



Коллоидная химия ПАВ
Лекция 1

**ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ
ВЕЩЕСТВ**

Кандидат химических наук, доцент Буканова Е.Ф.



Цель дисциплины

Целью учебной дисциплины «Коллоидная химия ПАВ» является изучение физико-химических свойств мицеллярных растворов индивидуальных ПАВ, композиций различных ПАВ обуславливающих их широкое применение в различных областях промышленности и в быту.

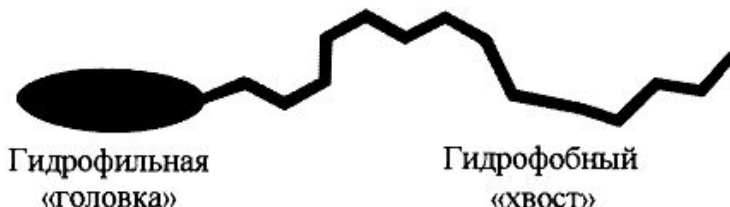
Основными задачами изучения учебной дисциплины является:

1. Формирование представлений о мицеллообразовании поверхностно-активных веществ в различных по полярности средах и о самоорганизации структур в растворах ПАВ.
2. Рассмотрение адсорбции ПАВ на различных границах раздела фаз, адгезии, смачивании, свойств смесей ПАВ различной природы, солюбилизации веществ в мицеллах ПАВ различного типа, синтеза ультрадисперсных частиц в мембраноподобных системах, получения пен и эмульсий и стабилизации их ионными и неионными ПАВ, основных стадий моющего действия, а также получения, изучения структуры и применения пленок Ленгмюра - Блоджетт.
3. Выработка умений по получению мицеллярных растворов ПАВ и определению критической концентрации мицеллообразования различными методами.
4. Приобретение навыков расчетов, обработки и представления экспериментальных данных при выполнении исследований по изучению физико-химических свойств растворов коллоидных ПАВ.
5. Выработка умений по получению пен и эмульсий и определению их стабильности.
5. Освоение техники точных измерений и экспериментальной работы в коллоидно-химической лаборатории. Приобретение навыков определения различных физико-химических характеристик лиофильных дисперсных систем.

Построение лабораторного практикума позволяет организовать индивидуально-групповую работу студентов с включением оценки случайных и систематических погрешностей анализа. Выполнение лабораторных работ с элементами исследования, а также выполнение нестандартных расчетов позволяют индивидуализировать обучение студентов.

Поверхностно-активные вещества – это вещества:

- *имеющие дифильное (амфифильное строение) от греческого сло*



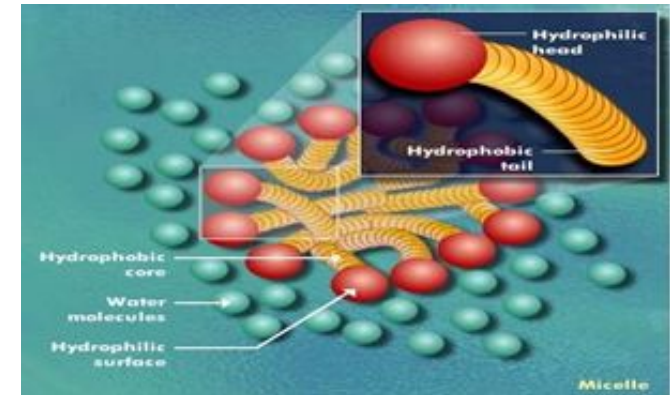
Гидрофобная часть молекулы ПАВ может быть линейной или разветвленной. Алкильная цепь обычно содержит от 8 до 18 атомов углерода.

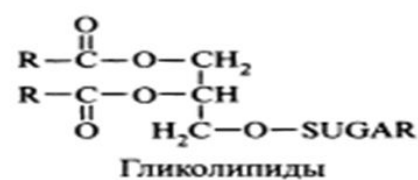
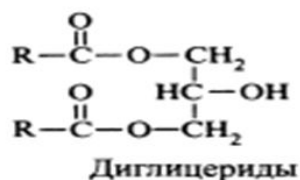
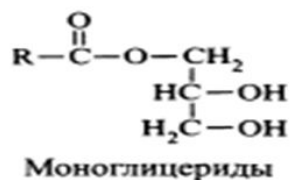
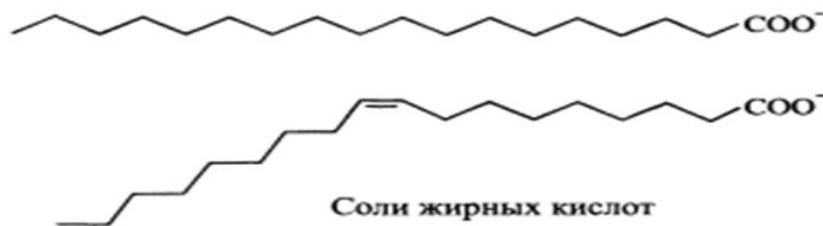
Полярная группа ПАВ может быть ионогенной или неионогенной.

- **понижающее поверхностное натяжение раствора**
- **положительно адсорбирующиеся на границе раздела фаз**
- **имеющие взаимодействие ПАВ – растворитель меньше, чем взаимодействие молекул растворителя между собой**

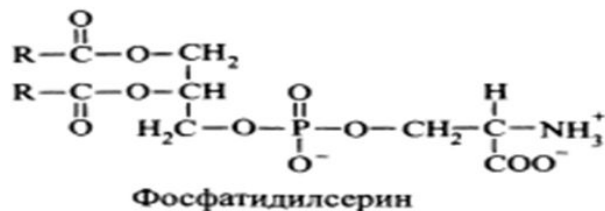
Природные ПАВ

- К ПАВ природного происхождения прежде всего относятся полярные липиды. Они широко распространены в живых организмах.
- В биологических системах ПАВ выполняют по сути те же функции, что и синтетические ПАВ в технических системах. Они являются солюбилизаторами, эмульгаторами и диспергаторами, а также модификаторами поверхности.
- Соли желчных кислот являются эффективными солюбилизаторами гидрофобных компонентов крови;
- Смеси фосфолипидов упаковываются в упорядоченные бислои по типу жидких кристаллов ПАВ и из таких структур состоят клеточные мембраны.

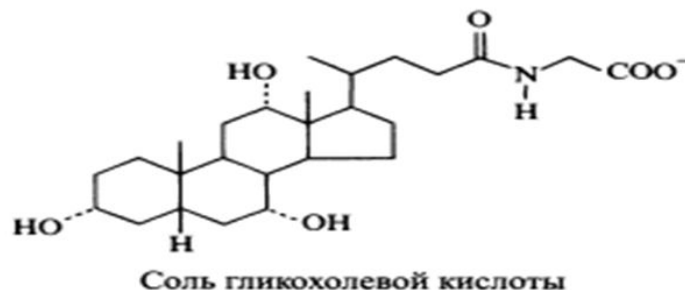
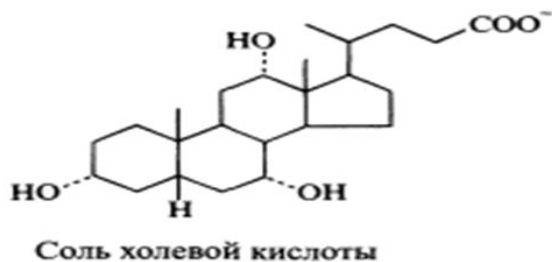
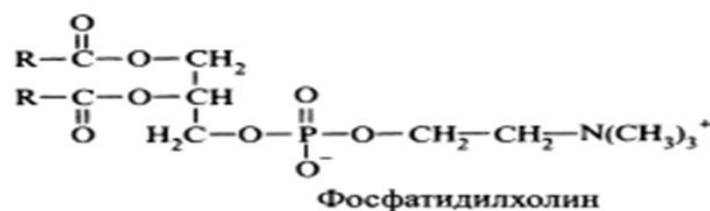




Ацилглицерины



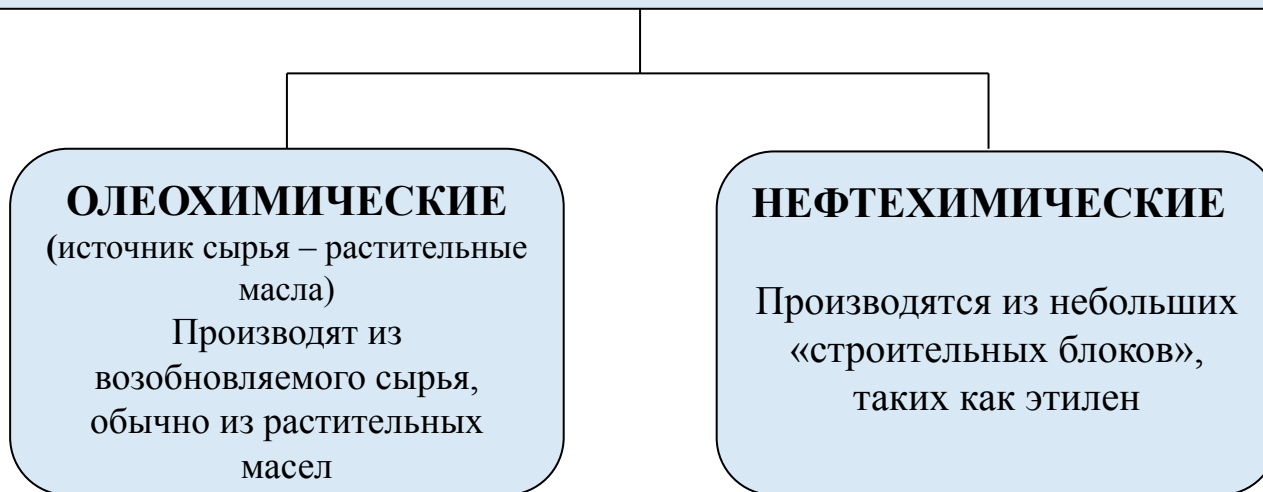
Фосфолипиды



Соли желчных кислот



КЛАССИФИКАЦИЯ ПАВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ



*Часто сырьем для ПАВ одновременно служат растительные масла и продукты нефтехимии.
Этоксилированные жирные кислоты – один из многочисленных примеров.*

Оба способа могут приводить к получению идентичных продуктов. Спирты C10 – C14 получают либо гидрированием метиловых эфиров жирных кислот, либо по реакции полимеризации этилена (на катализаторах Циглера – Натта).

КЛАССИФИКАЦИЯ ПАВ ПО ПОЛЯРНЫМ ГРУППАМ

АНИОННЫЕ

КАТИОННЫЕ

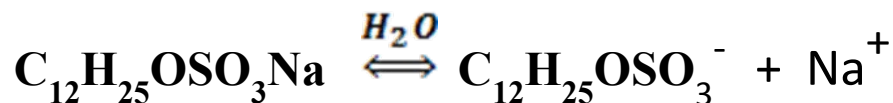
НЕИОННЫЕ

*ЦВИТТЕР –
ИОННЫЕ*



Анионные ПАВ

- Анионными ПАВ (АПАВ) называют вещества, содержащие в молекуле гидрофобную часть и одну или несколько полярных групп и образующие при диссоциации в водном растворе отрицательно заряженные длинноцепочечные органические ионы, определяющие их поверхностную активность, и гидратированные катионы, например, гидратированный катион щелочного металла или аммония:

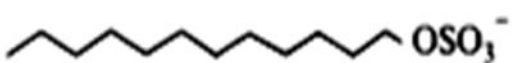
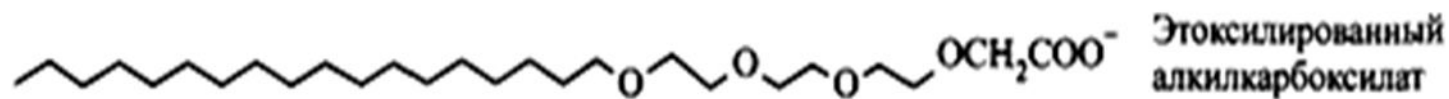


К ним относят большинство традиционных ПАВ, в том числе и жирное мыло.

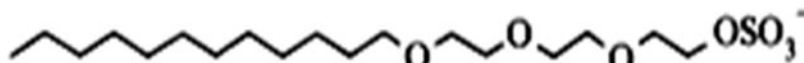
Гидрофобная часть обычно представлена предельными, непредельными алифатическими и алкилароматическими цепями.

Гидрофильность молекулы обусловлена наличием функциональных групп:
-COO(H, Me), —OSO₂O(H, Me), —SO₃(H, Me), OPO₃²⁻

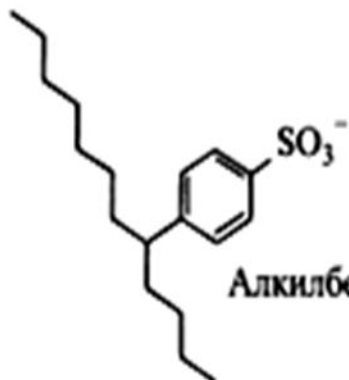
Структуры некоторых типичных анионных ПАВ



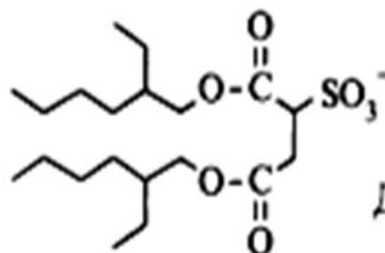
Алкилсульфат



Этоксиглицированный алкилсульфат



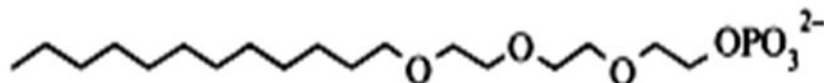
Алкилбензолсульфонат



Диалкилсульфосукцинат



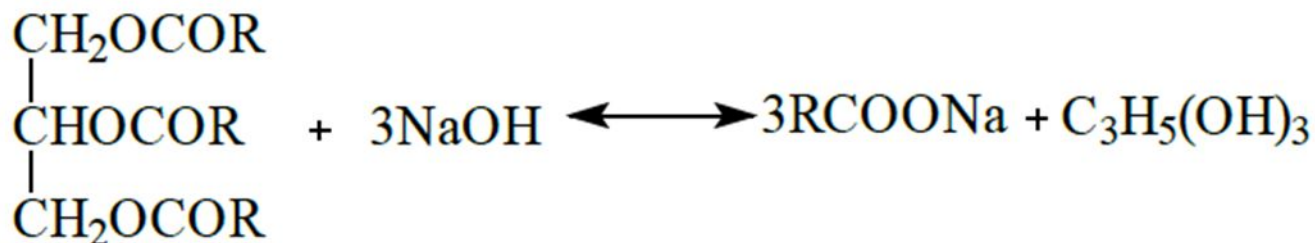
Алкилфосфат



Этоксиглицированный алкилфосфат

Соли карбоновых кислот (мыла) и их синтез

Суммарная реакция омыления нейтральных жиров выражается уравнением:



- *Вначале, поскольку жиры не растворяются в щелочи, скорость реакций небольшая, а при содержании в реакционной массе 20 % мыла значительно возрастает. Это обусловлено гомогенизацией реакционной среды вследствие образования эмульсии.*
- *Na-мыла (из кислот кокосового, пальмового масел, говяжьего и свиного жира) являются основой туалетного мыла.*
- *Жидкие мыла и шампуни – калиевые, моно- и триэтаноламиновые соли алифатических кислот.*

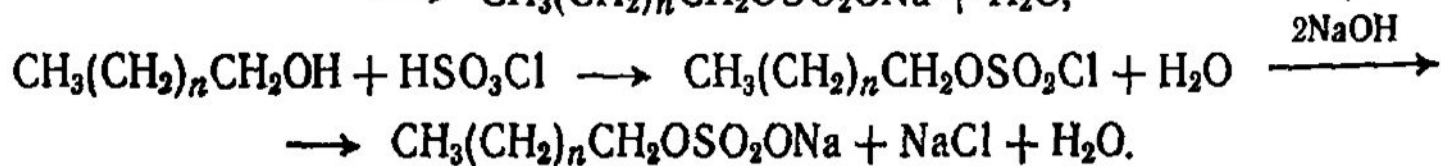
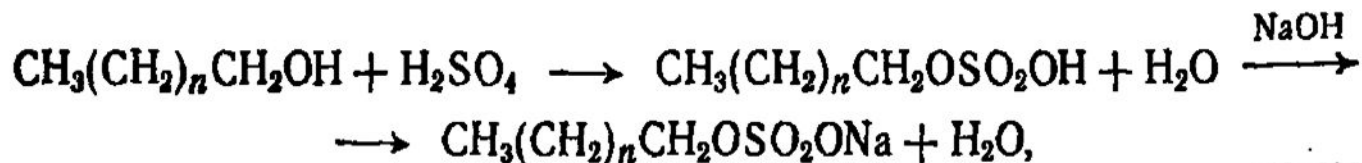


Алкилсульфаты

- Получение первичных алкилсульфатов и алкилэтоксисульфатов осуществляют путем *сульфоэтерификации высших алифатических спиртов и их этоксилатов* различными способами.

Сульфатирующие агенты:

- *концентрированная серная и хлорсульфоновая кислоты,*
- *олеум,*
- *газообразный серный ангидрид,*
- *комплексы триоксида серы с диоксаном или пиридином и др.*



- Сульфатирование ведут в течение **1 ч при 30–40 °С**. Повышение температуры и увеличение продолжительности контакта с сульфатирующим агентом сопровождается рядом нежелательных реакций

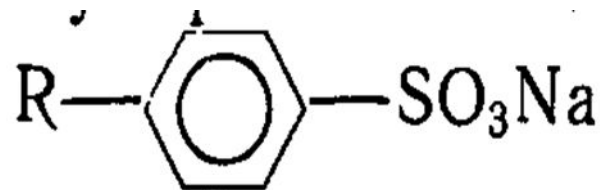


Алкиларилсульфонаты

Алкиларилсульфонаты представляют собой продукт сульфирования алкилароматических углеводородов.

В качестве ПАВ получили развитие **моноалкилбензолсульфонаты**, **диалкилбензолсульфонаты**.

Моноалкилбензолсульфонаты общей формулой широко распространенные ПАВ.

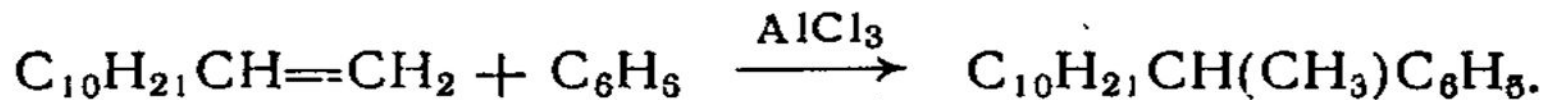
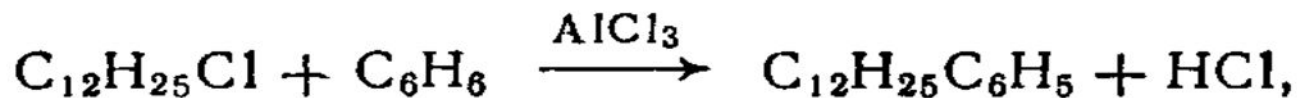


Синтез алкиларилсульфонатов состоит из нескольких стадий:

- 1) *синтез хлоралканов;*
- 2) *получение алкилароматических углеводородов;*
- 3) *сульфирование их в ядро.*

Получение алкилароматических углеводородов

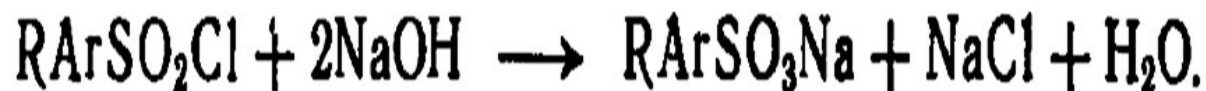
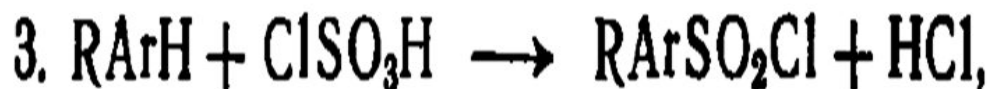
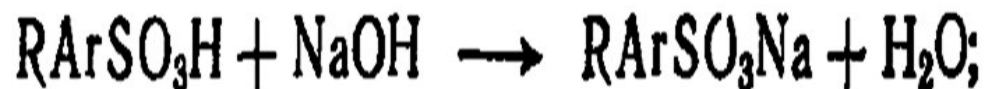
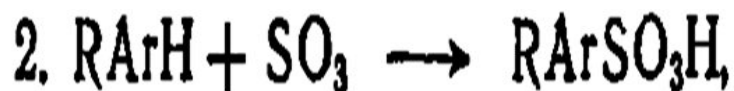
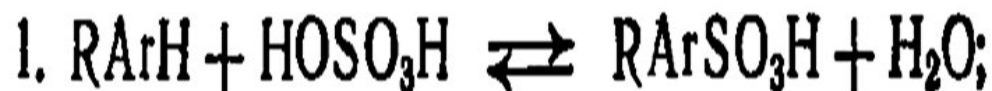
Хлоралканы получают путем хлорирования фракций парафиновых углеводородов, содержащих от 8 до 14 атомов углерода. Алкилирование бензола осуществляют хлоралканами или алкенами. Олефиновые углеводороды с таким же содержанием углеродных атомов получают путем термического крекинга твердых парафинов:





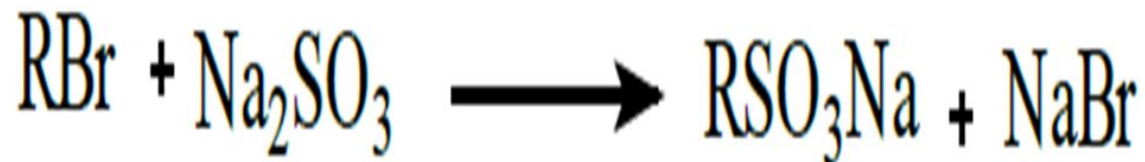
Сульфирование алкилароматических углеводородов осуществляют:

*олеумом,
триоксидом серы,
хлорсульфоновой кислотой.*



Алкилсульфонаты

- Алкилсульфонаты обычно получают в виде смесей первичных и вторичных производных: RSO_3Na и $\text{R}'\text{R}''\text{CHSO}_3\text{Na}$.
- Существенный недостаток алкилсульфонатов - гигроскопичность, поэтому их применяют лишь в композициях жидких средств различного назначения.
- Низкомолекулярные алкилсульфонаты синтезируют при взаимодействии алкилгалогенида с сульфитом натрия или аммония:

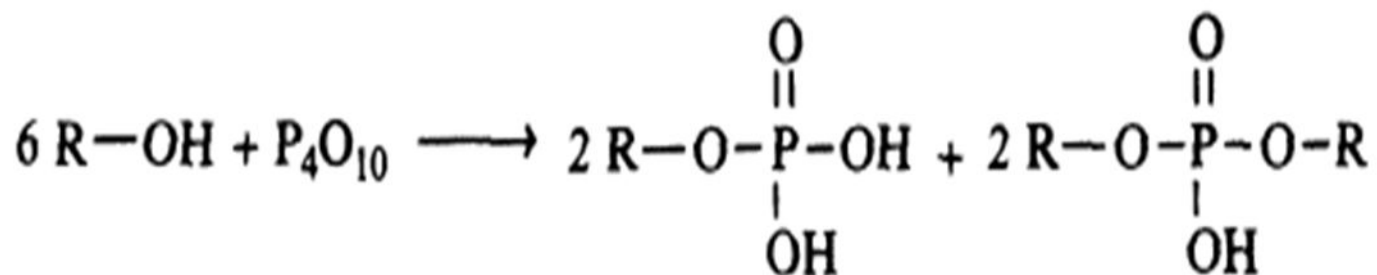


Для получения алкилсульфонатов с длиной цепи C8 – C18 лучшие результаты дает взаимодействие алкилгалогенидов с **гидросульфитом натрия в присутствии пероксидных соединений:**



Фосфат - содержащие ПАВ

Фосфат – содержащие анионные ПАВ, например алкилфосфаты или этоксилированные алкилфосфаты, получают обработкой жирных спиртов или этоксилированных жирных спиртов фосфорилирующим агентом; обычно для этого используют **пентаоксид фосфора P_4O_{10}** . В результате реакции получается смесь моно- и диэфиров фосфорной кислоты, причем относительные доли этих веществ контролируются соотношением реагентов и количеством воды в реакционной смеси:





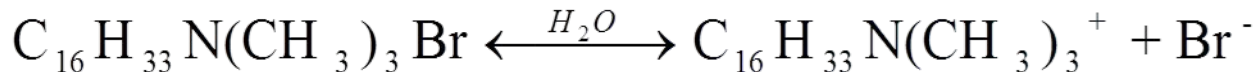
Важнейшие сведения об анионных ПАВ

1. Анионные ПАВ — самый распространенный класс ПАВ.
2. Обычно анионные ПАВ несовместимы с катионными ПАВ (хотя есть и исключения).
3. Они чувствительны к жесткой воде, причем чувствительность уменьшается в ряду карбоксилаты > фосфаты > сульфаты $\approx$ сульфонаты.
4. Введение короткой полиоксиэтиленовой цепи между анионной группой и углеводородным радикалом значительно увеличивает устойчивость анионных ПАВ к солям.
5. Введение короткой полиоксипропиленовой цепи между анионной группой и углеводородным радикалом увеличивает растворимость ПАВ в органических средах, но одновременно может приводить к уменьшению скорости биоразложения ПАВ.
6. Сульфатные ПАВ в результате автокаталитического гидролиза быстро гидролизуются в кислых средах. ПАВ других типов устойчивы в не слишком жестких условиях.

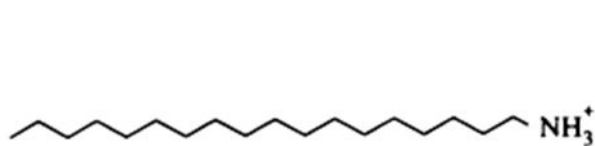


Катионные ПАВ

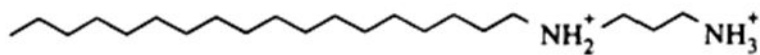
- Катионными ПАВ (КПАВ) называют такие вещества, которые диссоциируют в водных растворах с образованием поверхностно-активного катиона с гидрофобной цепью (алифатические цепи).
- В роли аниона чаще всего выступают галогены, но могут быть и анионы серной и фосфорной кислот.



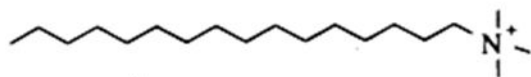
Структуры некоторых типичных катионных ПАВ



Соль алкиламина

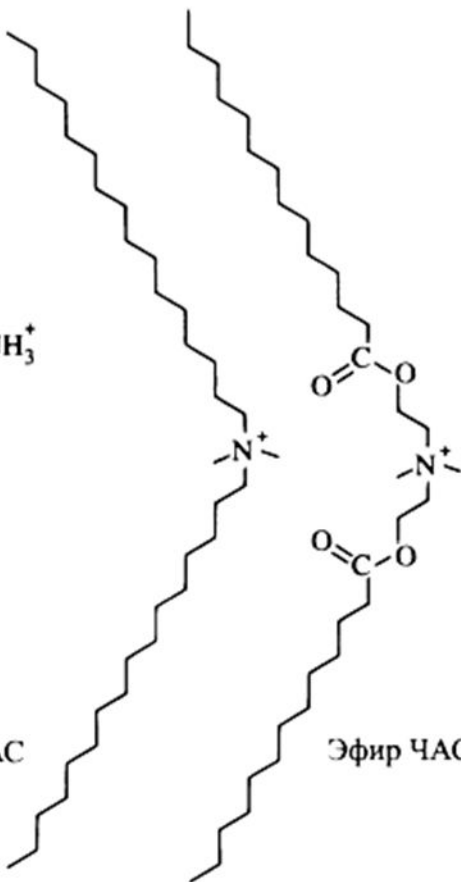


Соль алкилдиамин

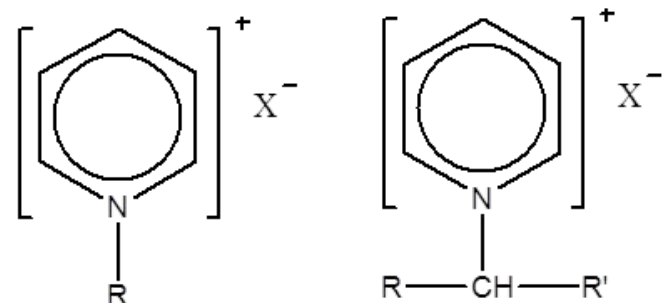


Алкил четвертичного
аммониевого соединения

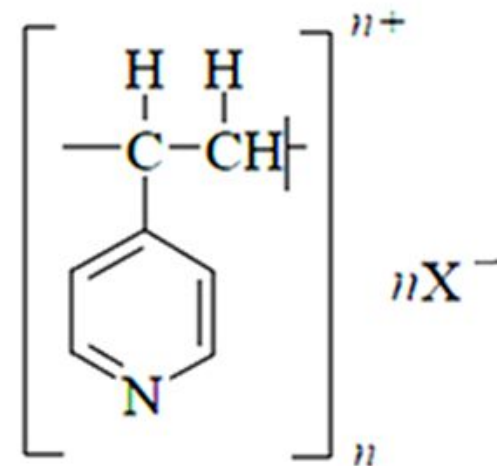
Диалкил ЧАС



Эфир ЧАС



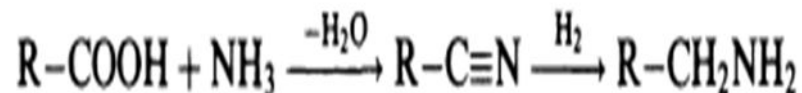
Соли пиридиновых оснований



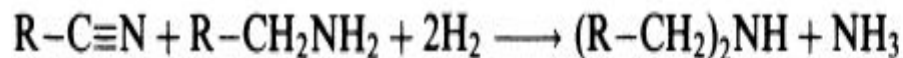
Полимерные КПАВ: поливинилпиридиний
галогенид

Синтез катионных ПАВ

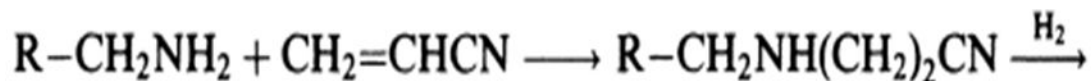
- Синтез **неэфирных четвертичных аммониевых ПАВ** проходит через образование нитрильных соединений:



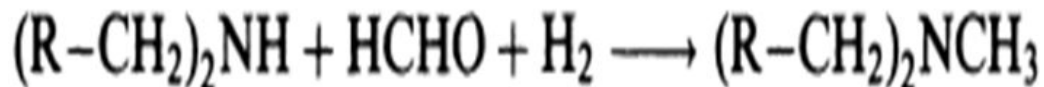
- Вторичные амины** получают либо непосредственно из нитрила, либо в две стадии из первичного амина:



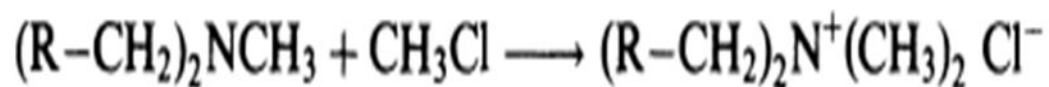
- Первичные амины** с помощью цианоэтилирования превращаются в длинноцепочечные 1,3-диамины:



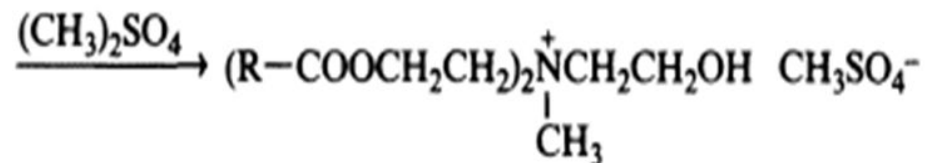
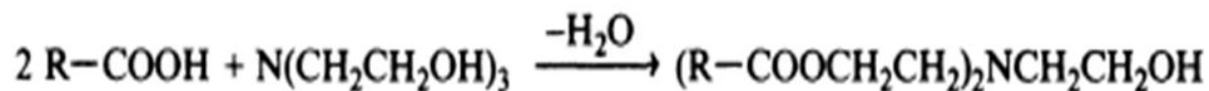
Первичные или вторичные **длинноцепочечные** амины можно метилировать и превращать в третичные амины, например по реакции с формальдегидом (или с этиленоксидом) в восстановительных условиях:



Четвертичные аммониевые соединения обычно получают из третичных аминов по реакции с подходящим алкилирующим агентом, причем выбор реагента определяет противоион ПАВ:



Четвертичные аммониевые ПАВ, содержащие сложноэфирные группы (сложноэфирные ЧАС), получают этерификацией жирной кислоты (или производного жирной кислоты) аминспиртом с последующим N – алкилированием. В качестве примера реакция триэтаноламина, взятого в качестве аминспирта, и диметилсульфата в качестве метилирующего агента:





Применение катионных ПАВ, обусловленное их адсорбцией на поверхностях.

Поверхность	Применение
Сталь	Антикоррозионные агенты
Минералы (руда)	Флотационные собиратели (коллекторы)
Неорганические пигменты	Диспергаторы
Пластики	Антистатические агенты
Волокна	Антистатические агенты, смягчители
Волосы	Кондиционеры
Удобрения	Для снижения слеживаемости
Стенки бактериальных клеток	Бактерициды

Важнейшие сведения о катионных ПАВ

1. Катионные ПАВ представляют собой третий из наиболее распространенных классов ПАВ.
2. Они, как правило, несовместимы с анионными ПАВ (известны некоторые исключения).
3. Устойчивые к гидролизу катионные ПАВ более токсичны для водной среды по сравнению с ПАВ других классов.
4. Катионные ПАВ сильно адсорбируются практически на любых поверхностях, и их основное использование связано с возможностью модифицировать поверхность *in situ*.

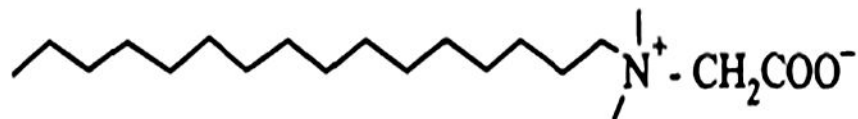


Цвиттер – ионные ПАВ

Цвиттер – ионные ПАВ содержат в молекулах две противоположно заряженные группы:

- **положительный заряд почти всегда обеспечивается аммониевой группой ;**
- **отрицательно заряженные группы могут быть разные; чаще всего отрицательный заряд обеспечивает карбоксилат – ион. Такие ПАВ нередко относят к амфотерным, но эти термины не идентичны.**
- **Заряды амфотерного ПАВ изменяются в зависимости от pH, при этом при переходе от кислых к щелочным pH изменяется тип ПАВ от катионного через цвиттер – ионное до анионного. Ни кислотные, ни основные группы не несут постоянного заряда и цвиттер – ионом такое ПАВ становится только в определенном интервале pH.**

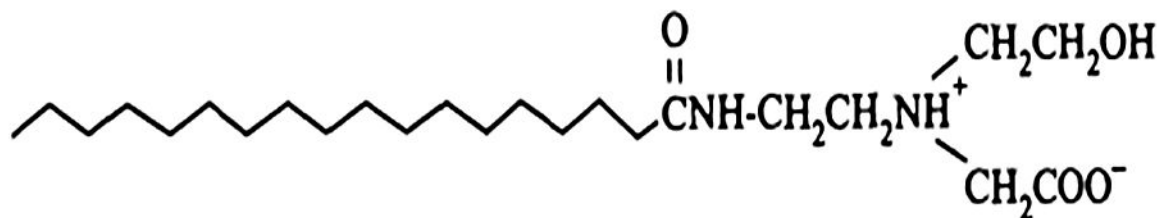
Структуры некоторых типичных цвиттер - ионных ПАВ



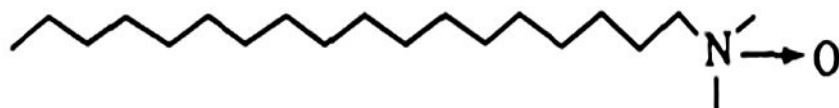
Бетаины



Амидобетаины



«Имидазолины»



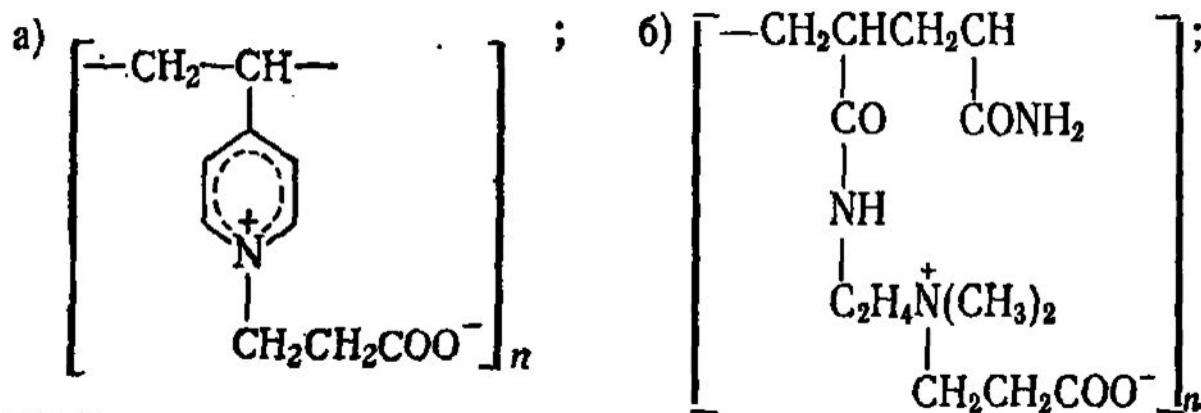
Аминоксиды

Полимерные амфотерные ПАВ

1) природные, к которым относят белки, протеины, нуклеиновые кислоты и т. д.;

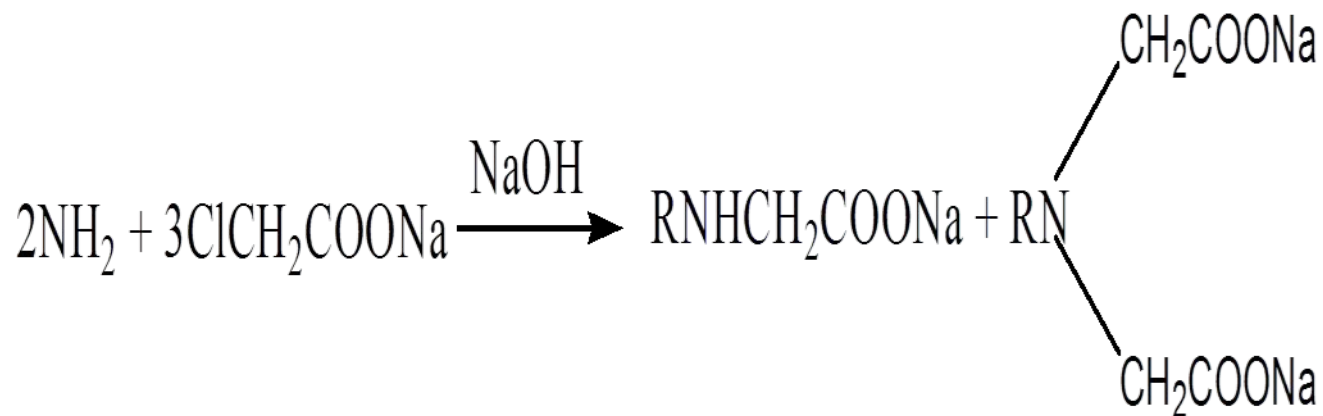
2) модифицированные природные: а) олигомерные гидролизаты белковых веществ; б) сульфатированный хитин; в) продукты последовательной ступенчатой конденсации аминов, формальдегида, альбумина и жирных кислот; г) производные целлюлозы, полученные введением карбоксильных и диэтаноламиноэтильных групп;

3) **синтетические**, в молекулах которых сочетаются структурные признаки всех приведенных выше классов АмПАВ



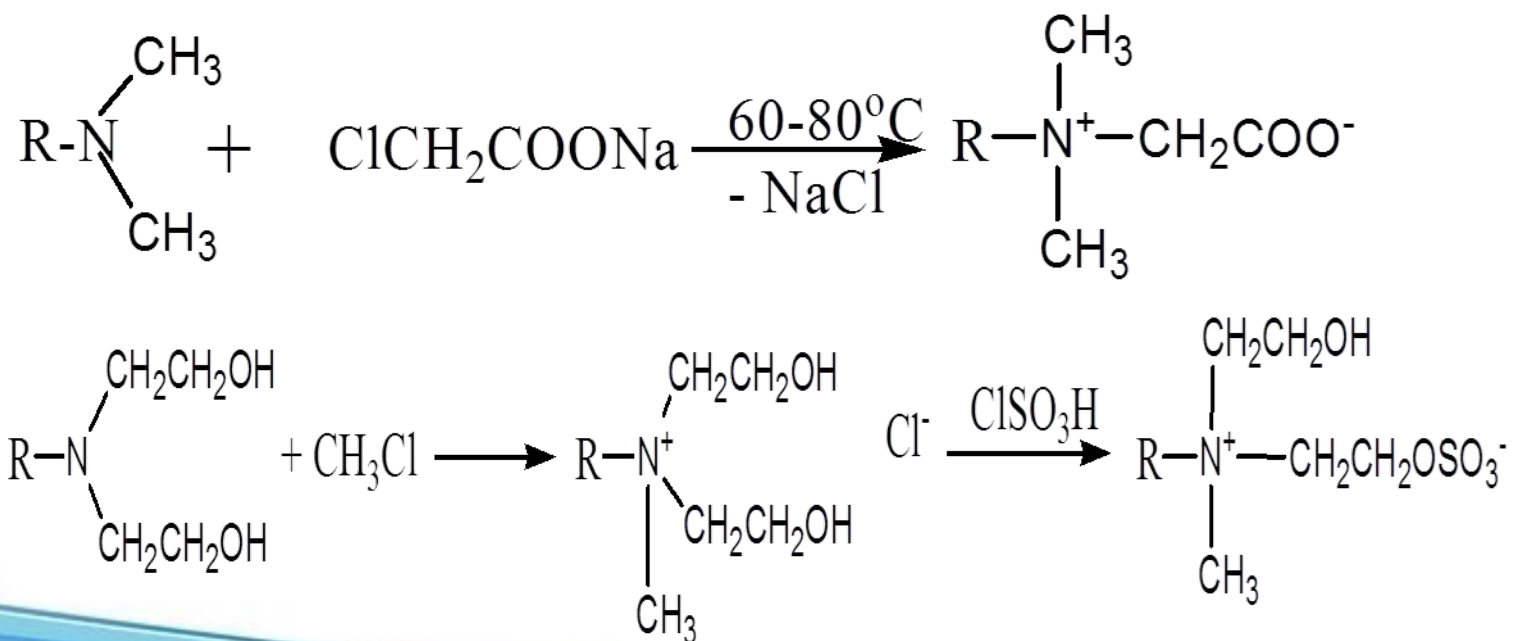
Синтез цвиттер - ионных ПАВ

Наиболее распространенный тип **ААКК** – **$RNH(CH_2)_nCOOH$** , где n обычно равняется 1 – 4, получают реакцией галогенсодержащих карбоновых кислот с жирными аминами:



Синтез алкилбетаинов

- ✓ Алкил бетаины получают по реакции длинноцепочечных аминов с хлорацетатом натрия или с производными акриловой кислоты. При этом образуются структуры с одним или двумя атомами углерода соответственно между азотом и карбоксилатной группой.

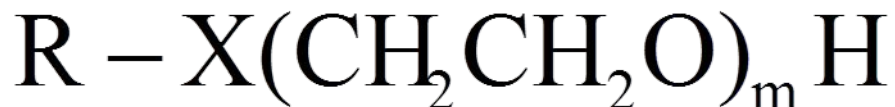


Важнейшие сведения о цвиттер – ионных ПАВ

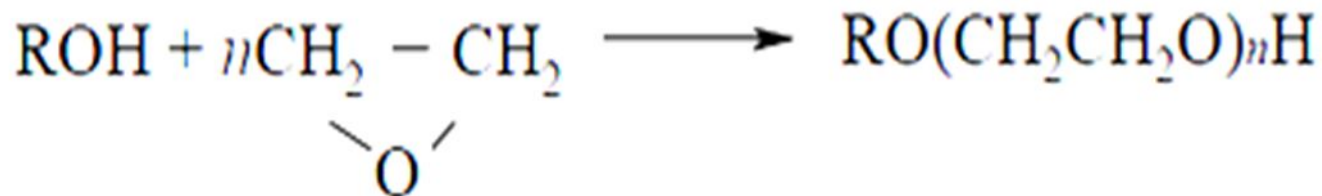
1. Это самый небольшой класс ПАВ (цвиттер-ионные ПАВ мало используются из-за высокой стоимости).
2. Они совместимы со всеми другими типами ПАВ.
3. Нечувствительны к жесткой воде.
4. Стабильны в кислой и щелочной средах. В частности, бетаины сохраняют поверхностную активность в сильнощелочной среде.
5. В большинстве случаев не оказывают раздражающего действия на кожу и глаза, поэтому входят в составы шампуней и других средств личной гигиены.

Неионные ПАВ

- Неионные ПАВ (НПАВ) имеют общую формулу:



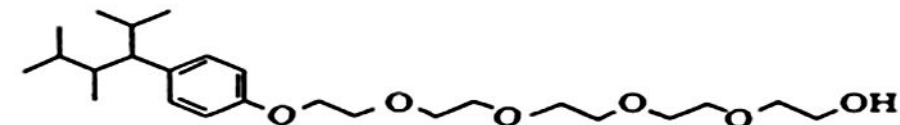
- Здесь R —алкил, обычно C_8 ; X может быть атомом кислорода, азота, серы или функциональной группой $-\text{COO}-$, $-\text{CONH}$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$; m – среднее число оксиэтильных групп
- Многие соединения, содержащие подвижный водород (кислоты, спирты, фенолы, амины), конденсируясь с оксидом этилена, приводят к получению НПАВ:



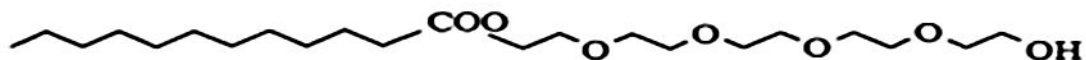
Структуры некоторых типичных неионных ПАВ



Этоксированный жирный спирт



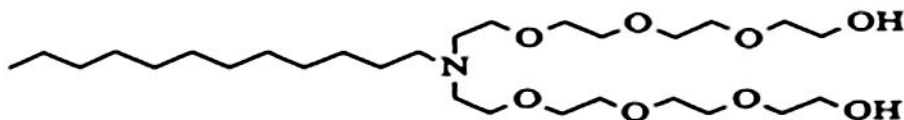
Этоксированный алкилфенол



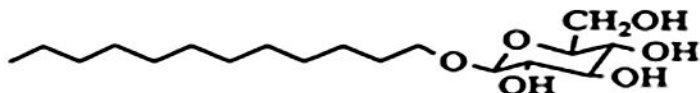
Этоксированная жирная кислота



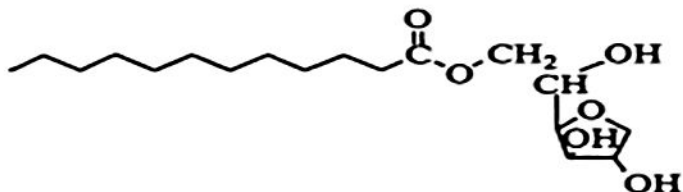
Этоксированный амид жирной кислоты



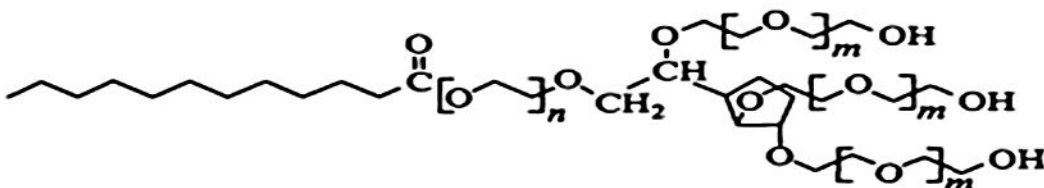
Этоксированный высший алкиламин



Алкилглюкозид



Сорбитаналканоат



Этоксированный сорбитаналканоат

Важнейшие сведения о неионных ПАВ

1. Неионные ПАВ являются вторым по распространенности классом ПАВ.
2. Они, как правило, совместимы с ПАВ других классов.
3. НПАВ нечувствительны к жесткой воде.
4. На физико-химические свойства НПАВ (в отличие от ионных ПАВ) мало влияют электролиты.
5. Физико-химические свойства этоксилированных соединений сильно зависят от температуры. В противоположность ионным ПАВ, неионные ПАВ теряют растворимость в воде и становятся более гидрофобными при повышении температуры. Однако НПАВ на основе углеводов характеризуются обычными температурными зависимостями, т. е. их растворимость в воде увеличивается с ростом температуры.



Фторуглеродные ПАВ

Гидрофобная часть имеет формулу $C_n F_{2n}$

ПАВ, содержащие в гидрофобной части атомы F вместо атомов H обладают рядом уникальных свойств, обусловленных строением перфторалкильных цепей.

Полярные группы не имеют отличий от полярных групп обычных ПАВ. Они могут быть:

- в случае анионоактивных ПАВ - карбоксильными, сульфонатными, сульфатными и фосфатными группами;
- в случае катионоактивных ПАВ - аминогруппами, группами четвертичного аммониевого основания, пиридиния ;
- в случае неионогенных ПАВ - полиалкиленоксидными или полиглицериновыми цепями;
- у амфолитных и цвиттер - ионных ПАВ - аминокислотными или бетаиновыми структурами.

Фторуглеродные ПАВ обладают при одинаковом числе атомов углерода более высокой поверхностной активностью по сравнению с обычными ПАВ из-за:

1) низкой поверхностной энергии перфторалкильных цепей (в среднем на 10 – 20 мДж/м² ниже, чем у обычных углеводородов);

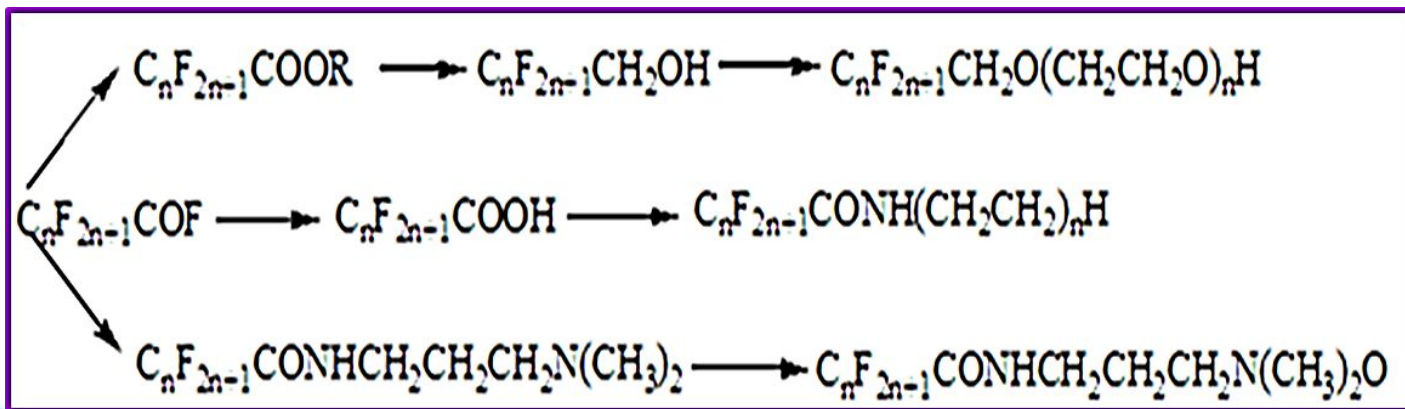
2) из-за меньшей склонности перфторалкильных цепей к межмолекулярным взаимодействиям, обусловленной низкой поляризуемостью и большей скомпенсированностью связи C-F

Синтез фторуглеродных ПАВ

Синтез перфторалкильной цепи проводят путем электрохимического фторирования фтор, хлорангидридов карбоновых или алкилсульфоновых кислот в среде плавиковой кислоты (процесс Саймона).



Последующее модифицирование с целью получения фторПАВ различной природы уже не встречает проблем



Важнейшие сведения о фторуглеродных ПАВ

1. Они обладают рядом уникальных свойств, обусловленных строением перфторалкильных цепей.
2. Они более липофильны и более поверхностно активны, чем обычные ПАВ.
3. Атомы F по сравнению с атомами H больше в диаметре и эффективнее экранируют углеводородную цепь, что придает ей уникальную химическую, биологическую инертность и термостойкость.
4. Они являются уникальными смачивателями, пенообразователями, диспергаторами, антистатиками, гидро- и олеофобизаторами
5. Высокая стоимость по сравнению с углеродными ПАВ сдерживает их широкое применение.



Классификация ПАВ по физико-химическому механизму действия на поверхности раздела фаз (по Ребиндеру)

- Вещества, поверхностно-активные только на границе жидкость – газ, не образующие структур ни в объеме, ни в адсорбционных слоях и являющиеся низкомолекулярными веществами, истинно растворимыми в воде. Являются **слабыми смачивателями и пенообразователями**, используются в качестве вспенивателей при флотации.
- Вещества, поверхностно-активные на границе 2-х несмешивающихся жидкостей или на твердых поверхностях раздела, но также не образующих структур ни в объеме раствора, ни в поверхностных слоях. Такие вещества являются **диспергаторами**, они облегчают процесс образования новых поверхностей и применяются при диспергировании твердых тел, распылении жидкостей и эмульгировании. Адсорбируясь на поверхности, они изменяют ее природу. При этом происходит гидрофобизация гидрофильных поверхностей и гидрофилизация гидрофобных поверхностей.
- ПАВ, образующие гелеобразную структуру как в адсорбционном слое, так и в растворе и являющимися хорошими **стабилизаторами дисперсных систем**. Примером таких ПАВ могут служить белки, глюкозиды, поливиниловый спирт и другие высокомолекулярные соединения.
- Четвертую группу ПАВ образуют **моющие средства**, занимающие 1 место по объему их практического использования. Наряду с высокой поверхностной активностью они обладают специфическим свойством образовывать в водных растворах выше определенной концентрации агрегаты молекул (мицеллы ПАВ).