

УДК 661.333.1

А. Д. Алексеев, Л. С. Ещенко, А. И. Сумич
Белорусский государственный технологический университет
**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА МОЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ МАЛОФОСФАТНЫХ
ТЕХНИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ**

Изучено влияние неионогенного и анионного поверхностно-активных веществ (ПАВ) и их смесей на моющую способность водных растворов порошкообразных технических моющих средств (ТМС), приготовленных на карбонатфосфатной основе, отличающейся низким содержанием фосфатов. Показано, что моющая способность порошков прямо пропорциональна поверхностной активности их водных растворов при содержании ПАВ в порошке до 3% и мало изменяется при дальнейшем увеличении их массовой доли в ТМС. Установлено, что совместное действие смеси неионогенного и анионного ПАВ оказывает на моющую способность ТМС более сильное влияние, чем каждого поверхностно-активного вещества в отдельности (синергизм). Методом планирования эксперимента с использованием ортогонального центрально-композиционного плана второго порядка получены математические модели, описывающие зависимость моющих свойств (моющей способности, поверхностной активности и критической концентрации мицеллообразования) малофосфатных порошков от содержания в них ПАВ. Уравнения регрессии позволяют оптимизировать содержание ПАВ в ТМС при получении порошков с заданными свойствами.

Ключевые слова: малофосфатные технические моющие средства, ПАВ, поверхностная активность, моющая способность, математическое планирование эксперимента.

A. D. Alekseev, L. S. Eshchenko, A. I. Sumich
Belarusian State Technological University

**INFLUENCE OF SURFACTANTS ON CAPACITY
OF LOW-PHOSPHATIC TECHNICAL DETERGENTS**

Influence of nonionic and anionic surfactants and their mixtures on washing capacity aqueous solutions of powdered technical detergents (PTD), prepared on the basis of different carbonatphosphates with low content in phosphates. Shown that detergents capacity of the powder is directly proportional to their surface activity of aqueous solutions of surfactants with powder to 3% and little change when further increasing their mass fraction in PTD. It is shown that the combined effect of a mixture of nonionic and anionic surfactants has on washing ability PTD stronger effect than each surfactant (synergy effect). Experiment planning method using orthogonal Central composition plan of the second order received mathematical models describing dependence of detergent properties (detergency, surface activity and micellization critical concentration) powders with low-phosphate mass fraction in PTD from the content in them. The regression equations allow to optimize the content of surfactants in the detergents when you receive powders with the given properties.

Key words: low-phosphatic technical detergents, surfactants, surface activity, washing ability, mathematical planning of experiments.

Введение. Обезжиривающую способность технических моющих средств (ТМС), приготовленных на малофосфатной солевой основе [1], повышают путем введения в порошок поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые усиливают смачиваемость, эмульгирование, солиubilization загрязнений, ускоряя и облегчая их перевод в жидкую фазу. Как правило, для этого применяют анионные и неионогенные ПАВ, причем либо по отдельности, либо в смеси друг с другом. Поскольку поверхностно-активные вещества являются самыми дорогими и экологически опасными компонентами ТМС, то задача минимизации их содержания в порошке

всегда актуальна. Однако работ, обосновывающих вид и концентрацию ПАВ в малофосфатных обезжиривающих средствах, в литературе недостаточно, что позволяет считать данную тему открытой для исследования [2].

В настоящее время веществами, обладающими высокой и регулируемой поверхностной активностью, являются полиэтиленоксиды, полипропиленоксиды, этоксилированные алкилфенолы с различной длиной углеводородного и этиленоксидного радикалов. Промышленность производит серию таких неионогенных ПАВ под марками синтанолы, неолы и др. Но основными поверхностно-активными веществами,

используемыми для производства моющих средств, являются относительно дешевые анионные ПАВ на основе алкилбензолсульфонатов, такие как АБС-На, АБС-кислота. Целью работы на данном этапе явилось изучение совместного влияния анионного и неионогенного ПАВ на моющую способность малофосфатных ТМС для оптимизации их содержания в порошке.

Основная часть. Образцы ТМС получали путем смешения поверхностно-активных веществ с порошкообразным наполнителем, приготовленным на карбонатфосфатной основе при низком (менее 6 мас. % в пересчете на P_2O_5) содержании фосфатов [1]. Значительную часть наполнителя (~30 мас. %) составляла солевая смесь, образующаяся на ОАО «БМЗ» (г. Жлобин) в результате упаривания раствора, полученного путем обессоливания регенерационных вод методом обратного осмоса. Солевая смесь содержит хлорид, сульфат и карбонат натрия, которые часто вводят в состав моющих порошков. В качестве ПАВ использовали неонол марки АФ₉₋₁₂ и алкилбензолсульфонат натрия (АБС-На). Приготовленные порошкообразные моющие средства испытывали по ГОСТ 22567.15-95 на способность обезжиривать металлическую поверхность и поверхностную активность. Поверхностную активность ПАВ и ТМС рассчитывали, используя изотермы поверхностного натяжения (рис. 1, а), а критическую концентрацию мицеллообразования находили в точке пересечения их анаморфоз (рис. 1, б). Поверхностное натяжение определяли по стандартной методике сталягмометрическим методом [3].

Для корреляции моющей способности водных растворов ТМС с их поверхностными свойствами выбрано не поверхностное натяжение, которое для 1%-ных растворов различных ПАВ колеблется незначительно (31–35 мДж/м²), а более чувствительная характеристика – поверхностная активность, изменяющаяся в несколько раз: от 550 для ПАВ на основе растительного

масла до более 1600 мДж/(м² · %) для неионогенных ПАВ (табл. 1).

Наивысшую поверхностную активность среди неионогенных ПАВ показал неонол АФ₉₋₁₂, а среди анионных – АБС-На, которые и были выбраны для приготовления технических моющих средств.

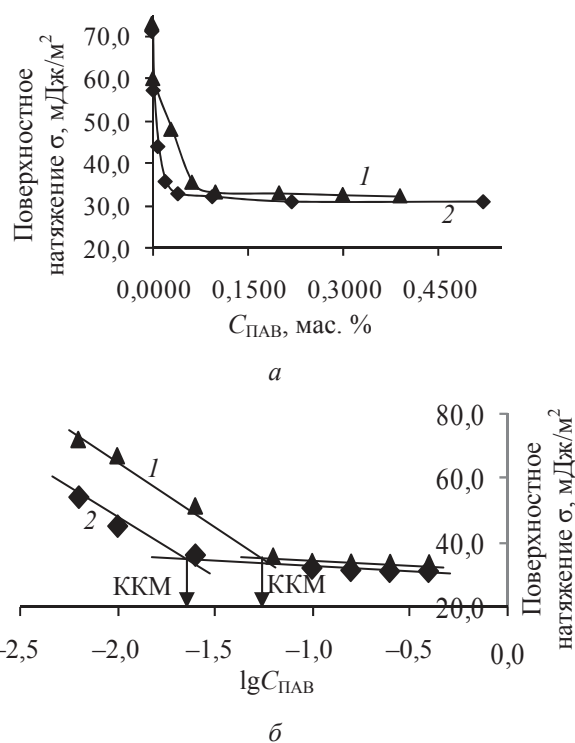


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения (а) и их анаморфозы (б) АБС-На (кривая 1) и неонола АФ₉₋₁₂ (кривая 2)

Моющая способность ТМС, приготовленных на одинаковой неорганической основе, возрастает пропорционально поверхностной активности их 1%-ных водных растворов (рис. 2).

Поэтому, зная способность ПАВ понижать поверхностное натяжение водных растворов, можно прогнозировать их моющие свойства.

Таблица 1

Поверхностная активность торговых образцов ПАВ

Образцы ПАВ	Поверхностное натяжение 1%-ного раствора σ , мДж/м ²	Поверхностная активность g , мДж/(м ² · %)	ККМ, мас. %
Синтанол АЛМ-10	35	1620	0,04
Неонол АФ ₉₋₉	31	1670	0,09
Неонол АФ ₉₋₁₂	30	2200	0,04
АБС-На	33	2070	0,07
АБС-кислота	31	1580	0,02
ПАВ на основе растительного масла	29	510	0,11

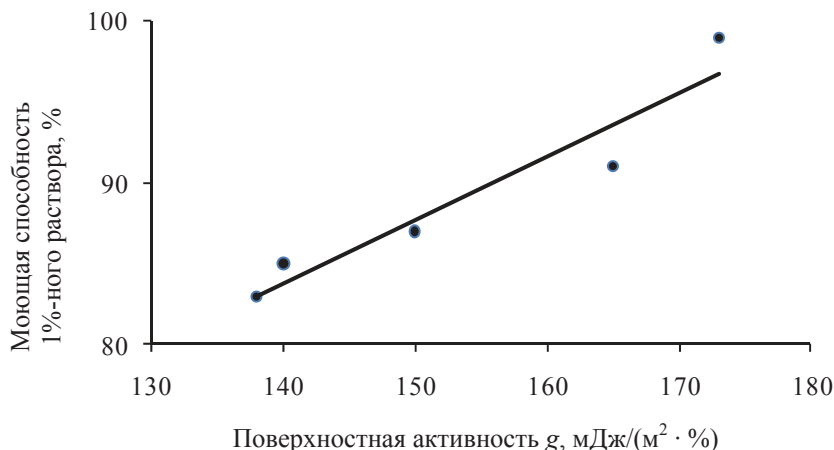


Рис. 2. Корреляция между моющей способностью порошков и их поверхностной активностью

На рис. 3 приведена зависимость поверхностного натяжения 1%-ных водных растворов моющего средства от содержания в нем ПАВ. Кривая имеет гиперболическую форму и показывает, что уже при содержании в порошке 2–3% ПАВ поверхностное натяжение 1%-ных водных растворов ТМС стабилизируется. Поскольку дальнейшее увеличение массовой доли ПАВ в порошке уменьшает поверхностное натяжение незначительно, то верхний уровень содержания ПАВ в ТМС был ограничен 2%.

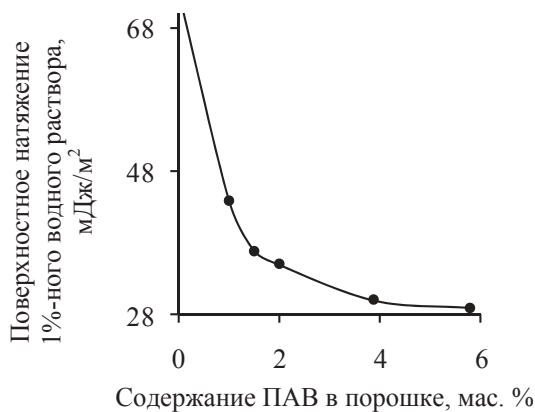


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения 1%-ных водных растворов порошков от содержания в них ПАВ

Для количественной оценки влияния смеси ПАВ на моющие свойства ТМС использован метод планирования эксперимента, который позволяет получить информацию о вкладе различных поверхностно-активных веществ в понижение поверхностного натяжения и увеличение моющей способности водных растворов ТМС, выразив это математической моделью в виде уравнений регрессии. В свою очередь, математические модели могут быть использованы для оптимизации состава ТМС и прогнозирования потребительских свойств порошков различного состава.

Образцы ТМС получали путем смешения порошкообразного наполнителя, приготовленного на карбонатфосфатной основе при молярном соотношении $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 5,3 : 1 : 15$, с расчетным количеством неонла АФ₉₋₁₂ (x_1) и АБС-Na (x_2). Содержание x_1 и x_2 варьировали от 0 до 2 мас. % с шагом, равным 1%. Совместное влияние нейтрального и анионного ПАВ на моющую способность и поверхностные свойства водных растворов порошков изучали с использованием ортогонального центрально-композиционного плана второго порядка [4], согласно которому

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2. \quad (1)$$

В табл. 2 приведены состав и свойства порошков на карбонатфосфатной основе, различающихся содержанием ПАВ. После вычисления коэффициентов получили окончательное уравнение для кодированных переменных x_1 и x_2 :

$$Y_1 = 93,4 + 10,1x_1 + 6,3x_2 - 3,2x_1x_2 - 5,4x_1^2 - 2,6x_2^2, \quad (2)$$

а для фактических величин переменных, выражаемых мас. %:

$$Y_1 = 65,8 + 24,1c_1 + 14,7c_2 - 3,2c_1c_2 - 5,4c_1^2 - 2,6c_2^2, \quad (3)$$

где c_1 и c_2 – содержание в порошке соответственно неонла и тонила, мас. %.

Уравнение (1) можно считать адекватным, так как расчетное значение критерия Фишера равно:

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{ad}}{S_y^2} = \frac{22,09 / (9 - 6)}{21,54 / 2 \cdot 9}, \quad (4)$$

что меньше его табличного значения $F_{\text{табл}} [f_1 = 9, f_2 = 2] = 19,3$. Таким образом, уравнения (2) и (3) пригодны для расчета моющей способности порошков по содержанию в них неонла и тонила.

Таблица 2

Матрица планирования ортогонального центрально-композиционного плана для Y_1 (моющая способность)

Номер опыта	x						Y ₁ (моющая способность)	
	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃ = x ₁ x ₂	x ₄ = x ₁ ² - 2/3	x ₅ = x ₂ ² - 2/3	Y _{эксп}	Y _{расч}
1	+1	+1	+1	+1	1/3	1/3	98,4	98,6
2	+1	-1	-1	+1	1/3	1/3	67,5	65,8
3	+1	+1	-1	-1	1/3	1/3	93,3	92,3
4	+1	-1	+1	-1	1/3	1/3	85,3	84,8
5	+1	0	0	0	-2/3	-2/3	96,1	93,4
6	+1	-1	0	0	1/3	-2/3	76,0	78,0
7	+1	+1	0	0	1/3	-2/3	97,5	98,1
8	+1	0	-1	0	-2/3	1/3	82,0	84,5
9	+1	0	+1	0	-2/3	1/3	97,0	97,1

На рис. 4 видно, что смесь нейтрального и анионного ПАВ в изученных пределах концентраций увеличивает моющую способность порошка сильнее, чем каждое ПАВ в отдельности (синергетический эффект).

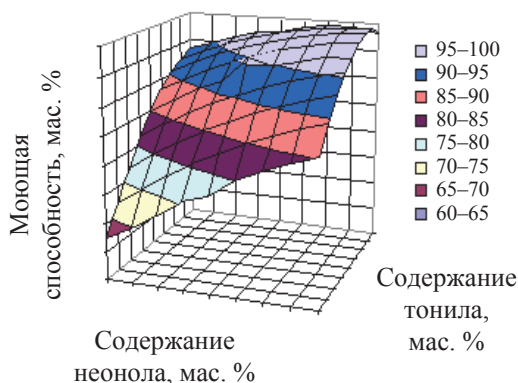


Рис. 4. Зависимость моющей способности малофосфатных технических моющих средств от совместного содержания ненола и тонила

Аналогичные измерения и расчеты для поверхностной активности водных растворов ТМС (Y_2) и критической концентрации мицеллообразования (Y_3) показали, что зависимость этих факторов от содержания ПАВ носит линейный характер и выражается уравнениями:

– для нормированных значений x_1 и x_2 , равных $-1, 0, +1$:

$$Y_2 = 78,9 + 40,6x_1 + 28,0x_2 + 8,9x_1x_2, \quad (5)$$

$$Y_3 = 0,49 - 0,05x_1 - 0,05x_2 + 0,01x_1x_2; \quad (6)$$

– для фактических величин переменных c_1 и c_2 (мас. %):

$$Y_2 = 19,2 + 31,7c_1 + 19,1c_2 + 8,9 c_1c_2, \quad (7)$$

$$Y_3 = 0,60 - 0,06c_1 - 0,06c_2 + 0,01c_1c_2. \quad (8)$$

Критическая концентрация мицеллообразования (Y_3), определяющая нижний уровень концентрации ТМС в моющем растворе, как видно из уравнений (6) и (8), понижается с увеличением содержания ПАВ в порошке и находится в пределах 0,4–0,5%. Следовательно, водные растворы порошков концентрацией 5–10 г/дм³ пригодны для очистки металлических поверхностей.

Заклучение. Изучено влияние нейтрального и анионного поверхностно-активных веществ и их смесей на моющую способность порошкообразных технических моющих средств, приготовленных на карбонатфосфатной основе, отличающейся низким содержанием фосфатов. Установлено, что моющая способность порошков при обезжиривании металлических поверхностей прямо пропорциональна поверхностной активности их водных растворов при содержании ПАВ в порошке до 3% и почти не изменяется при дальнейшем увеличении их массовой доли в ТМС. Показано, что совместное действие смеси нейтрального и анионного ПАВ оказывает на моющую способность ТМС более сильное влияние, чем каждого поверхностно-активного вещества в отдельности (синергизм). Методом планирования эксперимента с использованием ортогонального центрально-композиционного плана второго порядка получены математические модели, описывающие зависимость моющих свойств (моющей способности, поверхностной активности и критической концентрации мицеллообразования) малофосфатных порошков от содержания в них ПАВ. Уравнения регрессии позволяют оптимизировать содержание ПАВ в ТМС при получении порошков с заданными свойствами.

Литература

1. Разработка состава солевой композиции для малофосфатных моющих средств / Л. С. Ещенко [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 64–69.
2. Ещенко Л. С., Лис А. В., Сумич А. И. Оценка состояния производства синтетических моющих средств и их качества // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2009. Вып. XVII. С. 89–91.
3. Зимон А. Д., Лещенко И. Ф. Коллоидная химия. М.: Агар, 2003. 320 с.
4. Колесников В. Л. Математические основы компьютерного моделирования химико-технологических систем. Минск: БГТУ, 2003. 312 с.

References

1. Eshchenko L. S., Alekseev A. D., Sumich A. I., Zhuk G. M. Builder composition development for low-phosphatic detergents. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 3: Chemistry and technology of inorganic substances, pp. 64–69 (In Russian).
2. Eshchenko L. S., Lis A. V., Sumich A. I. Evaluation of the production of synthetic detergents and their quality. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and technology of inorganic substances, 2009, issue XVII, pp. 89–91 (In Russian).
3. Zimon A. D., Leshchenko I. F. *Kolloidnaya khimiya* [Colloid chemistry]. Moscow, Agar Publ., 2003. 320 p.
4. Kolesnikov V. L. *Matematicheskiye osnovy komp'yuternogo modelirovaniya khimiko-tekhnologicheskikh sistem* [Mathematical foundations of computer simulation of chemical-technological systems]. Minsk, BGTU Publ., 2003. 312 p.

Информация об авторах

Алексеев Анатолий Дмитриевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ada@belstu.by

Ещенко Людмила Семеновна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Сумич Андрей Иванович – ассистент кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: sumich@belstu.by

Information about the authors

Alekseev Anatoliy Dmitrievich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ada@belstu.by

Eshchenko Lyudmila Semenovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Sumich Andrey Ivanovich – assistant lecturer, the Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sumich@belstu.by

Поступила 27.04.2017