

УДК 544.77:661.185

Г. Г. Эмелло, Ж. В. Бондаренко, В. А. Герасимович, Т. В. Харлан
Белорусский государственный технологический университет

СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРЕПАРАТОВ ПАВ ГРУППЫ ZETESOL

Изучены поверхностно-активные, оптические и электрические свойства водных растворов препаратов поверхностно-активных веществ (ПАВ) ZETESOL ZN и ZETESOL MG (производство Италия) с использованием сталагмометрического, турбидиметрического, рефрактометрического и кондуктометрического методов анализа. Определены количественные характеристики процесса адсорбции на границе раздела «водный раствор препарата ПАВ – воздух»: предельная адсорбция по Лэнгмюру, константы уравнения Шишковского. Установлено, что изученные препараты ПАВ обладают высокой поверхностной активностью. Турбидиметрическим методом анализа показано, что препараты являются коллоидными поверхностно-активными веществами и имеют близкие значения критической концентрации мицеллообразования. При этом эффективность процесса образования мицелл выше в коллоидных растворах препарата ZETESOL MG, что объясняется большим количеством примесей (лаурет-3, феноксиэтанол). Процессу мицеллообразования также способствуют присутствующие в препаратах электролиты (сульфат магния или цинка). Изучение электрических свойств исследованных систем показало, что электропроводность выше в водных растворах препарата ZETESOL MG, что связано с большим содержанием в нем электролита (сульфата магния).

Проведенные исследования показали, что препараты группы ZETESOL ZN и ZETESOL MG могут использоваться в составе гигиенических моющих средств в качестве пенообразователей и стабилизаторов пен.

Ключевые слова: анионный этоксилированный ПАВ, поверхностная активность, адсорбция, мицеллообразование, показатель преломления, оптическая плотность, электропроводность.

G. G. Emello, Zh. V. Bondarenko, V. A. Gerasimovich, T. V. Kharlan
Belarusian State Technological University

THE PROPERTIES OF WATER SOLUTION OF SURFACTANT SPECIMENS OF ZETESOL GROUP

Surface-active, optical and electrical properties of surfactant specimens ZETESOL ZN and ZETESOL MG water solution were investigated using various analysis methods (stalagmometry, turbidimetry, refractometry, conductometry). The quantitative characteristics of adsorption process such as the Langmuir's maximum adsorption, the constants of Shishkovsky's equation were calculated. It was determined that the specimens investigated have great surface activity on the frontier between surfactant specimens water solutions and air. The results of obtained by turbidimetric method show that the specimens are colloidal systems and their critical concentration of micelle formation are coequal. The admixture (laureth-3, phenoxyethanol, sulfates of metals) have the positive influence on the effect of aggregation in colloidal solutions of surfactant specimens. The specimen ZETESOL MG has greater effect on micelle formation than the specimen ZETESOL ZN because of larger quantitative constant in its composition. The characteristic curves "electro-conductivity – concentration of water solution of surfactant specimens" were carried out by conductometric method. The electrical properties of anionic specimens depend on the ionic qualitative composition of systems. It was established that electro-conductivity of ZETESOL MG water solutions is higher than that of ZETESOL ZN water solutions due to higher electrolyte ($MgSO_4$) concentration.

The investigations showed that the specimens ZETESOL group could be used in composition of hygienic detergents as foam-producing agents and stabilizers of foams.

Key words: anionic ethoxylated surfactant, surface activity, adsorption, micelle formation, refraction index, optical dense, conductivity.

Введение. Поверхностно-активные вещества играют важную роль в процессах пенообразования, диспергирования и удаления загрязнений, поэтому они широко используются в составе гигиенических моющих средств. Анион-

ные ПАВ обладают лучшей пенообразующей и моющей способностью и являются основными в составе моющих средств, но при этом они оказывают сильное обезжиривающее и раздражающее действие на кожу. Для снижения

данного негативного влияния анионные ПАВ подвергают этоксилированию. Это привело к созданию большого количества препаратов ПАВ на основе сульфатэтоксилатов (например, лаурет сульфатов металлов), свойства которых изучены недостаточно.

Для понимания и научного обоснования функционального действия ПАВ важно знать основные зависимости между структурой вещества и свойствами его растворов, представлять направления изменения этих свойств в сложных многокомпонентных смесях, каковыми являются современные моющие средства личной гигиены [1], что и обуславливает актуальность работы.

Целью работы явилось изучение поверхностно-активных, оптических и электрических свойств водных растворов препаратов ПАВ ZETESOL ZN и ZETESOL MG (производство Италия), поверхностно-активными компонентами которых являются лаурет сульфат цинка или магния со средней степенью этоксилирования, равной трем. Данные препараты ПАВ используются в производстве гигиенических пеномоющих средств, но их свойства требуют детального изучения для обоснованного выбора расхода при составлении рецептур косметических продуктов.

Исследуемые препараты ПАВ представляли собой вязкие гелеподобные системы; их состав представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав препаратов ПАВ

Наименование ингредиента	Содержание ингредиента, %	
	ZETESOL ZN	ZETESOL MG
Лаурет сульфат металла	25,00	50,00
Лаурет-3	1,00	5,00
Сульфат металла	0,30	2,00
Феноксиэтанол	–	0,15
Вода	73,70	42,85

Поверхностно-активные свойства водных растворов препаратов изучали сталагмометрическим методом, оптические свойства – рефрактометрическим (преломление света) и турбидиметрическим (рассеяние света), электрические свойства – кондуктометрическим методом анализа [2, 3]. Водные растворы препаратов ПАВ готовили с использованием дистиллированной воды. Измерения производили при температуре $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Основная часть. Одной из наиболее эффективных оценок функционального действия ПАВ, в том числе и в составе гигиенических моющих средств, является использование кри-

териев, представляющих собой параметры и константы фундаментальных уравнений, характеризующих поверхностно-активные свойства на границе раздела «водный раствор ПАВ – воздух».

На рис. 1 представлены полученные изотермы поверхностного натяжения водных растворов препаратов ZETESOL в области концентраций $1,2 \cdot 10^{-5}$ – $24,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

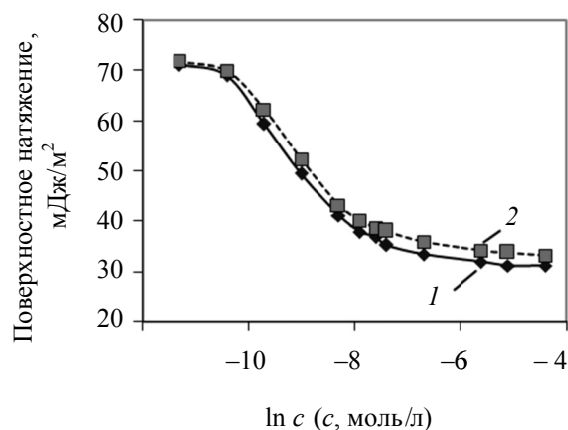


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов препаратов ZETESOL ZN (1) и ZETESOL MG (2)

Анализ изотерм показал, что для обоих изучаемых препаратов на графиках можно выделить три области, которые отличаются по характеру концентрационной зависимости поверхностного натяжения. При концентрациях до $3,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л поверхностное натяжение практически постоянно и численно равно поверхностному натяжению на границе раздела «вода – воздух». Следовательно, в данной области препараты ПАВ ведут себя как поверхностно-неактивные вещества, т. к. количество поверхностно-активных анионов в поверхностном слое жидкости ничтожно мало.

Увеличение концентрации от $3,1 \cdot 10^{-5}$ до $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л приводит к уменьшению поверхностного натяжения практически в два раза (от 69,98 до 36,10 мДж/м² в растворах препарата ZETESOL MG и с 71,13 до 36,65 мДж/м² в растворах препарата ZETESOL ZN). Это свидетельствует об интенсивном концентрировании анионов ПАВ в поверхностном слое раствора, поэтому препараты ПАВ проявляют значительную поверхностную активность. В области концентраций $3,7 \cdot 10^{-3}$ до $24,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л поверхностное натяжение систем практически постоянно, что говорит об образовании насыщенного слоя на поверхности раствора. Следует также отметить, что при одинаковых концентрациях растворов препаратов их поверхностное натяжение незначительно меньше при

использовании препарата ZETESOL ZN (в среднем на 0,5–1,5 мДж/м²).

С применением изотерм поверхностного натяжения рассчитаны основные поверхностно-активные характеристики препаратов: поверхностная активность (g), константы уравнения Шишковского (A и B), предельная адсорбция по Лэнгмюру (a_{∞}) и площадь, занимаемая поверхностно-активным анионом в насыщенном поверхностном слое раствора (S_0) [2]. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Поверхностно-активные характеристики препаратов ПАВ

Характеристика	ZETESOL ZN	ZETESOL MG
g , (Дж · л/моль · м ²)	$3,35 \cdot 10^{-2}$	$3,29 \cdot 10^{-2}$
a_{∞} , моль/м ²	$5,40 \cdot 10^{-6}$	$5,26 \cdot 10^{-6}$
S_0 , (Å) ²	30,7	31,6
B , Дж/м ²	$5,01 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-3}$
A , л/моль	6686,6	6755,6

Из табл. 2 видно, что поверхностно-активные свойства двух препаратов близки. Это закономерно, т. к. они определяются свойствами поверхностно-активного аниона, который одинаков для обоих препаратов. Некоторые отличия связаны с примесями, присутствующими в препаратах и незначительно влияющими на адсорбционные процессы. Поскольку оба препарата обладают высокой поверхностной активностью, то они могут проявлять значительные пенообразующие свойства.

Для изучения преломления света в водных растворах препаратов группы ZETESOL были измерены показатели преломления. Исследования производили на рефрактометре марки ИРФ 454Б2М, результаты представлены на рис. 2.

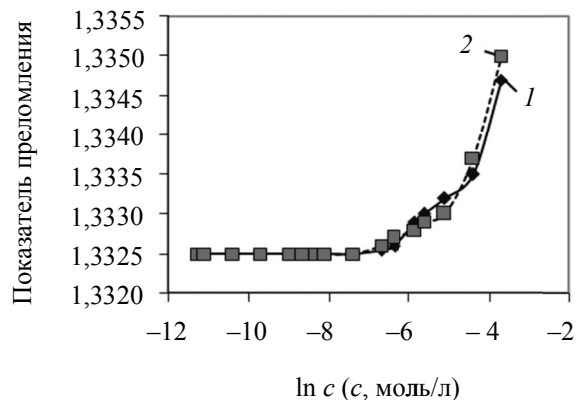


Рис. 2. Зависимость показателя преломления от концентрации ПАВ препаратов ZETESOL ZN (1) и ZETESOL MG (2)

Получено, что в области малых концентраций (для ZETESOL MG до $6,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, для ZETESOL ZN до $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) показатель преломления не зависит от содержания ПАВ в растворе и равен показателю преломления воды при температуре 22°C. Поскольку в растворах ПАВ с указанными концентрациями рефракция не изменяется, то данные растворы являются истинными, в них показатель преломления определяется молекулярной рефракцией ПАВ, представляющей собой сумму атомных рефракций и рефракций инкрементов связей.

При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ происходит повышение показателя преломления. Это связано с тем, что в системах образуются мицеллы и, следовательно, в суммарной рефракции системы учитывается рефракция связей ионов ПАВ в мицелле [3]. При этом показатели преломления света в коллоидных растворах препаратов ПАВ ZETESOL MG и ZETESOL ZN при одинаковой концентрации сопоставимы.

Изучено рассеяние света в водных растворах препаратов на основе этоксилированных лаурет сульфатов цинка и магния. Измерение мутности систем осуществляли на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 «30МЗ» (ширина кюветы 3 см, длина волны 340 нм). Полученные результаты представлены на рис. 3.

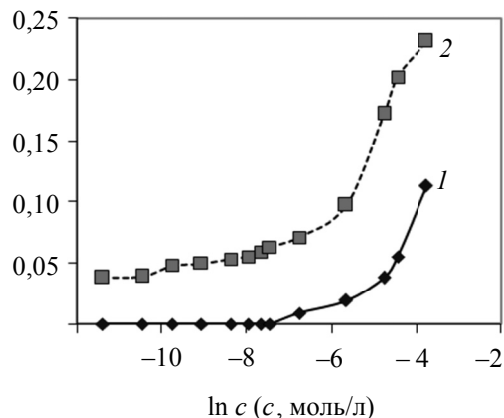


Рис. 3. Оптическая плотность водных растворов препаратов ZETESOL ZN (1) и ZETESOL MG (2)

Турбидиметрический метод анализа показал, что истинные растворы препарата ZETESOL ZN не рассеивают свет (оптическая плотность равна нулю), в то время как истинные растворы препарата ZETESOL MG имеют значение оптической плотности в интервале 0,038–0,050. Это можно объяснить тем, что препарат на основе лаурет сульфата магния содержит большее количество этоксилированного спирта (лаурет-3), чем ZETESOL ZN. Вероятно, в силу

ограниченной растворимости в воде, при различном содержании лаурет-3 может присутствовать в системе, как в молекулярном виде, так и в виде частиц, которые принимают участие в процессе рассеяния света.

Увеличение оптической плотности в коллоидных растворах препаратов связано с ростом количества мицелл, увеличением их объема и изменением формы. При этом, очевидно, что в растворах препарата ZETESOL MG процесс мицеллообразования протекает более интенсивно, чем в растворах препарата ZETESOL ZN, несмотря на то, что мицеллы образуются из одного и того же аниона лаурет сульфата $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{SO}_3^-$. Тем не менее значение оптической плотности при одинаковом содержании ПАВ в растворах двух препаратов выше в системах с ZETESOL MG. По-нашему мнению, это связано с более высоким количеством этоксилированного спирта (лаурет-3): молекулы спирта, адсорбируясь на поверхности мицелл, уменьшают силы электростатического отталкивания между отрицательно заряженными мицеллами (электростатический фактор стабилизации), что способствует процессу агрегирования [4]. Аналогично ведет себя и феноксиэтанол, присутствующий в препарате ZETESOL MG в количестве 0,15%. На процесс мицеллообразования повлияло также наличие электролитов. Известно [5], что электролиты уменьшают гидратацию ионов ПАВ и тем самым повышают их склонность к ассоциации.

Сравнение экспериментальных данных стагмометрического, турбидиметрического и рефрактометрического анализов позволило количественно оценить критические концентрации мицеллообразования (ККМ) в водных растворах препаратов ПАВ; они оказались близки и составили $1,22 \cdot 10^{-3}$ моль/л для ZETESOL MG и $1,16 \cdot 10^{-3}$ моль/л для ZETESOL ZN.

Для ионогенных ПАВ важной характеристикой является электропроводность их растворов. Удельное сопротивление водных растворов препаратов с концентрациями 0,005–20,000 г/л измеряли на кондуктометре ЕС 215 (Германия) при температуре 22°C, контроль за pH растворов производили с использованием pH-метр-милливольтаметра HI 8314. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 4 и 5.

Из рис. 4 видно, что в истинных растворах ПАВ с увеличением концентрации удельная электропроводность растет незначительно и находится в интервале 13–122 мкСм/м при использовании препарата ZETESOL MG и в интервале 4–18 мкСм/м для ZETESOL ZN. Электрические свойства этих систем определяются количеством и электрофоретической подвижностью ионов $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{SO}_3^-$,

Zn^{+2} , Mg^{+2} и SO_4^{-2} . В связи с тем, что согласно справочным данным, значения предельной эквивалентной электропроводности катионов магния и цинка близки, различия в электропроводности двух препаратов при одинаковых концентрациях ПАВ связаны, по-нашему мнению, с присутствием различного количества электролитов – сульфатов магния и цинка (табл. 1).

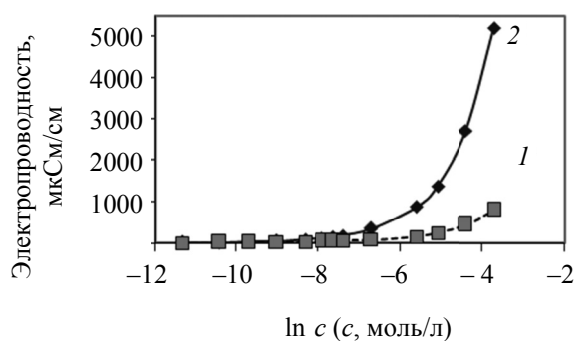


Рис. 4. Зависимость электропроводности водных растворов от концентрации ПАВ препаратов ZETESOL ZN (1) и ZETESOL MG (2)

В интервале концентраций ПАВ, соответствующих истинным растворам, численные значения pH изученных систем близки (рис. 5).

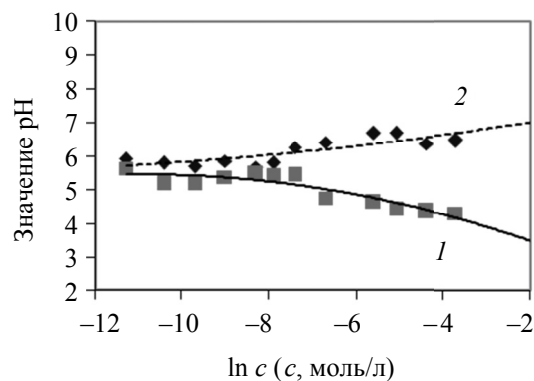


Рис. 5. Зависимость pH водных растворов препаратов ZETESOL ZN (1) и ZETESOL MG (2) от концентрации ПАВ

После достижения ККМ электропроводность растворов обоих ПАВ резко возрастает. Это связано с появлением мицелл, увеличением их размеров, а следовательно, и заряда, определяющего их подвижность в электрическом поле. В коллоидных растворах препарат ZETESOL MG ведет себя как более сильный электролит в сравнении с препаратом ZETESOL ZN. На различие в ионном составе исследуемых систем указывают и закономерности изменения pH в мицеллярных растворах препаратов.

Заключение. Таким образом, изучение свойств водных растворов препаратов группы ZETESOL показало: поверхностно-активные свойства препаратов ПАВ близки, т. к. определяются в основном природой поверхностно-активного аниона; рассеяние света более интенсивно происходит в коллоидных растворах

препарата ZETESOL MG, что связано с количественным преобладанием примесей; электропроводность коллоидных растворов препарата ZETESOL MG в 5 раз превышает электропроводность растворов ZETESOL ZN, что находится в прямой зависимости от количества сульфата металла в данном препарате ПАВ.

Литература

1. Плетнев Ю. М. Косметико-гигиенические моющие средства. М.: Химия, 1990. 272 с.
2. Поверхностные явления и дисперсные системы: лаб. практикум для студентов хим.-технол. специальностей / А. А. Шершавина [и др.]. Минск: БГТУ, 2005. 106 с.
3. Васильев В. П. Аналитическая химия: В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. М.: Дрофа, 2004. 384 с.
4. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 370 с.
5. Русанов А. И. К теории электропроводности мицеллярного раствора // Коллоид. ж-л. 1998. Т. 60, № 6. С. 808–814.

References

1. Pletnev Yu. M. *Kosmetiko-gigienicheskiye moyushchiye sredstva* [Cosmetic hygienic detergents]. Moscow, Khimiya Publ., 1990. 272 p.
2. Shershavina A. A. *Poverkhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy* [Surface phenomena and disperse systems]. Minsk, BGTU Publ., 2005. 106 p.
3. Vasil'ev V. P. *Analiticheskaya khimiya. V 2 kn. Kn. 2. Fiziko-khimicheskiye metody analiza* [Analytical chemistry. In 2 vol. Vol. 2. Physiko-chemical methods of analysis]. Moscow, Drofa Publ., 2004. 384 p.
4. Rusanov A. I. *Mitselloobrazovaniye v rastvorakh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv* [Micelle formation of surfactants in solutions]. St. Petersburg, Khimiya Publ., 1992. 370 p.
5. Rusanov A. I. To theory conductivity of micelle solutions. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid journal], 1998, vol. 60, no. 6, pp. 808–814 (in Russian).

Информация об авторах

Эмелло Галина Геннадьевна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: galina-emello@rambler.ru

Бондаренко Жанна Владимировна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bondarenko_zhanna@belstu.by

Герасимович Вероника Александровна – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Харлан Татьяна Владимировна – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Information about the authors

Emello Galina Gennad'yevna – Ph. D. Engineering, associate professor, associate professor, Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: galina-emello@rambler.ru

Bondarenko Zhanna Vladimirovna – Ph. D. Engineering, associate professor, associate professor, Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bondarenko_zhanna@mail.ru

Gerasimovich Veronika Aleksandrovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Kharlan Tat'yana Vladimirovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 19.02.2015