

УДК 648.18+661.185.24+541.18

**ВЛИЯНИЕ ТРИПОЛИФОСФАТА КАЛИЯ
НА МОЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ КОМПОЗИЦИЙ
С НЕИОННЫМ ПАВ**

И.А. ТУТОРСКИЙ, В.М. ФИЛИППЕНКОВ, Е.Ф. БУКАНОВА, И.В. СЕМЕНОВА

**(Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова,
ЗАО "Научно-исследовательский центр бытовой химии")**

Современные синтетические моющие средства являются многокомпонентными композициями, обязательными компонентами которых являются ПАВ, комплексообразователи и щелочные добавки [1]. Компоненты СМС, участвуя в мицеллообразовании, смачивании, адсорбции на раз-

личных границах раздела фаз, удалении загрязнений, обеспечивают эффективность применения моющих средств [2]. В связи с этим актуальной задачей является выяснение роли основных компонентов СМС как в протекании элементарных актов моющего действия, так и в моющей

способности композиций.

Целью работы является изучение физико-химических свойств бинарных композиций неионного ПАВ с комплексообразователем и установление механизма моющего действия комплексообразователя триполифосфата калия в моющем процессе.

В качестве объектов исследования были выбраны неионное ПАВ – неонол АФ 9-12 (оксиэтилированный моноалкилфенол), ТУ 2483-077-05766801–98 общей формулы $C_9H_{19} - C_6H_4O - (CH_2CH_2O)_{12}H$ и комплексообразователь – триполифосфат калия (калийная соль полифосфорной кислоты) общей формулы $K_5P_3O_{10}$. Моделью жесткой воды, встречающейся в средней полосе России, служила вода жесткостью $5,35 \text{ мг·экв/дм}^3$.

Поверхностное натяжение водных растворов исследуемых веществ на границе с воздухом измеряли тензометрическим методом, на границе с толуолом – сталагмометрическим методом; смачивание ткани определяли методом ее погружения в растворы компонентов моющего средства [3]; моющую способность композиций при температуре 60°C оценивали на стандартной ткани с пигментно-жировым загрязнением ЕМРА-106 на приборе Линитест (ГОСТ 22561.15–95).

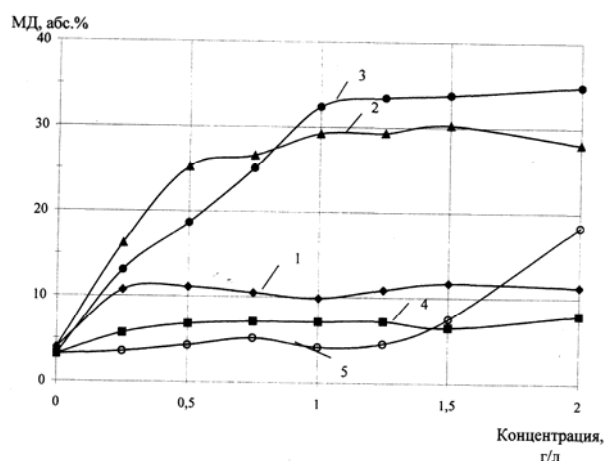


Рис. 1

Было исследовано моющее действие растворов неонла и триполифосфата калия (ТПФК) в воде разной жесткости (концентрации растворов изменялись от 0 до

2,0 г/л). Полученные результаты представлены на рис.1, где раствор неонла (1), ТПФК (2) и их смеси (3) – в дистиллированной воде; раствор неонла (4), ТПФК (5) – в жесткой воде.

Из графиков 2 и 4 видно, что в жесткой воде моющая способность как неонла, так и ТПФК низкая и не зависит от концентрации компонентов. Это обусловлено рядом факторов: в присутствии хлорида кальция снижается растворимость НПАВ, о чем свидетельствует уменьшение величины ККМ и снижение температуры помутнения в присутствии электролита [4]; НПАВ также расходуется на диспергирование кальциевых солей [5]. ТПФК действует как комплексообразователь и идет на связывание солей жесткости [6].

В дистиллированной воде моющее действие неонла увеличивается незначительно, а моющая способность ТПФК сильно возрастает, что, вероятно, связано со способностью ТПФК взаимодействовать с пигментными загрязнениями.

Поскольку как неонол, так и ТПФК обладают хорошим моющим действием, представляло интерес исследовать моющее действие их смесей. Из рис. 1 видно, что моющая способность смеси неонла и ТПФК в соотношении 1:1 значительно превышает моющее действие отдельных компонентов в воде различной жесткости при суммарной концентрации активной основы 1 г/л раствора, то есть наблюдается взаимное усиление моющего действия и неонла, и триполифосфата.

Для объяснения полученного эффекта были изучены отдельные физико-химические процессы, обуславливающие моющее действие композиций, содержащих чистый неонол, ТПФК и их смеси.

Были получены изотермы поверхностного натяжения водного раствора неонла и его смеси с ТПФК (в соотношении 1:1 масс.) на границе с воздухом в воде различной жесткости, используя которые были определены значения ККМ мицеллярных растворов и рассчитаны параметры адсорбционных слоев ПАВ (табл. 1).

Таблица 1

| Моющая композиция | $\Gamma_{\max} \cdot 10^6$, моль/м ² | $S_0 \cdot 10^{17}$, м ² | $\delta \cdot 10^{10}$, м | $C_{\text{ККМ}}$, моль/м ³ | $\sigma_{\min} \cdot 10^3$, Дж/м ² |
|--------------------------------|---|--------------------------------------|----------------------------|--|---|
| Неонол в дистиллированной воде | 2,46 | 0,057 | 14,9 | 0,113 | 34,2 |
| Неонол в жесткой воде | 2,63 | 0,053 | 15,4 | 0,085 | 33,6 |
| Неонол + ТПФК в жесткой воде | 3,76 | 0,045 | 17,8 | 0,019 | 33,8 |

Из представленных данных следует, что в присутствии электролита ККМ растворов неонола снижается, что связано с уменьшением количества водородных связей между молекулами воды и, как следствие, ухудшением растворимости ПАВ [4].

Из табл. 1 видно, что в присутствии электролита наблюдается изменение характеристик адсорбционного слоя: возрастает величина адсорбции на границе раствор – воздух, уменьшается площадь, занимаемая одной молекулой, и увеличивается толщина слоя, то есть поверхностный слой ПАВ становится более плотным.

В процессе стирки ПАВ контактирует с масляным загрязнением, в качестве модели которого был использован толуол. Определение межфазного натяжения водного раствора неонола в дистиллированной воде на границе с толуолом показало, что величина ККМ в системе вода–толуол равна 0,054 моль/м³, то есть значительно ниже, чем в водном растворе (табл. 1).

В моющем процессе поверхностно-активные вещества адсорбируются на различных поверхностях: на тканях, загрязнителях (жидких и твердых), на поверхности воздушных пузырьков. Строение адсорбционных слоев определяется ориентацией адсорбированных молекул. Концентрация поверхностно-активного вещества в таком слое значительно превышает объемную концентрацию.

При определении моющего действия композиции нами была использована ткань, загрязненная пигментно-масляным загрязнением, где в качестве пигмента использовалась сажа П-803. В связи с этим была изучена адсорбция неонола на саже П-803 в воде различной жесткости, а также в присутствии ТПФК (рис. 2: раствор неонола (1) и его смеси с ТПФК (2) – в дистиллированной воде; раствор неонола (3) и

его смеси с ТПФК (4) – в жесткой воде.).

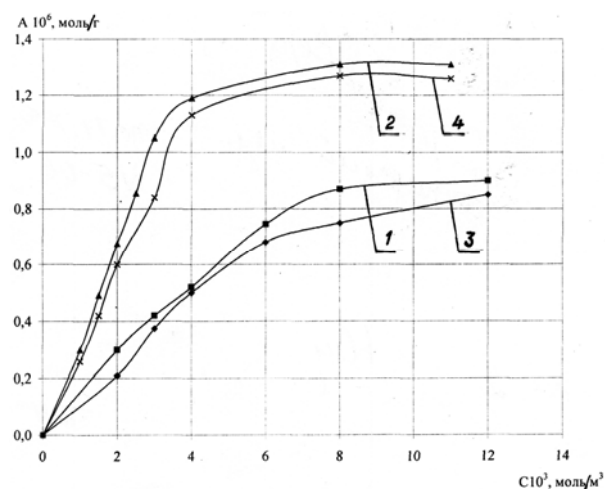


Рис. 2

Из представленных графиков следует, что адсорбция неонола в жесткой воде протекает несколько хуже, чем в дистиллированной. Это можно объяснить тем, что НПАВ участвует в процессе диспергирования солей жесткости, что приводит к уменьшению его адсорбции на саже.

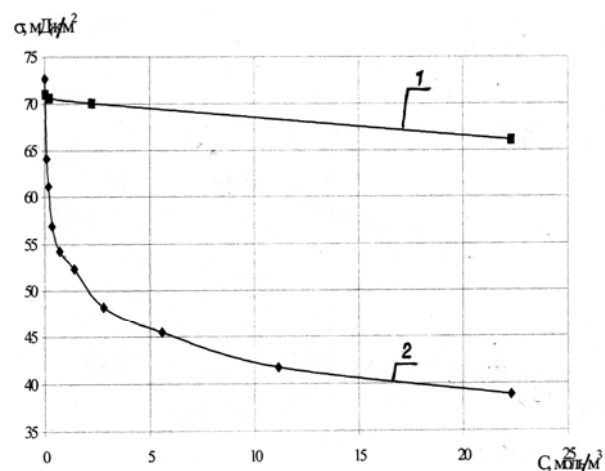


Рис. 3

В присутствии ТПФК адсорбция неонола на поверхности сажи протекает более интенсивно (кривые 2,4 рис. 2). При

этом уплотняется адсорбционный слой ПАВ и уменьшается площадь, приходящаяся на одну молекулу неолола (табл.2 – влияние ТПФК на параметры адсорбцион-

ного слоя неолола на поверхности сажи.), что позволяет высказать предположение о вхождении ТПФК в состав адсорбционного слоя.

Т а б л и ц а 2

| Моющая композиция | $A_{\max} \cdot 10^6$, моль/м ² | $S_0 \cdot 10^{17}$, м ² | $\delta \cdot 10^{10}$, м |
|---------------------------------------|---|--------------------------------------|----------------------------|
| Неонол в дистиллированной воде | 0,067 | 2,77 | 0,475 |
| Неонол в жесткой воде | 0,060 | 2,93 | 0,449 |
| Неонол + ТПФК в дистиллированной воде | 0,087 | 1,9 | 0,691 |
| Неонол + ТПФК в жесткой воде | 0,084 | 1,98 | 0,665 |

Величина адсорбции неолола на поверхности сажи мала по сравнению с адсорбцией на границе раствор – газ, что не позволяет считать определяющим действие неолола в процессах диспергирования и стабилизации частиц сажи. Вероятно, эту функцию выполняет ТПФК.

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что ТПФК обладает высоким моющим действием. Для объяснения этого эффекта нами были получены изотермы поверхностного натяжения ТПФК (кривая 1) на границе раствор – воздух и водной дисперсии сажи П-803, содержащей ТПФК (кривая 2) (рис. 3).

Если чистый ТПФК является поверхностно-неактивным (кривая 1), то в присутствии сажи изотерма поверхностного на-

тяжения имеет вид, типичный для ПАВ (кривая 2). Это позволяет предположить, что ТПФК образует с сажой дифильный комплекс, гидрофильной частью которого является одна или несколько молекул ТПФК, а гидрофобной – частица сажи.

Одним из первичных процессов, протекающих при стирке, является смачивание загрязненной ткани раствором моющей композиции. Нами было исследовано смачивание стандартно-загрязненной ткани раствором неолола, ТПФК и их смесей в воде различной жесткости.

В табл. 3 приведены величины углов смачивания ткани ЕМПА-106 при различных концентрациях поверхностно-активного вещества.

Т а б л и ц а 3

| Состав композиции | Значение краевого угла Θ^0 при концентрациях раствора (моль/м ³) | | | | | |
|---------------------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,2 |
| Неонол в дистиллированной воде | 47 | 41 | 20 | 2 | - | - |
| Неонол в жесткой воде | 64 | 58 | 46 | 34 | 21 | 10 |
| ТПФК в дистиллированной воде | 50 | 48 | 48 | 48 | 48 | 48 |
| ТПФК в жесткой воде | 80 | 74 | 67 | 64 | 62 | 60 |
| Неонол + ТПФК в дистиллированной воде | 55 | 52 | 33 | 8 | - | - |
| Неонол + ТПФК в жесткой воде | 40 | 31 | 16 | 2 | - | - |

Из представленных данных следует, что смачивание ткани раствором неолола в жесткой воде по сравнению с дистиллированной затруднено, что, видимо, связано с инкрустацией ткани солями жесткости. Растворы ТПФК в воде различной жесткости смачивают ткань хуже, чем растворы неолола.

Однако при изучении смачивания ткани

раствором неолола в присутствии ТПФК было установлено, что и в жесткой, и в дистиллированной воде краевые углы имеют меньшие значения, чем аналогичные величины для индивидуальных компонентов, то есть можно говорить о проявлении синергетического эффекта.

При достижении рабочей концентрации 1,3 моль/м³ (концентрация, при которой

происходит процесс интенсивного удаления загрязнения) смесь неонла с ТПФК в воде различной жесткости и неонл в дистиллированной воде достигают полного смачивания поверхности, что обеспечивает высокую моющую способность композиций.

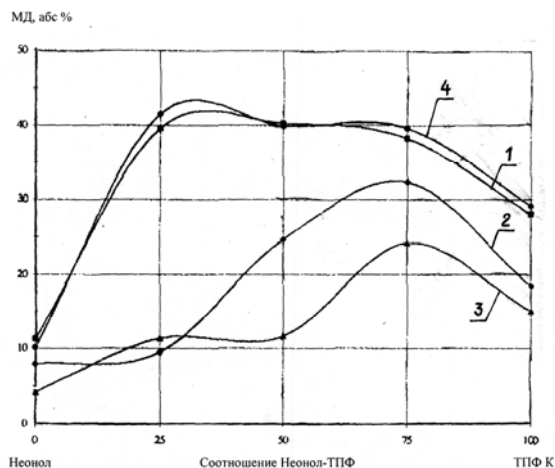


Рис. 4

Действительно, изучение зависимости моющего действия от состава моющей композиции при варьировании соотношения компонентов неонл – ТПФК (рис. 4 – раствор в дистиллированной воде (1), в воде средней жесткости (2), в воде двойной жесткости (3); в воде средней жесткости в присутствии Б (4)) показало, что для смесей наблюдается четкий синергизм, то есть моющее действие смеси значительно выше, чем каждого из компонентов в отдельности. Причем в дистиллированной воде моющее действие значительно выше, чем в жесткой, и область, в которой наблюдается синергетический эффект, значительно шире.

С повышением жесткости воды область синергизма смещается в зону более высоких концентраций ТПФК. Это позволило предположить, что часть ТПФК расходуется не на связывание солей жесткости, а на увеличение моющей способности ПАВ.

Для подтверждения этого предположения были приготовлены аналогичные бинарные смеси неонла и ТПФК с добавлением к ним заведомо избыточного количества эффективного комплексона – Трилона Б. Величина моющего действия этой

композиции примерно равна аналогичной величине в дистиллированной воде, что подтверждает активную роль ТПФК в моющем процессе.

ВЫВОДЫ

1. Изучены физико-химические свойства раствора неонла в жесткой и дистиллированной воде в присутствии ТПФК и без него. Показано, что соли жесткости и ТПФК, действуя как электролиты, снижают величину ККМ. В присутствии ТПФК увеличивается адсорбция на границе раствор – газ и раствор – загрязнение и происходит уплотнение упаковки молекул ПАВ в поверхностном слое, что, вероятно, связано с образованием смешанных адсорбционных слоев.

2. Исследован процесс смачивания стандартно-загрязненной ткани водными растворами неонла ТПФК и их смесями в воде различной жесткости. Установлено, что наибольшим смачивающим действием обладает смесь неонла и ТПФК в дистиллированной воде.

3. Изучено поверхностное натяжение водных растворов ТПФК и смеси ТПФК с сажей. Показано, что в присутствии сажи поверхностное натяжение изменяется так же, как и поверхностное натяжение ПАВ, то есть можно предположить, что ТПФК образует с сажей дифильный комплекс, состоящий из полярного ТПФК и неполярной сажи.

4. Изучена моющая способность компонентов моющей смеси в воде различной жесткости. Показано, что в бинарной смеси неонла и ТПФК наблюдается синергизм моющего действия, который с увеличением жесткости воды смещается в зону более высоких концентраций ТПФК, что связано с расходом части ТПФК на связывание солей жесткости.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамзон А.А.* Что нужно знать о моющих средствах? – С.-Пб.: Химиздат, 1999.
2. *Волков В.А.* Поверхностно-активные вещества в моющих средствах и усилителях химической чистки. – М.: Легпромбытиздат, 1985.

3. Григорьев Г.А., Белявский В.С., Жуховицкий А.А., Лапин В.Л. // В сб.: Физическая химия конденсированных фаз. – Киев: Наукова думка, 1975. С.72.

4. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. – М.: Химия, 1982.

5. Глухарева Н.А., Плетнев М.Ю., Ахметжанов И.С. // Тез.докл. VIII конф. по ПАВ и сырью

для их производства. – Белгород, 1992. С.150.

6. Бухитаб З.И., Мельник А.П., Ковалев В.М. Технология синтетических моющих средств. – М.: Легпромиздат, 1988.

Рекомендована кафедрой коллоидной химии МИТХТ. Поступила 30.01.06.
