гетерополифосфаты, тетрафенилбораты, ферроцианиды, соли некоторых анионных, например фталеиновых, красителей, полиакрилаты, полиметакрилаты. В последнем случае комплексобразование возможно не только через посредство противоионов, но и путем образования множественных водородных связей полиэфира с карбоксильными группами поликислоты [65].

Известна способность ароматических соединений к специфическому взаимодействию с атомами кислорода полиэфирной цепи ПАВ. Такое взаимодействие может конкурировать с гидратацией цепи и снижать t_n . Поэтому многие ароматические солюбилизаторы (толуол, бензол, хлорбензол, нафталин, парабены, фенолы, маслорастворимые азокрасители и др.), локализуясь в полиоксиэтиленовой «мантии» мицелл ПАВ, вызывают утрату агрегативной устойчивости и помутнение раствора.

Некоторые корреляционные зависимости t_n от строения ПАВ и состава раствора приводятся ниже. Зависимость t_n от степени оксиэтилирования m [27]:

$$t_n = t_n + K \lg(w-w_0),$$

где $m_0 = 2$ — количество первых двух оксиэтильных звеньев ПАВ, эфирные группы которых, как полагают, в гидратации не участвуют; K — инкремент ЕО группы (связан с изменением свободной энергии гидратации); t_n — приведенная температура помутнения, т. е. температура помутнения, которую имеет ПАВ с данным углеводородным радикалом при $m=3$ и $\lg(m - m_0) = 0$.

Для полиоксиэтилированных производных додеканола зависимость между t_n и концентрацией электролита описывается уравнением:

$$\frac{t_{n(s)}}{t_n} = 1 + AC_s^{0.5} + BC_s,$$

где $t_{n(s)}$ — точка помутнения этоксилата в присутствии электролита; t_n — точка помутнения ПАВ в чистой воде; C_s — концентрация электролита в моль/л, A и B — константы, характерные для данного электролита.

В ряду многих полиоксиэтилированных НПАВ t_n связана с массовой концентрацией NaCl (X) при-близительно следующим линейным соотношением: $1/P(8) = t_n - aX$. Здесь a — константа, характерная для данного типа ПАВ. Так, например, $a = 2,5$ — для этоксилатов алкилфенолов и $a = 3,6$ — для «Цетомакрогала 1000» (оксиэтилированного цетилового спирта, *Ceteth-20*).

2.6.5. Методы определения точки помутнения

Для определения точки помутнения водных растворов НПАВ-алкоксилатов разработаны стандартные методики, которые заключаются в визуальном фиксировании температуры начала помутнения или, что более точно, в графической записи светопропускания (мутности) от температуры раствора.

В последнем случае за t_n принимают точку пересечения касательных к восходящему и горизонтальному участкам кривой. Для определения t_n используют раствор с содержанием 1 г НПАВ на 100 г воды. Порцию раствора помещают в пробирку с термометром и нагревают до появления помутнения. Затем его охлаждают до полного просветления. С одним раствором определение повторяют обычно не менее 3-5 раз.

Для НПАВ, нерастворимых в воде (с низкой степенью оксиэтилирования), измерение t_n проводят в смеси воды с каким-либо органическим растворителем, в качестве которого чаще всего используют бутилдигликоль (БДГ), изопропанол или диоксан. Например, для испытаний часто используют 25% водный раствор БДГ, взятый с НПАВ в массовом соотношении 9:1 или 5:1.

Общие рекомендации относительно определения точек помутнения НПАВ содержатся в Международных стандартах ISO 4320-77 и ISO 1065-91 (см. Приложение IT).

С высокооксиэтилированными ПАВ проблема другого плана: точка помутнения в воде лежит выше 100°C. Тогда, вместо дистиллированной воды ПАВ растворяют в 5 или 10% растворе хлорида натрия, который, как говорилось ранее, понижает t_n .

2.7. ИНЫЕ ВИДЫ АГРЕГАТИВНОГО ПОВЕДЕНИЯ ПАВ. ЛИПОСОМЫ

Известно несколько подходов в описании агрегации ПАВ в зависимости от их строения [23, 66, 67]. Форма самоагрегации амфифилов, молекул или ионов, прямо связана с их молекулярными параметрами. Среди параметров, играющих при этом важную роль, следующие: объем углеводородной цепи (цепей) v , ее (их) эффективная длина l и площадь поперечного сечения полярной группы co . Обычно при $v/lca < 1/3$ образуются обычные мицеллы, при $1/3 < v/lca < 1/2$ — стержнеобразные мицеллы и при $1/2 < v/lca < 1$ — бислои или везикулы [66]. Увеличение концентрации электролита, введение полярного солюбилизатора или соПАВ из числа синергетиков экранирует полярные группы амфифила, ослабляет их отталкивательные взаимодействия и уменьшает co , что стимулирует переход сферических мицелл в эллипсоиды, в мицеллы цилиндрической или дискообразной формы. Специфическое взаимодействие разнотипных полярных групп, а также связывание противоионов (как в случае салицилата с цетилтриметиламмонием) приводит подчас к кардинальным изменениям размеров и формы агрегатов [36, 46-48, 68, 69].

2.1 Л. Везикулы и липосомы

В свете указанных геометрических ограничений ПАВ, имеющие два или три гидрофобных хвоста, в основном способны давать ламеллярные структуры либо обратные мицеллы с углеводородной внешней средой. При ультразвуковом или механическом воздействии гидратированные ламеллярные структуры образуют метастабильные одно- или многослойные везикулы.

Такие липосомоподобные агрегаты коллоидных размеров способны давать многие природные и синтетические ПАВ, например: фосфолипиды, церамиды, диэфиры сахарозы, этоксилаты гидрированного касторового масла, АПАВ, нейтрализованные двухзарядными катионами, соли диалкилдиметиламмония, некоторые джемми-ПАВ и т. д. [5, 36, 38, 56, 66-76]. Как и мицеллы, микроскопические везикулы имеют форму приплюснутой сферы. Они способны к солюбилизации, а благодаря большей стабильности в сравнении с мицеллами и полупроницаемым свойствам обес-печивают уникальные инкапсулирующие и транспортные возможности [74-77]. Везикулы бывают многослойными, подобно луковице, и однослойными — крупными или мелкими. В последнем случае оболочку образует один бислой (рис. 2.9). Созданы технологии и аппараты для экструзии крупных, многослойных везикулов в однослойные, с узким распределением по размерам, что важно для их эффективности как средства доставки активных ингредиентов. Контроль размеров осуществляют методом квазиупругого (лазерного) светорассеяния. Эффективность экструзии, т. е. переход от многослойной структуры к однослойной, контролируют методом ЯМР-спектроскопии: если добавление во внешний буфер катиона Mg^{2+} вызывает тушение сигнала ^{31}P фосфолипида на 50%, то процесс считают законченным [75].

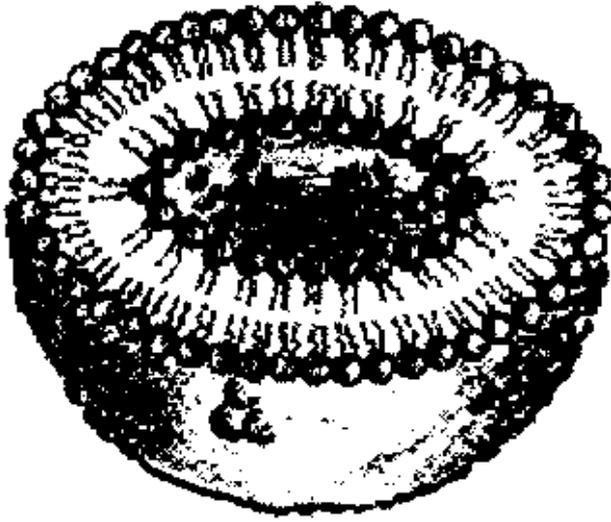


Рис. 2.9. Схематическое изображение однослойной везикулы [78]

Липосомы представляют собой водные дисперсии многослойных липидных везикул, в середине которых заключена водная фаза. Липосомы обычно образуются природными фосфолипидами, типа дипальмитоил-фосфатидилхолина, либо их получают из неионогенных липидов и липидоподобных веществ без участия фосфолипидов. Еще такие супрамолекулярные агрегаты иногда называют наносомами, принимая во внимание их микроскопические размеры.

Липосомальные препараты получили широкое применение в фармации и косметике [75—78]. Они способны дозированно доставлять биоактивные ингредиенты в слизистые оболочки, кожу и отдельные ее клетки, совмещать несовместимые компоненты, защищать от разложения химически нестойкие вещества, нивелировать нежелательные свойства (например, специфический запах) и т. д.

Оборудование для производства липосом производят, например, фирмы *Avestin* и *Northern Lipids*. Липосомальные концентраты разного состава и назначения поставляются на рынок «Лабораторией Низар» (торговая марка «Низасомы»), *Ciba* (Nanotope), *Croda* (Crodosome), *Nattermann* (Natipide, Probiol), *Pentapharm* (Fitobroside, Lactomide), *Rovi* (Rovisome), *CLR* (Thiosome) и рядом других компаний.