

На правах рукописи

Прохорова Галина Владимировна

**Коллоидно-химические свойства
смесей анионных ПАВ
с алкилполиглюкозидами**

02.00.11 Коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2012

Работа выполнена в ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Глухарева Надежда Александровна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Плетнев Михаил Юрьевич
Московский государственный университет
тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова

кандидат химических наук, доцент
Киенская Карина Игоревна
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева

Ведущая организация:

Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина.

Защита состоится 15 февраля 2012 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.204.11 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан 14 января 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.11

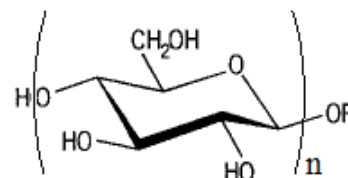


Мурашова Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Изучению смешанных систем поверхностно-активных веществ, широко используемых на практике, посвящено большое количество работ, предложены различные теоретические подходы к их описанию. Однако ассортимент применяемых ПАВ расширяется, изменяются и предпочтения в использовании тех или иных продуктов. В этом отношении интерес представляют неионогенные поверхностно-активные вещества типа алкилполиглюкозидов (АПГ), которые в отличие от традиционно используемых производных этиленоксида сравнительно новы, более экологичны и менее исследованы. Они характеризуются прекрасным моющим действием, дают высокую пену, устойчивы в широком интервале рН, обладают дерматологической мягкостью, чем обусловлено их использование в качестве компонентов моющих средств различного назначения, косметических и фармацевтических составов.

С другой стороны, несмотря на развитие производства синтетических ПАВ и появление их новых видов, сохраняют свое значение и традиционные жирнокислотные мыла. Их основной недостаток, взаимодействие с солями жесткости, в значительной мере может быть преодолен введением в рецептуры так называемых диспергаторов кальциевых мыл (ДКМ), в качестве которых могут выступать ПАВ, в структуру которых входит объемный полярный фрагмент между углеводородным радикалом и концевой полярной группой. С этой точки зрения АПГ благодаря своей структуре также представляют интерес.



В связи с разработкой составов различного назначения актуальным является изучение коллоидно-химических свойств смесей АПГ с другими ПАВ. Публикации, где описывается поведение смесей АПГ с анионными ПАВ, немногочисленны, в качестве анионного компонента обычно рассматривается додецилсульфат натрия, хотя на практике используются и другие гомологи. Смешанные системы, включающие АПГ и мыла, ранее не изучались, за исключением, пожалуй, единственной работы, где рассматриваются смеси олеата натрия с АПГ. Данных же о влиянии АПГ на температуру начала мицеллообразования (точку Крафта) АПАВ не обнаружено.

Целью работы было установление закономерностей изменения коллоидно-химических свойств бинарных смешанных систем, включающих неионогенные ПАВ

типа алкилполиглюкозидов и анионные ПАВ ряда алкилсульфатов, а также натриевые мыла с различной длиной углеводородного радикала.

Научная новизна работы. Выполнено систематическое изучение поведения смешанных систем, включающих алкилполиглюкозиды и анионные ПАВ (алкилсульфаты и мыла), в водных растворах, а именно:

- впервые изучено влияние АПГ на температурную границу коллоидной растворимости в смесях с гомологами алкилсульфатов и натриевых мыл;
- установлен характер зависимости критической концентрации мицеллообразования от состава смесей, проведена оценка состава мицелл и рассчитан параметр взаимодействия указанных ПАВ в них;
- проведена оценка состава смешанных адсорбционных слоев на поверхности водных растворов и соответствующего параметра взаимодействия ПАВ;
- с использованием метода динамического светорассеяния определен средний гидродинамический диаметр мицелл в водном растворе АПГ и их смесей с анионным ПАВ;
- проведена оценка влияния добавок алкилполиглюкозидов на пенообразующую способность натриевых мыл.

Практическая значимость работы. Понимание зависимости коллоидно-химических свойств смесей ПАВ от состава является предпосылкой для наиболее эффективного их применения на практике. В работе показано, что добавление АПГ способствует растворению алкилсульфатов и натриевых мыл с высокой точкой Крафта при более низкой температуре, положительно влияет на пенообразование мыл, в том числе и в жесткой воде. Полученные результаты могут быть использованы при создании рецептур на основе смесей ПАВ.

Работа выполнена в соответствии с ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013гг., (госконтракт №П1751 от 29.09.09).

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: III Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике IC-CCPMС 2008 (Москва, 24–28 июня 2008), XVII Международная конференция по химической термодинамике в России RCST 2009 (Казань, 29 июня – 3 июля 2009), Научная сессия Научного Совета РАН по коллоидной химии и физико-химической механике (Белгород, 7–9 сентября 2009), Всероссийская конференция "Физико-химические процессы в

конденсированных средах и на межфазных границах» ФАГРАН 2008 (Воронеж, 6–9 октября 2008), ФАГРАН-2010 (Воронеж, 3–8 октября 2010), международная междисциплинарная научная конференция «Синергетика в естественных науках» (Тверь, 16–18 апреля 2009), XLVI Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии (Москва, 19–23 апреля 2010), Всероссийская конференция с элементами школы для молодежи «Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах» (Белгород, 14–17 сентября 2010 г.).

Результаты также отражены в работе, представленной на Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук и наук о материалах в рамках Всероссийского фестиваля науки, посвященного Международному году химии, Казань-2011 (диплом победителя).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 11 печатных работах, в том числе 2 статьи из списка журналов, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитируемой литературы (157 наименований). Работа изложена на 113 страницах машинописного текста, содержит 37 рисунков, 6 таблиц и приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, определена ее научная новизна, сформулированы основные цели и задачи исследования.

В первой главе представлен обзор литературы по теме исследования. Обсуждаются коллоидно-химические свойства смешанных систем ПАВ, различные термодинамические подходы к описанию смесей, их применение для интерпретации экспериментальных данных. Приведены общепринятые схемы синтеза алкилполиглюкозидов, примеры их практического применения, описаны свойства некоторых смесей, включающих АПГ.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования.

Алкилсульфаты натрия ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$ (AC-12), $C_{14}H_{29}OSO_3Na$ (AC-14) и $C_{15}H_{31}OSO_3Na$ (AC-15)) были синтезированы известным методом из соответствующих спиртов и очищены многократной перекристаллизацией из спиртового и водного растворов до исчезновения минимума на изотермах поверхностного натяжения водных растворов. Натриевые мыла ($C_{11}H_{23}COONa$, $C_{13}H_{27}COONa$, $C_{15}H_{31}COONa$) получали непосредственно перед использованием нейтрализацией соответствующих жир-

ных кислот, которые предварительно были дважды перекристаллизованы из этилового спирта. Растворы мыл и смесей с их участием готовили на «фоне» 0,01М NaOH для предотвращения их гидролиза.

В качестве НПAB были использованы образцы АПГ Lutensol GD70 (BASF, $\bar{n}=1,5$, R – алкил C₁₃₋₁₅) без дополнительной очистки и Plantacare 1200 UP (Cognis, $\bar{n}=2$, R – алкил C₁₂), предварительно очищенный от технологической примеси оксида магния.

Значения КKM индивидуальных ПАВ и их смесей определяли по изотермам поверхностного натяжения на тензиометре Krüss. Для определения температурного параметра точки Крафта ПАВ и изучения особенностей растворимости их смесей был использован кондуктометрический метод. Для измерений готовили растворы ПАВ с концентрацией заведомо выше значения КKM. Растворы охлаждали до выпадения осадка ПАВ. С помощью кондуктометра «АНИОН 4100» измеряли удельную электропроводность раствора над осадком при перемешивании по мере нагревания его со скоростью не более 0,5°C/мин. Нагревание проводили до 30 – 50°C в зависимости от температуры полного растворения ПАВ. По данным измерений строили полимеры электропроводности и определяли температуру Крафта. Когда температурный параметр точки Крафта смесей был близок к 0°C, а также когда в случае смесей не удалось зафиксировать на политерме четкий перегиб, соответствующий началу растворения ПАВ в мицеллярной форме, температуру Крафта оценивали по изменению окраски пинацианолхлорида.

Средний гидродинамический диаметр мицелл определяли методом динамического светорассеяния с помощью анализатора Zetasizer Nano (Malvern Instr.) с лазерным источником излучения (He-Ne, 633 нм, 4mW) при температуре 25°C.

При изучении особенностей растворимости смесей алкилсульфатов с АПГ для анализа осадков и растворов, содержащих анионные ПАВ, был использован метод потенциометрического титрования с мембранным электродом, селективным к катиону цетилпиридиния. Диспергирующую эффективность ПАВ по отношению к кальциевому мылу определяли в соответствии со стандартным ацидиметрическим методом Шенфельда (ISO 6383-87), а пенообразующую способность – по методу Росса-Майлса.

В третьей главе представлены результаты работы и их обсуждение. Коллоидно-химические характеристики изучаемых ПАВ приведены в **табл. 1**.

Таблица 1

Значения ККМ ($t=50^{\circ}\text{C}$) и температуры начала мицеллообразования (температуры Крафта)

ПАВ	ККМ, ммоль/л	$t_{кр}, ^{\circ}\text{C}$
Лаурат натрия	22,4	21,5
Мирилат натрия	4,5	39
Пальмитат натрия	0,8*	50**
АС-12	8,1	12,5
АС-14	2,2	18
АС-15	0,9	32
Lutensol	1,4	-
Plantacare	0,04	-

* ККМ при $t=70^{\circ}\text{C}$

** по изменению окраски ПЦХ

На **рис. 1** представлены зависимости ККМ от состава смесей алкилсульфатов и мыл с образцами АПГ Lutensol. Во всех случаях отмечено взаимное снижение ККМ при смешении ПАВ. Экспериментальные значения ККМ лежат ниже значений, рассчитанных по уравнению Ланге-Бека (пунктирная линия на графиках), т.е. наблюдаются отклонения от идеального поведения. Во многих случаях обнаружен минимум на зависимости ККМ от состава смеси, что свидетельствует о синергетическом эффекте. На **рис. 2** приведены примеры аналогичных зависимостей для смесей АПАВ с АПГ Plantacare, добавление совсем небольших количеств АПГ приводит к резкому снижению ККМ до значения ККМ самого НПАВ, что связано, по-видимому, с большой разницей в ККМ компонентов (на 1-2 порядка).

добавление совсем небольших количеств АПГ приводит к резкому снижению ККМ до значения ККМ самого НПАВ, что связано, по-видимому, с большой разницей в ККМ компонентов (на 1-2 порядка).

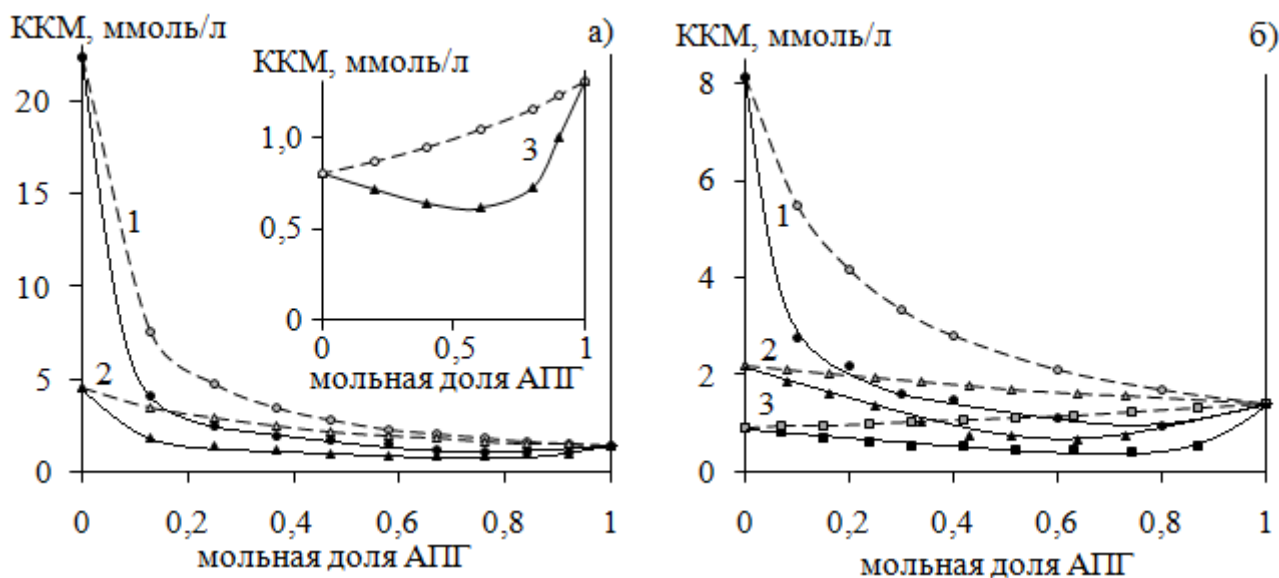


Рис. 1 Зависимость ККМ от состава смесей АПАВ с АПГ Lutensol:
 а) 1 – лаурат натрия; 2 – мирилат натрия; 3 – пальмитат натрия;
 б) 1 – АС-12; 2 – АС-14; 3 – АС-15

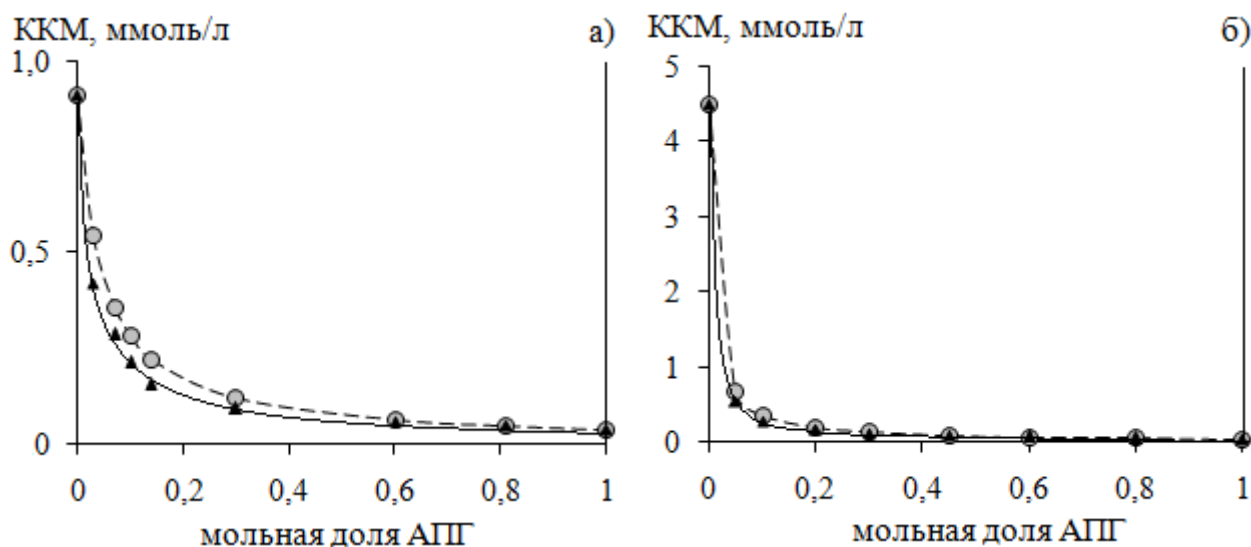


Рис. 2 Зависимость ККМ от состава смесей АПАВ с АПГ Plantacare:
а) АС-15; б) миристет натрия ($t=50^{\circ}\text{C}$)

Полученные зависимости позволили рассчитать состав мицелл и параметр молекулярного взаимодействия β^m с использованием термодинамического подхода Рубина, в основе которого лежит применение теории регулярных растворов к мицеллам и предложено уравнение, связывающее ККМ смеси ПАВ с ККМ индивидуальных компонентов:

$$\frac{x_1^2 \ln(\alpha_1 C_{12} / C_1 x_1)}{(1-x_1)^2 \ln(\alpha_2 C_{12} / C_2 (1-x_1))} = 1 \quad (1)$$

где α_1 и α_2 – мольные доли ПАВ 1 и 2 в смеси; x_1 и $(1-x_1)$ – мольные доли ПАВ 1 и 2 в мицелле; C_{12} – ККМ смеси; C_1 и C_2 – ККМ ПАВ 1 и 2 соответственно.

Решение этого уравнения численным методом дает состав мицелл, что позволяет найти параметр взаимодействия β^m :

$$\beta^m = \frac{\ln[\alpha_1 C_{12} / (x_1 C_1)]}{(1-x_1)^2} \quad (2)$$

На **рис. 3, 4** показаны зависимости мольной доли АПГ в мицеллах от состава бинарных смесей ПАВ. Пунктирная линия соответствует одинаковому составу мицелл и исходной бинарной смеси ПАВ, сплошная – результат расчета по уравнению (1).

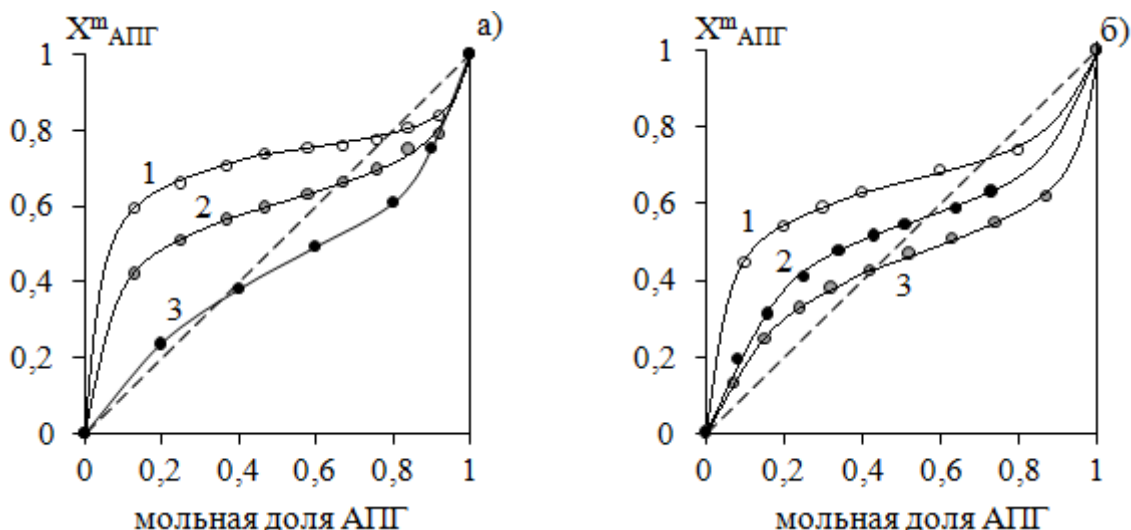


Рис. 3 Зависимость состава мицелл от состава смесей образца Lutensol с АПАВ: а) натриевые мыла: 1 – лаурат натрия; 2 – миристанат натрия; 3 – пальмитат натрия; б) алкилсульфаты: 1 – АС-12; 2 – АС-14; 3 – АС-15

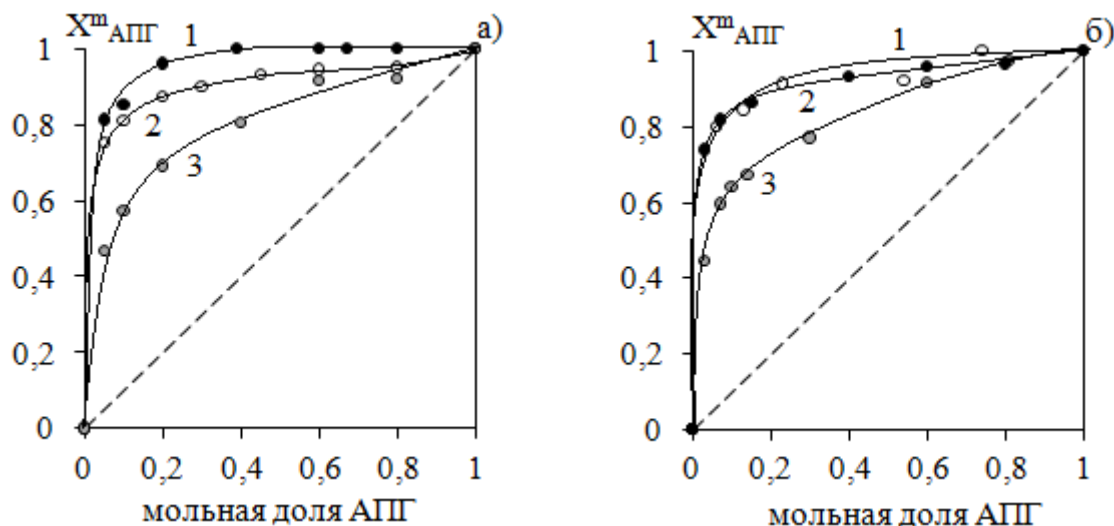


Рис. 4 Зависимость состава мицелл от состава смесей образца Plantacare с АПАВ: а) натриевые мыла: 1 – лаурат натрия; 2 – миристанат натрия; 3 – пальмитат натрия; б) алкилсульфаты: 1 – АС-12; 2 – АС-14; 3 – АС-15

S-образная форма кривых в случае смесей, включающих Lutensol, свидетельствует о неидеальном их поведении в мицеллах, а именно, об аттракционном взаимодействии полярных групп. При небольшом содержании АПГ в смеси основным компонентом мицелл является НПАВ до тех пор, пока состав мицелл не станет равен составу исходной смешанной системы. Эта точка соответствует минимуму на зависимости ККМ смеси от состава, т. е. оптимальному составу смеси. Можно отметить, что с увеличением длины радикала как алкилсульфатов, так и мыл, уменьшается и доля АПГ, соответствующая оптимальному составу. Для всех изученных смесей, вклю-

чающих Plantacare, при любом соотношении ПАВ мицеллы обогащены АПГ (рис. 5), что характерно для систем, компоненты которых существенно отличаются значениями ККМ.

В табл. 2 приведены рассчитанные средние значения параметра межмолекулярного взаимодействия. Для всех систем получены отрицательные значения, причем отмечается тенденция к увеличению его абсолютной величины с ростом мольной доли АПГ в смеси, а также с уменьшением длины углеводородного радикала для гомологов алкилсульфатов и натриевых мыл. Полученные результаты свидетельствуют о наличии взаимного притяжения между разнотипными ПАВ в мицеллах. Как показал расчет, значения параметра взаимодействия зависят от состава смесей. Это означает, что поведение компонентов в смешанных мицеллах является более сложным, чем предсказывает теория регулярных растворов.

Таблица 2

Параметр межмолекулярного взаимодействия β^m в мицеллах

АПАВ	Lutensol	Plantacare
АС-12	-2,6 – -4,4	-1,5 – -3,6
АС-14	-0,5 – -3,5	-1,3 – -3,0
АС-15	-1,9 – -4,7	-0,9 – -1,8
Лаурат натрия	-1,7 – -5,4	-1,9 – -3,4
Мирилат натрия	-2,6 – -4,0	-1,4 – -3,5
Пальмитат натрия	-0,7 – -2,1	-1,2 – -2,1

На рис. 5 показана зависимость среднего гидродинамического диаметра агрегатов, образующихся в смесях АС-12 с образцами АПГ Lutensol и Plantacare. Выбор в качестве анионного ПАВ именно алкилсульфата АС-12 обусловлен тем, что он имеет самую низкую точку Крафта среди всех исследуемых нами АПАВ, что позволило провести измерения при комнатной температуре. Диаметр мицелл, образуемых АПГ Plantacare, немного выше, чем для об-

В целом добавление АПГ способствует вовлечению алкилсульфатов и мыл в мицеллы, так как объемные глюкозидные фрагменты уменьшают взаимное электростатическое отталкивание ионогенных групп. Нельзя исключить и возможность образования водородных связей между гидроксильными группами молекул АПГ и сульфатными и карбоксилатными анионами АПАВ.

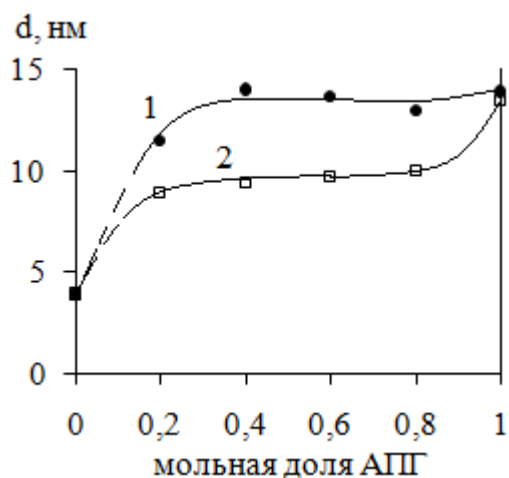


Рис. 5 Средний гидродинамический диаметр мицелл в смесях АС-12/АПГ: 1 – Plantacare, 2 – Lutensol

разца Lutensol, видимо, вследствие того, что он имеет большую среднюю молекулярную массу. Изменение размера смешанных мицелл с увеличением мольной доли АПГ в растворе согласуется с расчетными данными о составе мицелл (рис. 3, 4).

Уравнения, аналогичные (1) и (2) позволяют оценить состав смешанных адсорбционных слоев и параметр взаимодействия ПАВ в поверхностном слое. Вместо значений ККМ используются C_{12}^σ – концентрация раствора смеси при заданном значении поверхностного натяжения, C_1^σ и C_2^σ – концентрации растворов ПАВ 1 и 2 соответственно. При этом x_1 и $(1-x_1)$ – мольные доли ПАВ 1 и 2 в смешанном адсорбционном слое.

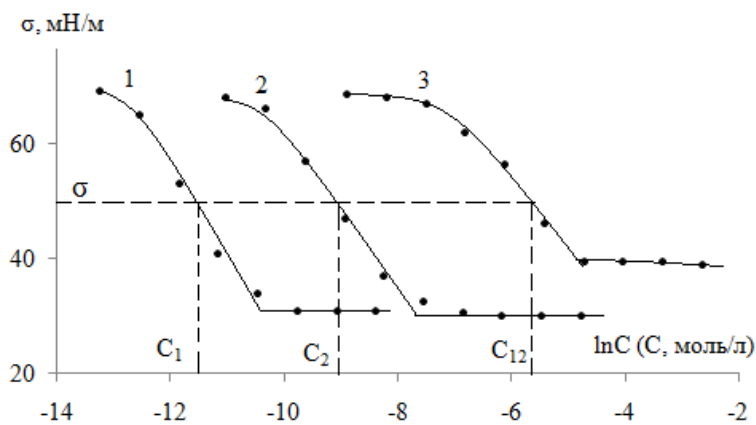


Рис. 6 Изотермы поверхностного натяжения ($t=50^\circ\text{C}$): 1 – АС-12; 2 – Plantacare; 3 – АС-12/Plantacare=0,85:0,15

Проводя на изотермах поверхностного натяжения сечения при выбранном значении σ (рис. 6), определяли концентрации растворов индивидуальных ПАВ (C_1^σ и C_2^σ) и смесей (C_{12}^σ), при которых достигается выбранное значение поверхностного натяжения. По полученным значениям находили состав смешанной системы ПАВ в адсорбционном слое и β^σ .

Для определения состава смешанных адсорбционных слоев и параметра взаимодействия в них были выбраны четыре сечения: 55, 50, 45 и 40 мН/м. Результаты расчета для $\sigma=50$ и 40 мН/м приведены на рис. 7, 8 и в табл. 3.

Таблица 3
Параметр взаимодействия ПАВ в поверхностном слое

σ , мН/м		50	40	σ , мН/м		50	40
система		β^σ	β^σ	система		β^σ	β^σ
Lutensol	АС-12	-2,2--5,0	-2,4--5,2	Plantacare	АС-12	-0,8--6,7	-1,5--1,5
	АС-14	-2,1--3,5	-1,8--2,9		АС-14	-0,6--2,2	-0,7--2,8
	АС-15	-1,6--5,0	-0,8--5,2		АС-15	-0,6--4,4	-0,3--3,9
	лаурат	-2,9--4,7	-3,4--5,3		лаурат	-4,9--7,5	-4,5--7,0
	миристат	-2,6--5,1	-2,6--5,0		миристат	-2,7--7,8	-2,6--7,8
	пальмитат	-1,0--2,3	-0,8--1,7		пальмитат	-2,2--4,2	-2,3--3,7

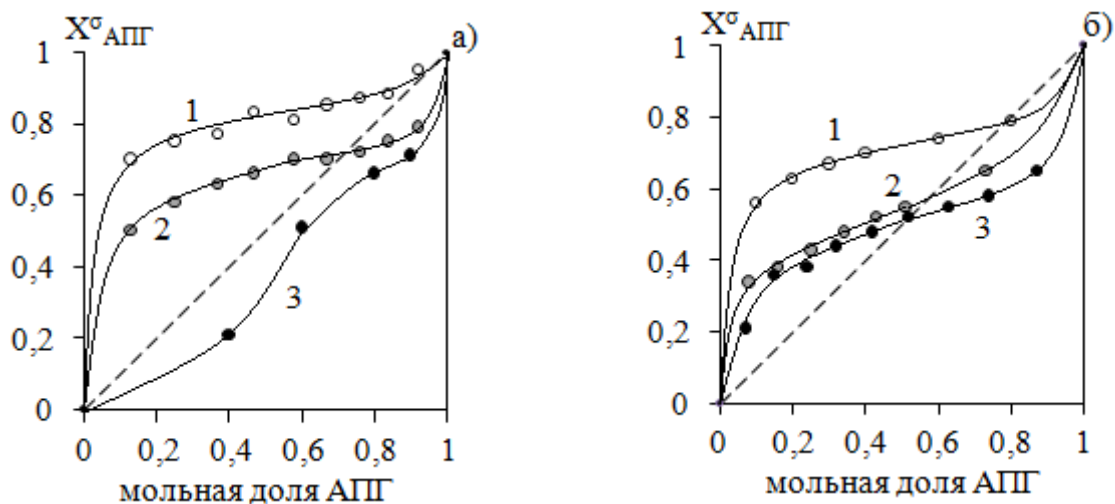


Рис. 7 Состав смеси АПАВ/Lutensol в адсорбционном слое при $\sigma=50$ мН/м:
 а) 1 – лаурат натрия; 2 – мирикат натрия; 3 – пальмитат натрия;
 б) алкилсульфаты: 1 – АС-12; 2 – АС-14; 3 – АС-15

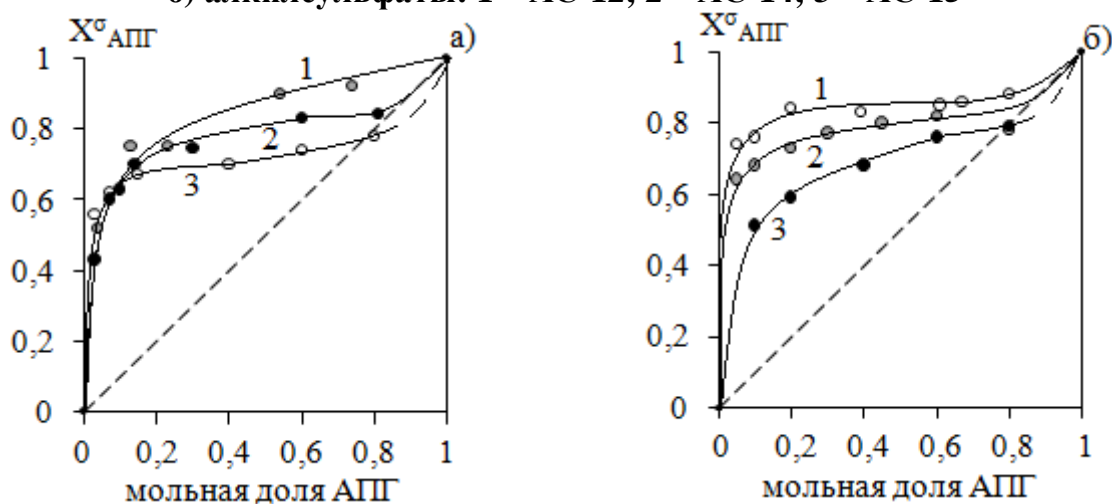


Рис. 8 Состав смеси АПАВ/Plantacare в адсорбционном слое при $\sigma=50$ мН/м:
 а) 1 – лаурат натрия; 2 – мирикат натрия; 3 – пальмитат натрия;
 б) алкилсульфаты: 1 – АС-12; 2 – АС-14; 3 – АС-15

Расчеты показывают, что адсорбционный слой, как и смешанные мицеллы, существенно обогащен АПГ, причем характер кривых зависимости состава адсорбционного слоя от состава раствора сходен с зависимостями для состава мицелл. Так, при любых соотношениях компонентов в случае смесей, включающих Plantacare, поверхностный слой сильно обогащен АПГ, в случае же смесей АПАВ с образцом Lutensol кривые имеют S-образную форму. С ростом концентрации раствора (т.е. при снижении σ) в случае смесей АПАВ с образцом Lutensol, доля АПГ в адсорбционном слое незначительно снижается. Для смесей, включающих Plantacare, наоборот, происходит увеличение доли АПГ в поверхностном слое. В случае смесей пальмитата натрия с образцом АПГ Lutensol адсорбционный слой при любых соотношениях компонентов

обогащен пальмитатом. Это связано с тем, что последний более поверхностно-активен по сравнению с АПГ.

Расчет показал, что в подавляющем большинстве случаев для смешанных поверхностных слоев, образованных анионными ПАВ и АПГ, параметр взаимодействия отрицателен, как и при мицеллообразовании в этих системах, что говорит о взаимном притяжении ПАВ. При увеличении содержания АПГ в смеси увеличивается его абсолютное значение (кроме АС-14/Lutensol), т.е. и в этом случае поведение ПАВ более сложное, чем предсказывает теория регулярных растворов.

Когда при практическом применении составов на основе ПАВ действующим началом служат мицеллярные системы, важным является их использование при температурах выше точки Крафта, т.е. температуры начала мицеллообразования. Направленное понижение этой температуры, с которым связано существенное увеличение растворимости, может достигаться регулированием структуры ПАВ, введением добавок в композицию, а также использованием смесей ПАВ. В связи с этим было изучено влияние АПГ на температуру начала мицеллообразования алкилсульфатов натрия и индивидуальных натриевых мыл. Для этого использовали политермы электропроводности для смесей при различном мольном соотношении АПГ/АПВ. На **рис. 9** приведены примеры политерм. Заметный рост электропроводности, сопровождающий увеличение растворимости, наблюдали при температуре t' . Растворение осадка полностью заканчивается при температуре TR . Следует отметить, что возрастание электропроводности для смесей начинается при более низкой температуре, чем для индивидуальных компонентов, т.е. соответствующая температура t' лежит ниже, чем температура Крафта индивидуальных АПВ. На **рис. 10** показана зависимость t' от состава смесей. Введение небольших добавок АПГ в смеси приводит к снижению температуры Крафта анионных ПАВ, при этом, очевидно, образуются смешанные мицеллы. Таким образом, получен практически значимый результат: добавление АПГ к анионному ПАВ способствует растворению последнего в холодной воде. На некоторых политермах (рис. 9, кривая 1) имеются дополнительные перегибы и фиксируются как бы два значения температуры растворения (TR_1 и TR_2), из которых истинной является вторая. Появление как бы двух «ступенек» на политерме обычно объясняют ограниченной растворимостью ПАВ с более высокой температурой Крафта в мицеллах второго ПАВ с более низкой точкой Крафта. Поэтому на участке от TR_1 до t' , по-видимому, уже возможно существование мицелл. Такой вид политерм позволил

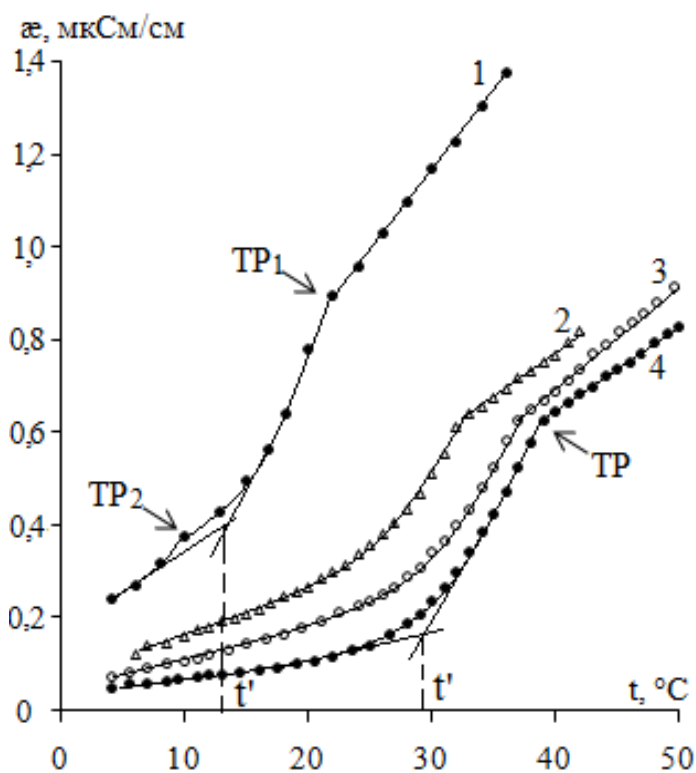


Рис. 9 политермы электропроводности смесей АС/ Plantacare:

- 1 – АС-14, $X(\text{АПГ})=0,2$, $C=40,1$ мМ;
- 2 – АС-15, $X(\text{АПГ})=0,3$, $C=19,6$ мМ;
- 3 – АС-15, $X(\text{АПГ})=0,2$, $C=18,9$ мМ;
- 4 – АС-15, $X(\text{АПГ})=0,1$, $C=16,8$ мМ

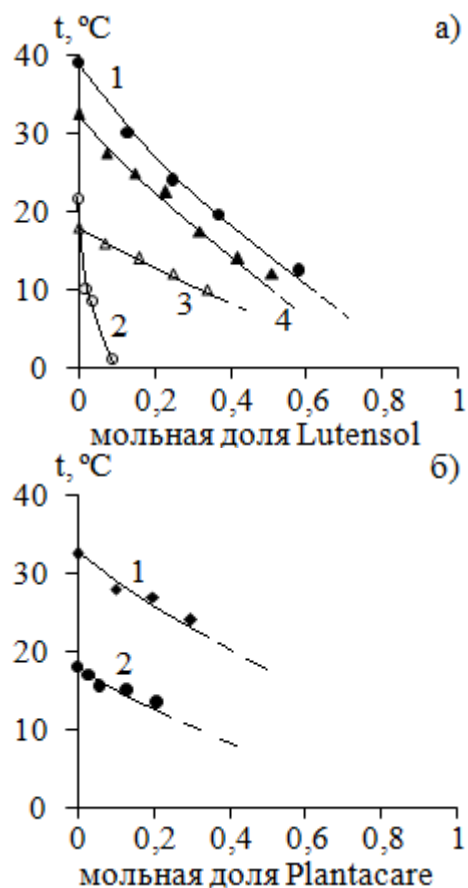


Рис. 10 Зависимость t' от состава смесей: а) Lutensol/АПВ: 1 – миристит натрия; 2 – лаурат натрия, 3 – АС-15; 4 – АС-14; б) Plantacare/АПВ: 1 – АС-15; 2 – АС-14

предположить наличие смешанных мицелл в растворе не только при температуре выше t' , но и ниже ее для всех изученных смесей алкилсульфатов и мыл с АПГ. В связи с этим представляло интерес проанализировать состав осадка и надосадочной жидкости при температуре ниже t' . В случае индивидуальных ПАВ аналогичный участок политермы до температуры Крафта отвечает истинному раствору ПАВ над осадком. В случае смесей, как показал анализ, осадок практически полностью состоит из анионного ПАВ, то есть весь АПГ остается в растворе. Концентрация АПАВ в растворе над осадком (т.е. в фильтрате) намного превышает его собственную ККМ (2,2 ммоль/л), то есть в области температур ниже t' в случае смесей в надосадочной жидкости уже существуют мицеллы, что подтверждается также низким значением ее поверхностного натяжения (31,5-32,5 мН/м).

С точки зрения возможности практического применения смесей АПГ с мылами представляет интерес оценить диспергирующую способность (ДС) АПГ по отношению к кальциевому мылу, которое образуется в жесткой воде. Результаты определения в сравнении с некоторыми известными эффективными ПАВ-диспергаторами кальциевых мыл (ДКМ) приведены в **табл. 4**. Согласно методу ISO 6387–83 ДС выражается минимальной массой ПАВ, добавление которой к 100 г олеата натрия сохраняет в дисперсном состоянии в течение 1 часа 95% образующегося кальциевого мыла при заданной жесткости.

Таблица 4
Диспергирующая эффективность
некоторых ПАВ по методу
ISO 6387–83
(жесткость 8 ммоль-экв/л)

ПАВ	ДС, %
Lutensol	24
Plantacare	18
Алкилэтоксисульфат натрия $R(OCH_2CH_2)_nOSO_3Na$ R – алкил $C_{12} - C_{14}$	1
Ацил-N-метилтаурат натрия $RCON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$ R – алкил $C_{12} - C_{14}$	5
Ацилизэтионат натрия $RCOOCH_2CH_2SO_3Na$ R – алкил C_{12}	15

Алкилполиглюкозиды, хотя и уступают по своему действию традиционным ДКМ, также оказались достаточно эффективными. В связи с предполагаемой возможностью использования смесей мыл с АПГ, например, в качестве моющих составов, было изучено пенообразование в смесях, включающих лаурат и мирилат натрия с АПГ Plantacare. На рис. 11 в качестве примера представлены результаты определения пенообразующей способности растворов смесей мирилата натрия с АПГ в дистиллированной воде по методу Росса-Майлса при температуре 50°C.

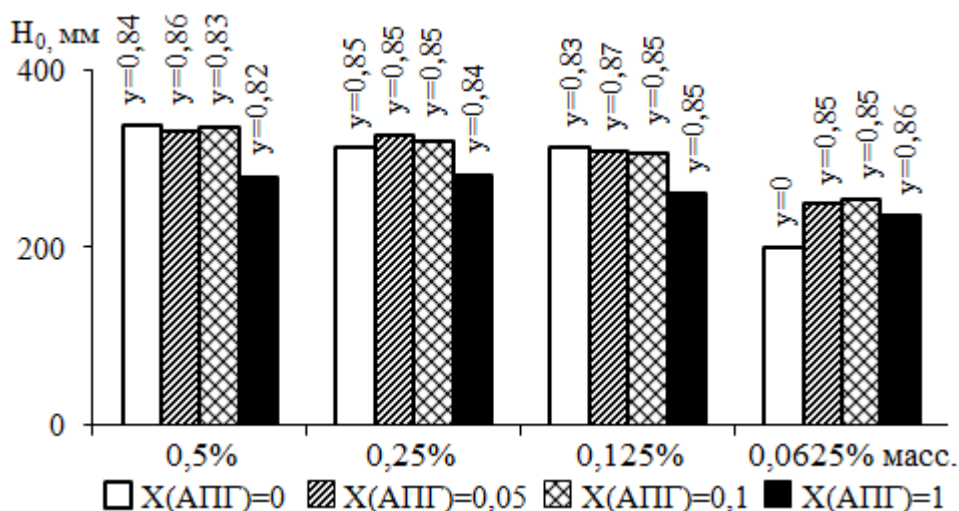


Рис. 11 Пенообразующая способность по Россу-Майлсу для смесей мирилат натрия/Plantacare (t=50°C)

Лаурат натрия пенится лишь при достаточно высоких концентрациях (0,5 и 0,25 % масс.). Добавление Plantacare не ухудшает пенообразование, а смеси пенятся лучше, чем сам АПГ, даже при низкой концентрации. Повышение температуры положительно сказывается на пенообразовании. Устойчивость пены во всех случаях высокая. Пенообразующая способность в системе мирилат/Plantacare выше, что объясняется меньшим значением ККМ мирилата натрия. Для этих смесей определение проводили при 50 градусах, что обусловлено более высоким значением температуры Крафта мирилата натрия. Можно отметить, что при низкой концентрации растворов (0,0625 %) смеси с АПГ пенятся лучше, чем отдельные компоненты. Дополнительно определяли пенообразующую способность смесей мыло/Plantacare, растворенных в водопроводной воде с жесткостью 7,2 ммоль/л, при мольной доле АПГ в смеси 0,1 (рис. 12). Лаурат и мирилат натрия сами по себе в жесткой воде образуют осадок и не дают устойчивую пену. В присутствии Plantacare образуется мутная дисперсия, однако кальциевое мыло не отделяется, и растворы хорошо пенятся.

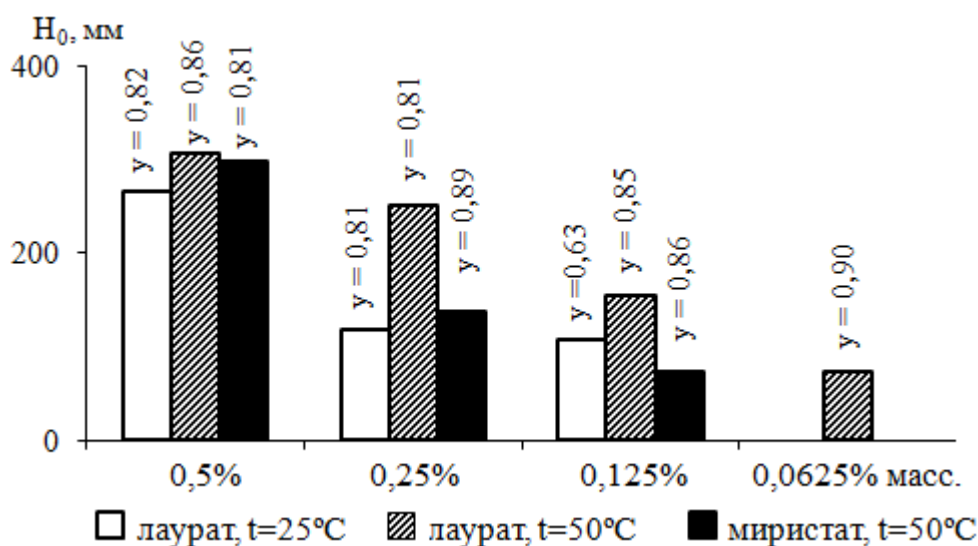


Рис. 12 Пенообразующая способность по Россу-Майлсу для смесей мыло/Plantacare (0,9:0,1) в воде с жесткостью 7,2 ммоль/л

Таким образом, добавление неионогенных алкилполиглюкозидов положительно влияет на пенообразующую способность мыл.

Выводы:

1. С использованием тензиометрического метода получены зависимости критической концентрации мицеллообразования от состава смесей алкилсульфатов натрия (алкил C_{12} , C_{14} и C_{15}) и натриевых мыл (лаурат, мирилат и пальмитат) с

алкилполиглюкозидами. Характер зависимостей свидетельствует об отрицательных отклонениях от идеального поведения ПАВ в смесях.

2. С использованием термодинамического подхода Рубина к описанию смешанных систем ПАВ рассчитан состав мицелл и адсорбционных слоев в водных растворах. Получены отрицательные значения параметра взаимодействия алкилполиглюкозидов и анионных ПАВ в мицеллах и в адсорбционном слое, свидетельствующие о взаимном притяжении разнотипных ПАВ.

3. Методом динамического светорассеяния определен средний гидродинамический диаметр мицелл в смешанных системах додецилсульфата натрия с алкилполиглюкозидами при различных мольных соотношениях. Установлен сходный характер зависимостей среднего гидродинамического диаметра и состава смешанных мицелл от состава смеси.

4. С использованием политермического кондуктометрического метода изучено влияние алкилполиглюкозидов на температурную границу коллоидной растворимости алкилсульфатов и индивидуальных натриевых мыл. Установлено, что введение алкилполиглюкозидов способствует повышению растворимости указанных анионных ПАВ при низкой температуре с образованием смешанных мицеллярных растворов.

Обнаружено, что алкилполиглюкозиды являются эффективными диспергаторами кальциевых мыл и способствуют пенообразованию лаурата и миристата натрия, в том числе и в жесткой воде.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Прохорова Г.В., Глухарева Н.А. Мицеллообразование в водных растворах смесей ПАВ, включающих алкилполиглюкозиды // Коллоидный журнал. 2011. – Т.73. – № 6. – С. 842-846.

2. Прохорова Г.В., Глухарева Н.А. Коллоидно-химические свойства смесей индивидуальных натриевых мыл с алкилполиглюкозидами // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2010. – Т.53. – №2. – С.56-59.

3. Прохорова Г.В., Глухарева Н.А. Влияние алкилполиглюкозидов на растворимость анионных ПАВ // Материалы VI Всероссийской конференции "Физикохимические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2010)». Т.2. – Воронеж: Научная книга, 2010 – С.788-791.

4. Прохорова Г.В., Глухарева Н.А. Коллоидная растворимость смесей индивидуальных натриевых мыл с алкилполиглюкозидами // Материалы IV Всероссийской

конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН 2008)». Т.2. – Воронеж: Научная книга, 2008. – С.845-848.

5. Прохорова Г.В., Глухарева Н.А. Коллоидно-химические свойства смесей индивидуальных мыл с алкилполиглюкозидами // III Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике, посвященная двухсотлетию открытия электрокинетических явлений Ф.Ф. Рейссом: 24–28 июня 2008. (IC-CCPMС 2008) [Электронный ресурс, DP26 RU, DP26EN].

6. Прохорова Г.В., Глухарева Н.А. О взаимодействии тетрадецилсульфата натрия с алкилполиглюкозидом в водном растворе // Синергетика в естественных науках. Материалы международной междисциплинарной научной конференции. – Тверь, 2009. – С.149-152.

7. Prokhorova G.V., Glukhareva N.A. Study of micellization in aqueous solutions of sodium alkyl sulfates and alkylpolyglucosides mixtures // XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2009), Kazan, June 29 – July 3, 2009. Abstracts, V. II. – Kazan: Innovation Publishing House “ButlerovHeritage” Ltd, 2009. – P.302.

8. Прохорова Г.В., Глухарева Н.А. Особенности растворимости смесей алкилполиглюкозидов с алкилсульфатами // Материалы научной сессии: Применение поверхностно-активных веществ в сельском хозяйстве: производство и переработка сельхозпродукции. – Белгород, 2009. –С. 66-68.

9. Прохорова Г.В., Глухарева Н.А. Оценка параметра молекулярного взаимодействия в мицеллярных водных растворах смесей анионных ПАВ и алкилполиглюкозидов // XLVI Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии: Тезисы докладов. Секция химии. – М.: РУДН, 2010. – С. 183-184.

10. Прохорова Г.В., Тихова А.А. Изучение самоорганизующихся коллоидных систем – мицеллярных растворов поверхностно-активных веществ – методом динамического светорассеяния // Материалы Всероссийской конференции с элементами школы для молодежи "Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах (Белгород, 14-17 сентября 2010 г.)". – Белгород, 2010. – С. 170-171.

11. Прохорова Г. В. Коллоидно-химические свойства смесей анионных ПАВ с алкилполиглюкозидами // Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук и наук о материалах в рамках Всероссийского фестиваля науки: сборник научных работ победителей конкурса. Т.1. – Казань: КНИТУ, 2011. – С. 222-242.

Подписано в печать 10.01.2012. Формат 60x84/16.
Гарнитура Times. Усл. п. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 1.
Оригинал-макет подготовлен и тиражирован в ИПК НИУ «БелГУ»
308015, г. Белгород, ул. Победы, 85

