

УДК 661.185

Курбанбаева А.Э., профессор, доктор химических наук

Институт общей и неорганической химии АН РУз

Кузиев Б.Н., и.о. проф. кафедры «А и УПП»

Холмунинова Д.А., ассистент кафедры «Химия»

Джизакский политехнический институт

**ЭМУЛЬГИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИАКРИЛАТОВ**

Аннотация. В статье представлены результаты исследований эмульгирующей способности высокомолекулярных ПАВ на основе полиакрилатов. На эмульгирующую способность поверхностно-активных веществ большое влияние оказывает структура их молекул. Если рассматривать влияние гидрофильной части молекулы, то окажется, что при прочих равных условиях (длина гидрофобной части, расположение гидрофильной группы в молекуле) эмульгирующая способность возрастает в следующем порядке: $-COOH < -OSO_3H < -SO_3H$.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, гидрофильная группа, гидрофобный радикал, эмульсия, пена, эмульгатор, макромолекула.

Kurbanbaeva A.E., Professor, Doctor of Chemical Sciences

Institute of General and Inorganic Chemistry, AS of RUz

Kuziev B.N., acting prof. of "A and UPP" chair

Kholmuminova D.A., assistant of "Chemistry" chair

Jizzak Polytechnic Institute

**EMULSIFYING PROPERTIES OF HIGH MOLECULAR
SURFACTANTS BASED ON POLYACRYLATES**

Annotation. The article presents the results of studies of the emulsifying ability of high-molecular surfactants based on polyacrylates. The emulsifying ability of surfactants is greatly influenced by the structure of their molecules. If we consider the influence of the hydrophilic part of the molecule, it turns out that, other things being equal (the length of the hydrophobic part, the location of the hydrophilic group in the molecule), the emulsifying ability increases in the following order: $-\text{COOH} < -\text{OSO}_3\text{H} < -\text{SO}_3\text{H}$.

Keywords: surfactants, hydrophilic group, hydrophobic radical, emulsion, foam, emulsifier, macromolecule.

ПАВ – вещества с ассиметричной молекулярной структурой, молекулы которых содержат одну или несколько гидрофильных групп и один или несколько гидрофобных радикалов [1].

Мировое производство ПАВ постоянно возрастает, при этом приоритетным является разработка таких ПАВ, молекулы которых легко подвергаются биохимическому разложению в природных условиях и не загрязняют окружающую среду [2]. В общем объеме выпуска ПАВ доля неионогенных и анионоактивных постоянно увеличивается.

Из многообразия областей применения ПАВ эмульсии и пены – одни из главных. Объясняется это, во-первых, тем, что ПАВ являются распространенными реальными системами, во-вторых, что они выполняют важные функции в некоторых производственных процессах. Например, такие процессы, как флотация, моющее действие, смазка, включают как стадию эмульгирования, так и пенообразования [3].

Как известно, ПАВ обладают большим количеством свойств. Важными свойствами ПАВ являются смачивающие, эмульгирующие и диспергирующие свойства.

Устойчивость эмульсий определяется такими факторами как: достаточное понижение межфазного натяжение, степень покрытия поверхности раздела адсорбционным слоем, т.к. предельно устойчивые эмульсии образуются при условии насыщения поверхности, а также механической прочностью адсорбционного слоя. В молекулах ВМПАВ с длинными углеводородными радикалами устойчивость обеспечивается также энтропийным фактором, который заключается в отталкивании капелек дисперсной фазы за счет молекулярно-кинетического движения радикалов.

Как известно [4], эффективность эмульгаторов не сводится только к понижению σ на межфазной границе, а определяется, в основном, прочностью структурно-механического барьера на поверхности дисперсной фазы. Вклад в образование прочного структурно-механического барьера могут вносить как гидрофобные взаимодействия неполярных участков макромолекул, так и межмолекулярные водородные связи, особенно в соединениях, образующих большое число водородных связей.

Прочность структурно-механического барьера определяется соотношением гидрофильных и гидрофобных свойств макромолекул. Гидрофильные свойства определяются взаимодействием полярных групп цепи с водой, а фобные – взаимодействием неполярных углеводородных радикалов переменной длины с маслом.

Эмульгирующую способность полученных нами сополимеров изучали на примере прямых эмульсий бензол-водный раствор полимера. За меру устойчивости эмульсии была принята величина $\tau_{\frac{1}{2}}$ – «полупериод жизни эмульсии», т.е. время, в течение которого отделяется $\frac{1}{2}$ часть чистой углеводородной фазы.

Для сополимеров СДЭГЭААК и СМЭАСГМАК с увеличением длины углеводородного радикала нижний предел концентраций, при котором они образуют предельно устойчивые эмульсии, сдвигается влево (рис. 1.1). В данном случае понижение поверхностного натяжения на межфазной границе способствует увеличению термодинамической устойчивости системы. Для сополимера СДЭСДЦМАК устойчивость эмульсий повышается до концентрации $5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, а затем не изменяется с увеличением концентрации. Это можно объяснить тем, что с увеличением компактности макромолекул снижается их способность разворачиваться в адсорбционном слое и образовывать межмолекулярные водородные связи.

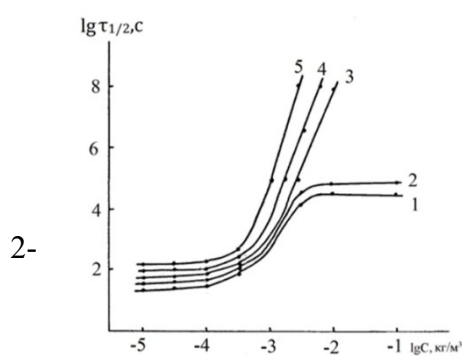


Рисунок 1.1 - Зависимость логарифма полураспада эмульсии от логарифма концентрации водных растворов сополимеров при 298К: 1-СМЭАСГМАК; СДЭСДЦМАК; 3-СЭГЭААК; 4-СДЭГЭААК; 5-САСГМАК

Следовательно, исследованные сополимеры стабилизируют устойчивые эмульсии лишь при определенной сбалансированности гидрофильных и липофильных свойств макромолекул, т.е. при определенной длине бокового углеводородного радикала, когда в адсорбционном слое образуется максимальное число контактов сцепления за счет гидрофобных взаимодействий и водородных связей. Дальнейшее увеличение длины бокового алкильного радикала снижает эмульгирующие свойства сополимеров, что объясняется увеличением компактности макромолекул и уменьшением межмолекулярных взаимодействий в адсорбционных слоях.

Изучение устойчивости эмульсии от рН-среды показало, что наиболее устойчивые эмульсии образуются в кислой области при рН=3,5, а с увеличением рН до 11 устойчивость падает.

С повышением температуры устойчивость эмульсий снижается, что связано, по-видимому, с разрушением водородных связей. Так, при увеличении температуры с 293 до 333К $\lg t_{1/2}$ снижается в 2,5 раза для сополимеров с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³.

Необходимо отметить, что замена органического противоиона неорганическим приводит к снижению эмульгирующей способности сополимеров, тогда как рост числа этоксильных групп или длины углеводородного радикала способствует увеличению эмульгирующей способности соединений.

Исследование зависимости устойчивости эмульсий от концентрации водных растворов СМЭАСГМАК, ПАФ, а также их комплексов показало, что резкое увеличение устойчивости эмульсий ($\tau_{1/2}$) начинается при концентрации полимеров $5 \cdot 10^{-3}$ кг/м³ вследствие увеличения содержания макромолекул на межфазной поверхности и усиления межмолекулярных взаимодействий (рис.5.9). Для исследованных полимеров характерно увеличение устойчивости эмульсий, стабилизированных смесями СМЭАСГМАК с ПАФ состава 0,4:0,6 и 0,6:0,4 [5]. Увеличение устойчивости эмульсий, стабилизированных смесями полимеров по сравнению с устойчивостью эмульсий, стабилизированных отдельными компонентами, по-видимому, связано со стабилизирующим действием на эмульсии поликомплексов, образующихся в этой области соотношений СМЭАСГМАК и ПАФ и обуславливающих образование смешанных адсорбционных слоев с дополнительными межмолекулярными контактами сцепления, придающих механическую прочность этим адсорбционным слоям. По-видимому, стабилизирующее действие макромолекул, а также

их комплексов заключается не столько в изменении поверхностного натяжения, сколько в образовании структурно-механического барьера, обеспечивающего устойчивость эмульсий. Прочность этого барьера обуславливается системой межмолекулярных (водородных) связей между $-NH_2$ и $-COOH$ - группами макромолекул и образованием трёхмерной пространственной структуры в растворе. О решающей роли Н-связей при образовании пространственной структуры говорит тот факт, известных из литературных источников, что с повышением температуры устойчивость эмульсии, стабилизированных как СМЭАСГМАК, так и ПАФ резко падает.

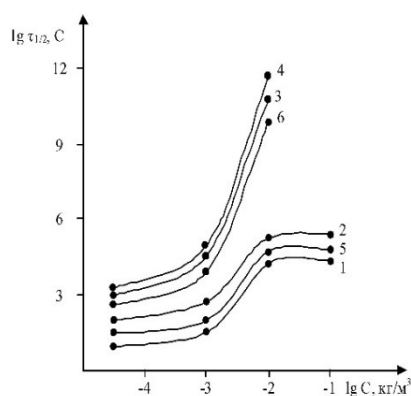


Рисунок 1.2 - Зависимость времени полураспада эмульсии от логарифма концентрации водных растворов комплексов СМЭАСГМАК с ПАФ при 298К и составах 1:0 (6); 0.8:0.2(2); 0.6:0.4(3); 0.4:0.6(4); 0.2:0.8(5); 0:1 (1)

Наряду с образованием пространственной структуры межфазного адсорбционного слоя на границе раздела фаз возможно самопроизвольное возникновение микроэмульсии микрокапель масла в воде, создающего также структурно-механический барьер. Итак, устойчивость к коалесценции капель бензола обусловлена адсорбционными слоями полимерных комплексов, эти слои обладают прочностью вследствие образования Н-связей между сегментами как однородных, так и разнородных макромолекул.

Таким образом, исследование эмульгирующей способности СМЭАСГМАК с ПАФ выявило синергетическое действие составов 0.6:0.4 и 0.4:0.6 (т.е. термодинамически устойчивых в растворах соотношений

композиций) в стабилизации эмульсий за счет понижения поверхностного натяжения растворов и в основном из-за образования пространственной структуры в межфазном адсорбционном слое, создающей структурно-механический барьер.

Литература

1. Ланге, К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, применение/ Ланге; под науч. ред. Л.П. Зайченко. -Спб.: Профессия, 2004. - 240 с.

2. Лутфуллина, Г.Г. Испытания ПАВ на острую токсичность, раздражающее и кожно-резорбтивное действие/ Г.Г. Лутфуллина, И.Ш. Абдуллин, Б.Л. Журавлев // Вестник Казан. технол. ун-та, 2012, №3 – С.35-37.

3. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение/ А.А. Абрамзон; 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1981. – 304 с., ил.

4. Шарыпова А.З. Межфазные наноструктурированные смешанные слои композиций поверхностно-активных веществ с полиэлектролитами и их применение для инкапсуляции //диссер. на соискание уч. ст. к.х.н. – Алматы. -2014. -138с.

5. Курбанбаева А.Э., Зайнутдинов А.С., Ахмедов У.К. Эмульгирующая и пенообразующая способность поликомплексов сополимера акриловой кислоты с N-малеинилэтанолламин с сополимером амино-м-фениленмоноамидакрилата, акриловой кислоты и акрилата аммония. //Журн., Композиционные материалы, -2015. -№4, -С.9-11.

6. Курбанбаева А.Э. Коллоидно-химические свойства водных растворов биосурфактантов //- Алматы. Вестник КазНУ, Серия хим., -№3.- Т.65. -2012. -С.185-189.

7. Махкамов Р. и др. Синтез и коллоидно-химические свойства поверхностно-активных производных бензойной кислоты //Европейский журнал междисциплинарных исследований и разработок. – 2022. – Т. 3. – С. 169-175.

8. Махкамов Р. и др. Адсорбционная модификация различных поверхностей водными растворами новых ПАВ //Британский журнал глобальной экологии и устойчивого развития. – 2022. – Т. 4. – С. 82-87.