

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

NGUYỄN ĐÌNH TRIỆU

HÓA HỌC CÁC HỢP CHẤT
HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT

(Bài giảng chuyên đề cao học hóa hữu cơ)

HÀ NỘI 2005

MỤC LỤC

<u>Chương 1. Định nghĩa và ý nghĩa của các chất hoạt động bề mặt.....</u>	<u>4</u>
<u>1.1. Định nghĩa về các chất hoạt động bề mặt</u>	<u>4</u>
<u>1.2. Phân loại các chất hoạt động bề mặt theo sử dụng</u>	<u>5</u>
<u>1.3. Ứng dụng của các chất hoạt động bề mặt trong sản xuất và đời sống.....</u>	<u>7</u>
<u>Chương 2. Phân loại và cấu tạo các chất hoạt động bề mặt.....</u>	<u>9</u>
<u>2.1. Phân loại các chất hoạt động bề mặt theo cấu tạo.....</u>	<u>9</u>
<u>2.2. Chất HDBM anionic.....</u>	<u>10</u>
<u>2.3. Chất HDBM cationic.....</u>	<u>12</u>
<u>2.4. Chất HDBM không ionic.....</u>	<u>13</u>
<u>2.5. Chất HDBM ampholit (amphotere) phân tử chứa cả nhóm bazơ và nhóm axit..</u>	<u>15</u>
<u>2.6. Chất HDBM đa điện tích.....</u>	<u>18</u>
<u>2.7. Chất HDBM polime.....</u>	<u>23</u>
<u>Chương 3. Một số tính chất của các chất hoạt động bề mặt.....</u>	<u>24</u>
<u>3.1. Sức căng bề mặt.....</u>	<u>24</u>
<u>3.2. Sự liên quan giữa cấu tạo và tính chất của chất HDBM.....</u>	<u>30</u>
<u>3.3. Cân bằng hidrophin/lipophin (ưa nước/ưa dầu) HLB-RHLB.....</u>	<u>36</u>
<u>3.3.1. Cân bằng hidrophin/lipophin (HLB).....</u>	<u>36</u>
<u>3.3.2. Phương pháp xác định RHLB của nhũ tương và HLB của chất nhũ hóa.....</u>	<u>39</u>
<u>Chương 4. Năng lượng tương tác hidrophin và lipophin.....</u>	<u>45</u>
<u>4.1. Khái niệm Winsor về sự tương tác trong hệ nhũ tương.....</u>	<u>45</u>
<u>4.2. Các ví dụ của sự biến đổi năng lượng tương tác.....</u>	<u>51</u>
<u>4.3. Sự lựa chọn các chất đồng hoạt động bề mặt (cotensio-actif)</u>	<u>53</u>
<u>4.4. Một số ví dụ đơn giản ứng dụng thực tế. Khái niệm winsor.....</u>	<u>58</u>
<u>4.5. Một số ví dụ về ứng dụng chất hỗ trợ hoạt động bề mặt.....</u>	<u>60</u>
<u>Chương 5. Nhũ tương và vi nhũ tương.....</u>	<u>62</u>
<u>5.1. Nhũ tương.....</u>	<u>62</u>
<u>5.2. Vi nhũ tương.....</u>	<u>67</u>
<u>Chương 6. Phương pháp tổng hợp các chất hoạt động bề mặt.....</u>	<u>73</u>
<u>6.1. Tổng hợp các chất HDBM anionic.....</u>	<u>73</u>
<u>6.2. Tổng hợp các chất HDBM cationic.....</u>	<u>82</u>
<u>6.3. Tổng hợp các chất hoạt động bề mặt không ionic.....</u>	<u>85</u>
<u>6.4. Tổng hợp các chất hoạt động bề mặt dựa trên cacbohirat.....</u>	<u>89</u>
<u>6.5. Tổng hợp các chất hoạt động bề mặt lưỡng tính điện tích.....</u>	<u>93</u>
<u>6.6. Tổng hợp các chất hoạt động bề mặt dây polime.....</u>	<u>95</u>
<u>Chương 7. Các chất giặt rửa tổng hợp.....</u>	<u>98</u>
<u>7.1. Thành phần các chất giặt rửa tổng hợp.....</u>	<u>98</u>
<u>7.2. Công thức pha chế các chất tẩy rửa.....</u>	<u>103</u>
<u>7.3. Dầu gội đầu</u>	<u>109</u>

<u>7.4. Kem đánh răng.....</u>	<u>112</u>
<u>Phụ gia dầu mỡ, vật liệu xây dựng, cao su và chất dẻo.....</u>	<u>119</u>
<u>8.1. Dầu gốc.....</u>	<u>119</u>
<u>8.2. Phụ gia dầu mỡ bôi trơn.....</u>	<u>121</u>
<u>TÀI LIỆU THAM KHẢO.....</u>	<u>154</u>

Chương 1. Định nghĩa và ý nghĩa của các chất hoạt động bề mặt

1.1. Định nghĩa về các chất hoạt động bề mặt

Các chất hoạt động bề mặt (HĐBM) là những hợp chất hóa học có khả năng làm thay đổi tương tác pha (phase) và năng lượng ở mặt ranh giới tiếp giáp “lỏng-không khí”, “lỏng-rắn” và “dầu-nước” ...v.v. Phần lớn các chất hữu cơ trong điều kiện nào đó đều có thể biểu hiện ra là chất HĐBM. Tác dụng này xuất hiện do cấu tạo phân tử, ví dụ tính phân cực và do các điều kiện bên ngoài gây ra như nhiệt độ, dung môi, nồng độ... Thực tế tùy thuộc vào điều kiện bên ngoài mà hợp chất có thể là chất HĐBM ở các mức độ khác nhau.

Chất HĐBM có khả năng nằm ở trên lớp bề mặt dung dịch có độ hấp phụ $\Gamma > 0$ tức là có sự hấp phụ dương. Nó có các đặc điểm sau:

Có sức căng bề mặt σ bé hơn của dung môi vì như thế nó mới nằm ở lớp bề mặt, do tính chất nhiệt động học. Từ đó dẫn đến sức căng bề mặt của dung dịch σ_{dd} nhỏ hơn sức căng bề mặt của dung môi σ_{dm} .

Có độ tan tương đối nhỏ vì nếu không nó có xu hướng rời khỏi bề mặt dung dịch vào trong chất lỏng.

Ngược lại, các chất không phải là chất HĐBM, chúng có xu hướng rời khỏi bề mặt dung dịch để tan vào trong dung dịch, có độ hấp phụ $\Gamma < 0$, tức là có độ hấp phụ âm. Nó có các đặc điểm trái ngược như sau:

Có sức căng bề mặt σ lớn hơn sức căng bề mặt của dung môi, từ đó dẫn đến sức căng bề mặt của dung dịch σ_{dd} lớn hơn sức căng bề mặt của dung môi σ_{dm} .

Có độ tan cao vì thế chất tan mới có thể rời khỏi bề mặt đi vào trong dung dịch.

Một số ít chất HĐBM như đường khi hòa tan vào dung dịch thì sức căng bề mặt của dung dịch không khác sức căng bề mặt của dung môi là mấy.

Thông thường chất HĐBM là một phân tử hữu cơ chứa gốc hidrocarbon và một hay nhiều nhóm hoạt động.

Phần hidrocarbon (được gọi là lipophil hay hydrophob) có thể là parafin, isoparafin, benzen, ankybenzen, naphthalen, vòng ngưng tụ hidrocarbon có mạch nhánh. Các nhóm chức chứa oxi (COOH, -OH), chứa nitơ (nitro, amin, amit, imit...), các nhóm chứa lưu huỳnh (sunphat, sunphonat), photpho (photphat, cacboxylat)... đều được gọi là hydrophil.

1.2. Phân loại các chất hoạt động bề mặt theo sử dụng

Trên cơ sở tính chất của các chất HĐBM và các hệ thống nhũ người ta phân chia chúng thành một số loại sau đây:

1.2.1. Chất hoạt động bề mặt tan trong nước

Các chất HĐBM này gồm 2 phần: phần hidrocarbon (lipophil hay hydrophob) và phần chứa các nhóm phân cực như $-\text{COONa}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{OH}$... (hydrophil hay lipophil) có tác dụng làm cho chúng dễ tan trong nước. Chúng được sử dụng ở dạng dung dịch nước làm các chất giặt rửa, chất tẩy nổi, chất phá nhũ, chất ức chế ăn mòn, chất thấm ướt...

Về mặt cấu tạo, các chất HĐBM tan trong nước được chia thành các chất HĐBM cationic, anionic và không ionic. Tính chất đặc trưng của các chất HĐBM tan trong nước là tác dụng của nó ở trên bề mặt phân cách nước - không khí nghĩa là làm giảm sức căng bề mặt của chất điện ly ở giới hạn tiếp giáp không khí.

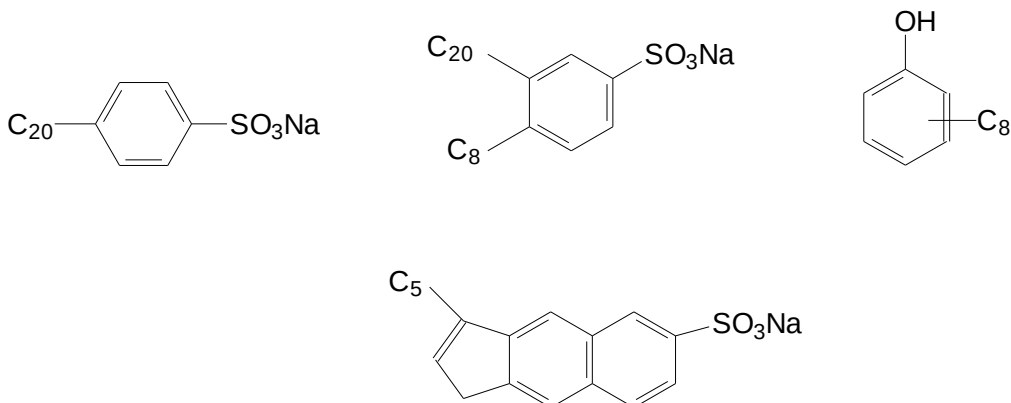
1.2.2. Chất hoạt động bề mặt hòa tan dầu nước

Chúng được sử dụng chủ yếu cho hệ “dầu-nước”. Nhóm hydrophil làm cho nó tan trong nước còn gốc hidrocarbon dài tạo cho nó tan trong dầu. Chất HĐBM tan dầu nước được sử dụng làm các chất phá nhũ, tạo nhũ và chất ức chế ăn mòn kim loại.

1.2.3. Chất HĐBM tan trong dầu

Chúng là chất khi thêm vào dầu, mỡ làm chất ức chế ăn mòn, biến tính bề mặt chất rắn, tạo nhũ... Chất HĐBM tan trong dầu, không hòa tan và không phân ly trong dung dịch nước. Phần lipophil (hay hydrophob) là các gốc hidrocarbon mạch nhánh hay hidrocarbon vòng thơm tạo cho nó dễ tan trong dầu. Các chất này là các chất HĐBM yếu ở ranh giới tiếp giáp “môi trường lỏng- không khí”, nó làm giảm sức căng bề mặt của sản phẩm dầu tiếp giáp với không khí.

Các chất HĐBM tan trong dầu, trong môi trường hidrocarbon ít phân cực cũng như các chất HĐBM tan trong nước trong môi trường nước phân cực đều tạo nên các mixen gây nên giới hạn tương mixen-môi trường. Ví dụ các chất sau là các chất HĐBM tan trong dầu:



Số các phân tử tạo nên mixen và sự hình thành nồng độ tới hạn mixen của chất HDBM tan trong dầu trong sản phẩm dầu mỡ và trong môi trường ít phân cực khác có liên quan với tính chất thể tích bởi vì tính HDBM của chất HDBM tan trong dầu nằm ở giới hạn kim loại-nước thường quyết định tính chất HDBM của nó.

Trên bảng 1.1 cho sự phân loại chung các chất HDBM. Theo đó tất cả các chất HDBM được phân chia thành 5 nhóm dựa trên mối quan hệ giữa hidrocarbon (lipophin) và nhóm phân cực (hidrophin) của phân tử, được gọi là cân bằng hidrophin-lipophin (HLB) hay cân bằng oleophin-hidrophin (O/H). Giá trị HLB sẽ được giải thích rõ ở chương 4.

Ngoài ra, dựa trên hiện tượng hình thành keo tụ của dung dịch người ta cũng phân chia các chất HDBM thành hai nhóm là chất HDBM keo tụ và chất HDBM không keo tụ:

1. Chất HDBM keo tụ (hay tạo mixen) là những chất trong dung dịch sau khi đạt nồng độ bão hòa không tạo ra kết tủa hay không phân lớp mà tạo ra các mixen có kích thước vài nanomet đến vài micronmet. Sự tạo ra các mixen này có lợi về năng lượng: nhóm hidrophin bao quanh hidrophin, nhóm hidrophob bao quanh hidrophin, tương tự như hệ hấp phụ trong hệ lỏng-khí hay lỏng-lỏng.

2. Chất HDBM không keo tụ (hay hòa tan phân tử) tạo ra một dung dịch trong.

Chất HDBM keo tụ được ứng dụng làm bền vững hóa hệ phân tán và các chất giặt rửa. Chất HDBM không keo tụ được dùng làm chất phân tán và chất tạo bọt. Tuy nhiên trong một số trường hợp cả hai chất này đều có tác dụng như nhau, ví dụ chất HDBM không keo tụ được dùng làm chất đông nhũ hóa hay chất bền vững hóa bọt kém bền, còn chất HDBM keo tụ lại được dùng làm chất tạo màng.

Bảng 1.1. Đặc tính của một số chất hoạt động bề mặt tan trong nước (W), tan trong dầu nước (WO) và tan trong dầu (O)

Chỉ dẫn	Chất HDBM (W) nhóm 1	Chất HDBM (W) nhóm 2	Chất HDBM (WO) nhóm 3	Chất HDBM (O) nhóm 4	Chất HDBM (O) nhóm 5
Đặc tính tạo mixen (nhũ)	Chất HDBM không phân cực tạo ra dung dịch nước thật	Chất HDBM phân cực tạo ra dung dịch mixen trong nước	Chất HDBM phân cực tạo ra dung dịch mixen dầu và nhũ nước hay nhũ nước/dầu hoặc dầu/nước	Chất HDBM phân cực tạo ra dung dịch mixen dầu	Chất HDBM không phân cực tạo ra dung dịch dầu thật
HLB					

(cân bằng hidrophin-lipophin)	> 15	10-15	8-10	< 8	
O/H (cân bằng oleophin-hidrophin)	<0,5	0,5-30	> 30		
Nồng độ mixen tới hạn	> 7g/l	0,1-7g/l	< 0,2g/l trong H ₂ O hay 0,001-0,1% trong dầu	0,001 -0,8% (khối lượng) trong dầu	>0,2 % (khối lượng) trong dầu
Ứng dụng chính	Chất thấm ướt	Chất giặt rửa	Chất nhũ hóa và ức chế ăn mòn	Chất ức chế ăn mòn	

Bảng 1.2. Vai trò ứng dụng của các chất hoạt động bề mặt

Các quá trình gây ra bởi chất HDBM keo tụ	Các quá trình gây ra bởi chất HDBM không keo tụ	Các quá trình gây ra bởi cả 2 loại chất HDBM
Bền vững hóa nhũ Sự tạo hạt (bọt bền) Tác dụng giặt rửa Tái tạo dầu	Kị nước hóa Ức chế ăn mòn Tác dụng chịu mài mòn Chất tạo bọt Sự khử bọt Điều hòa sự lớn lên của tinh thể Khử sóng và chảy rối Làm chậm sự bay hơi Thu gom dầu mỡ Bền vững hóa thể huyền phù	Tuyển nổi. Thấm ướt. Kháng tĩnh Giảm độ bền Phá nhũ Phân tán

1.3. Ứng dụng của các chất hoạt động bề mặt trong sản xuất và đời sống

Các chất HDBM có ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành sản xuất công, nông nghiệp, xây dựng.

1.3.1. Công nghiệp hóa chất: Trong công nghiệp hoá chất, các chất hoạt động bề mặt được dùng làm:

Chất tạo màng: giảm độ dính của cao su, hỗ trợ quá trình nhuộm màu, kị nước hóa của giấy (không thấm nước).

Chất phân tán: tăng chất lượng của quá trình hòa trộn của cao su, phân tán chất màu, nghiền xi măng...

Chất thấm ướt: quá trình sản xuất nhựa
Chất bền nhũ: polime hóa thể nhũ, chế tạo cao su mủ, tạo hạt sản phẩm
Chất tạo bọt: chế tạo chất dẻo xốp, sự tạo bọt trong các quá trình sản xuất khác nhau như công nghiệp sản xuất chất giặt rửa, sản xuất và pha chế các thuốc bảo vệ thực vật.

Chất tẩy nổi: tẩy nổi các muối và quặng

1.3.2. Khai thác và chế biến dầu mỏ

Chất ức chế ăn mòn: phá nhũ dầu thô

Chất giặt rửa: chất tạo bọt và nhũ hóa

Dịch khoan, thêm chất nhũ hóa vào dung dịch khoan tạo ra nhũ tương

Làm sạch và bảo vệ các phương tiện chứa đựng và vận chuyển dầu mỏ

Bền vững hóa các chất chống oxy hóa

Phá nhũ dầu thô- làm sạch dầu thô.

1.3.3. Công nghiệp nhẹ như dệt, da, thực phẩm, nhuộm

Chất chống thấm ướt: Xử lý bề mặt sợi và sản phẩm khác

Chất thấm ướt: công nghiệp da, sợi và chất màu

Chất nhũ hóa: bôi mỡ dầu các da, da có lông, sợi

Chất giặt rửa

1.3.4. Công nghiệp luyện thép và chế tạo máy

Màng mỏng: chất phủ bề mặt điện hóa, chất giúp cháy khi hàn thép

Chất thấm ướt

Chất ức chế ăn mòn

Chất nhũ hóa

Chất tẩy nổi và chất tẩy rửa

1.3.5. Công nghiệp và kĩ thuật xây dựng

Chất tạo màng và chất kỵ nước: chất phụ gia xi măng

Chất phân tán: trộn tốt hơn các thành phần

Điều hòa sự phát triển của các tinh thể trong quá trình sản xuất xi măng

Chất tạo bọt: chế tạo bê tông bọt, thạch cao mịn, bọt chữa cháy

Chất nhũ hóa: nhũ bitum, nhũ chữa cháy

Chất phụ gia cho quá trình nghiền xi măng và đông cứng xi măng

1.3.6. Nông nghiệp

Chất phun mù: chế tạo thuốc bảo vệ thực vật (trừ sâu, trừ cỏ ..) dạng sương mù phun bằng máy bay...

Chất tạo màng và chất kỵ nước: chất chống mất phân bón trong đất

Chất nhũ hóa: chế tạo các dung dịch thuốc bảo vệ thực vật dạng nhũ phun tay, phun máy...

1.3.7. Công nghiệp thực phẩm

Chất tạo màng ngăn cản sự hóa cứng của bánh mì
 Chất điều hòa sự phát triển của tinh thể trong quá trình chế biến đông lạnh
 Chất nhũ hóa trong quá trình sản xuất margarin (bơ thực vật), sữa nhân tạo, mayone và các sản phẩm khác
 Chất bám dính bề mặt kim loại khi sơn phủ các lớp bảo vệ hộp đựng thực phẩm

1.3.8. Công nghiệp dược phẩm

Chất thấm ướt làm cho thuốc phân tán lan truyền tốt hơn trong cơ thể
 Chất nhũ hóa trong quá trình sản xuất crem bôi mặt, crem dưỡng da, các dạng thuốc phun sát trùng
 Chất bền nhũ chế tạo thuốc dạng sirô
 Chất khử bọt, công nghiệp tổng hợp vi sinh
 Chất giặt tẩy
 Chất chống vi trùng, vi khuẩn

1.3.9. Sinh học




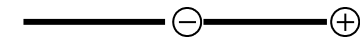
Chế tạo màng sinh học
 Chất bền vùng tạo nhũ thiên nhiên (sữa, mủ cao su)

Chương 2. Phân loại và cấu tạo các chất hoạt động bề mặt

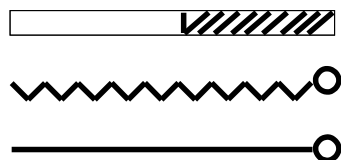
2.1. Phân loại các chất hoạt động bề mặt theo cấu tạo.

Các chất hoạt động bề mặt (HĐBM) trong phân tử của chúng có chứa những nhóm ưa nước (hidrophin) và nhóm kỵ nước (hidrophob) do đó được coi là phân tử lưỡng tính.

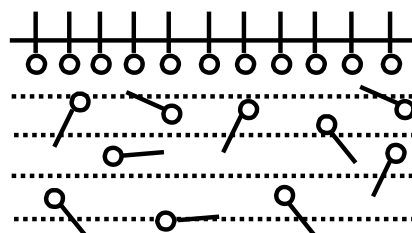
Dựa trên cấu tạo hóa học người ta phân chia các chất HĐBM thành 4 loại:

Chất HĐBM anionic, kí hiệu	
Chất HĐBM cationic, kí hiệu	
Chất HĐBM không ionic, kí hiệu	
Chất HĐBM ampholit (amphotere) chứa điện tích âm hay điện tích dương phụ thuộc pH môi trường, kí hiệu	
Chất HĐBM đa điện tích	
Chất HĐBM polime	

Ngoài ra chúng cũng được phân loại theo tính tan trong nước, chẳng hạn chất HDBM kém tan trong nước như các axit béo hay chất HDBM tan mạnh trong nước như các arylsunfonat, chất HDBM kém bền.



Chất HDBM nằm trên mặt
ngăn cách hai tương lỏng-khí



2.2. Chất HDBM anionic.

Chất HDBM anionic là loại chất HDBM phổ biến và được sử dụng từ lâu, gồm các loại sau:

2.2.1. Các cacboxylat.

a) Xà phòng được biết đến từ 2000 năm trước là muối của axit béo: $R-COO^-Na^+$

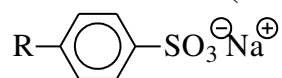
b) Ete của axit cacboxylic:

Axit ankyl polioxietylen cacboxylic: $R-O-(C_2H_4O)_nCH_2COOH$

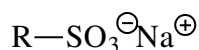
Hoặc dạng muối natri của nó: $R-O-(C_2H_4O)_nCH_2COO^-Na^+$

2.2.2. Các các sunfonat.

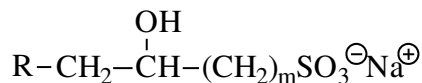
a) Ankylylsunfonat, ví dụ ankylybenzensunfonat (ABSs):



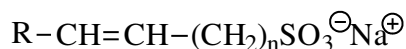
b) Sunfonat mạch thẳng (ankylysunfonat):



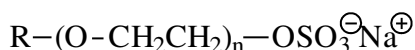
c) Hidroxiankansunfonat:



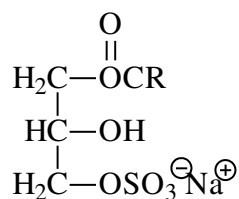
d) Ankenylysunfonat:



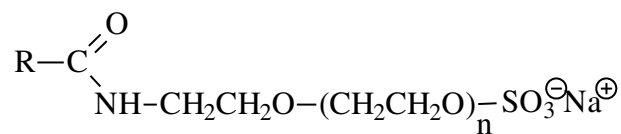
e) Ancolsunfat:



f) Sunfat dầu và glixerit:



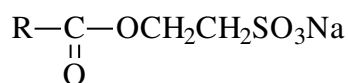
g) Sunfat ancanol amit:



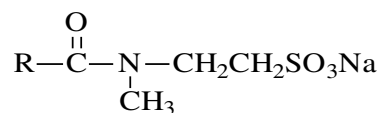
Amit ete sunfat

2.2.3. Sản phẩm ngưng tụ của axit béo.

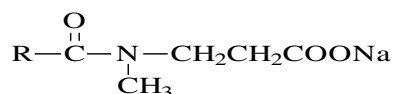
a) Isothionat:



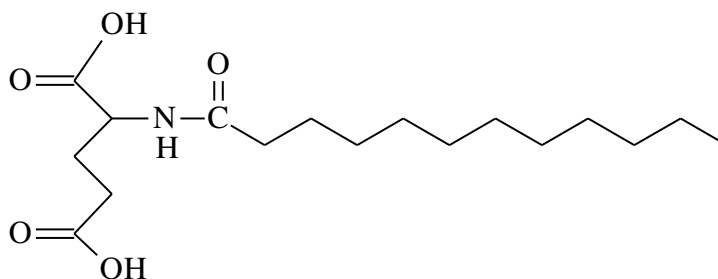
b) Taurat:



c) Sacosinat:

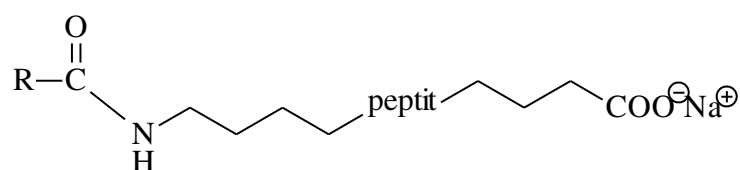


d) Axit béo ngưng tụ:



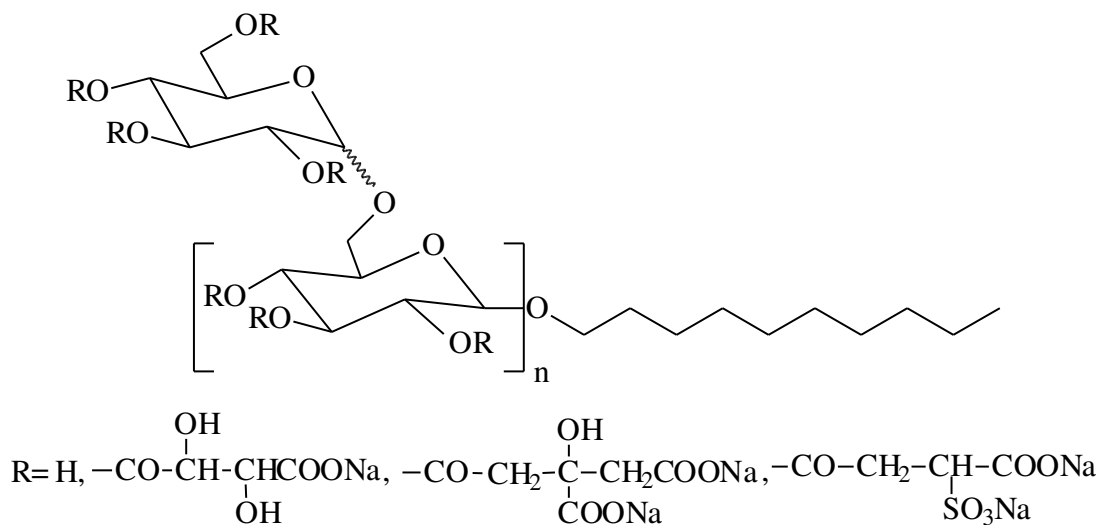
Ankylamit glutamic

e) Dẫn xuất axit photphoric (axyl hóa protein)



Axyl hóa sản phẩm thủy phân protein

f) Dẫn xuất anionic của ankylopoliglicosit:



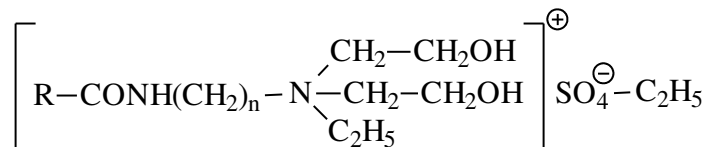
2.3. Chất HĐBM cationic.

2.3.1. Muối amin bậc 1, amin béo axetat hay clorat.

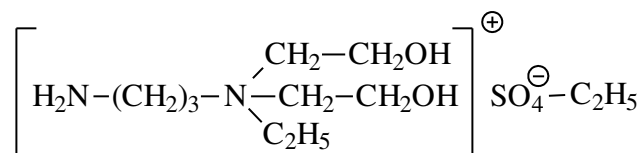
2.3.2. Muối amoni bậc 4. $\text{R}-\text{NH}_3^+\text{X}^-$ (X = CH_3COO^- , ClO_3^- , ...)

Trimetylhexyl amoni bromua $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$

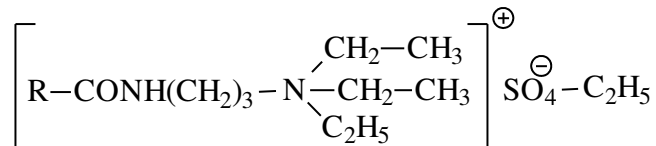
2.3.3. Amit của amin thế được cation hóa bằng etylsunfat :



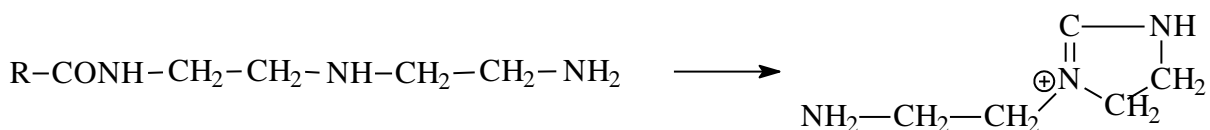
Diethyletilamino-propylamin : monoetyl sunfat



Triethylamino-propylamid :

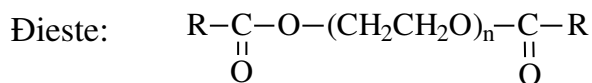
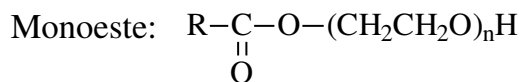


2.3.4. Amit của diethyltriamin được vòng hóa cho imidazolin và dẫn xuất của nó :



2.4. Chất HDBM không ionic.

2.4.1. Este poliglycol:

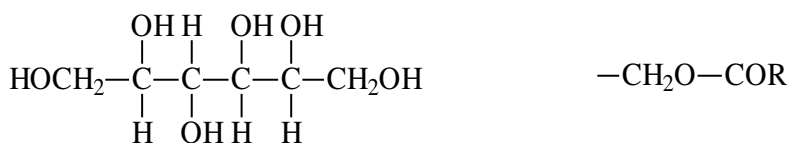


2.4.2. Ete của một số nhóm phân cực:

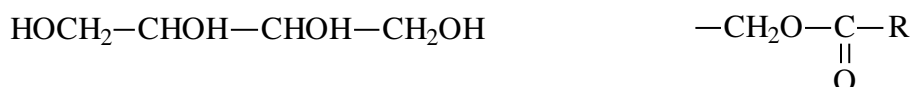


2.4.3. Este của polioli

Sorbitol (mono và dieste):

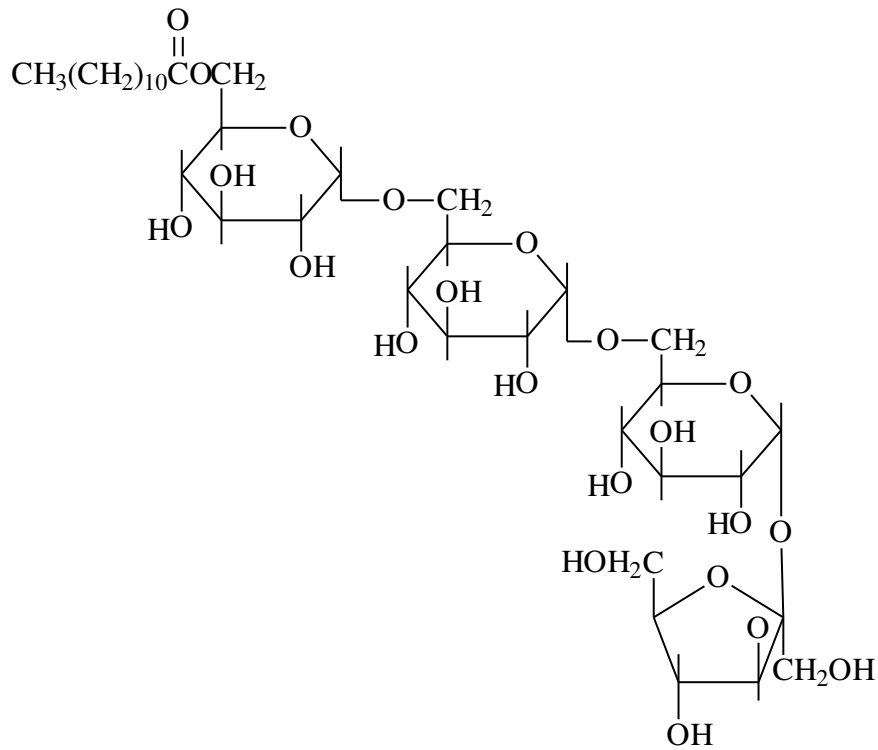


Erythrol hay erythrit:



Pentaerythrol (mono, đi, tri, tetra-este)

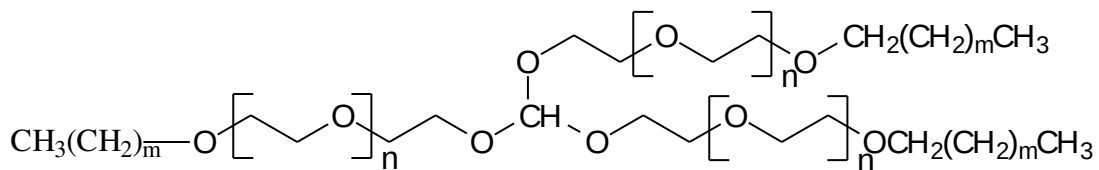




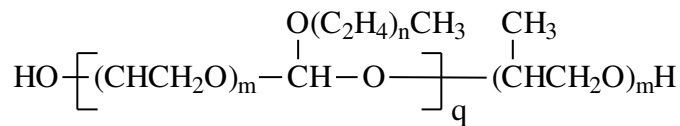
Stachyozơ 6-dodecanoat

2.4.5. Các chất HĐBM este ortho- bền vững với kiềm nhưng bị phân hủy trong môi trường axit.

a)



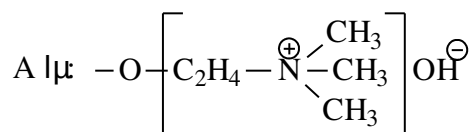
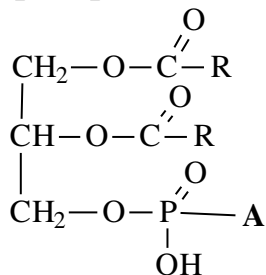
b)



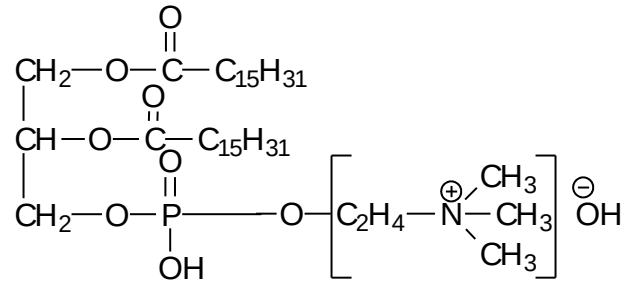
Oxit amin $C_{12}H_{35}N(CH_3)_2O$

2.5. Chất HĐBM ampholit (amphotere) phân tử chứa cả nhóm bazơ và nhóm axit.

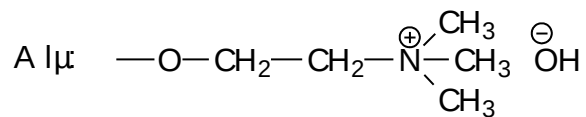
2.5.1. Photpholipit:



a) Photphatidylcholin: Lexitin (Lécithines)

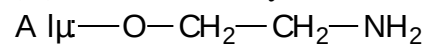


(A) Hidroxit của trimetylamin etanol hay cholin



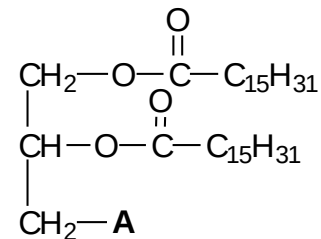
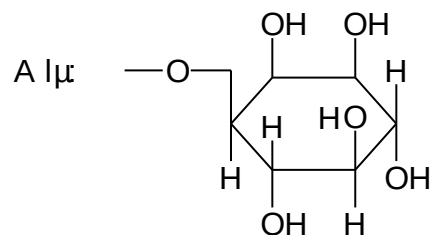
b) Photphatidyletanolamin: céphaline (xephalin)

(A) Etanolamin hay colamin



c) Photphatidylinositol

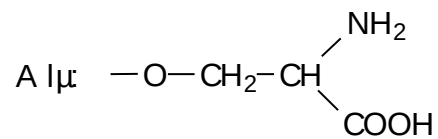
(A) Hexolxiclic hay inositol



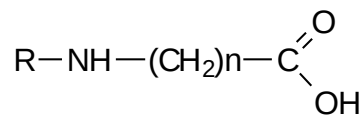
C<ng th<oc chung của photphati@yl

d) Photphatidylserin

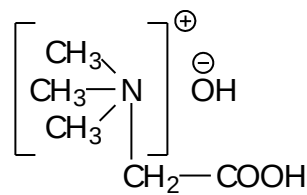
(A) Etanolaminocacboxylic hay xerin



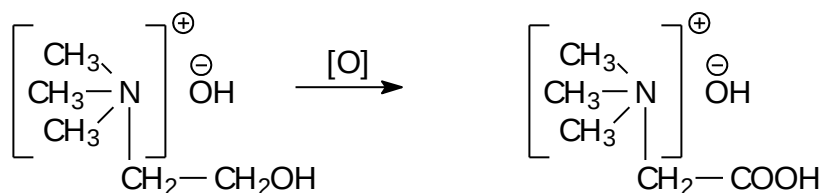
Axit akylaminocacboxylic



2.5.2. Beten (Bétaines) chứa nhóm amonihiđroxit



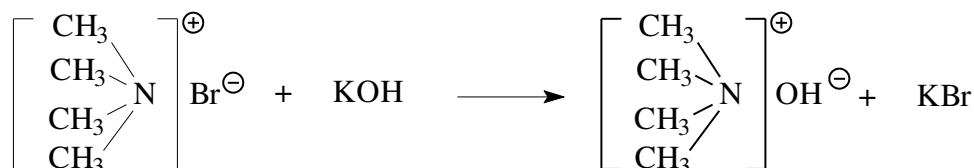
Đ<nh xuất của glicol nhận đ<ợc qua oxi hóa cholin: H₂N—CH₂—COOH



Cholin

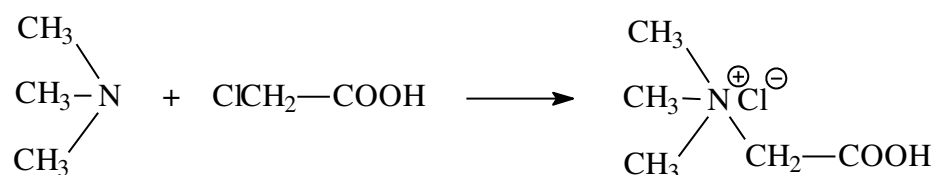
Betan

Các hidrat hay hidroxit amoni bậc 4 nhận được qua phản ứng của hidroxit kim loại với muối amoni bậc 4.



2.5.3. Ngưng tụ betenic: dạng muối clorua.

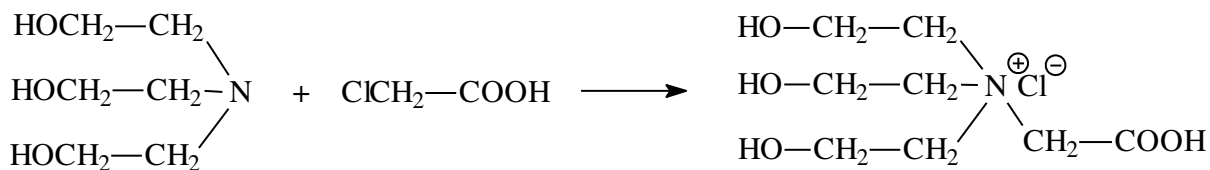
a) Betenclohidrat:



Trimetylamin

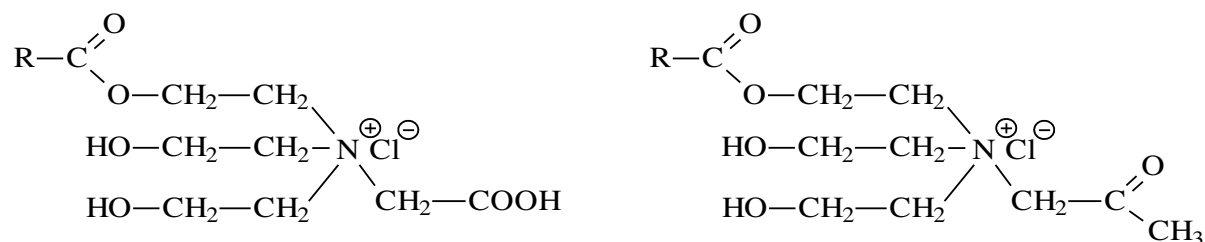
betenclohidrat

b) N-trietanolaminaxeticlohidrat.



Trietanolamin

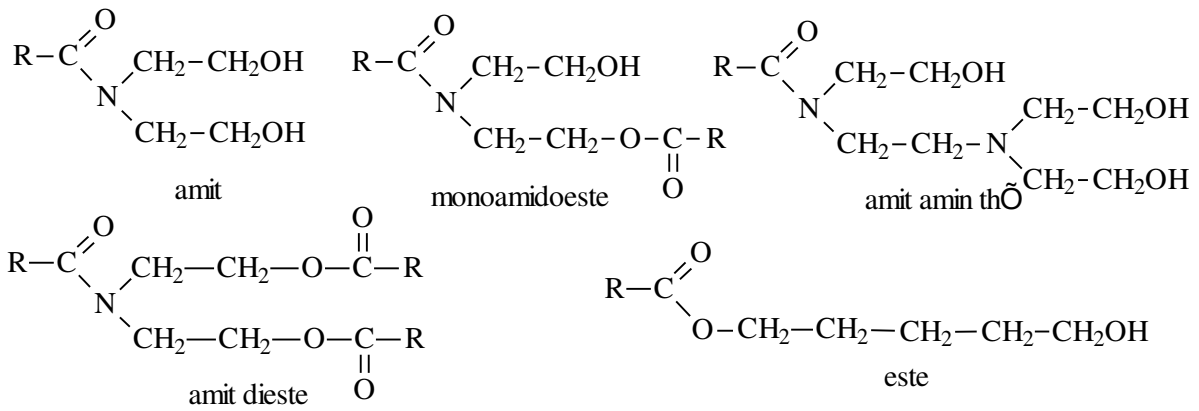
c) Este của axit béo.



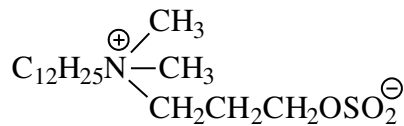
Dạng axit

Dạng este

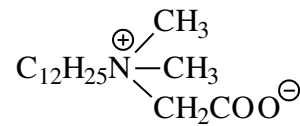
* Bước trung gian điều chế các sản phẩm trên là các dẫn xuất amit hoặc este của axit cacboxylic :



d) Các sunfobeten hay cacboxylbeten:

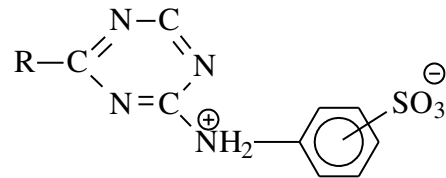
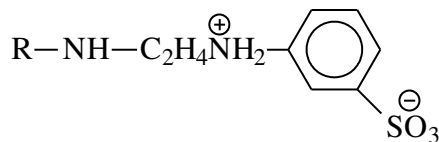


(Sunfobeten)



(Cacboxylbeten)

2.5.4. Các arylsunfon: dạng muối nội phân tử



2.6. Chất HĐBM đa điện tích

Chất HĐBM đa điện tích đã được biết đến và sử dụng trên 50 năm, đặc biệt phổ biến là dạng cation. Trong phân tử của chúng có thể chứa 2, 3 hoặc nhiều hơn nữa tâm mạng điện tích dương (+) hoặc âm (-), phân tử thường có dạng dime, trime hay polime. Về mặt cấu tạo các chất HĐBM này còn có thể phân chia theo các loại:

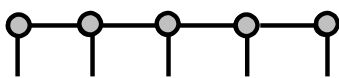
Chất HĐBM oligome

Chất HĐBM oligomeric

Chất HĐBM gemini

Chất HĐBM monome

Chất HĐBM oligome, phân tử gồm các phần mang điện tích ghép lại (hình a), chất HĐBM oligomeric gồm các phần mang điện tích khác nhau (như copolime) ghép lại (hình b), chất HĐBM gemini gồm hai nửa phân tử mang điện tích ghép lại (hình c), chất HĐBM monome là các loại phân tử mang một điện tích như trên (hình d)



a) Chất HĐBM oligome



b) Chất HĐBM oligomeric



c) Chất HDBM gemini

d) Chất HDBM monome

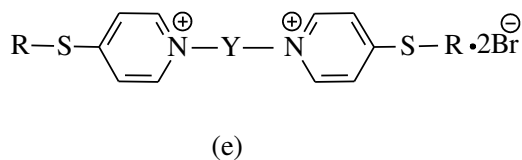
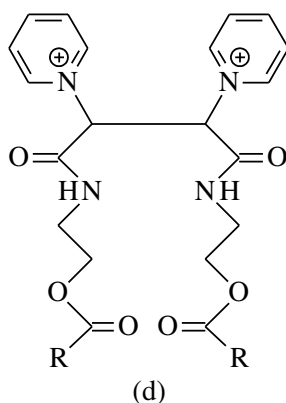
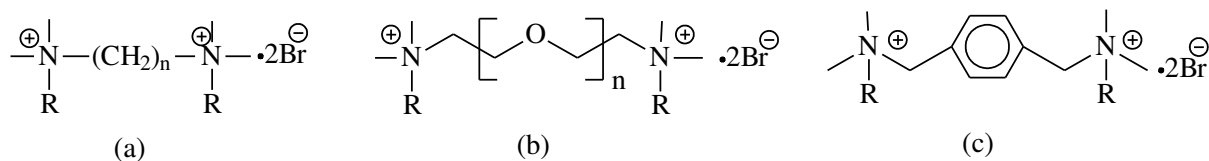
Hình 2.1. Mô hình các chất HDBM đa điện tích

Mức độ oligo hóa phân tử các chất HDBM tức là số lượng các phần mang điện tích trong phân tử chất HDBM thay đổi tùy thuộc vào yêu cầu và điều kiện phản ứng tổng hợp. Dưới đây trình bày một số loại thường gặp.

2.6.1. Chất HDBM gemini (đime).

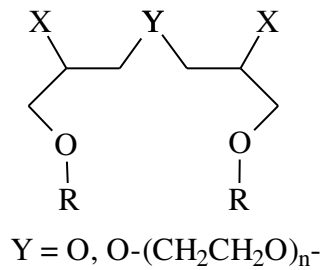
a) Chất HDBM gemini (đime) dạng cation

Trong phân tử có chứa hai nửa mang điện tích dương (+) đối xứng với nhau, thường gặp là các muối amoni bậc 4 như các chất dưới đây:

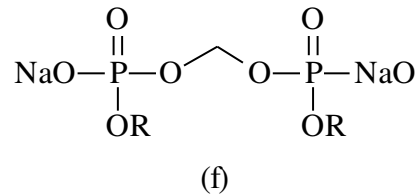
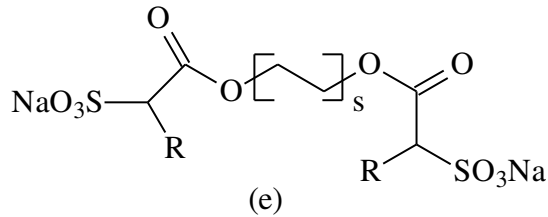


b) Chất HDBM gemini dạng anion.

Phần lớn các chất HDBM gemini dạng anion là các sunfonat (a), sunfat (b), photphat (c), cacboxylat (d) với các phần mang điện tích âm (-) như sơ đồ dưới đây:

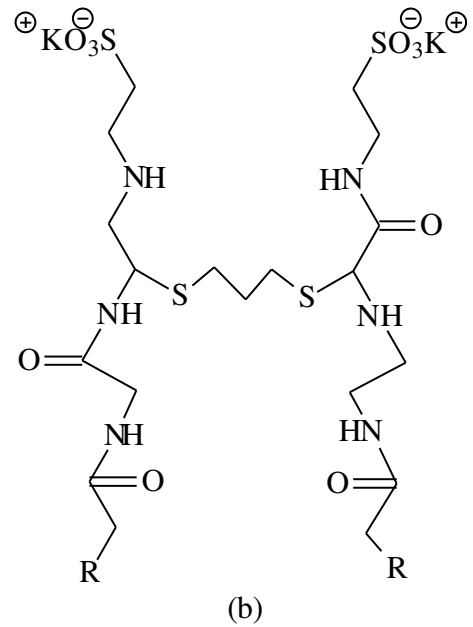
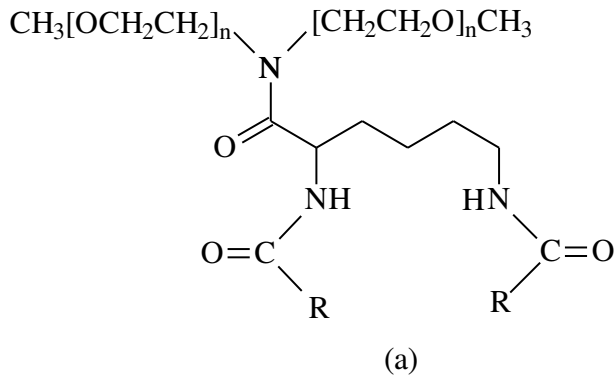


- (a) $X = CH_2CH_2CH_2SO_3Na$
- (b) $X = OSO_3Na$
- (c) $X = OPO(OH)(ONa)$
- (d) $X = OCH_2CO_2Na$



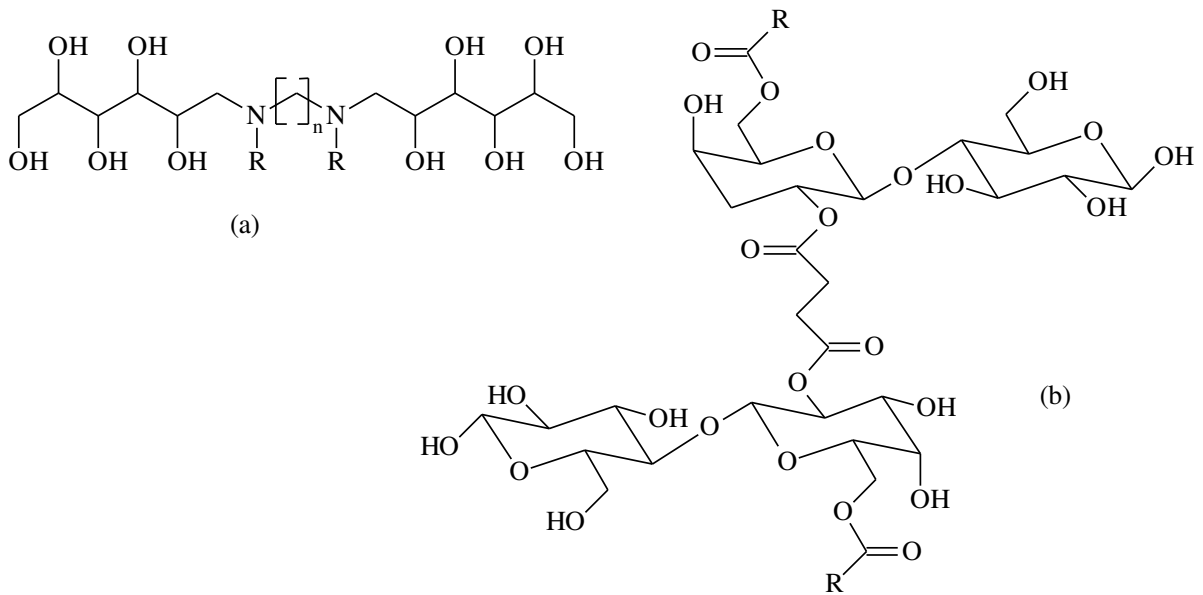
c) Chất HĐBM dẫn xuất axit amin.

Từ các axit amin điều chế các chất HĐBM gemini với sự thay đổi cấu tạo ở các đầu phân tử khác nhau như hình dưới: chất (a) không ionic, chất (b) anionic.



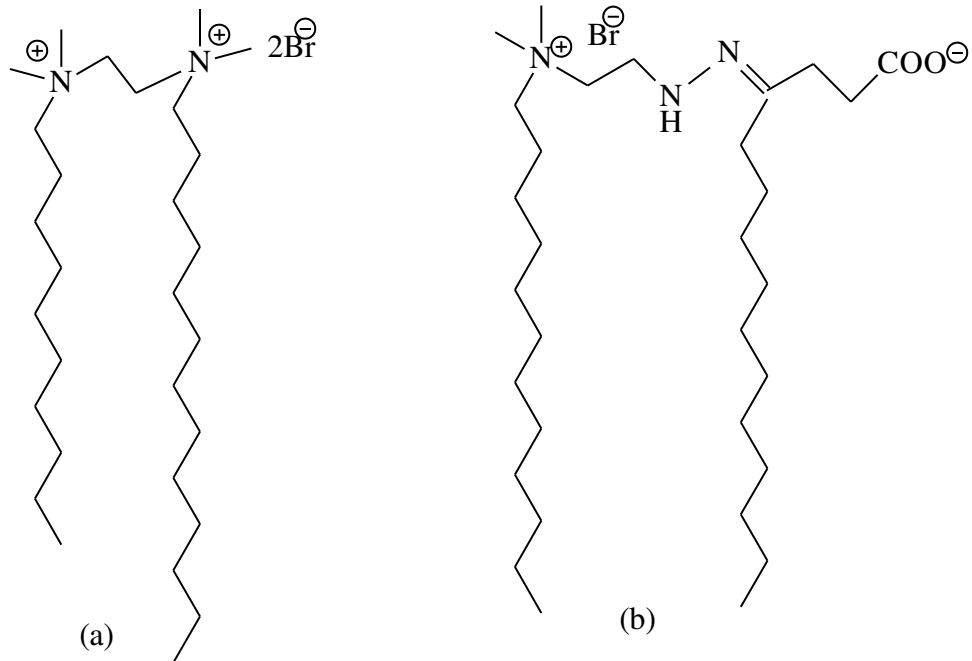
d) Chất HĐBM dẫn xuất đường.

Chất HĐBM gemini dựa trên cacbohidrat là các sản phẩm mới, chúng có khả năng phân hủy sinh học, ví dụ chất (a), (b) đều là chất HĐBM không ionic:



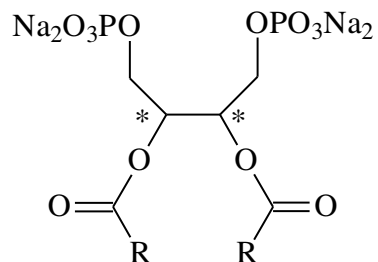
e) Chất HĐBM dị đime.

Phân tử của loại này gồm hai nửa khác nhau, không đối xứng, ví dụ phân tử (a) dạng cationic và (b) cationic và anionic:



f) Chất HĐBM đối quang.

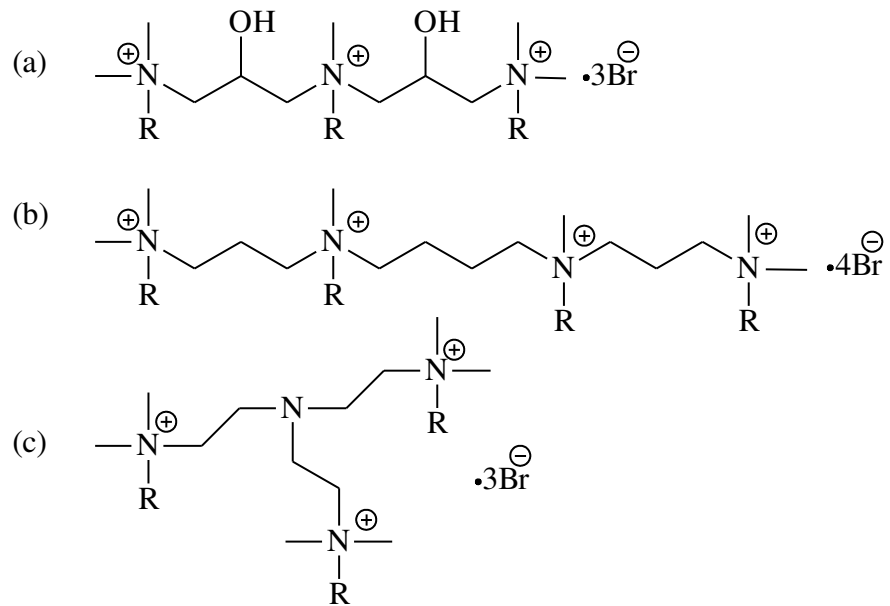
Trong phân tử của chúng có chứa tâm đối xứng, ví dụ:



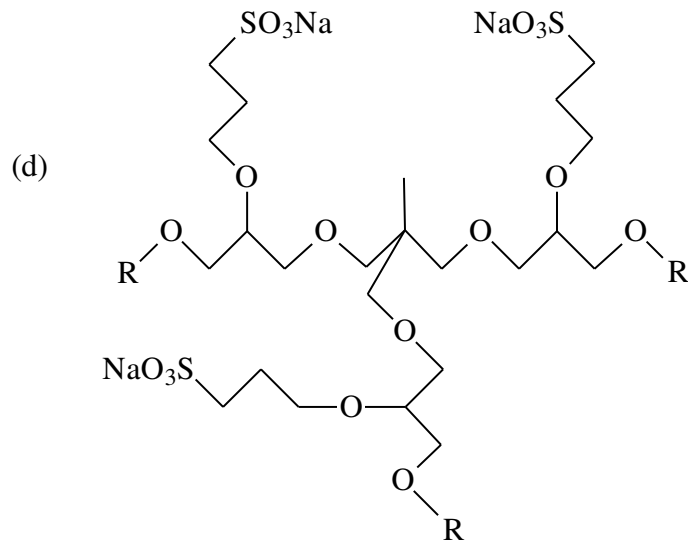
2.6.2. Chất HĐBM oligome.

Cấu tạo của oligome có thể là trime, tetrame hay polime dạng cationic hay anionic, không ionic như các ví dụ dưới đây:

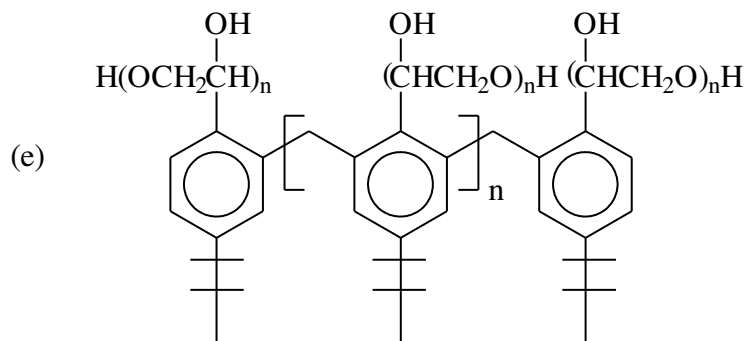
1) Cationic:



2) Anionic

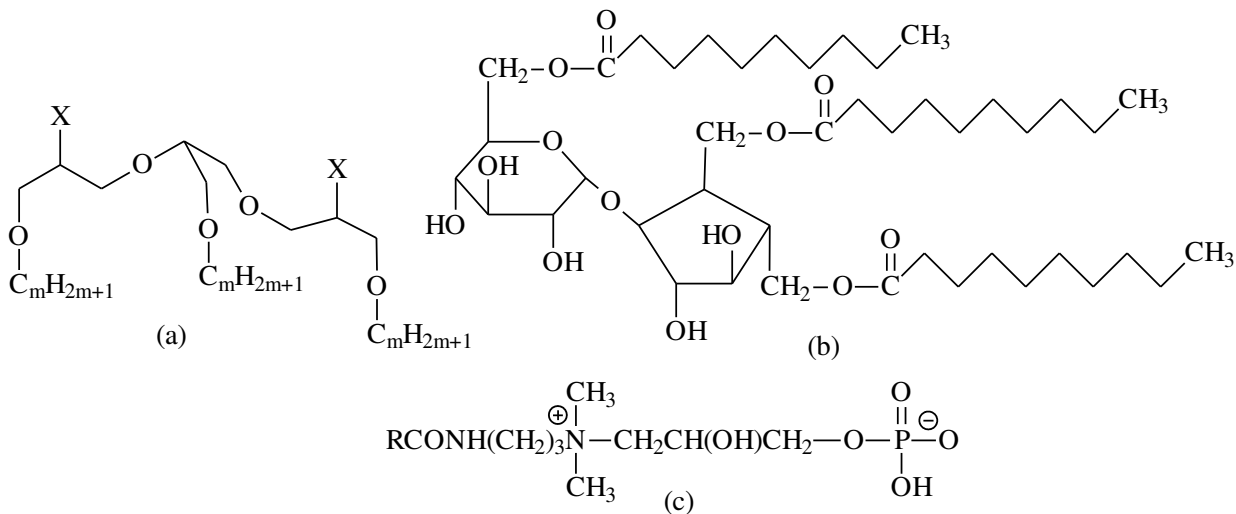


3) Không ionic:



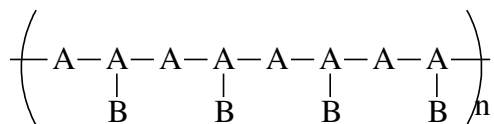
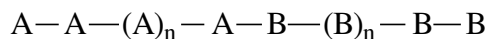
Các chất (a), (b) mạch thẳng, (c), (d) mạch nhánh, hợp chất (e) polime vòng thơm benzen.

d) Chất HDBM oligomeric, các phần tử khác nhau.

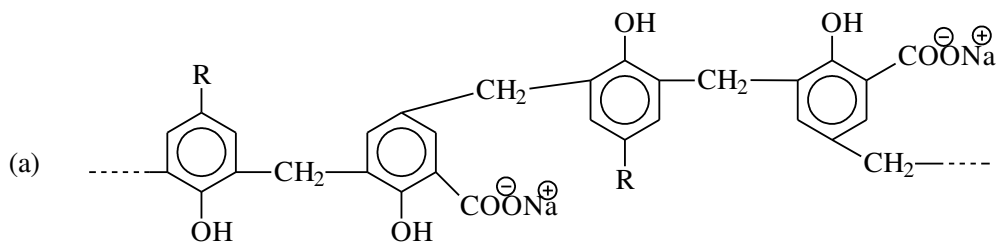


2.7. Chất HDBM polime.

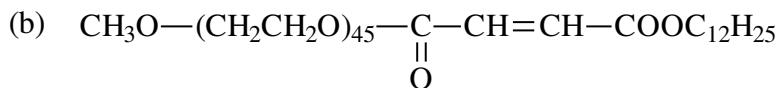
Phân tử polime có thể chứa một hay nhiều điện tích âm hoặc dương hoặc không mang điện tích, có cấu tạo chung:



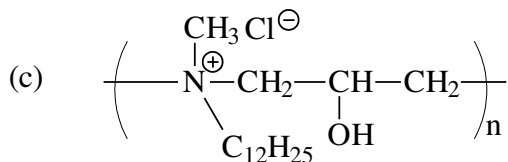
A và B là nhóm hydrophil và lipophil. Ví dụ :



Chất HDBM anionic



Chất HDBM không ionic



Chất HDBM cationic

Chương 3. Một số tính chất của các chất hoạt động bề mặt

3.1. Sức căng bề mặt.

3.1.1 Sự hấp phụ

Hấp phụ là sự chất chứa các phân tử chất khí, chất lỏng hay chất hòa tan lên bề mặt phân cách pha. Bề mặt phân cách pha có thể là khí-lỏng, khí-rắn, lỏng-lỏng hay lỏng-rắn. Hấp phụ được phân chia thành hấp phụ vật lý (hấp phụ Van der Waals) và hấp phụ hóa học. Sự hấp phụ phụ thuộc vào nhiều yếu tố, trong đó phụ thuộc vào nồng độ C (hay áp suất p) ở nhiệt độ không đổi là quan trọng nhất. Đây gọi là sự hấp phụ đẳng nhiệt.

Mối quan hệ giữa lượng chất bị hấp phụ trong lớp bề mặt Γ , nồng độ chất tan trong dung dịch C và sức căng bề mặt σ được Gibbs nêu ra theo phương trình sau:

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$

Nếu $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ thì $\Gamma < 0$, tức là nồng độ chất tan trong lớp bề mặt bé hơn trong thể tích dung dịch, ta có sự hấp phụ âm. Nếu $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ thì $\Gamma > 0$ nồng độ chất tan trong lớp bề mặt lớn hơn trong thể tích dung dịch, ta có sự hấp phụ dương. Nếu $\frac{d\sigma}{dC} = 0$, σ không đổi khi C tăng thì nồng độ chất tan phân bố đều cả trên lớp bề mặt và trong thể tích dung dịch.

Đại lượng $\frac{d\sigma}{dC}$ được gọi là độ hoạt động bề mặt được kí hiệu là G , do đó:

$$G = \frac{d\sigma}{dC} = RT \frac{\Gamma}{C} \quad \text{hay} \quad \frac{C}{RT} \cdot G$$

Phương trình này được gọi là phương trình Gibbs.

3.1.2. Độ lớn của sức căng bề mặt.

Sức căng bề mặt của chất lỏng đặc trưng cho giá trị năng lượng tự do bề mặt của chất lỏng là nội áp của chất lỏng sinh ra, đó là lực kéo các phân tử trên bề mặt vào phía bên trong lòng chất lỏng theo hướng vuông góc với bề mặt thoáng. Chất lỏng càng phân cực, nội áp của nó càng lớn. Nội áp của nước là 14.800 atm còn của benzen là 3.800 atm. Nội áp kéo phân tử vào phía trong làm cho bề mặt chất lỏng giảm đến tối thiểu trong những điều kiện nhất định.

Lực tác dụng lên một đơn vị bề mặt đi được 1 đơn vị chiều dài để tách các phân tử ra khỏi bề mặt chất lỏng gọi là sức căng bề mặt, có thứ nguyên dyn.cm^{-1} và được kí hiệu là σ .

$$F = 1 \text{ dyn} \cdot 1 \text{ cm} = 1 \text{ dyn.cm}$$

Để làm tăng bề mặt cần tiêu phí một công để thắng lực gây ra bởi nội áp. Công để làm tăng 1 cm^2 bề mặt bằng năng lượng tự do riêng, thứ nguyên erg.cm^{-2} cũng là sức căng bề mặt vì:

$$\begin{aligned} \text{erg.cm}^{-2} &= \text{dyn.cm.cm}^{-2} = \text{dyn.cm}^{-1} \\ &= 10^{-7} \cdot \text{J.cm}^{-2} = 10^{-3} \cdot \text{J.m}^{-2} \end{aligned}$$

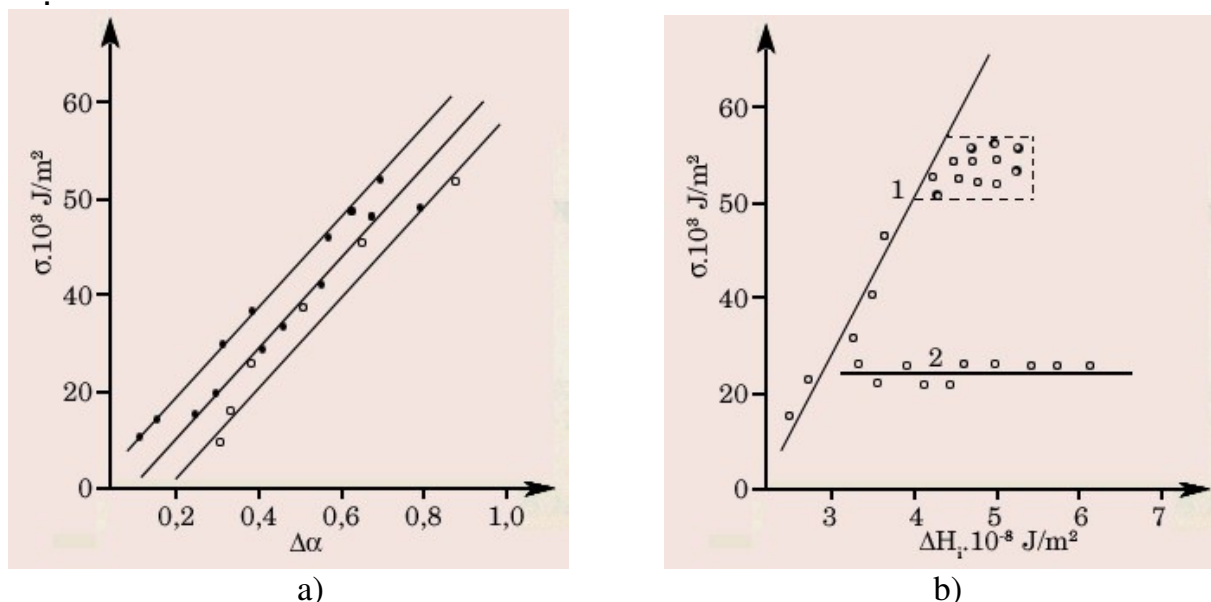
Nếu nghiên cứu chất lỏng trong đó trường lực đồng nhất theo mọi hướng (hidrocacbon parafin, benzen, tetraclorea) và pha giới hạn không bị trộn lẫn thì sức căng bề mặt của chất lỏng như vậy chỉ phụ thuộc vào lực tương tác giữa các phân tử được đánh giá theo tính chất thể tích của chất. Trong trường hợp này nó được xác định bằng hiệu số độ phân cực của pha và là hàm số của độ thấm điện môi.

Rehbinder đã đưa ra phương trình tính sức căng bề mặt đối với kiểu hệ thống hai pha trộn lẫn như sau :

$$\sigma = f \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} - 1 \right) \quad f(\alpha)$$

Ở đây α là độ phân cực, ϵ_0 là độ thấm điện môi.

Năng lượng đặc trưng của sự tương tác giữa các phân tử là nhiệt bay hơi (H_i). Vì sức căng bề mặt phụ thuộc vào diện tích bề mặt nên nhiệt bay hơi phụ thuộc vào thể tích mà không phụ thuộc mol. Sự phụ thuộc của σ vào α và H_i thể hiện ở hình 3.1.



Hình 3.1. a) Sự phụ thuộc của sức căng bề mặt vào hiệu số độ phân cực α của hệ lỏng-khí (•) và lỏng-lỏng (o).

b) Quan hệ σ và H_i ở hệ lỏng-khí: 1. Phân tử đối xứng

2. Phân tử bất đối xứng dây mạch thẳng, vùng các điểm là của phân tử không đối xứng dây thơm.

Các hàm $\sigma = f(\alpha)$ và $\alpha = f(H_i)$ là tuyến tính đối với chất lỏng, các phân tử đối xứng và trộn lẫn với pha thứ hai. Sự phụ thuộc tuyến tính của σ ở cả hệ lỏng-lỏng và lỏng-khí, có thể viết:

$$\sigma = G + I \cdot \alpha \quad (3.1)$$

và $\alpha = G + I \cdot H_i$

G là năng lượng tự do của phân tử

I là hệ số

là hiệu số độ phân cực giữa hai pha

H_i là nhiệt bay hơi

$$\Delta\alpha = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_2 - 1} \frac{1}{2} - \frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 - 1} \frac{1}{2} \quad (3.2)$$

ϵ_1, ϵ_2 là độ thẩm điện môi của hai pha

Đối với hệ lỏng-khí thì tương khí có $\epsilon_2 = 1$ nên :

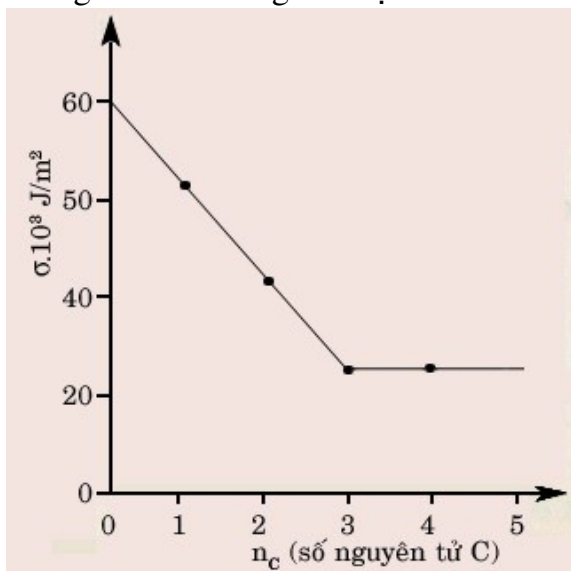
$$\Delta\alpha = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_2 - 1} \frac{1}{2} - \frac{1 - 1}{\epsilon_2 - 1} \frac{1}{2} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_2 - 1} \frac{1}{2} = \alpha_1 \quad (3.3)$$

Ở phương trình (3.1) năng lượng tự do G bằng sức căng bề mặt khi $\alpha = 0$ và bằng $28 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$.

3.1.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến sức căng bề mặt.

1/ Sức căng bề mặt của chất lỏng gồm các phân tử không đối xứng.

Tất cả các axit, este, rượu, xeton, andehit, amin mạch thẳng có áp suất hơi bão hòa nhỏ hơn 100 Pa^1 , mặc dù khác nhau rất ít về chiều dài mạch carbon, giá trị σ và H_i thực tế cũng ảnh hưởng đến sức căng bề mặt.



¹ Pa là đơn vị đo áp suất (Pascan). 1Pa là áp suất gây ra bởi lực 1N tác dụng đều đặn lên bề mặt vuông góc với nó có diện tích 1 m^2 ; $1 \text{ atm} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ mmHg} = 1,33 \text{ Pa}$.

Hình 3.2. Sự phụ thuộc của sức căng bề mặt vào số nguyên tử cacbon trong mạch thẳng.

Hình 3.2 cho thấy sức căng bề mặt giảm khi số nguyên tử C trong mạch tăng lên đến một giới hạn thì không giảm nữa. Điều này chỉ ra rằng trong chất lỏng các phân tử nằm ở giới hạn phân chia pha định hướng nhóm phân cực vào trong chất lỏng còn nhóm không phân cực ra pha khí. Tuy nhiên ở đây các hợp chất vòng thơm, hiệu ứng electron từ nhóm phân cực đã chuyển sang hệ liên hợp của vòng thơm, làm thay đổi sức căng bề mặt trong một giới hạn rộng.

Khi sử dụng yếu tố định hướng phân tử có thể tìm thấy chiều dày lớp mỏng xác định sức căng bề mặt. Từ cân bằng sức căng bề mặt của hidrocarbon parafin và dẫn xuất thế của chúng chỉ cần xác định phần phân tử định hướng giới hạn trực tiếp với pha khác. Sự phụ thuộc của sức căng bề mặt vào số nguyên tử cacbon trong mạch được biểu diễn trên đồ thị hình 3.2. Các hợp chất trong đó chỉ có nhóm methyl và ethyl định hướng có giá trị cao hơn các hợp chất với mạch cacbon dài nhưng lại thấp hơn các giá trị tính theo phương trình (3.1). Nghĩa là chiều dày lớp mỏng xác định sức căng bề mặt được quyết định bởi 2-3 nguyên tử cacbon và bằng $(5-7) \cdot 10^{-10} \text{M}$.

Do đó sức căng bề mặt của chất lỏng được tạo ra từ phân tử bất đối xứng và chứa mạch thẳng bão hòa thực tế bằng sức căng bề mặt của hidrocarbon parafin, sự mất định hướng của phân tử của lớp bề mặt không tìm thấy khi nghiên cứu sức căng bề mặt. Điều này có thể giải thích như sau: Một cách gần đúng số phân tử mất định hướng ở bề mặt phân chia pha có thể tính theo phương trình :

$$\frac{n_k}{n} \exp \frac{\Delta F_k}{RT} \quad (3.4)$$

Ở đây n_k là số phân tử mất định hướng, n là số phân tử nằm ở bề mặt, f_k là năng lượng tự do của sự mất định hướng, n_k/n là tỷ lệ phân tử mất định hướng.

Bảng dưới đây cho giá trị n_k/n thu được từ hàm của f_k (bảng 3.1).

Bảng 3.1. Sự phụ thuộc của tỷ lệ phân tử mất định hướng vào năng lượng tự do của nó

n_k/n	f_k (KJ/mol)	n_k/n	f_k (KJ/mol)
1	0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	21,0
0,2	4,2	$4,5 \cdot 10^{-5}$	25,2
$3,6 \cdot 10^{-2}$	8,4	$9,2 \cdot 10^{-6}$	29,3
$7,0 \cdot 10^{-3}$	12,6	$1,7 \cdot 10^{-6}$	33,5
$1,3 \cdot 10^{-3}$	16,7	$3,2 \cdot 10^{-7}$	37,7

Từ bảng trên có thể thấy rằng các phân tử mất định hướng của lớp bề mặt quan sát thấy khi $F_k = 8,4 \text{ KJ/mol}$. Sự tính toán định hướng chứng tỏ rằng đối với axit và rượu thì F_k là 20 KJ/mol.

Năng lượng tự do của các phân tử định hướng ở lớp bề mặt được tính theo công thức :

$$f = (\sigma_L - \sigma_T) S_m \quad (3.5)$$

σ_L và σ_T là giá trị sức căng bề mặt tính theo lí thuyết và thực nghiệm, S_m là diện tích bề mặt mà các phân tử chiếm ở lớp đơn phân tử.

Ngoài ra, cũng nhận thấy các đồng phân của chất HDBM với mạch nhánh có sức căng bề mặt thấp hơn các chất HDBM mạch thẳng. Các phân tử có mạch nhánh lớn, ví dụ một số siloxan có sức căng bề mặt nhỏ [khoảng $(18-20) \cdot 10^{-3} \text{J/m}^2$] mặc dù áp suất hơi bão hòa không lớn và độ phân cực cao..

2/ Sự phụ thuộc của sức căng bề mặt vào tương tác pha.

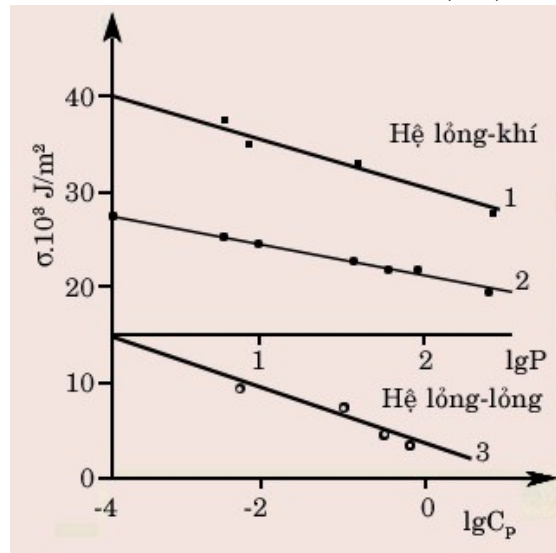
Trong hệ lỏng-khí đặc trưng của sự trộn lẫn pha là áp suất hơi bão hòa P . Trong hệ lỏng-lỏng đó là sự tương tác của các chất lỏng, tức là độ hòa tan c_p . Khác với sức căng bề mặt, sự trộn lẫn pha chỉ là hàm số của lực giữa các phân tử.

Trên hình 3.5 sự phụ thuộc của σ vào P và c_p là tuyến tính trong hệ tọa độ $\lg C_p$ và $\lg P$ và biểu thị bằng công thức :

$$\text{Hệ lỏng-khí: } \sigma_M - \sigma = R.T.h.\ln P \quad (3.6)$$

Ở đây σ_M và h là hằng số.

$$\text{Hệ lỏng-lỏng: } \sigma_M - \sigma = R.T.h.\ln C_p \quad (3.7)$$



Hình 3.3. Sự phụ thuộc của sức căng bề mặt vào áp suất hơi bão hòa của dẫn xuất halogenua benzen (1) và hidrocarbon parafin (2) vào độ tan trong nước của axit mạch thẳng (3).

Như vậy đối với hệ lỏng lỏng không phụ thuộc vào áp suất p mà phụ thuộc nồng độ chất HDBM. Tuy nhiên, trong dãy đồng đẳng hidrocarbon parafin từ pentan đến hexadecan thay đổi với áp suất đến $14 \cdot 10^{-3} \text{J/m}^2$; trong khi đó ở giới hạn với mức sức căng giữa các pha của các hợp chất này luôn luôn thay đổi lên $3 \cdot 10^{-3} \text{J/m}^2$. Điều đó giải thích phân tử hidrocarbon ở pha khí ảnh hưởng đến sức căng bề mặt tương đối mạnh hơn nước. So sánh lượng phân tử (mol) của hidrocarbon parafin

trong 1 lit pha nước và pha khí ở áp suất cao của hơi bão hòa hidrocarbon tinh khiết (ở 20°C) thấy số mol nằm ở tương nước và tương khí (bảng 3.2).

Bảng 3.2. Số mol hidrocarbon parafin nằm ở pha nước và pha khí.

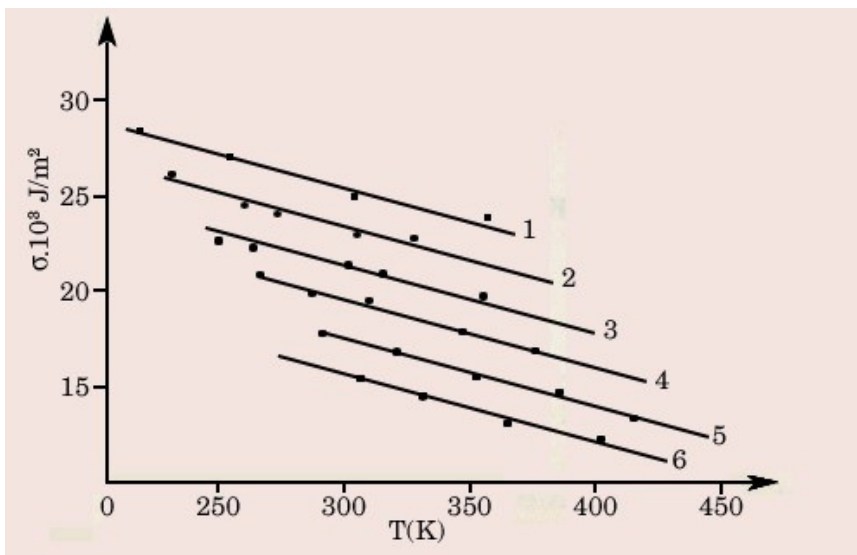
Chất	Số mol nằm ở pha nước	Số mol nằm ở pha khí
Pentan	0,0055	0,0300
Hexan	0,0016	0,0089
Heptan	0,00055	0,0021
Octan	0,00013	0,00082

Từ bảng trên thấy rằng số phân tử hidrocarbon nằm ở pha khí luôn luôn lớn hơn nằm ở pha nước nhưng với hai chất liền nhau trong dãy (ví dụ hexan và heptan) thì số lượng phân tử nằm ở pha nước của chất này tương đương với số phân tử của chất kia ở pha khí.

Sức căng bề mặt giảm do lượng các phân tử hòa tan trong dung dịch gây ra là chủ yếu, không phải do lực hút giữa các phân tử.

3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sức căng bề mặt.

Nhìn chung sức căng bề mặt giảm khi nhiệt độ tăng, đối với chất lỏng hữu cơ giá trị hệ số nhiệt độ đối với sức căng bề mặt gần nhau. Chất lỏng phân cực có giá trị bằng $(0,08-0,12) \cdot 10^{-3} \text{J/m}^2 \cdot \text{K}$, chất lỏng không phân cực bằng $(0,1-0,13) \cdot 10^{-3} \text{J/m}^2 \cdot \text{K}$, nước là $0,15 \cdot 10^{-3} \text{J/m}^2 \cdot \text{K}$.



Hình 3.4. Sự phụ thuộc của sức căng bề mặt đẳng áp (Pa) vào nhiệt độ (T,K)

- 1- $1,3 \cdot 10^2$ Pa 4- $1,3 \cdot 10^4$ Pa
 2- $1,3 \cdot 10^3$ Pa 5- $5,3 \cdot 10^4$ Pa
 3- $5,3 \cdot 10^3$ Pa 6- $1,0 \cdot 10^5$ Pa

Hình 3.4 chỉ ra sự phụ thuộc của sức căng bề mặt đẳng áp của một dãy đồng đẳng parafin vào nhiệt độ dưới áp suất hơi bão hòa nhất định. Có thể tìm được hệ số

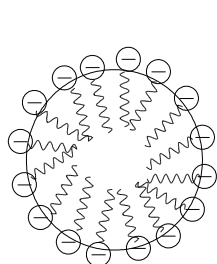
nhiệt độ theo góc nghiêng của các đường thẳng biểu diễn bằng $0,03.10^{-3}J/m^2.K$ nghĩa là bằng hệ số nhiệt độ chung của hệ ankan-nước. Nó sai lệch với chất hữu cơ không phân cực ở $0,1.10^{-3}J/m^2.K$ là $0,07.10^3J/m^2$ là do khi tăng nhiệt độ thì độ hòa tan của ankan trong nước tăng lên.

3.2. Sự liên quan giữa cấu tạo và tính chất của chất HĐBM.

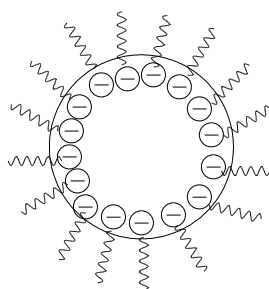
Giữa tính chất và cấu tạo của chất HĐBM có mối liên quan chặt chẽ với nhau.

3.2.1 Sự hình thành mixen

Một tính chất quan trọng của dung dịch các chất HĐBM là khả năng làm tăng độ hòa tan của các chất hữu cơ thực tế không tan trong dung dịch ví dụ dầu trong nước hoặc nước trong dầu. Ở dung dịch dầu trong nước các phân tử chất HĐBM (ví dụ các muối axit béo) có đuôi ưa dầu cắm vào trong giọt dầu còn đầu ưa nước bao quanh phía ngoài còn ở dung dịch nước trong dầu thì đầu ưa nước của các phân tử HĐBM chui vào phía trong giọt nước còn đuôi ưa dầu bao phía ngoài ,kết quả là các giọt dầu này tan được trong nước còn các giọt nước này tan trong dầu . Chính các giọt dầu hay giọt nước này là hình ảnh của các hạt mixen được hình thành trong dung dịch dầu/nước hay nước/dầu (hình 3.5 và 3.6).



Giọt dầu trong nước
(Mixen)



Giọt nước trong dầu
(Mixen)

Hình 3.5 Các hạt mixen

3.2.2. Nồng độ mixen tới hạn (CCM)

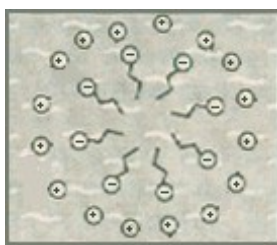
Khi tăng nồng độ của chất HĐBM tới giá trị nhất định, chúng liên kết với nhau tạo nên các mixen. Hình 3.5 là một trong các dạng mixen, mixen hình cầu.

Nồng độ tới hạn là nồng độ cực đại của một chất tại áp suất P và nhiệt độ T không đổi mà hệ vẫn tồn tại đồng thể.

Hoạt tính bề mặt là tỉ số giữa nồng độ của hợp chất ở bề mặt chất lỏng $[C_s]$ và nồng độ của nó trong dung dịch $[C_v]$:

$$\text{Hoạt tính bề mặt} = \frac{C_s}{C_v}$$

Đối với các chất HĐBM thì tỉ số này là 1000 ở nồng độ mixen tới hạn.



Hình 3.6. Mixen hình cầu

Nồng độ mixen tới hạn (CCM) là nồng độ của một chất HĐBM trong dung dịch mà ở trên nồng độ đó thì một phần phân tử phân tán trong dung dịch đã tụ hợp lại thành dạng mixen.

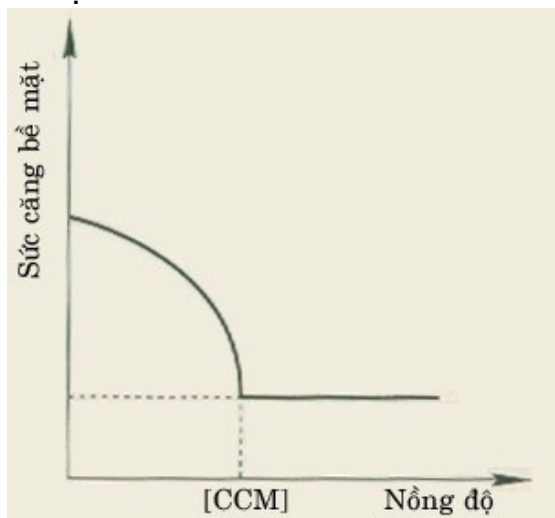
Đối với một hệ đã cho nếu nồng độ chất HĐBM tăng thì sức căng bề mặt sẽ giảm đến một giá trị không đổi mặc dù nồng độ dung dịch vẫn tăng (hình 3.7).

Như vậy, giá trị hoạt tính bề mặt (HTBM) của một hợp chất được biểu thị theo công thức :

$$\frac{\sigma_0 - \sigma_{CCM}}{CCM} \quad \text{HTBM}$$

σ_0 là sức căng bề mặt môi trường.

σ_{CCM} là sức căng bề mặt ở nồng độ mixen tới hạn.
[CCM] nồng độ mixen tới hạn



Hình 3.7. Sự thay đổi sức căng bề mặt theo nồng độ.

Đối với phần lớn các chất HĐBM, sức căng bề mặt của chúng gần như nhau nhưng nồng độ mixen tới hạn thay đổi theo cấu tạo của chúng. Các tính chất khác như sự thấm ướt, tạo bọt, nhũ hóa cũng liên quan đến hoạt tính bề mặt.

Bảng 3.3. Nồng độ tới hạn mixen của một số chất HĐBM

Chất HĐBM	[CCM] ở 50°C	[CCM] ở 25°C	[CCM] ở 30°C
Kali stearat $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOK}$	$0,45 \cdot 10^{-3}$		

Kali oleat (cis) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOK}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$		
Kali eledat	$1,6 \cdot 10^{-3}$		
Kali lauryl $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOK}$		$12,5 \cdot 10^{-3}$	
Kali lauryl sunfat $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{K}$		$9,0 \cdot 10^{-3}$	
Natri lauryl sunfat $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$		$8,1 \cdot 10^{-3}$	
Laurylamin clohidrat			$14,0 \cdot 10^{-3}$
Lauryl ancol, 5ml etylenoxit		$0,57 \cdot 10^{-3}$	
Lauryl ancol, 5ml etylenoxit		$0,14 \cdot 10^{-3}$	

3.2.2. Sự thay đổi nồng độ mixen tới hạn.

Đối với một dãy đồng đẳng các chất HĐBM mạch thẳng ở một nhiệt độ nhất định thì nồng độ mixen tới hạn tăng gấp đôi cho sự giảm đi mỗi nguyên tử cacbon mạch thuộc nhóm kỵ nước (hidrophop) gắn với đầu ưa nước. Như vậy hai chất HĐBM có số nguyên tử C hơn nhau là n, thì nồng độ tới hạn của chất có ít số C hơn bằng nồng độ tới hạn của chất kia nhân với 2^n như công thức sau:

$$[\text{CCM}]_2 = [\text{CCM}]_1 \cdot 2^n$$

$[\text{CCM}]_1$ là nồng độ tới hạn mixen của chất có mạch cacbon lớn hơn, $[\text{CCM}]_2$ là nồng độ tới hạn mixen của chất có số cacbon ít hơn.

Ví dụ xét phân tử $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOK}$ (1) và $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{COOK}$ (2)

$[\text{CCM}]$ của $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOK} = 0,006\text{M}$ (miristat)

$[\text{CCM}]$ của $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{COOK} = 0,095\text{M}$ (caprat)

$$[\text{CCM}]_2 = 0,006 \cdot 2^4 = 0,096\text{M}$$

Hai muối này khác nhau 4 nguyên tử cacbon.

Tính chất này của các chất HĐBM có thể viết dưới dạng tổng quát:

$$\lg[\text{CCM}] = A - B \cdot n_c \quad (3.10)$$

A đặc trưng cho dãy chất HĐBM; B là giá trị giới hạn, nhỏ hơn $\lg 2 = 0,3$

;

n_c là số nguyên tử cacbon trong mạch.

A và B là các hằng số thực nghiệm. Số nguyên tử C của mạch hydrophop càng tăng thì nồng độ tới hạn mixen càng giảm (xem bảng 3.4).

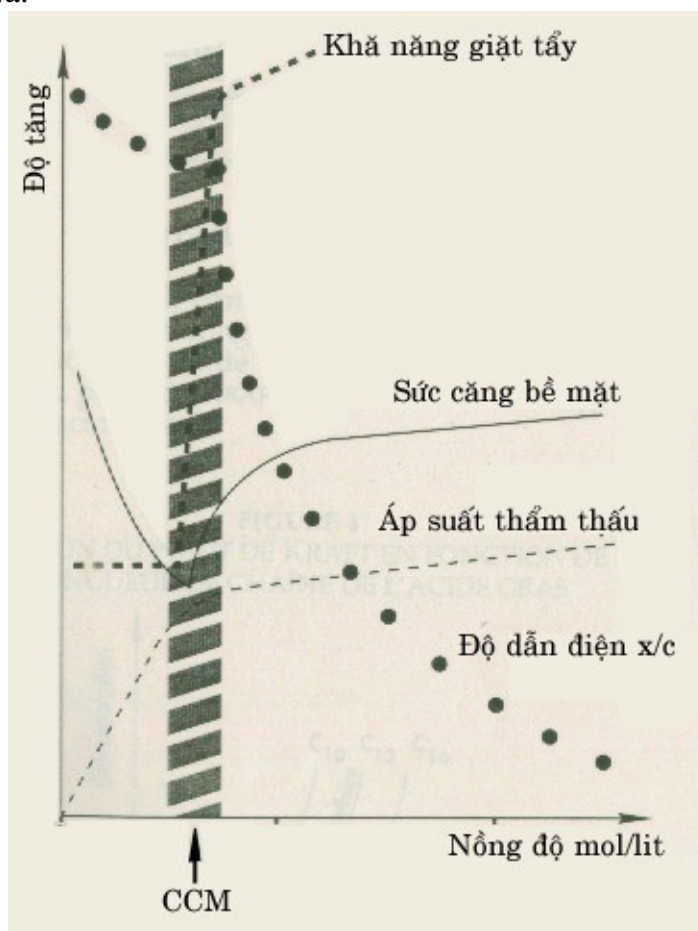
Bảng 3.4. Giá trị A và B của một số chất HĐBM.

Chất HĐBM	Nhiệt độ °C	A	B
Xà phòng kali	25	1,92	0,290
	45	2,03	0,292
Ankyl sunfonat	40	1,59	0,294
	50	1,63	0,294
Clorua tetraankyl amoni	45	1,79	0,296
Bromua aryltriankyl amoni	60	1,77	0,292

Ví dụ: chất $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOK}$ có $\lg[\text{CCM}] = 1,92 - 0,290 \cdot 10 = -1,0$

Do đó $[\text{CCM}] = 0,10\text{M}$

Ở xung quanh nồng độ tới hạn một số tính chất của chất HDBM có sự thay đổi đột biến như áp suất thẩm thấu, sức căng bề mặt, độ dẫn điện, khả năng giặt tẩy... như hình 3.8 chỉ ra những thay đổi tính chất của dung dịch đodecyl(lauryl)sunfat natri $C_{12}H_{25}OSO_3Na$.



Hình 3.8. Sự thay đổi tính chất của dung dịch đodecyl sunfat natri sau khi vượt qua nồng độ tới hạn CCM.

Phân tử chất HDBM chịu hai lực, một lực hướng nó vào trong môi trường nước, một lực kéo ra. Tính bền của bề mặt pha cần một cân bằng giữa hai khuynh hướng đó. Nếu người ta kiểm tra sự hoạt động của các hợp phần khác nhau đối với nước, ví dụ các hydrocarbon không thể cho các lớp phân tử bền vững nếu tạo ra các pha ba chiều. Adam đã đưa ra bảng phân loại các nhóm theo tính chất ưa nước (bảng 3.5).

Bảng 3.5. Các nhóm ưa nước.

Tính ưa nước rất yếu	Tính ưa nước yếu	Tính ưa nước mạnh	Tính ưa nước rất mạnh
- CH ₃	- CH ₂ OCH ₃	- CH ₂ OH	- C ₆ H ₄ SO ₃ ⁽⁻⁾
- CH ₂ I	- C ₆ H ₄ OCH ₃	- COOH	- SO ₃ ⁽⁻⁾
- CH ₂ Br	- COOCH ₃	- CN	- O-SO ₃ ⁽⁻⁾
- CH ₂ Cl		- CONH ₂	- NH ₃ ⁽⁺⁾
- NO ₃		- CH=N – OH	- O-PO ₃ ⁽⁻⁾

		- C ₆ H ₄ OH	
		- CH ₂ COCH ₂ -	
		- NHCONH ₂	
		- NHCOCH ₃	

Từ bảng trên thấy rằng vị trí của các nhóm chức ưa nước, sự có mặt của liên kết đôi trong phân tử, sự phân nhánh, vị trí của chúng ảnh hưởng đáng kể đến tính chất sức căng bề mặt, cũng như tính chất vật lý và hóa học của chúng (oxi hóa, kháng hidrolisơ)

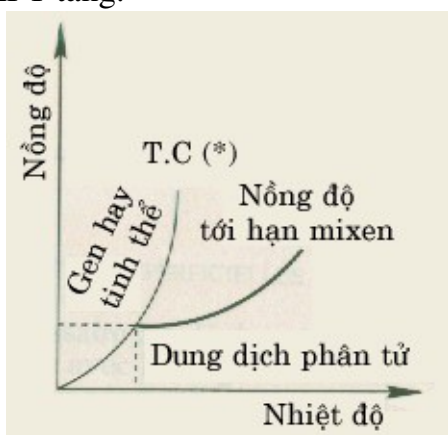
3.2.3. Ảnh hưởng của chiều dài mạch và sự phân nhánh.

1/ Ảnh hưởng của chiều dài mạch cacbon đến tính chất hoạt động bề mặt thường thấy rất rõ.

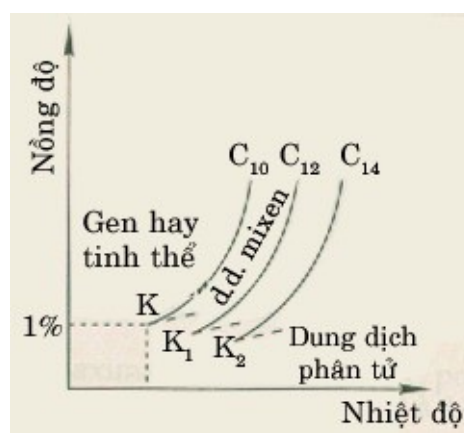
a. Điểm KRAFT.

Độ hòa tan của các chất HĐBM là hàm số của cấu tạo của chúng và nhiệt độ. Đối với xà phòng và một vài chất HĐBM khác, điểm KRAFT là nhiệt độ mà ở đó dung dịch chất HĐBM trở nên đục khi làm lạnh. Đó chính là nhiệt độ tới hạn của sự hòa tan (hình 3.9).

Ở xà phòng và các chất HĐBM khác sự kéo dài mạch cacbon đều gây ra sự thay đổi điểm KRAFT (hình 3.10). Theo sơ đồ này khi mạch cacbon tăng thì điểm KRAFT tăng.



Hình 3.9. Biểu đồ điểm KRAFT (*) Đường cong của sự tới hạn



Hình 3.10. Sự thay đổi điểm KRAFT theo chiều dài mạch cacbon của axit béo

Trái ngược với các chất HĐBM có điện tích ion, các chất HĐBM không ionic thường thể hiện điểm đục trong dung dịch nước thường phụ thuộc vào cấu tạo của hai phần kỵ nước và ưa nước. Ví dụ dãy etilenoxit gắn với gốc hidrocarbon tăng lên thì điểm đục của các hợp chất không ionic càng tăng.

Đối với các hợp chất R-O-(CH₂-CH₂-O)_n-H thì quy tắc chung là càng nhiều số phân tử oxytetilen liên kết với phân tử kỵ nước, điểm đục của các chất không ionic càng tăng. Ví dụ, RO(CH₂CH₂O)_nH, khi n tăng thì điểm đục tăng.

Cũng vậy, trong một dãy đã cho, số nguyên tử cacbon trong mạch phân kị nước càng tăng thì điểm đục càng giảm, đó là trường hợp ancol béo etoxyl hóa.

Một số hợp chất không ionic cho điểm đục thấp ở nhiệt độ môi trường, người ta phải đo nó khi có mặt dung môi thứ ba. Phần lớn các hợp chất không ionic có điểm đục nằm trên điểm sôi của nước. Đối với hệ này người ta đo ở môi trường nước muối. Ở hai hệ trên rõ ràng điểm đục được cho dựa trên môi trường đo nó.

b. Trọng lượng mixen.

Số lượng phân tử ở dạng mixen và trọng lượng mixen tăng lên cùng với chiều dài mạch cacbon. Ví dụ ancol béo sunfat cho trọng lượng mixen tăng lên ở bảng 3.6.

Bảng 3.6. Trọng lượng mixen tăng theo mạch cacbon ở ancol béo sunfat.

Chiều dài mạch	Trọng lượng mixen	Số phân tử ở dạng mixen
C ₈	4600	20
C ₁₀	13000	50
C ₁₂	23000	80

c. Tính chất bề mặt.

Năng lượng cần thiết để rời chỗ một phân tử ở bề mặt tăng lên với chiều dài mạch, năng lượng giải hấp W được cho theo phương trình:

$$W = p + n \cdot W_C$$

W : năng lượng giải hấp

p : phụ thuộc nhóm phân cực

n : số nguyên tử C trong mạch

W_C: năng lượng giải hấp của nhóm CH₂. Nó bằng 600 Calo cho một nhóm CH₂. Thực tế cứ tăng một nhóm CH₂ của mạch lên thì sức căng bề mặt giảm đi ba lần. Theo qui tắc Adam, sự tăng chiều dài mạch một nhóm CH₂ sẽ làm thay đổi tính chất lớp bề mặt cũng như giảm nhiệt độ đi 8/10⁰C.

d. Tính chất thấm ướt.

Tính chất thấm ướt tăng lên khi mạch cacbon tương ứng 8-10 cacbon.

e. Tính chất tạo bọt.

Sự tạo bọt cực đại ở 20-40⁰C đối với các chất có mạch cacbon từ 12-14 cacbon.

f. Tính chất nhũ hóa.

Tính chất nhũ hóa tăng lên đối với hợp chất có từ 16-18 nguyên tử cacbon.

g. Tính chất giặt tẩy.

Tính chất này thay đổi tùy từng trường hợp. Ví dụ ở dưới điểm KRAFT, mạch dài cho kết quả tốt nhất. Ở dưới 60⁰C tác dụng giặt tẩy tăng đặc biệt đối với mạch dài C₁₈.

2/ Ảnh hưởng của nhóm thế phân nhánh.

Theo qui tắc chung sự phân nhánh chống lại mối liên kết giữa các phân tử với nhau, điều này phá rối bề mặt tiếp giáp, làm giảm điểm KRAFT và sức căng bề mặt. Do vậy sự phân nhánh làm thuận lợi cho sự tạo bọt và làm hại độ bền của nhũ.

Các chất phân nhánh là chất tạo bọt tốt nhưng là chất giặt tẩy kém. Bản chất của các nguyên tử tạo thành mạch nhánh có ảnh hưởng đến tính chất của nó, đó là trường hợp hợp chất flo, đã làm tăng hoạt tính tạo bọt lên mạnh.

3.3.Cân bằng hidrophin/lipophin (ưa nước/ưa dầu) HLB-RHLB

Nghiên cứu cân bằng hidrophin/lipophin hay HLB chỉ ra khả năng hoà tan trong nước và khuynh hướng bị hấp phụ ở bề mặt của chất HĐBM hay khả năng làm giảm sức căng bề mặt của nó trong dung dịch nước ở pha phân tán là nước hay một pha hữu cơ phổ biến nhất là dầu. Có mặt nhũ dầu, ở đây pha phân tán là nước, hay có mặt pha phân tán nước ở đây có nhũ dầu.

3.3.1. Cân bằng hidrophin/lipophin (HLB)

1. HLB.

Cân bằng HLB chỉ ra định hướng ứng dụng các chất HĐBM pha chế các dung dịch nhũ tương và vi nhũ tương. Giá trị HLB của chất nhũ hóa biểu thị trực tiếp cân bằng hidrophin/lipophin là mối quan hệ ái lực của nhóm ưa nước có ái lực với nước và chiều dài mạch kỵ nước có ái lực với dầu. Trước tiên là phân cực hay không, hidrocarbon mạch dài là không phân cực. Bảng 3.7 giới thiệu một số chất HĐBM và các giá trị HLB tương ứng.

Bảng 3.7 Phân loại tác nhân bề mặt theo giá trị HLB.

Chất HĐBM	Giá trị HLB	
	Cực tiểu	Cực đại
Chất khử bọt	1,5	3
Chất tạo nhũ nước trong dầu	3	6
Chất tẩy ướt	7	9
Chất tạo nhũ dầu trong nước	8	13
Chất tẩy rửa	13	15
Tác nhân peptit hóa-chất hòa tan	15	18

Các chất nhũ hóa có giá trị HLB thấp hơn 9 đặc trưng cho một chất nhũ hóa ki nước tiêu biểu, còn chất nhũ hóa có giá trị HLB trong giới hạn 11 và 20 được coi là chất ưa nước tiêu biểu.

Việc sử dụng hệ thống HLB cho một chất nhũ hóa hay hỗn hợp chất nhũ hóa có thể biết nó là một nhũ dầu trong nước hay nước trong dầu.

HLB của một chất nhũ hóa hay hỗn hợp các chất nhũ hóa là chỉ số để đánh giá một chất nhũ hóa khác có cấu tạo gần với một chất nhũ hóa đã biết.

HLB của một chất nhũ hóa liên hệ với độ hòa tan. Một chất nhũ hóa có chỉ số HLB thấp là chất hòa tan trong dầu còn ngược lại nó là chất hòa tan trong nước.

Sự phân loại HLB theo Davies giữa các giá trị giới hạn 1 và 20; coi axit oleic có giá trị HLB là 1 và kali oleat có giá trị 20. Khi trung hòa axit oleic nhận được các hỗn hợp có giá trị trung gian từ 1 đến 20, so sánh với các chất hoạt động bề mặt khác tính giá trị HLB, cuối cùng xác định tính chất nhũ hóa của chúng.

2. RHLB của chất tạo nhũ.

RHLB hay HLB yêu cầu của chất nhũ hóa là giá trị HLB cần thiết của chất nhũ hóa khi thêm nó vào để chế tạo một chất nhũ tương trong điều kiện tiến hành nhất định.

Hai tên gọi HLB và RHLB được coi như là điều kiện chế tạo một nhũ tương của một chất lỏng hữu cơ: HLB của chất nhũ hóa phải liên hệ với RHLB của nó nghĩa là HLB phải phù hợp tốt nhất để cho một nhũ tương bền vững nhất.

Mỗi chất, mỗi loại chất béo thiên nhiên có một giá trị RHLB nhất định. Bảng 3.8 cho giá trị RHLB của một số vật liệu để chế tạo nhũ tương dưới dạng dầu trong nước hay nước trong dầu hay vi nhũ.

Bảng 3.8 Giá trị RHLB của một số chất tạo nhũ.

Chất	Nhũ nước trong dầu	Nhũ dầu trong nước	Vi nhũ hòa tan
Dầu hạt bông	5	10	12-18
Sáp ong	4	12	12-18
Dầu vasolin	5-7	12	12-18
Axit stearic	6	15	12-18
Dầu khoáng	8	11	12-18
Mỡ lông cừu	8	10-11	12-18

Trên bảng 3.8 cho thấy một số giá trị RHLB của vật liệu dầu mỡ để chế tạo nhũ tương dưới dạng dầu trong nước hay nước trong dầu hay để hình thành vi nhũ. Đối với nhũ tương nước trong dầu, RHLB thường có giá trị 7 đến 9, thấp hơn nhũ tương dầu trong nước là 10 đến 15.

Bảng 3.9 cho một số giá trị RHLB của một số sản phẩm trước khi được nhũ hóa. Sự hiểu biết chúng cho phép phân biệt một số lớn chất nhũ hóa không thích hợp mà HLB của chúng khác giá trị RHLB của các chất mỡ tạo nhũ.

Nếu thỏa mãn điều kiện $HLB = RHLB$ sẽ dẫn đến sự khảo sát việc sử dụng các chất nhũ hóa thích hợp trộn lẫn nhau. Kinh nghiệm chỉ ra rằng hai chất nhũ hóa có

HLB giống nhau và tương đương với RHLB của chất dầu tạo nhũ không phải luôn luôn cho các nhũ tương có độ bền như nhau.

Vậy là cần phải so sánh các tính chất khác của các chất nhũ hóa như: định hướng chất dầu tạo nhũ, bản chất các tương có mặt, nồng độ muối, điểm nóng chảy của chất mỡ, pH .v..v.

Bảng 3.9 Giá trị RHLB của một số pha hữu cơ cho sự nhũ hóa nước (dầu trong nước).

Hợp chất	RHLB	Hợp chất	RHLB
Dexylaxetat	11	Điisooctylbenzen	15
Axetophenon	14	Xăng	14
Axit oleic	17	Etylanilin	13
Axit lauric	16	Dầu mầm ngũ cốc	9,5
Axit linoleic	16	Dầu	12
Axit rixinoleic	16	Dầu thông	16
Ancol xetylic	15	Dầu thầu dầu	14
Ancol dexylic	15	Dầu vasolin	12
Ancol lauric	14	Dầu khoáng thơm	12
Ancol tridexylic	14	Dầu khoáng parafin	10
Ancol stearylic	14	Kêrosen (dầu hỏa)	14
Benzen	15	Laurylamin	12
Etyl benzoate	13	Polidimetylsilicon	11
Benzonitril	14	Nitrobenzen	13
Brombenzen	13	Parafin	10
Clobenzen	13	Parafin clo hóa	8
Sáp	12	Petrol naphta	14
Xiclohexan	15	Butylstearat	11
Đecanhydronaphtalen	15	Toluen	18
Đietylanilin	14	Vasolin	7-8
Điisooctylphtalat	13	Xylen	14

3. Sự bền vững của nhũ tương.

Sự bền vững của hệ nhũ tương dầu hay hidrocarbon với nước nhờ các chất nhũ hóa được biết từ lâu. Nói chung hỗn hợp đơn giản của một chất nhũ hóa với một chất dầu cho một sự phân tán tốt trong nước và thu được một nhũ tương dạng sữa bền hay kém bền và cuối cùng bị tách ra thành hai, ba pha, khi thêm một chất hoạt động bề mặt vào dễ dàng chuyển nó thành một hệ đồng nhất trong suốt, thường đẳng hướng và bền nhiệt động. Hệ này được gọi là vi nhũ, có thể ví dụ như dầu hay hidrocarbon (pha hữu cơ), nước và một chất nhũ hóa (chất hoạt động bề mặt).

3.3.2. Phương pháp xác định RHLB của nhũ tương và HLB của chất nhũ hóa.

Các yếu tố quyết định sự lựa chọn của các chất nhũ hóa là nhiều và sự xác định HLB cũng như RHLB không chỉ về phương diện công nghệ của các chất nhũ tương. Rõ ràng rằng bản chất của sự phân tán nhũ tương nước trong dầu (W/O), hay dầu trong nước (O/W) hay vi nhũ là điều kiện trước tiên do HLB của chất nhũ hóa phải can thiệp. Như ta thấy, RHLB của sự nhũ hóa là khác nhau trong trường hợp nhũ tương nước trong dầu hay dầu trong nước hay vi nhũ. HLB hay cân bằng hidrophin/lipophin có thể được xác định bằng tính toán đơn giản hay bằng phương pháp thực nghiệm.

Phương pháp xác định HLB thực hiện theo DAVIES hay theo GRIFFIN bao gồm xác định cân bằng giữa sự ưa nước của các nhóm hòa tan và sự kỵ nước của mạch cacbon phân tử liên kết với nhau.

Các hợp chất hoạt động bề mặt có cấu tạo gồm một hay nhiều nhóm ưa nước nối với một mạch kỵ nước. Cân bằng hidrophin/lipophin xác định tính chất của phân tử và nó nằm giữa 0 và 20.

1. Xác định cân bằng hidrophin/lipophin bằng cách tính.

Đối với một chất hoạt động bề mặt có công thức hóa học đã biết, giá trị HLB có thể tính toán theo phương pháp thực nghiệm của GRIFFIN.

Ví dụ:

$$1. \text{ Đối với monoeste của axit béo và HLB } = 20 \cdot 1 \cdot \frac{S}{A}$$

S = chỉ số xà phòng hóa của este

A = chỉ số axit của axit béo gắn với glixerin.

$$\text{HLB} = 20 \cdot 1 \cdot \frac{154,4}{197,1} = 20 \cdot 1 \cdot 0,79 = 15,8$$

(chất nhũ hóa nước trong dầu)

Sản phẩm có HLB = 15,8 phù hợp với sự điều chế nhũ tương nước trong dầu.

2. Đối với hợp chất không ionic như este hay ete của các hợp chất oxietylen

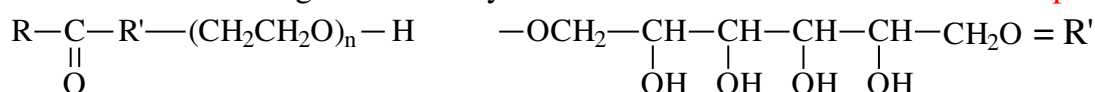
a/ Trường hợp este của ancol polihidric oxietylen:

$$\text{HLB} = \frac{E \cdot P}{5}$$

E = % trọng lượng của oxietylen

P = % trọng lượng của ancol polihidric.

Phương trình này tính cho este của sorbitan **polioxytylen**.



$$\text{HLB} = \frac{E}{5} + \frac{P}{5} = \frac{60}{5} + \frac{7}{5} = 13,4$$

Ở đây: E = 60 ; P = 7

Giá trị này tương ứng với một sản phẩm giặt rửa. Gốc mạch béo = 33%
b/ Trường hợp oxit etylen nối trực tiếp với một mạch kỵ nước mà mình nó nối với một phần nhóm ưa nước:

$$\text{HLB} = \frac{E}{5}$$

E là % trọng lượng của oxit etylen của hợp chất.

Đối với monostearat poliglicol thì E = 75

$$\text{HLB} = \frac{75}{5} = 15$$



2. Phương pháp gia số.

Phương pháp tính cân bằng hydrophil/lipophil theo phương pháp gia số là cộng các gia số của các nhóm nguyên tử ứng với nhóm ưa nước và kỵ nước theo bảng 3.10

Bảng 3.10 Bảng gia số của các nhóm ưa nước và kỵ nước.

Nhóm ưa nước	gH	Nhóm kỵ nước	gL
- O -	1,3	= CH-	0,475
- OH	1,9	- CH ₂ -	0,475
- COOH	2,1	- CH ₃	0,475
- COONa	19,1	-CH-CH ₂ -O- CH ₃	0,125
- CH ₂ -CH ₂ -O-	0,35		

Theo Davies, phương pháp này cho phép tính HLB của chất hoạt động bề mặt có công thức biết giá trị kỵ nước và ái nước cho mỗi nhóm của phân tử. Có thể viết gọn như sau :

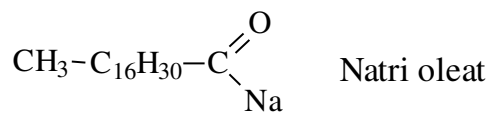
$$\text{HLB} = \text{gH} + 7 - \text{gL}$$

gH = gia số của các nhóm ưa nước ; gL = gia số của các nhóm kỵ nước

Cân bằng hydrophil/lipophil có giá trị 7. Nếu HLB nhỏ hơn 7 ta có hợp chất hướng kỵ nước, nếu HLB lớn hơn 7, ta có hợp chất ưa nước.

Ví dụ:

a/ Xác định HLB của xà phòng



gia số nhóm ưa nước (-COONa) = 19,1

gia số các nhóm kỵ nước = 1(-CH₃).0,475 + 14(-CH₂-).0,475 + 2(=CH-).0,475

$$= 8,075$$

$$HLB = 19,1 + 7 - 8,075 = 18,025$$

Đối với oleat natri, giá trị HLB được xác định bằng phương pháp thực nghiệm là 18.

b/ Hợp chất oxietylen

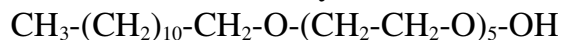
- Giá trị của một nhóm (-CH₂-CH₂-O-) tính theo :

$$2(-CH_2-) \quad 0,475 \times 2 = 0,95$$

$$1(-O-) \quad 1,3 = 1,30$$

$$= gH - gL = 1,3 - 0,95 = 0,35$$

- Giá trị HLB của ancol lauric etoxyl chứa 5 nhóm oxit etylen (-CH₂-CH₂-O-) :



- Các nhóm hydrophile (ưa nước) gH :

$$1(-O-) = 1,30$$

$$5(-CH_2-CH_2-O-) = 0,35 \times 5 = 1,75$$

$$1(-OH) = 1,90$$

$$\text{các nhóm ưa nước (gH)} = 1,30 + 1,75 + 1,90 = 4,95$$

- Các nhóm lipophilin (kị nước) gL :

$$1(-CH_3) = 0,475$$

$$11(-CH_2-) = 11 \times 0,475 = 5,225$$

$$\text{các nhóm kị nước (gL)} = 0,475 + 5,225 = 5,7$$

$$HLB = gH + 7 - gL = 4,95 + 7 - 5,7 = 6,25$$

Đối với ancol lauric ngưng tụ 5 phân tử oxit etylen, giá trị HLB được xác định bằng phương pháp thực nghiệm là 7. Từ sự so sánh cách tính toán có thể kiểm tra độ chính xác của các phương pháp khác nhau.

3. Phương pháp thực nghiệm.

1/ Phương pháp phân tán chất nhũ hóa.

Phương pháp thực nghiệm dựa trên sự hòa tan trong nước của chất nhũ hóa cho phép sự lựa chọn gần đúng, nhưng phần lớn nó là thỏa mãn. Ví dụ đối với hệ nước sữa bền vững, giá trị HLB từ 8 đến 10, còn đối với hệ phân tán nước trong suối thì HLB lớn hơn 13 (xem bảng 3.11).

Bảng 3.11 Giá trị HLB của hệ phân tán nhũ tương trong nước.

Tình trạng phân tán	Giá trị HLB
Không phân tán trong nước	1 đến 4
Phân tán hạt thô	3 - 6
Phân tán sữa ít bền	6 - 8
Phân tán sữa bền	9 - 10
Phân tán trắng đục	10 - 13
Phân tán trong suối	> 13

2/ Phương pháp phân tán một pha hữu cơ có RHLB đã biết.

Có thể trộn chất nhũ hóa có HLB chưa biết theo tỉ lệ thay đổi với một chất nhũ hóa có giá trị HLB đã biết để tạo ra một nhũ tương có dầu đã biết RHLB. Hỗn hợp các chất nhũ hóa cho một nhũ tương bền nhất là HLB bằng RHLB của dầu tạo nhũ. Để dàng xác định giá trị HLB của chất nhũ hóa chưa biết bằng cách khấu trừ đơn giản.

Xuất phát từ chất hoạt động bề mặt có HLB đã biết và chất nhũ hóa có RHLB xác định có thể bằng cách so sánh để biết HLB của một chất HĐBM chưa biết hay một pha hữu cơ có RHLB chưa biết.

Phương pháp này dựa trên thực tế là nhũ tương bền nhất thu được theo phương trình $HLB = RHLB$ được thỏa mãn.

Giá trị HLB của chất HĐBM hay hỗn hợp chất HĐBM thu được nhũ tương bền vững nhất với dầu hay một tương hữu cơ mà HLB của chúng bằng nhau trong điều kiện nhiệt độ và độ tinh khiết của nước xác định. Trong thực tế nước sử dụng là nước cất ở nhiệt độ 18-20°C (nhiệt độ môi trường). Trong một số trường hợp còn thực hiện tạo nhũ tương với nước có độ cứng nhất định.

Giá trị HLB của hỗn hợp chất hoạt động bề mặt và giá trị RHLB của một hỗn hợp dầu có thể được tính theo cách:

$$HLB \text{ hay RHLB hỗn hợp} = HLB \text{ hay RHLB của } FB_1 - HLB \text{ hay RHLB của } FB_2$$

FP_1 và FP_2 là kí hiệu trọng lượng của hỗn hợp hay chất HĐBM hay dầu trong nhũ hóa.

Bảng giá trị HLB đối với chất HĐBM và RHLB đối với pha hữu cơ tạo nhũ được cho chung ở bảng 4.3.

Phương pháp thực nghiệm có thể kiểm tra độ bền của một nhũ tương thu được khi sử dụng một dãy các chất nhũ hóa có HLB đã biết trong giới hạn 10-20%.

Nếu tạo ra nhũ tương dầu trong nước, ví dụ dầu thực vật (ngô) trộn với một dãy chất nhũ hóa không ionic như nonylphenol oxyetylen loại 2, 3, 4, 5, 6...



Phân tử oxyetylen có giá trị HLB nằm giữa 1 -15 và khi xác định độ bền của nhũ tương nhận được, giá trị HLB thể hiện loại chất nhũ hóa để cho nhũ tương bền nhất trong điều kiện thực hiện luôn luôn đồng nhất. Nếu ví dụ HLB là 10 thì một chất nhũ hóa khác cũng có giá trị HLB là 10 có thể thực hiện thử trong điều kiện tương tự nhau.

Các chất nhũ hóa thiên nhiên khác nhau có cùng giá trị HLB nói chung có kết quả tốt. Ta có thể chọn một dãy các chất nhũ hóa có nhóm ưa nước và kỵ nước phù hợp và trọng lượng phân tử thích ứng tốt hơn.

Ví dụ để tạo ra nhũ tương mỡ động vật, các ancol etoxyl béo cho kết quả tốt hơn nonyl hay octyl phenol etoxyl có giá trị HLB cùng loại.

3. Xác định giá trị HLB của chất nhũ hóa.

Ví dụ một hỗn hợp gồm 25% chất nhũ hóa A (giá trị HLB chưa biết) và 75% chất nhũ hóa B (HLB = 12) mà RHLB của dầu nhũ hóa là 10, giá trị HLB của chất nhũ hóa A là:

$$\frac{12 \cdot 75 + \text{HLB} \cdot 25}{100} = \text{RHLB} = 10$$

$$(12 \cdot 75) + (\text{HLB} \cdot 25) = 1000$$

$$25\text{HLB} = 1000 - 12 \cdot 75 = 1000 - 900 = 100$$

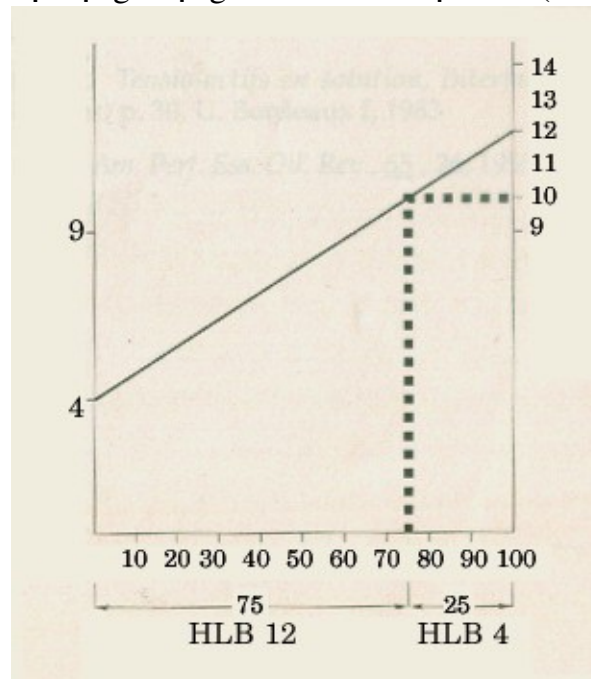
$$\text{HLB của chất nhũ hóa A} = \frac{100}{25} = 4$$

4. HLB yêu cầu hay RHLB.

HLB yêu cầu đối với một nhũ tương của một hợp chất kỵ nước là dầu, mỡ, glixerit hay hidrocarbon là như thế nào?

Theo định nghĩa HLB, phải có một chất nhũ hóa để điều chế được một nhũ tương trong một điều kiện nhất định của hợp chất tạo nhũ. Rõ ràng phải có điều kiện chế tạo nhũ (nhiệt độ, thời gian, sự tạo muối...), loại nhũ tương được khảo sát (nước trong dầu, dầu trong nước, vi nhũ).

Trong phần lớn trường hợp, hỗn hợp của các chất nhũ hóa cho kết quả tốt hơn. Có thể xác định RHLB nhờ một giản đồ đơn giản các lượng tương ứng của chất nhũ hóa để thu được giá trị RHLB. Ví dụ trên hai trục thẳng đứng của giản đồ, phía trái ghi giá trị HLB từ 4-9 còn phía trục phải ghi tiếp giá trị 9-14; tỷ lệ phần trăm trọng lượng của hai chất nhũ hóa ghi ở trục nằm ngang, giả dụ chọn hai chất nhũ hóa có HLB là 4 và 12, một điểm nằm trên đường nối hai trục (4-12) chỉ ra RHLB và phía trục ngang cho biết tỷ lệ trọng lượng của hai chất tạo nhũ (hình 3.11)



Hình 3.11 Giản đồ xác định HLB của chất nhũ hóa.

Xin nhắc lại rằng việc sử dụng một chất HĐBM hướng ưa nước để thu được một vi nhũ rất bền sau khi đã xác định được hỗn hợp chất nhũ hóa đáp ứng tốt nhất giá trị RHLB.

Để HLB cũng như RHLB cần phải lấy một chỉ số như thế nào là không thể bỏ qua phần thực nghiệm.

Để sự tạo nhũ tối ưu: cần lựa chọn chất HDBM có giá trị HLB phù hợp với giá trị RHLB tạo nhũ, ngoài ra cũng cần chú ý đến các điều kiện khác như nhiệt độ, pH, sự muối hóa của dung dịch nước, điện tích ion... và cuối cùng tính đến giá thành. Những yếu tố trên sẽ giúp cho lựa chọn một chất nhũ hóa tối ưu. Có thể sử dụng một hỗn hợp các chất nhũ hóa, tính toán tỷ lệ để cho một giá trị HLB của chúng phù hợp với RHLB của sự tạo nhũ.

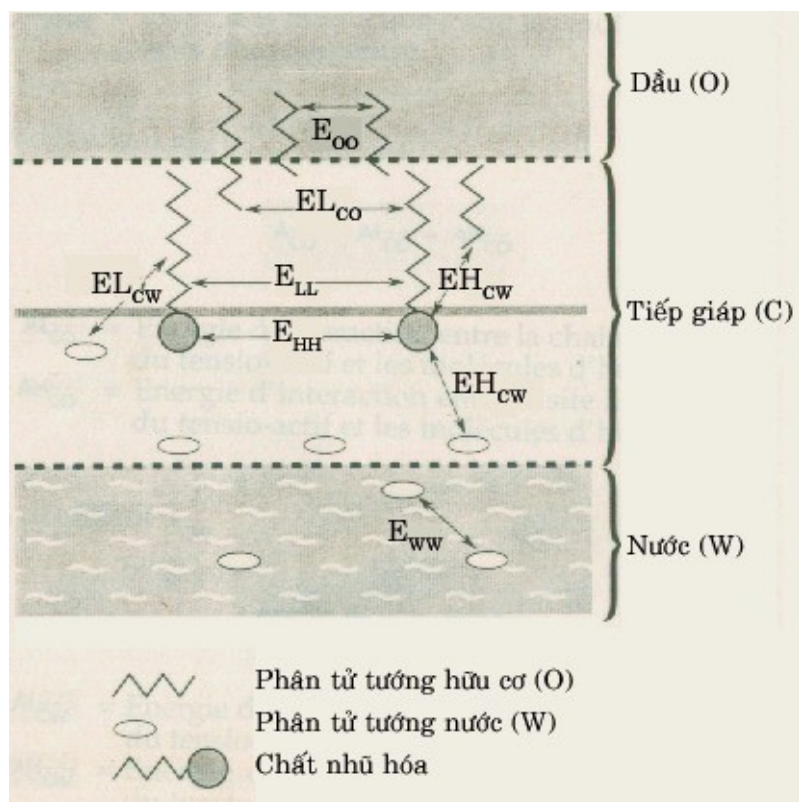
Chương 4. Năng lượng tương tác hidrophin và lipophin

Độ bền của các nhũ tương được tạo ra từ hỗn hợp chất nhũ hóa và chất tạo nhũ được thực hiện từ nhiều năm qua và người ta đã chế tạo ra nhiều sản phẩm phù trợ được sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp. Sự nghiên cứu về các chất nhũ hóa và độ bền của chúng đã chỉ ra rằng các nhũ tương bền nhất được chế tạo tốt nhất cuối cùng cũng bị phân tách thành hai, ba pha có nồng độ các chất hoạt động bề mặt thay đổi trong phạm vi lớn nhưng khi thêm vào dù chỉ một lượng nhỏ của chất HĐBM cũng ảnh hưởng đến độ bền của nhũ tương do đó ở đây sẽ nghiên cứu sâu về sự tương tác giữa các pha.

4.1. Khái niệm Winsor về sự tương tác trong hệ nhũ tương

4.1.1. Sự tương tác của hệ.

Winsor¹ đã nghiên cứu nhiều hệ nhũ tương và chỉ ra sự chuyển hóa từ hệ này sang hệ khác được thực hiện như thế nào khi chú ý đến sự tương tác của các chất hoạt động bề mặt (chất nhũ hóa), pha hữu cơ (chất tạo nhũ) và môi trường nước của sự phân tán. Trong thí nghiệm này bản chất của các hợp chất hòa tan trong pha này hay pha khác như muối vô cơ, dung môi, các chất khác thêm vào có thể phản ứng được giữa các mạch cacbon, giữa các đầu hidrophin của hợp chất lưỡng tính điện (amphiphil) là chất HĐBM (tensio-actif) và chất hỗ trợ HĐBB (cotensio-actif) (hình 4.1.).



Hình 4.1. Tương tác nước dầu của một nhũ tương ở giao diện hai pha .

E_{oo} : Năng lượng tương tác giữa các phân tử pha dầu.

E_{ww} : Năng lượng tương tác giữa các phân tử pha nước.

E_{co} : Năng lượng tương tác giữa các mạch lipophin của chất HĐBM và của phân tử dầu.

E_{hc} : Năng lượng tương tác giữa phần ưa nước của chất HĐBM và của phân tử dầu.

E_{ll} : Năng lượng tương tác giữa hai phần kỵ nước của chất HĐBM.

E_{lc} : Năng lượng tương tác giữa phần kỵ nước của chất HĐBM và phân tử nước.

E_{hh} : Năng lượng tương tác giữa hai phần ưa nước của chất HĐBM.

E_{hw} : Năng lượng tương tác giữa phần ưa nước của chất HĐBM và phân tử nước.

C : phần tiếp giáp hai pha (giao diện) W : pha nước

O : pha hữu cơ

E : năng lượng tương tác

Năng lượng tương tác trong hệ có thể phân thành hai loại:

1. Năng lượng hidrophin (ưa nước)

Đó là tương tác tĩnh điện do các điện tích ion và các lưỡng cực thuận từ, các liên kết hidro.

2. Năng lượng lipophin (kỵ nước)

Đó là tương tác điện động học do sự chuyển động của các electron trong phân tử, đó chính là tương tác giữa các phân tử.

4.1.2. Tỷ số năng lượng hidrophin và lipophin.

Để hiện đại hóa quan niệm này, Winsor đã đưa ra tỷ số R của năng lượng tương tác lipophin và hidrophin của các hợp phần khác nhau có mặt trong hệ nhũ tương:

$$R = \frac{\overbrace{EL_{CO} + EH_{CO}}^{E_{CO}} - E_{OO} - E_{II}}{E_{CW} + \underbrace{EL_{CW}}_{E_{CW}} - EH_{WW} - E_{HH}}$$

E_{CO} : Năng lượng tương tác giữa lớp tiếp giáp và pha dầu

E_{CW} : Năng lượng tương tác giữa lớp tiếp giáp và pha nước

Tỷ số hidrophin/lipophin ở lớp tiếp giáp nước/dầu.

Tỷ số R, theo Winsor là năng lượng tương tác của một đơn vị bề mặt ở lớp tiếp giáp giữa pha dầu lưỡng tính (amphiphile) với nước. Trường hợp tính gần đúng có thể viết:

$$R = \frac{E_{CO}}{E_{CW}}$$

Có sự khác nhau về sự tương tác giữa các phân tử có mặt trong pha nước và trong pha dầu thể hiện ở giá trị E_{CO} và E_{CW} :

Giá trị E_{CO} thể hiện năng lượng tương tác giữa phần kỵ nước và phần ưa nước của chất HĐBM với các phân tử dầu:

$$E_{CO} = EL_{CO} + EH_{CO}$$

EL_{CO} : Năng lượng tương tác giữa phần kỵ nước của chất HĐBM và phân tử dầu.

EH_{CO} : Năng lượng tương tác giữa phần ưa nước của chất HĐBM và phân tử dầu.

Giá trị E_{CW} thể hiện năng lượng tương tác của phần kỵ nước và phần ưa nước của phân tử chất HĐBM với các phân tử nước:

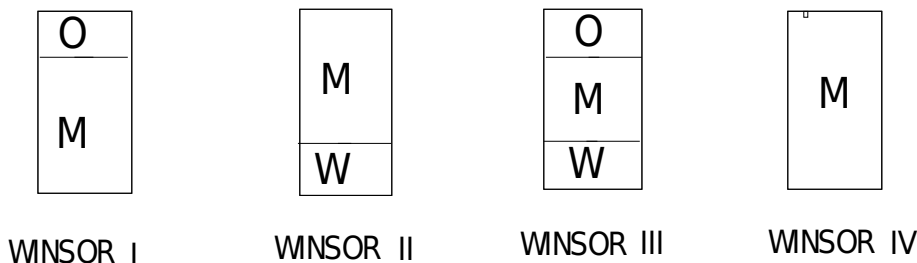
$$E_{CW} = EL_{CW} + EH_{CW}$$

EL_{CW} : Năng lượng tương tác giữa phần kỵ nước của chất HĐBM và phân tử nước.

4.1.3 Cấu tạo hệ WINSOR

Khi trộn lẫn ba cấu tử dầu, nước và chất HĐBM vào nhau tùy theo bản chất và tỷ lệ các cấu tử trong hỗn hợp mà có thể thu được các hệ khác nhau dưới đây (hình 4.2):

- 1- Hệ WINSOR I gồm 2 pha : pha dầu (O) ở trên và pha vi nhũ tương (M) ở dưới.
- 2- Hệ WINSOR II gồm 2 pha : pha vi nhũ tương (M) ở trên và pha nước (W) ở dưới.
- 3- Hệ WINSOR III gồm 3 pha : pha dầu ở trên, pha vi nhũ tương ở giữa và pha nước ở dưới .
- 4- Hệ WINSOR IV gồm một pha đồng nhất : pha vi nhũ tương.



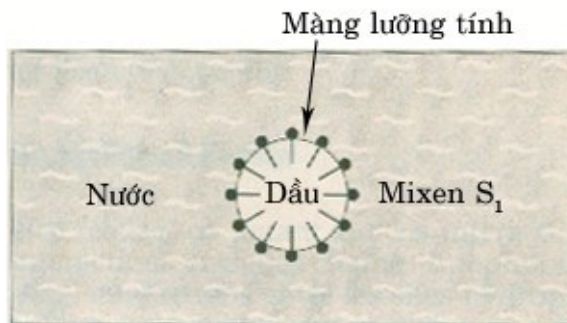
Hình 4.2 Cấu tạo hệ WINSOR

O - Pha dầu , W - Pha nước , M - Pha vi nhũ tương

4.1.4. Cấu tạo các pha trong hệ Winsor.

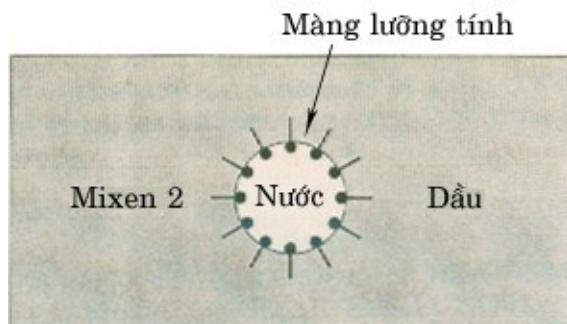
Theo Winsor cấu tạo của các pha có mặt trong hệ phát triển theo tỷ số R của năng lượng tương tác.

Nếu $R < 1$ màng lưỡng tính (amphiphile) trở nên lồi với nước, thuận lợi hình thành mixen S_1 dầu trong nước (hình 4.3).



Hình 4.3. Màng lưỡng tính dầu trong nước.

Nếu tỷ số $R > 1$, màng lưỡng tính (amphiphile) trở nên lõm so với nước, mặt lồi đối với pha hữu cơ thuận lợi để hình thành mixen 2 nước trong dầu (hình 4.4)

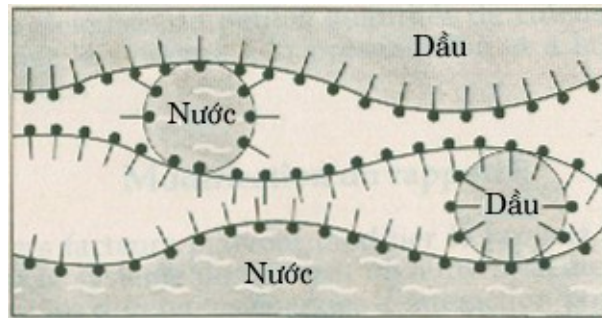


Hình 4.4. Màng lưỡng tính nước trong dầu.

Hai mô hình cấu tạo này gặp trong pha vi nhũ tương (winsor IV) trong loại winsor I và winsor II.

Theo quan niệm winsor, R không có một giá trị cố định mà có sự dao động từ một điểm này sang điểm khác, từ một khoảng thời gian này sang khoảng thời gian khác.

Ngoài ra nó còn có cấu tạo phaο giữa dạng nước trong dầu và dầu trong nước, có thể dễ dàng nhận ra các điểm hạt nước hay dầu trong đó như hình dưới (hình 4.5).



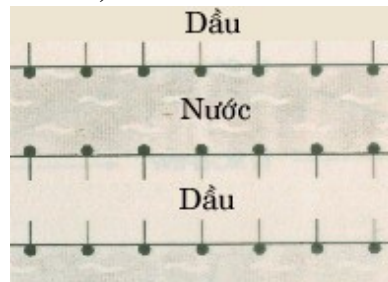
Hình 4.5. Cấu tạo phaο.

Nếu $R = 1$, năng lượng tương tác giữa các pha hidrophin và lipophin (interphase) bằng nhau. Trường hợp này cho winsor III hay cả ba đều có mặt. Vi nhũ tương cân bằng với pha hữu cơ và pha nước.

Trường hợp này xuất hiện hai dạng cấu tạo:

+ Cấu tạo lớp.

Cấu tạo này được tạo ra bởi sự sắp xếp đều đặn nhiều hay ít của các phân tử chất HĐBM trong các pha hữu cơ hay pha nước tạo ra các lớp mỏng nước, dầu xen kẽ nhau (hình 4.6)



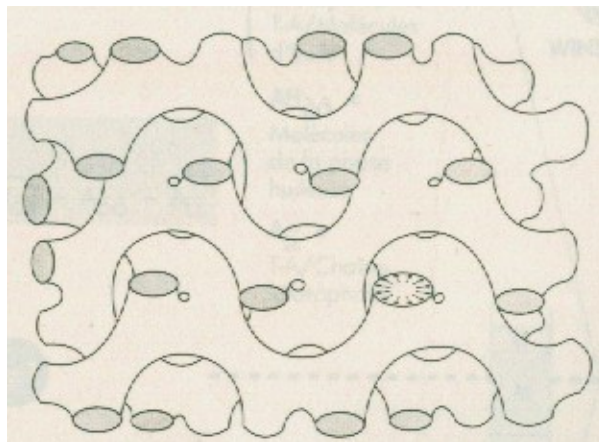
Hình 4.6. Cấu tạo hình lá.

+ Cấu tạo phaο.

Trong cấu tạo này cả mixen S_1 và S_2 tồn tại, ở đây màng HĐBM hoặc bao vây dầu hoặc bao vây nước (hình 4.7).

Sự biến đổi từ hệ này sang hệ kia có thể thực hiện bằng cách can thiệp vào sự tương tác một phía, E_{LL} - tương tác giữa các mạch lipophin của chất HĐBM.

E_{HH} - tương tác giữa các đầu hidrophin của chất HĐBM. Các yếu tố này làm giảm năng lượng của hệ dẫn đến một hệ mới.



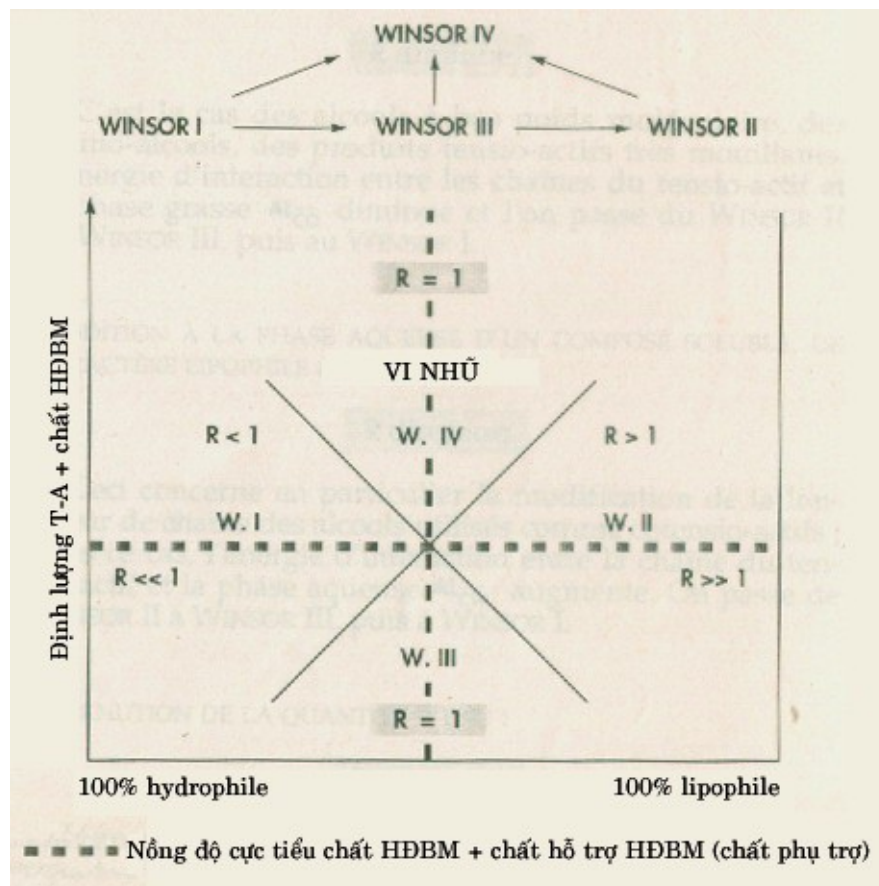
Hình 4.7. Giản đồ hỗn độn của hệ nước/kali laurat (mẫu V.Luzatti).

Trong thực tế, bằng cách tăng nhiệt độ hoặc thêm vào một hợp chất lưỡng tính (amphiphile) như các chất HĐBM (ancol, amin, axit...), các chất này có khả năng nằm ở giữa các pha của chất HĐBM ở lớp tiếp giáp nhưng cân bằng ở pha hữu cơ hay pha nước và có khả năng thay đổi nhanh chóng giữa các pha mạnh hơn tác dụng của nhiệt độ.

Như vậy có thể biến đổi cấu tạo của hệ nhũ tương (dầu tan, sữa...) bằng cách thêm vào một lượng nhỏ chất HĐBM để thay đổi độ bền của hệ.

4.1.5. Thay đổi tỷ số R.

Nhiều yếu tố khác nhau có thể thay đổi tỷ số R và phát triển hệ thống nhũ cho các hệ khác nhau, với năng lượng tương tác khác nhau để gây ra sự chuyển hóa hệ nhũ làm thay đổi trị số R hoạt động dẫn đến sự thay đổi cấu tạo mixen được giải thích về cơ chế theo hình 4.8. Ví dụ như thêm ancol vào một chất HĐBM



Hình 4.8. Sự thay đổi lượng chất HĐBM dẫn đến sự thay đổi cấu tạo mixen

Trên cơ sở về sự thay đổi năng lượng tương tác, người ta có thể dự đoán được hiệu quả của mô hình, điều kiện vận hành và lựa chọn bản chất của chất phụ trợ bổ sung vào hệ nhũ.

4.2. Các ví dụ của sự biến đổi năng lượng tương tác.

Giá trị R có thể thay đổi khi có sự can thiệp sau đây:

Thêm dung dịch muối vào nước dẫn đến R tăng

Sự thay đổi lượng muối của pha nước làm năng lượng tương tác giữa đầu hidrophin của chất HĐBM và môi trường nước bị giảm, nó làm thay đổi một phần nhỏ độ bền của sự phân tán và EH_{CW} suy giảm.

Thêm vào môi trường giữa các pha (interphase) một hợp chất nhiều đầu hidrophin dẫn đến R giảm.

Trường hợp ancol có phân tử lượng thấp, amino-ancol là chất HĐBM thấm ướt, năng lượng tương tác giữa phần kỵ nước của chất HĐBM và pha hữu cơ EL_{CO} giảm thì hệ đi từ winsor II sang winsor III rồi sang winsor I.

Thêm vào pha nước một hợp chất hòa tan, đặc trưng lipophin dẫn đến R giảm.

Điều này quan hệ đặc biệt đến sự thay đổi chiều dài mạch ancol được sử dụng làm chất HĐBM. Trong trường hợp này năng lượng tương tác giữa mạch chất HĐBM và pha nước EL_{CW} tăng. Hệ đi từ winsor II sang winsor III rồi sang winsor I.

Giảm lượng nước dẫn đến R tăng

Năng lượng tương tác ở môi trường giữa các pha (interphase) và pha nước E_{CW} giảm, tuân theo định luật tác dụng khối lượng. Hệ đi từ winsor I sang winsor III rồi qua winsor II.

Thêm dung môi phân cực vào pha hữu cơ dẫn đến R tăng

Năng lượng tương tác giữa đầu hidrophin của chất HĐBM và phân tử dầu tăng. Hệ đi từ winsor I sang winsor III rồi qua winsor II.

Thêm đặc trưng lipophin của pha trung gian (interphase) dẫn đến R tăng.

Ở đây có thể tiến hành theo các cách khác nhau:

+ Bằng cách tăng độ dài mạch của hợp chất HĐBM, năng lượng tương tác giữa mạch lipophin của chất HĐBM và pha dầu EL_{CO} tăng.

+ Bằng cách thay thế một ion kim loại ngược bằng một ion hữu cơ ngược, năng lượng tương tác giữa đầu hidrophin và phân tử của môi trường nước EH_{CW} giảm.

+ Bằng cách phân nhánh mạch carbon lipophin của chất HĐBM, tương tác giữa các mạch chất HĐBM E_{LL} giảm.

Trong ba trường hợp, hệ đi từ winsor I sang winsor III rồi qua winsor II theo sự quan trọng của sự thay đổi.

Thêm vào pha dầu một chất ít hidrophin dẫn đến R giảm.

Điều này liên quan đến việc sử dụng dung môi bão hòa như mạch hidrocarbon no, dầu thô ...

Năng lượng tương tác giữa mạch lipophin của chất HĐBM và pha nước AL_{CW} giảm, trong khi năng lượng tương tác giữa phân tử dầu E_{OO} tăng. Hệ đi từ winsor II sang winsor III rồi winsor I.

Tăng khối lượng phân tử của chất tạo nhũ dẫn đến R giảm.

Trong một dãy chất mạch bão hòa được cho, nếu tăng chiều dài mạch chất tạo nhũ thì năng lượng tương tác giữa phân tử dầu E_{OO} tăng và ngược lại thì năng lượng đó giảm.

Trong trường hợp đầu, nó đi từ winsor II sang winsor III rồi sang winsor I: R giảm.

Trong trường hợp thứ hai, hệ đi từ winsor I sang winsor III rồi winsor I: R tăng.

Thay đổi pH của môi trường.

+ pH của môi trường thấp dẫn đến R tăng

+ pH của môi trường cao dẫn đến R giảm

Một số chất HĐBM có độ axit hữu cơ, một vài chất hỗ trợ HĐBM (cotensio-actif) được lựa chọn là axit béo. Dù là phân cực, các axit hữu cơ có trọng lượng phân tử cao cũng ít tan trong nước và EH_{CO} của nó tăng: R tăng.

Nhưng khi pH của môi trường của sự phân tán tăng, muối axit hữu cơ được hình thành là hidrophin mạnh và EL_{CW} giảm: R giảm.

Hệ đi từ winsor II sang winsor III rồi đến winsor I.

Bảng 4.1 cho một số ví dụ về sự thay đổi điều kiện ảnh hưởng đến lực tương tác và giá trị R.

Bảng 4.1 Thay đổi điều kiện xử lí.

Thay đổi đặc trưng của hệ	Cơ chế gây ra	R
Giảm lượng nước	E_{CW} giảm	Tăng
BỔ xung:		
Dung môi phân cực vào chất béo	$E_{H_{CO}}$ tăng	Tăng
Vào lớp tiếp giáp chất lipophin (ancol nặng)	$E_{H_{CW}}$ giảm	Tăng
Muối hòa tan	$E_{H_{CW}}$ giảm	Tăng
Vào tương nước một ancol nhẹ	$E_{L_{CW}}$ tăng	Giảm
Vào lớp tiếp giáp hợp chất hidrophin (thấm ướt)	$E_{L_{CO}}$ giảm	Giảm
Vào chất béo hợp chất lipophin	$E_{L_{CW}}$ giảm và E_{OO} tăng	Giảm

4.3. Sự lựa chọn các chất đồng hoạt động bề mặt (cotensio-actif)

Trong một dãy các chất HĐBM được sử dụng để điều chế các nhũ tương như axit, ancol và glycol, có một vị trí quan trọng để điều chỉnh hệ nhũ tương, chúng được gọi là chất đồng hoạt động bề mặt (ĐHĐBM).

Để điều chỉnh dầu “hòa tan” người ta thường sử dụng chất đồng hoạt động bề mặt là axit hữu cơ như axit oleic, axit naphtenic, axit resimic. Thuận lợi của các chất đồng hoạt động bề mặt loại này là người ta có thể điều chỉnh độ lipophin hay hidrophin của chúng dễ dàng bằng cách trung hòa hỗn hợp chất nhũ hóa và chất tạo nhũ (émulsifiants/émulsifiés).

Các ancol phân chia nhiều hay ít theo trọng lượng phân tử của nó giữa các pha nước, pha tiếp giáp và pha dầu, biểu lộ tương đối nhạy cảm theo bản chất và lượng sử dụng của nó, theo năng lượng tương tác can thiệp ở tỷ số winsor R và đặc biệt theo năng lượng tương tác giữa các mạch lipophin của chất HĐBM $E_{L_{CO}}$ và năng lượng tương tác giữa đầu phân cực của chất HĐBM và pha nước $E_{H_{CW}}$.

4.3.1. Ứng dụng của ancol và glycol.

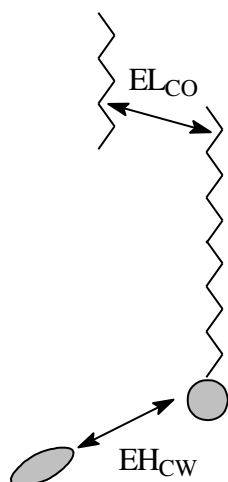
Trong dãy chất đồng HĐBM chứa nhóm chức ancol, cần phân biệt hai nhóm khác nhau: một nhóm rất hidrophin và một nhóm lipophin nhiều. Theo tiêu chuẩn này chúng được sử dụng để tạo ra các nhũ tương tối ưu với lượng sử dụng một lượng nhỏ cặp chất hoạt động bề mặt và đồng hoạt động bề mặt (HĐBM và ĐHĐBM).

Tổng năng lượng tương tác của các cặp HĐBM/ĐHĐBM theo đơn vị bề mặt ở giới hạn của hai pha được cho bởi $E_{L_{CO}}$ và $E_{H_{CW}}$ như đã nói ở trên:

$$E_{L_{CO}} \quad X_t E_{L_{CO}}^t \quad Y_c E_{L_{CO}}^c$$

$$\text{và} \quad E_{H_{CW}} \quad X_t E_{H_{CW}}^t \quad Y_c E_{H_{CW}}^c$$

Ở đây X_t và Y_c là tỷ lệ chất HĐBM và ĐHĐBM với $X_t + Y_c = 1$



$EL_{CO}^l, EL_{CO}^c, EH_{CW}^l, EH_{CW}^c$ là năng lượng tương tác sinh ra bởi các phân tử của các chất HĐBM E^l và của các chất hỗ trợ HĐBM E^c .

Với các ancol và glycol theo hướng lipophin, nói chung khi mạch cacbon của chúng có nhiều hơn 4 nguyên tử cacbon thì:

$$EL_{CO}^c \quad EL_{CO}^l \quad \text{và} \quad EH_{CW}^c \quad EH_{CW}^l$$

Điều này dẫn đến làm giảm sự tương tác giữa pha tiếp giáp và dầu, pha tiếp giáp và nước, ngay khi tăng lượng chất ĐHĐBM vào tương tiếp giáp.

Sự giảm năng lượng bằng cách sử dụng ancol theo hướng lipophin không phải về lớp nước mà về lớp dầu và làm giảm rất nhanh lớp nước so với lớp dầu. Sự giảm năng lượng không phải cùng một cách khi mà $XE^l_{L_{CO}} - YE^c_{L_{CO}}$ khác với $XE^l_{L_{CW}} - YE^c_{L_{CW}}$.

Đối với ancol lipophin $XE^l_{L_{CO}} - YE^c_{L_{CO}} \ll XE^l_{L_{CW}} - YE^c_{L_{CW}}$ và tỷ số R tăng, thay đổi các loại winsor I, winsor III và winsor II.

Ngược lại khi sử dụng các ancol mạch cacbon ít hơn 4 cacbon (metanol, etanol, propanol) tính hidrophin nhiều hơn lipophin, bước chuyển ngược lại.

$$XE^l_{L_{CO}} - YE^c_{L_{CO}} > XE^l_{H_{CW}} - YE^c_{H_{CW}}$$

Tỷ lệ chất HĐBM/ĐHĐBM (đồng HĐBM) X^l và Y^c là hoàn toàn xác định khi tăng giảm hiệu quả nhận được. Đôi khi sử dụng nhiều chất ĐHĐBM mà trong một vài chất có hướng hidrophin và một vài chất khác hướng lipophin như isopropanol trộn với octanol. Hệ chuyển từ winsor II sang winsor III rồi winsor I.

4.3.2. Ứng dụng axit hữu cơ.

Biết rằng axit oleic có HLB bằng 1 trong khi xà phòng kali có HLB bằng 20, vậy là bằng cách thêm một lượng nào đó của tác nhân kiềm vào như Natrihidroxit hay Kalihidroxit (xút hay potat) đậm đặc thu được một dãy sự thay đổi của năng lượng lipophin/hidrophin ở giới hạn tiếp giáp pha dầu và pha nước bởi vì axit hữu cơ hòa tan rất nhiều trong dầu, còn xà phòng của nó tan hoàn toàn trong nước.

Chất HĐBM chứa nhóm hidroxyl ancol thường được thêm vào hệ nhũ tương phục vụ hiệu quả theo hướng hidrophin hay lipophin để làm tăng độ bền của nhũ, hoặc là độ hòa tan của các chất giữa chúng. Các ancol tan trong tất cả các axit và xà phòng cải thiện thêm bộ mặt sản phẩm và độ bền ở lạnh.

Theo lý lẽ này thực tế chỉ ra rằng mỗi loại chất HĐBM là chất nhũ hóa đều có cho kèm thêm một lượng nhỏ chất ĐHĐBM khoảng 1 đến 2%.

Về mặt kinh tế điều này rất có lợi vì giá chất ĐHĐBM rẻ hơn chất HĐBM, cho phép giảm giá thành.

Trong công nghiệp các chất ĐHĐBM hay dùng nhất là axit oleic, axit béo hoặc hỗn hợp của các axit béo tương tự nhau như axit béo của mỡ động vật, dầu thực vật nhưng rất ít dùng axit mạch ngắn.

Tùy theo pH điều chỉnh ta có thể thấy một chất lipophin “axit béo” trong môi trường axit hoặc một chất ĐHĐBM rất hidrophin “xà phòng” trong môi trường kiềm.

Kết quả năng lượng tương tác của cặp HĐBM/ĐHĐBM đối với một đơn vị bề mặt giới hạn hai pha được cho bởi tỷ số E_{CO}/E_{CW} thay đổi theo pH của hệ.

Ảnh hưởng của pH

Thực tế ở pH 4, không có mặt xà phòng còn ở pH lớn hơn 8,5 tất cả axit béo chuyển thành xà phòng.

Tỷ số t (HĐBM) và c (ĐHĐBM) không thay đổi nhưng bản chất của ĐHĐBM khác biệt nhau theo giá trị pH trong vùng 4 đến 8,5.

$$EL_{CO} = X_l EL_{CO}^l + Y_c EL_{CO}^c$$

Năng lượng tương tác giữa mạch lipophin của cặp HĐBM/HTHĐBM và các phân tử dầu bằng tổng năng lượng riêng tương ứng bởi chất HĐBM và HTHĐBM theo tỷ lệ chúng có mặt:

$$EH_{CW} = X_l E^l H_{CW}^l + Y_c E^c H_{CW}^c$$

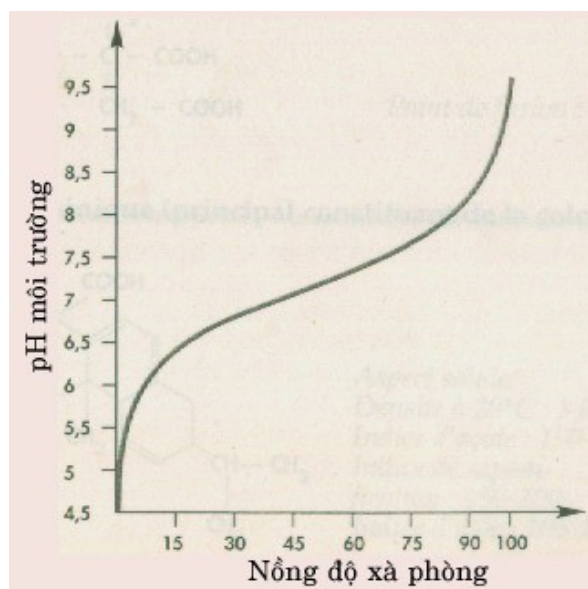
Thậm chí năng lượng tương tác giữa đầu lipophin của cặp HĐBM/HTHĐBM bằng tổng năng lượng riêng tương ứng bởi chất HĐBM và HTHĐBM theo tỷ lệ của chúng có mặt:

EL_{CO} và EH_{CW} theo giá trị pH trong vùng này bởi vì hai số hạng $Y_c E^c L_{CO}$ và $Y_c E^c H_{CW}$ phụ thuộc lẫn nhau, số hạng đầu giảm thì số hạng sau tăng và ngược lại.

Tỷ số $Y_c E^c L_{CO} / Y_c E^c H_{CW}$ chỉ ra giá trị cân bằng hidrophin/lipophin của chất HTHĐBM, nghĩa là tỷ lệ tương ứng của axit béo và xà phòng có mặt (bảng 4.2, hình 4.9).

Bảng 4.2. Axit oleic, tỷ lệ xà phòng/axit béo phụ thuộc vào pH.

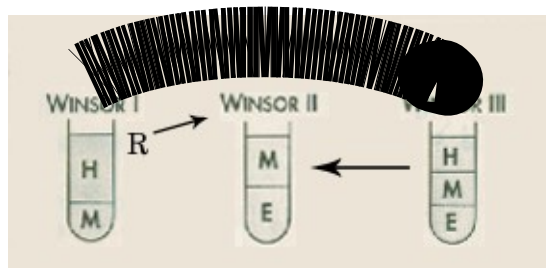
pH	% xà phòng natri	% axit béo
5,0	0,6	99,4
5,5	2,1	97,9
6,0	8,5	91,5
6,5	19,5	80,5
7,0	37,7	62,3
7,5	59,9	40,1
8,0	78,5	21,5
8,5	91,5	8,5
9,0	97,9	2,1
9,5	99,0	1,0



Hình 4.9. Nồng độ % xà phòng natri phụ thuộc pH.

Khi pH ở 6,5/7; nó có hướng lipophin phù hợp với sự hình thành vi nhũ nước trong dầu và ta có: $XE^+L_{CO} - YE^+L_{CO} < XE^+H_{CW} - YE^+H_{CW}$

Khi R tăng có sự chuyển hóa lớn trong hệ : winsor I chuyển sang winsor III rồi sang winssor II.

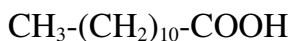


Thực tế loại dầu gọi là tan chứa axit béo như là chất ĐHĐBM luôn luôn có pH trong nhũ tương lớn hơn 7,5 vì nó được xác định cho nhũ tương dầu trong nước, đôi khi có độ bền lớn vì chúng được tái tạo thường xuyên. Sự điều chỉnh các loại này nhờ các tác nhân trung hòa có bản chất khác nhau mà nó phụ thuộc vào điều kiện lựa chọn tạo nhũ tương.

Một số axit hữu cơ làm chất ĐHĐBM.

+ Axit béo thường dùng

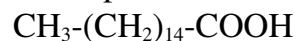
- Axit lauric



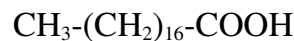
- Axit oleic



- Axit palmitic

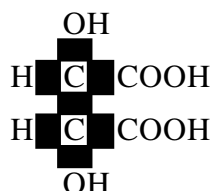


- Axit stearic



+ Ancoldiaxit

Axit tartric



Axit quang hoạt

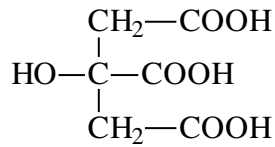
Đc 168-170°C

Axit không quang hoạt

Đc 160°C

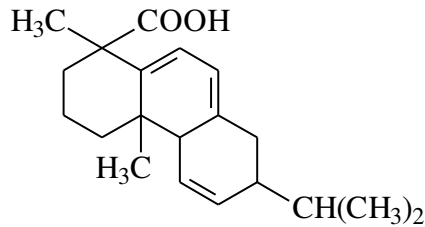
+ Ancol triaxit

Axit xitric



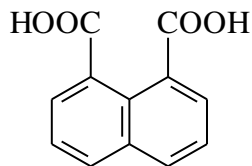
r³n, tr³ng
§ c 155⁰C

+ Axit resinic (thành phần chính của colophan)



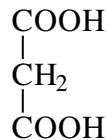
ch¹ r³n, d²⁰ 1,07-1,1
ch⁰è axit: 150-155
ch⁰è xμ ph³ng 150-200
ch⁰è iCt 105-115

+ Axit naphtaleic



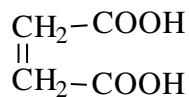
d¹ ng nh·o
ch⁰è axit: 170-230
§ c 140-150⁰C

+ Axit malonic



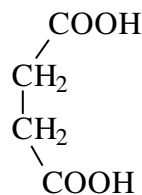
r³n, tr³ng
§ c 135⁰C

+ Axit maleic



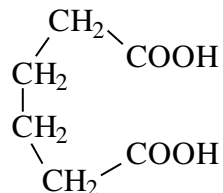
r³n, tr³ng
§ c 130⁰C

+ Axit succinic



r³n, tr³ng
§ c 185⁰C

+ Axit adipic



r³n, tr³ng
§ c 152⁰C

4.4. Một số ví dụ đơn giản ứng dụng thực tế. Khái niệm winsor.

4.4.1. Dầu sunfat hóa hay sunfo hóa.

Dầu sunfat hóa hay sunfo hóa biểu hiện tất cả đặc trưng của sản phẩm hỗ trợ có thể cho sự phân tán nước hay dầu theo điều kiện có thể thực hiện; dầu sunfat hóa hay sunfo hóa chứa đựng tất cả các yếu tố cần thiết để điều chế một hệ phân tán.

Chất hoạt động bề mặt: Phân tử dầu có gắn nhóm SO_3 hay $-\text{O}-\text{SO}_3$ thể hiện ra ở hàm lượng SO_3 liên hợp, phần trăm của sản phẩm cuối. Lượng phân tử sunfo hóa trong dầu thương mại là 10-20% của hỗn hợp.

Chất hỗ trợ HDBM: Các axit béo tự do được hình thành trong quá trình sunfo hóa hay quá trình rửa axit của sản phẩm sunfo hóa có mặt đồng thời ở sản phẩm cuối.

Chất tạo nhũ: Một phần dầu không tham gia vào phản ứng sunfo hóa, cấu tạo của nó gắn với loại dầu ban đầu, chiếm 50-60% hợp phần.

Nước: Phần nước còn lại sau khi rửa sản phẩm sunfo hóa và nước dùng để chỉnh nồng độ sản phẩm.

Muối: Có mặt trong dung dịch rửa là NaCl hay Na_2SO_4 . Muối xuất hiện trong quá trình trung hòa bớt lượng axit của sản phẩm tùy theo tác nhân trung hòa.

Như vậy, trong dầu sunfat hóa hay sunfo hóa các yếu tố cấu tạo của một nhũ tương hay của một vi nhũ, tỉ lệ tác nhân hỗ trợ HDBM hidrophin qui ước theo sự trung hòa sản phẩm.

Sản phẩm là vi nhũ dầu trong nước, hàm lượng của nước chiếm 12-15%. Sản phẩm thương mại thường bổ xung thêm nước đạt 23-25%.

Dầu sunfat hóa hay sunfo hóa thương mại là vi nhũ nước trong dầu thường bền nhất ở nhiệt độ $10-50^\circ\text{C}$, đôi khi có chứa một ít axit béo tự do hay glixerit béo bão hòa hay xà phòng do thời gian lưu kho dài, cần cho thêm một ít chất hỗ trợ HDBM hidrophin.

4.4.2. Dầu sunfat hóa hay sunfo hóa và nhũ tương nước của nó.

Khi pha loãng dầu sunfo hóa (nhũ tương dầu nước trong dầu) với nước ở nhiệt độ khác nhau cho một nhũ tương nước dầu trong nước mà dạng của nó là sữa, thường có màu trắng sữa đôi khi trong suốt, dạng nhũ tương nước, nằm ở phần trái của giản đồ ba pha đối với đỉnh (nước), phụ thuộc vào hàm lượng SO_3 có trong dầu nghĩa là lượng tác nhân nhũ hóa có mặt cũng như pH trung hòa, khi nó cao thì hàm lượng xà phòng cao.

Khi hàm lượng chất nhũ hóa đủ (SO_3 kết hợp $< 3\%$), trung hòa sản phẩm đủ $\text{pH}=7$ thu được một vi nhũ. Hệ đi từ winsor II sang winsor IV (vi nhũ), trung hòa dư có thể chuyển sang winsor I.

Có thể tăng pH khi nhũ tương nước không trở thành trong suốt ở $\text{pH} > 7$. Nhưng khi tăng hàm lượng chất HDBM hidrophin, xà phòng tác nhân nhũ hóa hiệu quả, hệ chuyển từ winsor III sang winsor IV.

Dầu sunfo hóa làm sáng tỏ ích lợi của việc nghiên cứu tỷ số R của winsor.

Trong công nghiệp sản xuất được dầu sunfat hóa hay sunfo hóa gồm các loại tùy theo mức độ sunfat hóa hay sunfo hóa của chúng. Người ta có thể chuyển hóa nhũ tương nước trong dầu sang nhũ tương dầu trong nước tùy theo ứng dụng trong công nghiệp (da, giấy, dệt...).

Rõ ràng dầu sunfo hóa và dầu sunfat hóa có thể phục vụ làm các chất phụ trợ nếu trộn lẫn với các dầu thực vật và động vật khác, dầu khoáng và cả những hợp chất hữu cơ khác như là chất hoạt động cho phân tán.

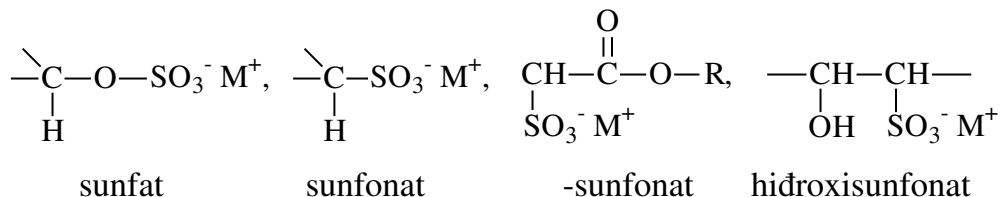
Tất cả các chất tạo nhũ này có thể thay đổi trong giản đồ pha, tăng hay giảm vùng vi nhũ theo bản chất hóa học xác định tính chất riêng của cân bằng hidrophin/lipophin.

Dầu sunfat hóa có tính chất đặc biệt riêng tùy theo cấu tạo của nó tức là theo bản chất và nguồn gốc ban đầu của dầu.

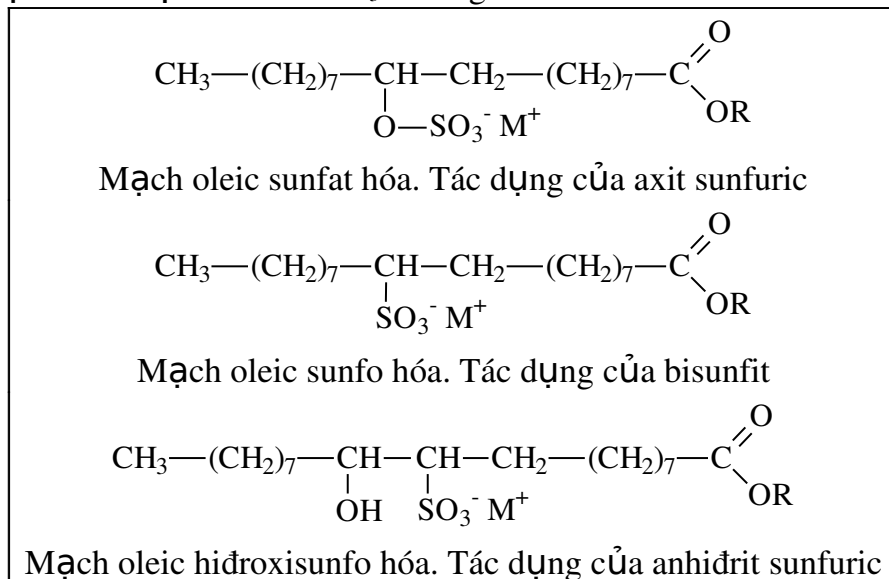
Glixerit của axit rixinoleic (dầu rixin) cho sản phẩm rất khác dầu triglixerit oleic (dầu hướng dương) hay một loại dầu bão hòa như dầu dừa cho sản phẩm anpha sunfo hóa bằng cách sunfonic hóa.

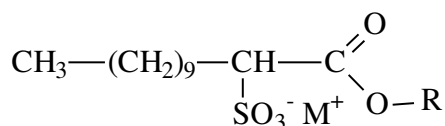
Dầu sunfat hóa hay sunfo hóa khác biệt nhau mạch nhau mạch dài hay ngắn, bản chất và vị trí của dầu hydrophile (SO₃) trên mạch cacbon, số và loại dầu hydrophile, bản chất của tác nhân trung hòa, quan trọng của axit tự do và pH điều chỉnh (bảng 4.3).

Lực nhóm sunfonic tăng dần theo thứ tự:



Bảng 4.3. Vị trí của một số nhóm SO₃H trong dầu sunfat hóa và sunfo hóa.





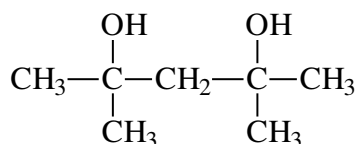
Mạch lauric -sunfo hóa. Tác dụng của oleum
 M^+ kim loại kiềm
 R gốc diglyceric của phần dầu thiên nhiên

Lực ionic của nhóm sunfonic cố định trên mạch hidrocarbon phụ thuộc không chỉ vào vị trí và dạng liên kết, mà còn đồng đều ở các vị trí khác nhau có mặt trên phân tử. Đối với cùng một phân tử, nhóm sunfat kém hoạt động hơn nhóm sunfonat và người ta xác nhận rằng đối với một dầu sunfat hóa, tỷ lệ của SO_3 kết hợp phải là gấp đôi tỷ lệ này của dầu sunfo hóa để thu được một vi nhũ dầu trong nước. Ta có thể kết luận rằng phân tử dầu béo sunfo hóa có tác dụng nhũ hóa gấp hai lần dầu sunfat hóa.

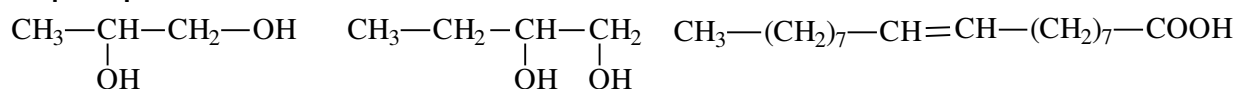
4.5. Một số ví dụ về ứng dụng chất hỗ trợ hoạt động bề mặt.

4.5.1. Ứng dụng trong điều chế dầu sunfat hóa hay sunfo hóa.

Để thu được một vi nhũ xuất phát từ dầu cá sunfuat hóa, dầu sunfo hóa được điều chế theo tác dụng của bisunfit natri, phải sử dụng hexyl glycol-(2-metyl-2,4-pentadiol):



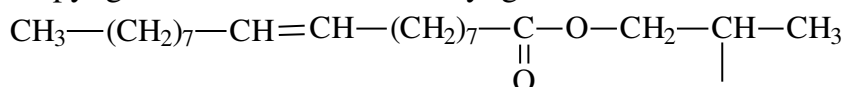
Trong số dioleat glycol, este sunfo hóa thì butyl diglicol cho kết quả tốt để thu được một vi nhũ:



Propyl glycol

1,2-butyl glycol

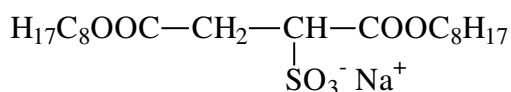
axit oleic



Để lắng gạn trong môi trường axit mạnh, một dầu được sunfo hóa nhiều, với dung dịch rửa có 10% NaCl cho một nhũ nước trong dầu tương đối bền, khi thêm ancol etylic vào tạo ra pha tiếp giáp hidrophin mạnh và gây ra sự lắng đọng tức thời.

Lượng cần thiết: 1% của ancol etylic

Để gạn lọc dầu sunfit hóa ở cuối giai đoạn sunfua hóa, theo cách trên, thêm một lượng nhỏ (0,1-0,2%) của dioctylsunfosucxinat natri, sản phẩm hidrophin thấm ướt mạnh.



Để thu được một vi nhũ xuất phát từ dầu gốc sunfat hóa, pH trung tính, thêm 0,5 đến 1% ancol etylic hòa tan các tương khác nhau đang có mặt.

4.5.2. Ứng dụng trong sự tạo nhũ với các hợp chất bazơ của este poliglicol.

Đối với bazơ không ionic, các este béo của polietylen glicol 400, chất nhũ hóa hidrocarbua, nếu tạo ra một nhũ tương nước trong dầu, sử dụng hexyl glicol.

Đối với nhũ tương dầu trong nước ancol etylic là thích hợp, nó cho phép thu được một nhũ tương màu xanh, chất thẩm ướt, tỷ lệ este oleic của PEG 400 là 12-13% trọng lượng hỗn hợp.

(PEG: polietilen glicol)

4.5.3. Ứng dụng trong các chất mỹ phẩm.

Thành phần của các chất mỹ phẩm rất khác nhau tùy theo công dụng của chúng như các chất tạo bọt, xà phòng tắm, các sản phẩm sữa, kem, nước gội đầu, chất ổn định .v.v..

Trong phần lớn công thức, người ta khẳng định sự có mặt của các chất khác nhau, thường có mặt các chất HDBM ở một lượng nhỏ đã làm bền vững các hợp phần và sự phân tán của chúng trong nước tốt hơn.

4.5.4. Ứng dụng trong dầu hòa tan.

Sản phẩm này thường có mặt chất nhũ hóa anionic trộn với chất nhũ hóa không ionic.

Sự có mặt của axit béo góp phần vào trung hòa một phần bazơ kim loại kiềm hay bazơ hữu cơ cho một hệ nhũ hóa hydrophin chống ăn mòn. Sự thêm vào một lượng nhỏ các ancol phân tử lượng thấp (etanol, propanol, isopropanol) cho kết quả tốt của các hợp chất thương mại đậm đặc nhưng tinh xảo và bền vững nhũ tương nước ở nồng độ 1-3%.

Chương 5. Nhũ tương và vi nhũ tương

Nhũ tương và vi nhũ tương là các hiện tượng thường gặp và có ý nghĩa quan trọng trong đời sống và trong nhiều ngành công nghiệp như công nghiệp chế biến dầu mỡ, công nghiệp sản xuất sơn, mực in, polime, thuốc bảo vệ thực vật...

5.1. Nhũ tương.

Trong phần lớn trường hợp một trong hai pha của nhũ tương là nước và người ta phân biệt hai trường hợp:

- Nhũ tương nước trong dầu hay ưa dầu, đó là trường hợp môi trường phân tán là dầu.
- Nhũ tương dầu trong nước, đó là trường hợp môi trường phân tán là nước.

5.1.1. Sự hình thành của nhũ tương.

Khi cho một ít nước và dầu vào một bình rồi khuấy mạnh lên, thấy xuất hiện các hạt dầu lơ lửng trong nước nhưng sau khi ngừng khuấy thì các hạt dầu này lại tụ lại với nhau và tạo thành hai lớp trong bình, lớp nước và lớp dầu.

Nếu bây giờ cho thêm một chất HDBM vào rồi khuấy mạnh lên sẽ xuất hiện lại các hạt lơ lửng tạo ra một nhũ tương. Sự bền vững của nhũ tương này tùy thuộc vào loại chất HDBM và tỷ lệ của chúng.

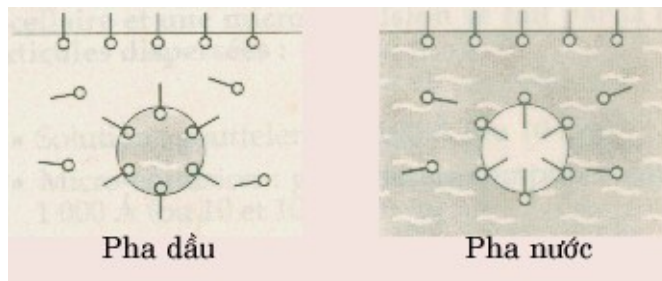
Một số chất có sức căng bề mặt nhỏ như gôm (nhựa cây) có thể cải thiện độ bền của nhũ, bằng cách làm tăng một trong hai pha, làm tăng thời gian tồn tại của sự phân tán, làm chậm lại sự phân tách thành các pha riêng biệt.

Các phân tử nhỏ trong một pha lỏng dưới dạng siro chuyển động tự do liên tục được gọi là chuyển động Brown. Các phân tử nhỏ này cũng góp phần ngăn cản sự phân tách thành các tướng. Hiện tượng này được gọi là hiện tượng Duclaux.

Theo cách này có thể thực hiện sự bền nhũ tương bằng cách thêm các hạt nhỏ chất rắn rất mịn vào hai pha, nó không có tác dụng với hai pha nhưng điện tích của các hạt này như nhau nên đẩy nhau. Một số chất bền keo ngăn cản sự tụ tập lại thành các hạt lớn.

5.1.2. Sơ đồ của sự tạo nhũ tương.

Biểu diễn giản đồ của hai dạng nhũ tương nước trong dầu và dầu trong nước là đặc trưng cho sự định hướng của phân tử chất nhũ hóa trong hai môi trường này (hình 5.1).



Nước trong dầu
hay ưa dầu

Dầu trong nước
hay ưa nước

Hình 5.1. Nhũ tương nước trong dầu và dầu trong nước.

Trong nhũ tương nước trong dầu, phân tử nước (hidrophob) của phân tử chất nhũ hóa nằm ở môi trường phân tán, ngược lại trong nhũ tương dầu trong nước nó nằm ở trong hạt dầu.

Hai dạng nhũ tương nước trong dầu và dầu trong nước được tạo ra và bền vững phụ thuộc vào bản chất của chất nhũ hóa được sử dụng theo cân bằng hidrophin/lipophin là hidrophin nhiều hơn lipophin và ngược lại.

Người ta không thể nhận được nhũ tương dầu trong nước bằng cách chỉ cho dầu vào nước hoặc nhũ tương nước trong dầu bằng cách cho nước vào dầu, mà phải có tỷ lệ giữa chúng và chất nhũ hóa.

Một sự phân biệt các kiểu nhũ O/W và W/O có thể thực hiện nhờ màu tan trong nước và tan trong dầu. Đầu tiên là màu tan trong pha phân tán của nhũ tương dầu trong nước và màu của môi trường, pha thứ hai là không chỉ tan trong pha phân tán của nhũ tương nước trong dầu và màu. Ngược lại khi chụp ảnh micro màu của nhũ tương nước trong dầu nhờ màu đỏ organol và màu của nhũ tương dầu trong nước là màu xanh của ánh metylen.

5.1.3. Sự phân bố của phân tử các chất nhũ hóa.

Nếu như có hai chất lỏng không trộn lẫn với nhau và có một chất tan được trong một trong hai lớp chất lỏng thì thành phần ở bề mặt khác với trong khối thể tích.

Lí thuyết Gibbs cho rằng khi nồng độ của chất tan ở một trong hai pha tăng lên nếu sức căng giới hạn tăng, nồng độ ở bề mặt phân tách của hai pha nhỏ hơn ở trong khối thể tích. Nếu sức căng giới hạn giảm, nồng độ bề mặt tăng so với nồng độ của khối.

Kết quả là ở nồng độ rất thấp lượng phân tử chất nhũ hóa ở bề mặt càng tăng khi nồng độ càng tăng. Ở nồng độ cao thì lượng phân tử ở bề mặt bị giới hạn lại.

Các hợp chất có thể đưa thuận lợi vào nhũ tương của hai tương phải có trong phân tử một nhóm có ái lực với mỗi pha không trộn vào nhau và nằm ở lớp tiếp giáp giữa hai pha.

Các hợp chất HĐBM có thể được sử dụng khác nhau trong pha lỏng phải có cấu tạo thuận lợi liên kết giữa các pha. Mỗi liên kết này ở pha nước và dầu liên quan đến cân bằng pha hidrophin/lipophin của chất HĐBM.

5.1.4. Tính chất nhũ tương và sự phân loại.

1. Đặc điểm nhũ tương và vi nhũ tương.

Sự phân biệt giữa nhũ tương, dung dịch mixen và vi nhũ tương dựa vào cỡ hạt của hệ phân tán sau:

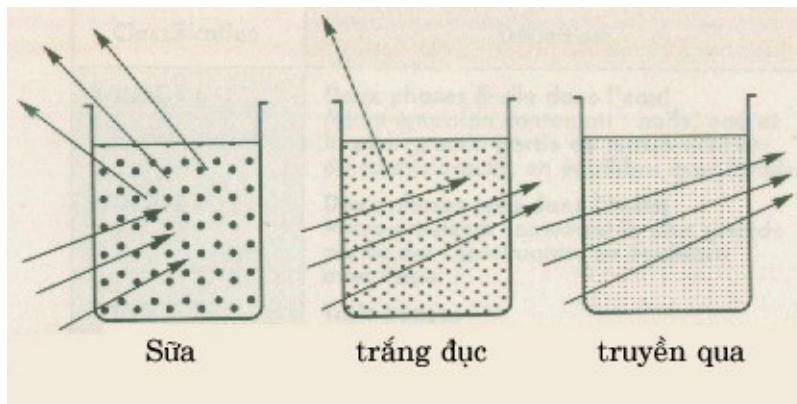
Dung dịch: các hạt $< 100 \text{ \AA}^0$ (hay 10nm).

Vi nhũ tương: các hạt ở giữa 100 và 1000 \AA^0 (hay 10 và 100nm).

Nhũ tương: các hạt $> 1000 \text{ \AA}^0$ (hay 100nm).

Dạng nhũ tương phụ thuộc và mức độ phản xạ của tia sáng truyền qua.

Nếu chùm tia sáng không phản xạ khi gặp các phần tử lớn sẽ có dạng truyền qua tạo ra dung dịch trong suốt. Nếu kích thước các hạt tăng lên, chùm tia sáng chiếu vào bị phản xạ lại một phần tạo ra dung dịch trắng đục. Nếu chùm tia sáng chiếu vào bị phản xạ mạnh khi kích thước hạt tăng lên tạo ra dung dịch có dạng sữa (hình 5.2).



Hình 5.2. Cỡ hạt: 10^{-1} - 10μ (dạng sữa), 10^{-4} - $10^{-1}\mu$ (trắng đục), $< 10^{-4}\mu$ (truyền qua)

Trong nhũ tương, lớp giới hạn nước/dầu tạo ra một màng mỏng chất HĐBM đối lập với sự kết tụ của các hạt, nó cứng rắn và có xung tĩnh điện. Ngược lại, trong vi nhũ tương lớp màng mềm hơn nhiều.

Nhũ tương do các hạt lớn phản xạ ánh sáng nên dung dịch có dạng sữa. Vi nhũ tương cho ánh sáng truyền qua một phần và phản xạ một phần nên dung dịch có màu trắng đục, cần thu được sau ly tâm có kích thước từ 50 đến 100G. Dung dịch thật các phân tử nhỏ, ánh sáng truyền qua gần như hoàn toàn nên trong suốt.

2. Các loại nhũ khác nhau.

Nhũ tương hai pha không trộn lẫn với nhau:

Nước trong dầu hay dầu trong nước khác biệt nhau do độ mịn của các hạt và như nhau về tính đồng nhất của pha phân tán trong nhũ tương.

Nhũ kép nước/dầu trong nước hay dầu/nước trong dầu .

3. Phân loại nhũ tương theo độ mịn.

Nhũ tương là một hệ phân tán lỏng/lỏng, kích thước của hạt khoảng 1000nm. Khi kích thước nhỏ đi 10 lần trở thành hệ keo, khi bán kính hạt cỡ 50nm trở thành dạng sữa, nếu nhỏ hơn nữa được dung dịch thật (bảng 5.1).

Bảng 5.1. Các loại nhũ tương.

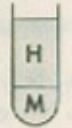


Dạng phân tán	Ví dụ của hệ phân tán	Đường kính trung bình của hạt		
		Microm (μ) $10^{-6}m$	Nanomet $10^{-9}m$	Angstrom (A°) $10^{-10}m$
Nhìn bằng mắt	Huyền phù đất sét	500	500.000	
Nhìn giới hạn	hồ bột	100	100.000	
Sữa đục	sữa	10	10.000	
Sữa trắng	sữa đồng nhất	1	1.000	10.000
Sữa xanh	giới hạn nhũ tương	0,1	100	1.000
Trong ánh xanh	Vi nhũ	50m	50	500
Trắng đục	Vi nhũ	10m	10	100
Trong suốt	Dung dịch mixen	2-6m	2-6	20-60


4. Độ bền và giãn đồ pha của nhũ tương.

Nếu kiểm tra độ bền của một nhũ tương ở một nhiệt độ xác định cần quan sát nó thay đổi thế nào với nồng độ của mỗi hợp phần trong hệ đó (xem giãn đồ tương của hệ phân tán nước).

Biểu diễn trên một tam giác đều ba hệ: nước/chất nhũ hóa/chất tạo nhũ, có thể bền hóa hệ này khi thay đổi nồng độ mỗi hợp phần. Một số hệ cân bằng có thể được tạo ra, một số đã được Winsor mô tả. Cân bằng có thể phân loại theo Winsor I, II, III, IV (bảng 5.2).

Bảng 5.2. Các pha khác nhau của Winsor.

Phân loại	Xác định	Hình vẽ
Winsor I	Hai pha (dầu trong nước). Vi nhũ chứa dầu, nước và phần lớn chất HĐBM và phù trợ, cân bằng với dầu.	
Winsor II	Hai pha (nước trong dầu). Vi nhũ chứa phần lớn các thành phần cân bằng với nước.	
Winsor III	Ba pha. Vi nhũ nước trong dầu nằm giữa tương dầu và tương nước.	

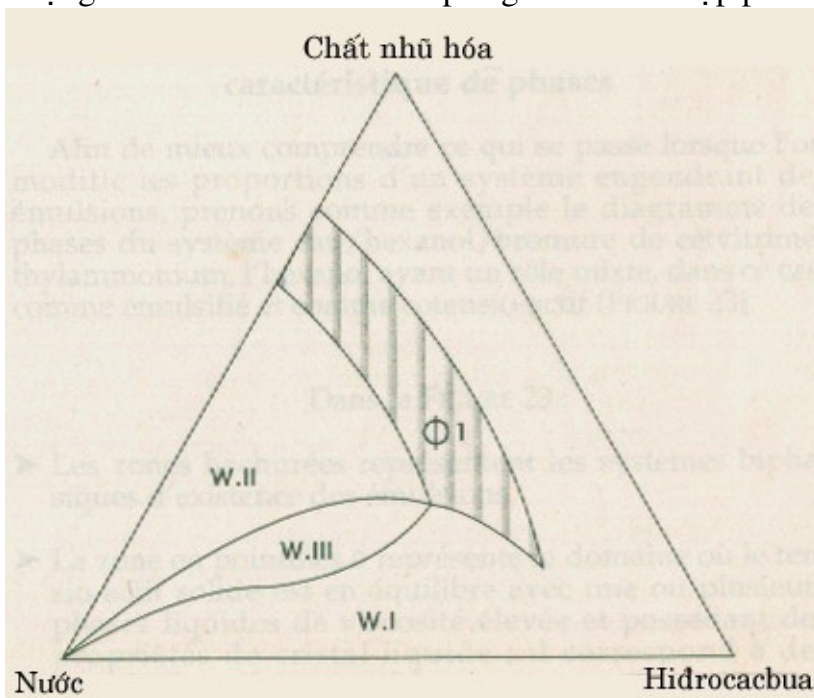
Winsor IV	Một tướng. Vi nhũ nước trong dầu hoặc dầu trong nước tùy trường hợp.	
-----------	--	---

Nếu có một hệ bốn cấu tử gồm pha hữu cơ phân tán, pha nước và hỗn hợp hai chất nhũ hóa có thể dễ dàng thiết lập giản đồ pha đẳng nhiệt để biết được tính chất của hệ phân tán phụ thuộc các thông số khác nhau và xác định điều kiện thực tế ứng dụng tối ưu ví dụ nồng độ của muối ở pha nước, nhiệt độ v.v.

Như vậy độ bền của nhũ tương phụ thuộc lượng của các hợp phần khác nhau có mặt và nồng độ muối của pha nước. Vì vậy để thu được một hệ phân tán tối ưu phải chú ý thiết lập tỷ lệ các cấu tử khác nhau để có tỷ lệ tốt nhất các chất nhũ hóa sử dụng (hay hỗn hợp các chất nhũ hóa), hiệu quả lớn nhất là loại dầu tạo nhũ tương ứng với điều kiện pha chế như nhiệt độ, nồng độ muối trong nước, bản chất và lượng chất tạo nhũ.

Trong thang chất nhũ hóa, sẽ không chọn chất mà độ hòa tan của nó tăng mạnh với sự tăng nhiệt độ hay có mặt muối hòa tan. Khi thay đổi tỷ lệ nồng độ của chất nhũ hóa để thiết lập giản đồ người ta có thể thay đổi đáng kể của vùng bền vững. Ví dụ khi tăng tính ưa nước của hệ nhũ sẽ làm giảm khả năng thu được một nhũ bền.

Hình 5.3 giới thiệu giản đồ pha của một hỗn hợp hidrocacbon, chất nhũ hóa và nước ở nhiệt độ xác định. Trong trường hợp này xem vùng vi nhũ tương đối ít mở rộng, nó có thể quan trọng hơn trong hệ khác, nhưng không tồn tại trong hệ ba cấu tử. Ở đây quan trọng là xét bản chất của các pha gần với các hợp phần.



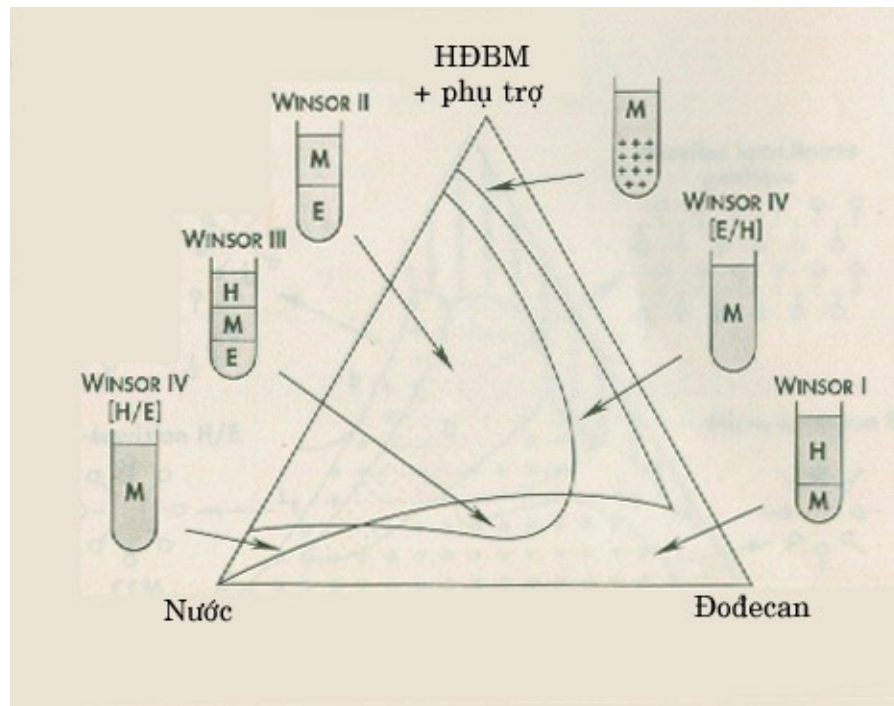
Hình 5.3. Giản đồ pha ba cấu tử hidrocacbu-chất nhũ hóa-nước.

5.2. Vi nhũ tương.

5.2.1. Giải đồ ba cấu tử của hệ ba nhũ tương.

Vi nhũ tương xuất hiện khi phân tử chất phân tán thiết lập với các phân tử nước và chất nhũ hoá tạo thành hệ phân tán lỏng/lỏng trong suốt của nước và dầu hay nước và một dung môi hữu cơ. Chúng ít nhất, sự hình thành chúng là tự nhiên và không cần cung cấp năng lượng nhiều.

Ví dụ nếu khảo sát các vùng khác nhau tạo ra một giải đồ đẳng nhiệt đối với một hỗn hợp có tỷ lệ thay đổi: hidrocarbua (đodecan)/HĐBM (p-octylbenzen sunfonat natri)/phụ trợ (pentanol) và nước: winsor I, II, III và IV (vi nhũ tương) phụ thuộc vào tỷ lệ của các hợp phần khác nhau có mặt (hình 5.4).



Hình 5.4. Các vùng winsor trong hệ: nước (NaCl 3g/l), đodecan, natri p-octylbenzen sunfonat , pentanol (tỷ lệ 1/37).

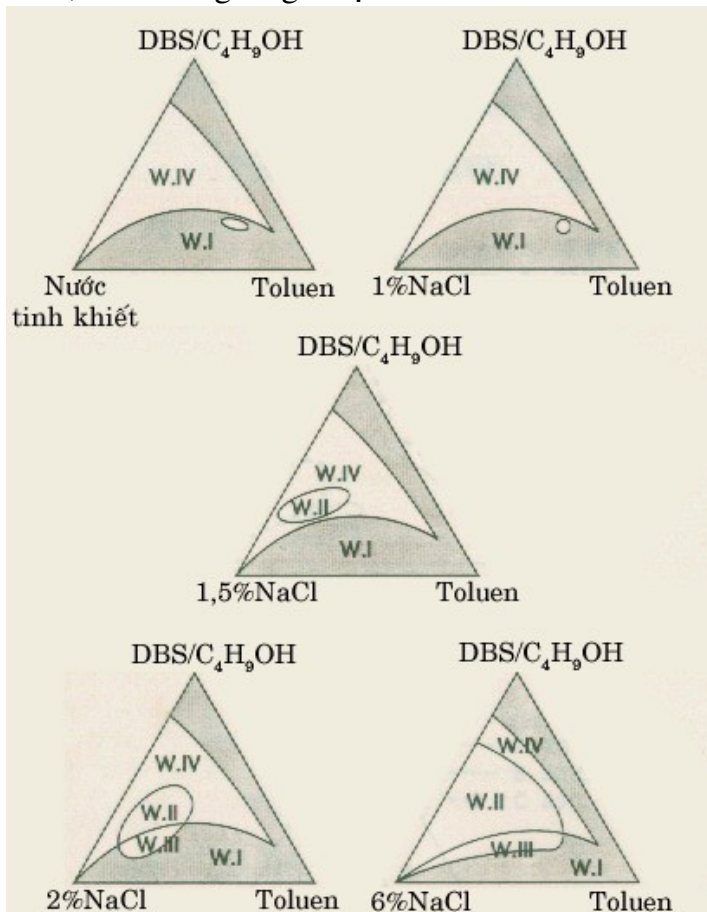
Trong vi nhũ tương, lực căng giới hạn nước/dầu là lực kéo vuông góc với mặt tiếp giáp theo đơn vị chiều dài rất nhỏ, thực tế bằng không.

5.2.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự hình thành và bền vững của vi nhũ tương.

1. Ảnh hưởng của độ mặn.

Các muối vô cơ hòa tan có ảnh hưởng đến tương tác tĩnh điện.

- Làm giảm sự đẩy nhau giữa các hạt nước.
- Làm giảm sự cứng của lớp giới hạn tỷ lệ HĐBM/phù trợ.
- Cải thiện khả năng hòa tan của pha hữu cơ thể hiện ra ở sự tăng vùng tồn tại của vi nhũ qua sự có mặt một lượng nhỏ muối (ít hơn 1%) trong khi một lượng dư làm giảm sự ion hóa của phân tử chất HĐBM, hậu quả làm giảm vùng tồn tại vi nhũ (hình 5.5). Điều này chỉ có hiệu quả đối với chất HĐBM ionic, còn không có giá trị đối với chất HĐBM không ion hóa .



Hình 5.5. Giản đồ pha của hệ nước, toluen, butanol và đodexylbenzen sunfonat natri.

2. Ảnh hưởng của nhiệt độ.

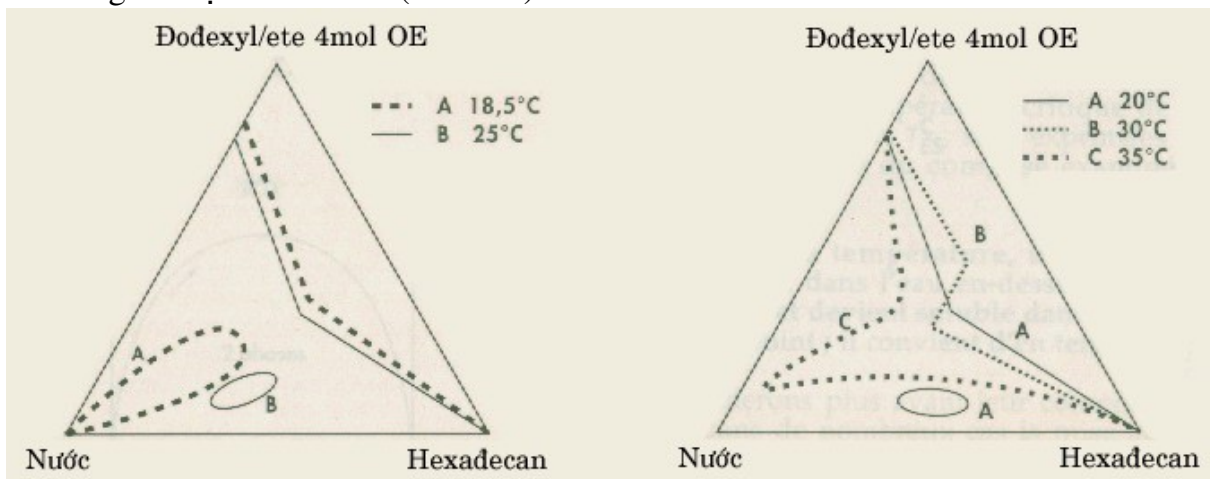
Nhiệt độ ảnh hưởng đến sự hình thành của vi nhũ tương vì nó phụ thuộc vào độ hòa tan của chất nhũ hóa. Ví dụ điển hình là trường hợp hai pha vi nhũ của este sunfosucxinic, trong đó đường kính hạt là 10 đến 30 m khi nhiệt độ ở giữa 15°C và 36°C.

Trong trường hợp tác nhân HĐBM ionic, độ bền là khoảng rộng của nồng độ và nhiệt độ.

Trường hợp tác nhân HDBM không ionic, một số trong chúng có điểm đục nghĩa là chúng rời khỏi dung dịch khi nhiệt độ tăng, trong số lớn trường hợp xảy ra sự đảo pha.

Nhiệt độ của sự đảo pha là nhiệt độ ở dưới nhiệt độ của hệ dầu/nước tồn tại trong khi ở trên nhiệt độ đảo pha thì vi nhũ nước/dầu là duy nhất.

Sự chuyển hóa này thay đổi rất nhạy hình dạng của giản đồ ba cấu tử và diện tích vùng tồn tại của vi nhũ (hình 5.6).



Hình 5.6. Giản đồ phụ thuộc nhiệt độ. Dung dịch isotropic (đẳng hướng) của dodexyl ete với 4 mol OE-oxit etylen.

Phương pháp kiểm tra nhanh độ bền nhũ theo nhiệt độ.

Khi điều chỉnh nhũ tương nước trong dầu và dầu trong nước, một phương pháp đơn giản kiểm tra nhiệt độ thích hợp tiến hành như sau: Dùng một đĩa thủy tinh khuấy nhanh dung dịch rồi thêm chất điều chỉnh nhũ vào. Quan sát môi trường thấy có điểm đục hay sự phát sáng thì dừng lại.

Phương pháp này kiểm tra trực tiếp độ bền của nhũ tại nhiệt độ của nó không phải ở môi trường xung quanh.

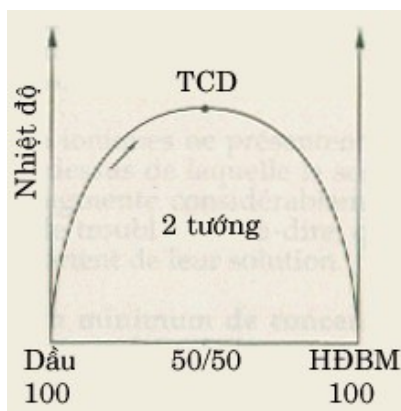
Cân bằng nhiệt của các hợp phần của một hệ bậc ba.

Pha nước và dầu mà người pha mong đợi sự phân tán của chúng nhờ chất HDBM không tan lẫn vào nhau. Biết rằng độ tan tương hỗ của hai chất lỏng có thể thay đổi nhờ sử dụng một chất lỏng thứ ba (benzen, nước, ancol) và cân bằng nhận được có thể nhạy cảm với nhiệt độ. Về nguyên tắc khi thêm một chất lỏng trộn lẫn trong thành phần của hỗn hợp ban đầu làm giảm vùng phân lớp cho đến khi biến mất, ngược lại, khi thêm một chất lỏng tan nhiều trong một trong số các hợp phần của hỗn hợp sẽ hạn chế vùng trộn lẫn. Ví dụ khi sử dụng một chất thấm ướt (natri toluensunfonat) sẽ làm tăng vùng trộn lẫn của nước và pha hữu cơ, không vì thế mà tạo ra mixen.

Để nói đến điều kiện tốt kiểm tra một hệ bậc ba, trước tiên cần nghiên cứu tính chất của hệ bậc hai như nước/dầu, dầu/nhũ hóa, nhũ hóa/dầu.

Nếu chất nhũ hóa là hidrophin, nó tan trong nước, nếu là hidrophob, nó tan trong dầu.

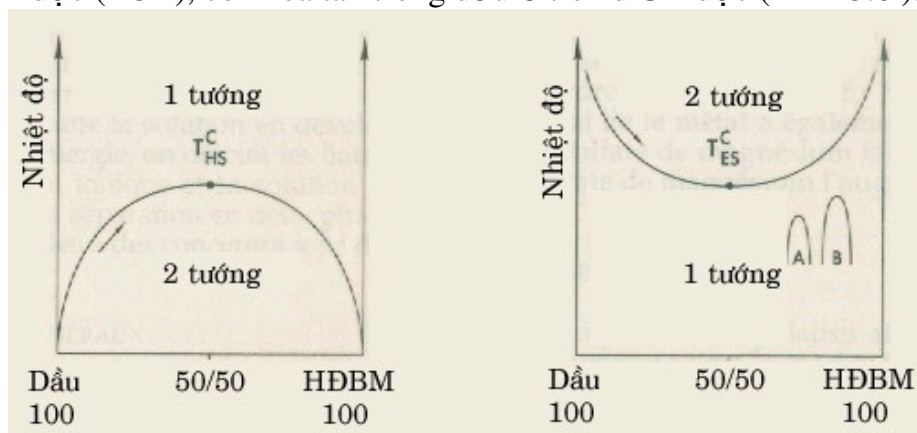
Nếu hệ bậc hai nước/ nhũ hóa có một nhiệt độ tới hạn của sự hòa tan (trường hợp tác nhân không ionic) giản đồ pha có thể biểu diễn dưới đây (hình 5.7):



Hình 5.7. Giản đồ hai pha lỏng phụ thuộc nhiệt độ tới hạn hòa tan (điểm đục) TCD.

Nhiệt độ tới hạn của sự hòa tan chất HĐBM trong dầu T_{HS}^C và nhiệt độ tới hạn của sự hòa tan chất HĐBM trong nước T_{ES}^C phụ thuộc vào nồng độ hợp phần được kiểm tra trong môi trường.

Phụ thuộc vào nhiệt độ, chất HĐBM không ionic hòa tan trong nước ở dưới điểm đục (TCD), còn hòa tan trong dầu ở trên điểm đục (hình 5.8).



Hình 5.8. Giản đồ pha của hai chất lỏng không trộn lẫn nhau ở nhiệt độ tới hạn của chất HĐBM không ionic.

5.2.5. Tính chất của hệ vi nhũ tương

1. Hình dạng.

Theo độ mịn của các hạt phân tán, vi nhũ tương biểu hiện ra dưới dạng chất lỏng màu xanh (100nm), hay trong suốt (50nm) có tính chất đặc biệt đối với sự phản xạ ánh sáng.

2. Hiệu ứng Tyndall.

Khi chiếu một chùm ánh sáng vào một bình đựng vi nhũ tương, một phần ánh sáng bị hấp thụ và một phần bị khuếch tán ra mọi hướng xung quang.

Ánh sáng khuếch tán nhận được có màu xanh và tím nhiều hơn màu vàng và đỏ, chính màu xanh đó biểu hiện độ phân tán của vi nhũ tương.

3. Tính dẫn điện.

Tính dẫn điện của vi nhũ tương thường thay đổi theo loại của nó. Tính dẫn điện tăng lên theo thể tích nước trong hệ.

4. Sự thấm tách (percolation).

Sự thấm tách là sự chuyển hóa từ pha ưa nước sang dạng kết tụ kỵ nước của nhũ tương. Hệ số tự khuếch tán của nước và các thành phần khác trong hệ tăng lên, không tách biệt hoàn toàn giữa vùng ưa nước và kỵ nước, lớp giới hạn mềm dẻo và dễ biến dạng.

Vắng mặt sự thấm tách, độ dẫn điện giảm, đó là trường hợp cấu tạo tĩnh với hạt nhân nước có giới hạn xác định. Hệ số tự khuếch tán của nước yếu cho một sự phân tách hoàn toàn trong vùng ưa nước và kỵ nước.

5. Độ nhớt.

Độ nhớt xuất hiện trong vi nhũ tương rất khác nhau. Độ nhớt là hàm số của giá trị giới hạn của sự thấm tách nhưng không phải là mối liên hệ trực tiếp giá trị này với độ nhớt bên trong.

Cần thấy rằng trong hệ vi nhũ tương kích thước của các giọt là hàm số của nồng độ của chất HDBM và chất hỗ trợ HDBM, tỷ lệ chất nhũ hóa càng nhiều thì sự đồng nhũ hóa càng tăng, kích thước các giọt càng giảm.

6. Năng lượng bề mặt.

Vi nhũ tương thể hiện ra ở các giọt, kích thước của chúng nhỏ hơn hàng trăm lần kích thước giọt nhũ tương. Kích thước của chúng nhỏ hơn bước sóng ánh sáng. Sự hình thành vi nhũ tương diện tích mặt các hạt tăng lên nhiều.

Ví dụ khi đổ 1 cm³ dầu vào 1 cm³ nước thì mặt tiếp giáp giữa hai tướng dầu-nước là cm². Nếu tạo nhũ tương, kích thước giọt là micron thì bề mặt tiếp giáp giọt là m², nếu tạo vi nhũ tương các giọt có kích thước milimicron thì bề mặt tiếp giáp giữa các giọt tính là hecta.

Về mặt năng lượng mà xét thấy rằng năng lượng cung cấp cho sự nhũ hóa 1cm³ trong 1 cm³ nước để tạo ra nhũ tương có diện tích bề mặt tiếp giáp là 1m² là mười ngàn lần lớn hơn năng lượng ban đầu, còn để tạo ra một vi nhũ tương có bề mặt tiếp giáp giữa các giọt là hecta thì năng lượng gấp một triệu lần năng lượng ban đầu.

Chương 6. Phương pháp tổng hợp các chất hoạt động bề mặt

Các chất HDBM được sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp và trong nhiều lĩnh vực khác nhau cho nên hàng năm được sản xuất một lượng lớn. Theo thống kê, ở một số nước công nghiệp phát triển hàng năm số lượng các chất HDBM được sản xuất tăng không ngừng (xem bảng 6.1).

Bảng 6.1. Khối lượng các chất HDBM được sản xuất ở một số nước công nghiệp phát triển

Chất HDBM	1970		1975		1980		1985		1990	
	Ngàn T	%	Ngàn T	%	Ngàn T	%	Ngàn T	%	Ngàn T	%
Anion	1914	61,8	2284	56,1	2640	52,8	2988	50,6	3350	49,1
Không ion	900	29,0	1338	32,9	1750	35,0	5145	36,3	2538	37,2
Cation	280	9,0	440	10,8	600	12,0	763	12,9	925	13,5
Lưỡng tính	6	0,2	8	0,2	10	0,2	11	0,2	13	0,2
Tổng số	3100		4070		5000		5907		6826	

Nhìn bảng trên thấy từ năm 1970 (3100T) đến năm 1990 (6826T) lượng chất HDBM tăng lên gấp đôi, trong đó các chất HDBM anionic chiếm 70% tổng số.

Nguyên liệu chính để sản xuất các chất HDBM là các nguồn sản phẩm hóa dầu chủ yếu là parafin, theo thống kê năm 1975 thì lượng n-parafin tiêu thụ ở các nước như sau:

	Ngàn tấn
Tây Âu	855
Mỹ	450
Nhật	135

Phương pháp chung để tổng hợp các chất HDBM có thể trình bày dưới đây:

6.1. Tổng hợp các chất HDBM anionic.

Các chất HDBM anionic chủ yếu là các ankybenzensusfonat, ankansunfonat và các ancoloxyetyl hóa sunfat.

6.1.1. Tổng hợp các muối axit béo

1/ Thủy phân dầu mỡ động thực vật

Các muối axit béo của kim loại kiềm RCOO^- là các chất hoạt động bề mặt phổ biến được biết đến từ lâu và được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như sản xuất các chất giặt rửa, các chất phụ gia dầu mỡ, các chất phụ gia cho thuốc trừ côn trùng gây hại, trừ nấm ... Ưu điểm của các chất HDBM này là nguồn nguyên liệu dồi dào đó là các dầu mỡ động thực vật và công nghệ sản xuất không phức tạp được phát triển từ lâu.

Axit béo có chứa trong dầu mỡ động thực vật gồm axit no và chưa no có mạch cacbon dài đến 20 cacbon, tỷ lệ của chúng thay đổi tùy theo mỗi loại dầu mỡ tự nhiên như chỉ ra ở bảng 6.2 và bảng 6.3 dưới đây.

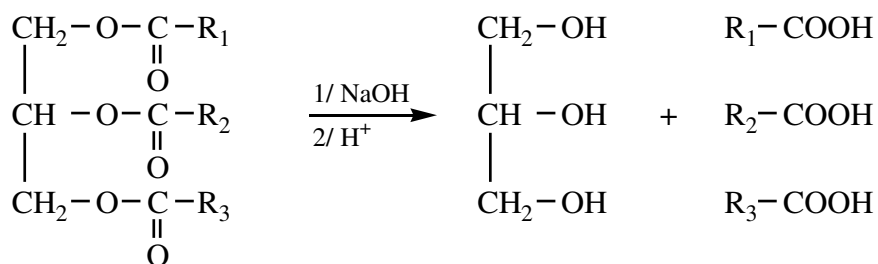
Bảng 6.2 Số gam axit béo trong 100 g triglixerit của các loại dầu mỡ

Mỡ hay dầu	Axit béo no			Axit béo chưa no	
	Lauric (12:0)	Panmitic (16:0)	Stearic (18:0)	Oleic (18:1)	Linoleic (18:2)
Mỡ người	-	24,0	8,4	46,9	10,2
Mỡ bò	-	27,4	14,1	49,6	2,5
Mỡ bơ	2,5	29,0	9,2	26,7	3,6
Dầu dừa	45,4	10,5	2,3	7,5	vết
Dầu ngô	-	10,2	3,0	49,6	34,3
Dầu oliu	-	6,9	2,3	84,4	4,6
Dầu cọ	-	40,1	5,5	42,7	10,3óa
Dầu lạc	-	8,3	3,1	56,0	26,0
Dầu đậu tương	0,2	9,8	2,4	28,9	50,7

Bảng 6.3 Công thức hóa học và điểm chảy của axit béo

Tên gọi Axit	Công thức hóa học	Số nguyên tử C và nối đôi	Điểm chảy °C
Lauric	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$	12:0	44
Miristic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$	14:0	58
Panmitic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$	16:0	63
Stearic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$	18:0	70
Arachidic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}_2\text{H}$	20:0	77
Panmitoleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	16:1	0,5
Oleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	18:1	16
Linoleic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	18:2	-5
Linolenic	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	18:3	-11
Arachidonic	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	20:4	-49

Các axit béo được điều chế bằng cách thủy phân các dầu mỡ động thực vật với natri hidroxit, phản ứng được gọi là xà phòng hóa theo sơ đồ sau :

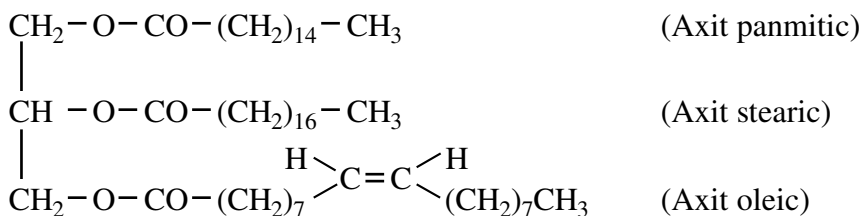


Công thức chung của dầu mè

Glixerin

Axit cacboxylic

R₁, R₂, R₃ có thể là gốc axit no như axit panmitic C₁₆ (15-50%), axit stearic C₁₈ (25%) hay axit chưa no như axit oleic C₁₈ (50%). Ví dụ triaxylglixerol (triglixerit) có công thức sau:



2/ Oxihóa paraffin

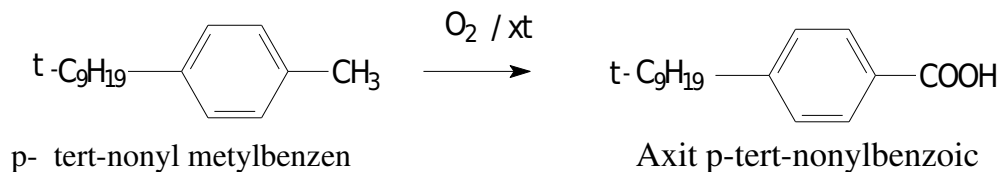
Các axit béo có thể thu được bằng cách oxihóa paraffin, phương pháp này được thực hiện ở Mỹ và các nước châu Âu. Phản ứng oxihóa paraffin được tiến hành bằng oxi không khí ở nhiệt độ 150°C có mặt một lượng nhỏ KMnO₄ làm xúc tác. Các hidrocarbon mạch thẳng và mạch nhánh bị oxihóa dễ dàng hơn mạch vòng. Người ta cũng có thể thực hiện phản ứng này có mặt một số muối kim loại khác làm xúc tác như các muối cacboxylat coban, sắt, kẽm, đồng và chì. Sản phẩm của quá trình oxihóa dầu ngoài axit béo còn ancol bậc cao và một vài chất khác nữa. Điều kiện oxihóa dầu như nhiệt độ, thời gian, lượng tiêu thụ oxi không khí và sản phẩm hình thành cũng thay đổi tùy theo phân đoạn dầu có điểm sôi khác nhau, điều này thể hiện trên bảng 6.4 dưới đây.

Bảng 6.4 Điều kiện oxi hóa các phân đoạn khác nhau của dầu khoáng

Phân đoạn sp.	kl. mol.	Nhiệt độ	Lượng oxi	Thời gian	Chỉ số axit
dầu khoáng	(g)	phản ứng °C	tiêu thụ l/h	oxihóa (h)	mgKOH/g
AC-6	360	190	200	3	58
AC-9,5	430	175	150	3,5	42
DC-8	400	200	125	3,5	7,8
DC-11	420	190	125	4	20
MC-20	610	200	125	5	8,4
MK-22	520	225	125	4	13,4

3/ Oxi hóa dialkylbenzen

Các axit cacbonic thơm như axit p- tert-đodexylbenzensunfonic có thể điều chế qua con đường oxi hóa điankykbenzen trong đó một nhóm ankyl là bậc 3 còn một nhóm ankyl là bậc 1 hoặc bậc 2. Khi oxi hóa bằng oxi không khí có mặt xúc tác kim loại như xúc tác mangan, coban thì nhóm ankyl bậc 1 và bậc 2 sẽ bị oxi hóa thành nhóm cacboxyl -COOH còn nhóm ankyl bậc 3 được giữ nguyên. Ví dụ oxi hóa p-tert-nonyl metylbenzen cho axit p-tert-nonylbenzoic như sơ đồ sau :



4/ Clo hóa parafin thành ankyl clorua, sau đó cho phản ứng với Mg theo phản ứng Grinhua rồi cho phản ứng tiếp theo với CO₂ và cuối cùng thủy phân thu được axit cacboxylic và kiềm hóa cho natri cacboxylat theo sơ đồ dưới đây :

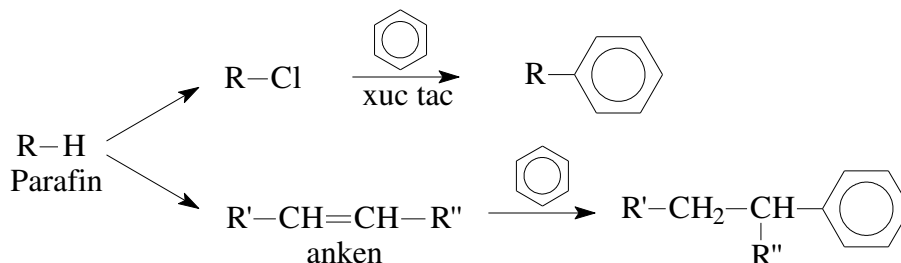


Một phương pháp khác cũng thu được hiệu suất cao là từ ankylclorua cho phản ứng với kalixianua KCN thành ankyl xianua RCN rồi thủy phân axit và kiềm hóa cho natri cacboxylat RCOONa.

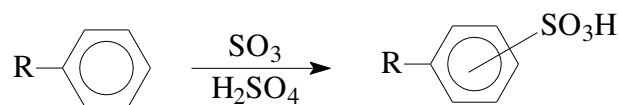
6.1.2. Tổng hợp ankylbenzensunfonat.

Phương pháp chung để điều chế ankylsunfonat thực hiện qua 3 giai đoạn: điều chế ankyl benzen, sunfonic hóa ankyl benzen và cuối cùng trung hòa ankylbenzensunfonat theo sơ đồ sau:

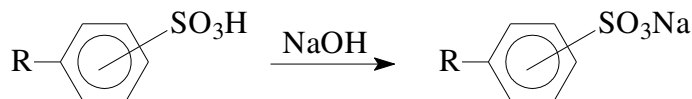
Bước 1. Ankyl hóa benzen theo phương pháp từ parafin clo hóa có mặt ánh sáng thành ankyl clorua sau đó cho phản ứng với benzen có mặt xúc tác kim loại clorua như AlCl₃ khan theo kiểu phản ứng Friden Crap. Cách thứ hai là chuyển parafin thành anken rồi ankyl hóa benzen có mặt xúc tác HF. Phản ứng xảy ra theo sơ đồ sau :



Bước 2. Sunfo hóa ankylbenzen bằng oleum SO₃/H₂SO₄ với tỷ lệ 100% H₂SO₄ và 20% SO₃ :



Bước 3. Chuyển dạng axit sunfonic thành dạng muối natri sunfonat bằng cách cho axit sunfonic phản ứng với dung dịch NaOH :

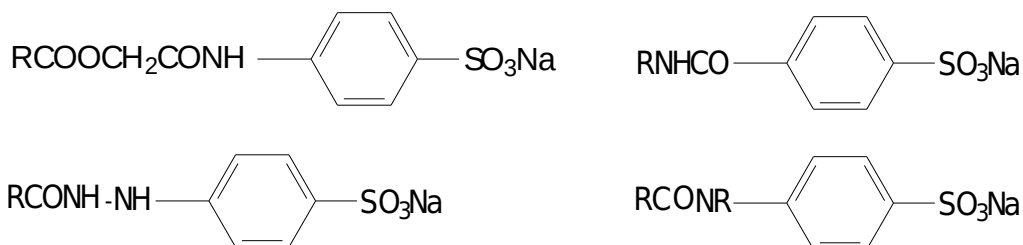


Các parafin sử dụng thu ở phân đoạn sôi 190-255⁰C tương ứng với C₁₀- C₁₃ hoặc phân đoạn rộng hơn tương ứng 190-260⁰C tương ứng với C₁₀- C₁₅.

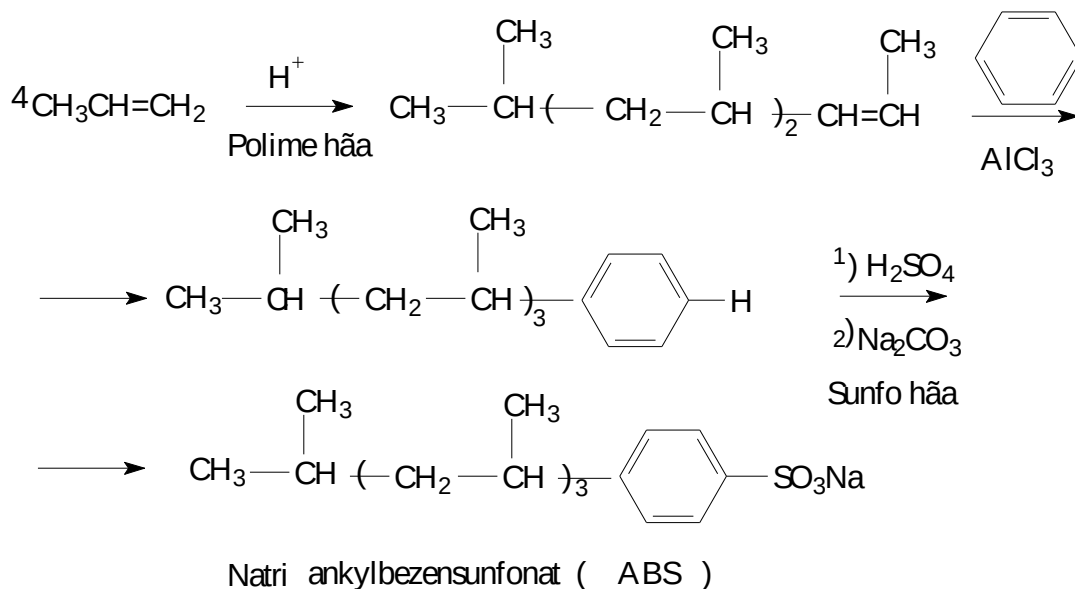
Ở Liên xô trước đây, để điều chế ankyl benzen, người ta sử dụng phân đoạn kerosin (dầu hỏa) bằng cách loại bỏ vòng benzen theo các bước:

- Tách các vòng benzen khỏi kerosin
- Clo hóa kerosin đã tách benzen
- Ankyl hóa benzen bằng kerosin đã clo hoá trên
- Sunfonic hóa ankyl benzen bằng SO₃ trong SO₂.
- Trung hòa axit ankylbenzensunfonic
- Tách kerosin chưa phản ứng khỏi sản phẩm ankylbenzensunfonat.

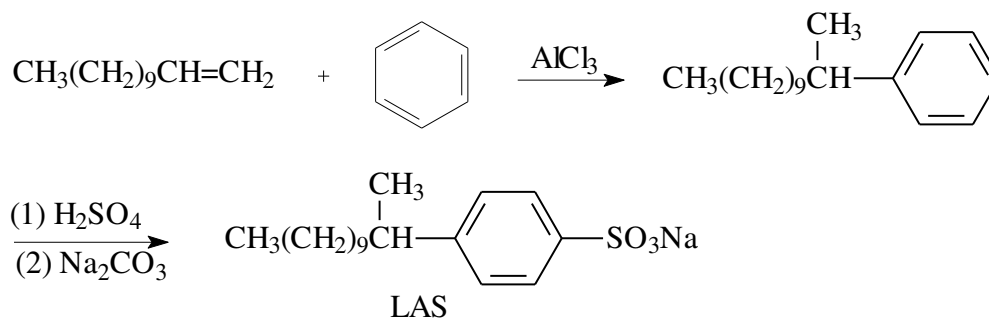
Đối với các axit ankylsunfonic có các nhóm thế khác ở vòng benzen như RCONR' - , RCOOCH₂NH- , RNHCO- ,RCONHNH- .. cũng được điều chế bằng cách sunfo hóa các ankylbenzen thế tương ứng như phương pháp trên với oleum . Một vài sản phẩm như sau :



Tổng hợp ankylbenzensunfonat (ABS) : Trước tiên polime hóa propen cho polipropen ,sau đó cho phản ứng với benzen có mặt AlCl₃ khan theo phản ứng Friden Crap quen thuộc ,cuối cùng sunfo hóa bằng axit sunfuric đặc thu được ankylbenzensunfonat (ABS) như phản ứng dưới đây :

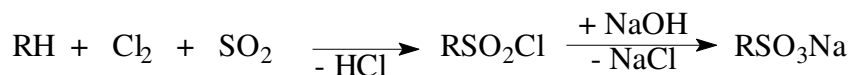


Tổng hợp natri p-(2-doxyl)benzensunfonat (LAS) : Từ benzene cho phản ứng với 1-đodeken có mặt AlCl_3 khan cho sec-đodecylbenzen, tiếp theo sunfo hóa với axit sunfuric đặc nhận được LAS theo sơ đồ phản ứng sau :



6.1.3. Tổng hợp ankyl sunfonat.

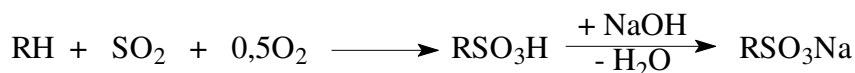
Ankylsunfonat được sản xuất đầu tiên ở Đức trong đại chiến thế giới lần 2 bằng cách sunfoclo hóa parafin C_{11} - C_{18} có mặt ánh sáng :



Parafin nhận được trước kia qua sự hidro hóa oxit cacbon theo phản ứng Fisher-Trops, hiện nay được tách ra từ phân đoạn kerosin (dầu hỏa).

Ở Đức đã sản xuất ankansunfonat theo con đường sunfoclo hóa quang hóa parafin với công suất 25 ngàn T/năm.

Một phương pháp khác điều chế ankylsunfonat bằng cách sunfo oxihóa quang hóa parafin C_{11} - C_{18} có mặt ánh sáng :



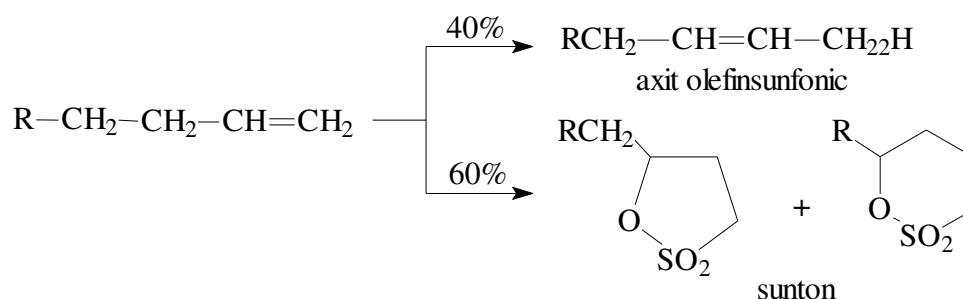
Phản ứng tiến hành có mặt của nước, đồng thời sinh ra axit sunfuric đến 30%. Hiện nay hãng Hoescht (Phần Lan) sản xuất khoảng 24 ngàn T/năm.

Oxi hóa sunfit, mecaptan, ankyldisunfit bằng HNO₃:



6.1.4 . Tổng hợp olefinsunfonat.

Olefinsunfonat nhận được bằng cách sunfon hóa với anhidrit sunfuric SO₃ các -olefin C₁₂-C₂₀. Khi sunfonic hóa xảy ra hai phản ứng chính tạo ra axit olefinsunfonic và sunton:



Axit sunfonic được trung hòa (đồng thời thủy phân sunton) bằng dung dịch kiềm natri ở nhiệt độ cao hơn 100°C. Sản phẩm cuối cùng là hỗn hợp 50-60% olefinsunfonat và 40-50% hidroxiankansunfonat.

Olefinsunfonat ít nhạy cảm với độ cứng nước hơn các ankybenzensunfonat và ankansunfonat.

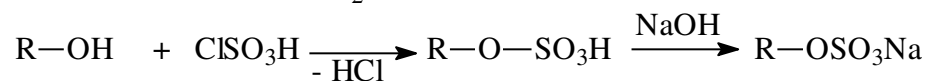
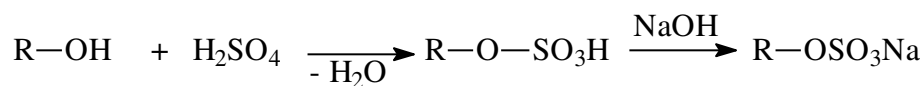
6.1.5. Tổng hợp ankylsunfat và sunfat ancolojietyl hóa (sunfoete) ROSO₃Na và RR'CHO(CH₂CH₂O)OSO₃Na.

Nhóm hợp chất HĐBM này có ý nghĩa thực tế lớn, các chất này có khả năng phân hủy sinh học cao đến 100% cho nên được dùng trong các chất giặt rửa; đồng thời nó cũng ít nhạy cảm với nước cứng.

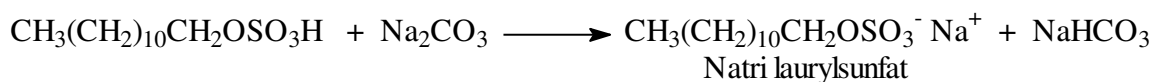
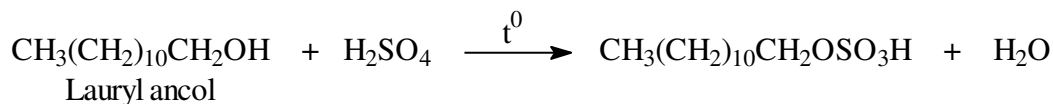
Phương pháp chung tổng hợp các ankylsunfat và sunfoete :

1. Sunfo hóa ancol : đây là phương pháp phổ biến và đơn giản điều chế các ankylsunfat trong đó được sử dụng để điều chế laurylsunfat ,một chất HĐBM quan trọng và phổ biến dùng trong công nghiệp sản xuất các chất giặt rửa và chăm sóc cơ thể hiện nay .

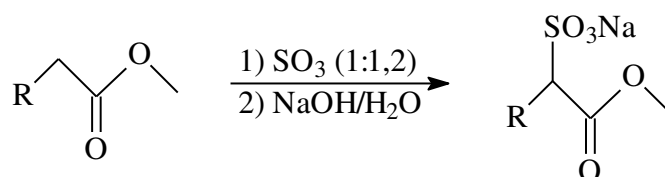
Phương pháp chung là cho các ancol béo phản ứng trực tiếp với axit sunfuric 90% hay với axit clorosunfonic ClSO₃H rồi trung hòa sản phẩm:



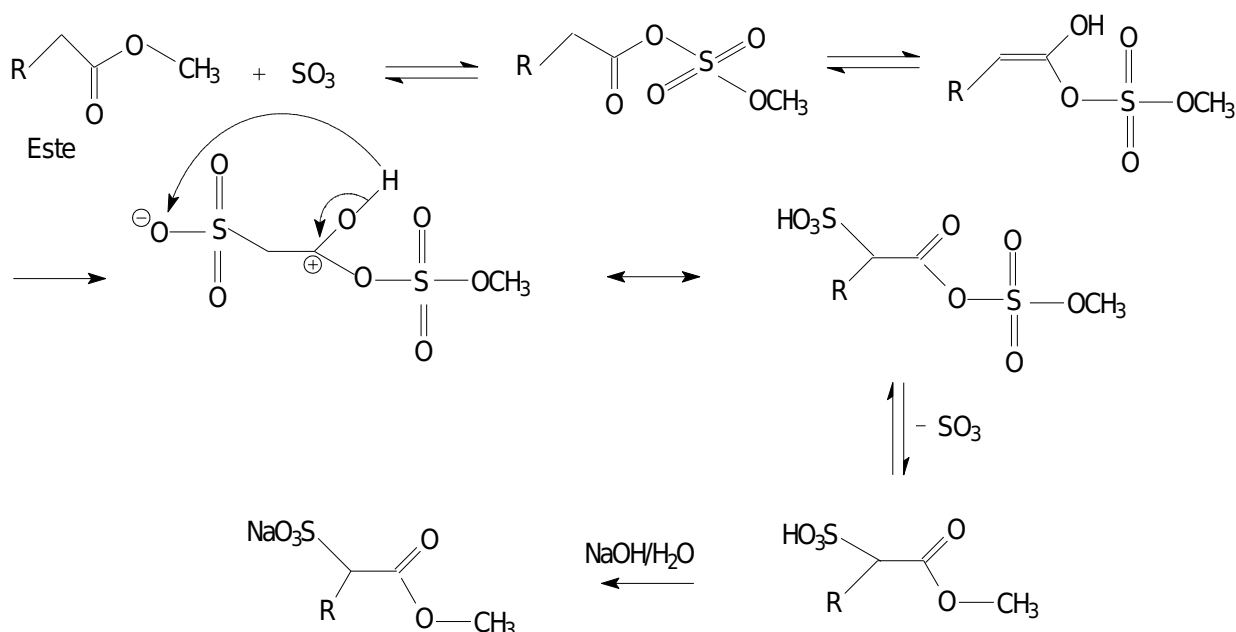
Phản ứng điều chế natri laurylsunfat được thực hiện theo sơ đồ sau :



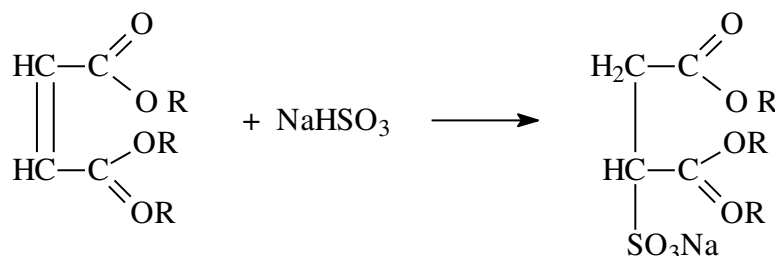
2. Phản ứng của các este với SO₃:

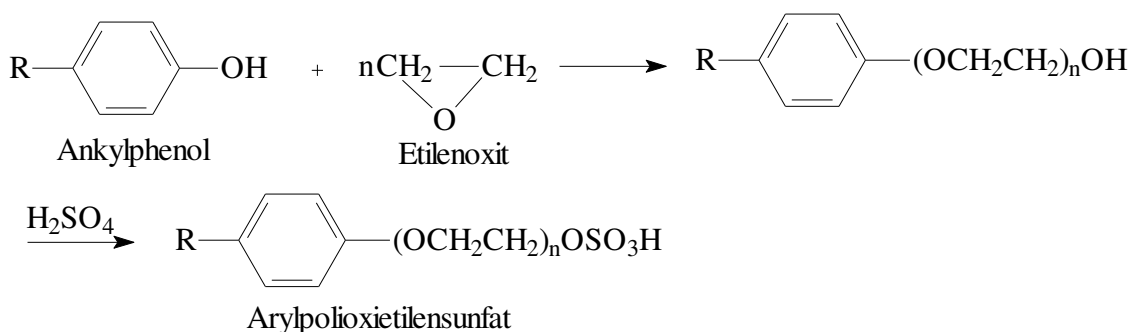


Cơ chế phản ứng như sau:



3. Sunfonic hóa dieste của axit maleic cho dieste sunfosuccinat như sau:





6.2. Tổng hợp các chất HĐBM cationic.

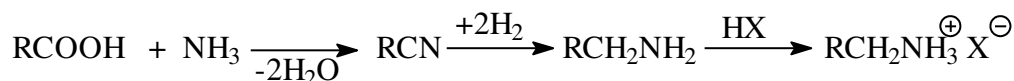
Các chất HĐBM cationic thuộc các dãy:

- 1) Các amin thẳng, các amidoamin, các điamin ở dạng muối amoni bậc 4.
- 2) Các amin vòng, imidazolin và piridinium bậc 4
- 3) Các hợp chất photphonienic và sufonienic.

Phương pháp chung là trước tiên tổng hợp các amin, sau đó tổng hợp các muối amoni bậc 4 qua phản ứng của các amin với dẫn xuất ankyhalogenua.

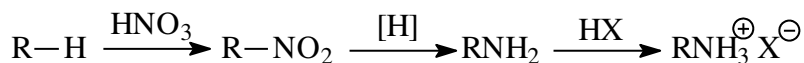
6.2.1. Tổng hợp các amin bậc 1 và muối amoni.

Phương pháp công nghiệp điều chế các amin bậc cao là phản ứng của axit cacboxylic với amoniac ở nhiệt độ và áp suất cao có mặt xúc tác (Al_2O_3). Giai đoạn đầu tiên của phản ứng là tạo ra nitrin sau đó khử hóa thành amin, rồi cho phản ứng với HX tạo ra muối amoni:

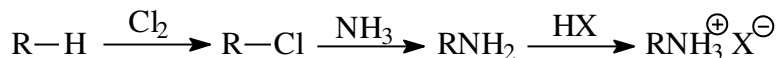


Các axit cacboxylic được điều chế từ dầu thực vật như dầu dừa hoặc oxi hóa parafin.

Nitro hóa parafin rồi khử hóa.



Clo hóa parafin thành dẫn xuất clo rồi cho phản ứng trực tiếp với amoniac :



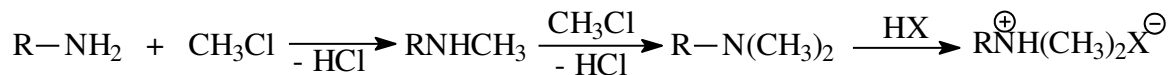
Clo hóa parafin có chứa khoảng 15% mạch nhánh thường nhận được 2-3% clorit bậc 1, 20-22% clorit bậc 2 và 1-3% policlorit, tuy nhiên trong quá trình này việc tách amin ra khỏi chất đầu tương đối khó.

Quá trình amin hóa các clorit bậc 2 có kèm theo phản ứng tách loại hình thành olefin. Sản phẩm của phản ứng thường là hỗn hợp amin bậc nhánh có 1, 2 đến 3 gốc thế anky.

Các sản phẩm amin thu được ở dạng muối vô cơ cũng là các chất HĐBM.

6.2.2. Tổng hợp các amin bậc 2, bậc 3 và muối amoni.

Các amin bậc 2 và bậc 3 cũng có thể hình thành trong quá trình tổng hợp các amin bậc 1. Phương pháp điều chế amin từ amin bậc 1 với ankyhalogen là phổ biến, sau đó cho phản ứng với HX tạo ra muối amoni :



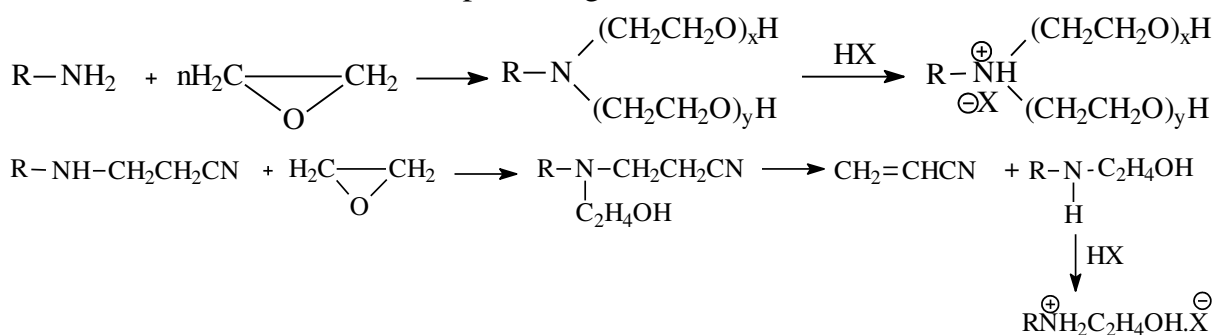
Từ amin bậc 1 cho phản ứng với fomandehit và hiđro :



Từ amin bậc 2 cho phản ứng với ancol :

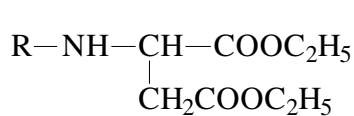


Từ amin bậc 1, bậc 2 cho phản ứng với etilenoxit :

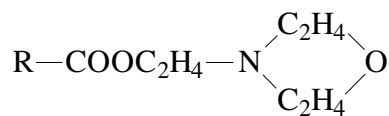


6.2.3. Tổng hợp các amin chứa liên kết ete, este và amit.

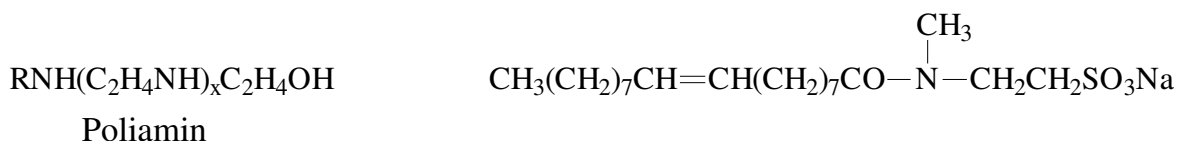
Các chất HDBM là các amin chứa liên kết ete và este cũng được sử dụng khá nhiều như :



Dietyeste N-ankyl succinic



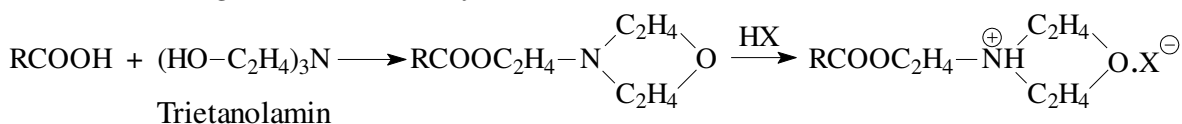
Este etanolmopholin của axit cacboxylic



Poliamin

Để điều chế có các phương pháp riêng như :

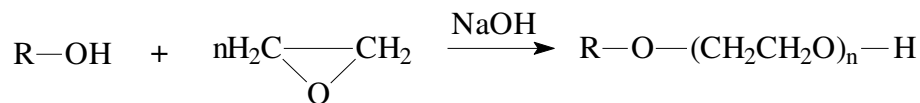
1/ Phản ứng của axit cacboxylic với trietanolamin :



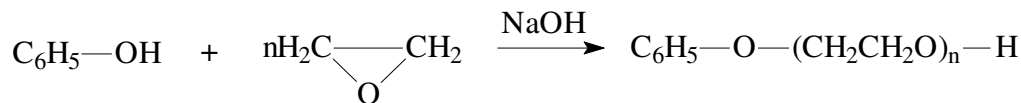
2/ Phản ứng của ankylamin với dietyeste malonat :

6.3.2. Tổng hợp các este polioxietylen và polioxietylenanol:

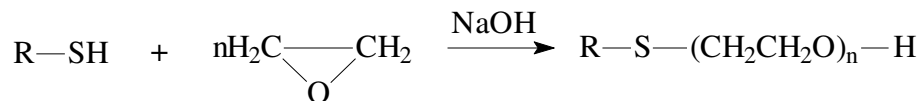
Phản ứng của ancol với oxietylen :



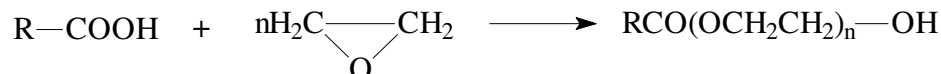
Phản ứng của phenol và ankyphenol với oxietylen :



Phản ứng của mecaptan với oxietylen :



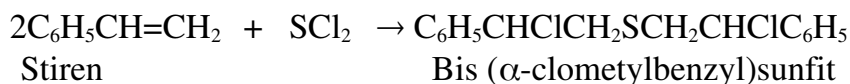
Phản ứng của axit cacboxylic với oxietylen :



6.3.3. Các chất hoạt động bề mặt chứa lưu huỳnh

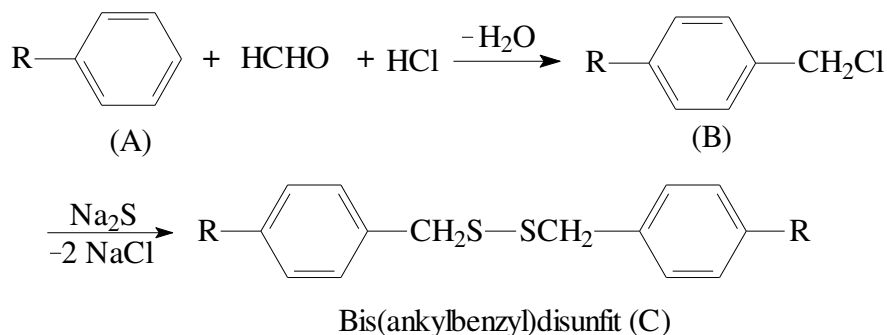
Các chất hoạt động bề mặt chứa lưu huỳnh thường có dạng liên kết $-S-$, $-S-S-$ hay $-S-CH_2-CH_2-S-$ như dưới đây .

1. Bis (α - clometylbenzyl)-sunfit (A) là một chất HĐBM chứa lưu huỳnh làm phụ gia cho được tổng hợp từ phản ứng của stiren với sunfuadiclo như sau :



2. Bis (ankybenzyl)disunfit (C) cũng là chất HĐBM chứa lưu huỳnh phụ gia cho dầu khoáng được tổng hợp từ ankybenzen và natri sunfua theo một dãy phản ứng sau:

Trước tiên clometyl hóa ankybenzen (A) cho clometylankybenzen (B), cuối cùng chất này cho phản ứng với natrisunfit cho sản phẩm (C) theo sơ đồ dưới đây :



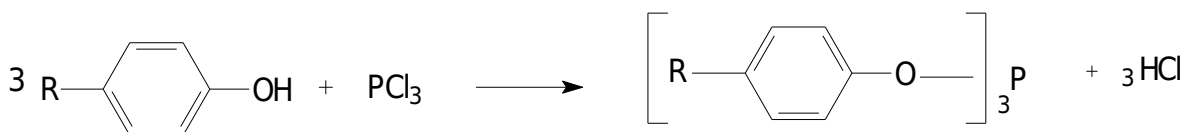
Tiếp theo tributylphosphit phản ứng với cacbon tetraclorua cho sản phẩm cuối cùng :



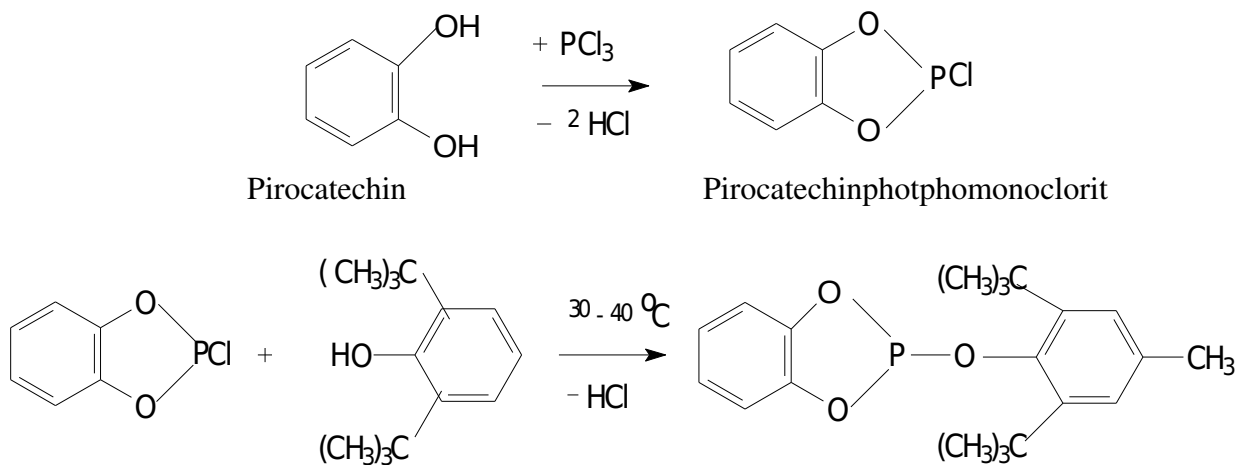
Đibutyleste của axit

Triclotmetylphosphonic

2/ Điều chế tri-p-ankylphenoxiphosphin từ phản ứng trực tiếp của ankylphenol với photphoritclorua theo sơ đồ sau :

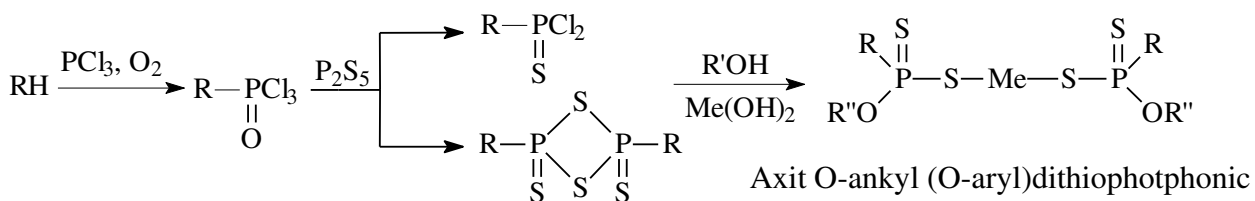


3/ Điều chế 2,6-đitert-butyl-4-metylphenyleste (A) của axit pirocatechinphosphoric bằng cách este hóa pirocatechinphosphomonoclorit theo sơ đồ sau :

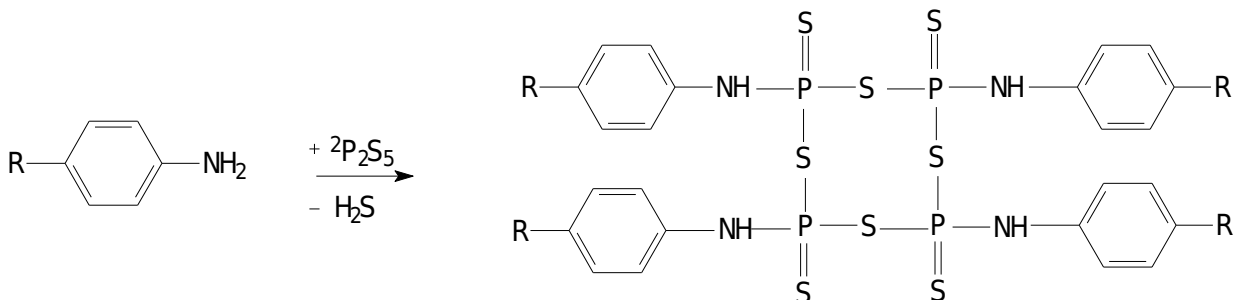


(A)

4/ Từ phân đoạn hidrocarbon điều chế axit O-ankyl(O-aryl)dithiophosphonic theo sơ đồ sau :



5/ Điều chế các hợp chất chứa P,S và N. Từ các amin thơm cho phản ứng với P₂S₅ nhận được các hợp chất chứa P,S và N dưới đây :



6.4. Tổng hợp các chất hoạt động bề mặt dựa trên cacbohidrat.

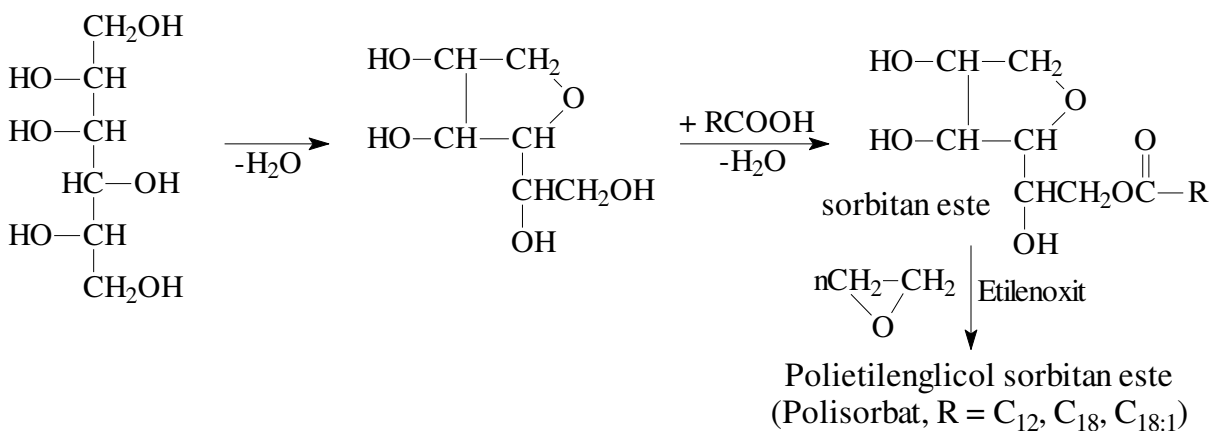
Cacbohidrat là nguồn nguyên liệu thiên nhiên được sử dụng làm nguyên liệu tổng hợp các chất hoạt động bề mặt. Ưu điểm của các chất hoạt động bề mặt này là có thể bị phân hủy trong thiên nhiên dưới tác dụng của vi sinh vật. Mặc dù cacbohidrat bao gồm nhiều loại nhưng đến nay dùng phổ biến vẫn là đường glucozơ, sacarozơ, sorbitol. Bảng 6.5 cho sản lượng và giá trung bình của các nguyên liệu này.

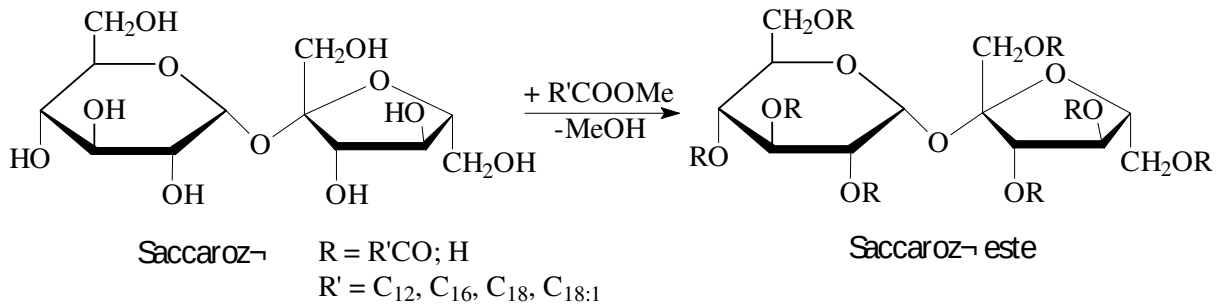
Bảng 6.5 Nguồn nguyên liệu cacbohidrat.

Nguyên liệu	Sản lượng (tấn /năm)	Giá trung bình (USD/kg)
Sacarozơ	130.000.000	0,70 – 0,80
Glucozơ	16.000.000	0,55 – 1,12
Sorbitol	8.000.000	0,53 – 1,70

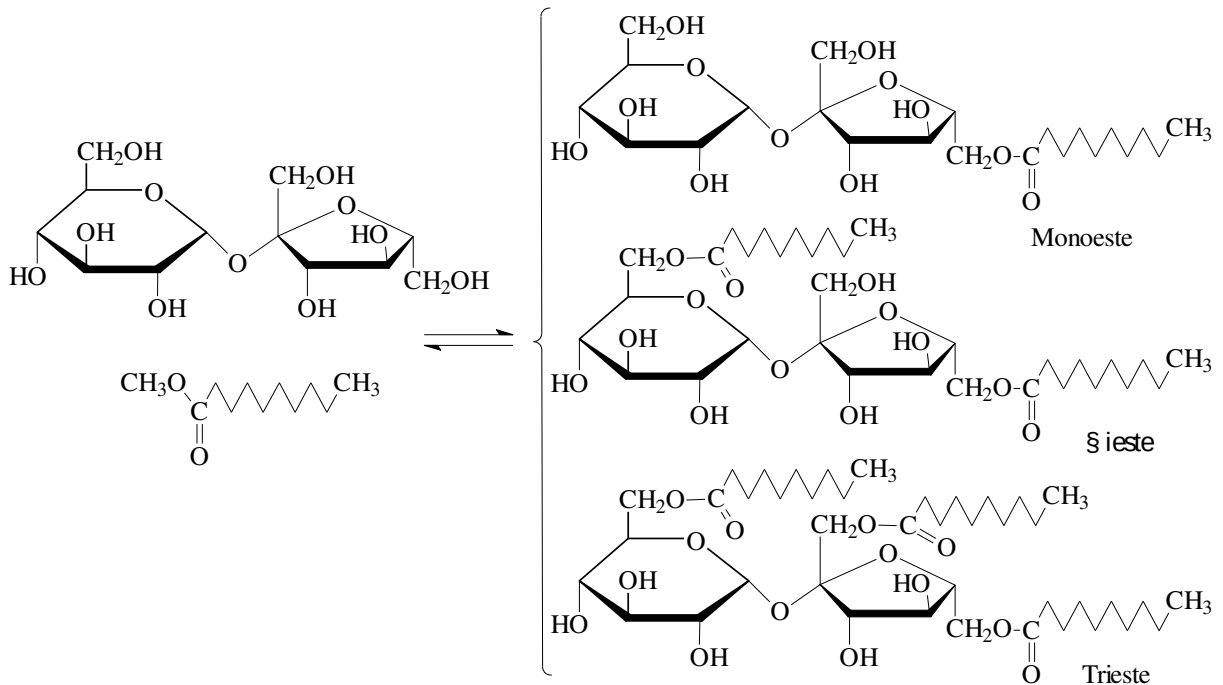
6.4.1. Sorbitan este

Sorbitan este đã được sản xuất công nghiệp bằng cách dehidrat hóa nội phân tử sorbitol trong sự có mặt của axit (ví dụ NaH_2PO_4) ở nhiệt độ $150 - 200^\circ\text{C}$ và có mặt xúc tác (ví dụ Na_2CO_3), este hóa với axit béo ở $200 - 250^\circ\text{C}$. Sản lượng hàng năm của sobitan este là 20.000 tấn (xem bảng 6.6). Quá trình phản ứng theo sơ đồ sau:





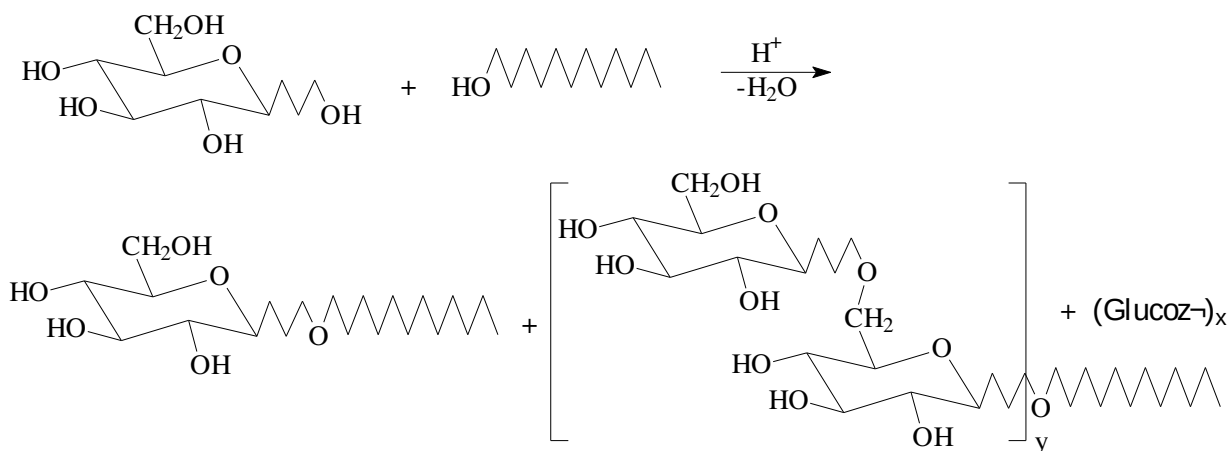
Sản phẩm thực tế của phản ứng là hỗn hợp nhiều loại este mono-, đi-, tri-, tetra- và pentaeste như sơ đồ dưới đây:



6.4.3. Dẫn xuất glucozơ.

1. Ankylopoliglicosit.

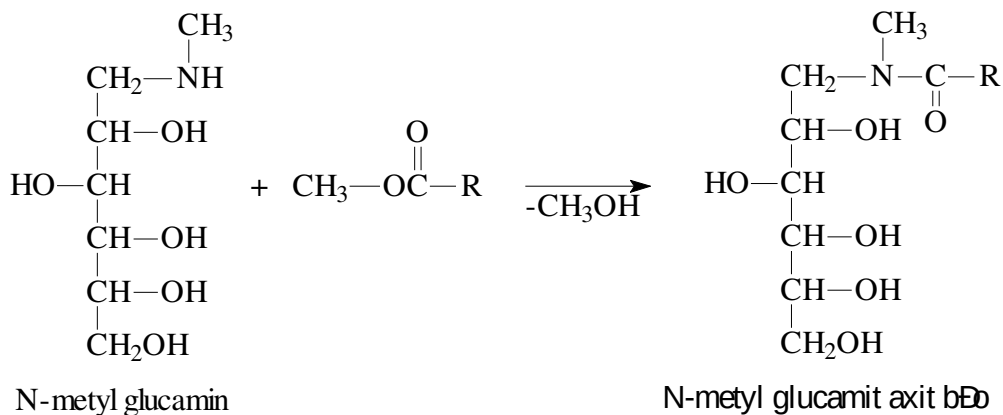
Tổng hợp ankylopoliglicosit được thực hiện từ 100 năm trước, phản ứng của glucozơ với ancol mạch dài $\text{C}_8\text{-C}_{16}$, kết quả sản phẩm của phản ứng là mono-, đi-, tri- và oligoglicosit hỗn hợp - và -anome như sơ đồ dưới đây:



Phản ứng được thực hiện có mặt xúc tác là axit p-toluensunfonic với lượng dư ancol bậc cao (2 đến 6 lần) dưới nước dưới áp suất thấp ở 100-120°C.

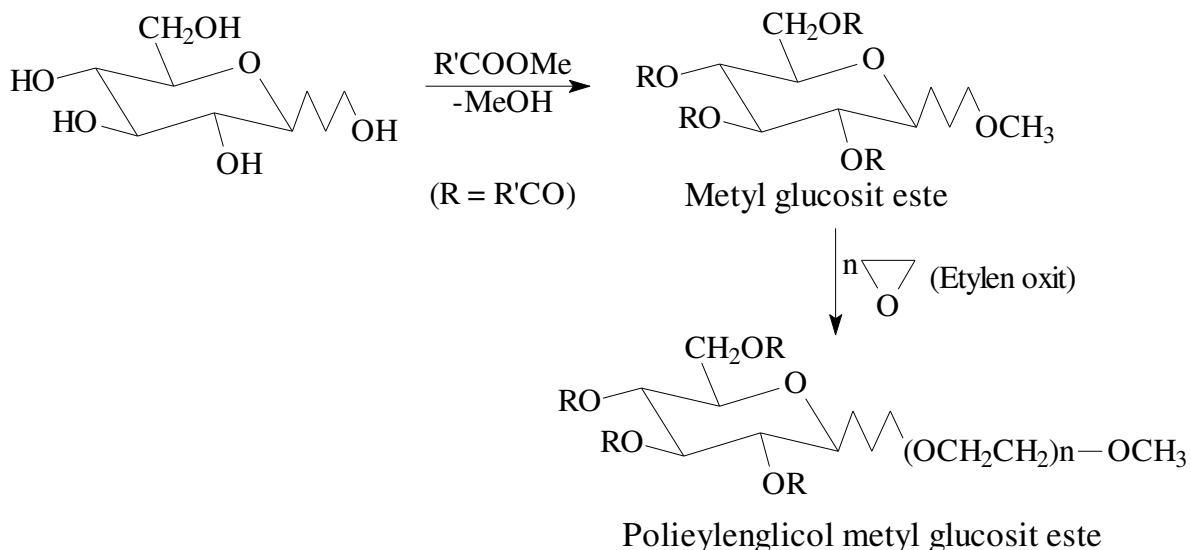
2. Glucamit axit béo.

Tổng hợp glucamit axit béo dựa trên phản ứng của glucozơ với metylamin dưới điều kiện khử (H_2/Ni) để hình thành N-metylglucamin. Chất này cho phản ứng tiếp với metyleste của axit béo cho N-metylglucamit của axit béo theo sơ đồ sau:



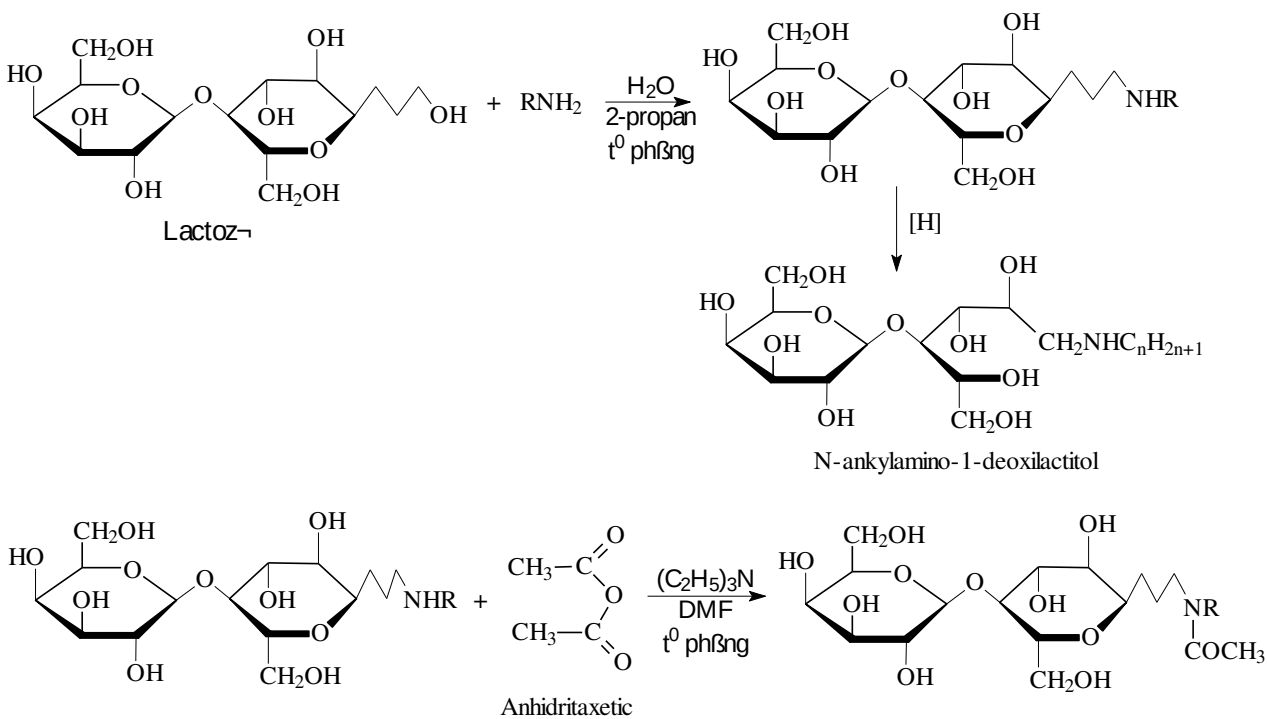
3. Tổng hợp metyl glucosit este.

Este hóa metyl glucosit với metyl este của axit stearic hay oleic để tăng cường tính kỵ nước (lipophilic), sau đó cho metylglucosit phản ứng với etilenoxit nhận được polietilenglicolmetylglucosit este.



6.4.4. Dẫn xuất của lactozơ.

Các chất hoạt động bề mặt từ đường galactozơ như N-ankylamino-1-deoxilactitol, N-axetyl-N-ankylactosylamin là các chất có hoạt tính sinh học, được điều chế trực tiếp từ phản ứng của lactozơ với amin hoặc anhidrit như sơ đồ sau:



6.5. Tổng hợp các chất hoạt động bề mặt lưỡng tính điện tích.

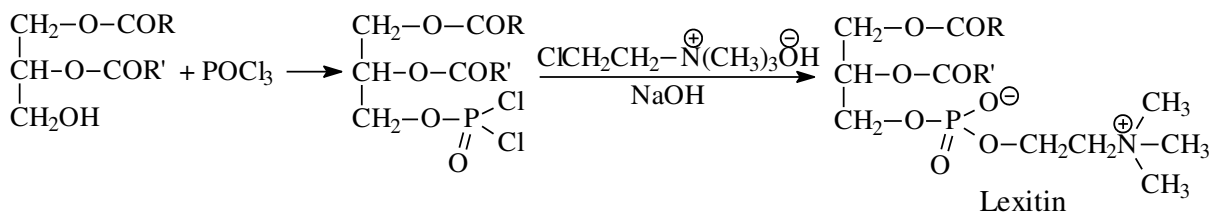
Các chất hoạt động bề mặt lưỡng tính trong phân tử chứa cả nhóm bazơ và nhóm axit, tuy nhiên nó chỉ chiếm một tỷ lệ nhỏ so với chất hoạt động bề mặt

anionic và cationic. Các chất được sử dụng nhiều như đodexyl- -analin $C_{12}H_{25}NHC_2H_4COOH$ được điều chế từ amin béo và este của axit acrylic:

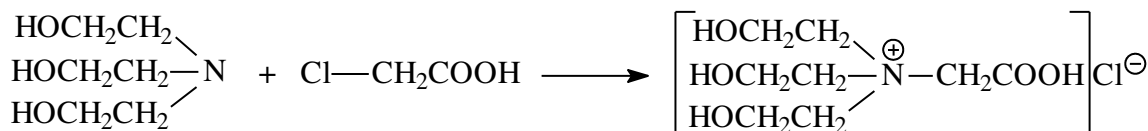
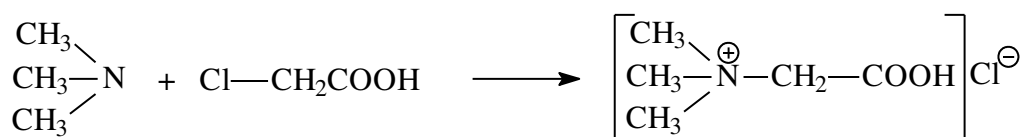


Gốc R có từ 8-16 nguyên tử cacbon và R' có từ 1-8 nguyên tử cacbon.

Dẫn xuất este của axit photphoric với glixerin cũng là một chất hoạt động bề mặt lưỡng tính được điều chế như sau:

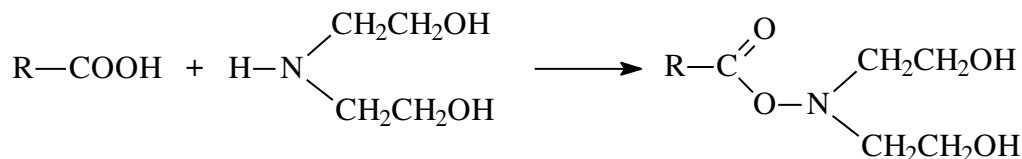


Tổng hợp betainic: Đi từ amin bậc ba hay trietanolamin:

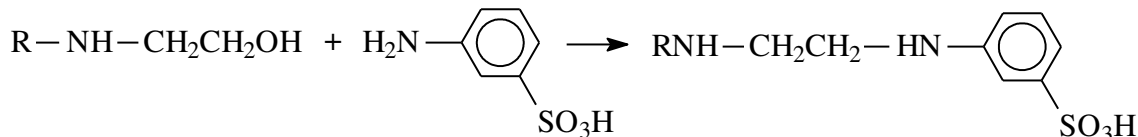


Trietanolamin

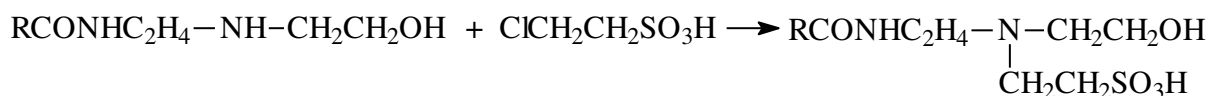
Tổng hợp ankylolamit từ phản ứng ngưng tụ của dietanolamin với axit béo:



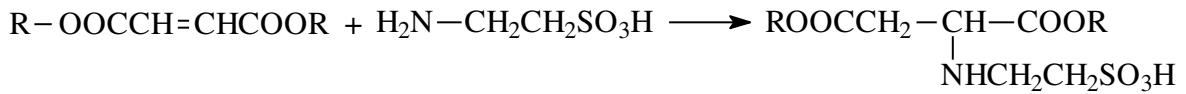
Tổng hợp chất hoạt động bề mặt dãy axit aminosunfonic axit:



Dãy aminosunfonic axit mạch thẳng có thể thu được qua phản ứng của etanolamin thế với halogenoamkansunfonic axit như sau:

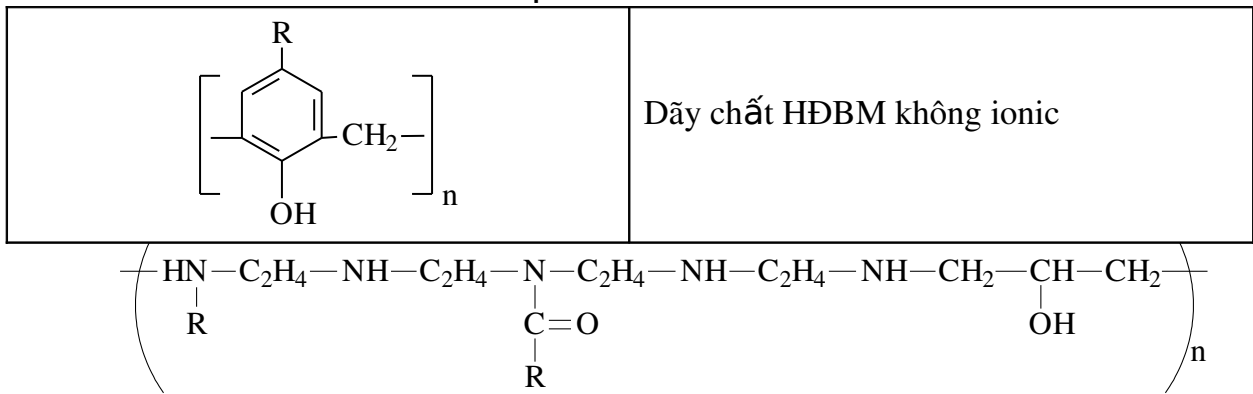
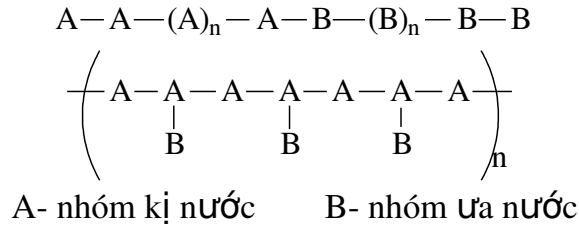


Hoặc khi cho este của axit maleic phản ứng với taurin sẽ xảy ra phản ứng của nhóm amino của taurin với nối đôi của axit maleic cho sản phẩm thuộc dãy axit aminosunfonic:



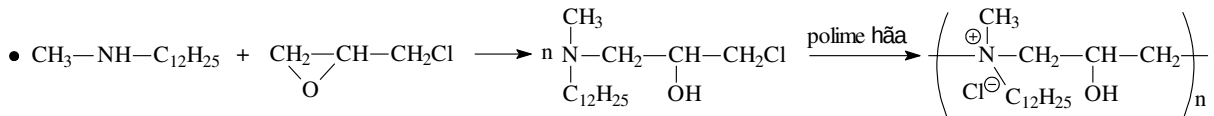
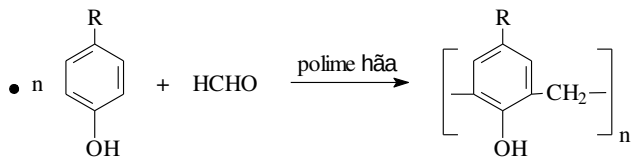
6.6. Tổng hợp các chất hoạt động bề mặt dãy polime.

Nhiều chất hoạt động bề mặt dạng polime được sử dụng làm chất nhũ hóa, trong phân tử của chúng chứa cả nhóm ưa nước (hidrophin) và kỵ nước (hydrophob) có dạng:



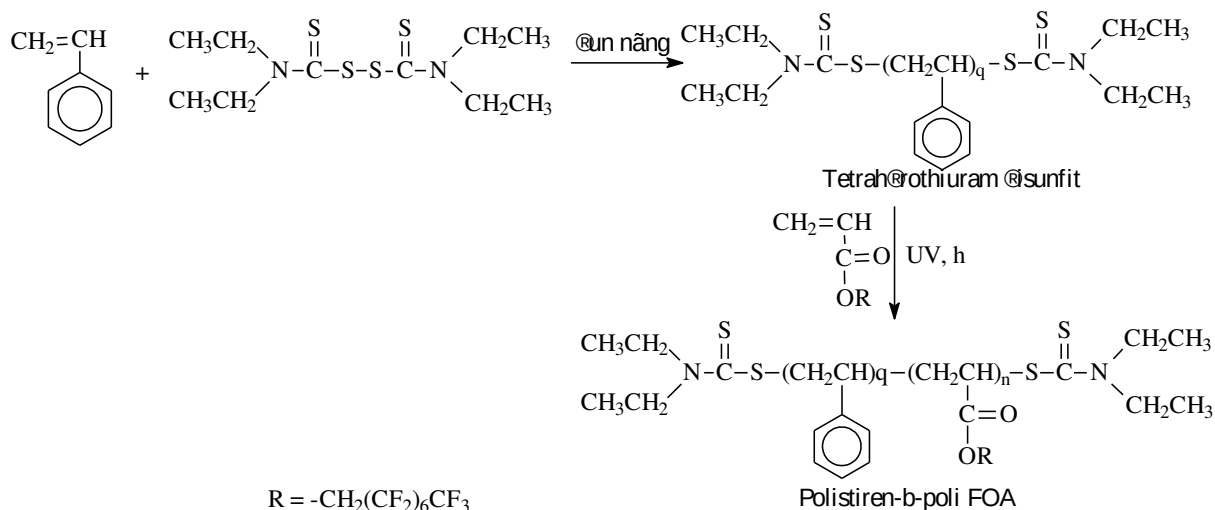
Chất HDBM cationic

Để điều chế có thể thực hiện polime hóa các monome, ví dụ:

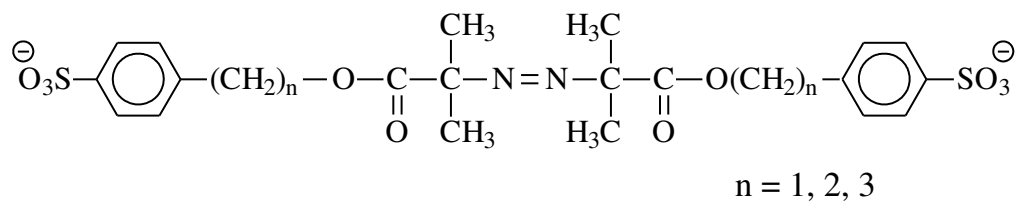


Tổng hợp chất hoạt động bề mặt polimeflo

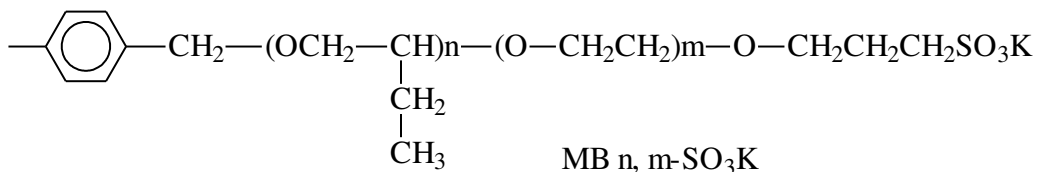
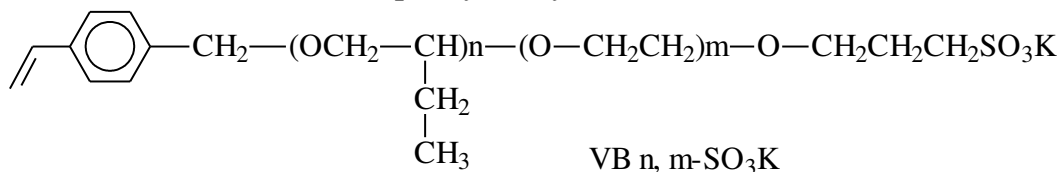
Năm 1922 đã thông báo tổng hợp được chất hoạt động bề mặt poli (1,1-dihidropflooctylacrylat) bằng phản ứng polime hóa có mặt chất AIBN trong khí quyển CO₂ ở 59,4⁰, áp suất 207 bar theo sơ đồ sau:



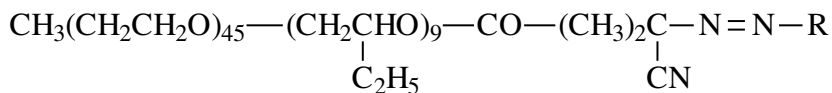
Một số chất hoạt động bề mặt polime:



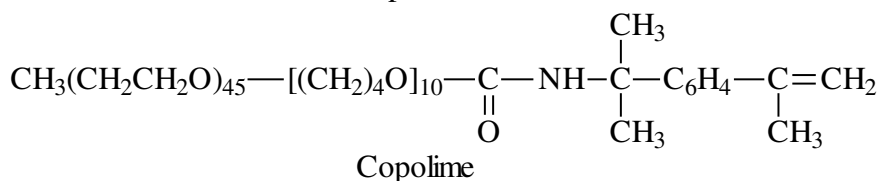
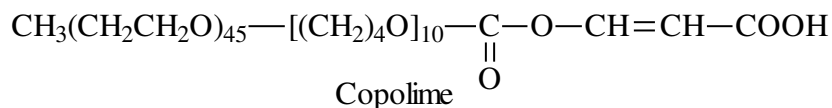
Muối amoni bis [2-(4'-sunfophenyl)ankyl]-2,2'-azodiisobutirat



Maleat dieste



Copolime



Chương 7. Các chất giặt rửa tổng hợp

Các chất giặt rửa có ý nghĩa quan trọng không phải chỉ trong đời sống hàng ngày mà cả trong công nghiệp, việc làm sạch các thiết bị, thùng chứa và môi trường xung quanh đều đòi hỏi phải có các chất giặt rửa. Hàng năm trên thế giới tiêu thụ hàng triệu tấn các loại chất giặt rửa khác nhau, tạo ra một ngành công nghiệp sản xuất các chất giặt rửa rất phát triển, sản lượng đều tăng lên hàng năm. Nguyên liệu cung cấp cho ngành công nghiệp này chính là các sản phẩm hóa dầu.

7.1. Thành phần các chất giặt rửa tổng hợp.

Thành phần chính của các loại xà phòng trước đây là muối natri hay kali của axit béo, thu được qua thủy phân các loại dầu thực vật (chủ yếu là dầu dừa), nó chiếm khoảng 70-80% còn lại là các chất độn như xô đa Na_2CO_3 (~4%), thủy tinh lỏng (~6%) và một vài chất khác. Thành phần của các chất giặt rửa tổng hợp bao gồm các chất HDBM, các muối vô cơ và một số chất hữu cơ hỗ trợ tăng cường tác dụng của các chất HDBM. Tùy thuộc vào yêu cầu sử dụng, thành phần của các chất giặt rửa có thay đổi. Ví dụ các chất giặt rửa dạng hạt chứa 12-25% (theo khối lượng) các chất HDBM hữu cơ, 25-40% trinitriphosphat hay chất thay thế, 0-25% natri peborat, 3-10% natri metasilicat, 0,5-1% muối natri của cacboxymetyl xenlulozơ và 5-25% natrisunfat. Ngoài ra còn cho thêm một ít chất men, chất tẩy trắng, chất thơm, chất màu, lượng nước ẩm và một vài phụ gia khác.

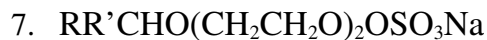
Dưới đây sẽ trình bày rõ thêm về các thành phần này.

7.1.1. Các chất HDBM.

Các chất HDBM bao gồm các chất HDBM anionic, cationic, không ionic và lưỡng tính.

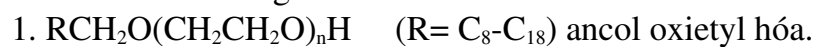
Chất HDBM anionic thông dụng là ankylbenzosunfonat (1), ankansunfonat (2), olefinsunfonat (3), hidroxiolefinsunfonat (4), este sunfonat của axit béo (5), ankylsunfat (6), sunfat của oxietylancol béo (7).

1. $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$.
2. $\text{RR}'\text{CHSO}_3\text{Na}$.
3. $\text{RCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$.
4. $\text{RCH}_2\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$.
5. $\text{RCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{COOCH}_3$.

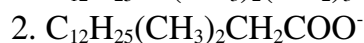
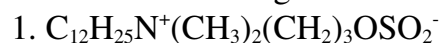


Chất HĐBM cationic như muối amoni bậc 4.

Chất HĐBM không ionic.



Chất HĐBM lưỡng tính như :



7.1.2. Các muối natriphotphat.

Thành phần muối natriphotphat trong các chất giặt rửa chiếm 30-50%; nó có tác dụng tạo phức với các ion kim loại nặng trong nước; tùy theo loại muối photphat mà tỷ lệ các ion kim loại nặng (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺) có thể tạo ra khác nhau (bảng 7.1). Muối photphat là một hỗn hợp gồm nhiều loại như pyro-, meta-, ortho- và polyphotphat.

Bảng 7.1. Tỷ lệ các ion kim loại tạo phức.

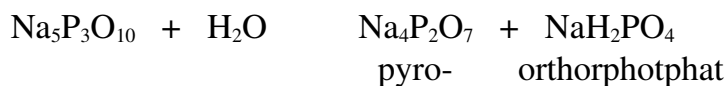
Natriphotphat	Số gam kim loại tạo phức với 100 gam photphat		
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺
Tetranatripyrophotphat	4,7	8,3	0,273
Hexanatriphotphat	19,5	2,9	0,031
Tetranatrioliphotphat	18,5	3,8	0,092
Trinatripolyphotphat	13,4	6,4	0,184

Các muối photphat có tác dụng làm mềm hóa nước và điều chỉnh pH của dung dịch giặt rửa.

Metaphotphat bị phân hủy trong máy giặt và tạo ra một sản phẩm nhớt, ortho- và pyrophotphat có tác dụng giặt rửa kém và tạo kết tủa canxi với nước cứng. Trinatri-polyphotphat tạo phức với in canxi và ngăn ngừa muối canxi bám vào sợi, vải khi giặt.

Một vài loại photphat ngưng kết tạo ra cho chất giặt rửa bị vón cục, điều này có thể tránh được khi trong thành phần chất giặt rửa có tỷ lệ hỗn hợp tetranatripyrophotphat và hexanatriphotphat đạt 4:1 đến 1:1.

Muối trinatripolyphotphat có khả năng tạo phức với ion kim loại kiềm thổ và phân tán chất màu nhưng trong dung dịch nước dễ bị thủy phân cho axit pyro- và orthophotphat.



Muối trinatripolyphotphat làm tăng độ bền của nước và do đó thiếu sự có mặt của nó trong thành phần chất giặt rửa sẽ làm giảm chất lượng của sản phẩm.

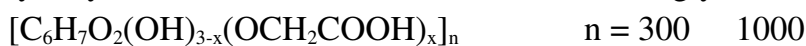
7.1.3. Silicat.

Silicat kim loại kiềm hòa tan là một hệ hóa học phức tạp. Dung dịch của nó có thể chứa monome, đime và polime với khối lượng phân tử cao. Sự có mặt của silicat có thể làm thay đổi tính chất của muối photphat. Nó có tác dụng làm giảm sự ăn mòn thiết bị. Nó có khả năng làm tăng chất lượng của các chất giặt rửa. Nồng độ tối thiểu của silicat natri Na_2SiO_3 là 700g/ml, có tác dụng ức chế ăn mòn kim loại. Hỗn hợp silicat- photphat làm tăng nồng độ tới hạn mixen (CCM) của chất HĐBM và làm tăng hoạt tính bề mặt.

Silicat có tác dụng làm ổn định pH, có tác dụng sát trùng yếu, giảm sự tạo bọt của chất giặt rửa, làm tăng phẩm chất của nó và làm giảm sự hút ẩm.

7.1.4. Cacboxymetylxenlulozơ (KMX).

Cacboxymetylxenlulozơ là este của xenlulozơ và axit glycolic:



Mức độ polime hóa n xác định độ mềm của dung dịch KMX trong nước và các tính chất khác. Các chất giặt rửa có KMX ở dạng muối natri.

Ý nghĩa cơ bản của KMX là ngăn ngừa sự lắng đọng và làm bẩn trên sợi, KMX có khả năng giữ duy trì các chất bẩn trong dung dịch và làm tăng độ trắng của sợi lên 1,6-1,7 lần. KMX cần phải ở dạng hạt để nó dễ dàng phân tán và không bị hòa tan.

7.1.5. Một số muối khác.

Natri sunfat có tác dụng điện li, nó làm tác dụng hoạt động bề mặt tốt hơn. Trong 1 lít chất giặt rửa có khoảng 1 gam natri sunfat, nó thường có phản ứng axit.

Canxicacbonat làm tăng phản ứng kiềm và làm tăng khả năng tạo huyền phù. Tuy nhiên hiện nay nó chỉ được sử dụng một lượng giới hạn.

7.1.6. Chất tẩy trắng.

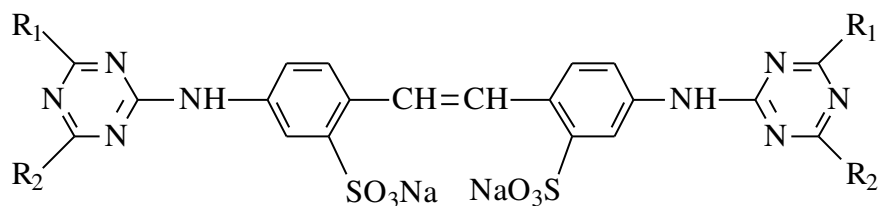
Hiện nay trong bột giặt luôn luôn có pha trộn chất tẩy trắng, thường dùng là các chất hữu cơ như stilben, cumarin, pyrazolin... tùy theo yêu cầu của sản phẩm. Chất tẩy trắng chỉ chiếm một lượng nhỏ, khoảng 0,5% khối lượng.

Chất tẩy trắng là các chất màu phát quang có khả năng hấp thụ ánh sáng vùng tử ngoại 300-400nm và thay đổi nó sang vùng khả kiến 400-500nm. Trường hợp không có vùng tia tử ngoại thì tác dụng tẩy trắng vẫn được bảo tồn. Khi đồng thời cho vài chất tẩy trắng khác nhau vào chất tẩy rửa sẽ cho kết quả tốt hơn vì phổ hấp thụ ánh sáng rộng hơn, sợi hoặc vải giặt trắng hơn. Hướng nghiên cứu hiện nay là tổng hợp các chất tẩy trắng có tác dụng bền với ánh sáng và tẩy trắng hơn.

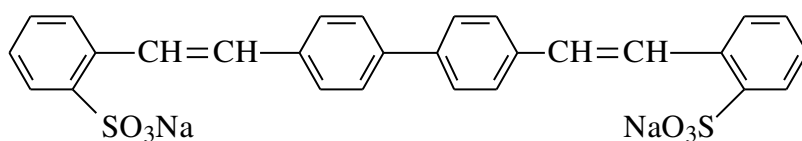
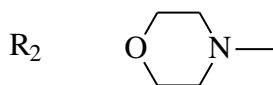
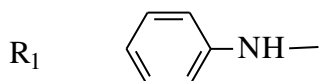
Chất tẩy trắng hiện nay hay dùng là *trans*-triazinaminostiben và -metylumbeliphenon. Ngoài ra cũng dùng chất vô cơ như natripeborat $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ làm chất tẩy trắng. Nó có thể chiếm một lượng lớn (20-30% trọng lượng) để làm tăng độ trắng của sợi khi giặt và làm sạch các vết bẩn của quả chín, dứa, cacao, cà phê, rượu nho. Tác dụng tẩy trắng của natripeborat là phản ứng oxi

hóa, trước tiên là của H₂O₂ sinh ra oxi hoạt động xử lý sợi vải. Trong điều kiện nhiệt độ 90°C, pH=10-10,5 các borat bị phân hủy nhanh tạo ra oxi cho phản ứng oxi hóa nói trên.

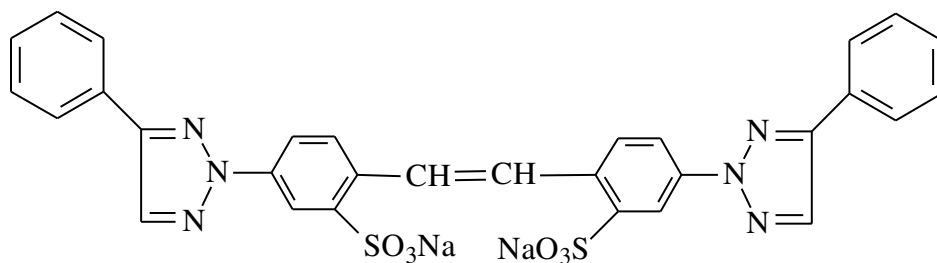
Các chất tẩy quang



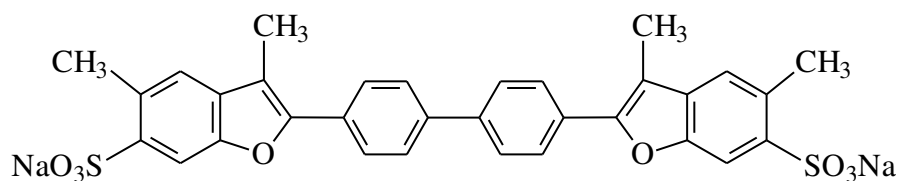
Dẫn xuất stilben 4,4'-bis(4-anilin-6-mopholin-s-triazin-2-ylamino)-
-2,2-stilben @sunfonat natri



Tinopal-CBS-X (Ciba Geigy)
(Dẫn xuất @phenyl)



Blankophor BHC (Bayer)
(Dẫn xuất stilben)

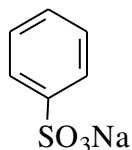


4,4'-bis(3,5-dimetyl-6-sunfonat natri benzo furan) diphenyl (Ciba-Geigy)

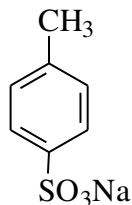
7.1.7. Chất làm giảm độ nhớt.

Với mục đích làm giảm độ nhớt của các hợp phần chất giặt rửa, làm tăng chất lượng của nó, người ta thêm vào các chất phụ gia. Các chất này thường dùng là ankylbenzosunfoaxit (chủ yếu là toluen- và xylensunfoaxit).

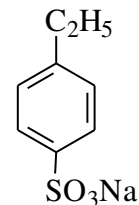
Các chất phân tử nhỏ không phải là chất HDBM, tác dụng của nó là làm thay đổi thành phần hỗn hợp.



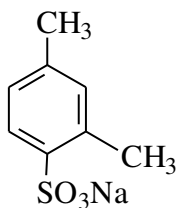
Natri benzensunfonat



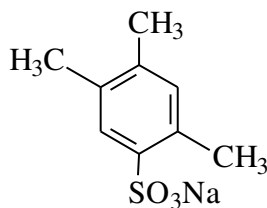
Natri p-toluensunfonat



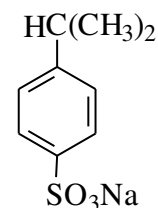
Natrietylbenzensunfonat



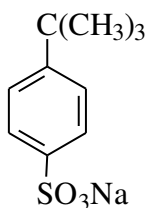
Natri
1,3-đimetylbenzensunfonat



(NH₄, K, Mg, Ca)
Muối của
1,3,4-trimetylbenzensunfonat



Muối cumensunfonat



Natri t-butylbenzensunfonat

7.1.8. Các enzym.

Các chất giặt rửa với thành phần ở trên (chất HDBM, photphat, borat, cacboxymetylxenlulozơ, chất tẩy trắng...) không làm sạch được các vết bẩn như máu, sữa và các chất protein khác. Để làm sạch các chất này phải dùng các loại enzym vi sinh.

Các enzym là các phân tử protein sinh học phổ biến trong thiên nhiên, phải trộn thêm các enzym (proteaza) vào thành phần chất tẩy rửa, xúc tác phân hủy protein thành các hợp chất tan trong nước. Các loại enzym này thu được qua lên men sinh học.

Các chất đó là các enzym amilaza để thủy phân hidrocacbon và lipaza phân hủy chất béo. Các enzym trộn vào chất tẩy rửa ở trạng thái khô hoặc phun dung dịch nồng độ cao vào natripolyphotphat, tạo ra các dạng hạt.

Cơ chế hoạt động của enzym có thể nêu ra theo sơ đồ sau:



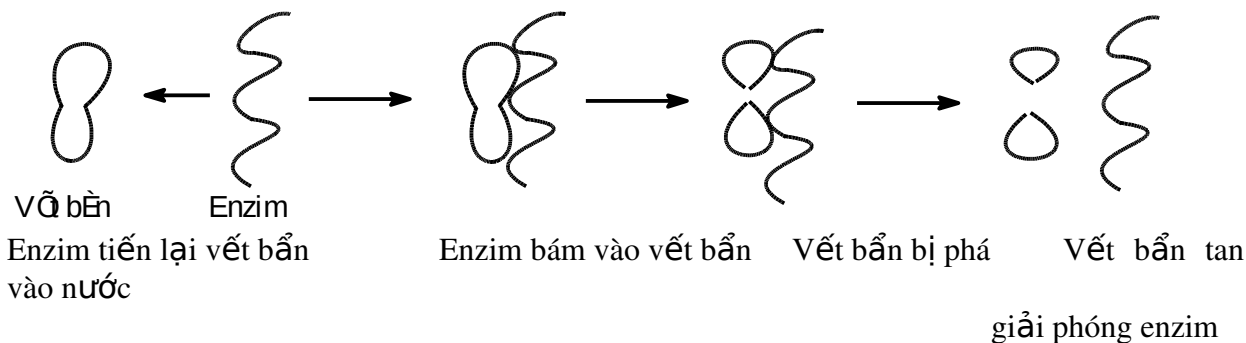
E- enzym

S-cơ chất ban đầu

P-sản phẩm

Phản ứng được thực hiện theo hai giai đoạn, ban đầu enzym gặp cơ chất tạo ra một chất phức hợp, sau đó nó giải phóng enzym và tạo ra sản phẩm.

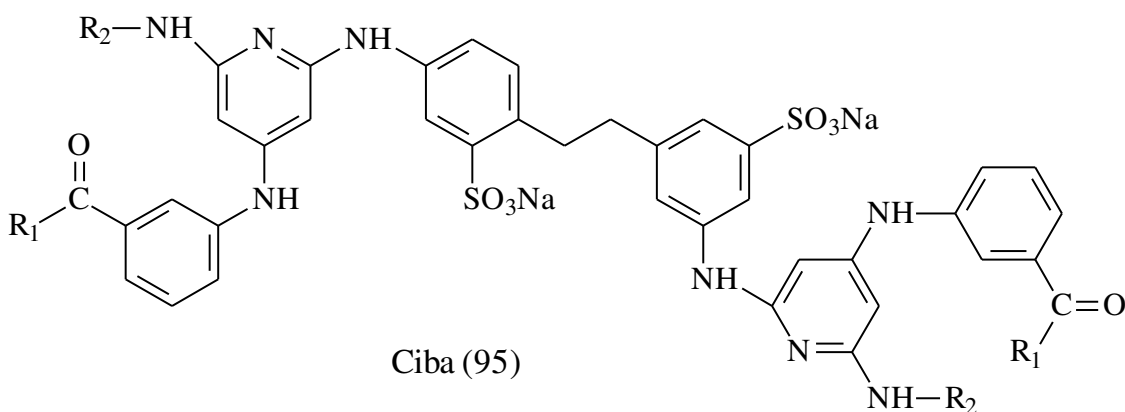
Quá trình làm sạch vết bẩn của enzym có thể mô tả theo sơ đồ sau:



Nồng độ của enzym, các yếu tố vật lý, hóa học bên ngoài đều có ảnh hưởng đến hoạt động của enzym. Tác động của enzym bị suy giảm, chẳng hạn các muối khan không ảnh hưởng đến tác động của enzym nhưng muối ngậm nước (ví dụ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) lại làm suy giảm tác động của enzym.

7.1.9. Chất bảo vệ chống ánh nắng mặt trời.

Để bảo vệ sự thay đổi của màu sắc và cấu trúc sợi của quần áo, vải vóc phơi ngoài nắng trước tác động của ánh sáng mặt trời người ta thêm vào chất tẩy rửa các chất chống tác động của ánh sáng mặt trời đặc biệt là các tia tử ngoại. Ví dụ chất dưới đây:



7.2. Công thức pha chế các chất tẩy rửa.

Mỗi hãng sản xuất đều có công thức pha chế các chất tẩy rửa riêng của mình, tuy nhiên chúng cũng có thành phần giới hạn chung cho mỗi loại chất tẩy rửa.

7.2.1. Bột giặt và xà phòng dạng bánh.

Thành phần của bột giặt bao gồm các chất HDBM như ABS, LAD, các chất làm mềm nước và ổn định pH như TPP (trinatri poliphotphat), natri silicat, Na cacbonat, Na sunfat, các chất tẩy quang, chất màu và chất thơm... Ví dụ có thể xem các bảng 7.2 dưới đây.

Bảng 7.2. Thành phần các chất.

	Loại thông thường	Loại có chứa enzym
Các chất HĐBM	15-20%	17
Trinatripolyphotphat	40-45%	35
Tetranatripyrophotphat	- -	
Natrisilicat	3-8	5-8
CacboxymetylxenlulozƠ	0,9-1	1
Natripeborat	20-25	0-20
Muối peoxit Ổn định	0,3-2	0-2
Natri toluensunfonat	0-2	
Chất tẩy quang	0,3-0,4	0,2
Natrisunfat	10-25	33
Chất ẩm	5-10	5

Loại xà phòng giặt được sử dụng phổ biến trước đây là xà phòng dạng bánh ,các đồ giặt như quần áo, chăn màn ,khăn mặt ... được ngâm ướt sau đó sát xà phòng , vò bằng tay và ngâm một thời gian rồi mới xả nước .Xà phòng dạng cứng được ép khuôn có trọng lượng và kích thước thay đổi ,nguyên liệu chính là muối natri của axit béo thu được qua thủy phân dầu béo động thực vật như mỡ bò,dầu dừa,dầu cỌ ... ngoài ra còn các phụ gia khác như silicat ,đất sét.

7.2.2. Chất giặt rửa dạng lỏng.

Các chất giặt rửa dạng lỏng là các sản phẩm đang thu hút người tiêu dung hiện nay,công thức pha chế chung có một số điểm khác so với các chất giặt rửa dạng bột. Khó khăn cần giải quyết ở đây là vấn đề làm dịu nước để việc giặt giữ đạt hiệu quả tốt và không thể đưa một chất tẩy tẩy vào dung dịch.Người ta khắc phục bằng cách thay đổi thành phần và tỷ lệ một số chất như nêu ra ở bảng 7.3.

Bảng 7.3. Thành phần các chất.

	Rửa bằng tay	Rửa bằng máy
Ankylbensunfonat	6,5-8,5	6
Xà phòng kali	1,5-2,2	2,6
Chất HĐBM	2,5-3,5	3,5
Toluensunfonat	-	1
Trinatripolyphotphat	27-30	25
Natrisilicat	2	-
Chất tẩy quang	0,1	0,1
Enzim	-	9Gu/mg
Pentaborat	-	2
Glixerol	-	5
Dầu thơm	0,4	0,2

Nước	đủ 100	đủ 100
------	--------	--------

7.2.3. Chất làm mềm sợi vải.

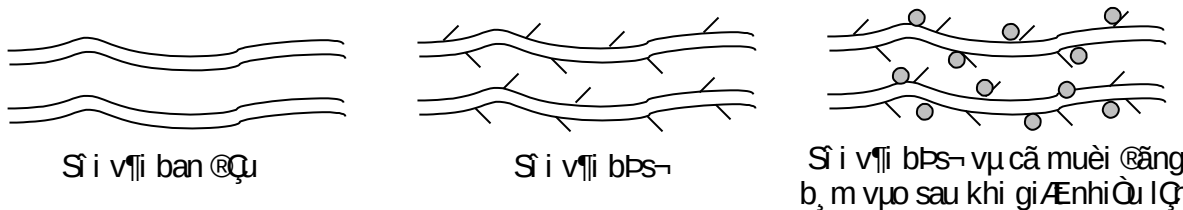
Các vải sợi giặt nhiều lần thường bị xơ cứng lại, để làm mềm chúng người ta pha chế dung dịch chất làm mềm sau khi giặt tẩy bằng các chất tẩy rửa. Bảng 7.4 chỉ ra công thức chung của chất làm mềm sợi vải.

Bảng 7.4. Công thức chung của chất làm mềm sợi vải.

Công thức A	
Disteryldimethylamoni clorua (DSDMAC)	6-9%
Dầu thơm	0,2-0,5%
Màu	0,0001%
nước	đủ 100
Công thức B	
Diankyl imidazolin (75%)	6-9%
Dầu thơm	0,2-0,5%
Màu	0,0001%
Nước	đủ 100

Tác dụng của chất làm mềm sợi vải:

Sợi vải trước khi giặt nhiều lần rất mượt mà nhưng sau khi giặt nhiều lần thì bị xơ, có chất đóng bám của các loại muối trong nước vào các xơ này thành cục cứng, có khuynh hướng ngăn cản dung dịch giặt rửa thấm vào.



Trong các dung dịch nước giặt, sợi chứa điện tích âm cho nên có khuynh hướng hút các phân tử DSDMAC mang điện tích dương làm trung hòa điện và tan vào nước, các sợi vải được giữ sạch và trở nên mềm mại.

7.2.4. Chất rửa chén, bát, kính, men sứ.

Các chất rửa chén bát, nồi, bồn tắm, bồn rửa bát, bếp gas, vòi nước, kính... là lau chùi bề mặt vật rắn có các vết bẩn dầu mỡ, rỉ sét đòi hỏi phải có thành phần các chất tẩy sạch dầu mỡ, tẩy sạch rỉ sét, tẩy vết mờ trên kính. Bảng 7.5 là một ví dụ về thành phần các chất pha chế chất tẩy rửa chén, bát, kính, men sứ...

Bảng 7.5. Thành phần các chất.

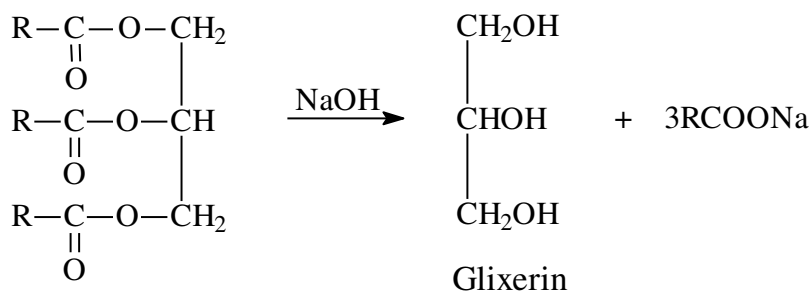
Ankylbenzen mạch thẳng	13-15%
Ankylatesunfat (Na) $RO(CH_2CH_2O)_n-SO_3$	0-3
Ankylatesunfat (NH_4^+)	0-7

AOS*	0-3
Đietanolamit	1-2
Xilensunfonat Na	0-3
Urê	2-3
Etanol	1
Dầu thơm, chất màu, nước	ĐỦ 100

* Anpha olephinsunfat (AOS)

7.2.5. Xà phòng tắm.

Thành phần chính của xà phòng tắm là muối natri của axit cacboxylic mạch dài R-COONa, nó thu được qua thủy phân dầu mỡ thực vật.



Các chất béo chính được dùng là dầu dừa, dầu cọ, mỡ bò và mỡ dê cừu. Thành phần axit cacboxylic trong các loại dầu mỡ này thay đổi từ C₁₀ đến C₂₀ như bảng 7.6.

Để pha chế được xà phòng tắm, ngoài muối natri của các axit béo mạch dài còn đòi hỏi các chất phụ gia khác (bảng 7.7).

Bảng 7.6. Thành phần axit trong dầu, mỡ công nghiệp (%).

Mạch cacbon	<C ₁₀	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₀ *	>C ₂₀ **
Axitcacboxylic	Capric lauric		myristic	Palmitic	Palmitoleic	Stearic	Oleic	linoleic			
Dầu cùi dừa	9,5	6,0	47	18	9,4	0,1	2,0	5,5	2,5	0,0	0,0
Dầu cọ (hạt)	3,5	3,0	47	16,2	8,6	0,2	2,3	16,1	3,1	0,0	0,0
Mỡ	0,0	0,0	0,0	3,4	25,6	4,7	22,3	38,4	3,2	0,5	0,5
Dầu cọ (vỏ)	0,0	0,0	0,0	1,4	56,9	0,4	5,1	28,5	7,2	0,1	0,1

* arachidic, gardoneic

** axit no và không no

Ngoài ra trong xà phòng tắm còn có các chất khác như các chất bảo quản, chất màu, chất thơm, chất tẩy quang, chất diệt khuẩn.

Bảng 7.7. Thành phần phụ gia chủ yếu của xà phòng tắm.

Thành phần các chất	Tác dụng
Axyl coco isothionat Na	Hoạt chất tạo bọt và tẩy rửa.
LAS Na	Tác động tốc độ tạo bọt và khối lượng bọt
Xà phòng	Cho bọt một cảm giác kem làm dẻo hóa

Isothinat Na	Chất làm rắn lại
Stearat Na	Chất làm rắn lại
Oxit titan (TiO ₂)	Chắn sáng, sắc trắng
Axit stearic	Chất dẻo hóa, mềm mại
Dầu khoáng chất	Dầu tắm
Hương liệu	Tạo mùi thơm

Bảng 8.8. Công thức pha chế xà phòng tắm.

Thành phần các chất	Tỷ lệ phần trăm (%)
Axyl coco isothionat Na	44-60
Alkyl benzen sunfonat Na	0-2
Xà phòng	7-8
Isothinat Na	2
Axit stearic	15-19
Natrisunfat	5
Chất bảo quản	+
Oxit titan (TiO ₂)	0,2
Dầu thơm	+
Nước	Vừa đủ 100

7.2.6 Nước tắm và sữa tắm

Nước tắm

Trong mấy năm gần đây để làm dịu nước tắm tạo ra cảm giác dễ chịu người ta thường cho thêm một chất phụ gia vào nước tắm, các chất này thường là hỗn hợp một số muối và chất thơm như công thức cho ở bảng dưới. Các muối này có tác dụng làm mềm nước và giảm độ kiềm vì vậy các dung dịch này còn được gọi là “muối tắm”. Công thức (II) là sản phẩm có chất lượng cao hơn, có thêm các chất HDBM tạo bọt như xà phòng tắm (bảng 7.9 và 7.10).

Bảng 7.9 Công thức pha chế dung dịch phụ gia nước tắm (I)

Phụ gia/ Công thức	A	B	C
Na Tripoliphosphat	45-55	45-55	-
Na Sesquicacbonat	45-50	-	-

Na Clorua	-	45-55	75-90
Borax	-	-	-
Dầu thơm	+	+	5-20
Chất màu	+	+	+
			+

Bảng 7.10 Công thức pha chế dung dịch phụ gia nước tắm (II)

Chất phụ gia	Tỷ lệ
Na bicacbonat	40-50
Axit tataric	35-45
Natri Hexametaphotphat	8-15
Cacboxylmetyl xenlulose	1,5-3
Na Laurylsunfat	2,5-7
Dầu thơm	+

Sữa tắm

Sữa tắm là sản phẩm sử dụng khi tắm bồn hay dưới vòi hoa sen được dùng thông dụng hiện nay, thành phần của nó thay đổi tùy theo hãng sản xuất tuy nhiên có thể phân làm hai loại: loại không chứa xà phòng (muối natri miristat, oleat, laurat ..), và loại có chứa xà phòng. Không kể xà phòng, thành phần của chúng bao gồm các chất HDBM khác, chất chống oxy hóa, chất bảo quản, dầu thơm đặc biệt là chất tạo độ nhờn là silicon như các công thức nêu ra ở bảng 7.11 và 7.12 dưới đây.

Bảng 7.11 Công thức pha chế sữa tắm (I)

Chất / Công thức	A / Tỷ lệ	B / Tỷ lệ
Na Isothionat	9	5
LES	-	2
Cocobetain	6	-
Cocoamidopropyl betain	-	8
Dầu silicon	5	5
Jaguar C-13-5 (+)	0,1	0,1
Fomol	0,1	0,1
Chất bảo quản	+	+
Dầu thơm, nước	ĐỦ 100	ĐỦ 100

Bảng 7.12 Công thức pha chế sữa tắm (II)

Chất / Công thức	A (sản phẩm trong) Tỷ lệ	B (sản phẩm đục) Tỷ lệ

Axit miristic	5 - 8	5 - 8
Axit lauric	5 - 8	5 - 8
Axit oleic	2 - 4,5	2 - 4,5
Glixerin	10 - 15	10-15
NaOH 49%	7 - 10	7 - 10
Fomol	0,05-0,25	0,05-0,025
Coco amidopropyl betain	12 - 20	12-20
Silicon(thể sữa)	-	2 - 6
EDTA Na	0,05- 0,15	0,05-0,15
BHT (+)	0,02-0,07	0,02-0,07
NaCl	+	+
Chất màu	+	+
Dầu thơm	+	+
Nước	ĐỦ 100	ĐỦ 100

(+) BHT - 2,6 -Đi-tert-butyl - 4-metyl phenol

7.3. Dầu gội đầu

Dầu gội đầu là loại xà phòng gội đầu dạng lỏng đóng chai, chức năng của nó là gội sạch tóc, tẩy hết các chất bẩn do bụi bặm, dầu và các tế bào da đã chết bám trên tóc và da đầu gội là gàu. Dầu gội đầu đảm bảo một số tính chất sau:

- Dễ dàng hòa tan trong nước cứng hay mềm.
- Tạo bọt nhanh và tiêu tan nhanh khi xả nước.
- Có độ trung tính cao, không ăn da.
- Làm sạch tóc, sạch gàu, tạo cho tóc mềm, trơn mượt, tránh rụng tóc nhiều.
- Có mùi thơm dễ chịu.

Để có được các tính chất như vậy, dầu gội đầu bao gồm các thành phần chất sau đây: các chất HĐBM, chất điều hòa, chất chống gàu, chất dưỡng tóc và chất thơm.

Thành phần các chất trong dầu gội đầu:

1. Chất hoạt động bề mặt.

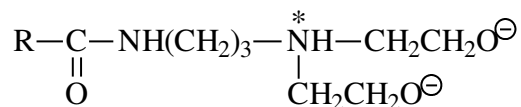
Chất HĐBM giữ vai trò quan trọng trong thành phần dầu gội đầu, nó bao gồm nhiều loại, mỗi loại có ưu, nhược điểm riêng.

a. Chất hoạt động bề mặt anionic.

- Xà phòng hay muối Na, K của axit béo, thu được qua thủy phân dầu mỡ. Chúng có ưu điểm là giá rẻ, không tẩy đi nhiều vết dầu mỡ trên da đầu, làm tóc mềm nhưng có nhược điểm là độ kiềm hơi cao, bị giảm bọt trong nước cứng.
- Các chất ankyl và arylsunfonat có tác dụng tẩy rửa tốt, tẩy dơ cao, khả năng tạo bọt tốt, giá không đắt..

- Sunfat (ankylsunfat PAS, ankyleste sunfat LES) có tác dụng tẩy rửa tốt, tạo nhũ tương tốt, tạo bọt tốt.
- Amit thế, ví dụ axylsacosinat $R-CO-N(CH_3)CH_2COO^-$ có đặc tính tẩy rửa tốt, hòa tan trong nước cứng dễ hơn xà phòng, tạo cho tóc và da mềm mại.
- Polioxietilen $R(OCH_2CH_2)_nOCH_2COO^-$ có tác dụng tẩy rửa tốt, dễ xả, dễ hòa tan ở độ pH thấp, tuy nhiên ít tạo bọt.

b. Chất hoạt động bề mặt cationic; ví dụ:



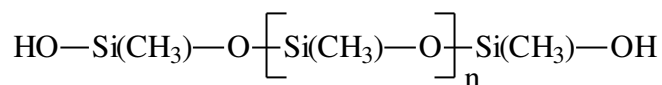
Tạo bọt tốt, làm mềm tóc sau khi gội nhưng về mặt sinh lí làm cay ngứa.

- c. Các chất HDBM lưỡng tính, ví dụ ankyl amidobetain, có khả năng tác động trực tiếp mạnh, ít độc hại, ít làm rát da hơn các chất HDBM cationic, chúng thường kết hợp với các chất HDBM khác làm dầu gội đầu dịu đi.
- d. Các chất HDBM khác: ngoài ra còn dùng một số loại chất HDBM khác như monoetanolamit, các este polioliol, các oxit amin... các chất này có tác dụng tạo bọt, tẩy rửa tốt.

2. Chất điều hòa.

Một số chất tẩy rửa thường có tác dụng mạnh trên chất dầu ở da đầu, da tay và trên tóc, đó là điều không tốt cho dầu gội đầu, người ta phải cho thêm một số chất vào để điều hòa tác dụng này làm vô hiệu hóa tác dụng này ở dầu gội đầu.

Các chất cho thêm vào như lanolin, lexitin (có trong lòng trắng trứng), polime cationic, silicon hay este sorbitan polietoxi hóa:



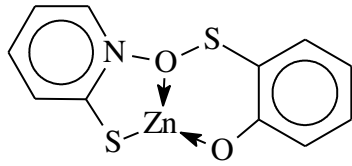
§ imeticonol

3. Chất chống gàu

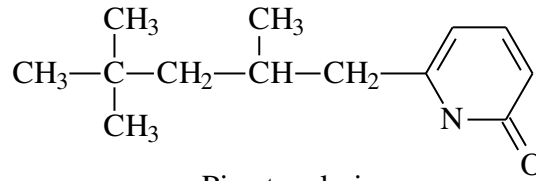
Chất chống gàu có ba cách tác động:

- Giảm tốc độ thay thế tế bào mới
- Ngăn cản sự tăng trưởng của loại men nấm, nguyên nhân chính sản sinh ra gàu.
- Giảm độ phần trăm axit béo trên da đầu, chúng tạo ra một môi trường nuôi các vi sinh vật trong đó có men nấm.

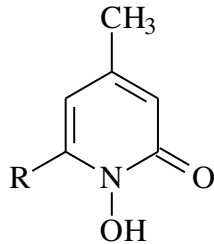
Để giảm các tác động trên người ta cho thêm vào dầu gội đầu một số chất như selen sunfua, piridinthion, piroctonolamin, etanolamin, hidroxipiridon, imidazolylxeton.



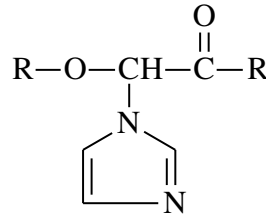
Pirocthonolamine



Piroctonolamin



Hydroxypyridinone

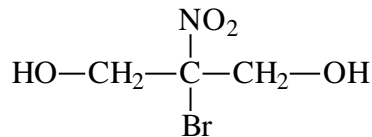


Imidazolixeton

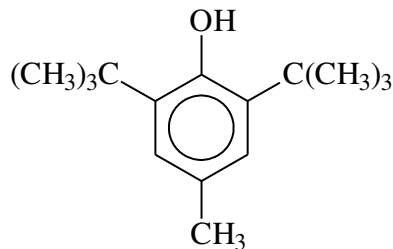
4. Các thành phần khác

Ngoài ba thành phần trên, trong dầu gội đầu cũng còn một số thành phần khác như:

- Các chất làm đục và các chất làm óng ánh, thường sử dụng các chất sau: ancolamin của axit béo, rượu carbon mạch dài, este etilen glicol, glixeron.
- Chất làm sệt và điều chỉnh độ nhờn: thường dùng các chất điện giải vô cơ như NaCl và các chất có thể hòa tan xenlulozơ, chất polime cacboxyvinylic được dùng dưới cái tên Carpopol là chất làm sệt tốt.
- Chất bảo quản, chất chống oxi hóa, chất dùng thông dụng là fomandehit hoặc brônpol (2-brom-2-nitropropan-1,3-diol)



Chất chống oxi hóa là 2,6-đi-t-butyl-u-metylphenol



- Vitamin A, B, C và D... chúng can thiệp vào việc kiểm soát hiện tượng oxi hóa khử làm cho máu của da đầu lưu thông hơn.
- Các chất làm ổn định bọt, các chất thường dùng là mono và dietanolamit, nó cũng có tác dụng làm thay đổi các đặc tính về độ nhờn của sản phẩm.

Bảng 7.13 cho công thức chung của các dầu gội đầu tóc thường và bảng 7.14 cho công thức chung dầu gội đầu có xả.

Bảng 7.13 Thành phần các loại chất có trong dầu gội đầu.

Thành phần các chất	A (Trong)	B (Đục)
Chất hoạt động bề mặt (LES)	10-15	10-15
Chất đồng hoạt động bề mặt (CAPB)	2-4	2-4
Mono hay dietanolamit	0-1	0-1
Chất ổn định làm đục	0	0,5-2
Chất chống oxi hóa	+	+
Chất bảo quản	+	+
Chất thành phần điều chỉnh độ nhờn	-/+	-/+

Bảng 7.14. Công thức chung của thành phần dầu gội với chất xà.

Thành phần các chất	Tỷ lệ %
LES	10-15
CAPB	1-4
Nhũ tương silicon	0-1,5
Polime cacboxyvinyl (Carbopol)	0-0,3
Stearat etilenglicol	0,5-1,5
Clorua hidroxipropyl trimonium (Guar)	0,1-0,5
Dầu thơm	+
Fomol	0,05-0,15
BHT	0,025-0,06
NaCl	0,5-1,5
Chất màu	+
Axit xitric/NaOH	+
Vitamin	+
Nước	vừa đủ 100

7.4. Kem đánh răng.

Kem đánh răng có chức năng làm sạch và bóng răng, thành phần của nó gồm nhiều loại có chức năng khác nhau. Kem đánh răng có hai loại: loại đục màu trắng và loại trong do thành phần phụ gia khác nhau tạo thành. Thành phần các chất trong kem đánh răng, tỷ lệ pha chế chúng quyết định chất lượng của kem đánh răng. Thành phần chính của kem đánh răng như dưới đây.

7.4.1. Nước và tác nhân làm ướt.

Nước có tác dụng hòa tan các tác nhân trị liệu, tẩy rửa, làm sệt và làm dịu. Các tác nhân làm ướt giúp làm giảm khối lượng nước trong công thức pha chế. Các chất

thường dùng là sorbitol $\text{HOCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_4\text{CH}_2\text{OH}$; glixerin $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$, sorbitol và glixerol có tác dụng làm dịu.

7.4.2. Các chất tẩy rửa.

Các chất này có tác dụng tạo bọt, giúp tẩy trắng răng và hòa tan, phân tán mùi hương không tan trong nước.

Chất tạo bọt thường dùng là:

Na-laurylsunphat: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3^{(-)}\text{Na}$

Na-ankylbenzensunfonat: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^{(-)}\text{Na}^{(+)}$

7.4.3. Các chất mài mòn.

Các chất mài mòn có tác dụng cọ xát làm sạch, bóng răng, đảm bảo độ nhờn của kem đánh răng. Các chất mài mòn chính được dùng là: oxitsilic SiO_2 , canxicacbonat CaCO_3 , hidroxit nhôm $\text{Al}(\text{OH})_3$; đicanxiphotphat $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, natrimetphotphat NaPO_3 , canxi pyrophotphat $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Các chất này không làm hư hại men răng nhưng có khả năng làm sạch vết bẩn.

7.4.4. Các chất làm sệt.

Chúng cho phép tránh sự lắng đọng của chất mài mòn và làm thay đổi các đặc tính độ nhờn cho sản phẩm; nó tạo cấu trúc pha lỏng của sản phẩm, làm lơ lửng chất mài mòn. Cấu trúc này biến mất khi bóp ống kem và được tái tạo lại khi áp suất lên ống ngưng.

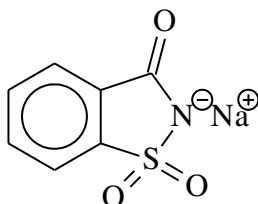
Các chất được dùng làm sệt là các chất hữu cơ hay khoáng, những polime như cacboxymetyl xenlulozơ, gôm xantan (polime thiên nhiên).

7.4.5. Các chất tạo cấu trúc.

Có thể sử dụng polime glicol để tạo cấu trúc và hòa tan đồng thời cả mùi hương và chất hoạt động bề mặt.

7.4.6. Các chất làm dịu

Có tác dụng tạo vị giác dễ chịu, che dấu các vị đắng của một số chất. Chất được dùng nhiều nhất là đường Sacarin:



Sacarin

7.4.7. Các chất làm đục và chất màu.

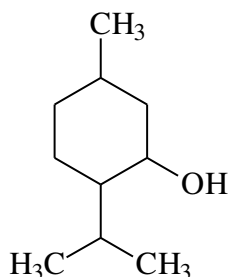
Chất thông dụng là oxit Titan (TiO_2) làm kem trắng hơn. Các chất màu pha vào phải đảm bảo an toàn thực phẩm, giá thành không cao.

7.4.8. Chất ổn định và điều chỉnh pH.

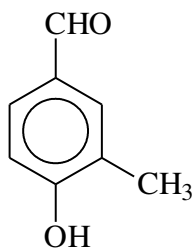
Các chất làm ổn định và điều chỉnh pH để khỏi ăn mòn vỏ kim loại nhôm, thường là điều chỉnh pH của chất. Các chất thường dùng là Natrimonophotphat NaH_2PO_4 , citrat kẽm....

7.4.9. Chất tạo hương thơm.

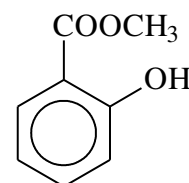
Các chất tạo mùi thơm thường dùng như menthol, vanilin, metylsalisilat, engenol, mint...



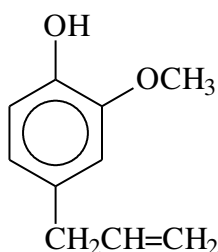
Menthol



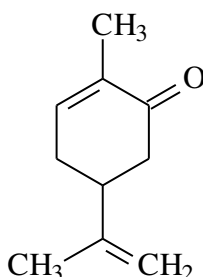
Vanilin



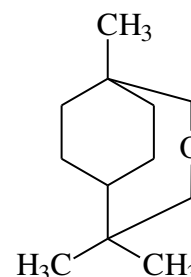
Methylsalisilat



Eugenol



Mint



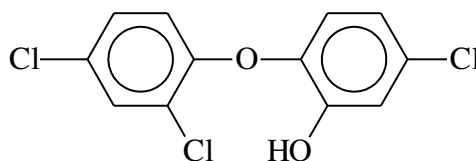
Eucaliptol

7.4.10. Các chất bảo quản.

Chất làm ẩm mang lại bảo quản kem đánh răng không bị cứng khi cất giữ. Các chất thường dùng fomol, natribenzoat, kalisorbat, metyl p-benzoat.

7.4.11. Các tác nhân tự liệu.

Các chất chống cao răng thường dùng là natri pyrophotphat, kali tetraphotphat. Các tác nhân chống nhạy cảm là stroti, stronti axetat, các muối kaliclorua, nitrat, xitrat.. Các tác nhân diệt khuẩn, làm sạch bựa răng thường dùng kẽm xitrat, tricloxan (Irgasan DP 300 của Ciba Geigy).



Tricloxan

7.4.12. Chất bảo vệ men răng

Chất bảo vệ men răng, thường gọi là chất chống sâu răng, thường dùng là các muối flo như natri florua, NaPO_3F (Natri monoflorophotphat), florua amin.

Bảng 8.11. Công thức kem đánh răng đục

Thành phần các chất	Tỷ lệ phần trăm (%)
Natri florua	0,22
Kẽm clorua	2,0
Sorbitol (70%)	35,0
Glixerol	10,0
Silichidrat hóa	23,0
Taurat Na	3,75
Gôm xanthan	1,0
Hidroxietyl xenlulozơ	1,0
Na Gluconat	0,8
Titan oxit	0,8
Na saccharinat	0,7
Saccarin	0,1
Natri benzoat	0,2
Hương vị	1,3
Nước khử khoáng	vừa đủ 100

Bảng 8.11. Công thức kem đánh răng trong

Thành phần các chất	Tỷ lệ phần trăm (%)
Glixerol (99,5%)	9,95
Sorbitol (70%)	33,88
CMC Na	0,4
Caragen	0,4
Natri florua	0,243
Na saccharinat	0,3
Anhidrit polivinyl ete maleic	2,0
Sôđa 50%	0,6
Silica kết tủa	2,2
PAS Na	1,5
Hương vị	1,5
Triclosan	0,3
Nước	vừa đủ 100

7.5 Dầu thơm

Dầu thơm có ý nghĩa quan trọng trong việc pha chế các chất giặt rửa như các loại xà phòng, sữa tắm, kem đánh răng, dầu gội đầu, nó tạo ra mùi thơm cho sản phẩm. Do các

nguyên liệu để sản xuất các chất giặt rửa có các mùi khó chịu khác nhau như muối axit béo có mùi hôi của dầu, muối amin bậc bốn có mùi tanh cá, muối ankylsunfat có mùi hôi, enzym một vài loại có mùi khó chịu ...vì thế cần thêm các chất thơm vào tạo mùi dễ chịu. Mùi thơm dùng cho các loại sản phẩm cũng khác nhau ví dụ xà phòng tắm, dầu gội đầu thường có hương thơm của các loài hoa như hoa hồng, hoa nhài, hoa huệ, hoa violet .. đặc biệt tạo ra các mùi thơm không có trong tự nhiên nhưng lại rất quyến rũ, kem đánh răng thường có mùi hoa quả như mùi cam, chanh, lê, táo.... Để pha chế các loại dầu thơm này rất phức tạp vì nó phải dùng nhiều loại hóa chất pha trộn với nhau theo các tỷ lệ khác nhau và để nhận mùi đòi hỏi phải có các chuyên gia ngửi mùi đánh giá, thường là bí quyết riêng của các hãng sản xuất. Vì các loại hóa chất pha chế trong nước thơm thường có các chất có thể phản ứng với chất HDBM cũng như các thành phần khác có trong chất giặt rửa cho nên khi pha chế chất thơm vào cũng phải lựa chọn loại chất thơm thích hợp không gây phản ứng làm mất mùi thơm hoặc đôi khi biến nó thành mùi khó chịu. Ngoài ra cũng cần chú ý đến tính chất bám mùi của các loại dầu thơm, để pha vào xà phòng sữa tắm, dầu gội đầu ...cần loại dầu thơm giữ được mùi lâu nhưng pha vào thuốc đánh răng, nước rửa chén bát ...cần loại mất mùi nhanh.

Dưới đây nêu ra một số công thức dầu thơm được pha chế tuy nhiên cũng chỉ có tính chất tượng trưng.

Dầu hoa hồng (I)

Geraniol	50 g
Ancol phenyletilic	10-
Rodanol	20-
Butyl isoeugenol	20-
Axetat paracresyl	5-
Nhựa geranium	45-

Dầu hoa hồng (II)

Tinh dầu hoa cọ	50 g
Geraniol	100-
Tinh dầu đinh hương	20-
Tinh dầu Miobe	20-
Bồ đề	100-
Axetat benzyl	20
Xạ hương	10-
Citral	10-
Tinh dầu hoặc hương	10-
Tinh dầu quế	20-

Dầu hoa cẩm chướng

Eugenol hoặc isoeugenol và etc	100g
Axetat benzyl	25-

Pelagoniol	25-
Nhựa cây hoa hồng	50-

Dầu hoa huệ hương

Terpineol	200g
Tinh dầu rau mùi	5-
Propinat benzyl	100-
Salixilat benzyl	10-
Linalol	200-
Cumarin	20-
Xạ hương	5-

Dầu hoa huệ dạ hương

Tinh dầu hoa huệ dạ hương	20g
Tinh dầu quả hạnh đắng	1-
Vanilin	0,5-
Tinh dầu geranium	6-
Thuốc nhuộm xạ	5-

Dầu hoa violet

Tinh dầu bergamo	6g
Linalol	2-
Tinh dầu cây irit	2-
Nhựa thơm peron	10-
Thuốc nhuộm xạ	5-
Terpineol	4-

Dầu hương nhài

Benzyl axetat	5 phần
Linalyl axetat của gỗ hoa hồng	2-
Ancol benzilic	15-
Dung dịch decylic andehit 1/10	0,5-
α -Amylxinamic andehit	10-
Metylanthrilat kết tinh	0,60-
Tinh dầu lỏng iris 1/10	0,50-
Tinh dầu hoa nhài lỏng	0,50-
Tinh dầu y lãng Manila	1,0 –
α - Ionon trắng	0,5 –
Nerol	1,0 –

Rhodinol	1,5-
Rhodinyl axetat	0,5-
Linalol t� tuyen của g�c cây hoa hồng	
Ở Guyam	vừa đủ 100 phần

Nước hoa cologne

Nước cất hoa hồng	50 ml
Cồn 90°	900-
Tinh dầu chanh	6-
Tinh dầu đinh hương	0,10-
Tinh dầu hạt nhỏ	0,10-
Tinh dầu hung đỏ	0,50-
Tinh dầu thanh yên	0,40-
Cồn xạ hương thiên nhiên	0,60-
Cồn cánh kiến Thái lan 1/10	10-
Nước cất	50-
Tinh dầu Bergamot	6-
Cồn long diên hương	5-

Dầu mùi cam

Ancol phenyl etilic	10 %
Linalol	10 -
Nerol	10 -
Nerolidol	10 -
B- Naphtyl metyl xeton	1 -
B- Naphtyl etyl ete	1 -
B-Naphtyl metyl ete	1 -

Dầu mùi chanh

Tinh dầu chanh	10 %
Đecanal	0-1-
Metyl anthranilat	1-
Metyl N-metylanthranilat	1-
Limonen	10-
Đipenten (racemic)	10-

Chương 8

Phụ gia dầu mỡ, vật liệu xây dựng, cao su và chất dẻo

Phụ gia dầu mỡ có ý nghĩa quan trọng để nâng cao chất lượng của dầu mỡ bôi trơn, phần lớn các chất phụ gia là các chất hoạt động bề mặt, chúng được pha chế vào dầu gốc. Ngoài ra còn nhiều lĩnh vực khác như sản xuất vật liệu xây dựng, vật liệu cao phân tử, chất màu, công nghệ dược phẩm, công nghệ thực phẩm... cũng cần các chất phụ gia trong đó các chất HĐBM đóng một vai trò nhất định.

8.1. Dầu gốc.

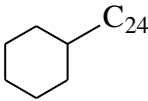
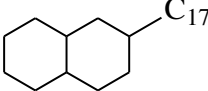
Hầu hết các chất bôi trơn nhằm làm giảm sự mài mòn của các vật ma sát là chất lỏng và dạng mỡ, thành phần chính là hidrocarbon thẳng hoặc mạch vòng và pha thêm chất phụ gia.

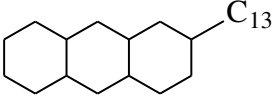
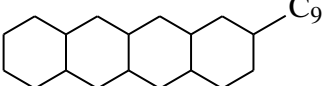
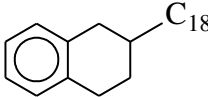
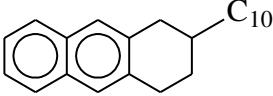
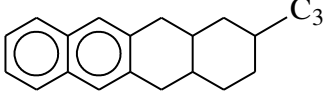
Phần hidrocarbon được gọi là dầu gốc, được sản xuất từ dầu khoáng, chúng chứa các thành phần hidrocarbon sau :

- Parafin mạch thẳng và mạch nhánh.
- Hidrocarbon no đơn và đa vòng chứa mạch nhánh.
- Hidrocarbon thơm đơn và đa vòng chứa mạch nhánh

Trong dầu bôi trơn thành phần parafin mạch thẳng dài phải giảm tới mức thấp nhất vì nó là mạch sáp rắn, trong khi đó parafin mạch nhánh lại rất tốt cho mục đích bôi trơn vì nó có độ ổn định nhiệt và tính nhiệt nhớt tốt. Các hidrocarbon vòng thơm ngưng tụ càng nhiều và mạch nhánh càng ngắn thì tính nhiệt nhớt càng kém và càng không thích hợp dùng làm dầu mỡ bôi trơn (bảng 8.1).

Bảng 8.1. Độ nhớt và chỉ số độ nhớt của một số hidrocarbon.

Công thức cấu tạo	Độ nhớt (VSO.mm ² /s)	Chỉ số độ nhớt
2-Metyleicozan (C ₂₁)		165
2,2-Metyltricozan (C ₂₄)		163
2,4,6-Trimethylheneicosan (C ₂₄)		118
Iso-C ₂₈ H ₅₈	6,9	148
	17,5	130
	20,0	100

	40,0	50
	315,0	-120
	50,0	70
	60,0	0
	250	-325

Dầu khoáng bôi trơn nào cũng đều là hỗn hợp các hidroccbon, mỗi phân đoạn có các tính chất hóa lý riêng (bảng 8.2).

Để đáp ứng yêu cầu về thành phần, dầu gốc cần được sản xuất từ dầu thô qua các giai đoạn tinh luyện như chưng cất hoàn thiện, chiết bằng dung môi, dùng dung môi tách sáp và xử lý tinh chế. Việc lựa chọn dầu gốc để pha chế chất bôi trơn phụ thuộc vào độ nhớt, mức độ tinh chế, độ ổn định và khả năng tương hợp với các chất phụ gia và vật liệu mà dầu bôi trơn sẽ tiếp xúc trong quá trình sử dụng.

Bảng 8.2. Tính chất vật lý và hóa học của các loại dầu gốc khoáng.

Tính chất/Thành phần hóa học	Dầu parafin	Dầu naphten	Dầu aromat
Độ nhớt ở 40 ⁰ C, mm ² /s	40	40	36
Độ nhớt ở 100 ⁰ C, mm ² /s	6,2	5,0	4,0
Chỉ số độ nhớt	100	0	-185
Tỷ trọng d ₄ ²⁰	0,8628	0,9194	0,9826
Nhiệt độ chớp cháy, ⁰ C	229	174	160
Điểm anilin, ⁰ C	107	73	17
Nhiệt độ đông đặc, ⁰ C	-15	-30	-24
Phân tử lượng	440	330	246
Chỉ số khúc xạ	1,4755	1,5068	1,5503
Phân tích qua đất sét			
% hợp chất phân cực	0,2	3,0	6,0
% hợp phần thơm	8,5	43	80
% thành phần no	91,3	54	14
Loại nguyên tử cacbon			
% C _A (aromat)	2	19	41
% C _N (naphten)	32	37	36
% C _P (parafin)	66	44	23

8.2. Phụ gia dầu mỡ bôi trơn.

Phụ gia dầu mỡ bôi trơn là những hợp chất hữu cơ, cơ kim và vô cơ. Các chất này được thêm vào dầu gốc với nồng độ 0,01 đến 5%. Phần lớn các loại dầu nhờn cần nhiều loại phụ gia để đáp ứng yêu cầu tính năng và chất lượng của dầu mỡ bôi trơn. Các loại phụ gia khác nhau có thể hỗ trợ cho nhau nhưng cũng có khi dẫn đến hiệu ứng đối kháng. Vì thế việc tổ hợp các phụ gia cho mỗi loại dầu cần nghiên cứu thử nghiệm cẩn thận. Mặt khác, dầu gốc cũng ảnh hưởng đến phụ gia do hai tính năng chính là tính hòa tan và tính tương hợp. Dầu gốc có tính hòa tan cao có thể giữ phụ gia ở dạng hòa tan mà không cho phép nó hấp thụ, ngược lại nếu hòa tan kém có thể phụ gia bị tách trước khi nó hoàn thành chức năng đã định.

Các chất phụ gia có nhiều loại tùy thuộc vào chức năng của nó. Có thể nêu ra các chức năng chính sau:

- Làm tăng độ bền oxi hóa (chất ức chế oxi hóa).
- Ngăn chặn hiệu ứng xúc tác của kim loại trong quá trình oxi hóa và ăn mòn (chất khử hoạt tính kim loại).
- Chống ăn mòn (chất ức chế ăn mòn).
- Chống gỉ (chất ức chế gỉ).
- Chống sự tạo cặn bám và cặn bùn (phụ gia rửa).
- Giữ các tạp chất bẩn ở dạng huyền phù (phụ gia phân tán).
- Tăng chỉ số độ nhớt (phụ gia tăng chỉ số độ nhớt).
- Giảm nhiệt độ đông đặc (phụ gia làm giảm nhiệt độ đông đặc).
- Làm dầu có thể trộn lẫn với nước (phụ gia tạo nhũ).
- Chống tạo bọt (phụ gia chống tạo bọt).
- Ngăn chặn sự phát triển của vi sinh vật (phụ gia diệt khuẩn).
- Làm cho dầu có khả năng bám dính tốt (tác nhân bám dính).
- Tăng khả năng làm kín (tác nhân làm kín).
- Làm giảm ma sát (phụ gia giảm ma sát).
- Làm giảm và ngăn chặn sự mài mòn (phụ gia chống mài mòn).
- Chống sự kẹt xước các bề mặt kim loại (phụ gia cực áp).

Thực tế cho thấy các chất phụ gia trên đây phần lớn thuộc dãy các chất hoạt động bề mặt, phân tử chúng đều có chứa các nhóm hidrophin như $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$, este và các nhóm lipophin là các gốc ankyl mạch dài hay các vòng thơm có thể gốc ankyl, ngoài ra có cả các chất không ionic chứa nhóm polyoxietilen của các hợp chất photphat.

8.2.1. Chất ức chế gỉ.

Gỉ là sự hình thành sắt hidroxit, là một dạng đặc biệt quan trọng của ăn mòn bề mặt kim loại. Các chất ức chế gỉ ngăn nước thấm qua màng hữu cơ bảo vệ, nó phải là các chất phân cực hấp phụ chọn lọc trên bề mặt kim loại và tác dụng như một màng ngăn cách chống ẩm. Các chất ức chế chống gỉ điển hình là:

- Axit ankenylsuxinic và các dẫn xuất, cũng như axit ankylthioaxetic và dẫn xuất, dùng cho dầu tuabin, dầu thủy lực.

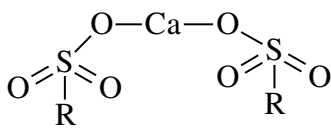
- Các imidazolin dùng cho dầu bánh răng.
 - Amin photphat dùng cho dầu bảo quản.
 - Sunfonat, amin, photphat, este dùng cho dầu động cơ.
 - Các sunfonat trung tính hoặc kiềm yếu dùng cho dầu bảo quản động cơ.
- Sunfonat canxi và natri dùng phổ biến với nồng độ 0,1-2%, các amin béo từ 1,5-2%, axit ankylsuccinic 0,2%, monobutyl este của stearylglioxan 0,05%.

8.2.2. Các chất tẩy rửa.

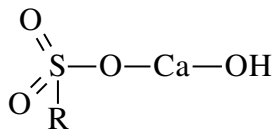
Tác nhân quan trọng làm phụ gia tẩy rửa là các chất:

- Sunfonat có gốc ankyl.
- Phenolat có gốc ankyl.
- Salixylat có gốc ankyl.
- Photphat có gốc ankyl.

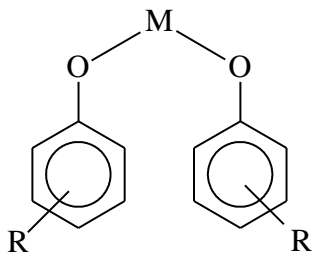
Dạng muối canxi và magie của chúng được sử dụng làm chất tẩy rửa chứa kim loại. Về cấu trúc phân tử các chất này có nhóm hidrophin $-\text{SO}_3^{(-)}$, $-\text{COO}^{(-)}$, $-\text{O}^{(-)}$ và có phần lipophin là gốc ankyl mạch dài hay vòng benzen thế gốc ankyl như cấu tạo dưới đây:



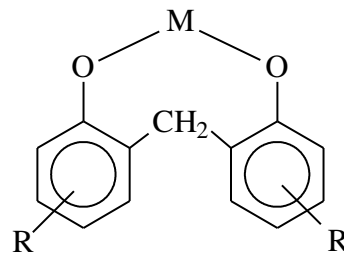
canxi sunfonat
trung tính



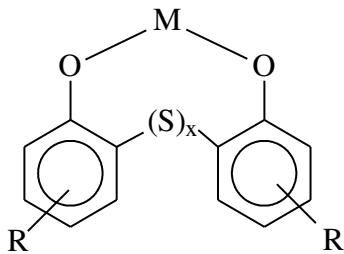
canxi sunfonat kiềm



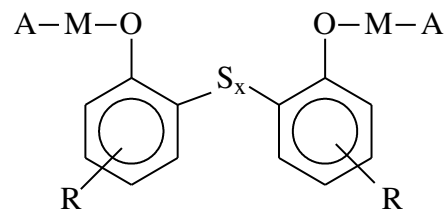
Ankylphenolat kim loại



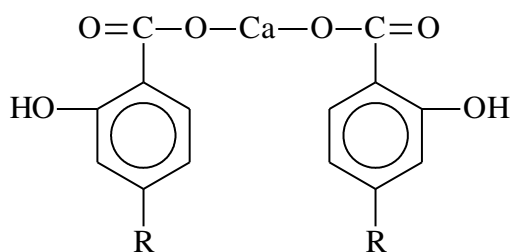
ankylphenolat kim loại có cầu metylen



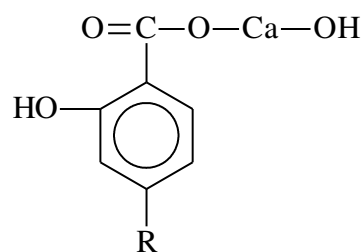
Sunfua ankyl phenolat kim loại



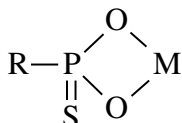
Sunfua ankyl phenolat kim loại



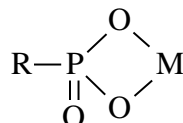
canxi ankylsalixylat trung tính



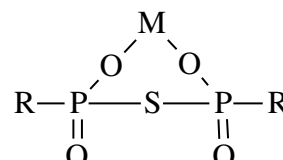
canxi ankylsalixylat kiềm



Thiophotphat kim loại

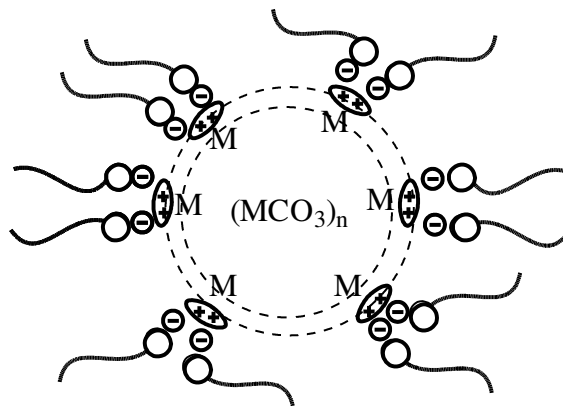


Photphonat kim loại



Thiopyrophotphat kim loại

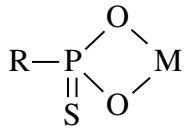
Cơ chế tác dụng của các chất hoạt động bề mặt này là tạo mixen, hạt nhân là cacbonat kim loại MCO_3 , nhờ đuôi kỵ nước nên các hạt mixen này tan vào lớp dầu bôi trơn và tẩy rửa sạch chỗ bẩn. Thông thường những phụ gia này là loại kiềm cao có chứa cacbonat kim loại kiềm phân tán trong dầu do đó chúng có khả năng trung hòa axit tạo thành trong qui trình cháy và tiếp xúc với nước. Cấu trúc đơn giản của một mixen chất tẩy rửa cacbonat kiềm cao thể hiện ở hình 9.1.



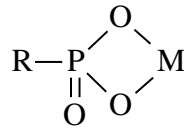
Hình 9.1. Cấu trúc mixen của phụ gia kiềm cao.

Các sunfonat trung tính, kiềm, kiềm cao là những phụ gia cổ điển nhất, sunfonat kiềm cao được hình thành bởi phản ứng giữa một sunfonat kim loại trung tính và hidroxit kim loại. Phản ứng thường xảy ra trong ancol, nó hòa tan một lượng nhỏ hidroxit kim loại, sau đó khi tiếp xúc với CO_2 sẽ tạo thành cacbonat kim loại.

Sunfonat kim loại kiềm cao được sử dụng rộng rãi trong các dầu động cơ và dầu xylanh tàu biển như là các tác nhân tẩy rửa. Phenolat kim loại kiềm được sử dụng rộng rãi làm chất tẩy rửa, chống oxi hóa và tác nhân kiềm trong các dầu động cơ. Ankylsalixilat kim loại cũng được dùng nhiều cho dầu động cơ như chất tẩy rửa và chất chống oxi hóa. Nhóm các chất photphonat không được sử dụng rộng rãi như sunfonat, phenolat và salixilat làm chất tẩy rửa, các chất này có cấu tạo:



Thiophotphat



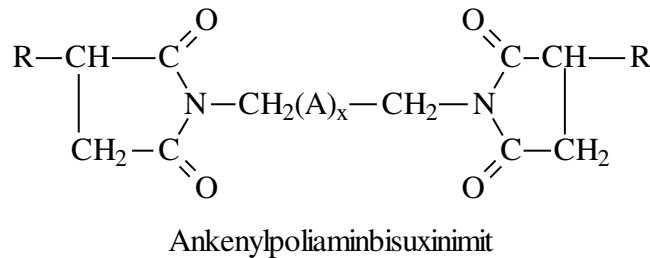
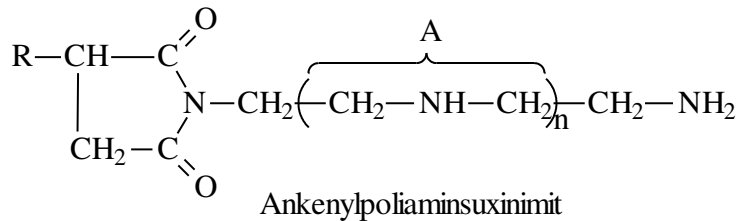
Photphat

8.2.3. Các chất phân tán.

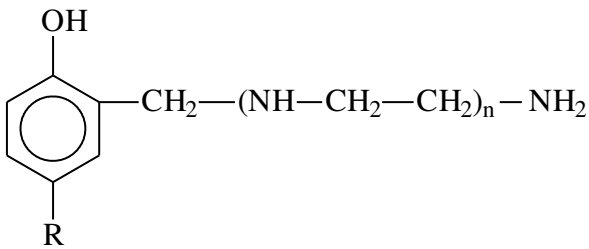
Các chất phân tán là các phụ gia có khả năng ngăn ngừa hoặc làm chậm quá trình tạo cặn và lắng đọng trong điều kiện làm việc ở nhiệt độ thấp. Chúng có một ái lực mạnh với các tiểu phân gây bẩn dầu và chúng bao quanh mỗi tiểu phân bằng các phân tử tan trong dầu, nhờ đó giữ cho các cặn dầu không bị kết tụ và đóng cặn lại trong động cơ.

Các chất phân tán là những chất có một đầu phân cực chứa O, N hoặc P và một mạch hydrocacbon, thực chất chúng là các chất hoạt động bề mặt. Các phụ gia phân tán quan trọng nhất là:

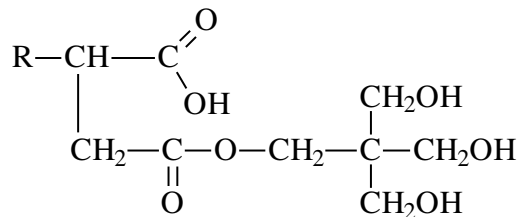
- Ankenyl poliamin suxinimit.
- Ankyl hidroxibenzyl poliamin.
- Este polihidroxisuxinic.
- Poliaminamit imidazolin.
- Poliamin suxinamit.
- Este photphonat.



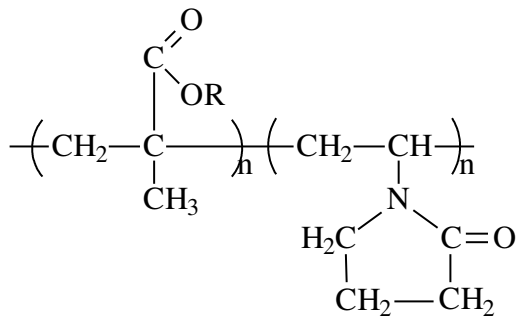
R-ankenyl từ isobutenyl có trọng lượng phân tử 500-2000 và n = 1-4



Hidroxibenzyl poliamin (R-poisobutenyl)



Polihidroxisuxinic (R-poisobutenyl)



Copolime của ankylmetacrylat và vinylpyrolydon

8.2.5. Chất tạo nhũ và khử nhũ.

Khi dầu mỡ bôi trơn làm việc có mặt của nước cần sử dụng chất tạo nhũ hoặc khử nhũ để phân tán nước trong dầu hay dầu trong nước. Chất tạo nhũ hay khử nhũ đều là các chất hoạt động bề mặt như:

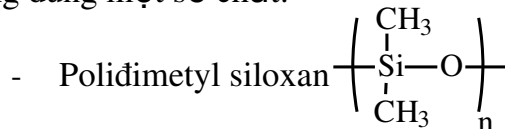
- Các ankenyl succinimic.
- Muối anky sunfonat.
- Axit béo và muối của chúng.
- Este của axit béo.
- Các poliankylen glicol.
- Các phenol và phenol este.
- Các amit của dầu tallo.
- Etanol amin.

Các chất HDBM này đều thuộc ba nhóm là anionic, cationic và không ionic dưới đây :

- Anionic : muối axit $\text{R-COO}^{(-)}\text{Na}^{(+)}$ (xà phòng) ; muối sunfonat $\text{R-SO}_3^{(-)}\text{Na}^{(+)}$
- Cationic: muối amoni bậc 4 $(\text{R}_4\text{N})^{(+)}\text{X}^{(-)}$
- Không ionic: ancol polihidric hoặc polioxietilen $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$

8.2.6. Phụ gia chống tạo bọt.

Sự tạo bọt có thể gây ra nhiều rắc rối khi vận hành hệ bôi trơn, nó ảnh hưởng xấu tới tính chất bôi trơn của dầu và làm tăng sự oxi hóa. Để chống sự tạo bọt thường dùng một số chất:



- Polimetacrilat
- Anky sunfonat
- Glixerolmonostearat
- Anky lankenylđithiophotphat.

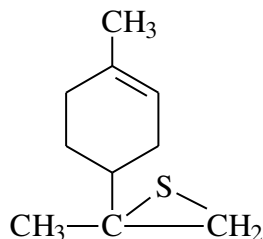
Các chất này bám vào bọt không khí làm giảm sức căng bề mặt, khiến các bọt bong bóng nhỏ tụ hợp thành bọt lớn, nổi lên mặt và bị phá vỡ.

8.2.7. Chất ức chế ăn mòn.

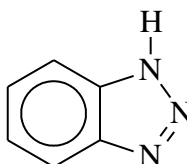
Các chất ức chế oxi hóa đồng thời cũng có tác dụng chống ăn mòn. Các chất ức chế ăn mòn tạo thành một màng bảo vệ trên bề mặt kim loại, ngăn cản sự tiếp xúc giữa các tác nhân ăn mòn như axit, peoxit và các chất khác với mặt kim loại. Màng hấp phụ bảo vệ cũng giảm tối thiểu tác dụng xúc tác oxi hóa của kim loại.

Các chất ức chế ăn mòn được sử dụng rộng rãi là:

- Dithiophotphat kim loại, đặc biệt là kẽm.
- Diankyldithiophotphat
- Các ankensunfua hóa
- Các tecpensunfua hóa như limonensunfua



- Sunfonat kim loại
- Benzothiazol



- Sunfua phenolat kim loại
- Dẫn xuất mecaptopthiothiazol

8.2.8. Phụ gia biến tính ma sát.

Phụ gia biến tính ma sát là chất làm giảm hệ số ma sát và đạt được sự trượt phẳng. Phụ gia loại này làm tăng độ bền của màng dầu và nhờ đó giữ được độ bền mặt kim loại. Các chất phụ gia loại này là các chất HDBM có nhóm phân cực và mạch hidrocarbon dài; chúng có thể là este, amit hay axit béo; ví dụ:



Bảng 8.3 chỉ ra sự so sánh tác dụng của các loại phụ gia. Bảng 8.4 cho ví dụ tỉ lệ phụ gia trong dầu SAE30, SAE40.

Bảng 8.3. So sánh chung về các chức năng của phụ gia

Chức năng	Sunfonat	Phenolat	Salixilat	Photphat
Tẩy rửa	Rất tốt	Tốt	Rất tốt	Tốt
Trị số kiểm tổng	Tốt	Rất tốt	Rất tốt	Trung bình

Chống oxi hóa	Không	Rất tốt	Rất tốt	Tốt
Độ bền thủy phân	Trung bình	Tốt	Tốt	Tốt
Ức chế gỉ	Tốt	Kém	Kém	Tốt
Giảm ma sát	Không	Trung bình	Tốt	Trung bình
Bền nhiệt	Tuyệt đối	Tuyệt đối	Tuyệt đối	Trung bình

Bảng 8.4. Thành phần dầu động cơ SAE30, SAE40.

Thành phần	% trọng lượng
Dầu gốc	71,5-96,2
Chất tẩy rửa	2-10
Chất phân tán không no	1-9
Kẽm điankyldithiophotphat	0,5-3,0
Phụ gia chống oxi hóa và chống mài mòn	0,1-2,0
Chất biến tính ma sát	0,1-3,0
Chất hạ điểm đông	0,1-1,5
Chất ức chế tạo bọt	2-15ppm

Các chất hoạt động bề mặt có ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp ,ngoài công nghệ sản xuất các chất giặt rửa,các chất phụ gia dầu mỡ nói ở trên còn nhiều lĩnh vực khác như sản xuất vật liệu xây dựng, vật liệu cao phân tử, chất màu , công nghệ dược phẩm,công nghệ thực phẩm...

8.3 Sản xuất vật liệu xây dựng

8.3.1 Atphan và nhũ hóa

Lĩnh vực quan trọng nhất của atphan là bao phủ bề mặt của các con đường beton atphan. Ở đây nó cần phải liên kết giữa atphan và các vật liệu khác như đá dăm một cách chặt chẽ để tạo ra một liên kết bền vững của con đường.Nhưng ở trên bề mặt vật liệu thường không sạch đặc biệt luôn có mặt nước do đó atphan không thể bám chặt được Các nghiên cứu thấy rằng tính axit hay tính kiềm của các khoáng và độ pH của môi trường nước có ảnh hưởng đến tính bám dính của atphan. Theo quy tắc các bề mặt axit thì atphan dễ bị bóc ra hơn bề mặt kiềm nhưng ở pH thấp lại làm tăng tính bám dính của atphan trên bề mặt axit .Ngược lại trên bề mặt kiềm giá trị pH cao lại làm tăng tính bám dính . Sự bổ xung các chất hoạt động bề mặt có thể làm tăng khả năng bám dính của atphan. Các vật liệu vô cơ được che một lớp xà phòng đồng sẽ làm tăng khả năng bám dính bitum.

Atphan thường được sử dụng dưới dạng nhũ tương nước trong dầu hay dầu trong nước . Đa số các loại atphan dễ dàng tạo nhũ tương khi thêm vào một lượng nhỏ các chất xà phòng kim loại làm chất nhũ hóa. Cũng có thể thêm vào các chất HDBM cationic như muối amin bậc 4 . Các muối kim loại nặng và các axit ankylsunfonic tan trong dầu cũng được dùng làm chất nhũ hóa để tạo nhũ nước của atphan. Các nhũ tương có nước là tương ngoài có thể sử dụng các chất HDBM tan

trong nước làm chất nhũ hóa. Sự lựa chọn chất nhũ hóa phụ thuộc vào yêu cầu độ bền của nhũ tương và vào bản chất loại atphan. Có lẽ đặc tính của atphan là quan trọng vì có thể loại xà phòng kim loại này là chất nhũ hóa thích hợp cho một loại atphan này nhưng lại không thích hợp cho loại atphan khác. Các loại ankylsunfonat kim loại cũng là chất nhũ hóa thích hợp cho một số loại atphan.

8.3.2 Xi măng poocăng và bê tông

Về mặt công nghệ, sự chế tạo và sự ngưng kết xi măng poocăng có liên quan đến hiện tượng hóa học bề mặt do đó việc sử dụng các chất HDBM trong các giai đoạn khác nhau của quá trình sản xuất này là cần thiết. Độ dẻo của xi măng tăng lên khi có mặt các chất HDBM như ankyl- hay ankylarylsunfonat, ligninsunfonat, các chất tạo phức như axit etilendiamintetraaxetic là các chất hóa dẻo tốt.

Natri tripolophotphat là chất HDBM thêm vào có tác dụng làm lỏng hóa nguyên liệu, thuận lợi cho quá trình bơm nguyên liệu xi măng poocăng vào lò nung. Hiệu ứng chảy lỏng này cho phép sử dụng các bùn có chứa chất rắn là chất làm giảm tuổi thọ của lò đốt nóng.

Để ngăn ngừa sự mất nước của bùn xi măng có thể sử dụng các chất cacboxymetylxenlulozơ, oxietilenxenlulozơ, sunfoxenlulozơ và các dẫn xuất tương tự của tinh bột. Betonit và canxi ligninsunfonat cũng được sử dụng với mục đích này.

Phụ gia hóa học cho vữa và bê tông có vai trò hết sức quan trọng trong xây dựng. Phụ gia hóa học thích hợp đóng vai trò kiểm soát tính chất công nghệ của hỗn hợp bê tông tươi như độ dẻo, thời gian đông kết, khả năng thi công và tính chất đặc trưng của bê tông khi đông rắn. Phụ gia hóa học được phân thành các loại như:

- Phụ gia giảm nước
- Phụ gia chậm đông kết
- Phụ gia làm nhanh đông kết
- Phụ gia giảm nước và làm chậm đông kết
- Phụ gia giảm nước và làm nhanh đông kết
- Phụ gia giảm nước mức độ cao (phụ gia siêu rêu)
- Phụ gia giảm nước mức độ cao và làm giảm đông kết (phụ gia siêu rêu và làm chậm đông kết).

Thành phần hóa học và khoáng của clanke xi măng poocăng : trong clanke xi măng poocăng có chứa 4 oxit chính là CaO, SiO₂, Al₂O₃ và Fe₂O₃ với hàm lượng của chúng chiếm từ 95 -97% . Ngoài ra còn một lượng nhỏ các oxit khác như MgO, TiO₂, SO₃, Mn₂O₃, Cr₂O₃, P₂O₅, BaO, K₂O và Na₂O . Khi nung phối liệu ở nhiệt độ cao, tương ứng với 4 oxit chính có 4 loại khoáng chính được tạo thành là :

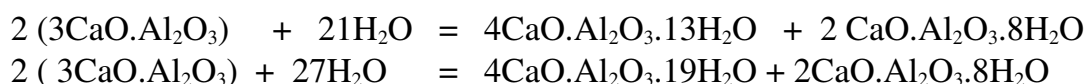
- Alit là loại khoáng có hàm lượng lớn nhất trong clanke xi măng poocăng được tạo thành ở nhiệt độ lớn hơn 1250⁰C. Thành phần hóa học chủ yếu của alit là 3CaO.SiO₂. Nó làm cho xi măng có cường độ cao và phát triển nhanh chóng.

- Bêlit có công thức $2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ được tạo thành ở nhiệt độ thấp hơn so với alit. Khi thủy hóa nó đông kết chậm, phát triển cường độ chậm.
- Aluminat canxi có công thức $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$. Aluminat canxi là khoáng quan trọng cùng với alit tạo nên cường độ ban đầu của xi măng.
- Alumoferit có công thức $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ thủy hóa chậm nên xi măng có hàm lượng alumoferit cao sẽ có cường độ thấp.

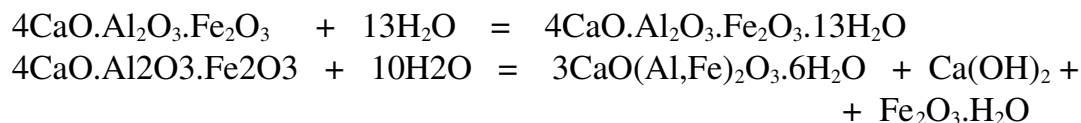
Phản ứng thủy hóa của các khoáng clanke xi măng thực chất là các phản ứng hóa học của oxit kim loại với H_2O tạo ra các dạng oxit kim loại ngậm nước, ví dụ thủy hóa alit và belit xảy ra như sau :



Sự thủy hóa aluminat canxi xảy ra phụ thuộc vào điều kiện phản ứng cho các sản phẩm khác nhau như :



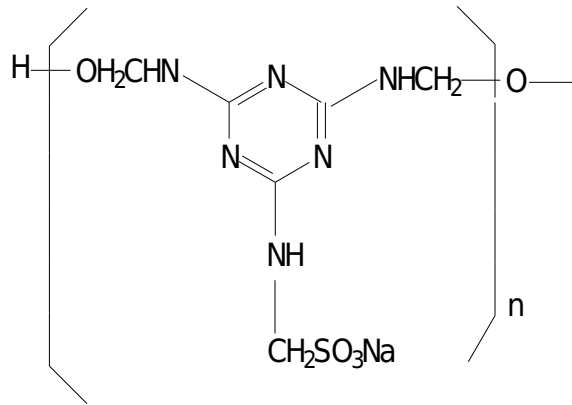
Sự thủy hóa alumoferit xảy ra theo các phản ứng sau :



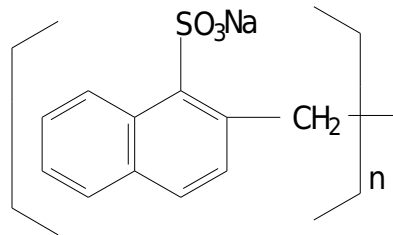
Phụ gia siêu dẻo :

Phụ gia siêu dẻo là các hợp chất tự nhiên hoặc tổng hợp có trọng lượng phân tử cao. Phụ gia siêu dẻo cho phép giảm một lượng lớn nước trộn mà ít ảnh hưởng đến thời gian đông kết, lượng lồi khí, tách nước, phân tầng cũng như các tính chất khác của vật liệu xi măng đã đông rắn. Phụ gia siêu dẻo thực tế có thể giảm tới 30% lượng nước trộn trong khi phụ gia hóa dẻo thường chỉ giảm khoảng 10-15% lượng nước.

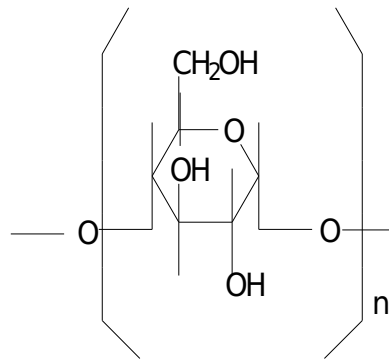
Các loại phụ gia siêu dẻo được sử dụng là các polime như melaminsunfonat fomandehit (1), naphtalen- sunfonat fomandehit (2), lignosunfonat (3), polisacarit thiên nhiên..(4).



Melaminsunfonat (1)



Naphtalensunfonat fomandehit (2)



Polisacarit (4)

Phụ gia trợ nghiền xi măng

Trong công nghiệp xi măng, công đoạn nghiền xi măng là một trong những công đoạn quan trọng quyết định chất lượng xi măng. Việc nghiền xi măng liên quan trực tiếp đến chất lượng của xi măng do đó từ lâu thế giới đã quan tâm đến quá trình này, từ những năm đầu thế kỷ trước nhiều hãng trên thế giới đã nghiên cứu sử dụng phụ gia trong quá trình nghiền xi măng (gọi là phụ gia trợ nghiền), hãng Grace (Mỹ) đã đưa vào sử dụng phụ gia trợ nghiền TDA dựa trên chất HDBM natri naphtalensunfonat, HEA-2 trên cơ sở dẫn xuất của amin axetat và gần đây là các phụ gia trợ nghiền TDA-7, WGA-2, CBC, RGA, CBA từ trietanolamin biến tính. Ở Liên xô trước đây, các nước SNG ngày

nay, Pháp, Ý, Trung quốc cũng đều sử dụng hiệu quả các phụ gia trợ nghiền xi măng trên cơ sở trietanol biến tính, polioliol ... Chúng đều là các chất HĐBM.

8.4 Phụ gia trong sản xuất cao su tổng hợp và chất dẻo

Điều chế cao su tổng hợp và chất dẻo

1/ Polime hóa nhũ tương

Quá trình polime hóa nhũ tương trên cơ sở tạo ra nhũ tương của monome hay hỗn hợp monome trong môi trường nước rồi giai đoạn khơi mào và phát triển, cuối cùng là mủ bền vững. Nhũ tương ban đầu không chỉ chứa monome, chất nhũ hóa mà cả chất xúc tác và chất điều chỉnh cho phép điều chỉnh quá trình polime hóa để chế tạo ra polime với trọng lượng phân tử có độ lớn thích hợp. Chất nhũ hóa trong quá trình polime hóa là chất hoạt động bề mặt tan trong nước thường ở dạng hỗn hợp.

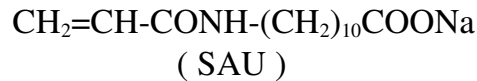
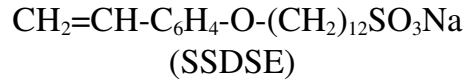
Các chất hoạt động bề mặt đóng vai trò quan trọng trong quá trình polime hóa, trước tiên tạo ra các hạt mixen mà các monome khuếch tán trong đó thuận lợi cho quá trình polime hóa nhất là các monome không tan trong nước. Ở đây các phản ứng hóa học xảy ra và các monome kết hợp với nhau thành hàng chục rồi hàng trăm phân tử cuối cùng tạo ra phân tử polime có độ lớn mong muốn.

Chẳng hạn khi polime hóa nhũ tương stiren đã sử dụng chất HĐBM là các ankylarensunfonat, ancol sunfoestehóa, sunfoete. Thực nghiệm thấy rằng khi điều chế mủ polisiren sử dụng hỗn hợp các chất HĐBM như xà phòng hay đodexylsunfonat cho hiệu quả cao.

Các nhũ tương bền vững polime và copolime của vinyl este nhờ sự có mặt của các chất nhũ hóa như axit ankylsunfonic và axit oxiankylsunfonic, điankylsunfosuccinat và sunfosuccinamit. Nhũ tương với độ phân tán rất bền thu được khi sử dụng chất nhũ hóa là điankylsunfosuccinat với keo hidrophin của các chất nguồn gốc thực vật hay oxietilenxenlulozơ. Khi polime hóa các vinyl este mạch dài cần sử dụng chất nhũ hóa là hỗn hợp là ankylsunfonat và ete sorbitan.

Điều chế các polime acrylic và etilenic: Các polime acrylnotrín và copolime được điều chế ở dạng nhũ tương với sự có mặt của các chất nhũ hóa như ankylsunfat béo và dầu mỡ. Các este acrylic, axit metaacrylic và các copolime của chúng dễ dàng được polime hóa ở dạng nhũ tương khi có mặt các chất hoạt động anionic, cationic, không ion hóa và hỗn hợp của chúng. Polime hóa etilen trong nhũ được thực hiện bằng cách dẫn khí dưới áp suất vào dung dịch natri olein p-anizidinsunfonat và muối amoniac của axit metaacrylic. Để điều chế nhũ polietylen cần sử dụng hỗn hợp chất nhũ hóa hoạt động anion và chất điện li cacboxyl hóa. Các polime và copolime của triflocloetylen được điều chế ở dạng nhũ có mặt chất nhũ hóa là este ankylpoliglicolic béo.

Polime hóa dạng nhũ stiren đã sử dụng chất nhũ hóa là natri dodexylete sunfonat (SSDSE) có nồng độ tới hạn 2×10^{-3} M và natri acrylamido undecanoat (SAU) có nồng độ tới hạn ở 25°C là 5×10^{-3} M.



2/ Polime hóa dạng huyền phù

Polime hóa dạng huyền phù khác nhiều với polime hóa dạng nhũ. Kích thước của các phần tử polime bất kỳ thu được của dạng huyền phù thường lớn hơn của polime hóa dạng nhũ vì thế ở dạng huyền phù các mủ không tạo ra, polime có thể được tách ra từ hỗn hợp lọc đơn giản. Cả hai kiểu polime hóa dạng nhũ và dạng huyền phù khác nhau không nhiều về mặt cơ chế nhưng polime hóa dạng huyền phù thường cho dạng khối. Các chất HDBM được sử dụng là các chất có khả năng tạo huyền phù, chúng thuộc hai nhóm, nhóm đầu là các keo hữu cơ hidrophin như polivinylancol, dẫn xuất xenlulozơ tan trong nước còn nhóm khác là các chất vô cơ ví dụ cao lanh, betonit.. Polime hóa stiren dạng huyền phù sử dụng chất phụ gia là polivinyl ancol và tricanxiphotphat phân tán cao. Polivinyl ancol cùng với các chất bền vững hóa được sử dụng để polime hóa vinylclorua, vinylaxetat và hỗn hợp của chúng.

3/ Bền vững hóa dạng mủ và sự hình thành váng sữa

Để tăng độ bền của các mủ cao su thiên nhiên và tổng hợp phải sử dụng các chất HDBM tan trong nước và các chất keo bảo vệ hidrophin tự nhiên hay hỗn hợp.

Xà phòng béo, natri ligninsunfat là các chất bền vững hóa mủ tốt, nhờ nó mủ cao su đông tụ lại, tách phần nước dư và tạo ra dạng phân tán. Dạng mủ cũng có thể được bền vững hóa bằng các chất HDBM muối amoni bậc bốn như xetylpiridinbromua.

4 / Sự phân tán các vật liệu khác nhau trong cao su và mủ

Người ta thường trộn muối nước phân tán với mủ cao su để nó đông tụ, việc này phải tiến hành cẩn thận theo tiêu chuẩn kỹ thuật nếu không các chất phân tán không đồng nhất dẫn đến mủ bị kết tụ hay keo tụ lại. Quá trình polime hóa cũng như sự đông tụ mủ cao su có thể thêm các cái muối chất phụ gia là xà phòng và các chất HDBM phân tán khác như các dẫn xuất của lignin, axit stearic, muối amoni bậc bốn.

Một trong những vấn đề quan trọng để sản xuất lốp ô tô, xe máy là phải làm sao tạo ra sự kết dính bền chắc giữa lớp mủ cao su với lớp màng sợi vải. Trên thực tế cần phải thấm ướt lớp vải sợi đó bằng các chất HDBM trước khi phủ cao su. Các chất hay dùng đối với loại sợi bông là các chất HDBM cationic như các muối amoni thế bậc bốn hay các loại xà phòng amin.

Trong số các chất thấm ướt và chất HDBM anion có thể sử dụng ankylsunfonat, ankylnaphtalinsunfonat, chúng làm tăng độ bền liên kết sợi và cao su.

Bảng 8.5 chỉ ra một số các chất HDBM thuộc các dãy anionic, cationic và không ionic được sử dụng hiện nay trong quá trình polime hóa dạng nhũ. Tất cả các chất này đã được thử nghiệm với quá trình polime hóa dạng nhũ stiren nhưng mới chỉ số ít được thử nghiệm với dạng phân tán. Đó là trường hợp các chất nhóm metacrylic (A3), nhóm crotonic (A4), nhóm maleic (A2). Từ stiren – butylacrilat các hạt copolime (nhỏ hơn 40 nm) đã được điều chế với sự có mặt của natri đodexyl sunfat (SDS). Copolime dạng phân tán (core-shell copolimer) theo tỷ lệ 49,5:49,5:1 của stiren / butyl acrilat / axit acrylic và chứa đến 50% dạng rắn. Sự chuyển hóa tất cả các monome kể cả các chất HDBM đã được xác định. Thử nghiệm cho thấy nhóm chất maleic (A2) có tác dụng tốt nhất cho quá trình copolime hóa stiren dạng phân tán trong số ba chất trên.

Bảng 8.5 Một số chất HDBM dùng cho quá trình polime hóa

Kí hiệu	Tên chất	Công thức cấu tạo
1/ Chất HDBM anionic :		
A1	Hemieste của anhidrit maleic	$C_nH_{2n+1}OCOCH=CH-COO-COONa$ $n = 8, 10, 12, 14, 16, 18$
A2	Ankyl maleat propyl sunfonat	$C_nH_{2n+1}OCOCH=CH-COO-(CH_2)_3SO_3Na$ $n=8-14$
A3	Natri 11-metancryloyl-undecan-1-oyl sunfat	$CH_2=CH-COOC_{11}H_{22}-SO_4Na$ CH_3
A4	Natri 11-crotonoyl undecan-1-oyl sunfat	$CH_3-CH=CH-COOC_{11}H_{22}SO_4Na$
2/ Chất HDBM cationic		
C1	Ankylmaleat trimetylaminohetyl bromit	$C_nH_{2n+1}OCOCH=CH-COO-CH_2-CH_2-B$ $B : -CH_2N(CH_3)_3^+Br^-$, $n = 12$
C2	Ankylmaleat anlyl piridini-bromua	$C_nH_{2n+1}OCOCH=CH-COOC_mH_{2m}NC_5H_5Br$
3/ Chất HDBM không ionic		
N1	Maleic dieste	$CH_3O(CH_2CH_2O)_{15}COCH=CH-COOC_{12}H_{25}$
N2	Copolime (EO) _n – (BO) _m EO là -CH ₂ CH ₂ O- BO là -CH ₂ CH(C ₂ H ₅)O-	$CH_3O(CH_2CH_2O)_{45}-[CH_2CH(C_2H_5)O]_mH$ $m = 8, 9, 12$
N3		Me EO ₄₅ -BO ₉ -CO-C(CH ₃) ₂ -C(CN)-N=N-R

N4
N5

Me EO₄₅-BO₁₂-OCOCH₂SH
Me EO₄₅-BO₉-S-C(C₆H₅)-CH=CH₂

Bảng PL1 .

SỨC CĂNG BỀ MẶT CỦA DUNG DỊCH CÁC CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT

A- Chất HDBM anionic

A1/ Muối cacboxylat

1/ Natri valeriát – heptan - nước

C₅H₉O₂Na – C₇H₁₆ – H₂O

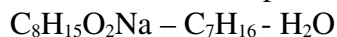
C.10 ² mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ² mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ² mol/l	σ .10 ⁻³ N/m
0	51,0	2,0	46,3	4,0	44,5
0,5	49,2	2,5	45,8	4,5	44,2
1,0	48,1	3,0	45,0	5,0	43,95
1,5	47,0	3,5	44,8		

2/ Natri hexanoat-heptan-nước

C₆H₁₁O₂Na - C₇H₁₆-H₂O

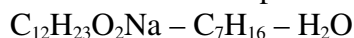
C.10 ² mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ² mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ² mol/l	σ .10 ⁻³ N/m
0	51,0	2,0	44,4	4,0	41,2
0,5	48,6	2,5	43,4	4,5	40,8
1,0	46,8	3,0	42,6	5,0	40,2
1,5	45,3	3,5	41,8		

3/ Natri octanoat – heptan - nước



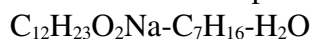
C.10 ² mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ² mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ² mol/l	σ .10 ⁻³ N/m
0	51,0	2,0	40,0	4,0	37,2
0,5	45,6	2,5	39,0	4,5	36,8
1,0	43,2	3,0	38,4	5,0	36,4
1,5	41,3	3,5	37,6		

4/ Natri lauraan - heptan - nước



C.10 ³ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ³ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ³ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m
0	51,0	2,0	40,0	4,0	37,2
0,5	45,7	2,5	39,0	4,5	36,8
1,0	43,1	3,0	38,4	5,0	36,5
1,5	41,4	3,5	37,7		

5/ Natri laurat – heptan - nước với $(NH_4)_2SO_4$



Hàm lượng $(NH_4)_2SO_4$ (mol/l) 0,4 (1) , 2,5 (2) , 3,0 (3)

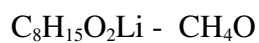
C.10 ⁵ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m			C.10 ⁵ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m		
	(1)	(2)	(3)		(1)	(2)	(3)
0	51,6	51,8	52,2	1,5	48,8	45,0	33,6
0,5	50,6	49,6	42,6	2,0	48,0	43,0	32,6
1,0	49,7	47,0	36,0	2,5	47,4	41,4	31,6

6/ Liti hexanoat – metanol



C.10 ⁴ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ⁴ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ⁴ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m
4,1	22,1	24,6	23,5	57,5	25,6
8,2	22,5	32,8	24,1	68,5	26,0
16,4	22,9	46,0	25,2		

7/ Liti octanoat – metanol



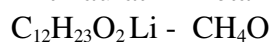
Tỷ lệ mol $\text{N} \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^{-3}\text{N/m}$	Tỷ lệ mol $\text{N} \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^{-3}\text{N/m}$	Tỷ lệ mol $\text{N} \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^{-3}\text{N/m}$
4,0	22,5	24,5	23,6	41,0	24,5
8,2	22,7	32,7	24,1	49,2	25,2
16,3	23,1				

8/ Liti decanoat - metanol



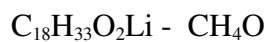
Tỷ lệ mol $\text{N} \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^{-3}\text{N/m}$	Tỷ lệ mol $\text{N} \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^{-3}\text{N/m}$
8,1	25,1	32,8	27,5
16,4	25,7	41,0	27,8

9/ Liti laurat - metanol



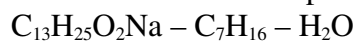
Tỷ lệ mol $\text{N} \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^{-3}\text{N/m}$	Tỷ lệ mol $\text{N} \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^{-3}\text{N/m}$
4,0	25,0	16,2	25,8
8,1	25,3	24,3	26,4

10/ Liti oleat - metanol



Tỷ lệ mol $\text{N} \cdot 10^4$	$\sigma \cdot 10^{-3}\text{N/m}$
4,1	25,3
8,1	25,5
24,4	25,7

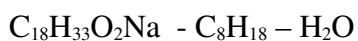
11/ Natri tridecanoat – heptan - nước



$\text{C} \cdot 10^3 \text{ mol/l}$	$\sigma \cdot 10^{-3}\text{N/m}$	$\text{C} \cdot 10^3 \text{ mol/l}$	$\sigma \cdot 10^{-3}\text{N/m}$	$\text{C} \cdot 10^3 \text{ mol/l}$	$\sigma \cdot 10^{-3}\text{N/m}$
-------------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------

0	51,0	0,31	43,9	2,48	31,0
0,07	48,2	0,61	40,8	4,90	22,0
0,15	46,7	1,25	39,2		

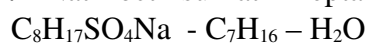
12/ Natri oleat – octan -nước



C.10 ⁶ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	C.10 ⁶ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	C.10 ⁶ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
0	51,4	1,0	43,1	2,5	38,8
0,25	47,4	1,5	27,1	3,0	37,9
0,5	45,3	2,0	39,9		

A2 / Muối ankylsunfat

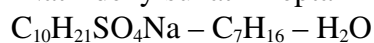
1/ Natri octinsunfat - heptan - nước



t = 50°C

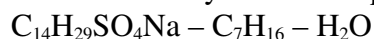
C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
0	48,2				
1	45,4	10	35,9	60	16,7
2	43,8	15	32,9	80	12,5
3	42,7	20	30,4	90	10,9
5	40,4	30	25,7	100	9,6
7	37,9	40	22,3	120	9,6

2/ Natri dexylsunat – heptan - nước



C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
0,25	45,7	5	32,8	25	13,3
0,5	44,2	7	29,2	30	10,1
1	42,4	10	25,2	35	9,2
2	39,6	15	20,2	40	9,2
3	37,2	20	16,5	60	8,9

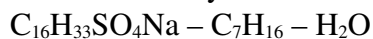
3/ Natri tetradexylsunfat – heptan - nước



C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
0,025	43,4	0,4	30,3	2,0	7,3
0,05	41,3	0,7	24,0	2,25	5,8

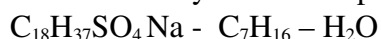
0,10	39,2	1	18,3	2,5	5,7
0,15	36,6	1,4	13,7	3	5,9

4/ Natri hexadexyl sunfat - heptan - nước



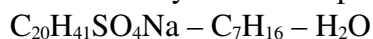
C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
0,02	40,3	0,20	24,0	0,60	7,1
0,03	39,2	0,25	20,7	0,65	5,8
0,04	37,1	0,30	18,3	0,7	5,5
0,06	34,4	0,40	13,2	0,8	5,7
0,10	31,5	0,50	10,3	1,0	5,2
0,15	26,3	0,55	8,8		

5/ Natri octadexylsunfat – heptan - nước



C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
0,010	37,7	0,08	19,5	0,18	5,3
0,015	35,3	0,10	15,2	0,20	4,1
0,02	33,2	0,13	11,4	0,25	4,0
0,03	30,5	0,15	9,1	0,3	3,8
0,06	22,3				

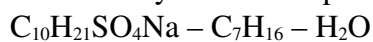
6/ Natri icoxylsunfat – heptan - nước



$$t = 60^{\circ}C$$

C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
0,010	33,2	0,020	25,0
0,015	28,1	0,025	20,1

7/ Natri dexylsunfat - heptan - nước với NaCl

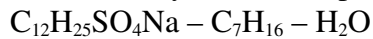


Lực ion của dung dịch $3,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l

C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
0,15	41,6	1,5	32,0	15	16,2
0,25	39,9	2,5	29,1	20	13,7
0,4	38,2	4	26,1	25	11,8
0,7	35,7	7	22,1	32	10,0

1,0 34,5 10 19,3

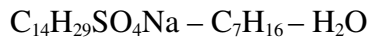
8/ Natri đodeoxylsunfat - heptan - nước với NaCl



Lực ion của dung dịch $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l

C. 10^3 mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m	C. 10^3 mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m	C. 10^3 mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m
0,03	41,8	0,7	26,8	4	13,5
0,05	40,2	1,0	24,4	5	11,2
0,06	39,8	1,5	21,2	6	10,1
0,1	36,9	2	19,0	7	8,9
0,2	34,0	3	15,8	8	8,3
0,4	30,0				

9/ Natri tetradexylsunfat - heptan - nước với NaCl



Lực ion của dung dịch $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l

C. 10^3 mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m	C. 10^3 mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m	C. 10^3 mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m
0,015	39,5	0,15	27,9	1,0	14,2
0,025	37,1	0,25	24,5	1,3	11,5
0,04	35,0	0,4	21,4	1,6	9,9
0,07	32,0	0,7	16,9	2,0	8,0
0,10	29,8				

10/ Natri đodeoxylsunfat - nước



Phương pháp áp suất cực đại

$$\Delta\sigma = \pm 0,13\% , t = 20^{\circ}C$$

C. 10^3 mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m	C. 10^3 mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m	C. 10^3 mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m
0	72,75	1,1	52,61	3,5	39,21
0,2	67,31	1,2	51,78	4,0	38,10
0,3	64,98	1,3	50,71	4,5	37,28
0,4	63,01	1,4	49,89	5,0	36,78
0,5	61,02	1,6	48,02	6,0	36,55
0,6	59,41	1,8	46,70	7,0	36,36
0,7	57,82	2,0	45,15	8,0	36,31
0,8	56,43	2,5	42,41	10,0	36,29
0,9	55,25	3,0	40,60	15,0	36,29
1,0	53,99				

11/ Natri đodeoxylsunfat - nước



Phương pháp vòng Diu Nui , t = 20°C , hoạt chất 99,9%

C.10 ³ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ³ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ³ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m
0,005	72,2	0,5	64,7	5	41,0
0,01	72,2	1	59,6	6	38,9
0,05	71,8	2	52,9	7	38,8
0,1	71,2	3	48,2	10	38,8

12/ Natri 2-tridexylsunfat - nước



Phương pháp vòng Diu Nui, t = 20°C , hoạt chất 100,4%

C.10 ³ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ³ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ³ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m
0,001	72,3	0,1	69,3	2,5	45,8
0,005	71,8	0,5	59,8	3	43,5
0,01	71,8	1	54,4	5	38,3
0,05	70,3	2	48,2	10	38,0

13/ Natri 5-tetradexylsunfat - nước



Phương pháp vòng Diu Nui , t = 20°C , hoạt chất 99,8%

C.10 ³ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ³ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ³ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m
0,001	72,3	0,1	63,8	2	40,3
0,005	72,3	0,5	52,6	2,5	38,5
0,01	71,7	1	47,0	5	37,6
0,05	66,4	1,5	42,7	10	37,5

14/ Natri 7-pentadexylsunfat – n][cs



Phương pháp Diu Nui, t = 20°C chất hoạt động 100,3%

C.10 ³ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ³ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ³ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m
0,001	71,4	0,1	60,2	2	36,7
0,005	70,0	0,5	50,6	3	36,7
0,01	68,1	1	43,1	5	36,5
0,05	62,9	1,5	37,3	10	36,4

15/ Nat ri 2-hexadexylsunfat - nước

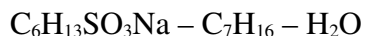


Phương pháp Diu Nui , t = 20°C , chất hoạt động 99,4%

C.10 ³ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ³ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ³ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m
0,001	71,8	0,15	44,6	1	37,4
0,005	69,9	0,25	40,5	2	37,0
0,01	65,0	0,3	39,0	3	36,9
0,05	57,7	0,5	37,1	5	37,1
0,1	49,5				

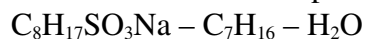
A3/ Muối ankan- và ankylarylsunfonat

1/ Natri hexansunfonat - heptan - nước



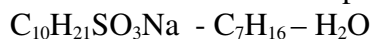
C.10 ² mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ² mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ² mol/l	σ .10 ⁻³ N/m
0	51,0	1	46,2	2	43,2
0,5	48,6	1,5	44,4	3	30,8

2/ Natri octasunfonat – heptan - nước



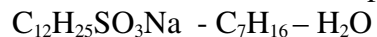
C.10 ² mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ² mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ² mol/l	σ .10 ⁻³ N/m
0	51,0	1,5	37,0	2,5	35,0
0,05	41,6	2	35,8	3	34,3
1	38,6				

3/ Natri decansunfonat - heptan - nước



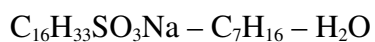
C.10 ⁴ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ⁴ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ⁴ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m
0	51,0	0,6	46,4	1,5	42,7
0,2	49,1	0,8	45,3	2,0	41,4
0,4	47,5	1,0	44,5		

4/ Natri dodekansunfonat – heptan - nước



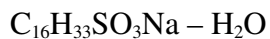
C.10 ⁴ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ⁴ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ⁴ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m
0	51,0	0,6	41,2	1,2	36,8
0,2	46,4	0,8	39,6	1,4	35,7
0,4	43,2	1,0	38,3		

5/ Natri hexadecansunfonat – heptan - nước



C.10 ⁵ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ⁵ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m	C.10 ⁵ mol/l	σ .10 ⁻³ N/m
0	51,0	0,3	31,7	0,5	29,4
0,1	41,2	0,4	30,1	0,6	29,1
0,2	34,7				

6/ Natri hexadecansunfonat - nước



C, %(khối lượng)	σ .10 ⁻³ N/m	C, %(khối lượng)	σ .10 ⁻³ N/m
0,0010	55,1	0,015	35,2
0,0025	44,7	0,025	34,5
0,005	36,9		

A4/ Muối sunfonat của este axit cacbonic

1/ Dinatri monododexylsucinatsunfonat - nước



Phương pháp Diu Nui , t = 20⁰C , C mol/l

-lg C	σ .10 ⁻³ N/m	-lgC	σ .10 ⁻³ N/m	-lg C	σ .10 ⁻³ N/m
3,5	71,3	3,1	70,3	2,8	65,9
3,4	71,2	3,0	69,6	2,7	63,1
3,3	71,1	2,9	68,1	2,6	60,2
3,2	70,8				

2/ Dinatri monotetradexylsucinatsunfonat - nước



-lg C	σ .10 ⁻³ N/m	-lgC	σ .10 ⁻³ N/m	-lg C	σ .10 ⁻³ N/m
4,0	70,8	3,5	69,4	3,2	63,3
3,8	70,2	3,4	68,3	3,1	60,3
3,7	70,0	3,3	66,3	3,0	57,3
3,6	69,8				

3/ Dinatri monohexadexylsucinatsunfonat



-lg C	σ .10 ⁻³ N/m	-lgC	σ .10 ⁻³ N/m	-lg C	σ .10 ⁻³ N/m
-------	-------------------------	------	-------------------------	-------	-------------------------

4,8	71,8	4,4	69,9	4,15	64,4
4,7	71,7	4,35	68,9	4,1	63,2
4,6	71,6	4,3	67,8	4,0	61,0
4,55	71,5	4,25	66,7	3,9	58,7
4,5	71,2	4,2	65,5	3,8	56,4
4,45	70,7				

4/ Dinatri monoheptadexylsuccinat - nước



-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
5,7	71,9	5,2	69,2	4,8	64,2
5,6	71,9	5,1	68,0	4,7	62,9
5,5	71,7	5,0	66,8	4,6	61,5
5,4	71,0	4,9	65,5	4,5	60,2
5,3	70,2				

B / Chất hoạt động bề mặt cationic

B1/ Muối ankylamin

1/ Octylamoni clorua - nước



Phương pháp Diu Nui , $\Delta\sigma = \pm 0,2$, $t = 20^{\circ}C$, pH = 5 (axit hoá HCl) , C mol/l

-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
1,9	66,8	1,4	54,0	1,0	40,8
1,8	65,5	1,3	50,8	0,9	37,4
1,7	60,4	1,2	47,5	0,8	33,8
1,5	57,5				

2/ Đodexylamoni clorua - nước



-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
4,0	63,0	3,0	52,8	2,4	41,5
3,8	61,8	2,9	51,3	2,3	38,8
3,5	59,0	2,8	49,8	2,2	36,0
3,3	56,8	2,7	48,2	2,1	33,2
3,2	55,5	2,6	46,5	2,0	30,5
3,1	54,1	2,5	44,2	1,9	27,8

3/ Tetradexylamoni clorua - nứớc



-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
3,7	57,0	3,3	52,2	2,9	40,1
3,6	56,1	3,2	50,2	2,8	35,2
3,5	55,0	3,1	47,5	2,7	30,3
3,4	53,8	3,0	45,0		

4/ Hexadexylamoni clorua - nứớc



-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
5,1	64,0	4,0	45,8	3,5	34,5
4,9	61,2	3,9	43,8	3,4	32,0
4,7	58,0	3,8	41,9	3,3	29,4
4,4	52,8	3,7	39,7	3,25	28,0
4,2	49,2	3,6	37,0		

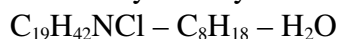
5/ Octadexylamoni clorua



-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
5,1	70,2	4,7	65,5	4,3	57,3
5,0	69,3	4,6	63,8	4,2	52,5
4,9	68,2	4,5	61,9	4,1	48,8
4,8	67,0	4,4	59,8	4,0	42,9

B2/ Muối basơ amoni bậc 4

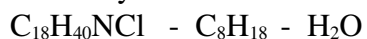
1/ Hexadexyltrimethylamoni clorua – octan - nứớc



Phương pháp Diu Nui , $\Delta\sigma = \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$, $t = 20^{\circ}C$

-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
0	50,5	2	42,3	7	34,8
0,5	47,1	3	40,5	10	32,6
1	48,1	5	37,3		

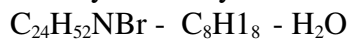
2/ Octadexylamoniclorua – octan - nứớc



-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
0	50,4	2,0	47,8	4,0	46,3

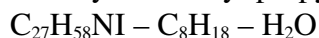
0,5	49,6	3,0	46,9	5,0	45,7
1,0	48,8				

3/ Dimetyldiundexylamoni bromua - octan - nŭóc



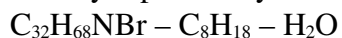
-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
0	50,5	2	41,2	5	35,5

4/ Dibutylhexadexyl propylamoni iodua – octan - nŭóc



-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
0	50,5	0,75	41,9	1,5	38,4
0,25	45,9	1,0	40,5	1,75	37,4
0,5	43,6	1,25	39,4		

5/ Dimetyldipentadexylamoni bromua - octan - nŭóc



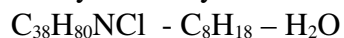
-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
0	51,2	6	36,9	18	21,2
2	49,3	10	29,4	20	16,5
4	42,9	12	26,4		

6/ Hexadexylđioctylpropylamoni iodua – octan - nŭóc



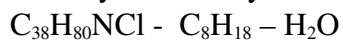
-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
0	51,0	3	34,0	8	28,2
1	40,2	4	32,2	10	27,0
2	36,4	6	29,9		

7/ Dimetyloctadexylamoni clorua - octan - nŭóc



-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
0	51,6	8	28,6	14	20,2
2	44,2	10	24,9	16	16,3
4	37,2	12	21,7	20	12,4

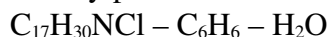
8/ Dimetylđioctadexylamoni – clorua - nước với NaCl



-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
0	51,4	1,0	43,5	2,5	38,3
0,25	49,0	1,5	41,3	3,0	37,4
0,5	46,8	2,0	39,6		

B3 / Muối ankylpiridini

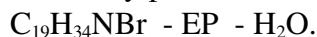
1/ Đodexylpiridini clorua - bezen - nước



Phương pháp tính trọng lượng, thể tích giọt, $t = 20_0C$

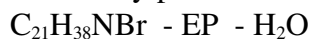
$C \cdot 10^5 \text{ mol/l}$	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	$C \cdot 10^3 \text{ mol/l}$	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	$C \cdot 10^3 \text{ mol/l}$	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
1,12	31,83	4,80	29,11	11,2	27,27
1,60	31,06	8,0	27,62	16,0	26,85
3,20	29,82				

2/ Tetradexylpiridini bromua – ete petrol (EP) - nước



$C \cdot 10^5 \text{ mol/l}$	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	$C \cdot 10^3 \text{ mol/l}$	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
0,1	17,93	5,0	9,49
0,5	17,50	10	6,57
1,0	13,87		

3/ Tetradexylpiridini – EP - nước



$C \cdot 10^5 \text{ mol/l}$	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	$C \cdot 10^3 \text{ mol/l}$	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	$C \cdot 10^3 \text{ mol/l}$	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
0,01	20,44	0,5	20,43	5,0	8,70
0,05	20,76	1,0	17,60	10,0	3,84
0,10	20,76				

C / Chất hoạt động bề mặt không ionic

C1/ Ancol

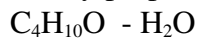
1/ Propanol (1) - nước

2-Propanol (2) - nước

C₃H₈O – H₂O

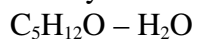
C, mol/l	σ.10 ⁻³ N/m		C, mol/l	σ.10 ⁻³ .N/m	
	1	2		1	2
0,03125	68,9	68,9	0,25	67,8	58,7
0,0625	66,9	66,8	0,5	50,7	52,2
0,125	63,3	63,8	1,0	42,5	45,3

2/ 2-Metylpropanol - nước



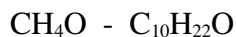
C, mol/l	σ.10 ⁻³ N/m	C, mol/l	σ.10 ⁻³ .N/m	C, mol/l	σ.10 ⁻³ .N/m
0,0156	67,5	0,0625	59,0	0,25	44,1
0,03125	64,5	0,125	52,8	0,5	35,4
				1,0	26,5

3/ 3-metylbutanol - nước



C, mol/l	σ.10 ⁻³ N/m	C, mol/l	σ.10 ⁻³ .N/m	C, mol/l	σ.10 ⁻³ .N/m
0,0078	66,0	0,03125	54,6	0,125	38,5

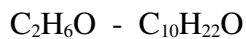
4/ Metanol - đecanol



Phương pháp áp suất cực đại bọt , Δσ = ±0,03 , t = 25 ± 0,01°C , N - tỷ lệ mol metanol.

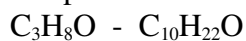
N	σ.10 ⁻³ N/m	N	σ.10 ⁻³ N/m	N	σ.10 ⁻³ N/m
0,1294	28,26	0,3952	28,09	0,6587	26,52
0,2092	28,24	0,4741	27,61	0,7744	25,16
0,3502	28,12	0,5454	27,32	0,9136	23,42

5/ Etanol - đecanol



N	σ.10 ⁻³ N/m	N	σ.10 ⁻³ N/m	N	σ.10 ⁻³ N/m
0,1073	28,16	0,4778	27,01	0,7021	25,40
0,2905	27,85	0,5474	26,61	0,7960	24,57
0,3773	27,66	0,6025	26,30	0,8944	23,35

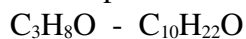
6/ Propanol - đecanol



N	σ.10 ⁻³ N/m	N	σ.10 ⁻³ N/m	N	σ.10 ⁻³ N/m
0,1569	28,09	0,5015	27,04	0,7964	25,29

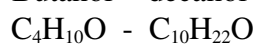
0,2624	27,95	0,5958	26,56	0,9003	24,28
0,4150	27,40	0,7004	25,96		

7/ 2 – Propanol - decanol



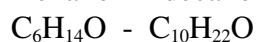
N	$\sigma \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$	N	$\sigma \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$	N	$\sigma \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$
0,1495	27,72	0,5117	25,89	0,7973	23,41
0,2846	27,29	0,5930	25,25	0,8974	22,19
0,4070	26,61	0,6929	24,40		

8/ Butanol - decanol



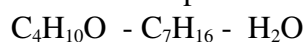
N	$\sigma \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$	N	$\sigma \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$	N	$\sigma \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$
0,1513	28,11	0,5079	26,92	0,7918	25,60
0,2824	27,76	0,5952	26,59	0,8980	24,84
0,3982	27,40	0,6927	26,09		

9/ Hexanol - decanol



N	$\sigma \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$	N	$\sigma \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$	N	$\sigma \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$
0,1538	27,87	0,5002	27,27	0,7963	26,52
0,2782	27,68	0,6057	27,06	0,8907	26,25
0,3953	27,48	0,7033	26,09		

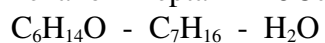
10/ Butanol – heptan - nước



Phương pháp Diu Nui , $\Delta\sigma = \pm 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$, $t = 20^\circ\text{C}$

C . 10^{-2} , mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$	C . 10^{-2} mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$	C . 10^{-2} mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$
0	51,0	2,0	45,5	4,5	40,0
1,0	48,0	3,0	42,9	5,0	39,0
2,0	45,4	3,5	42,0		

11/ Hexanol - heptan - nước

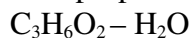


C . 10^2 , mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$	C . 10^2 mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$	C . 10^2 mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$
0	51,0	0,75	34,0	1,25	28,5

0,5 39,5 1,0 30,3 1,5 27,0

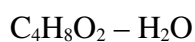
C2/ Axit cacboxylic

1/ Axit propionic – nước



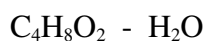
C, mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m	C, mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m	C, mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m
0,0156	70,7	0,125	64,5	0,5	54,0
0,0312	69,5	0,25	60,2	1,0	47,0
0,0625	67,7				

2/ Axit butiric – nước



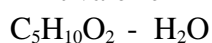
C $\cdot 10^2$, mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m	C $\cdot 10^2$ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m	C $\cdot 10^2$ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m
0	71,5	3,125	65,8	25,0	47,9
0,78	70,0	6,25	61,6	50,0	39,9
1,56	69,1	12,5	54,3	100	32,3

3/ Axit isobutiric – nước



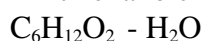
C $\cdot 10^2$, mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m	C $\cdot 10^2$ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m	C $\cdot 10^2$ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m
0	71,5	3,125	65,3	25,0	47,3
0,78	70,0	6,25	60,7	50,0	39,6
1,56	68,3	12,5	54,3	100	31,8

4/ Axit valeric - nước



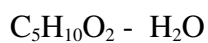
C, mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m	C, mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m	C, mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m
0,008	67,4	0,060	55,6	0,80	42,0
0,016	64,8	0,080	52,8	0,200	43,5
0,024	62,5	0,100	50,6	0,240	42,1
0,040	59,2	0,120	48,6		

5/ Axit hexanoic - nước



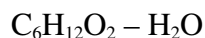
C, mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m	C, mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m	C, mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3}$ N/m
0,005	66,2	0,031	49,4	0,062	40,8
0,008	63,6	0,039	46,8	0,069	38,9
0,016	56,5	0,047	44,5	0,078	37,4
0,024	52,8	0,054	42,4		

6/ Axit valeric – nước với 0,01M HCl



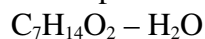
-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
2,58	69,9	1,80	62,0	1,60	57,2
2,32	68,1	1,75	61,3	1,52	55,3
2,05	65,5	1,71	60,4	1,45	53,5
1,90	63,5	1,66	59,2	1,32	50,6

7/ Axit hexanoic - nước với 0,01M HCl



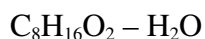
C .10 ³ ,mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3} N/m$	C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3} \cdot N/m$	C.10 ³ mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3} \cdot N/m$
1,0	70,7	5,0	61,4	7,0	58,1
2,0	67,1	5,5	60,7	8,0	57,2
3,0	65,5	6,0	60,2	9,0	55,6
4,0	62,9	6,5	58,8	10,0	54,5

8/ Axit heptanoic – nước với 0,01M HCl



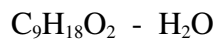
-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
3,61	69,4	2,94	62,0	2,76	57,8
3,25	66,5	2,90	61,7	2,61	55,1
3,08	64,8	2,88	61,2	2,56	52,9
3,00	63,0	2,82	59,7	2,48	50,6

9/ Axit octanoic - nước với 0,01M HCl



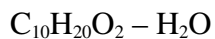
-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
4,1	71,1	3,45	64,0	2,92	49,2
3,85	69,6	3,39	61,9	2,80	45,4
3,70	67,8	3,23	57,6	2,61	40,1
3,52	65,0				

10/ Axit nonanoic – nước với 0,01M HCl



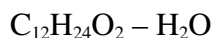
-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
4,84	70,9	4,16	65,6	3,78	57,6
4,68	70,0	4,00	63,8	3,70	55,0
4,50	69,0	3,95	62,4	3,60	52,5
4,34	67,5	3,88	60,3	3,48	49,1

11/ Axit decanoic - nước với 0,01M HCl



-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3} N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3} N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3} N/m$
5,30	72,0	4,70	65,0	4,30	53,6
5,00	71,0	4,62	62,0	4,26	52,8
4,88	68,7	4,50	58,0	4,23	51,3
4,80	67,2	4,40	56,1	4,15	49,9
4,75	66,1	4,36	55,1	4,10	48,2

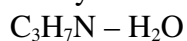
12/ Axit lauric – nước với 0,01M HCl



-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3} N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3} N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3} N/m$
6,52	72,3	5,75	64,0	5,40	53,9
6,22	72,2	5,65	62,5	5,30	50,7
6,05	70,8	5,60	60,8	5,23	48,8
5,90	68,2	5,49	57,1		

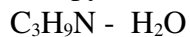
C3/ Amin

1/ Anlylamin - nước



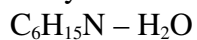
C .10 ² ,mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3} N/m$	C.10 ² mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3} .N/m$	C.10 ² mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3} .N/m$
0	71,5	12,5	66,7	50	58,3
3,125	70,2	25,0	63,2	100	52,8
6,25	69,1				

2/ Propylamin – nước



C .10 ² ,mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3} N/m$	C.10 ² mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3} .N/m$	C.10 ² mol/l	$\sigma \cdot 10^{-3} .N/m$
0	71,5	12,5	62,4	50	51,6
3,125	68,6	25,0	58,0	100	45,5
6,25	66,7				

3/ Hexylamin – nước với 0,01M NaOH



-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3} N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3} N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3} N/m$
2,7	68,9	2,3	62,9	1,9	52,2
2,5	66,3	2,1	57,8	1,8	49,6

2,4 64,7 2,0 55,0

4/ Octylamin - nước với 0,01M NaOH
 $C_8H_{19}N - H_2O$

-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
3,7	66,5	3,2	61,3	2,9	54,8
3,5	64,7	3,1	60,0	2,8	52,3
3,3	62,5	3,0	57,6		

5/ Đodexylamin – nước với 0,01M NaOH
 $C_{12}H_{27}N - H_2O$

-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lgC	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$	-lg C	$\sigma \cdot 10^{-3}N/m$
5,7	70,0	5,0	62,8	4,5	51,5
5,6	69,6	4,8	58,2	4,4	49,1
5,2	67,0	4,6	53,8	4,2	44,6

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ю.Н.Щехтер, С.ЭкейН, Л.Н.ТеТеруНа
Маслорастворимые поверхностно активные вещества
Москва изд. «химие» 1978
2. В.Х.паронян, В.Т. гринъ
Технология синтетических Моющих средства
Москва изд. «химие» 1984
3. Jean Poré
Emulsions micro-emulsions, emulsions multiples.
Les Editions Techniques des Industries des Corps Gras, Neuilly 1992
4. Louis HỒ TẤN TÀI
Các sản phẩm tẩy rửa và chăm sóc cá nhân.
NXB Đuno Paris 2000
5. Martin J.Schick
Reactions and synthesis in surfactant systems.
Marcel Dekker, inc. Newyork.Basel 2001
ющкТ
nn ющкТ
6. ЩВАРЧАПрреющкТ
7. nn
8. С.Кajdas.
Дầu mỡ bôi trơn.
NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà nội 1993.

Tài liệu này đang trong giai đoạn chỉnh sửa lần, chắc hẳn còn nhiều sai sót, rất mong các bạn học viên đóng góp ý kiến. Xin
ch©n th¶nh c¶¶m ¶n!