

На правах рукописи

ЯКИМЧУК Оксана Дмитриевна



**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ**

02.00.11 - Коллоидная химия и физико-химическая механика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ - 2004

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете)

Научные руководители доктор технических наук, профессор
 АБРАМЗОН Ариэль Абрамович
 доктор технических наук, профессор
 КОТОМИН Александр Алексеевич

Официальные оппоненты доктор химических наук, профессор
 ПАНКРАТОВ Владимир Алексеевич
 кандидат химических наук, доцент
 ЗАЙЧЕНКО Любовь Петровна

Ведущая организация ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез»

Защита состоится «10» декабря 2004 г в 12.00 на заседании диссертационного совета Д 212 230 09 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) по адресу 190013, Санкт-Петербург, Московский пр, 26, ауд 41

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке в Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)

Отзывы и замечания в одном экземпляре, заверенные печатью организации, просим направлять на имя ученого секретаря

Автореферат разослан «22» октября 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного
 совета к х н , с н с



Малков А. А.

2005-4
22750

926972

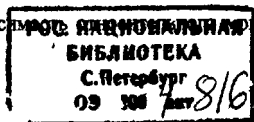
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Процесс моющего действия относится к числу наиболее сложных и актуальных проблем современной коллоидной химии. Моющее действие является сложным процессом, состоящим из ряда более простых. Актуальность изучения моющего действия обусловлена как интересом к физико-химическим основам этого многофакторного процесса, так и чрезвычайно широким его практическим применением в быту и промышленности.

В настоящее время в производстве синтетических моющих средств (СМС) широко применяются многокомпонентные композиции, включающие как поверхностно-активные вещества (ПАВ), так и минеральные и органические компоненты. Составление моющих композиций осуществляется, в основном, эмпирическим путем. Это обусловлено тем, что в настоящее время разработаны лишь общие положения теории моющего действия, и в таком виде она не способна прогнозировать процесс и свойства систем. Изучение механизма моющего действия сложных СМС и создание количественной теории с методами расчета является сложной проблемой. Настоящая работа направлена на решение значимой задачи в рамках указанной проблемы - исследование моющего действия компонентов и композиций СМС бытового назначения на основе одного из наиболее широко используемых в производстве СМС поверхностно-активного вещества - алкилбензолсульфоната натрия (АБСН). В связи с тенденцией по сокращению использования некоторых типов ПАВ, вызывающих загрязнение окружающей среды, актуальным также является исследование моющего действия ПАВ, способных их заменить.

Цель работы. Установление зависимости моющего действия ряда известных анионных и неионогенных ПАВ и композиций СМС на основе алкилбензолсульфоната натрия по удалению загрязнений с поверхности ткани от физико-химических характеристик, концентрации и температуры растворов и выявление действия полученных закономерностей для нового перспективного класса ПАВ - алкилглюкозидов. Разработка методики оптимизации состава композиций СМС.

Научная новизна. Для исследованных ПАВ и композиций получено общее уравнение концентрационной зависимости моющего действия по удалению пигментно-маслянных загрязнений с поверхности хлопчатобумажной ткани. Определены параметры уравнения, которые предложены в качестве количественной характеристики моющей способности СМС. Выявленная линейная зависимость моющего действия



действия от концентрации вещества в растворе в обратных координатах дает возможность при ограниченном объеме работы (два опыта) рассчитывать моющую способность ПАВ и композиций в широком диапазоне концентраций. Предложено уравнение для прогноза моющего действия композиций на основе АБСН в зависимости от их концентрации в растворе и температуры раствора

Впервые проведено исследование поверхностно-активных свойств гомологического ряда алкилглюкозидов и изучена взаимосвязь мицеллообразования, адсорбции, эмульгирующего и моющего действия этих ПАВ. Установлено, что с ростом длины углеродной цепи моющая способность алкилглюкозидов растет, длинноцепочные гомологи обладают высоким моющим действием, превосходящим по значению все исследуемые в работе ПАВ

На основании результатов исследований физико-химических свойств и моющего действия нескольких классов ПАВ и композиций на их основе систематизированы основные факторы, которые в совокупности определяют возможность прогнозирования моющей способности ПАВ и композиций по известным физико-химическим характеристикам растворов и условиям проведения процесса

Практическая значимость. Разработана новая методика измерения белизны ткани с помощью сканирующего устройства, обеспечившая значительное повышение объективности и точности определения моющей способности СМС и позволившая значительно, до 3% уменьшить погрешность в определении моющего действия в отличие от традиционно используемых методик, дающих погрешность 7-10%

Разработана расчетно-экспериментальная методика оптимизации состава многокомпонентных моющих композиций, которая позволяет существенно снизить объем исследований при разработке эффективных СМС

Даны рекомендации по практическому применению исследованных алкилглюкозидов в моющих композициях.

Диссертационная работа выполнена в рамках научно-технической программы Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники Подпрограмма 203 Химические технологии. Полученные в работе результаты используются в лекциях и лабораторном практикуме по курсу «Свойства и применение поверхностно-активных веществ»

Апробация работы. Результаты работы доложены на 5^й и 6^й Санкт-Петербургской ассамблеях молодых ученых и специалистов (Санкт-Петербург, 2000г, 2001г), IV научно-технической конференции аспирантов СПбГТИ (ТУ) (Санкт-Петербург,

2002г), общероссийском научном семинаре «Поверхностно-активные вещества Синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2003г)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 работ, в том числе 2 статьи в «Журнале прикладной химии», тезисы 7 докладов

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложения Работа изложена на 159 страницах, включает 24 таблицы и 34 рисунка Список литературы содержит 166 наименований

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дается общая характеристика исследуемых задач, обосновывается актуальность темы, формулируются цель и задачи работы

В первой главе приведен аналитический обзор научных публикаций о составе и моющем действии СМС Представлены свойства и роль компонентов, входящих в состав современных моющих средств Приведены современные представления о механизме моющего действия и кратко описаны первичные процессы, которые в совокупности определяют моющее действие ПАВ, указаны критерии оценки процесса, сформулированы требования к ПАВ и СМС на их основе

Во ВТОРОЙ главе представлены объекты и методы исследования Дано обоснование выбора объектов и методов исследования Определены оценки и доверительные интервалы полученных экспериментальных данных Для более полного соответствия эксперимента реальным СМС в работе объектами исследования являлись вещества, выпускаемые промышленностью, и композиции на их основе Поверхностное натяжение водных растворов веществ и композиций определялось методом отрыва кольца с использованием прибора дю Нуи Для определения моющего действия, использована методика, основанная на ГОСТ 22567 15-95 с изменениями, учитывающими лабораторные условия, имеющееся оборудование и средства контроля Моющее действие ПАВ, отдельных компонентов и композиций определялось по изменению белизны (яркости) стандартно загрязненных образцов хлопчатобумажной ткани в процессе их отмывания. Для повышения достоверности и точности результатов исследования была разработана и применена новая компьютерная методика измерения белизны ткани с использованием сканирующего устройства и программного обеспечения Adobe Photoshop, что позволило значительно (до 3%) уменьшить погрешность определения моющего действия по сравнению с ранее используемыми методами Для нивелирова-

ния влияющих внешних факторов параметром для анализа результатов исследований являлось относительное моющее действие водных растворов компонентов и композиций $M_{\text{отм}}$ (по отношению к стандартному раствору, содержащему АБСН 1г/л и триполифосфат натрия 2 г/л)

Бытовые загрязнения состоят из пигментных загрязнений и загрязнений, которые окрашены незначительно. Следовательно, по изменению белизны образцов ткани в процессе моющего действия сложно судить о степени загрязнения и отмытия образцов. С большей уверенностью о моющем действии веществ и композиций можно судить по массе нанесенного и отмытого загрязнения. В связи с этим моющее действие определялось также по методике, основанной непосредственно на измерении массовой доли отмываемого загрязнения, а полученные данные сравнивались с моющей способностью, определенной по изменению белизны ткани.

Исследовалась зависимость белизны образцов ткани от плотности загрязнения ($q = m/S$, мг/см²) в процессе его нанесения на ткань. Установлено, что в рабочей области плотностей, соответствующих степени загрязнения образцов ткани, используемых в работе, эта зависимость является линейной. В результате проведенных исследований зависимости изменения белизны образцов ткани от массы отмытого загрязнения непосредственно в моющем процессе при различных температурах и различной длительности проведения процесса установлено, что существует прямая зависимость между яркостью образцов и массой отмытого загрязнения в моющем процессе в условиях проведения работы. Поскольку в процессе нанесения и отмытия загрязнений наблюдается линейная зависимость между весовым и фотометрическим методами, то в дальнейших исследованиях моющую способность можно определять только по изменению белизны отмываемых образцов ткани.

В третьей главе приведены результаты исследования, проводится обсуждение экспериментальных данных.

Исследование моющего действия компонентов

Исследовалась зависимость моющего действия веществ от их концентрации в водном растворе. В качестве объектов исследования были выбраны органические и неорганические вещества, входящие в состав современных СМС: алкилбензолсульфонат натрия (АБСН), алкилсульфонат натрия (волгонат), синтанол ДС-10, неонол АФ-12, синтанол АЛМ-10, натриевые соли высших жирных кислот (НСЖК), являющиеся ос-

новой хозяйственного мыла, карбонат, триполифосфат (ТПФН), гидросиликат, сульфат, перкарбонат и перборат натрия, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (НКМЦ) Исследование моющего действия проводилось при концентрациях веществ в водных растворах в пределах 0,5 - 100,0 г/л при температуре 80°C Полученные концентрационные зависимости моющего действия веществ, кроме сульфата и триполифосфата натрия, имеют вид кривых, стремящихся при определенных концентрациях к насыщению. Для нахождения уравнения зависимости моющего действия веществ от их концентрации в водных растворах полученные зависимости выпрямлялись в координатах $1/M_{отн.} - 1/C$ с коэффициентом корреляции 0,97 - 0,99. На рис 1 для некоторых из исследованных ПАВ и компонентов приведены зависимости моющего действия от концентрации в обратных координатах

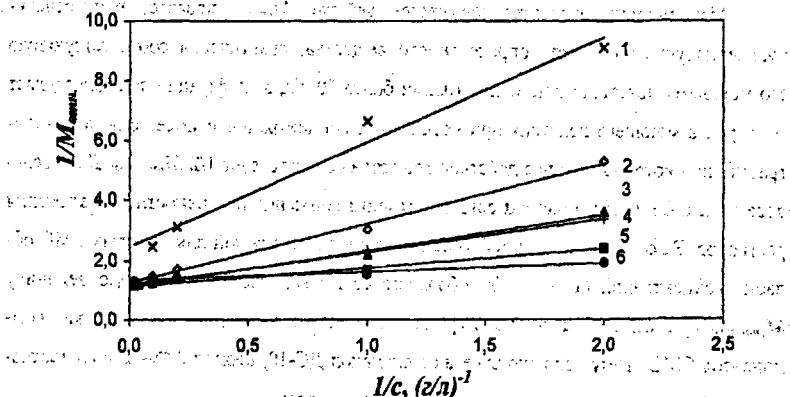


Рис. 1. Концентрационная зависимость моющего действия компонентов СМС в координатах $1/M_{отн.} - 1/C$: 1 - НКМЦ, 2 - АБСН, 3 - гидросиликат натрия, 4 - перборат натрия, 5 - карбонат натрия, 6 - неонол АФ 9-12

Следовательно, зависимость относительного моющего действия отдельных компонентов от их концентрации в водном растворе выражается формулой:

$$M_{отн.} = \frac{M_{отн. \max} \cdot C}{a + C} \quad (1)$$

где $M_{отн. \max}$ - максимальное относительное моющее действие, a - коэффициент, имеющий размерность концентрации. Для компонентов СМС значения $M_{отн. \max}$ и a приведены в табл.1.

Таблица 1 -

Параметры уравнения относительного моющего действия веществ

Компоненты	$M_{отн. max}$	α , г/л	Компоненты	$M_{отн. max}$	α , г/л
АБСН	0,81	1,59	Алкилглюкозид C_{8-16}	1,00	0,44
Волгонат	0,81	1,74	Алкилглюкозид C_{8-10}	0,81	1,27
Синтанол ДС-10	0,76	0,25	НКМЦ	0,45	1,81
Неонол АФ ₉ -12	0,76	0,20	Карбонат натрия	0,87	0,56
Синтанол АЛМ-10	0,69	0,23	Гидросиликат натрия	0,87	0,95
НСЖК	0,98	1,13	Перборат натрия	0,89	1,09
Алкилглюкозид C_{12-14}	1,06	0,44	Перкарбонат натрия	1,08	0,83

Максимальное относительное моющее действие $M_{отн. max}$ характеризует предельную моющую способность определенного вещества, практически соответствующую его моющему действию при концентрации более 50 г/л, а коэффициент α определяет темп роста моющего действия при увеличении концентрации и имеет смысл концентрации, при которой моющее действие вещества соответствует $1/2 M_{отн. max}$. Для исследованных ПАВ коэффициент α связан с темпом снижения поверхностного натяжения растворов. Высоким моющим действием в практически важной для бытовых СМС области концентраций (1 - 10 г/л) обладают вещества, имеющие большую величину $M_{отн. max}$ при низком значении коэффициента α . Из исследованных органических компонентов СМС этому условию отвечают синтанол ДС-10, неонол АФ₉-12 и алкилглюкозиды C_{8-16} и C_{12-14} , из неорганических - карбонат натрия.

Исследованные в работе бинарные, тройные и многокомпонентные моющие композиции также соответствуют найденному уравнению зависимости относительного моющего действия от концентрации (1). Следовательно, численные значения $M_{отн. max}$ и α могут служить удобными характеристиками моющей способности водных растворов как отдельных компонентов, так и композиций СМС.

Исследовалась взаимосвязь моющего действия ПАВ с их физико-химическими характеристиками: работой адсорбции W_a , предельной адсорбцией Γ_m , критической концентрацией мицеллообразования $C_{ккм}$, работой мицеллообразования W_m . Из полученных данных (табл. 2) следует, что неионогенные ПАВ синтанол ДС-10, неонол АФ₉-12 и синтанол АЛМ-10 при низких концентрациях (до 5 г/л) обладают большим моющим действием, чем анионные ПАВ (АБСН и волгонат).

Таблица 2

Относительное моющее действие веществ и физико-химические
характеристики водных растворов ПАВ

Вещества	$M_{отн.}$				$\Gamma_m \cdot 10^6$, моль/м ²	W_a , кДж/ моль	$C_{ккм}$, г/л	W_m , кДж/ моль
	c , г/л							
	0,5	1,0	3,0	5,0				
АБСН	0,19	0,33	0,53	0,59	3,4	26,3	1,420	23,7
Волгонат	0,18	0,29	0,54	0,61	3,5	26,1	1,170	23,8
Синтанол ДС-10	0,52	0,61	0,65	0,69	2,9	36,7	0,046	34,0
Неонол АФ ₉ -12	0,53	0,65	0,68	0,70	2,6	38,5	0,061	33,0
Синтанол АЛМ-10	0,47	0,57	0,63	0,66	2,9	33,8	0,086	31,3
Карбонат натрия	0,42	0,61	0,69	0,72				

Работа адсорбции является важной характеристикой для оценки поверхностной активности растворов ПАВ, от которой зависит моющее действие. Из данных (табл. 2) видно, что W_a исследованных неионогенных ПАВ выше, чем у анионных. Это является одним из факторов, определяющих большее значение моющей способности неионогенных ПАВ по сравнению с анионными.

После вытеснения загрязнений с поверхности их необходимо стабилизировать в объеме раствора, то есть превратить в устойчивую эмульсию. Эмульсии являются стабильными только при достижении предельной адсорбции. У неионогенных ПАВ, как видно из табл. 2, Γ_m ниже, чем у анионных. Следовательно, более низкие величины предельной адсорбции неионогенных ПАВ также обеспечивают их большую моющую способность в сравнении с анионоактивными.

Моющее действие связывают также с критической концентрацией мицеллообразования. Для осуществления моющего действия необходимо определенное количество ПАВ для смачивания отмываемой поверхности и вытеснения загрязнений, эмульгирования жидких и суспендирования твердых загрязнений и т.д. После достижения ККМ дополнительным фактором стабилизации отмытых загрязнений является солюбилизация их мицеллами ПАВ. При увеличении концентрации ПАВ в растворе солюбилизация усиливается, так как образуются новые структуры мицелл, которые создают дополнительный потенциал для удержания удаляемых загрязнений. Мицеллообразование у неионогенных ПАВ облегчено из-за отсутствия электрических зарядов, поэтому $C_{ккм}$

у них ниже, а работа мицеллообразования W_m выше, чем у анионных ПАВ. Следовательно, эти факторы также могут быть причиной более высокой моющей способности неионогенных ПАВ в сравнении с анионными

Оптимизация концентраций компонентов в водных растворах моющих композиций

Исследовалось моющее действие многокомпонентных смесей на основе АБСН. Для определения оптимальных концентраций компонентов в водных растворах сложных моющих композиций нами был применен метод ортогональных латинских прямоугольников. Суть метода заключается в определении выходного параметра, в данном случае моющего действия, при определенном варьировании уровней влияющих факторов. На стадии планирования эксперимента строилась матрица, включающая 32 опыта, в которой варьировали концентрации компонентов моющих композиций. В качестве компонентов выбирались вещества, наиболее часто используемые в производстве СМС (АБСН, синтанол ДС-10, сода, триполифосфат, гидросиликат, сульфат и перкарбонат натрия, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы). По результатам проведенных экспериментов были получены зависимости эффектов влияния каждого компонента в композиции от его концентрации в растворах, что позволило определить оптимальные концентрации, соответствующие максимальным эффектам. По найденным концентрациям была составлена композиция и исследовано ее моющее действие. Из рис. 2 видно, что полученная композиция, имеющая оптимальный состав, обеспечивает большее моющее действие по сравнению с 32 исследованными смесями во всем диапазоне концентраций от 1 до 10 г/л.

Таким образом, найденное соотношение выбранных восьми компонентов следует считать оптимальным для области низких концентраций.

Аналогично была проведена оптимизация концентраций компонентов в диапазоне высоких концентраций растворов от 15 до 40 г/л. Получены аналогичные по характеру зависимости и установлена оптимальная композиция для области высоких концентраций. Таким образом, разработанная методика позволяет эффективно оптимизировать состав многокомпонентных СМС.

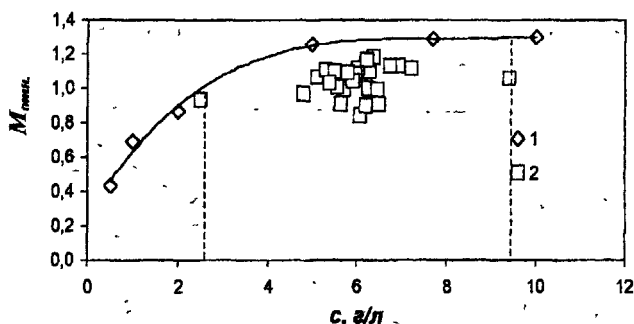


Рис 2 Зависимость относительного моющего действия оптимальной композиции от ее концентрации в водных растворах -1 и экспериментальные значения $M_{опт}$ для 32 составов из матрицы планирования эксперимента - 2

Температурная зависимость моющего действия

АБСН и композиций на его основе

Из опыта применения синтетических моющих средств известно, что моющая способность растворов зависит от температуры. Однако количественная взаимосвязь температуры и моющей способности изучена недостаточно.

Исследование влияния температуры на моющее действие проводилось для водных растворов АБСН, бинарной смеси АБСН/сода, многокомпонентной композиции, включающей органические и неорганические вещества (МС-1). При исследовании влияния температуры на параметры уравнения концентрационной зависимости моющего действия (1) для всех объектов установлено, что это уравнение в виде

$$M = \frac{M_{max} \cdot C}{a + C} \quad (2)$$

по существу, является изотермой моющего действия, в котором максимальное моющее действие M_{max} увеличивается с ростом температуры, а коэффициент a практически постоянен.

Параметры уравнения (1) $M_{опт, max}$ и a для АБСН и композиций на его основе не зависят от температуры, а зависят от природы вещества или состава смеси. Следовательно, это уравнение для АБСН и композиций на его основе можно использовать в широком диапазоне температур. По результатам исследования получена зависимость максимального моющего действия при заданной температуре, отнесенного к M_{max} при 30°C, от температуры для пяти объектов, АБСН, АБСН/сода, композиция МС-1 и стан-

дартный раствор АБСН/ТПФН для рыхлой и плотной хлопчатобумажной ткани Ст 1 и Ст 2, представленная на рис 3

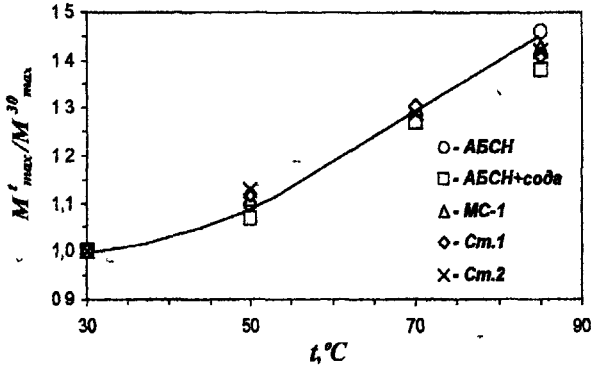


Рис 3 Зависимость максимального моющего действия, отнесенного к максимальному моющему действию при 30°C , от температуры для водных растворов АБСН и композиций на его основе

Математическая обработка полученных данных показала, что значения моющего действия для всех объектов отвечают единой экспоненциальной зависимости

$$M'_{max} = 8,65 M_{max}^{30} e^{-661/T} \quad (3)$$

Такой вид уравнения характерен для описания температурной зависимости параметров различных процессов химического потенциала, константы скорости химической реакции, вязкости и т.д.

Из анализа полученных экспериментальных данных найдена зависимость для АБСН и композиций на его основе, позволяющая прогнозировать моющее действие подобных составов как по температуре, так и по концентрации растворов

$$M = \frac{0,83 M_{max}^{30} e^{0,006 t C}}{a + C} \quad (4)$$

Уравнение зависимости моющего действия от температуры как кинетического процесса можно записать в виде

$$M = A e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

Эффективные параметры уравнения — предэкспоненту A и энергию активации E_a определяли по зависимости моющего действия от температуры в координатах $\ln M_{\text{норм.}} - 1/T$. Объектом исследования являлась бинарная смесь АБСН (30%) с содой (70%). Ис-

следования проводились при температурах 25, 40, 60, 85°C и постоянной концентрации растворов 5 г/л. Моющее действие определялось по массовой доле отмытого загрязнения. Найденная эффективная энергия активации моющего процесса составила $(5,2 \pm 0,3)$ кДж/моль. Величина E_a для АБСН и смесей на его основе, полученная фотометрическим способом из зависимости (3), равна 5,8 кДж/моль. Следовательно, можно предположить, что лимитирующая стадия процесса моющего действия находится в диффузионной области: диффузия молекул ПАВ через слой загрязнения к поверхности ткани и образование адсорбционных слоев на межфазных поверхностях, разрушающих связь загрязнителя с поверхностью.

Анализ полученных результатов также дает возможность сделать предположение, что предэкспонента A является функцией, связанной с механическими воздействиями, прилагаемыми в процессе отмыwania загрязнений.

Исследование моющего действия и поверхностно-активных свойств

алкилглюкозидов

Алкилглюкозиды являются одним из классов ПАВ, которые относительно недавно стали использоваться в производстве моющих средств, и поэтому их свойства изучены недостаточно. Исследованные отдельные образцы алкилглюкозидов показывают очень высокие поверхностно-активные свойства. Эти ПАВ стабильны в кислой и щелочной средах. Алкилглюкозиды характеризуются высокой биоразлагаемостью, так как их получают из натурального сырья, мягким моющим действием, низкой токсичностью. На основании вышесказанного можно сделать прогноз, что в дальнейшем использование алкилглюкозидов в качестве моющих веществ будет возрастать, постепенно вытесняя ПАВ, которые неблагоприятно воздействуют на окружающую среду.

До настоящего времени исследовались алкилглюкозиды с длинной алкильной цепью. Соединения с короткой цепью практически не изучались. Однако такие алкилглюкозиды также представляют определенный интерес в связи с тем, что они могут проявлять специфические свойства (низкое пенообразование, хорошие эмульгирующие свойства). В данной работе исследовалось моющее действие гомологического ряда алкилглюкозидов от короткоцепочечных (**C₆**, **C₈**, **C₈₋₁₀**) до более длинноцепочечных (**C₈₋₁₆**, **C₁₂₋₁₄**). Алкилглюкозиды с короткой цепью являются новыми соединениями, и их моющая способность в совокупности с поверхностно-активными свойствами до настоящего времени не изучалась.

Из полученных данных (табл 3) следует, что с удлинением углеродной цепи моющее действие веществ увеличивается. Алкилглюкозиды **C₆** и **C₈** обладают низкой моющей способностью. Эти ПАВ обладают низкой пенообразующей способностью, что дает возможность использовать их в тех случаях, когда нежелательно присутствие пены. Более высокой моющей способностью обладает алкилглюкозид **C₈₋₁₀**, превышающий значения моющего действия АБСН. Очень высоким моющим действием, которое превосходит значения для всех исследуемых в нашей работе веществ, обладают алкилглюкозиды с числом атомов углерода в цепи 8-16 и 12-14. Алкилглюкозид **C₁₂₋₁₄** при большей моющей способности обладает более низкой пенообразующей способностью, чем **C₈₋₁₆**, что делает более предпочтительным его использование в производстве низкопенных моющих средств.

Таблица 3

Относительное моющее действие и физико-химические характеристики

водных растворов алкилглюкозидов

Длина алкиль- ной цепи	Моющее действие					$\Gamma_m \cdot 10^6$, моль/м ²	W_a , кДж/ моль	$C_{\text{ном}}$, г/л	W_m , кДж/ моль
	C, г/л								
	0,5	1,0	3,0	5,0	10,0				
C ₆	0,06	0,10	0,17	0,20	0,23	3,0	23,4	5,86	18,9
C ₈	0,10	0,16	0,27	0,31	0,37	3,0	25,6	3,56	20,4
C ₈₋₁₀	0,23	0,36	0,58	0,65	0,71	2,9	31,1	0,92	23,8
C ₁₂₋₁₄	0,56	0,75	0,90	0,98	1,02	2,8	41,0	0,01	35,1
C ₈₋₁₆	0,53	0,71	0,85	0,92	0,97	2,9	39,2	0,02	33,3

Моющее действие ПАВ зависит от их физико-химических характеристик: работы адсорбции, предельной адсорбции, критической концентрации мицеллообразования, работы мицеллообразования. В табл 3 представлены полученные нами физико-химические характеристики алкилглюкозидов. На основе экспериментальных исследований выяснялось, проявляются ли для нового класса ПАВ - алкилглюкозидов выявленные нами ранее для известных анионных и неионогенных ПАВ закономерности.

Из анализа данных табл 3 следует, что с увеличением длины алкильной цепи увеличивается работа адсорбции. Поскольку работа адсорбции является характеристикой поверхностной активности, от которой зависит моющее действие, то можно пред-

положить, что повышение работы адсорбции является одной из причин увеличения моющей способности исследуемых алкилглюкозидов.

Как известно моющее действие связано с $C_{\text{алк}}$. Из табл. 3 видно, что с ростом длины углеродной цепи в молекуле алкилглюкозидов уменьшается их критическая концентрация мицеллообразования, а работа мицеллообразования увеличивается. Следовательно, эти факторы также могут быть причиной увеличения моющей способности исследуемых алкилглюкозидов с ростом алкильной цепи.

Алкилглюкозиды C_{8-16} и C_{12-14} обладают более высокой моющей способностью, чем исследованные в работе неионогенные ПАВ. Алкилглюкозиды с длиной углеродной цепи 12-14 и 8-16 обладают большим значением работы адсорбции W_a и более низкой критической концентрацией мицеллообразования $C_{\text{крит}}$, чем исследованные в работе неионогенные ПАВ (табл. 2 и 3). Этими факторами может быть обусловлено большее моющее действие алкилглюкозидов C_{12-14} и C_{8-16} в сравнении с исследованными в работе неионогенными ПАВ. Алкилглюкозид C_{8-10} обладает моющим действием, несколько превосходящим значения для АБСН. При сравнении данных табл. 2 и 3 видно, что алкилглюкозид C_{8-10} обладает более высоким значением работы адсорбции, меньшими значениями предельной адсорбции и критической концентрации мицеллообразования, чем АБСН. Эти факторы могут объяснить более высокие значения моющей способности алкилглюкозида C_{8-10} .

Следовательно, выявленные ранее закономерности для исследованных неионогенных и анионных ПАВ по зависимости моющей способности от физико-химических характеристик справедливы и для алкилглюкозидов.

Исследовалось моющее действие бинарных смесей алкилглюкозидов с содой в соотношении 50/50 масс.%. Из анализа полученных данных (табл. 4) видно, что смеси обладают более высокой моющей способностью, чем каждое из индивидуальных веществ, кроме алкилглюкозида C_6 . Для смеси, содержащей алкилглюкозид C_6 и соду, моющая способность превосходит значения моющего действия АБСН при практически нулевом значении пенообразования.

Пенообразующая способность алкилглюкозидов C_{8-10} , C_{12-14} , C_{8-16} ниже, чем у алкилбензолсульфоната натрия, что делает возможным их использование в моющих средствах с пониженным пенообразованием вместо АБСН..

В дальнейшем алкилглюкозиды C_{8-10} , C_{8-16} , C_{12-14} и композиции на их основе могут использоваться в составе моющих композиций для сильнозагрязненных поверхностей, где требуются очень концентрированные моющие средства. Высокая моющая

способность алкилглюкозидов и композиций на их основе позволяет при сохранении общего количества ПАВ значительно улучшить качество рецептуры. Также при использовании алкилглюкозидов сохраняя качество рецептуры, можно уменьшить общее количество ПАВ. Это важно не только с точки зрения экономики, но и экологии: меньше органических веществ выбрасывается в окружающую среду.

Таблица 4

Относительное моющее действие бинарных смесей алкилглюкозидов с содой

Композиция	Моющее действие				
	С, г/л				
	0,5	1,0	3,0	5,0	10,0
$C_6(50\%)+\text{сода}(50\%)$	0,41	0,59	0,68	0,72	0,80
$C_8(50\%)+\text{сода}(50\%)$	0,46	0,62	0,73	0,81	0,87
$C_{8-10}(50\%)+\text{сода}(50\%)$	0,70	0,93	1,17	1,27	1,32
$C_{12-14}(50\%)+\text{сода}(50\%)$	0,82	1,10	1,48	1,58	1,65

Короткоцепочные алкилглюкозиды могут использоваться в качестве гидротропов. Гидрофильно-липофильный баланс, рассчитанный для этих ПАВ, составляет $C_6 - 16$, $C_8 - 17$. На основании значений ГЛБ можно сделать вывод, что короткоцепочные алкилглюкозиды могут быть эффективными эмульгаторами первого рода. Поскольку в смесях с минеральными солями моющая способность короткоцепочных алкилглюкозидов значительно увеличивается, композиции на их основе можно использовать в эмульгирующих моющих средствах с пониженным пенообразованием.

Основные факторы, определяющие моющую способность исследованных ПАВ и композиций на их основе

На основании результатов проведенных в данной работе исследований моющего действия и физико-химических характеристик растворов различных классов ПАВ и композиций на их основе установлены основные закономерности по зависимости моющей способности от различных факторов (табл. 5), дополняющие литературные данные. Полученные результаты в совокупности определяют возможность прогнозировать моющую способность ПАВ и композиций на их основе по удалению загрязнений с поверхности ткани на основании известных физико-химических характеристик и условий проведения процесса.

Таблица 5

Основные факторы, определяющие моющую способность ПАВ и композиций, и условия повышения их моющего действия

Акты моющего действия	Физико-химические характеристики и влияющие факторы	Исследованные интервалы значений	Условия повышения моющего действия
Адсорбция	Работа адсорбции	26-41 кДж/моль	↑
	Предельная адсорбция	$(2,6-3,5) \cdot 10^{-6}$ моль/м ²	↓
Смачивание и вытеснение загрязнений	Поверхностное натяжение на границе моющий раствор-воздух σ_e	40-29 мДж/м ²	$\sigma_{от} \geq \sigma_{во} + \sigma_{вт}$
Эмульгирование	Гидрофильно-липофильный баланс	5-17	8-14
Солюбилизация	Критическая концентрация мицеллообразования	0,01-1,40 г/л	↓
Условия проведения процесса	Добавление минеральной щелочной соли (соотношение ПАВ и соли, % масс)	25/75 – 75/25	50/50
	Температура	30-85°C	$M'_{max} = 0,83 M_{max}^{30} \cdot e^{0,006t}$
	Концентрация	0,5-50,0 г/л	$M_{отн} = \frac{M_{отн max} \cdot C}{C + a}$
	Механическое воздействие (скорость перемешивания)	50-200 об/мин	↑

Примечание

- ↑ Повышение значения фактора приводит к росту моющей способности,
 ↓ Снижение значения фактора приводит к росту моющей способности,

$\sigma_{\text{во}}$, $\sigma_{\text{ам}}$, $\sigma_{\text{от}}$ - межфазные натяжения на границах раздела водный раствор ПАВ - неполярное загрязнение, водный раствор ПАВ - твердая поверхность, загрязнение - твердая поверхность

Анализ полученных результатов исследований показал, что высокой моющей способностью в практически важной для стирки ткани области концентраций растворов 0,5-5,0 г/л и, соответственно, большим значением $M_{\text{отм. max}}$ и малой величиной коэффициента a (уравнение 1) обладают ПАВ со следующими значениями указанных физико-химических характеристик

- работа адсорбции $W_a - 38-41$ кДж/моль,
- предельная адсорбция $\Gamma_m - (2,6-2,9) \cdot 10^{-6}$ моль/м²,
- критическая концентрация мицеллообразования $C_{\text{ксм}} - 0,01-0,06$ г/л

При добавлении минеральных щелочных солей соды, метасиликата и триполифосфата натрия моющее действие смесей увеличивается на 30-100% по сравнению с исследованными индивидуальными ПАВ

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований моющего действия ряда ПАВ и композиций на их основе по удалению пигментно-масляных загрязнений с поверхности хлопчатобумажной ткани можно сделать следующие выводы

- 1 Получено общее уравнение зависимости моющего действия компонентов и композиций от их концентрации в водных растворах. Параметры уравнения предложены в качестве количественной характеристики моющей способности СМС. Параметр M_{max} характеризует максимальную моющую способность вещества, практически соответствующую его моющему действию при концентрации более 50 г/л. Коэффициент a определяет темп роста моющего действия с увеличением концентрации и для различных ПАВ связан с темпом снижения поверхностного натяжения их водных растворов. Более эффективными являются моющие вещества и композиции, обладающие большей величиной M_{max} при низком значении коэффициента a .
- 2 Предложено уравнение для прогноза моющего действия композиций на основе АБСН в зависимости от концентрации и температуры раствора. Найденное значение

энергии активации свидетельствует о том, что лимитирующая стадия процесса моющего действия находится в диффузионной области. Предэкспонента является функцией, связанной с механическими воздействиями, прилагаемыми в процессе отмыwania загрязнений.

3. Показана возможность оптимизации состава многокомпонентных моющих композиций с помощью метода ортогональных латинских прямоугольников. Разработанная расчетно-экспериментальная методика позволяет существенно снизить объем исследований при разработке современных СМС и предлагается для практического использования.

4. Показано, что в исследованных условиях между моющим действием, определенным фотометрическим и весовым способами, существует линейная зависимость. Предложена новая компьютерная методика измерения белизны образцов ткани, позволившая значительно (до 3%) уменьшить погрешность в определении моющего действия по сравнению с традиционно используемой методикой, дающей погрешность 7-10%. Данная методика является надежным и точным инструментом при проведении научных исследований моющего действия.

5. Проведено исследование моющей способности и поверхностно-активных свойств гомологического ряда нового перспективного класса ПАВ - алкилглюкозидов: **С₆**, **С₈**, **С₈₋₁₀**, **С₈₋₁₆**, **С₁₂₋₁₄**. Установлено, что зависимость моющего действия от физико-химических характеристик для алкилглюкозидов соответствует найденным ранее закономерностям для известных анионных и неионогенных ПАВ. Выявлено, что с увеличением длины углеродной цепи критическая концентрация мицеллообразования алкилглюкозидов уменьшается, работа адсорбции растет, значение предельной адсорбции не изменяется, при этом моющее действие возрастает. Показано, что эти ПАВ обладают высокими моющей и эмульгирующей способностью, а также низким пенообразованием. Даны рекомендации по практическому применению исследованных алкилглюкозидов в СМС.

6. На основании литературных данных и результатов проведенных исследований физико-химических свойств нескольких известных классов ПАВ и композиций на их основе, а также нового класса ПАВ систематизированы основные факторы, которые в совокупности определяют возможность прогнозировать моющую способность ПАВ и композиций по удалению загрязнений с поверхности ткани по известным физико-химическим характеристикам растворов и условиям проведения процесса.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Котомин А.А., Абрамзон А.А., Петельский М.Б., Якимчук О.Д., Пунин А.Е. Оптимизация концентраций компонентов в растворах синтетических моющих средств// Журнал прикладной химии - 2001.- Т.74. №12.- С.2038-2042.
2. Котомин А.А., Якимчук О.Д., Петельский М.Б., Абрамзон А.А. Температурная зависимость моющего действия алкилбензолсульфоната натрия и композиций на его основе // Журнал прикладной химии.-2002.-Т.75. №7.- С. 1151-1153.
3. Якимчук О.Д., Петельский М.Б. Оптимизация моющих композиций с использованием метода ортогональных латинских прямоугольников // Пятая Санкт-Петербургская ассамблея молодых ученых и специалистов: Тез. докл.- СПб.: СПбТТУ, 2000- С.41-42.
4. Якимчук О.Д., Петельский М.Б. Методы математического планирования эксперимента при оптимизации состава и условий применения моющих средств// Шестая Санкт-Петербургская ассамблея молодых ученых и специалистов: Тез. докл.- СПб.: СПбГГУ, 2001.-С.13-14
5. Целинский И.В., Котомин А.А., Якимчук О.Д., Петельский М.Б., Толстяков В.В. Разработка и внедрение поверхностно-активных веществ // Химия и химические продукты: Тез. докл. науч. конф.- Москва,- 2002.- С.95.
6. Якимчук О.Д., Петельский М.Б., Котомин А.А. Исследование влияния температуры растворов синтетических моющих средств на моющее действие// IV Научно-техническая конференция аспирантов СПбГТИ (ТУ): Тез. докл.- СПб., 2002.- С.29.
7. Якимчук О.Д., Петельский М.Б., Котомин А.А. Влияние компонентов на моющую способность синтетических моющих средств // IV Научно-техническая конференция аспирантов СПбГТИ (ТУ): Тез. докл.- СПб., 2002.- С.16.
8. Целинский И.В., Котомин А.А., Якимчук О.Д., Петельский М.Б., Толстяков В.В. Разработка и внедрение поверхностно-активных веществ //Химия и химические продукты: Тез. докл. науч. конф - М.: РХТУ, 2003.- С. 111 -112.
9. Котомин А.А., Целинский И.В., Якимчук О.Д., Толстяков В.В. Разработка и внедрение поверхностно-активных веществ // Химические технологии: Тез. докл. науч. конф.- М.: РХТУ, 2004,-С.97.

2005-4
22150