

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) и Синтетические моющие средства (СМС)

Поверхностно-активные вещества

- **Поверхностно-активные вещества** (ПАВ) — химические соединения, которые, концентрируясь на поверхности раздела фаз, вызывают снижение поверхностного натяжения.
- Основной количественной характеристикой ПАВ является поверхностная активность — способность вещества снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз — это производная поверхностного натяжения по концентрации ПАВ при стремлении С к нулю. Однако, ПАВ имеет предел растворимости (так называемую критическую концентрацию мицеллообразования или ККМ), с достижением которого при добавлении ПАВ в раствор концентрация на границе раздела фаз остается постоянной, но в то же время происходит самоорганизация молекул ПАВ в объёмном растворе (мицеллообразование или агрегация). В результате такой агрегации образуются так называемые мицеллы. Отличительным признаком мицеллообразования служит помутнение раствора ПАВ. Водные растворы ПАВ, при мицеллообразовании также приобретают голубоватый оттенок (студенистый оттенок) за счёт преломления света мицеллами.

Строение ПАВ

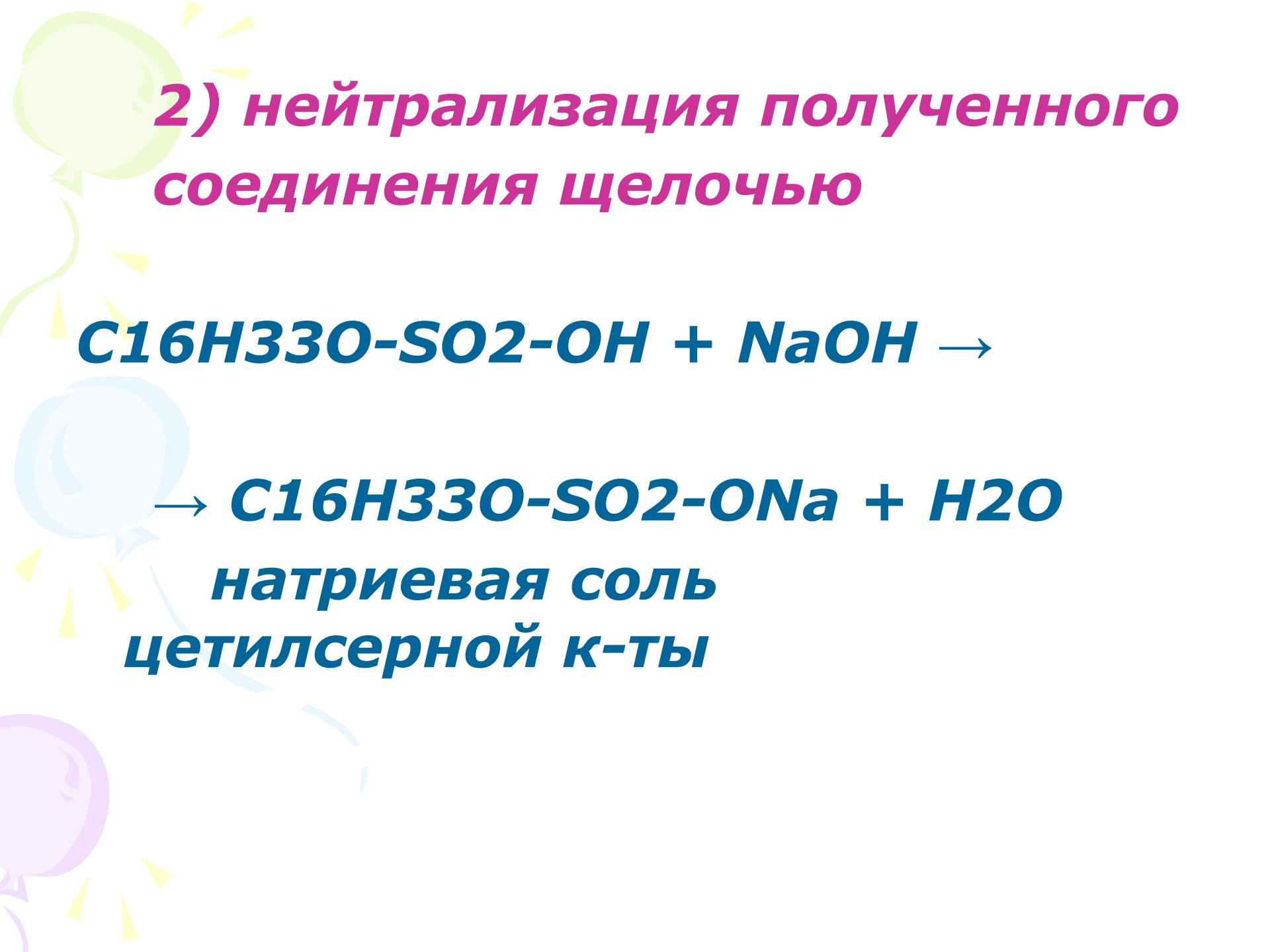
- Как правило, ПАВ — органические соединения, имеющие *амфи菲尔ное строение*, то есть их молекулы имеют в своём составе полярную часть, гидрофильный компонент (функциональные группы - OH, -COOH, -O- и т. п.) и неполярную (углеводородную) часть, гидрофобный компонент. Примером ПАВ могут служить обычное мыло (смесь натриевых солей жирных карбоновых кислот — олеата, стеарата натрия и т. п.) и СМС (синтетические моющие средства), а также спирты, карбоновые кислоты, амины и т. п.



Основные этапы производства ПАВ

1) получение сложного моноэфира серной кислоты и высшего спирта (например, цетилового)





2) нейтрализация полученного соединения щелочью



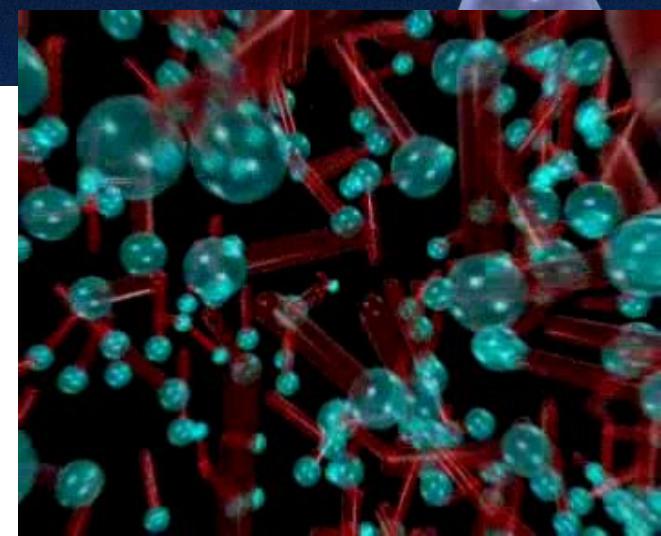
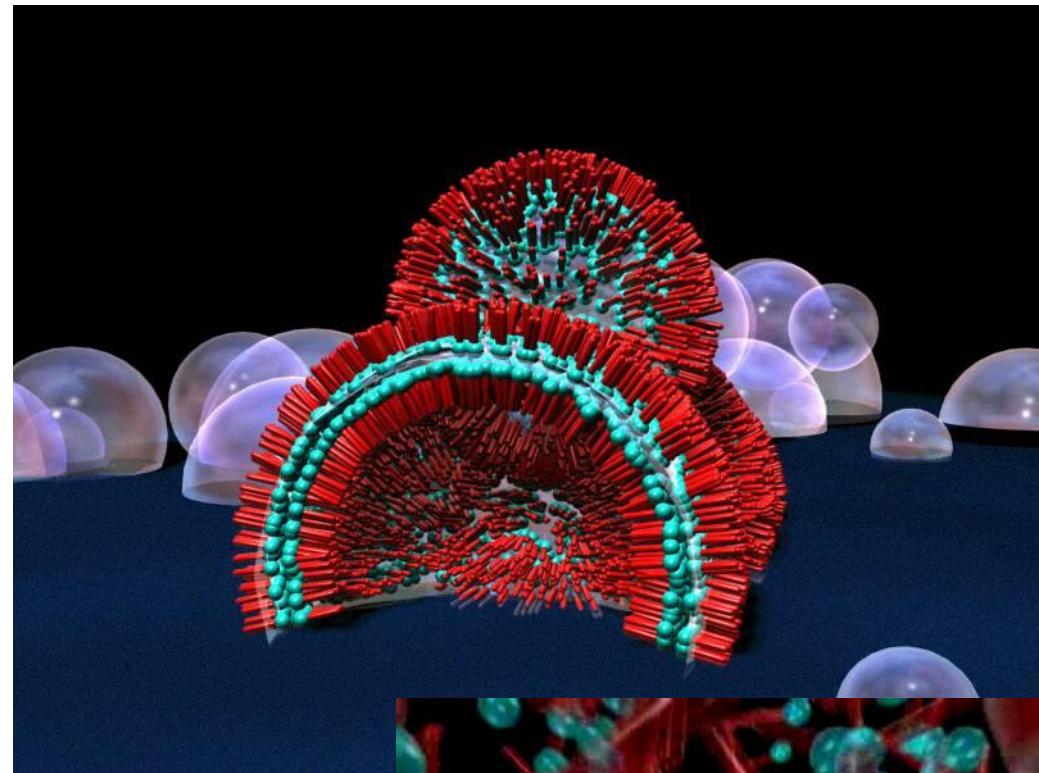
**натриевая соль
цетилсерной к-ты**

В целом производство ПАВ сводится к следующим этапам технологического процесса:



Механизм действия ПАВ.

- Гидрофобный «хвостик» связывается с частицами грязи. Гидрофильная «головка» цепляется за воду, уменьшая ее поверхностное натяжение, тем самым, помогая воде лучше смачивать отмыываемую поверхность и отрывать частицы загрязнений.



Классификация ПАВ

- Ионогенные ПАВ
 - 1. Катионные ПАВ
 - 2. Анионные ПАВ
 - 3. Амфотерные
- Ионогенные ПАВ диссоциируют в растворе на ионы, одни из которых обладают адсорбционной активностью, другие (противоионы) - адсорбционно не активны. Если адсорбционно активны анионы, ПАВ наз. анионными, или анионоактивными, в противоположном случае - катионными, или катионо-активными. Некоторые ПАВ содержат как кислотные, так и основные группы; такие ПАВ обладают амфотерными свойствами, Их наз. амфотерными, или анфолитными, ПАВ.
- Неионогенные ПАВ не диссоциируют при растворении на ионы; носителями гидрофильности в них обычно являются гидроксильные группы и полигликолевые цепи различной длины
- Неионогенные ПАВ
 - 1. Алкилполиглюказиды
 - 2. Алкилполиэтиоксилаты

Катионоактивные ПАВ.

- Катионоактивные ПАВ - это соединения, которые в водном растворе диссоциируют с образованием катионов, определяющих поверхностную активность, они обладают цennыми свойствами - бактерицидностью.
- Катионоактивные ПАВ можно разделить на следующие основные группы: амины различной степени замещения и четвертичные аммониевые основания, др. азотсодержащие основания (гуанидиню, гидрозины, гетероциклические соединения и т. д.), четвертичные фосфониевые и третичные сульфониевые основания.

Сырьем для катионоактивных ПАВ, имеющих хозяйственное значение, служат амины, получаемые из жирных кислот и спиртов, алкгалогенидов, а также алкилфенолов. Четвертичные аммониевые соли синтезируют из соответствующих длинноцепочечных галоидных алкилов реакцией с третичными аминами, из аминов хлоралкилированием или др. путями из синтетических спиртов, фенолов и фенольных смесей.

Большее значение как катионоактивные ПАВ и как исходные продукты в синтезе неионогенных ПАВ (см. ниже) имеют не только моно-, но и диамины, полiamины и их производные.

Амфолитные ПАВ

- Амфолитные ПАВ широко применяются в производстве пеномоющих средств и шампуней благодаря их мягкому воздействию на кожу. В зависимости от величины pH они проявляют свойства катионактивных или анионактивных ПАВ.
- Амфотерные ПАВ являются одним из самых дорогих ингредиентов мылящейся основы. Их получают выжимкой, экстракцией, настаиванием, ректификацией и окислением природного сырья (как растительного, так и животного толка). Наиболее известные сырьевые источники амфотерных тензидов, а именно кокоамфоацетата, лактата, альфа-аминокислот, пектинов, восков, — это мыльнянка, водоросли, мякоть плодов яблони, корнеплоды (свекла, морковь, топинамбур), пальмовое масло, молочные продукты, ланолин.
- Амфотерные тензиды защищают кожу и волосы от сухости и раздражения, реставрируют роговой слой эпидермиса и кератин волос, смягчают, повышают эластичность соединительной ткани, придают волосам шелковистость, а пене мылящегося вещества — кремообразную текстуру.



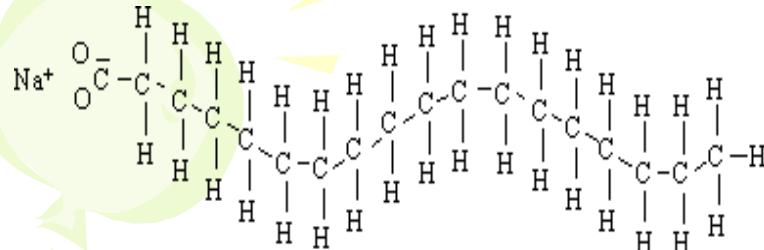
Неионогенные ПАВ

- Неионогенные ПАВ - это соединения, которые растворяются в воде, не ионизируясь. Неионогенные ПАВ менее чувствительны к солям, обуславливающим жесткость воды, чем анионактивные и катионактивные ПАВ.
- Их группу представляют полигликолевые и полигликоленовые эфиры жирных спиртов (например, фейстензид – Disodium Laurethsulfosuccinate – текучая жидкость, состоящая из лимонной кислоты и жирных спиртов). Получают неионные ПАВы оксиэтилированием растительных масел (касторовое, ростков пшеницы, льна, кунжута, какао, календулы, петрушки, риса, зверобоя). Неионные ПАВ существуют только в жидкой или пастообразной форме, поэтому не могут содержаться в твердых моющих средствах (мыло, порошки).

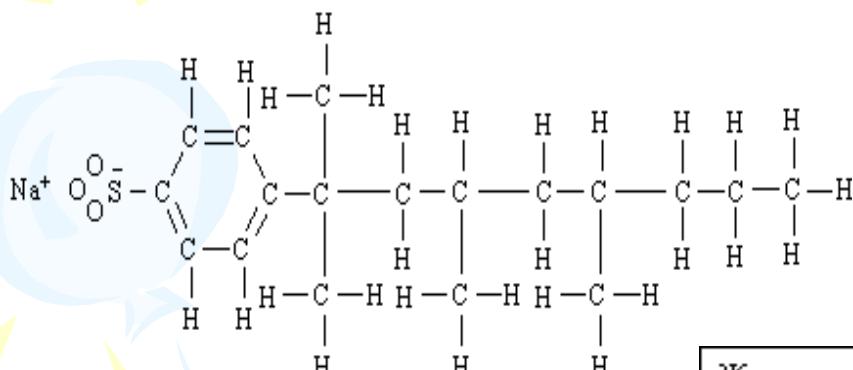


Свойства неионных ПАВ

- Этот вид ПАВ привносит моющему средству мягкость, безопасность, экологичность (биоразлагаемость неионных тензидов составляет 100%). Они стабилизируют мыльную пену, обладают мягкими свойствами загустителя, оказывают брадикиназное и полирующее действие, реставрируя наружные слои эпидермиса и волос, способствуют активизации действия лечебных добавок очищающего препарата.

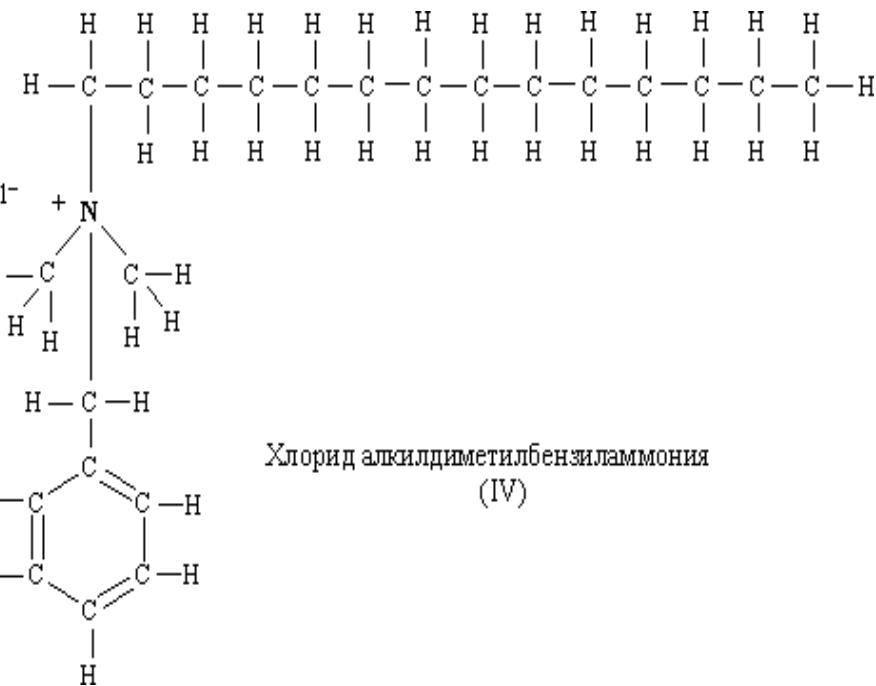


Стеарат натрия (I)

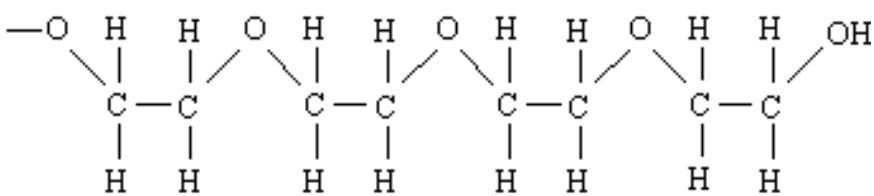


Алкилбензолсульфонат натрия (II)

Жирорас тво-
римая групп



Хлорид алкилдиметилбензиламмония (IV)



Неионный детергент (V)

Мыло, т.е. стеарат натрия (I),
сходные с ним вещества, а также алкилбензолсульфонат
натрия (II) ведут себя
подобным же образом: они образуют положительно
заряженные ионы натрия, но их
отрицательные ионы, в отличие от хлорид-иона, состоят
примерно из пятидесяти
атомов.

Характеристика ПАВ, используемых в СМС:

- 1) обладают в 10 раз большей моющей способностью, чем мыла, т.к. кислотный остаток серной кислоты лучше сорбируется частицами загрязнения,
- 2) не боятся жесткой и даже морской воды, т.к. кальциевые соли алкилсерной кислоты растворимы в воде.



Синтетические моющие средства (СМС)

Синтетические моющие средства – это натриевые соли кислых сложных эфиров высших спиртов серной кислоты:

- $R\text{-CH}_2\text{-OH} + H\text{-O-SO}_2\text{-OH}$
 $\Rightarrow R\text{-CH}_2\text{-O-SO}_2\text{-OH} + H_2O$
- $R\text{-CH}_2\text{-O-SO}_2\text{-OH} + NaOH$
 $\Rightarrow R\text{-CH}_2\text{-O-SO}_2\text{-ONa} + H_2O$

Примеры СМС: мыло, моющее средство для посуды, шампунь и т.д.



- В качестве моющих веществ используют анионактивные, катионактивные, амфотерные (амфолитные) и неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ), имеющие сродство к жировым поверхностям и к воде. Специальные вещества в составе синтетических моющих средств предохраняют ткани от повторного оседания грязи — резорбции. В современных СМС используют ПАВ, которые имеют степень биоразложения не менее 90%, тогда они не загрязняют окружающую среду.

- Основа многих синтетических моющих средств - анионные ПАВ, напр. алкилбен-золсульфонаты (преим. линейные, обладающие хорошей биоразлагаемостью), алкилсульфаты, алкилэтоксисульфаты, мыла, алкансульфонаты, а-олефинсульфонаты натрия.
- В связи с общемировой тенденцией к снижению т-ры стирки и использованию синтетических моющих средств с ферментами и катионными мягкчи-телями-антистатиками повысилась роль неионогенных ПАВ-оксиэтилированных спиртов, оксиэтилированных ал-килфенолов, оксиэтилированных алкиламинов. В качестве вспомогат. ПАВ, усиливающих тот или иной эффект и смягчающих нежелательное дерматологич. действие, в синтетические моющие средства могут вводиться в небольших кол-вах алкил- и алкилэтоксифосфаты, таураты, сульфосукцинаты, соли а-сульфокар-боновых к-т, эфирокарбоксилаты, оксиалкиламиды жирных кислот и их этоксилаты, N-оксиды третичных аминов, блоксополимеры алкиленоксидов, амфогерные производные аминокислот, имидазолина и бетаина. Нек-рое распространение (особенно в США) получили синтетические моющие средства на базе анионных и(или) неионогенных ПАВ с добавками катионных ПАВ или полимеров, способные в процессе полоскания вследствие адсорбции на волокнах снижать электростатич. заряд и усадку ткани, а также улучшать ее гриф. Примеры таких катионных ПАВ-диалкилдиметиламмонийхлорид, 1-(2-ал-киламидоэтил)-2-алкил-3-метилимидазолинийметилсуль-фат, катионное производное гидроксиэтилцеллюлозы. Оп-тим. моющим действием при 25-35 °C обычно обладают ПАВ с алкильной цепью C12-C14, с ростом т-ры стирки оптимум отмечается у гомологов C14-C16.

- Хорошее моющее действие анионных и неионогенных ПАВ обычно достигается в щелочной области рН и в при-сут. разл. электролитов. Практически все порошкообразные синтетические моющие средства содержат минер. соли, из к-рых наиб. применяемы фосфаты: триполисфосфат Na, тринатрийфосфат, тетрака-лийпирофосфат и др., способные образовывать комплексы с поливалентными катионами. В жидких рецептурах преим. используют тринатрийфосфат, триполифосфат K и хлорированный тринатрийфосфат (в дезинфицирующих моющих ср-вах для посуды), в фермент- содержащих - небольшое кол-во солей Ca или Mg. Полностью или частично ф-цию фосфатов в синтетических моющих средствах могут выполнять комплексоны - Na-соли нитрилотриуксусной к-ты (трилон А) и этилендиаминтетра-уксусной к-ты (трилон Б), соли этилидендифосфоновой и лимонной к-т (см. Комплексоны), а также цеолиты. Использование эффективных заменителей фосфатов в синтетических моющих средствах весьма актуально в связи с загрязнением водоемов биогенными элементами. Кол-во комплексообразователей в синтетических моющих средствах составляет до 40% по массе.
- В качестве электролитов-активаторов моющего действия в стиральные порошки вводят Na₂SO₄, Na₂CO₃ и Na₂SiO₃ (или жидкое стекло). Последние два (в кол-ве до 10% по массе) обеспечивают щелочную среду; Na₂SiO₃, кроме того, ингибирует корродирующую действие моющей композиции.

- Жидкие синтетические моющие средства могут, кроме того, содержать до 10-15% по массе орг. р-рителей (низшие спирты, гликоли, их эфиры, алканоламины) и гидротропов, к-рые снижают точки помутнения р-ров и улучшают совместимость компонентов.
- Жидкие композиции с высоким содержанием растворенных или суспендир. электролитов служат для интенсивной машинной стирки, как правило, с регулируемым пенообразованием, достигающимся введением мыла, силиконового пеногасителя и(или) специально подобранного неионогенно-го ПАВ, напр. оксиэтилированных и оксипропилированных спиртов. Жидкие синтетические моющие средства с низким содержанием электролитов используют для ручной стирки тонких тканей; они хорошо пенятся и в зависимости от назначения дополнительно могут включать антистатики, водорастворимые полимеры, консерванты и др. компоненты.

СОСТАВ НЕКОТОРЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СМС, % по массе

Компоненты	Порошкообразные СМС						Жидкие СМС	
	«Лотос»	«Ока»	«Эра»	«Малыш»	«БиоС»	«Нептун»	«Рось»	«Экстра»
ПАВ (всего)	18	15	15	20	15	18	35	24
алкилбензолсульфонаты	18	8	8	—	8	4	15	8–12
алкилсульфаты	—	—	—	—	—	12	—	до 6
алкилсульфонаты	—	—	—	—	—	—	—	до 13
нейоногенные ПАВ	—	до 3	3	до 5	3	—	20	до 3
мыло	—	4	4	15	4	2	—	—
Комплексообразователи								
триполифосфат Na	40	40	35	35	40	40	—	—
трицолифосфат K	—	—	—	—	—	—	3,5	3,5
Щелочные электролиты								
Na_2SiO_3	3	4	7	8	5	3	—	—
Na_2CO_3	—	—	10	20	10	—	—	—
Отбеливатели хим.								
пероксоборат Na	—	—	15	—	—	8	—	—
Отбеливатели оптич.	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1
Антиресорбент								
карбоксиметилцеллюлоза	0,9	1,0	1,2	0,9	1,0	1,0	—	—
Фермент								
протеаза	—	2,0	—	—	2,0	—	—	—
Стабилизаторы	—	—	0,3	—	—	—	—	—
Парфюм. отдушки	0,1–0,2	0,2	—	—	0,1–0,2	0,1–0,2	0,1	0,1
Na_2SO_4 и вода*				остальное до 100			вода, со- разтвори- тель – до 100	

* До 10%.