

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

doi: 10.51639/2713-0576_2023_3_2_88

УДК 543.68+543-1

ГРНТИ 31.19.29

ВАК 02.00.11

Процессы, протекающие на границе раздела фаз поверхностно-активных веществ при разработке моющих средств

* Клепикова М. А., Ключникова Н. В., Городов С. И., Щербаков А. С.

БГТУ им. В. Г. Шухова, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46

email: * mariya.klepickova@yandex.ru, 4494.55@mail.ru, serg5254325@rambler.ru,
aleksandrsherbakov@mail.ru

На сегодняшний день актуальной является проблема разработки экологически безопасных, чистых, экономичных моющих средств. Такие средства являются сложными многокомпонентными системами, в которых одним из важнейших элементов выступают комплексоны. Введение комплексонов в состав моющих средств позволяет не только улучшать их моющую способность, но также смягчать воду и усиливать эффективность работы входящих поверхностно-активных веществ. На сегодняшний день одним из основных представителей комплексонов в технологии получения моющих средств является триполифосфат натрия. Однако, установлено, что введение данного компонента несет неблагоприятные экологические последствия. Исходя из этого, на сегодняшний день актуальной проблемой является подбор новых экологически безопасных, экономичных, доступных комплексонов, которые будут обладать набором необходимых свойств при получении и применении моющих средств. Большую популярность на сегодняшний день приобретает оксиэтилендифосфоновая кислота, так как она позволяет сохранять все необходимые свойства моющей композиции, и при этом является экологически безопасной.

Ключевые слова: моющие средства, триполифосфат натрия, оксиэтилендифосфоновая кислота, граница раздела фаз, поверхностно-активные вещества.

Теория и методы исследования

Современные моющие средства на данный момент должны удовлетворять ряду требований, предъявляемых к ним. Помимо того, что такие композиции должны обеспечивать высокие моющие показатели, они должны обладать достаточной стабильностью при хранении и эксплуатации, не наносить экологического ущерба окружающей среде, легко выделяться из сточных вод, а также предотвращать разрушение и посерение тканей при многократном использовании [1]. Зачастую обеспечить соблюдение всех условий в одной композиции моющих средств становится сложно, именно поэтому каждая моющая композиция включает в себя компромиссный «набор» необходимых свойств и характеристик, в зависимости от области и сферы применения моющего средства. Моющая композиция является сложной многокомпонентной системой, которая включает в себя множество ингредиентов.

Основным важным компонентом моющих средств являются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Именно введение ПАВ в состав моющие композиции позволяет удалять загрязнения с тканей или твердых поверхностей. Существует четыре группы поверхностно-

активных веществ: анионные, катионные, неионогенные, амфотерные. ПАВ классифицируются по группам в зависимости от того, какой заряд после диссоциации в воде будет приобретать гидрофильная часть молекулы.

В настоящее время на рынке существует множество разновидностей поверхностно-активных веществ, которые могут применяться в качестве моющей основы. Однако, наибольшую популярность на сегодняшний день, приобретают именно анионные и неионогенные ПАВ. Основными представителями анионных ПАВ являются – соли алкилкарбоновых кислот (мыла), первичные алкилсульфаты, алкилсульфонаты, вторичные алкансульфонаты и их соли, α -олефинсульфонаты и т.д. среди неионогенных ПАВ наибольшую популярность имеют алкилполигликозиды, алканоламиды жирных кислот, алкилдиметиламинооксиды и т.д. Также при составлении рецептуры моющих средств необходимо учитывать важность введения компонентов, которые направлены на связывание и поглощение солей жесткости. Данные компоненты играют немаловажную роль в эффективности моющего процесса. Для достижения процесса поглощения и связывания солей жесткости возможно использовать различные виды веществ: осаждающие щелочные компоненты (бикарбонат натрия и силикаты), ионообменники (алюмосиликаты, сополимеры акриловой кислоты), водорастворимые поликарбоксилаты и цеолиты, а также комплексоны (триполифосфат натрия). Помимо вышеприведённых основных компонентов в состав моющей композиции входят отбеливатели, физический смысл действия которых направлен на увеличение отражения света в видимой части спектра [2]. Основными представителями отбеливателей, применяемых в моющих средствах, являются пероксиды, гипохлорит. Также выделяют отдельную группу активаторов отбеливания, которые направлены на усиление отбеливающего эффекта перборатом и перкарбонатом натрия. В качестве таких компонентов чаще всего применяют тетраацетилэтилендиамин. Помимо этого, в качестве отбеливающего компонента вводят катализаторы отбеливания, которые направлены на фотокаталитическое отбеливание тканей. А также в состав композиции для усиления эффекта отбеливания вводят стабилизаторы отбеливателей, так как введение данных компонентов позволяет ликвидировать негативное влияние ионов тяжелых металлов и тем самым стабилизировать процесс отбеливания.

Также стоит учитывать, что большую роль в моющем процессе будут играть вспомогательные компоненты, которые также вводятся в состав композиции для усиления эффективности процесса. К вспомогательным компонентам относят: энзимы (удаление белковых загрязнений), антиресорбенты (предотвращают повторное осаждение загрязнений), регуляторы пены и ингибиторы переноса красителя.

Таким образом, можно сделать вывод, что моющий процесс представляет собой комплекс коллоидно-химических взаимосвязанных стадий. Все компоненты, находящиеся в составе моющей композиции, непосредственно взаимодействуют друг с другом. Именно поэтому так важно верно подобрать компоненты, входящие в состав средства [3]. Составление «рабочей» и эффективной рецептуры моющих средств является достаточно трудоемким процессом, так как необходимо максимально четко подобрать компоненты, которые будут не только эффективно работать в процессе мойки, но и при этом не влиять негативно на другие компоненты, входящие в композицию. На сегодняшний день существует множество различных современных сырьевых компонентов для моющих средств, которые способны выполнять несколько функциональных задач одновременно. Именно поэтому с каждым годом вопрос разработки и подбора компонентов для рецептур моющих средств становится все более и более актуальным.

Полученные результаты и их обсуждение

Моющая композиция является достаточно сложной многокомпонентной системой, которая в зависимости от входящих ингредиентов проявляет те или иные свойства [4].

Как было сказано ранее, одним из основных компонентов моющего средства являются комплексоны. Так как вода, которая используется в процессе стирки является достаточно жесткой, то для достижения максимальной эффективности процесса стирки в состав моющего средства должны входить компоненты, которые будут направлены на умягчение используемой воды. Именно эту функцию в композиции моющих средств выполняют комплексоны.

Таблица 1

Основные представители комплексонов, используемые в рецептурах моющих средств

Химическая структура комплексонов	Химическое название комплексонов
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{ONa}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{ONa} \\ \quad \\ \text{ONa} \quad \text{ONa} \end{array}$	Дифосфат натрия
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{ONa}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{ONa} \\ \quad \quad \\ \text{ONa} \quad \text{ONa} \quad \text{ONa} \end{array}$	Трифосфат натрия
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OH} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{C}-\text{P}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$	Оксиэтилендифосфовая кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$	Нитрилотриметилфосфовая кислота
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Нитрилотриуксусная кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	N-(2-гидроксиэтил) иминодиуксусная кислота
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \\ \\ \text{N} \\ \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{H}_2\text{C} \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \quad \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА 4-Na)
$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{C}=\text{O} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	Лимонная кислота

В большинстве рецептов в качестве комплексонов выступают фосфаты, которые главным образом предназначены для связывания в комплексы ионов тяжелых металлов.

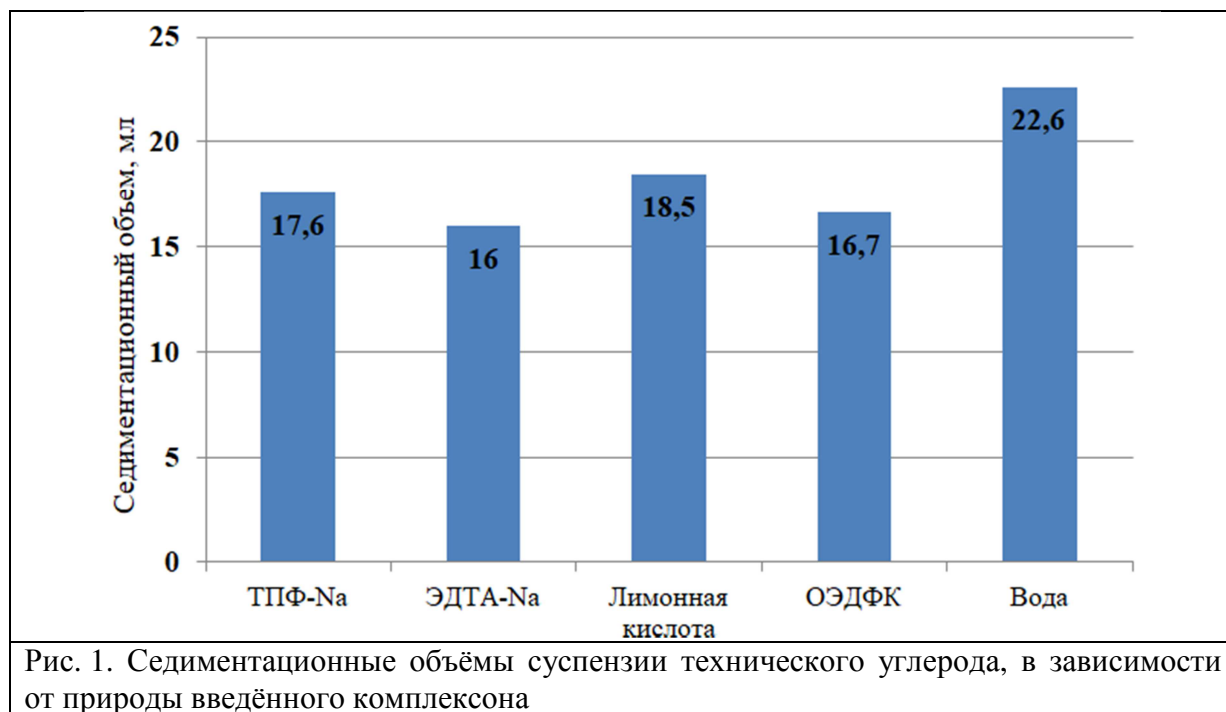
Однако, на сегодняшний день разработано и изучено множество других компонентов, которые способны также связывать содержащиеся в воде ионы жесткости, при этом обладая рядом преимуществ перед традиционными комплексонами.

В таблице 1 представлены основные представители комплексонов, которые наиболее часто используются в технологии получения моющих средств.

На сегодняшний день актуальным вопросом становится подбор новых комплексонов взамен традиционному и наиболее распространенному триполифосфату натрия. Многолетние исследования дали возможность прийти к выводу, что использование триполифосфата натрия в рецептурах моющих средств является неэкологичным, так как приводит к заболачиванию водоемов.

Именно это и стало одной из основных причин поиска новых комплексонов, которые будут обладать всеми необходимыми свойствами при производстве и эксплуатации, но при этом являться безопасными и экологичными. В качестве альтернативной замены триполифосфата натрия на сегодняшний день активно рассматриваются лимонная кислота, оксиэтилендифосфоновая кислота, тетранатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты. Одним из основных параметров при подборе комплексона в рецептуру моющих средств является показатель диспергирования загрязнений, то есть процесс, в результате которого происходит удерживание загрязнений в жидкой фазе, их стабилизация и предотвращение повторного оседания частиц на обрабатываемую поверхность.

Для оценки гидрофилизирующего действия использовался метод седиментационных объемов, суть которого заключается в измерении высоты равновесных седиментационных осадков в растворах, используемых в композиции неионогенных ПАВ и комплексонов (рис. 1). В ходе данного эксперимента образуется агрегативно неустойчивая суспензия гидрофобного наполнителя (технический углерод), в которой происходит быстрое оседание частиц [5]. Данный процесс обусловлен тем, что в ходе эксперимента при столкновении частицы слипаются и образуются рыхлые агрегаты, которые оседают, образуя рыхлый осадок с большим седиментационным объемом.

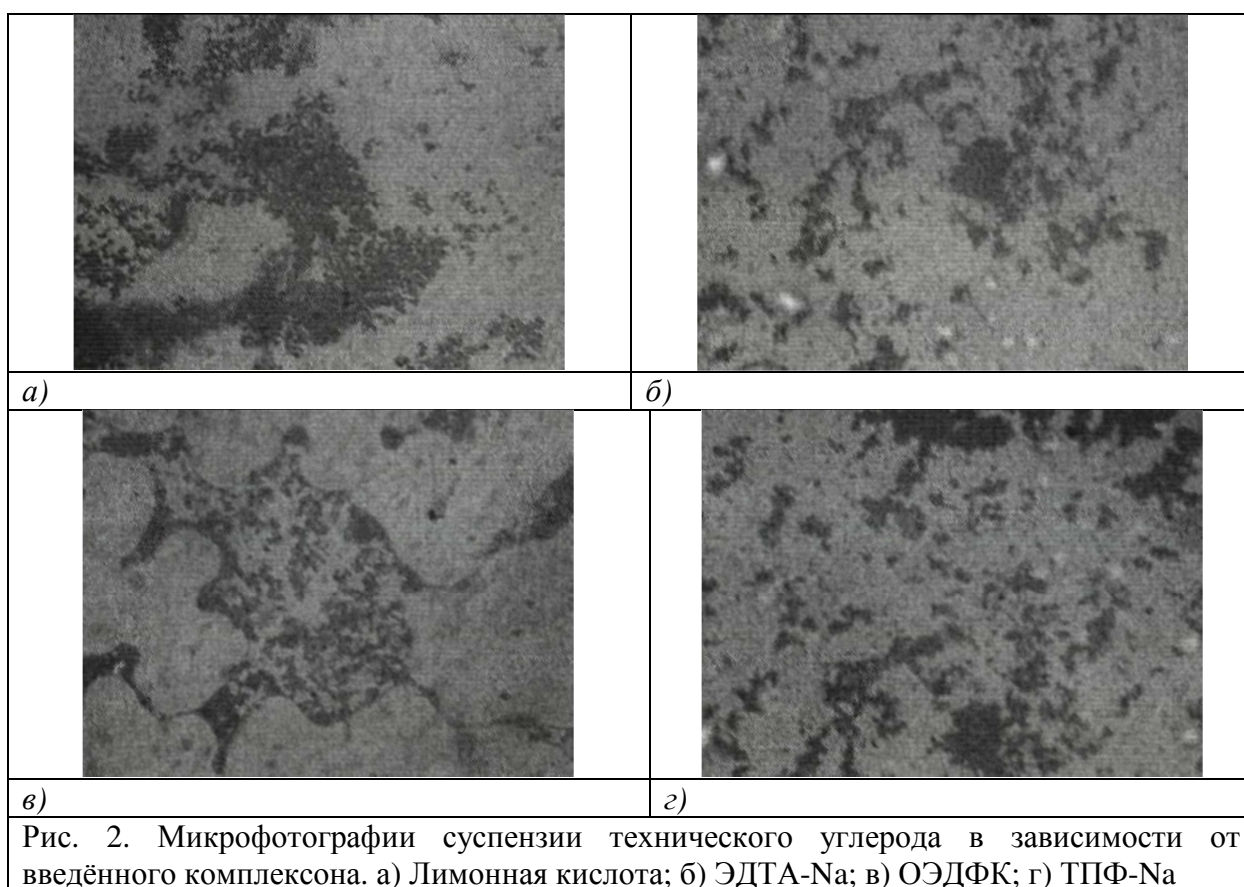


Стоит отметить, что введение комплексонов в дисперсную среду приводит к образованию более плотных осадков, также происходит уменьшение седиментационного объема в суспензии. На основании этого можно сделать вывод, что в системах происходит гидрофиллизация поверхности наполнителя и суспензия становится значительно агрегативно устойчивее.

Из полученного графика (рис. 1) можно заметить, что наибольшую эффективность проявляет этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА-Na), так как седиментационный объём снижается до 16 мл. Также стоит отметить, что введение ПАВ в раствор позволяет образовывать наиболее агрегативно устойчивую суспензию, в которой дисперсная фаза становится мала, в результате чего даже со временем не наблюдается оседание частиц. Но при этом будет наблюдаться максимальный седиментационный объём суспензии.

Анализируя систему, в которой в качестве комплексона выступает ОЭДФК, можно заметить, что в ней образуется плотный осадок, который и говорит о том, что на поверхности технического углерода в смеси происходит усиление гидрофилизующего эффекта.

Далее с помощью метода световой микроскопии был проведён анализ степени дисперсности технического углерода, в зависимости от природы присутствующего в смеси комплексона. Результаты световой микроскопии представлены на рис. 2 в виде микрофотографий суспензии технического углерода.



На представленных микрофотографиях (рис.2) можно отчетливо пронаблюдать зависимость влияния комплексонов на дисперсность частиц технического углерода. Анализируя вышеполученные результаты, можно сделать вывод, что вводимые комплексоны действительно значительно влияют на эффективность работы моющих средств [6].

На основании полученных данных, оксиэтилендифосфоновая кислота и этилендиаминтетрауксусная кислота может выступать как «достойная» замена традиционно используемого триполифосфата натрия, так как данные комплексоны обладают необходимыми техническими характеристиками, достаточно экономичны, экологичны и удобны на стадии производства моющих средств. Таким образом, в значительной мере, именно правильно подобранные комплексоны дают возможность получать высокоэффективные моющие средства с высокими моющими показателями, оптимальным

пенообразованием, низким содержанием фосфатом, что делает систему более экологически безопасной.

Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов по материалам данной статьи с третьими лицами на момент подачи статьи в редакцию журнала, и им ничего не известно о возможных конфликтах интересов в настоящем со стороны третьих лиц.

Список литературы

1. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ // Современные технология получения и анализа моющих средств, № 2, 2018. С. 50–56.
2. Тугорский И. А., Акименко П. В. Поверхностные явления и адсорбция // Особенности процессов, протекающих на границе разделов фаз: сб. науч. ст. второй междунар. науч.-практ. конф. / под ред. И. А. Тугорского. Москва: ИПЦ МГАТХТ. 2020. С. 21–27.
3. Плетнев М. Ю. Поверхностно-активные вещества и композиции / Плетнев К. А., Попов А. В. // Бытовая химия. – 2019. – № 5. – С. 68–74.
4. Ковалев В. М., Петренко Д. С. Технология производства синтетических моющих средств // Химия моющих средств, №12, 2021. С. 47-50.
5. Григорьев Г. А. Термодинамика и кинетика смачивания и растекания // Физико-химические процессы ПАВ, №34, 2019. С. 23-28.
6. Болелый В. Ф., Васильев В. П. Оценка потребительских свойств СМС в практических условиях стирки // Аналитические основы анализа поверхностно-активных веществ: сб. науч.-практ. конф. / под ред. Г. А. Монастырского. Москва: ИПЦ МГАТХТ. 2019. С. 48–52.

Processes occurring at the interface of surfactants in the development of detergents

Klepikova M. A., Klyuchnikova N. V., Gorodov S. I., Shcherbakov A. S.

BSTU named after V. G. Shukhov, 308012, Russia, Belgorod, Kostyukova str., 46

To date, the problem of developing environmentally friendly, clean, economical detergents is quite urgent. Such tools are quite complex multicomponent systems in which complexons are one of the most important elements. The introduction of complexons into the composition of detergents allows not only to improve their washing ability, but also to soften water and enhance the efficiency of the incoming surfactants. To date, one of the main representatives of complexons in the technology of obtaining detergents is sodium tripolyphosphate. However, it has been established that the introduction of this component has adverse environmental consequences. Based on this, today an urgent problem is the selection of new environmentally friendly, economical, affordable complexes that will have a set of necessary properties when obtaining and applying detergents. Oxy-ethylene diphosphonic acid is gaining great popularity today, since it allows you to preserve all the necessary properties of the detergent composition, and at the same time is environmentally safe.

Keywords: detergents, sodium tripolyphosphate, oxy-ethylene diphosphonic acid, phase interface