

УДК 544.773.2

Ж. В. Бондаренко, Н. Ю. Адамцевич, И. О. Бруцкая
Белорусский государственный технологический университет

**ПЕНООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ АНИОННОГО И НЕИОНОГЕННОГО
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Исследовано влияние концентрации смеси анионного (лауретсульфат натрия, ASCO 24-2/70) и неионогенного (диэтаноламиды жирных кислот кокосового масла, Rokamid KAD) поверхностно-активных веществ (ПАВ) на пенообразующую способность их водных растворов, устойчивость и плотность полученных пен. Массовое соотношение неионогенного и анионного ПАВ составляло 1 : 3 и 1 : 5; концентрацию растворов смеси ПАВ варьировали в интервале 0,05–15,00 г/л. Исследования проводили на приборе Росс-Майлса при температуре 16–20°C.

Установлено, что при соотношении неионогенного и анионного ПАВ 1 : 3 пенообразование протекает лучше и стабильность полученных пен выше. Выявлена зависимость между пенным числом и плотностью образуемой пены: чем больше значение пенного числа, тем ниже плотность пены. Все пенны, полученные в рамках изученных параметров, являются высокостабильными, их устойчивость составляет более 90%. В соответствии с требованиями СТБ 1675-2006 пенное число гигиенических моющих средств должно составлять не менее 100 мм, а устойчивость пены – не ниже 80%. Эти требования достигаются для соотношения неионогенного и анионного ПАВ 1 : 3 при концентрации 0,25 г/л и выше.

Ключевые слова: смесь анионного и неионогенного ПАВ, лауретсульфат натрия, диэтаноламиды жирных кислот кокосового масла, водные растворы, пенообразование, устойчивость пен, плотность пен.

Zh. V. Bondarenko, N. Yu. Adamsevich, I. O. Brutskaya
Belarusian State Technological University

**FOAM FORMATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF BINARY MIXTURES
OF ANIONIC AND NONIONOGENIC SURFACE ACTIVE SUBSTANCES**

The influence of the concentration of a mixture of anionic (sodium laureth sulfate, ASCO 24-2/70) and nonionic (diethanolamide coconut oil fatty acids, Rokamid KAD) surfactants on the foaming capacity of their aqueous solutions, stability and density of the foams were investigated. The ratio of nonionic and anionic surfactant was 1 : 3 and 1 : 5; surfactant concentration in the solution was varied in the range of 0.05–15.00 g/l. Research was performed on Ross-Miles equipment (temperature 16–20°C).

It is found that that foaming capacity was better and stability of foams was more significant with the ratio on 1 : 3. The addiction between the foam number and density of foam was the following: with increasing foaming capacity the density of foam decreases. All foams prepared within the parameters studied are highly stable and their stability is more than 90%. In accordance with the requirements of STB 1675-2006 foamy number of hygienic cleansers should not be less than 100 mm, and the foam stability – not less than 80%. These requirements are obtained for ratios of nonionic and anionic surfactants of 1 : 3 at a concentration of 0.25 g/l and more.

Key words: mixture of anionic and nonionic surfactants, sodium laureth sulfate, coconut diethanolamides, fatty acids, foam foaming, foam stability, foam density.

Введение. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются основными компонентами гигиенических моющих средств. При получении косметических средств используют не индивидуальные ПАВ, а их смеси. Изучению смешанных систем ПАВ посвящено много работ [1, 2], однако постоянное расширение ассортимента ПАВ, использование различного сырья для их производства, изменение предпочтений производителей в выборе компонентов для производства гигиенических моющих средств требуют детального изучения свойств

различных комбинаций ПАВ. Анионные поверхности-активные вещества (АПАВ) являются базовыми в составе гигиенических моющих средств, поскольку они обладают высокой пенообразующей способностью и хорошим моющим действием. Неионогенные (НПАВ) и амфотерные поверхности-активные компоненты усиливают действие анионных и их применяют в качестве дополнительных ПАВ (со-ПАВ). Использование со-ПАВ позволяет также снизить негативное влияние анионных ПАВ, так как они оказывают наиболее «жесткое»

воздействие на кожу. При смешении ПАВ наблюдаются и синергетические эффекты [2, 3].

Свойства растворов смеси ПАВ зависят как от природы ПАВ, так и от их общего и относительного содержания в системе.

Целью работы явилось изучение пенообразования в водных растворах смеси анионного и неионогенного ПАВ, а также устойчивости и плотности полученных пен.

Основная часть. Исследование подвергали водные растворы, содержащие смесь диэтаноламидов жирных кислот кокосового масла (неионогенный ПАВ, общая формула $C_nH_{2n+1}C(O)N(CH_2CH_2OH)_2$, n преимущественно 11, торговое название Rokamid KAD) и лауретсульфата натрия (анионный ПАВ, $C_{11}H_{23}C(O)N(CH_2CH_2OH)_2$, торговое название ASCO 24-2/70) в соотношении 1 : 3 и 1 : 5.

Индивидуальные препараты ПАВ используются в производстве гигиенических моющих средств, но свойства смешанных систем требуют детального исследования для обоснованного выбора их расхода при составлении рецептур косметических продуктов. Состав и свойства препаратов ПАВ приведены в табл. 1.

Таблица 1
Состав и свойства препаратов ПАВ

Параметр	Значение параметра	
	Rokamid KAD	ASCO 24-2/70
Внешний вид	Вязкая желтая жидкость	Вязкая прозрачная жидкость
pH 5%-ного раствора	10,5	7,3
Содержание ПАВ, %	93,1	69,4
Содержание воды, %	0,6	29,3
Содержание примесей, %	6,3	1,3

Пенообразование в водных растворах смешанных ПАВ, устойчивость полученных пен и кинетику их разрушения изучали на приборе Росс-Майлса в соответствии с ГОСТ 22567.1-77 (температура 16–20°C). Растворы ПАВ готовили с использованием дистиллированной воды, чтобы исключить влияние солей жесткости. Концентрация ПАВ в растворе составляла 0,05; 0,25; 0,50; 2,50; 10,00 и 15,00 г/л.

Пенообразование характеризуется объемом, стабильностью пены и ее плотностью (кремистостью). Хорошее пенообразование косвенно свидетельствует о хорошем моющем действии; плотная мелкая пена улучшает удаление загрязнений и жира; красивая, душистая пена доставляет также эстетическое удовольствие.

Все эти факторы являются важными аргументами для потребителей в пользу повторной покупки того же самого средства, что важно для производителей косметической продукции.

Пенообразующая способность определяется количественно объемом или высотой столба пены, которые образуются из постоянного объема раствора при соблюдении определенных условий (концентрация, температура и др.) в течение заданного промежутка времени. В соответствии с ГОСТ 22567.1-77 показателем, характеризующим пенообразующую способность, является пенное число – высота столба пены, образуемая при свободном падении 200 см³ исследуемого раствора с высоты 900 мм на поверхность такого же раствора в приборе Росс-Майлса.

На рис. 1 представлены зависимости пенного числа исследуемых растворов от концентрации в них смеси ПАВ. Для сравнения на рисунке приведены данные для водных растворов, содержащих один из исследуемых ПАВ.

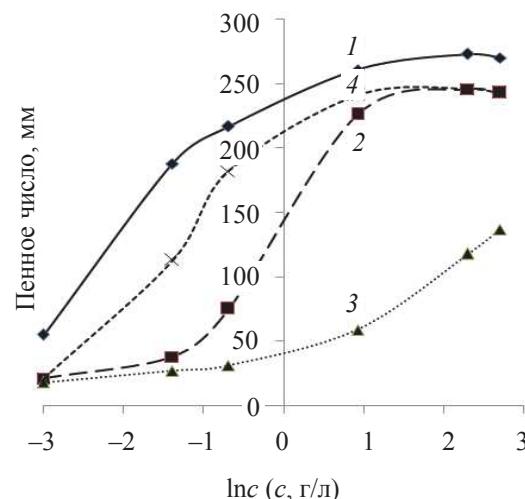


Рис. 1. Зависимость пенного числа от концентрации ПАВ:
1 – соотношение НПАВ и АПАВ 1 : 3;
2 – соотношение НПАВ и АПАВ 1 : 5;
3 – НПАВ; 4 – АПАВ

Из представленных данных видно, что при увеличении концентрации смешанных систем ПАВ от 0,05 до 2,50 г/л (lnc от -3,0 до -1,4) пенное число возрастает, достигая 273 мм для соотношения НПАВ (Rokamid KAD) и АПАВ (ASCO 24-2/70) 1 : 3 и 246 мм для их соотношения 1 : 5. Улучшение пенообразования с повышением концентрации ПАВ в растворе связано с ростом числа поверхностно-активных частиц (молекул и ионов) на поверхности раздела фаз. При повышении концентрации ПАВ от 2,5 до 15,0 г/л показатель практически не изменяется. Известно [3], что в области крити-

ческой концентрации мицеллообразования (ККМ) завершается формирование адсорбционного слоя, он приобретает максимальную механическую прочность, и процесс диффузии поверхностно-активных частиц в поверхностный слой затрудняется. Можно утверждать, что растворы в диапазоне концентраций 2,5–15,0 г/л являются мицеллярными. Наибольшее пенообразование после достижения ККМ подтверждают и выполненные нами ранее исследования [4, 5].

Сравнение пенообразования в водных растворах смешанных систем ПАВ (рис. 1, линии 1 и 2) с растворами, содержащими НПАВ или АПАВ (рис. 1, линии 3 и 4), показывает, что при концентрации 0,05–2,50 г/л и соотношении ПАВ 1 : 5 неионогенный компонент отрицательно влияет на образование пены; при содержании смеси ПАВ 10–15 г/л пенное число практически не зависит от присутствия НПАВ в системе. Для соотношения НПАВ и АПАВ 1 : 3 наблюдается увеличение пенообразующей способности по сравнению с индивидуальными поверхностно-активными компонентами в изученном диапазоне концентраций. При этом в сравнении с раствором индивидуального АПАВ (рис. 1, линия 4), характеризующемся более высоким пенообразованием, чем НПАВ (рис. 1, линия 3), пенное число увеличивается в 1,1–2,6 раза в зависимости от концентрации ПАВ в растворе, что свидетельствует о проявлении синергизма.

Различное влияние на пенообразование соотношения НПАВ и АПАВ в растворе связано с различиями строения индивидуальных компонентов и протеканием сложных конкурирующих коллоидно-химических процессов, таких как адсорбция, мицеллообразование и др., что приводит к формированию на поверхности раздела фаз смешанных слоев различного строения и толщины.

В соответствии с требованиями СТБ 1675-2006 пенное число гигиенических моющих средств должно составлять не менее 100 мм. Данное значение достигается для соотношений НПАВ и АПАВ 1 : 3 и 1 : 5 при концентрации 0,25 и 2,50 г/л соответственно.

Пены являются термодинамически неустойчивыми лиофобными дисперсными системами. Избыточная поверхностная энергия вызывает процессы, которые ведут к увеличению размеров пузырьков, уменьшению дисперсности пены и ее разрушению.

Изучение кинетики устойчивости пен на протяжении 5 мин их существования показало (табл. 2), что для соотношения НПАВ и АПАВ 1 : 3 уменьшение (на 5–12 мм) высоты столба пен происходит в течение 0,5–2,5 мин их существования, а для соотношения 1 : 5 на протяже-

нии указанного времени высота столба пены уменьшается на 3–10 мм. Скорость разрушения пен максимальна в первую минуту их существования и, в зависимости от концентрации ПАВ в растворе и соотношения НПАВ и АПАВ, составляет 4–16 мм/мин.

Таблица 2
Высота столба пены, мм

Время, мин	Концентрация ПАВ в растворе, г/л					
	0,05	0,25	0,50	2,50	10,00	15,00
Соотношение НПАВ и АПАВ 1 : 3						
0,0	57	188	217	225	270	252
0,5	54	185	210	221	262	248
1,5	53	184	208	217	260	244
2,5	52	183	207	216	258	243
3,5	50	183	207	215	258	242
5,0	50	183	207	215	258	242
Соотношение НПАВ и АПАВ 1 : 5						
0,0	24	41	76	226	243	258
0,5	22	39	74	220	236	253
1,5	21	38	73	219	235	249
2,5	20	37	73	218	234	248
3,5	19	36	72	217	233	247
5,0	18	35	72	217	233	247

Устойчивость пены – способность ее сохранять общий объем, дисперсность и препятствовать вытеканию жидкости (синерезису). Устойчивость пены изучают либо по времени жизни отдельного газового пузырька на поверхности пенообразующего раствора, граничащего с воздухом, либо по времени разрушения определенного объема пены [3].

В данной работе показатель устойчивости определяли как отношение высоты столба пены через 5 мин ее существования к пенному числу и выражали в процентах. Зависимость устойчивости пены от концентрации ПАВ в растворе и соотношения НПАВ и АПАВ представлены на рис. 2. Из них видно, что устойчивость пен повышается с увеличением концентрации смеси ПАВ в растворе от 0,05 до 0,25 г/л ($\ln c$ от -3,0 до -1,4), а при дальнейшем увеличении содержания ПАВ показатель изменяется незначительно.

В области концентраций ПАВ от 0,05 до 0,25 г/л устойчивость пен, полученных из водных растворов смеси ПАВ, на 7–10% выше по сравнению с данным показателем для пен, полученных из водных растворов индивидуальных поверхностно-активных компонентов. Это связано с тем, что смешанный адсорбционный слой, образованный НПАВ и АПАВ, обладает большей механической прочностью [6].

Устойчивость пен для гигиенических моющих средств должна составлять не менее 80%

(СТБ 1675-2006). Из представленных на рис. 2 данных видно, что все полученные в ходе исследований пены отвечают данному критерию. При концентрации ПАВ 0,05–0,25 г/л устойчивость пен, полученных из растворов индивидуальных ПАВ, составляет 80,3–95,1%, а из растворов смешанных систем ПАВ – 90,6–98,2%; в области концентраций 0,50–15,00 г/л показатель близок для всех исследованных систем и находится в интервале 95,6–98,1%.

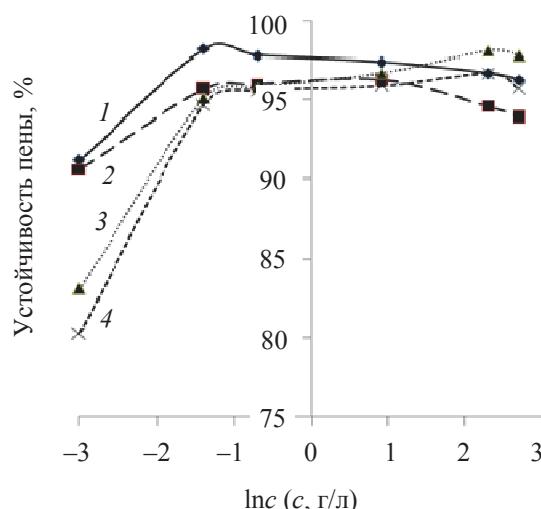


Рис. 2. Зависимость устойчивости пены от концентрации ПАВ:
1 – соотношение НПАВ и АПАВ 1 : 3;
2 – соотношение НПАВ и АПАВ 1 : 5;
3 – НПАВ; 4 – АПАВ

Полученные данные подтверждают, что совместное использование анионного (лауретсульфат натрия) и неионогенного (диэтаноламиды жирных кислот кокосового масла) ПАВ позволяет формировать более прочные пенные пленки, особенно в области невысоких концентраций (0,05–0,25 г/л). Это может быть связано с тем, что при использовании смеси ПАВ повышается плотность пленки пены на границе раздела фаз, увеличивается вязкость пены и ее напряжение сдвига [6], что и отражается положительно на устойчивости системы.

Важным критерием для потребителей, использующих гигиенические моющие средства, является плотность пены, поскольку мелкая плотная пена свидетельствует о высоком качестве продукта. Плотность пены, как дисперсной системы, является средней величиной между плотностями образующихся частиц (пузырьки воздуха) и среды (раствор ПАВ), в которой они находятся.

Определение плотности пен, образованных из водных растворов смешанных систем НПАВ (диэтаноламиды жирных кислот кокосового масла) и АПАВ (лауретсульфат натрия), осуществляли, измеряя массу и объем пены [7]. Зависимость плотности пены от концентрации смеси ПАВ в растворе и их соотношения представлена на рис. 3.

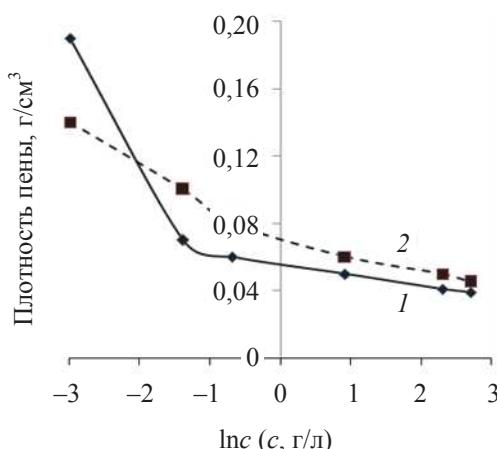


Рис. 3. Зависимость плотности пены от концентрации ПАВ при соотношении НПАВ и АПАВ:
1 – 1 : 3; 2 – 1 : 5

Эксперимент показал, что с увеличением концентрации ПАВ в растворе плотность полученных пен снижается наиболее существенно в области концентрации от 0,05 до 0,50 г/л.

При сравнении данных рис. 1 и 3 можно видеть, что зависимости пенного числа и плотности пены от концентрации смеси исследуемых ПАВ в растворе имеют противоположный характер: чем выше значение пенного числа, тем ниже плотность пены.

Заключение. Таким образом, исследования показали, что в растворах смешанных систем НПАВ (Rokamid KAD) и АПАВ (ASCO 24-2/70) при соотношении 1 : 3 лучше протекает пенообразование по сравнению с растворами, содержащими их в соотношении 1 : 5, и растворами индивидуальных поверхностно-активных компонентов, а также выше устойчивость полученных пен.

Требования по пенообразованию (пенное число не менее 100 мм) и устойчивости пен (не ниже 80%), предъявляемые к моющим средствам в соответствии с СТБ 1675-2006, для указанного соотношения НПАВ (диэтаноламиды жирных кислот кокосового масла, Rokamid KAD) и АПАВ (лауретсульфат натрия, ASCO 24-2/70) достигаются при концентрации раствора 0,25 г/л и более.

Литература

1. Анализ пенообразующих свойств промышленных поверхностно-активных веществ и их бинарных смесей для синтетических моющих средств / Л. А. Дерзаева [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2016. № 5. С. 18–20.

2. Плетнев М. Ю. Мицеллообразование и специфические взаимодействия в водных растворах смесей ПАВ // Успехи колloidной химии / под ред. А. И. Русанова. СПб.: Химия, 1991. 82 с.
3. Тихомиров В. К. Пены: теория и практика их получения и разрушения. М.: Химия, 1975. 264 с.
4. Эмель Г. Г., Бондаренко Ж. В., Черная Н. В. Поверхностно-активные вещества – основа гигиенических моющих средств // Масложировая промышленность. 2013. № 4. С. 32–34.
5. Свойства водных растворов препарата ПАВ на основе диэтаноламидов жирных кислот кокосового масла / Ж. В. Бондаренко [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. 2015, Т. 20, № 2. С. 75–79.
6. Моделирование процесса стабилизации шампуней / А. А. Безденежных [и др.] // Химическая промышленность. 2010. № 5. С. 245–253.
7. Ким В. Е., Букарь Н. В., Горнова И. Б. Практикум по технологии косметических средств: Анализ сырья и готовой продукции. Микробиологический контроль. М.: Школа косметических химиков, 2005. 152 с.

References

1. Derzaeva L. A., Kurmaeva A. I., Barabanov V. P., Gaynudinova R. R., Shigabieva Yu. A. Analysis of foam-forming properties of industrial substances and their binary mixtures for synthetic cleansers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2016, no. 5, pp. 18–20 (In Russian).
2. Pletnev M. Yu. Micelle formation and specific interlocking in water solutions of surfactants. *Uspekhi kolloidnoy khimii* [Advances of colloid chemistry]. St. Petersburg, Khimiya Publ., 1991. 82 p.
3. Tikhomirov V. K. *Peny: teoriya i praktika ikh polucheniya i razrusheniya* [Foams: theory and practice of their formation and decomposition]. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 264 p.
4. Emello G. G., Bondarenko Zh. V., Chernaya N. V. Surfactants – main ingredients of hygienic washing agents. *Maslozhirovaya promyshlennost'* [Fat-and-oil industry], 2013, no. 4, pp. 32–34 (In Russian).
5. Bondarenko Zh. V., Emello G. G., Ivinskaya P. V., Adamtsevich N. Yu. Properties of aqueous solutions of surfactant based preparation diethanolamides of fatty acids of coconut oil. *Materialy. Technologii. Instrumenty* [Materials. Technologies. Instruments], 2015, vol. 20, no. 2, pp. 75–79 (In Russian).
6. Bezdenzhnykh A. A., Sanova L. A., Lisitsyn A. N., Dronikova T. V. Simulation of the process of stabilization of shampoos. *Khimicheskaya promyshlennost'* [Chemical industry], 2010, no. 5, pp. 245–253 (In Russian).
7. Kim V. E., Bukar' N. V., Gornova I. B. *Praktikum po tekhnologii kosmeticheskikh sredstv: Analiz syr'ya i gotovoy produktsii. Mikrobiologicheskiy kontrol'* [Workshop on cosmetic technology: Analysis of raw materials and finished products. The microbiological control]. Moscow, Shkola kosmeticheskikh khimikov, 2005. 152 p.

Информация об авторах

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

Адамцевич Наталья Юрьевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: natali_adamcevi@mail.ru

Бруцкая Иоанна Олеговна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ioanna_B@mail.ru

Information about the authors

Bondarenko Zhanna Vladimirovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bondarenko_zhann@mail.ru

Adamtsevich Natal'ya Yur'yevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natali_adamcevi@mail.ru

Brutskaya Ioanna Olegovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ioanna_B@mail.ru

Поступила 28.04.2017