Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

preddiplomski studiji:

Kemijsko inženjerstvo i ***Primijenjena kemija***

Kolegij:

Tenzidi

Izv. prof. dr. sc. Hrvoje Kušić

TENZIDI

Klasifikacija, proizvodnja i primjena

KLASIFIKACIJA TENZIDA

1

Prema upotrebi

- Sredstva za pranje i čišćenje
- Sredstva za močenje
- Sredstva za emulgiranje
- Sredstva za dispergiranje
- Sredstva za pjenjenje…

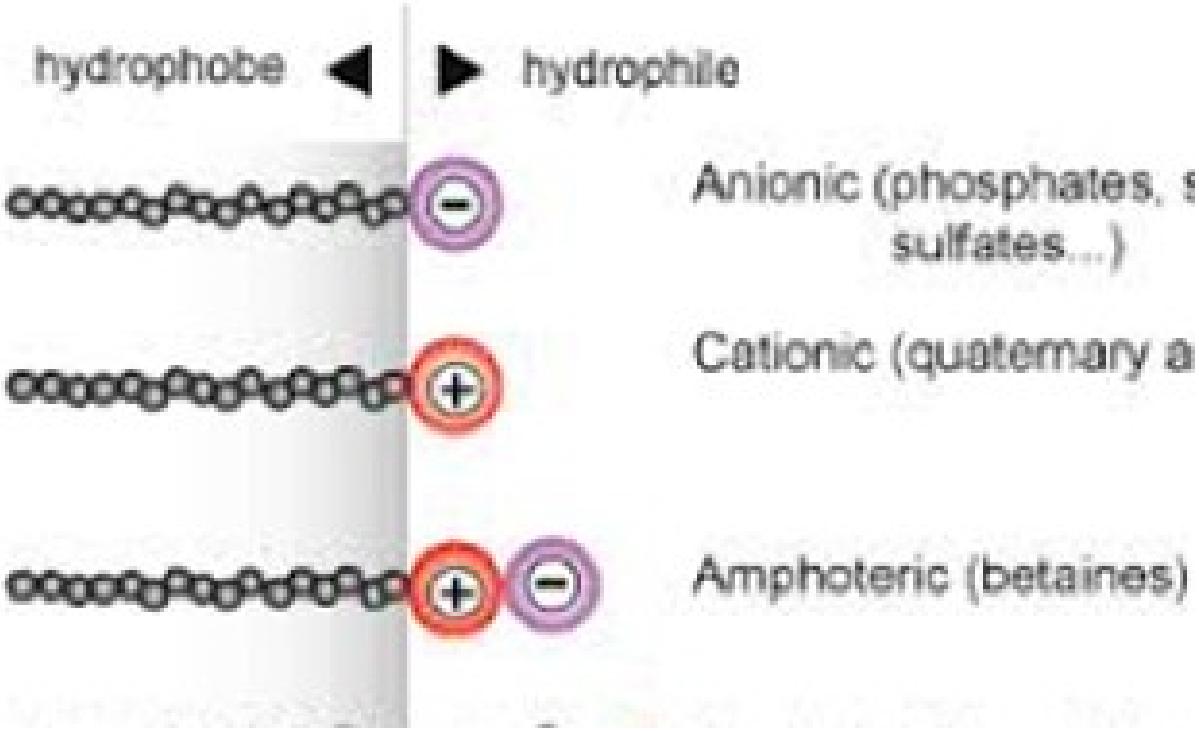
2

Prema ionskom naboju

- Anionski
- Kationski
- Amfoterni (amfolitski)
- Neionski

KLASIFIKACIJA TENZIDA

- Anionski
- Kationski
- Amfoterni (amfolitski)
- Neionski



Anionski i kationski- polarna glava disocira – ioni
Hidrofobni dio utječe na topljivost (linearni, razgranati, aromatski)
Amfoterni; imaju + i – dijelove molekule; ovisno o udjelima mogu poprimiti svojstva kationskih ili anionskih tenzida
Neionski; hidrofilna glava može biti različitih duljina

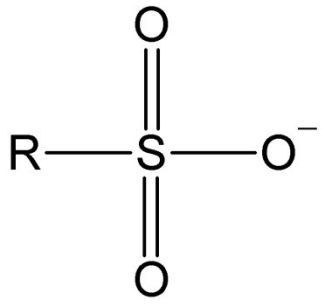
ANIONSKI TENZIDI

Klasifikacija prema polarnoj grupi (4):

1) SULFONATI

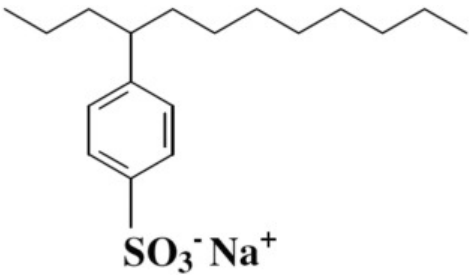
aromatski:
- alkilbenzen sulfonati
- alkiltoluen sulfonati
- alkilksilen sulfonati
- alkilnaftalen sulfonati

alifatski:
- α-olefin sulfonati
- alkan sulfonati
- sulfo sukcinati



Sulfonat je funkcionalna grupa koja sadrži ion $-S(=O)_2-O^-$ -konjugirana baza sulfonske kiseline.

primjer



-

2) SULFATI

alkil sulfati (npr. natrij lauril sulfat; SLS)

alkil eter sulfati (npr. natrij lauril eter sulfat; SLES)

Natrijev lauril-sulfat je natrijeva sol estera sumporne kiseline i alkohola dodekanola: $CH_3(CH_2)_{11}\mathbf{OSO_3^-}$ Na^+ Spoj je poznatiji pod nazivom natrijev dodecil-sulfat i akronimom SDS (sodium dodecyl sulfate).

$CH_3(CH_2)_{11}(OCH_2CH_2O)_nSO_4^-$ Na^+

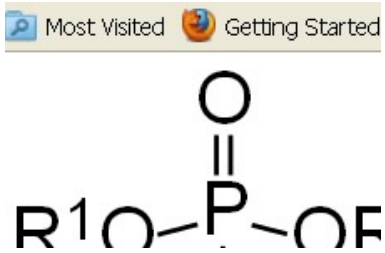
Ubačene etilenglikolske jedinice (n=2,3..)

3) FOSFATNI ESTERI

monoesteri

diesteri

triesteri



Organske soli orto-fosforne kiseline

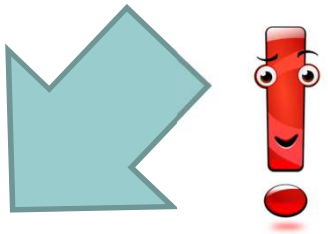
4) KARBOKSILATI

sapuni

acil isetionati

taurati

$RCOO^-$ (R' ili M)
Esteri ili soli
karboksilne kiseline



PRIMJENA ANIONSKIH TENZIDA

Primjena ovisi o tipu tj. kemijskoj strukturi anionskog tenzida

- Zbog negativnog naboja koji se odbija od većine površina koje također imaju slab negativan naboj koriste se u različitim sredstvima za čišćenje

- U formulacijama praškastih detergenata s primjenom u kućanstvu i industriji; za pranje rublja i čišćenje čvrstih površina

- U tekućim detergentima za ručno i mašinsko pranje posuđa

- U formulacijama detergenata za čišćenje metala

- Kao sredstva za dispergiranje u formulacijama agrokemikalija i pigmenata (premaza)

- Kao močila i emulgatori
- U emulzijskoj polimerizaciji
- U zaštiti od korozije

- Neki anionski tenzidi stvaraju jaku pjenu u otopinama iznad KMK, pa se koriste npr. u šamponima za pranje tepiha *(kritična micelarna koncentracija- karakteristična koncentracija tenzida pri kojoj se micele mogu smatrati formiranim)*

- Neki anionski tenzidi stvaraju vrlo slabu pjenu (C 8 u alkilnom lancu), pa se koriste kao niskopjenjeća sredstva npr. u metalnoj industriji za odmašćivanje ili za pranje staklenih boca

- U kozmetici, u sredstvima za osobnu njegu (zubne paste, šamponi…)

- U tekstilnoj industriji; tekstilna pomoćna sredstva, jer daju antistatičke efekte na sintetskim vlaknima

Najčešći anionski tenzidi u detergentima za pranje rublja:

Sapun

Alkil benzen sulfonati (LAS i TPS)

Sekundarni alkan sulfonati (SAS)

α-olefin sulfonati

α-sulfo esteri masnih kiselina (SES)

Alkil sulfati (AS)

Alkil eter sulfati (AES)

Sapuni

- -1940.-tih počinje zamjena sapuna sintetskim tenzidima u sastavu ***detergenata***

- -nedostaci sapuna: stvaraju taloge

- -prednosti sapuna: biorazgradivi su zbog ravnih ugljikovodičnih lanaca

- -još uvijek imaju veliku važnost i niz primjena u kućanstvu, kozmetici, industriji…..

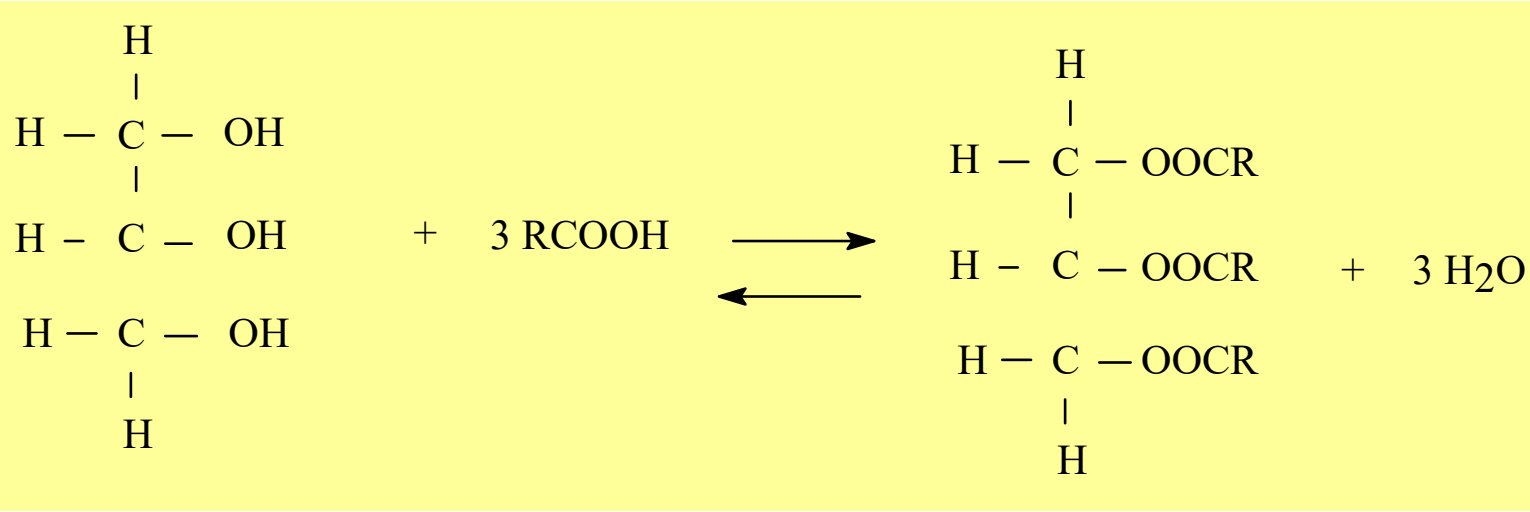
- **SAPUNI** su soli masnih kiselina

- ***Saponifikacija*** = hidroliza masti/ulja uz alkalije kao katalizatore pri čemu nastaju soli masnih kiselina ili sapuni i glicerol

Ulja i masti = trigliceridi

= esteri glicerola i masnih kiselina

= produkti kondenzacije jedne molekule glicerola i tri molekule masnih kiselina



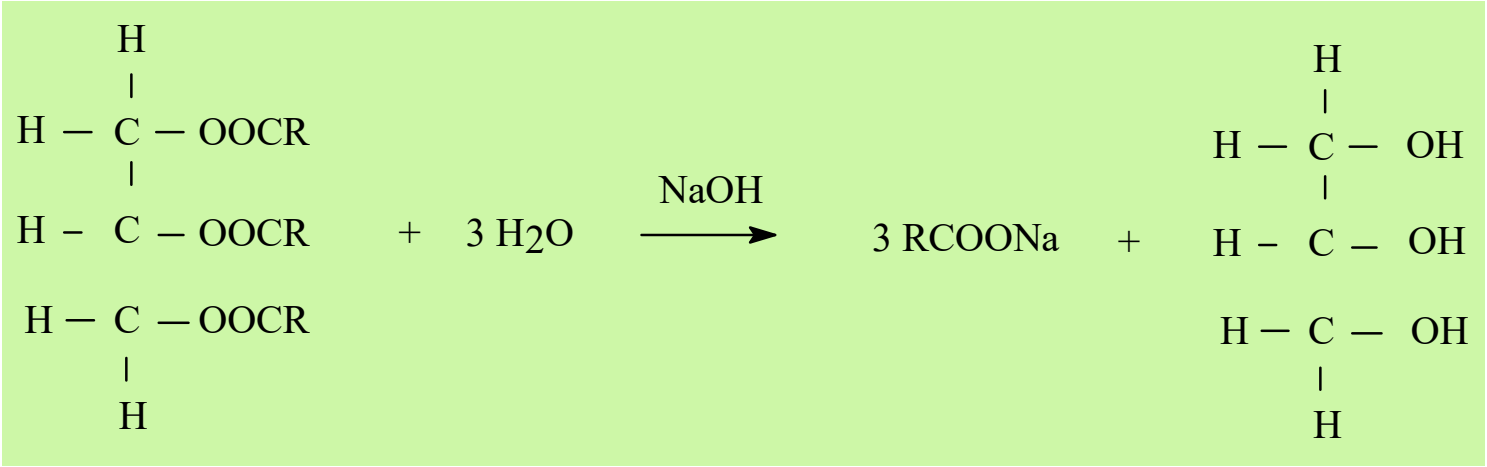
-masti/ulja hidroliziraju na slobodne masne kiseline i glicerol

-bez katalizatora reakcija hidrolize odvija se sporo

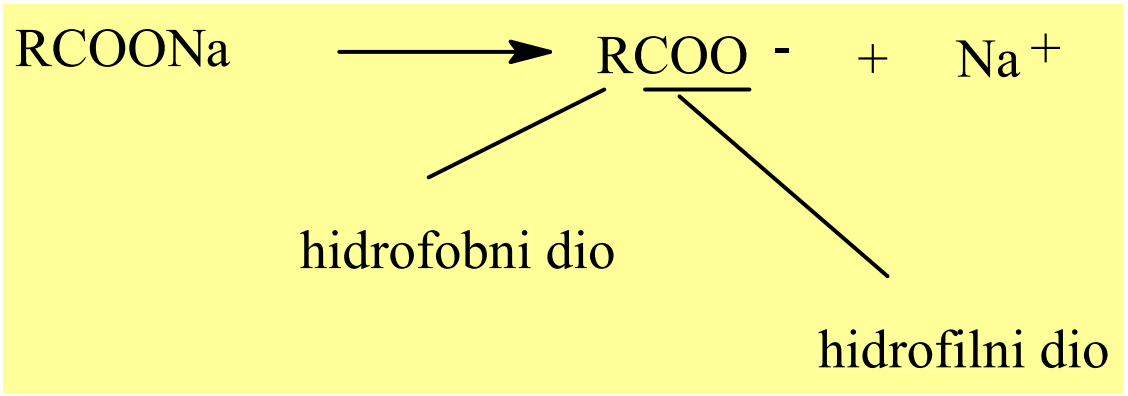
-katalizatori hidrolize masti: kiseline , lužine, enzimi, …

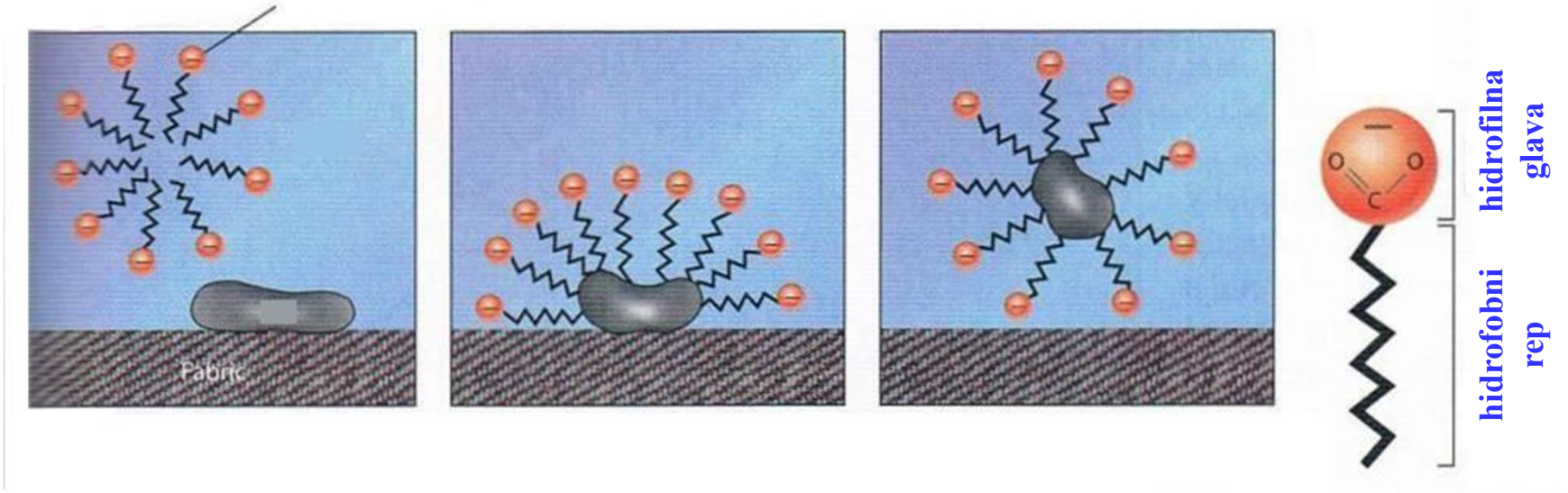
-sapuni se dobivaju uz lužnate katalizatore

saponifikacija sapun



Djelovanje sapuna

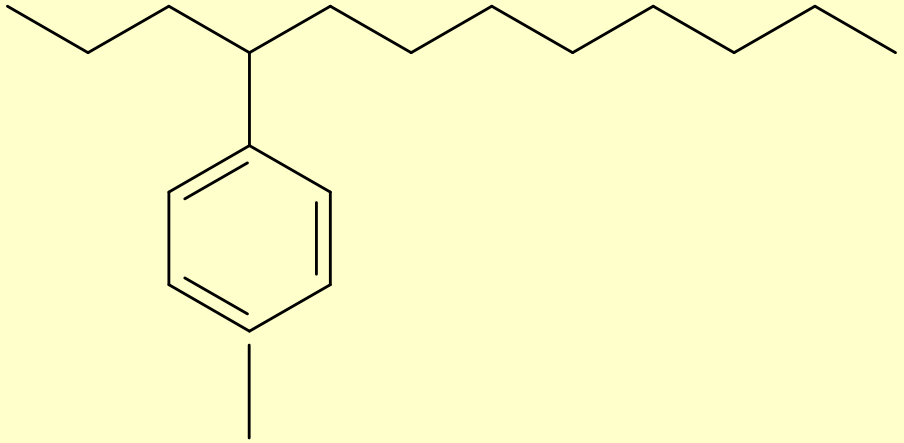




Alkilbenzen sulfonati

LAS, linearni alkilbenzen sulfonati

Najveća grupa anionskih tenzida u upotrebi

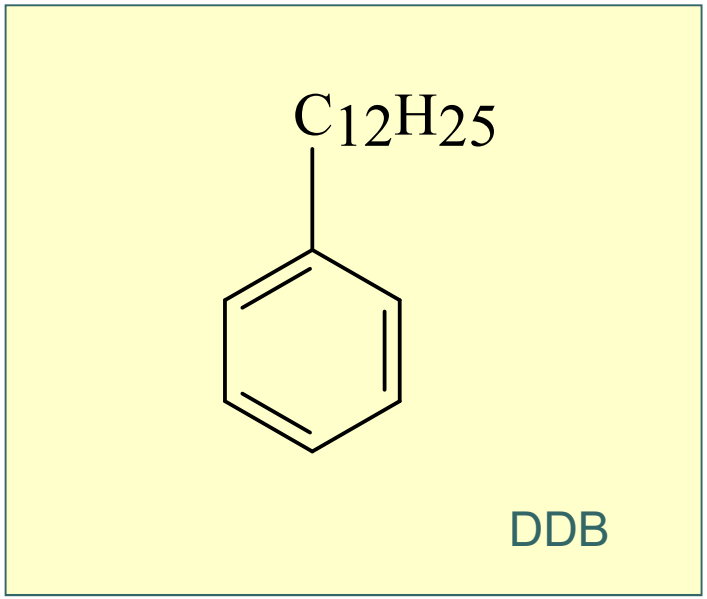


LAS: linearni alkilbenzen sulfonat

(alkilni lanac: C_{10} - C_{13})

LAS se proizvode sulfoniranjem linearnih alkil benzena;

najčešće dodecilbenzena (DDB)



Linearni alkilbenzen sulfonati (LAS)

-najšire upotrebljavani tenzidi u svim detergentima

Učinkoviti

Ekolološki prihvatljivi

Sigurni za zdravlje

-Godišnja proizvodnja LAS *2,5 miliona tona* (2002 god.)

-Na tržištu kao natrijeva sol

($-SO_3Na$)

-u upotrebi od 1960.-tih

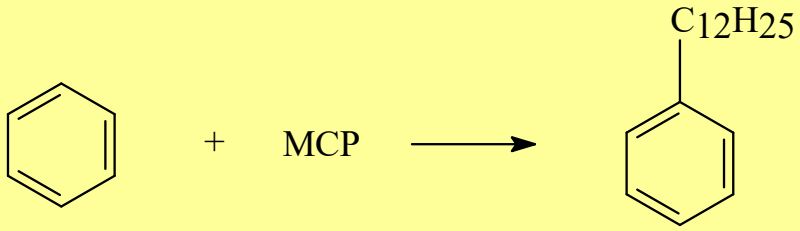
-uvedeni kao zamjena za razgranate alkilbenzen sulfonate (TPS)

-TPS su uzrokovali pjenjenje rijeka zbog slabe biorazgradivosti

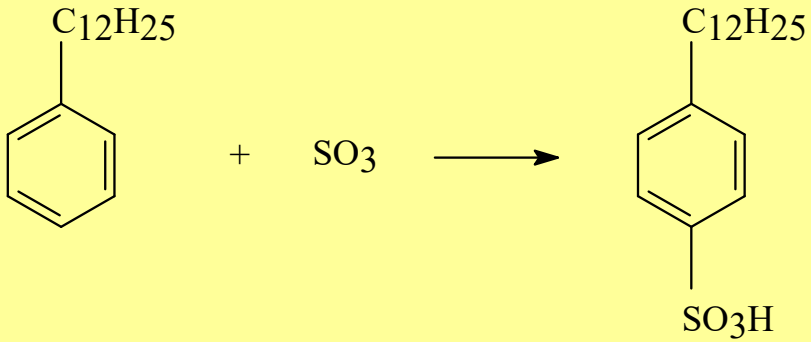
(pjena-neestetski i loše za biosustav jer spriječava ulaz kisika)

Proizvodnja LAS-a

Alkiliranje benzena monoklorprafinima

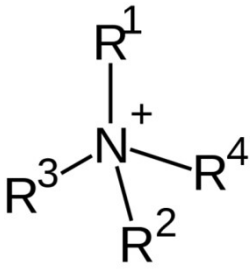


Sulfoniranje alkilbenzena (dodecilbenzena) sumpor (VI)oksidom



KATIONSKI TENZIDI

Imaju pozitivno nabijen hidrofil; kvarterni amonijev kation
Manja skupina tenzida u odnosu na anionske i neionske tenzide



Cetil trimetilamonij bromid (CTAB) ili cetil trimetilamonij klorid (CTAC);

(cetil=heksadecil, $C_{16}H_{33}$-)

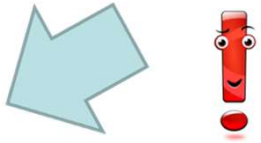
Cetil piridin klorid (CPC)

Benzalkonium klorid (BAC)

Benztionium klorid (BZT)

Dioktadecildimetilamonium bromid (DODAB)

PRIMJENA KATIONSKIH TENZIDA



Primjena ovisi o tipu tj. kemijskoj strukturi kationskog tenzida

Nisu primarni tenzidi u detergentima, nego samo poboljšavaju svojstva anionskih tenzida; *samostalno nisu za pranje*
Kombinacijom anionskog i kationskog tenzida postiže se neutralizacija naboja tzv. "mrežni tenzid" sličan neionskom

Pozitivni naboj se adsorbira na površini dajući antistatički efekt, pa se koriste kao omekšivaći tkanina i regeneratori za kosu .

U sastavu sredstava za čišćenje čvrstih površina imaju pozitivan učinak uz anionske i neionske tenzide. Kationski tenzidi privlače se na mnoge površine koje su uglavnom negativnog naboja, mijenjaju površinu i silu potrebnu za čišćenje. Mijenjaju energiju površine što povećava kontaktni kut nečistoće na površini. To omogućava efektivno čišćenje s manje napora u usporedbi sa čišćenjem sredstvom sastava bez kationskog tenzida.

Uguščivači (zgušnjivači):
za uguščivanje otopina s visokom koncentracijom soli, jer mogu formirati lamelarne micele već pri nižim koncentracijama , pa njihove otopine imaju viskozno-elastična svojstva.
Visokoelastična svojstva određenih otopina kationskih tenzida koriste se da omoguće da se otopina natrijevog hipoklorita (NaOCl) ne razrjeđuje lako i tako može ostati u visokim koncentracijama u svrhu oksidiranja začepljenja u odvodima nastalim npr. nakupljanjem ljudske kose.

Za proizvodnju organskih glina
Organske gline nastaju izmjenom iona između gline i kvarternih amonijevih soli, a koriste se za kontroliranje reologije ulja , zgušnjavanje boja (premaza), proizvodnji gela za nokte i sl.

- Sposobnost molekula kationskih tenzida da stvaraju duge cilindrične micele u sustavima na bazi vode čini ih pogodnim za
  - smanjivanje posmičnih naprezanja u sustavima grijanja i hlađenja,
  - na naftnim poljima za sprječavanje začepljenja cijevi kao i začepljenja pukotina nastalih prilikom vađenja nafte (*fluidi za hidrauličko frakturiranje)*

Primjena u gorivu

-mikroemulzijska goriva pogodna za upotrebu u dizelskim motorima pripravljaju se iz nafte, etanola, vode u tragovima, nekih aditiva i kationskih tenzida kao emulgatora

-bitumen (ostatak kod destilacije nafte) kao gorivo : rastaljeni bitumen emulgira se u vodi pomoću kationskih tenzida→emulzije bitumena su dovoljno tekuće za korištenje kao gorivo npr. u energanama

Biocidalna primjena

NEIONSKI TENZIDI

1)Derivati etilen oksida (EO); etoksilati

hidrofob	tenzid
Alkil fenoli	Alkil fenol etoksilati
Masni alkoholi	Masni alkohol etoksilati
Masne kiseline	Polioksietilen esteri masnih kiselina
Polipropilen glikol	Polialkilen oksid blok co-polimeri
Masni amini	Amin etoksilati

Alkylphenol etl

lphenol ethoxylate, Octylphenol et
nonylphenyl

Nonylphenol etl

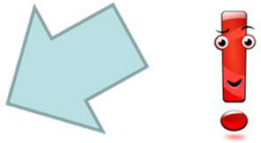
2) Masni alkanolamidi

3) Amin oksidi

4) Esteri

tenzid	reakcija
Esteri polihidroksi alkohola i masnih kiselina	
Glikolni esteri	etilenglikol +masne kiseline
Glicerolni esteri	glicerol + masne kiseline tj. ulja i masti uz alkalne katalizatore
Poliglicerolni esteri	1. polimerizacija glicerola, 2. reakcija s masnim kiselinama
Anhidroheksitolni (ili anhidrosorbitolni)esteri	anhidroheksitol (anhidrosorbitol)+ masne kiseline

PRIMJENA NEIONSKIH TENZIDA



Primjena ovisi o tipu tj. kemijskoj strukturi neionskog tenzida

U sredstvima za pranje i čišćenje u kućanstvu i industriji

U proizvodima za osobnu njegu

U emulzijskoj polimerizaciji; u proizvodnji fenol formaldehidnih smola

U proizvodnji sredstava za zaštitu bilja, premaznih sredstava i adheziva

Kao stabilizatori pjene ili kao pojačivači pjene (pjene za kupanje, šamponi) ovisno o tipu neionskog tenzida

U tekstilnoj industriji, industriji celuloze i papira, metalnoj industriji

Svojstva:
- Emulgiranja
- Podmazivanja
- Dispergiranja
- Antistatička svojstva

NEIONSKI TENZIDI

- Ne ioniziraju u vodenoj otopini

- Kao i ostali tipovi tenzida dijelomično su hidrofobni, a dijelomično hidrofilni

- Prednost: odstranjuju nečistoće u pri različitim uvjetima

- Djeluju u prisutnosti velike količine elektrolita (u tvrdoj vodi, kiseloj vodi, u prisutnosti metalnih iona)

- Sredstva za čišćenje svih površina

Tipovi neionskih tenzida

Kondenzati EO sa hidrofobima:

-masnim kiselinama

R-COOH

-masnim alkoholima

R-OH

-masnim amidima

RCONH-

-šećernim esterima

-PO (odn.polipropilenglikolima)

Alkiloamidi

-reakcijama masnih kiselina i alkiloamina (npr. monoetanolaminom; $NH_2CH_2CH_2OH$)

Masni amin oksidi

-reakcijama tercijarnih amina i H_2O_2

AMFOTERNI TENZIDI

1) AMINOPROPIONATI i IMINODIPROPIONATI

2) IMIDAZOLINI

- amfoacetati
- amfopropionati
- amfohidroksipropil sulfonati

3) BETAINI

Amfoternost je svojstvo nekih tvari da se ponašaju ili kao kiseline ili kao lužine.

PRIMJENA AMFOTERNIH TENZIDA

Primjena ovisi o tipu tj. kemijskoj strukturi amfoternog tenzida

"zwitterionic"= i anionski i kationski istovremeno, barem kod nekog pH

pokazuju promjenu naboja +, + -, - na hidrofilu ovisno o pH otopine

Imaju velike glave , *head groups*, tj. hidrofilne dijelove molekule , pa su zbog toga dobri sekundarni tenzidi, jer imaju sposobnost modificiranja micelarne strukture (*mješane micele*) → koriste se u formulacijama s anionskim ili neionskim tenzidima za modifikaciju

topljivosti
veličine micela
stabilnosti pjene
detergentnosti
i viskoziteta različitih sustava za čišćenje i emulzija.

- Najblaži su tenzidi, pa se koriste u formulacijama proizvoda za osobnu njegu koji zahtijevaju minimalnu iritaciju kao npr. u sredstvima za čišćenje lica ili vlažnim maramicama i pjenama za kupanje za bebe

Stabilni su u koncentriranim otopinama elektrolita, pa se koriste u visoko alkalnim i kiselim sredstvima za čišćenje

Razvijaju kvalitetnu tešku, mokru pjenu, pa se koriste u različitim proizvodima gdje sa zahtjeva pjena, kao npr. šamponi ili sredstva za čišćenje sagova; također se koriste i u pjenama za gašenje vatre

Budući da su općenito bazirani na strukturi amino kiselina dobro su biorazgradivi

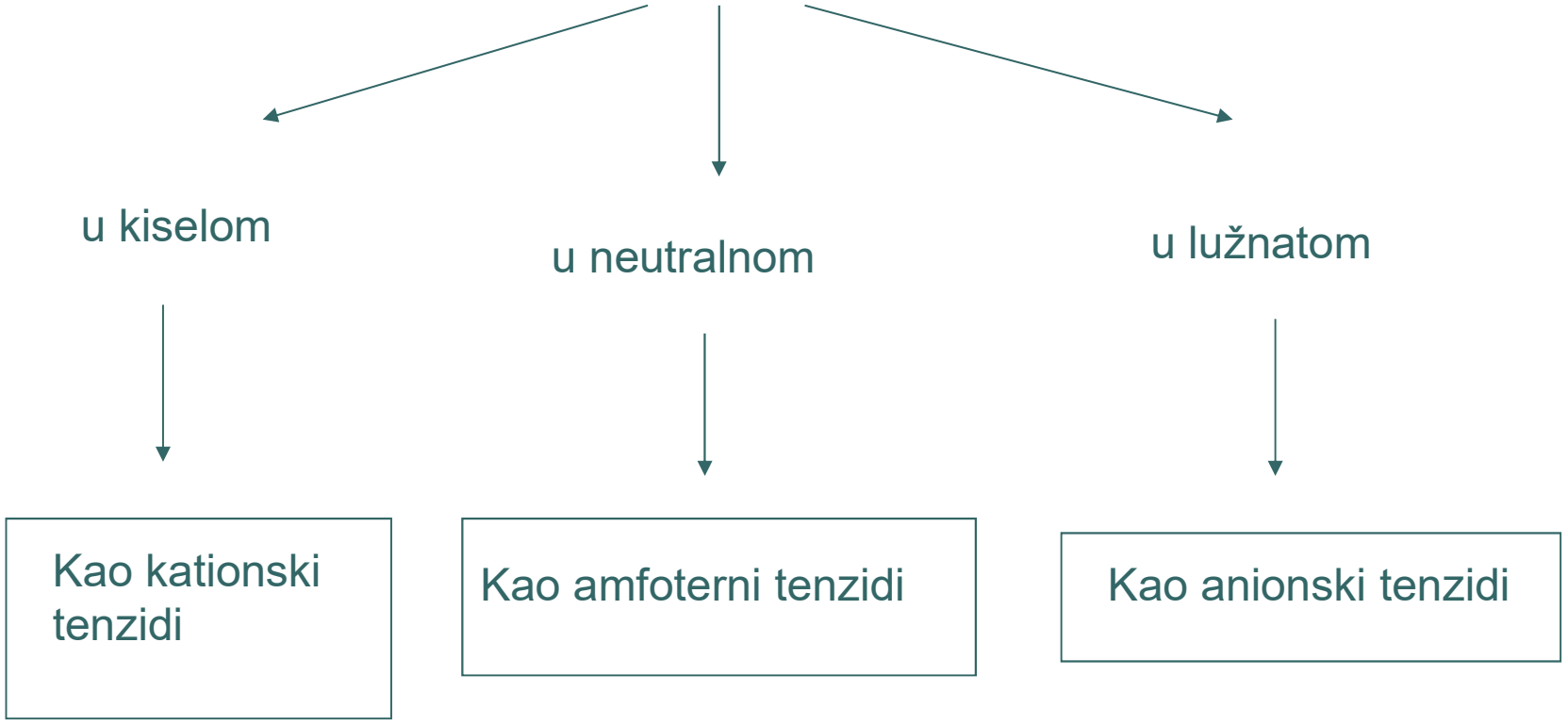
AMFOLITSKI (AMFOTERNI)TENZIDI

-nemaju široku primjenu kao sirovine za detergente , ali imaju za specifične upotrebe

Karakteristika kemijske strukture

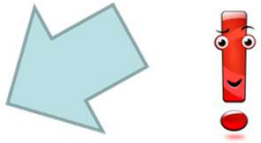
1) Ako molekule amfoternih tenzida nisu ionski uravnotežene

Djeluju ovisno o pH



2) Ako je jakost kationskog dijela molekule ekvivalentna jakosti anionskog dijela tj. ako je molekula ionski uravnotežena

Djeluju kao amfoterni i imaju specifična svojstva važna za primjenu



SVOJSTVO	***PRIMJENA***
Neiritacijski za kožu i oči	*U šamponima za kosu i sredstvima za čišćenje lica*
Daju izvrsnu pjenu	*U različitim šamponima (za kosu sagove…)*
Prikladni za jako kisele otopine	*U kiselim sredstvima za pranje i čišćenje*

BETAINI

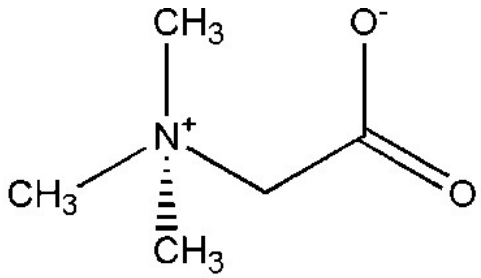
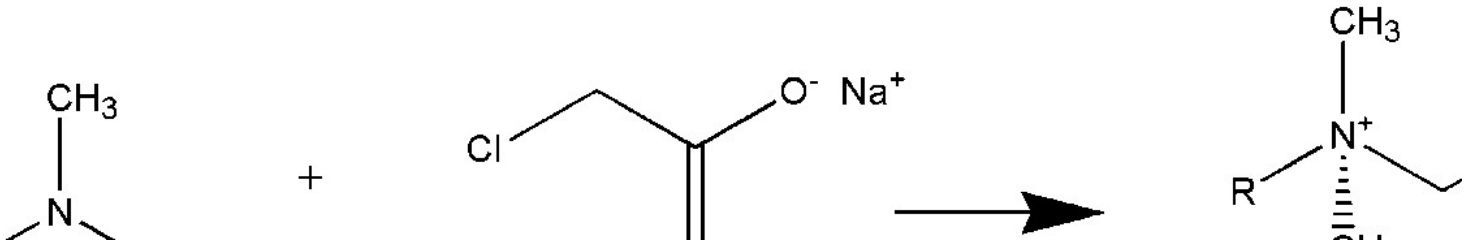
$(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2COO^-$ betain

Betain ili trimetilglicin je prirodni amfoterni nutrient koji je prvo otkriven u repi , ali prisutan je i u drugim biljkama i životinjama.

Najjednostavniji betainski tenzidi su alkil betaini u kojima je jedna metilna grupa betaina zamjenjena s masnom alkilnom skupinom.

Sintetski se proizvode kondenzacijom natrijevog kloracetata s alkil dimetilaminom.

Sinteza alkil betaina



Betaine - The Natural Product