

УДК 544.77:661.185

Ж. В. Бондаренко, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
Г. Г. Эмелло, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
В. Н. Артюх, студент (БГТУ)

ПЕНООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПРЕПАРАТА ТЕХАРОН K12G В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ

На приборе Росс – Майлса получены пены из водных растворов препарата Техарон K12G с концентрацией 2,0 г/л при температуре 18–20°C в присутствии сернокислого магния и хлористого кальция (0,02–0,12 г/л). Изучены пенообразующая способность ПАВ, устойчивость пен и кинетика их разрушения. Определено, что присутствие сернокислого магния не влияет на пенообразующую способность растворов препарата Техарон K12G, а также на устойчивость пен. Введение в систему хлористого кальция приводит к снижению как пенного числа, так и устойчивости полученных пен. При совместном использовании солей (в соотношении 1 : 1) пенообразующая способность ПАВ снижается незначительно при их концентрации более 0,08 г/л. Установлено, что пенообразующая способность ПАВ и устойчивость пен, полученных с использованием препарата Техарон K12G в присутствии сернокислого магния, а также при совместном присутствии солей, соответствуют требованиям, предъявляемым к гигиеническим моющим средствам.

The foams from aqueous solutions of TEXAPON K12G specimens with concentration of 2.0 g/l at temperature of 18–20°C in the presence of magnesium sulfate and calcium chloride (0,02–0,12 g/l) using Ross – Miles apparatus had been prepared. The foam-forming ability of surfactant, foams stability and kinetics of the foam ability destruction had been studied. It had been determined that the presence of magnesium sulfate did not influence on the foam-forming ability of the solutions of Texapon K12G specimen and the foams stability. The addition of calcium chloride to the system led to the decreasing both foams number and stability of the foams prepared. When the both salts used (in the 1 : 1 ratio) the foam-forming ability of the surfactant slightly decreased at the salts concentration up to 0.08 g/l. Had been found, that foam-forming ability of surfactant as well as the stability of foams prepared using Texapon K12G specimen in the presence of magnesium sulfate and of the mixture of the salts corresponded to the requirements to the hygienic washing-up liquids.

Введение. Гигиенические моющие средства должны иметь хорошее пенообразование и мягкое действие на кожу, обладать способностью очищать и увлажнять кожу, иметь приятный аромат и быть экономичными. Эти свойства определяются применяемыми в составе гигиенических моющих средств поверхностно-активными веществами (ПАВ) [1]. Однако потребительские свойства моющих средств зависят не только от природы ПАВ, но и от условий их применения (температура воды, присутствие солей жесткости и др.). Поэтому изучение влияния данных факторов на пенообразующие свойства поверхностно-активных веществ является актуальным.

Цель работы – исследование влияния хлористого кальция и сернокислого магния на пенообразующую способность водных растворов препарата Техарон K12G и устойчивость пен, полученных с их использованием. Данные соли применяются при стандартном анализе моющих средств.

Материалы и методы. На косметических предприятиях при производстве гигиенических моющих средств применяется технический препарат Техарон K12G, содержащий 98% лаурилсульфата натрия. Ранее было установлено [2], что при концентрации раствора препарата 2 г/л дистиллированной воды пенообразующая способность является максимальной и при дальнейшем увеличении концентрации практически

не изменяется. Данная концентрация была выбрана для изучения влияния солей жесткости на пенообразующую способность препарата Техарон K12G.

В ходе эксперимента готовили водные растворы, содержащие хлористый кальций и сернокислый магний, а также их смесь (в соотношении 1 : 1) с концентрацией 0,02–0,12 г/л. В полученных системах растворяли препарат Техарон K12G в количестве 2,0 г/л. На приборе Росс – Майлса по стандартной методике [3] при температуре 18–20°C получали пены и фиксировали высоту столба пены через определенные промежутки времени.

Основная часть. Пенообразующую способность оценивали по пенному числу, которое определяли по высоте столба пены в миллиметрах, измеренной через 30 с после истечения 200 см³ раствора препарата с высоты 900 мм на поверхность такого же раствора. Устойчивость исследуемых пен рассчитывали как отношение высоты столба пены через 5 мин к высоте столба пены в начальный момент времени и выражали в процентах. Кинетику устойчивости пен, образованных из водных растворов препарата, содержащих определенное количество солей жесткости, характеризовали через относительную скорость разрушения пены, которую рассчитывали по формуле [4]

$$V = ((h_0 - h_\tau) \cdot 100 / h_\tau) / \tau,$$

где V – относительная скорость разрушения пены, %/мин; h_0 – пенное число, мм; h_τ – высота столба пены, мм, через промежуток времени τ , мин.

На рис. 1 представлено влияние солей жесткости на пенное число растворов препарата Техарон K12G.

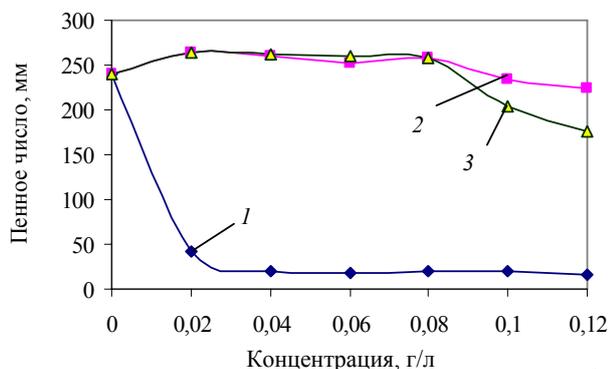


Рис. 1. Зависимость пенного числа от концентрации солей жесткости в растворе: 1 – хлористый кальций; 2 – серноокислый магний; 3 – хлористый кальций и серноокислый магний в соотношении 1 : 1

Как видно из представленных данных, в изученном интервале концентраций серноокислый магний практически не влияет на пенообразующую способность растворов препарата Техарон K12G. В этом случае стабилизатором пен является в основном лаурилсульфат натрия, так как его содержание ($6,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л) значительно превышает содержание образующегося лаурилсульфата магния ($0,2 \cdot 10^{-3}$ – $1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). При этом пенное число максимально и составляет 240–260 мм.

Хлористый кальций приводит к существенному понижению пенного числа уже при концентрации 0,02 г/л (показатель уменьшается от 240 до 50 мм). Увеличение концентрации данного компонента системы от 0,02 до 0,12 г/л на пенообразование значительного влияния не оказывает. Связано это, вероятно, с тем, что при введении хлористого кальция в системе образуется нерастворимый в воде лаурилсульфат кальция, молекулы которого образуют коллоидные частицы. Об этом свидетельствует наблюдаемое явление опалесценции. Стабилизатором частиц является лаурилсульфат натрия, но его недостаточно для получения стабильной пены с высоким пенным числом.

При совместном использовании в растворе солей в интервале концентраций 0,02–0,08 г/л отрицательное действие хлористого кальция полностью нивелирует серноокислый магний. Совместное присутствие хлористого кальция и серно-

кислого магния приводит к образованию нерастворимого в воде сульфата кальция (исследуемые системы являлись «мутными»), молекулы его также могут образовать коллоидные частицы, в стабилизации которых, по нашему мнению, лаурилсульфат натрия участия не принимает, а выполняет функцию стабилизатора пены. При дальнейшем увеличении концентрации солей от 0,08 до 0,12 г/л пенное число снижается на 30%. Вероятно, это связано с тем, что в системе накапливается избыточное количество (моль/л) хлористого кальция по сравнению с серноокислым магнием.

На рис. 2 представлена зависимость устойчивости пен от концентрации солей жесткости.

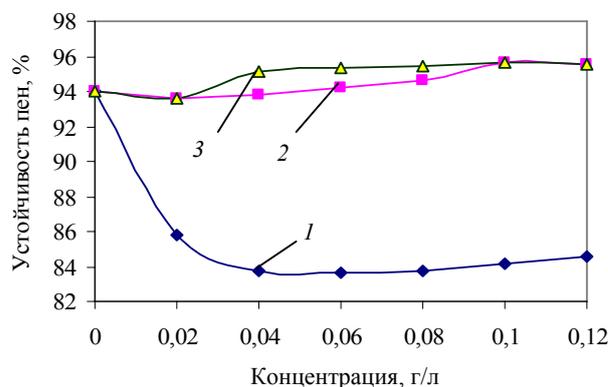


Рис. 2. Зависимости устойчивости пен от концентрации солей жесткости: 1 – хлористый кальций; 2 – серноокислый магний; 3 – хлористый кальций и серноокислый магний в соотношении 1 : 1

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что присутствие в растворе хлористого кальция с концентрацией до 0,02 г/л приводит к снижению устойчивости пен на 10%, а при дальнейшем увеличении концентрации указанной соли устойчивость пен почти не изменяется (84–85%). Серноокислый магний на устойчивость пен практически не влияет (показатель находится в интервале 94–96%). При исследовании растворов, содержащих обе соли, преобладающее влияние на устойчивость пен оказывает серноокислый магний.

При использовании гигиенических моющих средств потребителями важное значение имеет показатель устойчивости пен на протяжении времени применения средства. Как правило, для шампуней и гелей для душа время применения составляет 1–2 мин, а у пен для ванн – 15–20 мин. Поэтому была изучена кинетика устойчивости пен, полученных из растворов препарата Техарон K12G, имеющих различное содержание солей жесткости, на протяжении 20 мин. На рис. 3 представлены зависимости высоты столба пены от времени их существования для систем, содержащих соли жесткости различной концентрации.

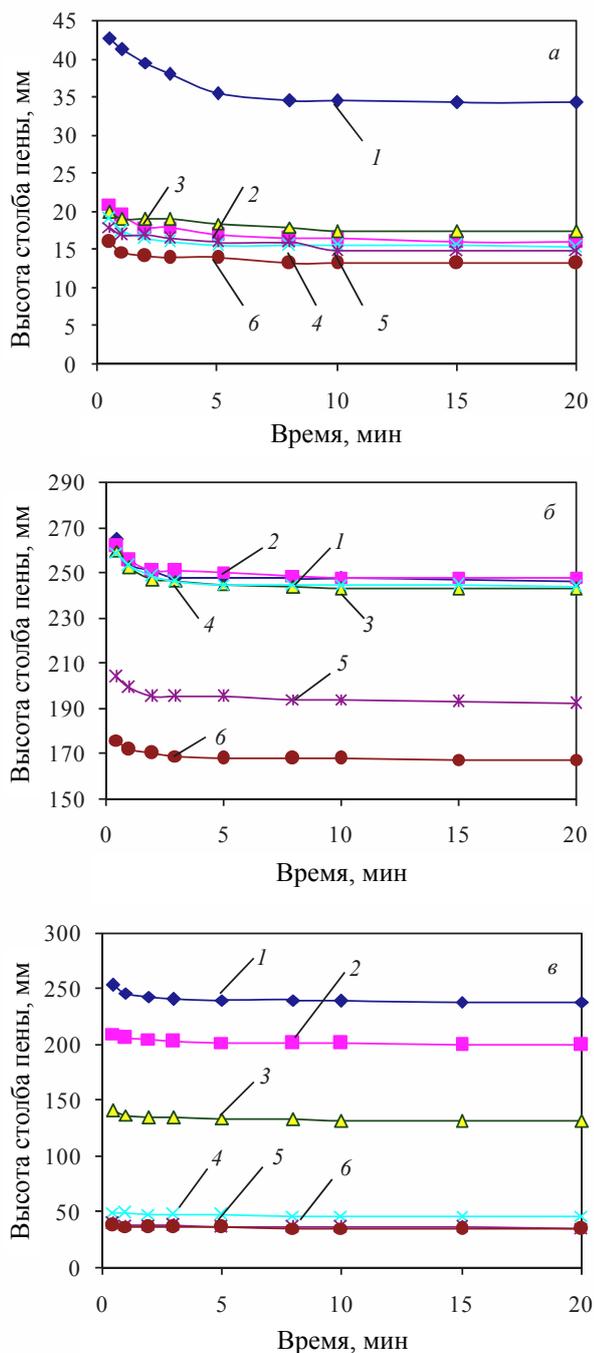


Рис. 3. Зависимость высоты столба пены от времени ее существования:

a – хлористый кальций; *б* – сернокислый магний;
в – хлористый кальций и сернокислый магний
 в соотношении 1 : 1; концентрация солей, г/л:
 1 – 0,02; 2 – 0,04; 3 – 0,06;
 4 – 0,08; 5 – 0,10; 6 – 0,12

Исследования показали, что присутствующий в растворе хлористый кальций с концентрацией 0,02 г/л приводит к понижению высоты столба пены на 12 мм в течение первых 5 мин ее существования, а с дальнейшим продолжением времени данный показатель практически не изменяется. При концентрации хлористого кальция от 0,02 до 0,12 г/л высота столба пены остается неизменной на протяжении 20 мин ее существования.

В случае использования сернокислого магния (рис. 3, *б*) для всех изученных концентраций незначительное понижение высоты столба пен наблюдается в течение первых трех минут их существования, а в дальнейшем системы достигают состояния равновесия.

Введение препарата ПАВ в систему, содержащую одновременно две соли, приводит к образованию наиболее устойчивых пен для всех изученных концентраций и на протяжении всего времени существования пен.

Важнейшей характеристикой устойчивости пен является скорость их разрушения. На рис. 4 представлены зависимости относительной скорости разрушения пен от времени для систем, содержащих препарат Техарон К12Г и соли жесткости: сернокислый магний (рис. 4, *а*), хлористый кальций (рис. 4, *б*), а также обе соли в соотношении 1 : 1 (рис. 4, *в*).

Как видно из представленных данных, наибольшая скорость разрушения пен наблюдается в растворах, содержащих хлористый кальций, а наименьшая – при присутствии в растворе и хлористого кальция, и сернокислого магния. При этом для трех изученных систем с увеличением времени существования пен скорость их разрушения уменьшается. Например, для системы с хлористым кальцием концентрацией 0,04 г/л относительная скорость разрушения пен на протяжении 20 мин снижается от 10,6 до 1,9%/мин, а для раствора сернокислого магния с указанной концентрацией – от 6,0 до 1,2%/мин. Однако наиболее существенное понижение относительной скорости разрушения пен наблюдается в первые 1–2 мин их существования. Так, для раствора, содержащего сернокислый магний в количестве 0,02 г/л, в течение 2 мин существования пены относительная скорость ее разрушения снижается от 8,8 до 3,6%/мин. Для аналогичной концентрации хлористого кальция в течение того же времени существования этот показатель уменьшается от 15,4 до 7,2%/мин.

Скорость разрушения пен зависит также от концентрации солей жесткости в растворе. Установлено, что для сернокислого магния увеличение его концентрации в растворе (от 0,02 до 0,10 г/л) приводит к незначительному снижению относительной скорости разрушения пен. Когда в системе присутствует хлористый кальций, то снижение относительной скорости разрушения пен наблюдается при увеличении концентрации от 0,02 до 0,06 г/л, а при дальнейшем увеличении концентрации данный показатель изменяется незначительно. В случае присутствия в растворе двух солей в соотношении

Скорость разрушения пен зависит также от концентрации солей жесткости в растворе. Установлено, что для сернокислого магния увеличение его концентрации в растворе (от 0,02 до 0,10 г/л) приводит к незначительному снижению относительной скорости разрушения пен. Когда в системе присутствует хлористый кальций, то снижение относительной скорости разрушения пен наблюдается при увеличении концентрации от 0,02 до 0,06 г/л, а при дальнейшем увеличении концентрации данный показатель изменяется незначительно. В случае присутствия в растворе двух солей в соотношении

1 : 1 их концентрация (в области 0,02–0,10 г/л) на скорость разрушения пен практического влияния не оказывает (рис. 4, в).

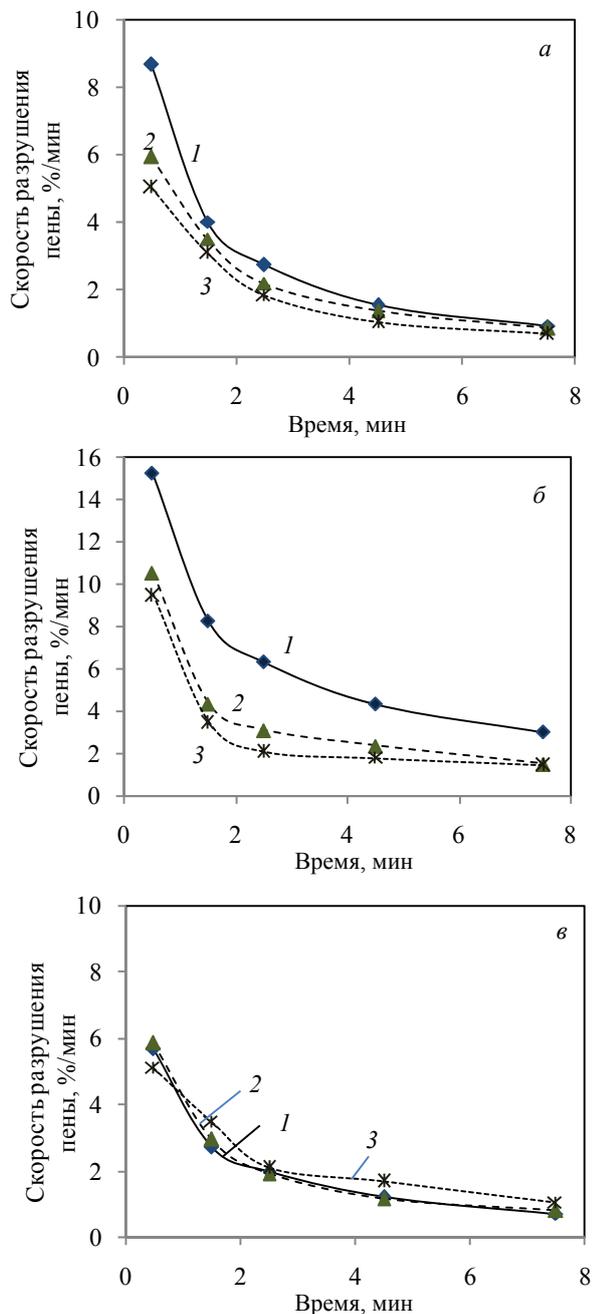


Рис. 4. Относительная скорость разрушения пены в присутствии солей жесткости: а – сернокислый магний; б – хлористый кальций; в – сернокислый магний и хлористый кальций в соотношении 1 : 1; концентрация солей, г/л: 1 – 0,02; 2 – 0,06; 3 – 0,10

Объяснить такое влияние солей можно присутствием и соотношением в системе различных ПАВ (вводимого лаурилсульфата натрия и образующихся лаурилсульфата кальция и/или магния), а также их различными поверхностно-активными свойствами и способностью к пено-

образованию и стабилизации пен. Это связано и с тем, что стабилизация пен, полученных в исследованных системах, обусловлена электростатическим фактором. Образующийся на границе раздела фаз «раствор – воздух» двойной электрический слой имеет различное строение и толщину в зависимости от природы и содержания в системе солей жесткости.

Закключение. Таким образом, исследования показали, что на пенообразующую способность и устойчивость пен, полученных с использованием препарата Техарон K12G, существенное влияние оказывает хлористый кальций даже при незначительном его содержании в системе (до 0,02 г/л). Сернокислый магний практически не влияет на данные показатели. При совместном использовании солей негативное влияние на пенообразование и устойчивость пен хлористого кальция нивелируется сернокислым магнием.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что препарат Техарон K12G с концентрацией 2,0 г/л обладает высокой пенообразующей способностью в воде, содержащей сернокислый магний, а также сернокислый магний и хлористый кальций при соотношении 1 : 1. Пенное число исследованных систем находится выше требований (более 140 мм), предъявляемых к гигиеническим моющим средствам [5]. Присутствие одного хлористого кальция позволяет достичь требуемых показателей только при его концентрации в растворе до 0,01 г/л. При этом для всех исследованных систем устойчивость полученных пен соответствует предъявляемым требованиям и составляет не менее 80%.

Литература

1. Плетнев, Ю. М. Косметико-гигиенические моющие средства / Ю. М. Плетнев. – М.: Химия, 1990. – 272 с.
2. Бондаренко, Ж. В. Получение и исследование пен на основе препаратов Техарон K12G и Genapol LRO / Ж. В. Бондаренко, Г. Г. Эмелло, В. Н. Артюх // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 43–46.
3. Средства моющие синтетические. Метод определения пенообразующей способности: ГОСТ 22567.1-77. – Введ. 02.06.77; продл. 29.06.84. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 7 с.
4. Исследование пенообразующей способности этоксиалкилсульфатов / В. А. Волков [и др.] // Пены. Получение и применение: материалы I Всесоюзной науч.-техн. конф. Ч. 1: Физико-химия пен. – М.: Химия, 1974. – С. 76–81.
5. Изделия косметические гигиенические моющие. Общие требования: СТБ 1675-2006. – Введ. 01.07.07. – Минск: Гос. комитет по стандартизации Респ. Беларусь, 2007. – 6 с.

Поступила 25.02.2011

УДК 667.621.6(0758)

Е. Н. Жданук, инженер (ОАО «Гродно Азот»); **Э. Т. Крутько**, доктор технических наук, профессор (БГТУ); **Н. Р. Прокопчук**, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий кафедрой (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА КАЧЕСТВО КАПРОЛАКТАМА

Высокое качество капролактама является важным обстоятельством, определяющим качество получаемого из него полиамида. В работе был проведен анализ факторов, имеющих влияние на качество капролактама, получаемого из циклогексанона, и было показано, что качество капролактама напрямую зависит от чистоты циклогексанона. В работе исследован механизм образования первичных амидов в капролактаме, которые являются источником летучих оснований, приведены результаты хроматографического анализа полупродуктов со стадий получения циклогексанона и выявлен источник образования капроамида.

The maintenance of high quality of caprolactam is one of the major problems facing to manufacturers of this product. It has been shown, that quality of caprolactam in the big degree depends on cleanliness of raw material – cyclohexanone. The work is devoted to research of the factors determining quality of caprolactam which is monomer in manufacture of polyamide. In the article the mechanism of formation initial amides, the flying bases being known source in caprolactam is described, the analysis of sources of formation of impurity in cyclohexanone at stages of technological process of its manufacture is described, results of chromatographic researches of intermediates from stages of technological process are resulted.

Введение. В последнее время быстрыми темпами развивается промышленность полимерных материалов. При этом с каждым годом появляется все больше новых полимеров с различными свойствами. Очень важными по масштабам производства являются полиамидные материалы [1].

Обеспечение высокого качества капролактама – одна из важнейших задач, стоящих перед производителями этого продукта, определяющего качество получаемого из него полиамида и материалов на его основе. Поэтому вопросам оценки качества товарного капролактама уделяется особое внимание.

Производство капролактама складывается из стадий окисления циклогексана до циклогексанона, перевода его в оксим с последующей перегруппировкой в капролактамы. В процессах окисления и переработки оксидата с получением циклогексанона (>99,9%) образуется более 50 разнообразных примесных соединений, которые вносят вклад в загрязнение товарного капролактама [2].

Капролактамы, важнейший мономер для синтеза полиамидных волокон, должен иметь высокую чистоту: содержание примесей в нем определяется миллионными долями [3]. О чистоте капролактама косвенно судят по общепринятым показателям качества, которые достаточно чувствительно, хотя и условно, свидетельствуют о примесях иной химической природы. Прямое определение индивидуальных примесей в капролактаме представляет сложную задачу. Целесообразными являются дальнейшие исследования состава примесей, их происхождения и влияния на свойства капролактама, в том числе на показатели его качества следст-

вие все повышающихся требований к качеству капролактама и возрастающих запросов технологии к анализу и контролю производства.

В таблице перечислены примеси, идентифицированные в капролактаме, получаемом через циклогексанон и циклогексаноноксим. Они расположены в порядке возрастания молекулярных масс и разделены на группы.

Примеси, идентифицированные в промышленном капролактаме

Наименование вещества	Формула
1. Анилин	$C_6H_5NH_2$
2. Гексеннитрилы	$C_6H_{11}N$
3. Циклогексанон	$C_6H_{10}O$
4. Толуидин	$C_7H_7NO_2$
5. Циклогексаноноксим	$C_6H_{10}NOH$
6. γ -Капролактон	$C_5H_{10}COO$
7. Циклогександиол-1,2	$C_6H_{10}(OH)_2$
8. Нитробензол	$C_6H_5NO_2$
9. N-метилкапроамид	$C_6H_{14}CONH$
10. N-амилацетамид	$C_6H_{14}CONH$
11. Октагидрофеназин	$C_{12}H_{16}N_2$
12. δ -Дифенилсульфон	$C_{12}H_8SO_2$
13. δ -Валеролактамы	C_4H_8CONH
14. δ -Метил- δ -валеролактамы	$C_5H_{10}CONH$
15. δ -Метил- ϵ -капролактамы	$C_6H_{12}CONH$
16. Метил- ϵ -капролактамы	$C_6H_{12}CONH$
17. Адипоимид	$C_4H_8(CO)_2NH$
18. Полуамид адипиновой кислоты	$NH_2COC_4H_8COOH$

Первую группу (1–12) составляют соединения отличной от лактама химической природы, вторую группу (13–16) – изомеры и гомологи, и третью группу (17, 18) – продукты окисления и гидролиза самого капролактама.