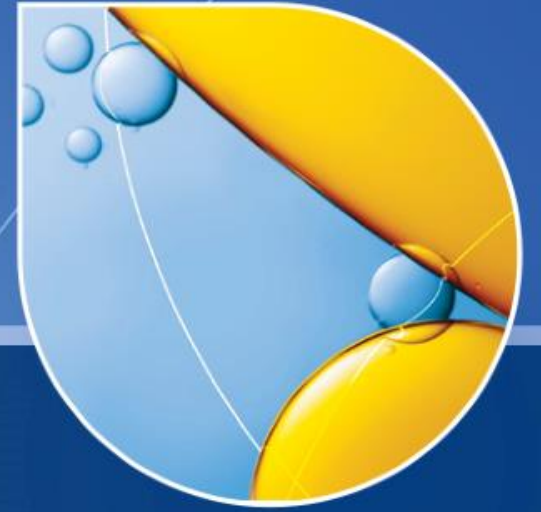




سیماب رزین

تولیدکننده رزین‌های اکریلیک پایه آبی



عوامل فعال سطح: ساختار، خواص، پارامترها و کاربردها

منوچهر خراسانی

یازدهم آذرماه ۱۴۰۱

نمایشگاه بین المللی تهران

Tell: +98 21 88 21 12 16 -18



[www.simabresin.com]

تعریف چند اصطلاح

lio or lyo → oil, solvent
hydro → water

philic → affinity

amphi → both

logy → science

pathic → love

lipo → oil

phobic → hating/fearing

Rheo → fluidic

مثال‌ها:

Lipophilic, Lyophilic (Hydrophobic)

Hydrophilic (Lyophobic)

Amphiphilic, Amphipathic

Rheology

روغن دوست (آب‌گریز)

آب دوست (روغن‌گریز)

دوست دار هر دو فاز

علم سیالات

Surfactant Definition

(Surface Active Agents)

- **Surfactants:**
 - compounds that lower the surface tension (or interfacial tension) between two liquids, between a gas and a liquid, or between a liquid and a solid.
 - **Surfactants** may act as detergents, wetting agents, emulsifiers, foaming agents, or dispersants.
 - a substance which tends to reduce the surface tension of a liquid in which it is dissolved

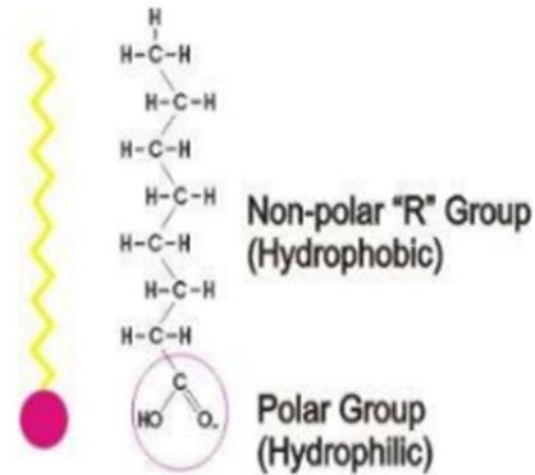
Surfactant structure

All surfactants are characterized by having two regions in their molecular structure:

A) a **hydrophobic group**, such as a hydrocarbon chain, that has no affinity for aqueous solvents

B) a **hydrophilic group** that has an affinity for water.

A molecular or ion that possesses this type of structure is termed amphipathic (amphiphilic).



ساختار عوامل فعال سطح (عفس)

Hydrophilic or polar moiety known as head

Hydrophobic or non polar moiety known as tail

دو اصطلاح مهم:

hydrophilic group (water loving , lyophobic , solvent hating)

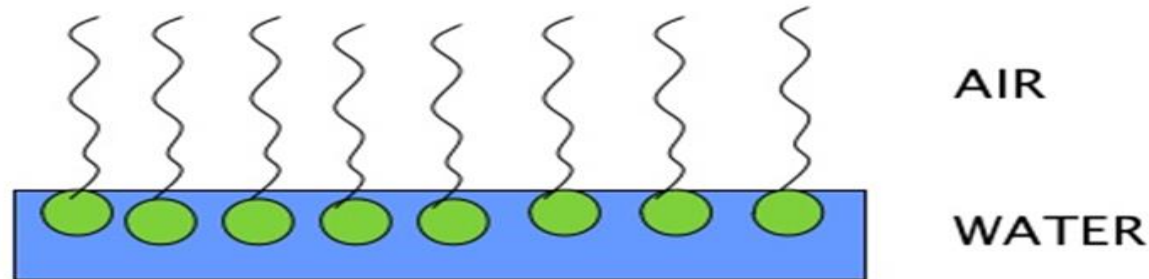
hydrophobic group (water hating , lyophilic , solvent loving)

خواص ساختاری عوامل فعال سطح

- هر ماده ای که دارای یک سر آبدوست و یک دم آب گریز داشته باشد عامل فعال سطح نیست. یا اگر حتی یک ساختار مولکولی بزرگ با یک منطقه ی آبگریز و یک بخش آب دوست باشد ممکن است عفس نباشد.
- شرط لازم برای عفس بودن دارا بودن فعالیت سطحی به ویژه در آب است. به عبارت دیگر عفس ها باید بتوانند کشش سطحی فصل مشترک دو فاز امتزاج ناپذیر را کاهش دهند.
- بنابر این هندسه ی ساختاری در خواص نهایی یک مولکول دو قطبی مهم است.
- معمولاً همیشه یکی از فاز ها در یک طرف فصل مشترک دو فاز آب است.

شکل شماتیک قرار گرفتن عفس ها در فصل مشترک

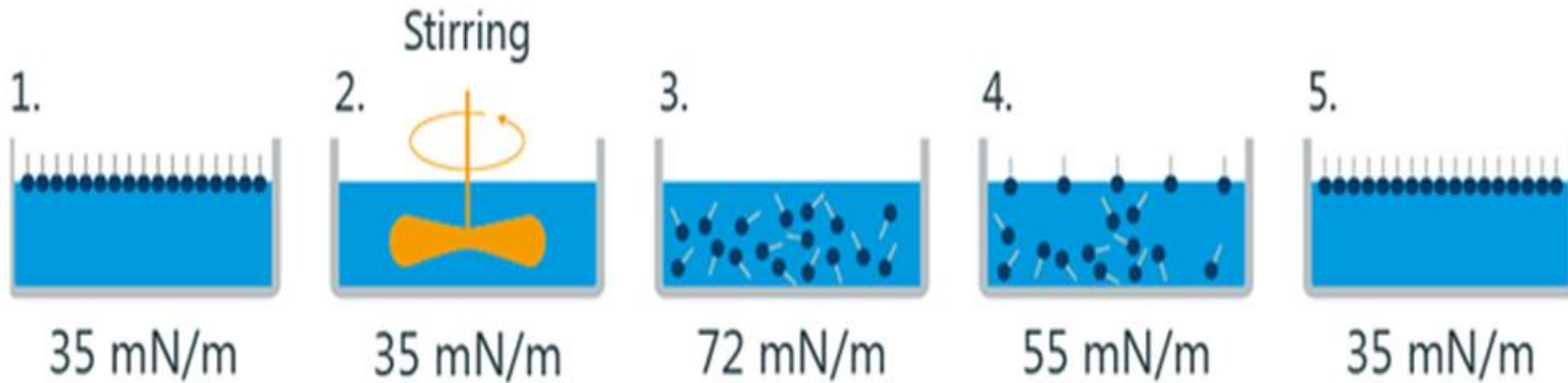
These molecules preferentially position themselves at the water-organic interface due to energetic effects – they are surface active!



e.g. Stearic Acid: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$



تعیین مکان عوامل فعال سطح در آب



مهمترین خواص عوامل فعال سطح

• عوامل فعال سطح نقش حیاتی در علوم بنیادی و کاربردی دارد. مهمترین خواص عوامل فعال سطح در صنایع پوششی عبارتند از:

1- کاهش دادن کشش سطحی (Surface tension reduction)

2- مایسل سازی (Micellization)

3- دیسپرس کنندگی (Dispersants)

4- عوامل ترکنندگی (Wetting agents)

5- امولسیفایری (Emulsifiers)

6- پلاستی سایزری (Plasticizer)

7- عوامل کفزایی (Foaming agents)

8- خواص دترجنتی (Detergency)

9- حل کنندگی (Solubilizers)

• در سایر صنایع شیمیایی (Chemical) صنایع پزشکی (Medical) و داروسازی (Pharmacy) نیز دارای کاربرد های گسترده ای هستند.

1- علت کاهش کشش سطحی در فصل مشترک

- فرض کنید محلولی از عامل فعال سطح را در بورت دارید که کم کم وارد ظرفی محتوی آب خالص می کنید. اولین مولکول های عفس در فصل مشترک تعیین مکان میکنند به شکلی که سرهای آب دوست در درون آب و دم های آبگریز در هوا بطور منظم قرار میگیرند. بدنه ی آبگریز عفس ها نسبت به هم نیروی جاذبه ی واندروالسی دارند.
- اشغال شدن فصل مشترک توسط مولکول های عفس بجای مولکول های آب به کاهش تعداد پیوند های هیدروژنی در سطح منجر خواهد شد. به همین دلیل کشش سطحی از 72 نیوتن بر متر به کمتر از 35 نیوتن بر متر میرسد.

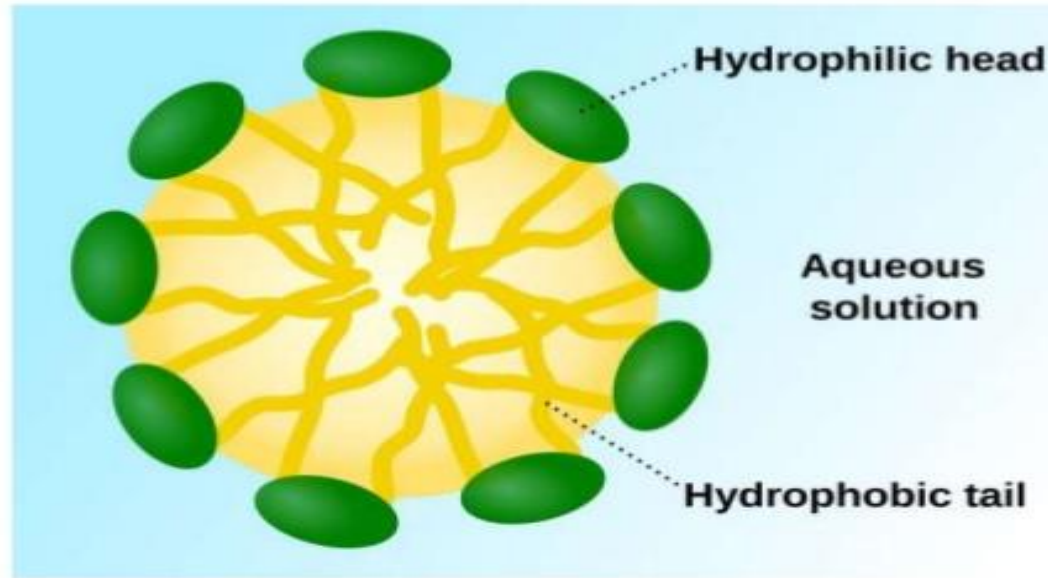
2- مایسلی شدن و ترمودینامیک آن

- پس از اشغال سطح، عفس ها شروع به انحلال در توده آب میکنند و موجب کاهش پیوند های هیدروژنی در محلول می شوند. به منظور حداقل کردن بهم ریختگی (Disruption) پیوندهای هیدروژنی از یک غلظتی به بالا مولکول ها بصورت یک اجتماع کلوییدی در میآیند (Aggregation) که به آن مایسل (Micelle) میگویند.
- فرایند مایسلی شدن (Micellization) از نظر ترمودینامیکی بطور خودبخودی انجام می شود. بنابر این ΔG منفی می باشد. از سوی دیگر با توجه به آرایشی که مایسل ها بخود میگیرند ΔS منفی می باشد. بنابر این لازم است در رابطه:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔH حتما منفی باشد. این به معنای گرمازا بودن فرایند مایسلی شدن است.

نمونه ای از ساختار مایسل

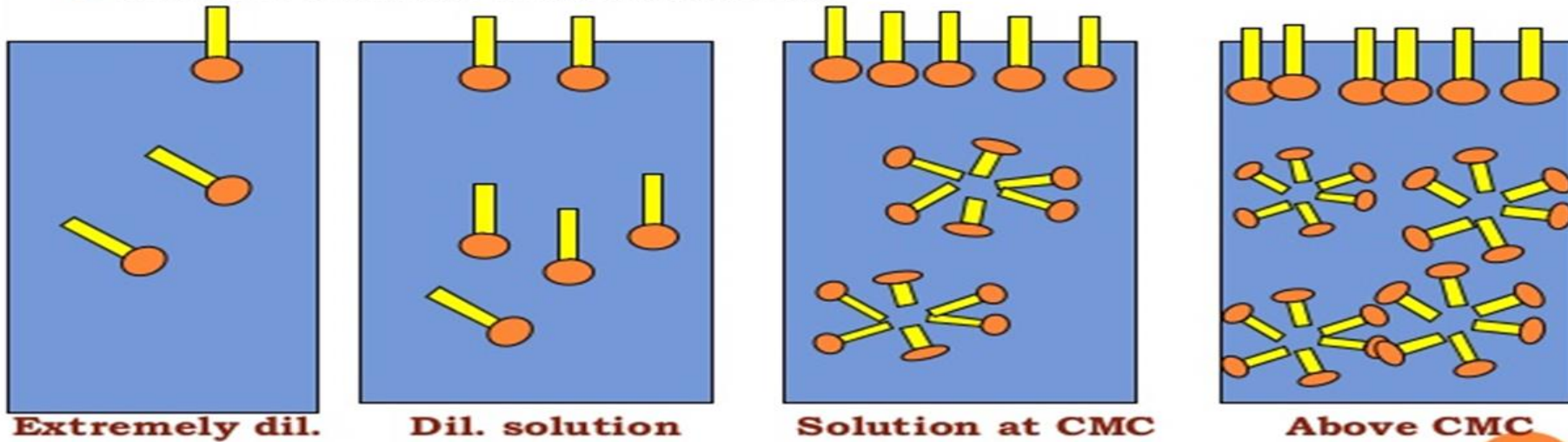


Micell

Concentration and Locations of Surfactants

MICELLIZATION

○ Critical Micelle Concentration



تفاوت بر ایند نیروها در سطح و عمق

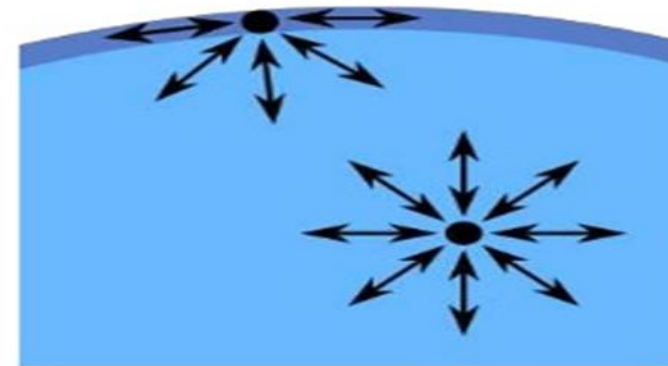
Surfactants – Surface Active Agents

Definition

➤ Surface tension:

The molecules at the surface do not have other molecules on all sides of them and therefore are pulled inwards. This creates some internal pressure and forces liquid surfaces to contract to the minimal area.

➤ Surfactants: are substances that absorb to surfaces or interfaces, causing a marked decrease in the surface tension.



برایند نیروها در سطح و عمق یک مایع

- کشش سطحی در یک مایع به معنای آن است که مولکول‌های آن ماده با چه نیرویی به هم چسبیده اند. هرچه نیروهای بین مولکولی در توده (بالک) یک ماده بیشتر باشند کشش سطحی بالاتر می‌رود. کشش سطحی با نقطه جوش در بسیاری موارد متناسب است.
- از سوی دیگر عوامل فعال سطح هر چقدر بتوانند با کاهش پیوند‌های هیدروژنی در سطح بردار افقی نیرو را کاهش دهند و بردار نیرو به سمت داخل توده بلندتر شود، سطح مایع در تنش بالاتری نسبت به عمق قرار خواهد گرفت و به عبارت دیگر انرژی در سطحی که تحت تنش نیرویی به سمت داخل است بالاتر از انرژی در عمقی است که برایند نیروها صفر می‌باشد.
- تفاوت انرژی سطح و عمق در میزان نیروی بر واحد طول و یا همان کشش سطحی خودش را نشان می‌دهد.

3- ترکننده ها (Wetting agents)

- ترکننده ها موادی هستند که در جذب سطح جامدات انبوهه شده (AGGREGATED) قرار گرفته و انرژی لازم برای جداسازی آنها را کم می نمایند.
- به عبارت دیگر پیوند های جامد - جامد جای خود را به پیوند های جامد - ترکننده می دهند.
- یک عامل ترکننده می تواند تنها بر روی یک سطح پخش شود ولی لزوماً ممکن است قادر به جداسازی ذرات نباشد.
- ترکننده ها عمدتاً باعث کاهش کشش سطحی آب شده و عمل پخش شدگی مایع بر روی سطح را تسهیل می نماید.

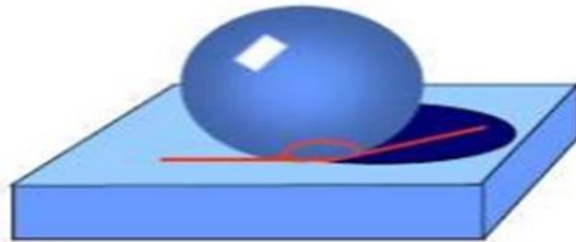


عوامل فعال سطح به عنوان تر کنندہ

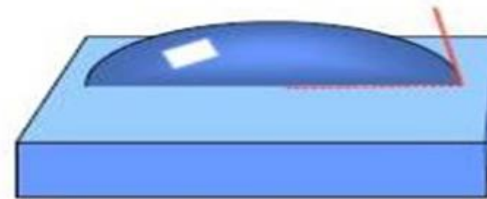
PROPERTIES OF SURFACTANT

□ Wetting

Bad wetting, high surface tension, big contact angle



Good wetting, low surface tension, small contact angle



Contact angle reduction is the key!



فرایند تر شدن

- تر شدن یعنی جدا شدن مولکول‌های یک مایع از مولکول‌های مجاور خودش در درون یک قطره و ایجاد پیوند جدید با سطح زیرایندی که قرار است جاری شدن در آن رخ دهد.
- هر چقدر پیوند‌های داخلی در یک قطره مایع ضعیف‌تر باشند و در عوض بتوانند پیوند‌های قویتری با سطح زیرایند برقرار کنند عمل تر شدن راحت‌تر انجام می‌شود.
- سطوحی در آنها تر شدن به راحتی رخ می‌دهد که از انرژی سطحی بالاتری برخوردار باشند.

4- دیسپرسانت ها (Dispersants)

دیسپرسانتها ابتدا باید تر کننده های خوبی باشند تا بتوانند در سطح سطوح پیگمنتی مستقر شوند. پس از استقرار وظایف دیسپرسانتی خود را با مکانیسم ها و قابلیت هایی که قبلا در آنها ایجاد شده است ایفا می نمایند.

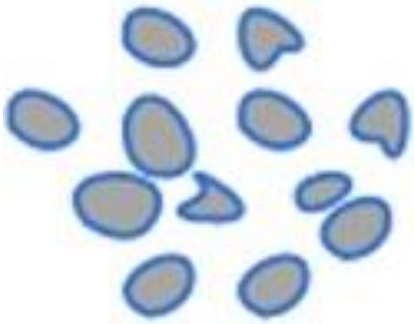
- حضور عوامل دیسپرسانت ها می تواند سبب ایجاد نیروهای دافعه شده و از نزدیک شدن ذرات جلوگیری نمایند.

- نیروهای دافعه می تواند ناشی از نیروهای دافعه ی کولنی و یا نیروهای ممانعتی فضایی باشد. (Electrostatic & Steric)

- البته دیسپرسانت ها و عوامل تر کننده معمولا در سامانه های پایه آبی اغلب یونی هستند در موارد معدودی غیر یونی هستند و در سامانه های آلی عموما غیر یونی هستند.

Schematic description of dispersants

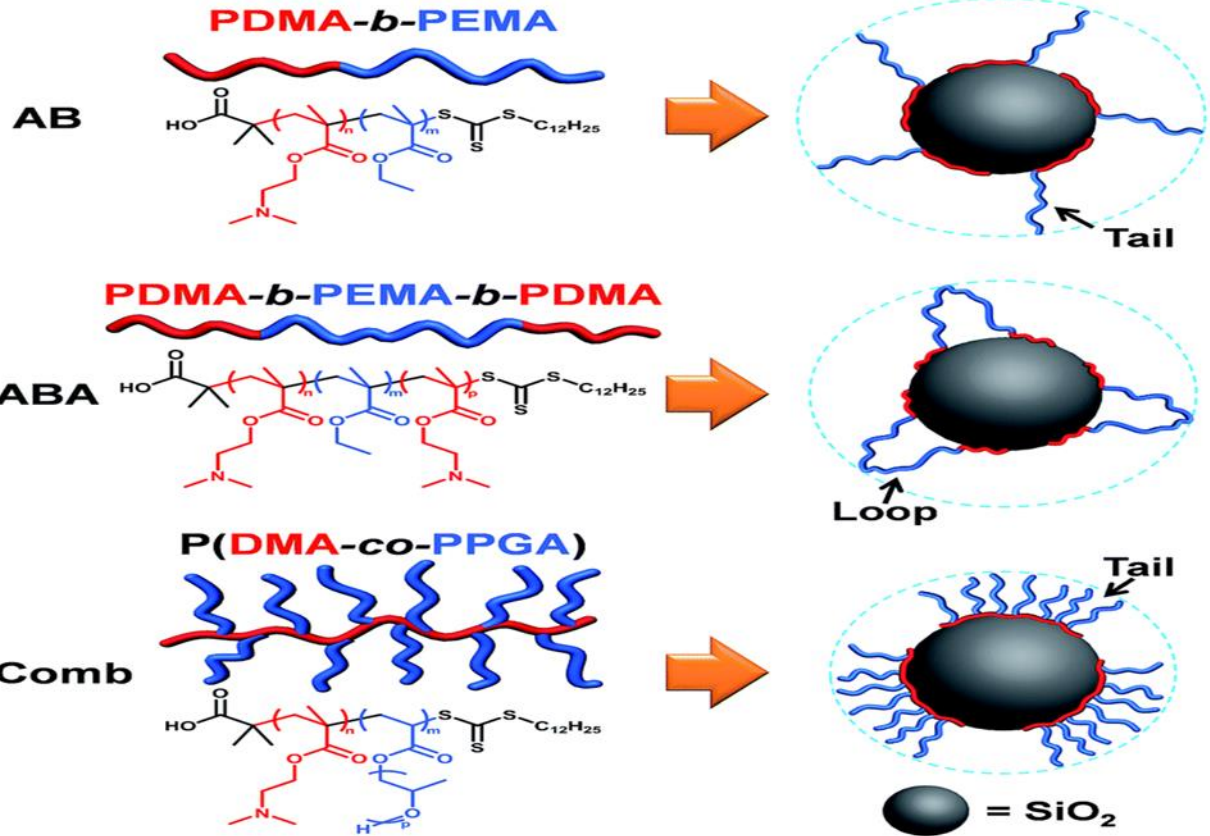
Well mixed system



Poorly mixed system



■ Polymer
■ Surfactant



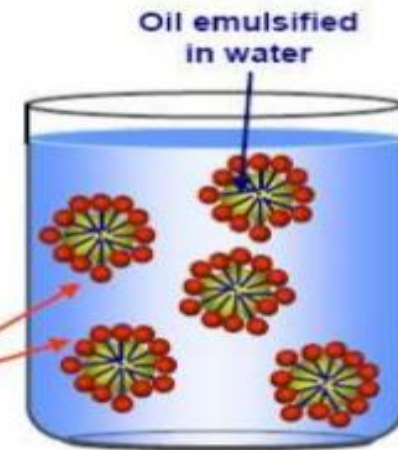
5- عوامل فعال سطح به عنوان امولسیفایر

PROPERTIES OF SURFACTANT

□ Emulsifying Agent

- Surfactants allow us to mix substances of different nature
- Very important applications:
 - Food industry
 - Lubricants
 - Paints
 - Polymerization
 - Cosmetics

Repulsion forces between the head groups avoid coalescence of the droplets



6- عوامل فعال سطح به عنوان پلاستی سایزر

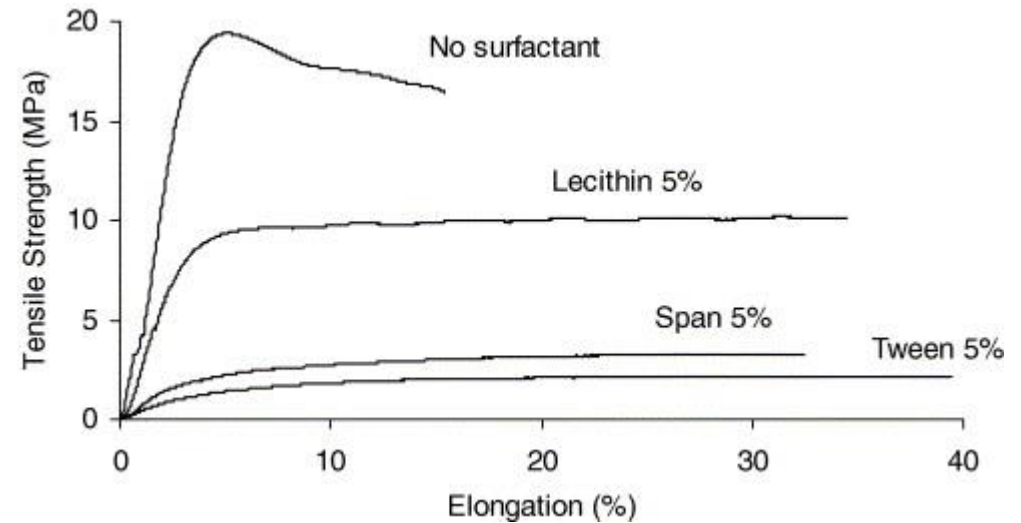
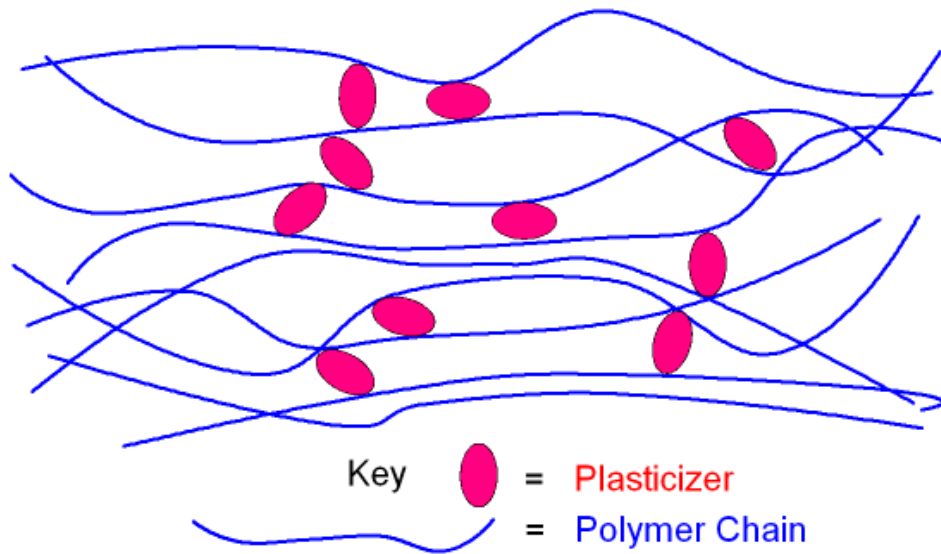
DEFINITION:

- A plasticizer or softener is a substance incorporated in a material (usually a plastic) to increase the flexibility, workability, dispensability.
- It may reduce the melt viscosity, lower temperature of second order transition or lower the elastic modulus of the product.
- There are more than 300 different types of plasticizers available. The most commonly used plasticizers are ester like phthalates, adipates and trimellitates.

INTRODUCTION

- A plasticizer is a substance which when added to a material, usually a plastic, makes it flexible, resilient and easier to handle.
- They are colorless, odorless liquids produced by a simple chemical reaction, where by molecules of water are eliminated from petrochemical products.
- They are not just additives. They are major components that determine the physical properties of polymer products.

Schematic description of Plasticizers



7- Foaming agents

A foaming agent is a material that facilitates the formation of foam such as a surfactant or a blowing agent. A surfactant, when present in small amounts, reduces surface tension of a liquid, **reduces the work needed to create the foam** or increases its colloidal stability by inhibiting coalescence of bubbles



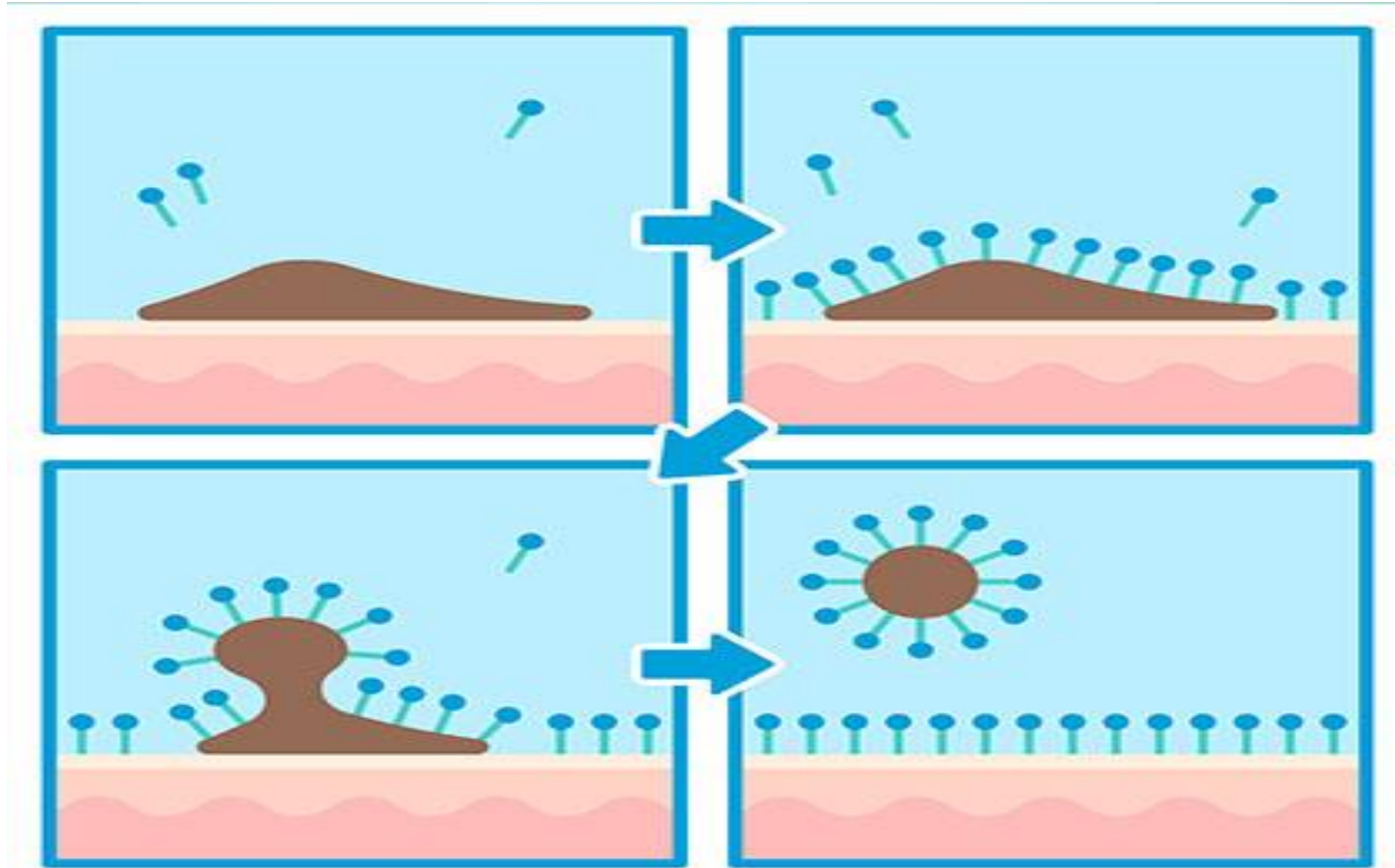
8- عوامل فعال سطح به عنوان شوینده (Detergents)

PROPERTIES OF SURFACTANT

□ Detergency

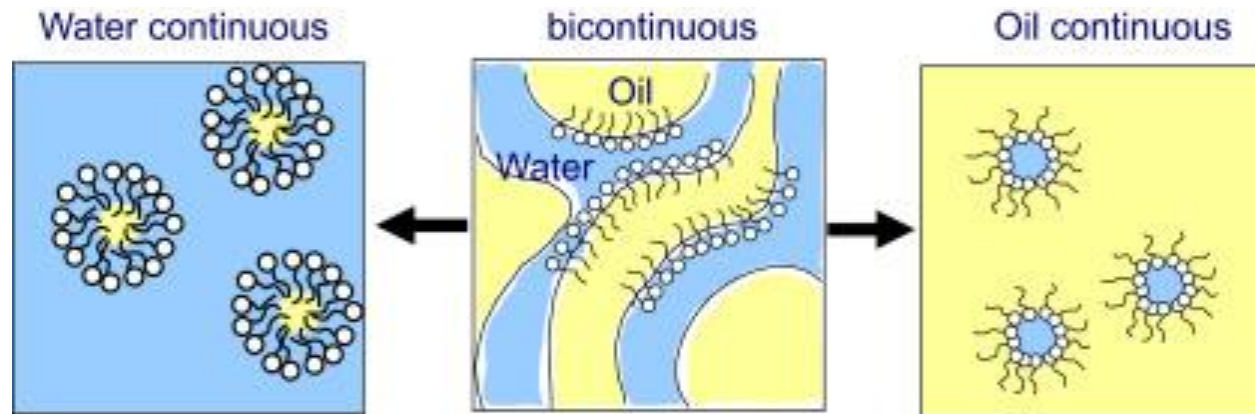
- Detergents are surfactants used for removal of dirt.
- Detergency involves
 - Wetting of the dirt particles
 - Removing the insoluble dirt
 - as a deflocculated particle or
 - as a emulsion (oil soluble material)
- Washing

Deturgency (شویندگی)



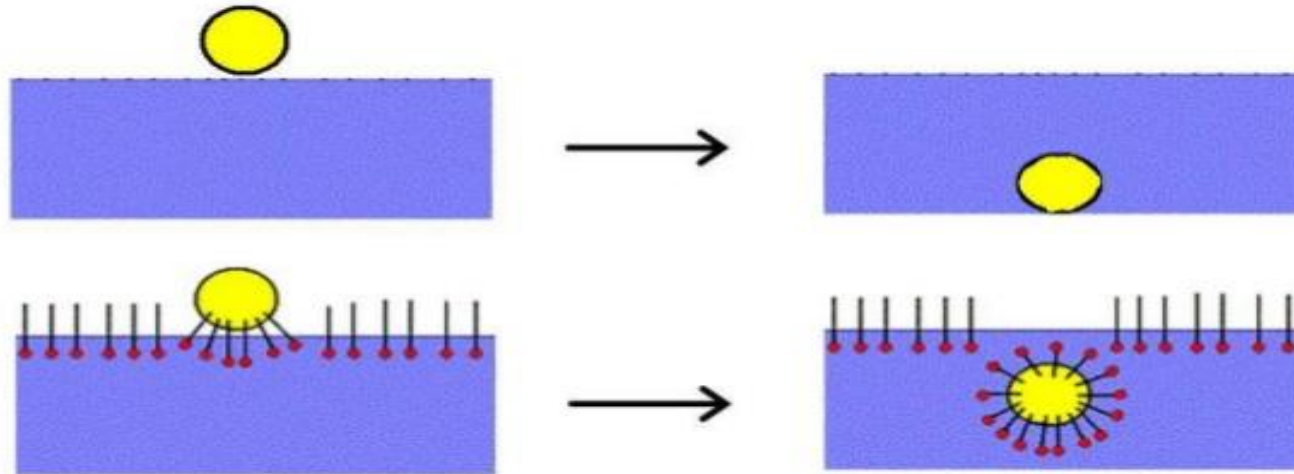
9- عوامل فعال سطح حل کننده (Solubilizers)

- Solubilization is the increase in solubility of a poorly water-soluble substance with surface-active agents. The mechanism involves entrapment (adsorbed or dissolved) of molecules in micelles and the tendency of surfactants to form colloidal aggregations at critical micelle concentration levels.



نحوه ی حل کنندگی عوامل فعال سطح


The mechanism for solubilization



Solubilization is the process of incorporation of the solubilize into or onto the micelles.

Classification of surfactants

Dependent on the molecular composition and the nature of dissociation of their polar head groups the surfactants are classified as ionic (cationic, anionic, amphiphilic) or nonionic.

- **Low molecular mass surfactants**
 - **Nonionic**
 - **Ionic**
 - **Amphoteric**
 - **Polymeric surfactants**
 - **Synthetic**
 - **Natural**
- 

مثال هایی از عوامل فعال سطح یونی

TYPES OF SURFACTANTS^{1,2}

- **Ionic**

- a. Anionic*

1. Fatty acid salts (“soaps”)
2. Sulfates: Sodium dodecyl sulfate (SDS), ammonium lauryl sulfate, sodium lauryl ether sulfate (SLES)
3. Ether sulfates: Alkyl ether sulfates
4. Phosphate esters
5. Sulphonates: Alkyl benzene sulphonates

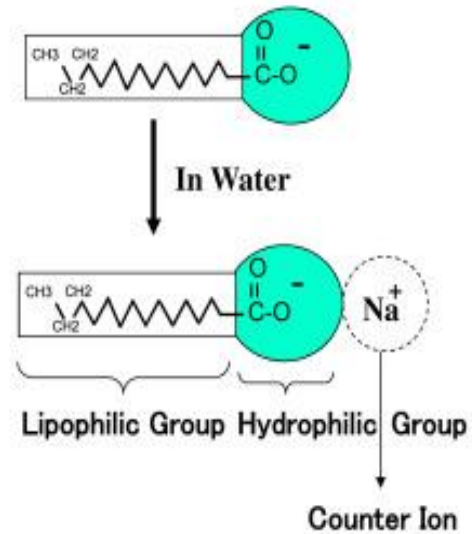
- b. Cationic*

1. Amine salt
 - Alkyl amine salt, Alkyl diamine salt
2. Ammonium Salt
 - Alkyl trimethyl ammonium salt
3. Benzalkonium chloride (BAC)



نمای ساختاری در عفس ها

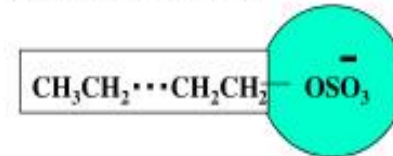
In an amphiphilic structure there are groups with opposite properties, one group that has affinity to water and a group that has affinity to lipids.



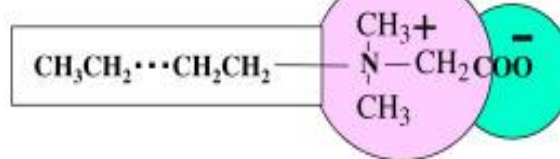
Nonionic Surfactants



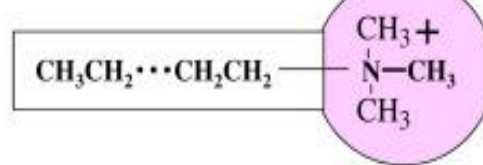
Anionic Surfactants



Amphoteric Surfactants



Cationic Surfactants



طبقه بندی عوامل فعال سطح غیر یونی

Non-ionic surfactants

- ◆ Polyhydric alcohol: Tween, Span
- ◆ Polyoxyethylene
- ◆ Pluronic (Poloxamer)
- ◆ Sucrose esters (SE)

Non-ionics: Can be tailored to specific applications (e.g. detergency, wetting agent,



85

80

60

Tweens



85

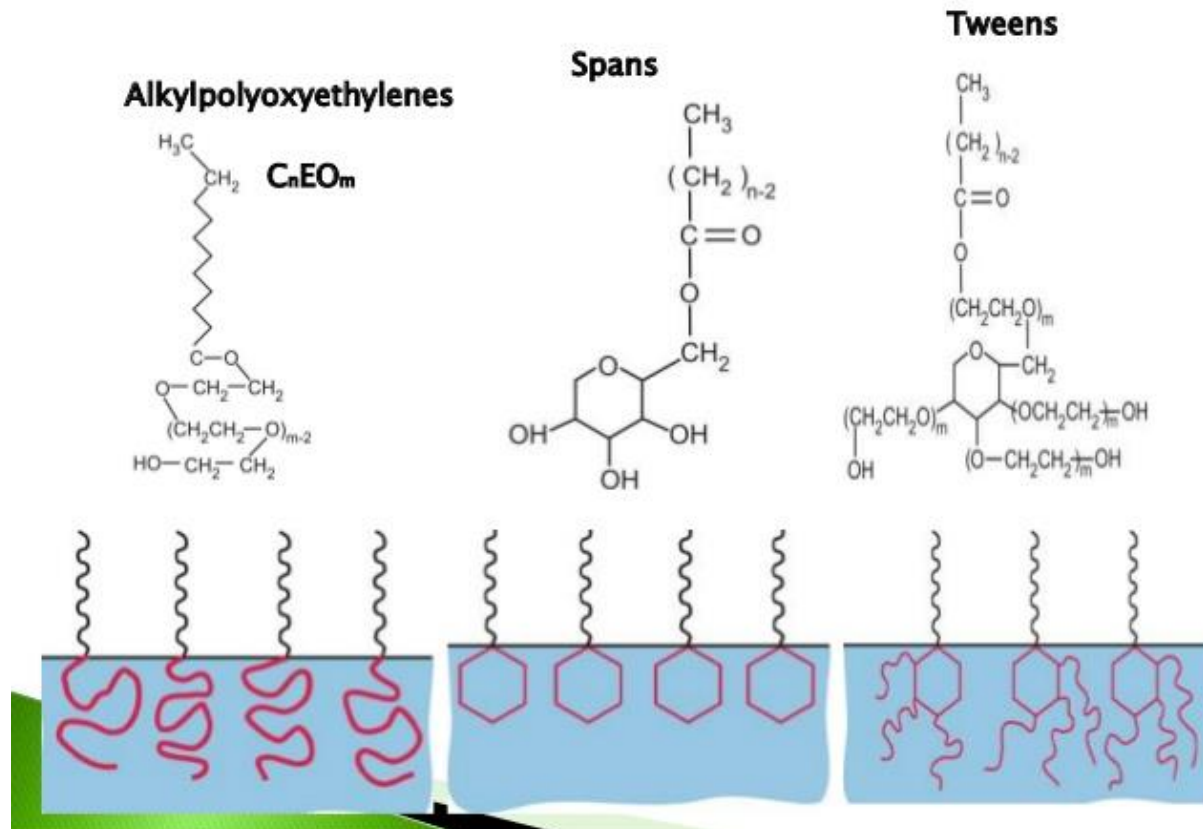
80

60

Spans

ساختار شیمیایی چند عامل فعال سطح غیر یونی

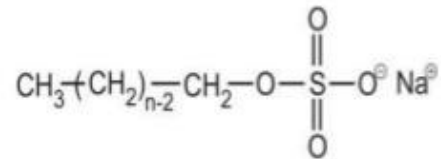
1. Nonionic surfactants



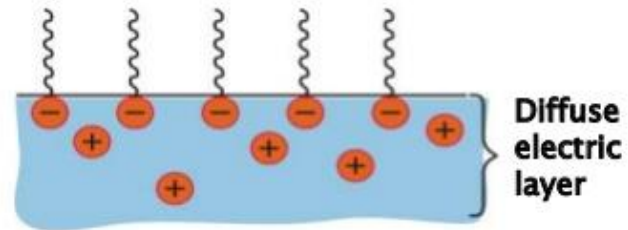
عوامل فعال سطح یونی

2. Ionic surfactants

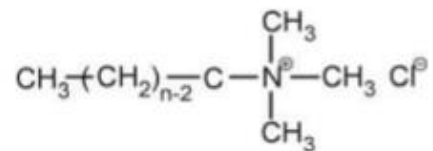
(a) Anionic



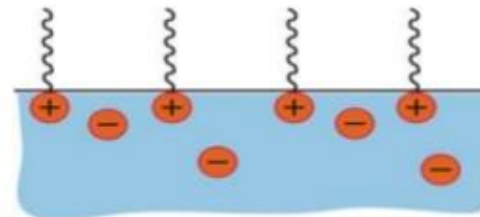
sodium dodecyl sulfate



(b) Cationic



dodecyl trimethyl ammonium chloride



مهمترین عوامل فعال سطح آنیونی

Anionic surfactants

Salts of higher fatty acids (soaps)

Sodium dodecyl sulfate (SDS) (Sodium lauryl sulphate (SLS))
(widely used to produce o/w emulsions).

Sodium glycocholate

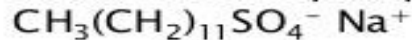
Sodium taurocholate

Alkylbenzene sulfonates (detergents)

Sodium Oleate:



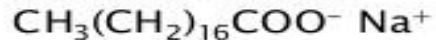
Sodium Dodecylsulphate:



Sodium Dodecylbenzenesulphonate:

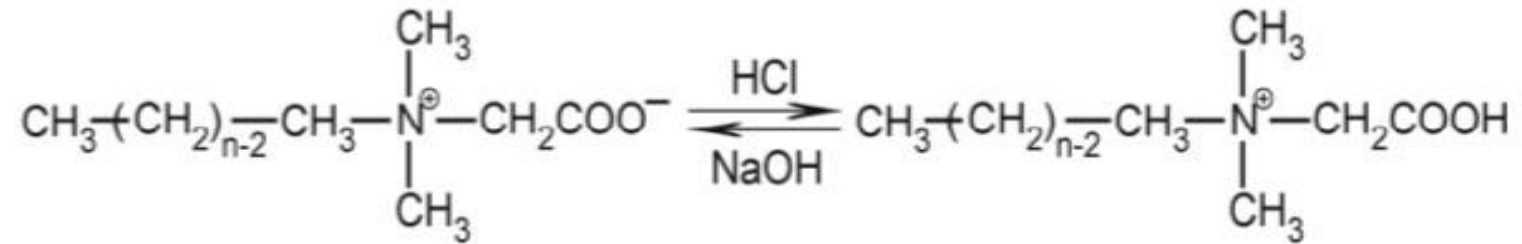


Sodium Stearate:



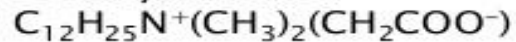
عوامل فعال سطح آمفوتریک یا زویتریوم

(b) Betaines



AMPHOLYTICS:

Dodecyl betaine:



مثال‌هایی از عوامل فعال سطح آمفوتریک

c. Zwitterionic (amphoteric)

1. Quaternary amine group and a carboxyl group containing surfactant
 - Alkyl betaine
 - Alkyl imidazoline
2. Quaternary amine group and a sulfonic group containing surfactant
 - Alkyl sulphobetaine
3. Phospholipids surfactant
 - Phosphatidyl serine
 - Phosphatidyl choline
 - Phosphatidyl ethanolamine
4. Carbohydrate-based surfactant
 - Alkyl Polyglucoside
 - Alkyl Glucamide

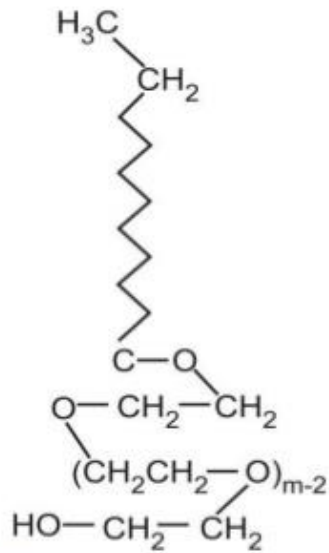
مثال‌هایی از انواع عفس‌ها

Surfactant type	Example	Use
Anionic	Alkyl sulfates, soaps, Calsoft [®] , Texapon [®]	50 % of overall industrial production, laundry detergent, dishwashing liquids, shampoos
Cationic	Quaternary ammonium salts	Used together with nonionic surfactants but not with anionic, softeners in textiles, anti-static additives
Nonionic	Ethoxylated aliphatic alcohol, polyoxyethylene surfactants, Triton [™] X-100, Span [®] , Tergitol [™]	45 % of overall industrial production, a wetting agent in coatings, food ingredient
Zwitterionic	Betaines, amphotacetates	Expensive, special use e.g. cosmetics

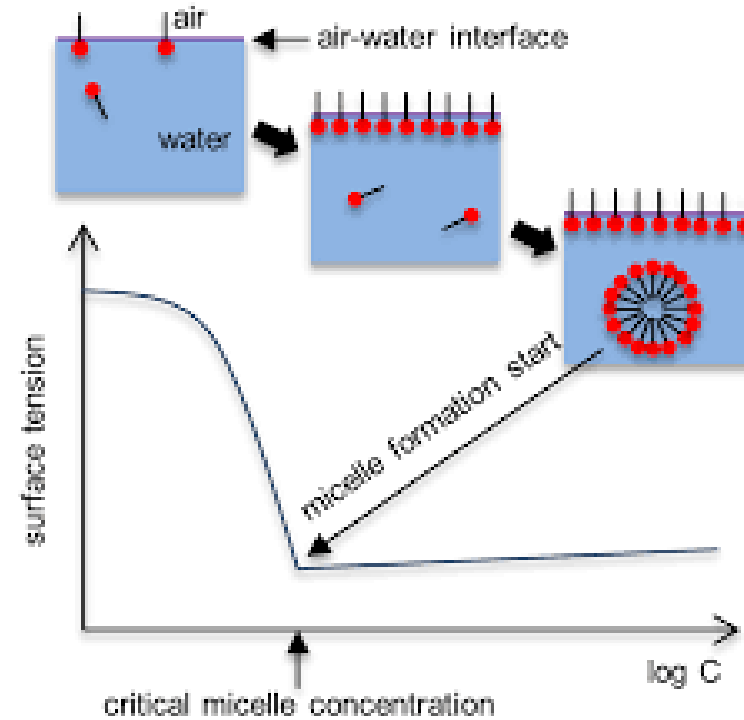
دو خاصیت مهم عوامل فعال سطح

Properties of surfactants

- ▶ Critical micelle concentration (CMC)
- ▶ Hydrophile Lipophile Balance (HLB)



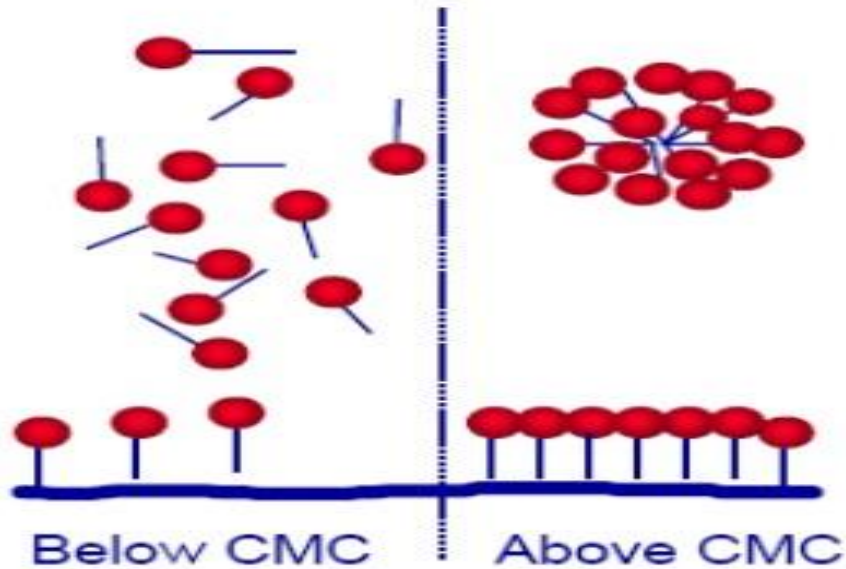
$$HLB = 20 * M(\text{hydrophilic}) / M(\text{surfactant})$$



نحوه‌ی قرارگیری عوامل فعال سطح (در پایین و بالای نقطه‌ی CMC)

INTRODUCTION

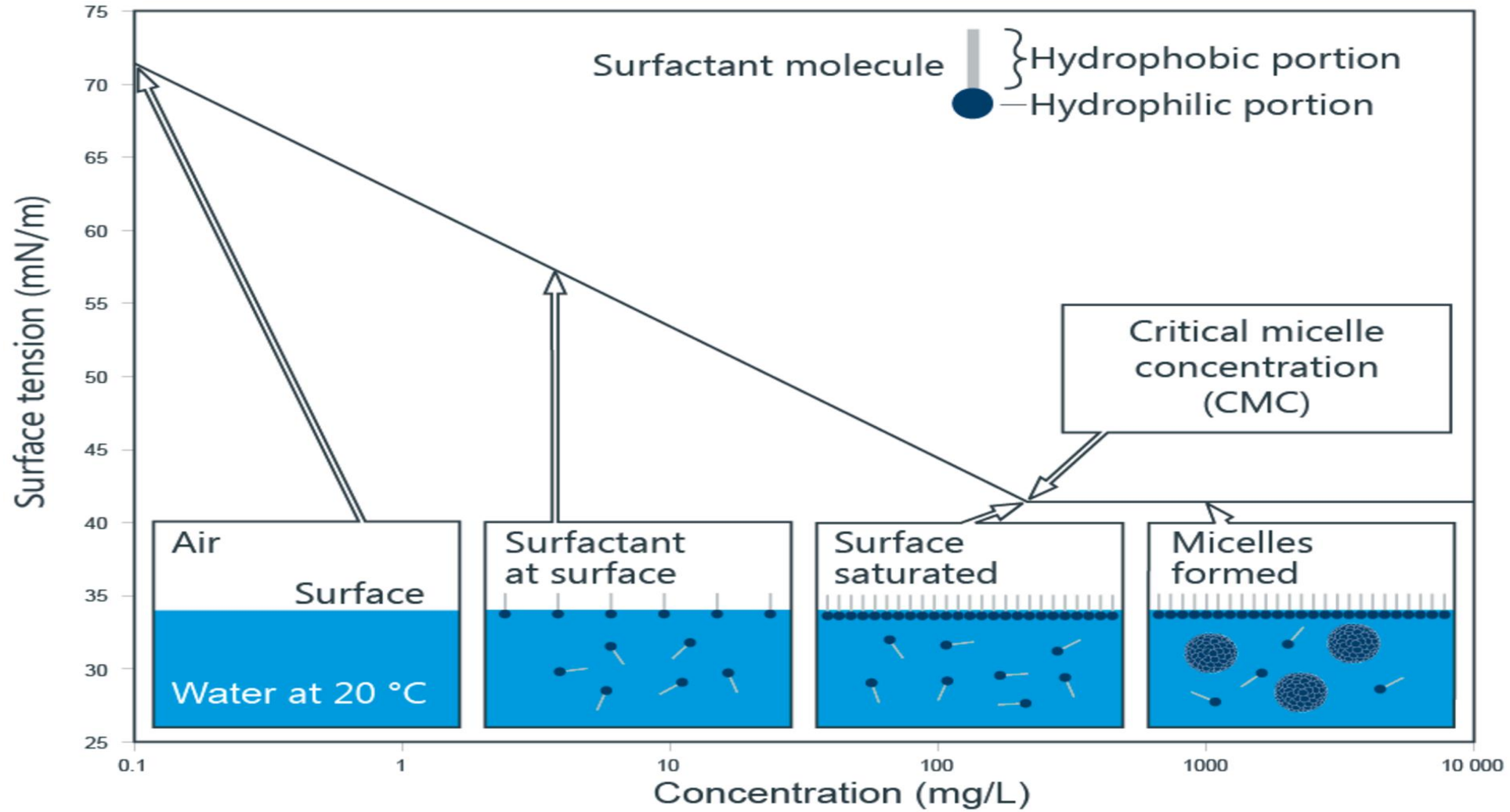
Surfactants - behavior



Below the CMC, the molecules are free, swimming around seeking areas to attach and forming mono-molecular layers to (adsorb)

Above the CMC, they form the mono-molecular layer. When all the area has been covered they stick to one another instead, forming the micelles. The more you add, the more micelles you form.

The surface tension now does not decrease with increased surfactant addition. The micelles form and disintegrate 1000 times per second

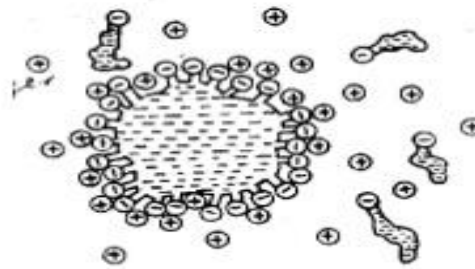


اشکال مایسل‌های یونی و غیر یونی

Micellar Structure and Shape

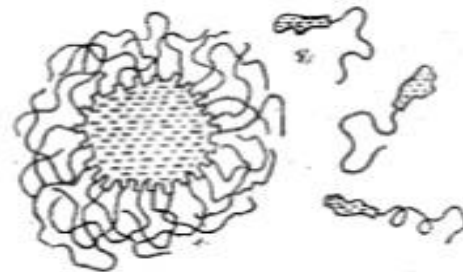
(a) Ionics

- ✓ inner core – liquid phase hydrocarbon
- ✓ Shell
- ✓ diffuse electric double layer



(b) Nonionics

- ✓ inner core – liquid phase hydrocarbon
- ✓ Shell





مورفولوژی های مختلف مایسلی

Shapes of micelles and vesicles:



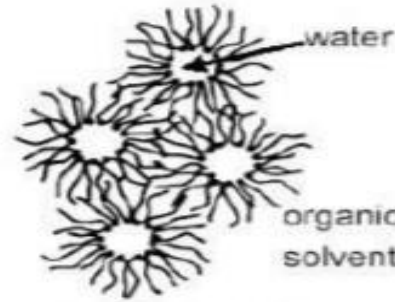
sphere



ellipsoid



cylinder



inverted micelle



unilamellar vesicle

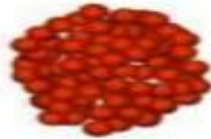


planar structure

سایر مورفولوژی‌های مختلف مایسلی

MICELLIZATION

Spherical



Rod-shaped or cylindrical



Lamellar



The structure and shape of a micelle depends on:

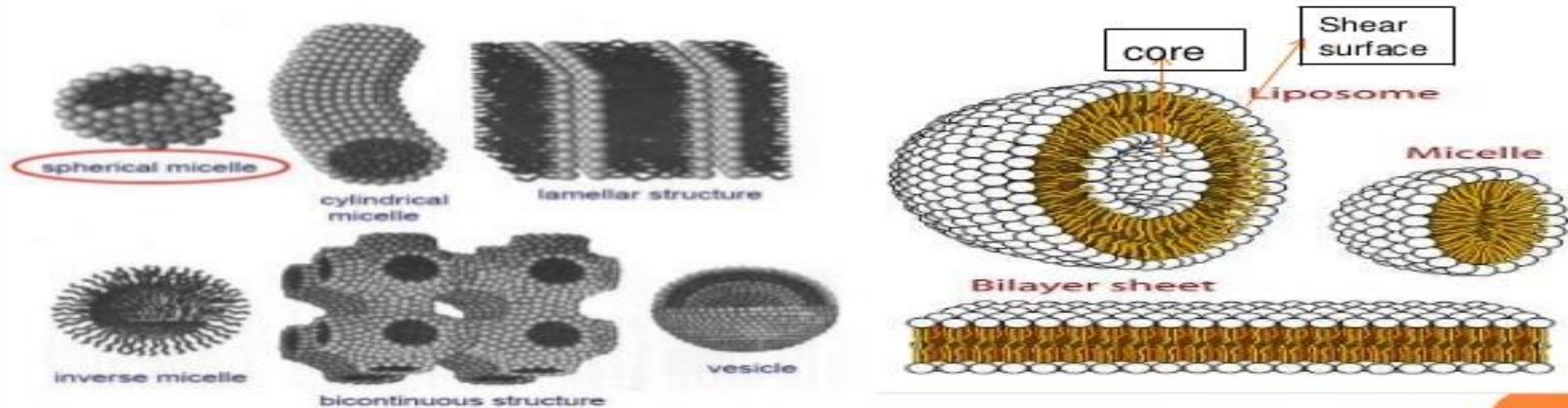
- Temperature
- Concentration
- Type of surfactants
- Electrolytes
- Other water soluble organic compounds (e.g. alcohols)



شکل مایسل ها از مقطع عرضی

MICELLIZATION

STRUCTURE OF MICELLES



Cross section of micelle

تشکیل مایسل ها در حلال های قطبی مثل آب

III. In polar solvent-

The hydrophilic "heads" of surfactant molecules are always in contact with the sequestering solvent and the hydrophobic single tail regions in the micelle centre called normal micelle (oil-in-water micelle).

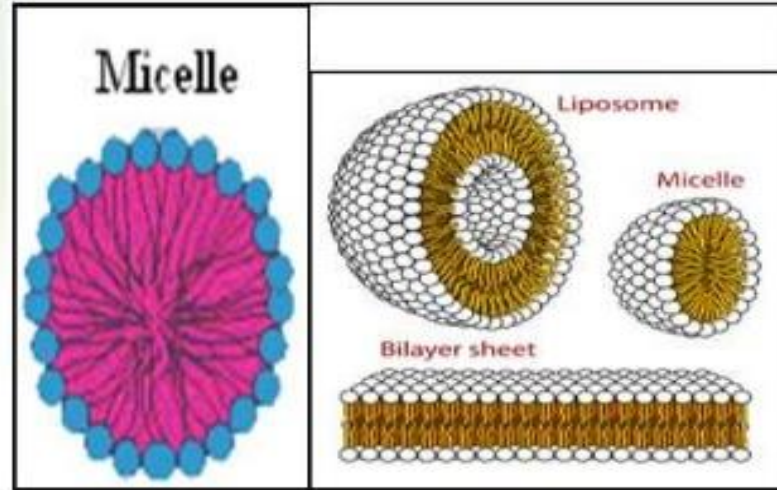


Fig.- Micelle In Polar Solvent

چگونگی تغییرات چند پارامتر فیزیکی نسبت به افزایش غلظت عوامل فعال سطح
A- Osmotic Pressure B-Solubility C- Scattering
D-Surface Tension E- Conductivity

MICELLIZATION

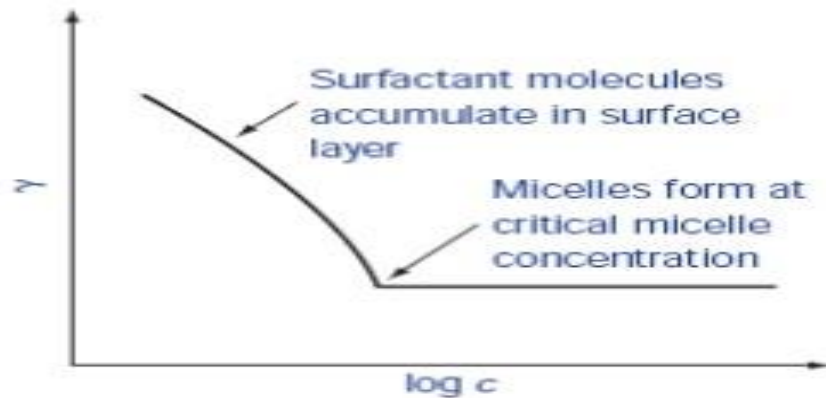


Figure 4.7 Typical plot of the surface tension against logarithm of surfactant concentration, c , showing the critical micelle concentration.

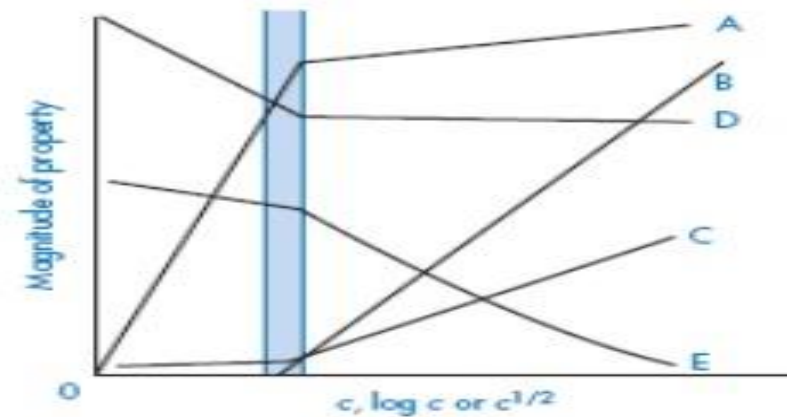


Figure 6.21 Solution properties of an ionic surfactant as a function of concentration, c . A, Osmotic pressure (against c); B, solubility of a water-insoluble solubilisate (against c); C, intensity of light scattered by the solution (against c); D, surface tension (against $\log c$); E, molar conductivity (against $c^{1/2}$).

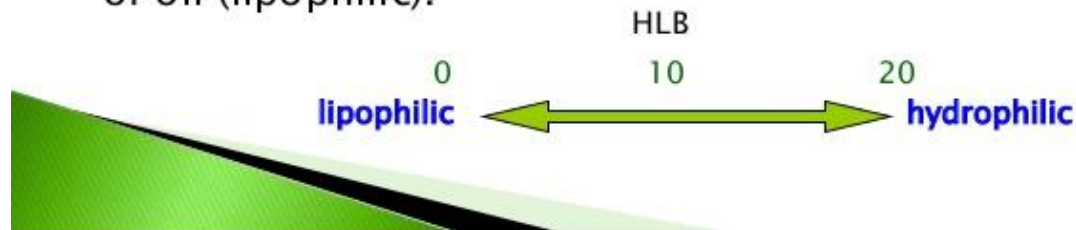
Solubility Of Hydrocarbon Derivatives in Water

- Decan.....insoluble in water
- Decanol.....slightly soluble
- Decanoic Acid..... soluble in warm water
- Decan sulfonic Acid.....Soluble in Cold water
- Na Decanoic acid.....Soluble
- Stearic acid.....Insoluble
- Na Stearate.....Soluble in soft water
- Sulfonic Stearate.....Soluble in Hard water

تعادل آبدوستی آبگریزی (HLB)

Hydrophile-lipophile balance (HLB)

- ▶ Hydrophile-lipophile balance: surfactants contain both hydrophilic groups and lipophilic groups with one or the other being more predominant, the hydrophile-lipophile balance (HLB) number is used as a measure of the ratio of these groups. It is a value between 0-40 defining the affinity of a surfactant for water or oil. HLB value of nonionic surfactants ranges from 0-20. HLB numbers >10 have an affinity for water (hydrophilic) and number <10 have an affinity of oil (lipophilic).



HLB میانگین در مخلوط عوامل فعال سطح

Calculation of HLB Values of Surfactant Mixtures

The HLB values of the surfactant mixtures were calculated according to the following equation:

$$HLB_{mix} = \frac{(C_1 \times HLB_1) + (C_2 \times HLB_2) + (C_3 \times HLB_3) \dots}{C_{Total}}$$

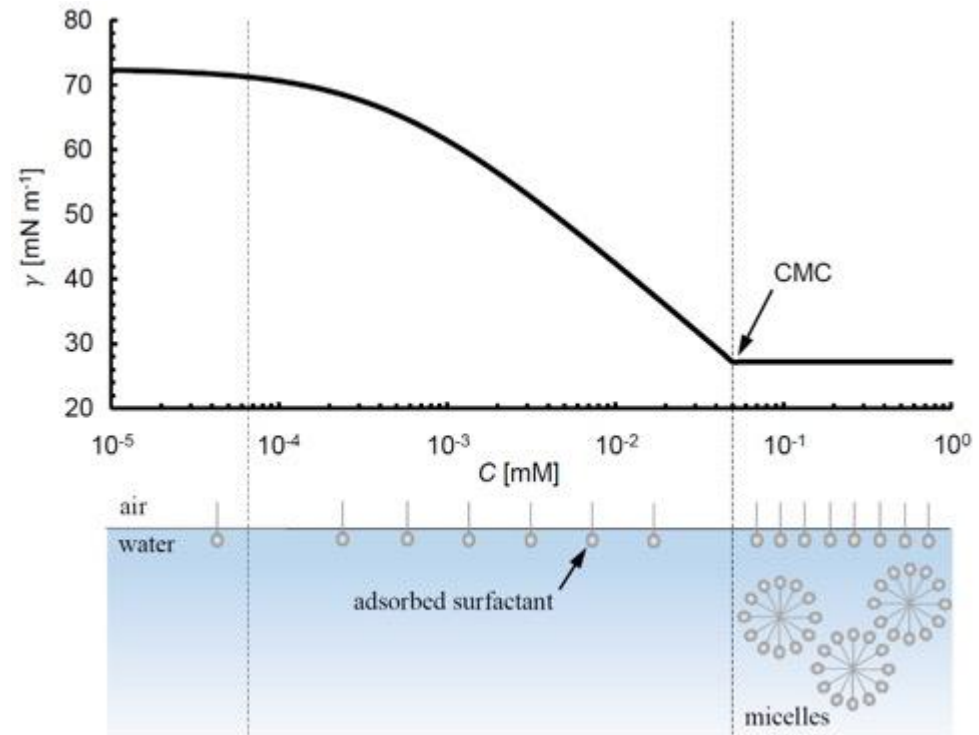
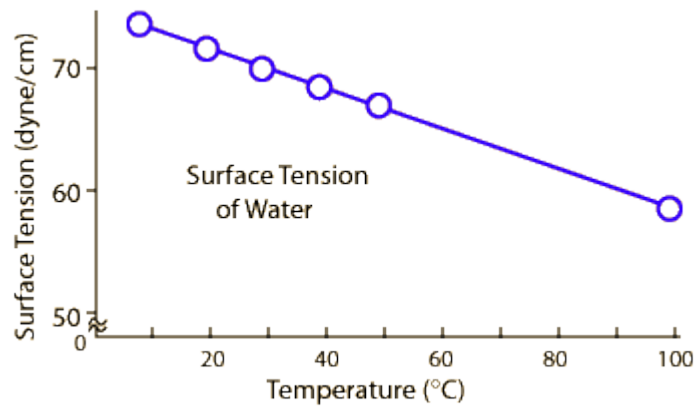
where C1,C2,C3 are the percent of component proportion and HLB1,HLB2,HLB3 are the HLB values for the each component (23).

حدود HLB در کاربردهای مختلف

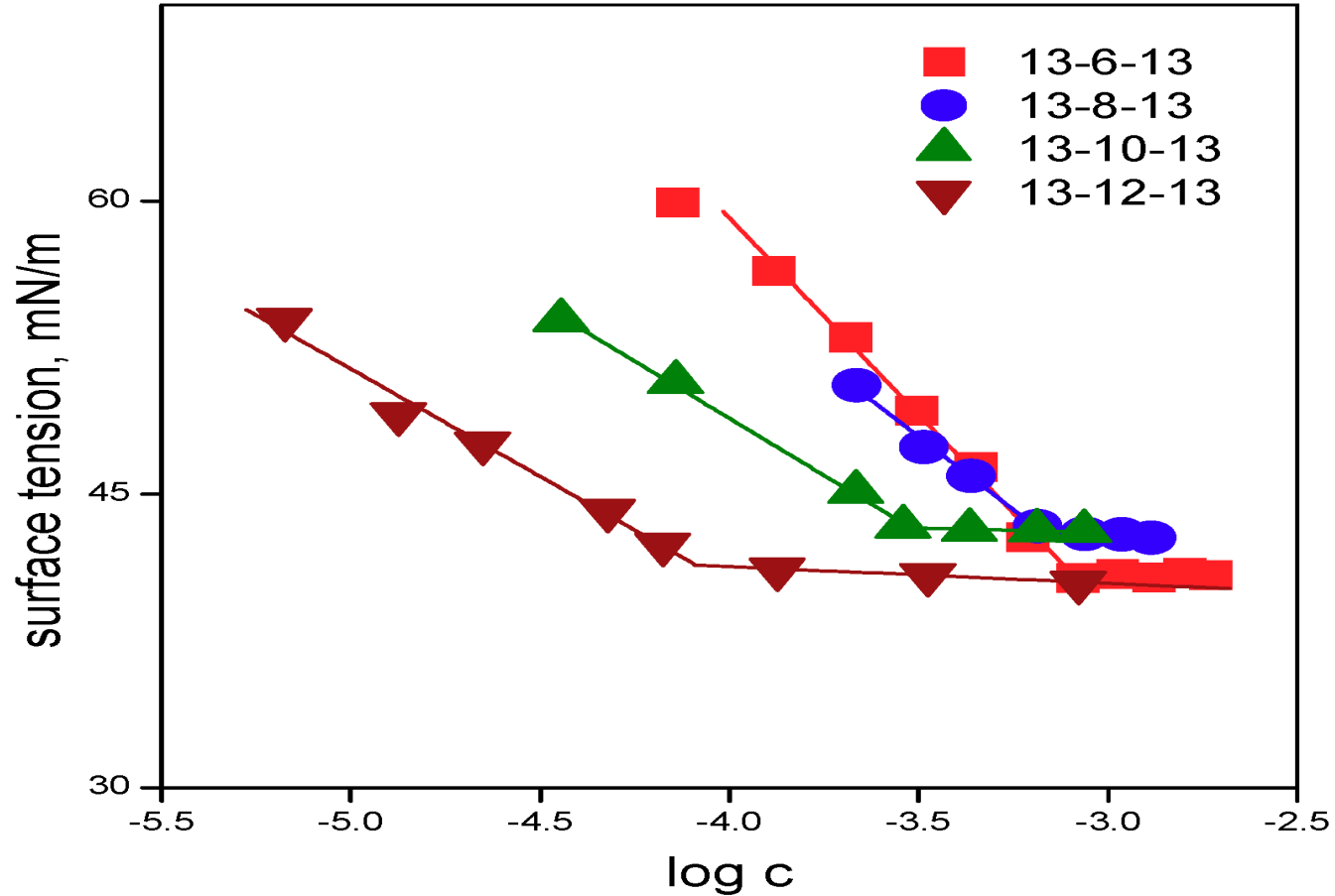
HLB SCALE

- 1 to 3: Antifoams
- 3 to 8: Water-in-Oil Emulsifiers
- 7 to 9: Wetting and spreading agents
- 8 to 16: Oil-in-Water Emulsifiers
- 13 to 15: Detergents
- 15 to 18: Solubilizers

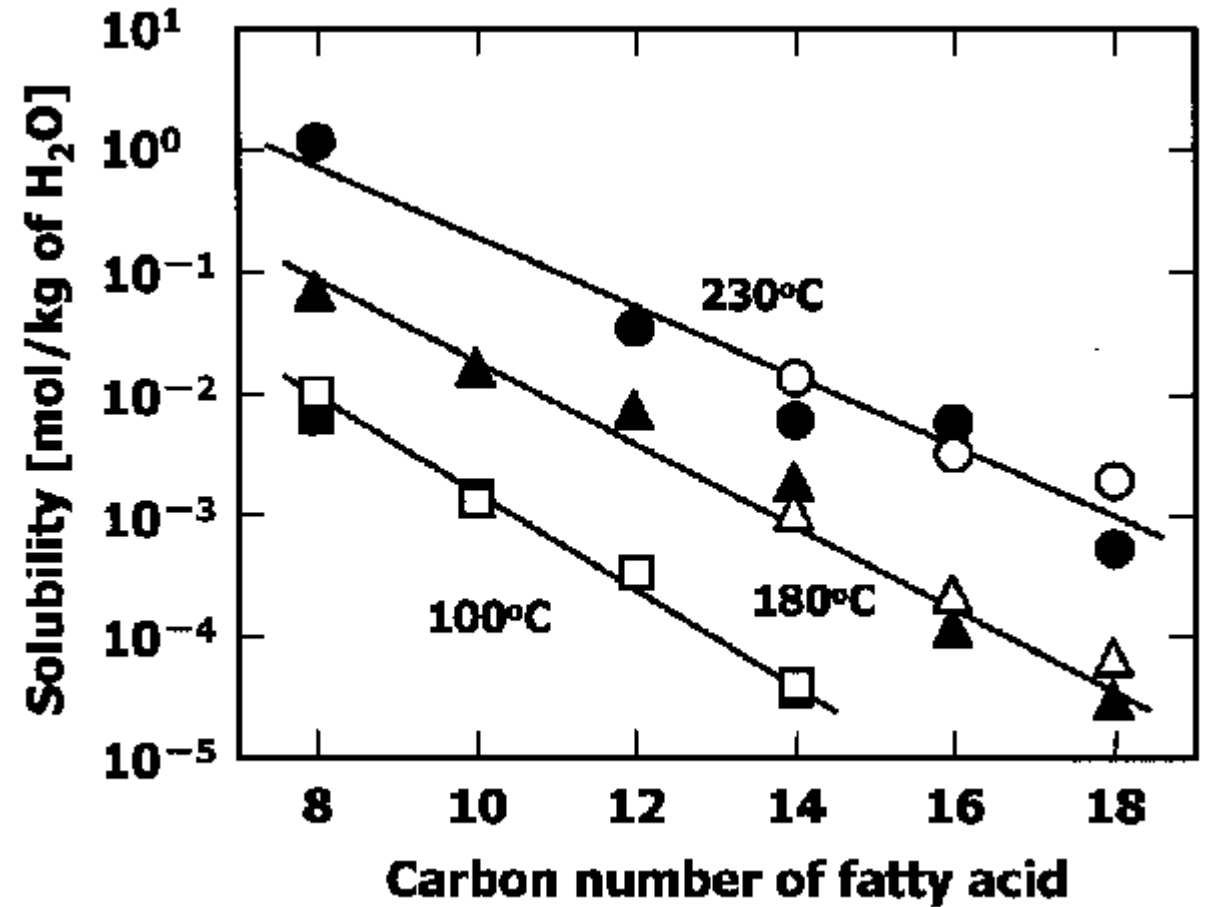
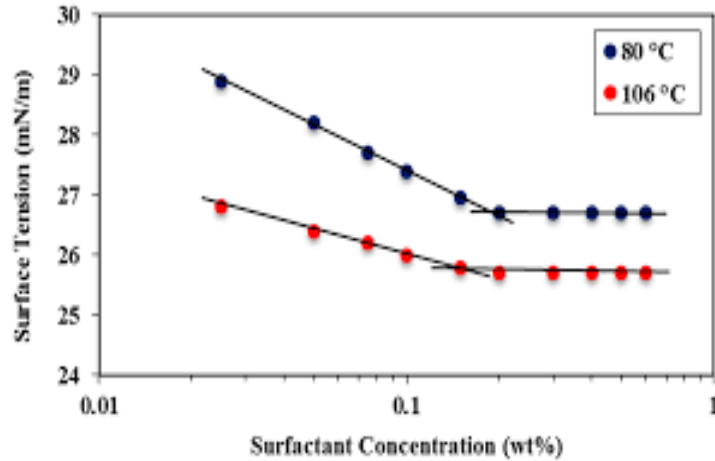
Surface Tension versus Temperature & No. of Carbon



Surface Tension vs Number of Carbon Atom



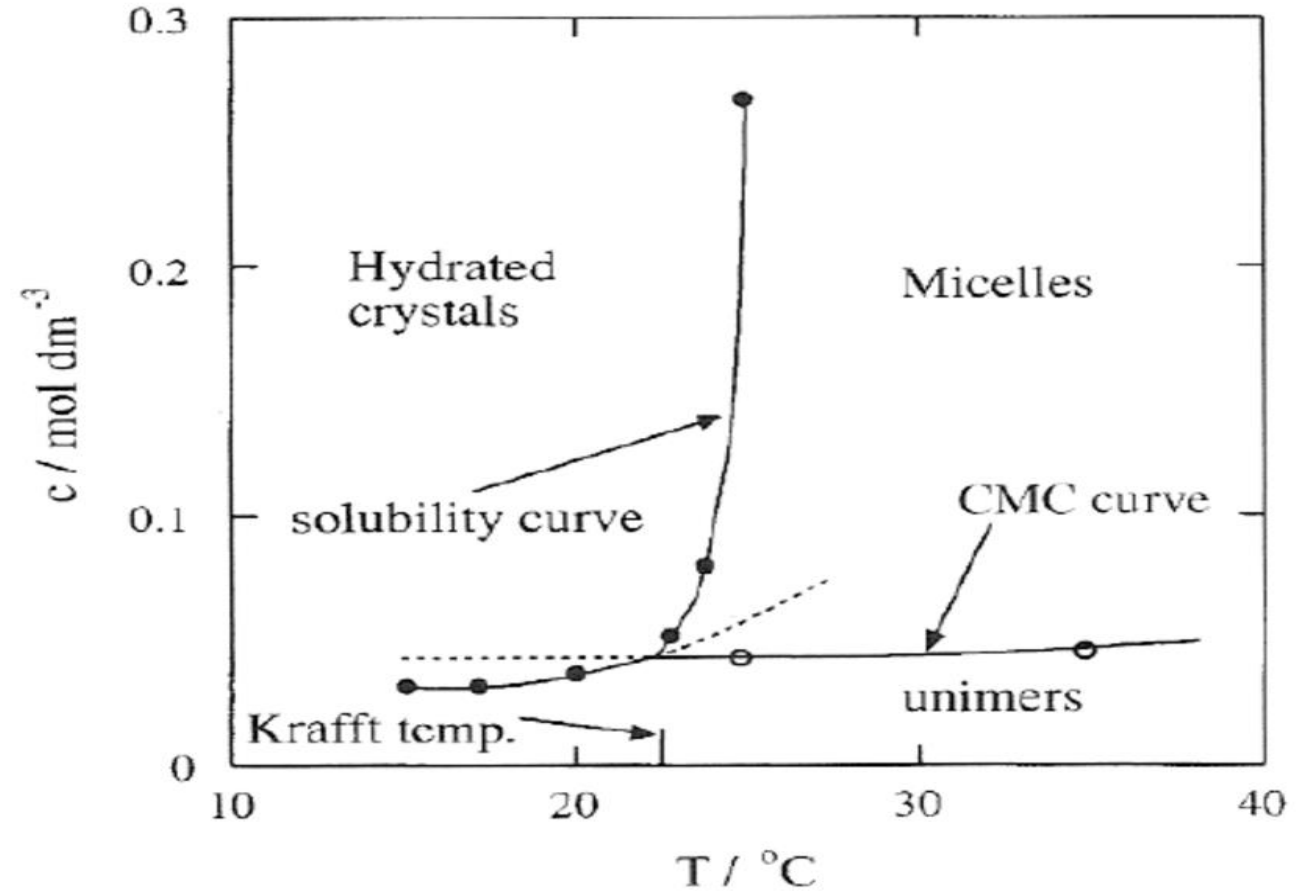
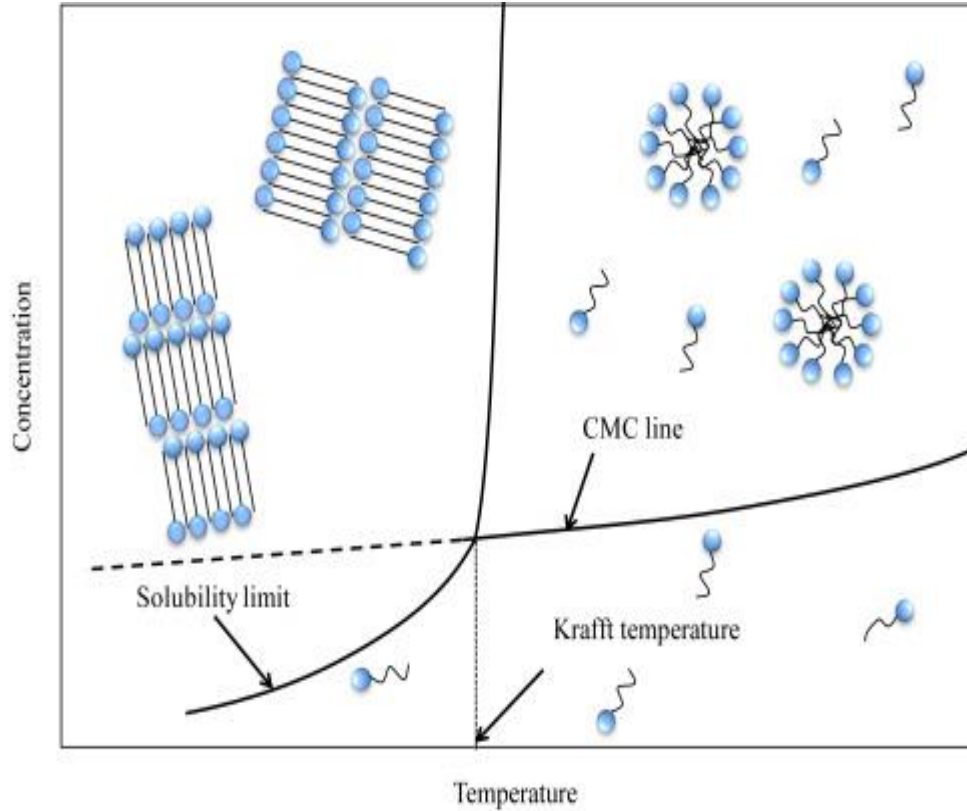
Surfactant solubility temperature dependence



Kraft point

Krafft temperature is defined as the temperature at which the solubility of a surfactant is equal to the surfactant's critical Micelle Concentration (CMC). It is named after German chemist Friedrich Krafft. Below the Krafft temperature, the maximum solubility of the surfactant will be lower than the CMC, meaning micelles will not form. **The Krafft temperature is a point of phase change below which the surfactant remains in crystalline form**, even in aqueous solution. Visually the effect of going below the Krafft point is similar to that of going above the cloud point, with the **solution becoming cloudy or opaque** due to the surfactant molecules undergoing flocculation.

Kraft Point & CMC



Cloud point Critical Micellar Temperature

- **Cloud Point** Micelle formation occurs only above a critical temperature
- In liquids, the cloud point is the temperature below which a transparent solution undergoes either a liquid-liquid phase separation to form an emulsion or a liquid-solid phase transition to form either a stable sol or a suspension that settles a precipitate.
- **Critical Micellar Temperature (CMT)** is the first temperature point of micelle formation. Each surfactants has a CMT point.

Landalius Law

• بر اساس قانون لندالیوس با افزایش تعداد کربن های یک صابون فعالیت سطحی آن افزایش می یابد. این روند افزایشی تا جایی ادامه می یابد که مولکول هیدروکربنی صابون به حالت محلول بماند. از یک نقطه به بعد به دلیل کاهش حلالیت، فعالیت سطحی شروع به افت می نماید.

• بنابراین قانون لندالیوس بیان می کند فعالیت سطحی با افزایش تعداد کربن تا جایی افزایش می یابد که عامل فعال سطح محلول باشد



سیماب رزین

تولیدکننده رزین‌های اکریلیک پایه آبی

Thanks For Your
Attention