

Научно-практические аспекты солюбилизации концентрированных растворов натриевых солей жирных кислот

Почерников В.И. soap555@rambler.ru

Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт жиров

В работе приведены результаты экспериментально-теоретических исследований и предложен механизм «солюбилизации» реального моющего процесса как совокупный результат трех актов: диссоциации исходных мицелл, взаимодействие анионов с загрязнением, образование новых совместных ассоциатов. Показана значимость стеарата натрия в анионном составе моющего раствора, обеспечивающего прочность адсорбционных пленок и устойчивость «насыщенных» мицелл на конечной стадии моющего процесса — многократном разбавлении моющей системы при полоскании.

Ключевые слова: моющее действие, солюбилизация, мыло, мицелла, анионный состав.

По современным представлениям [1–3] моющий процесс является многофакторным процессом, зависящим от природы и концентрации загрязнений, от химического состава и морфологии отмываемой поверхности, от природы и концентрации мицеллообразующего ПАВ (или смеси ПАВ), от присутствия вспомогательных компонентов (электролитов, комплексообразователей, антиресорбентов), от температуры моющей ванны, от условий избирательного смачивания на трехфазном контакте, от интенсивности и продолжительности прилагаемой механической работы, от стабильности образующейся при мытье дисперсии загрязнения и ее способности к гетерокоагуляции на поверхности субстрата. Многие из приведенных факторов взаимосвязаны друг с другом и, в зависимости от ставящихся целей и реальных условий, могут быть преобладающими или несущественными.

С физико-химической точки зрения механизм удаления загрязнения рассматривают, в основном: как адсорбционное вытеснение, сопровождающееся изменением условий избирательного смачивания (так называемый «roll-back»

mechanism), как процесс эмульгирования (для масляных загрязнений) и как процесс *солюбилизации* (для жироподобных загрязнений).

Под солюбилизацией понимают способность мицеллярной фазы ПАВ самопроизвольно растворять вещества (жидкие, твердые, газообразные), незначительно растворимые или совсем нерастворимые в обычных условиях в дисперсионной среде, с образованием термодинамически стабильного изотропного раствора.

Основными факторами, определяющими солюбилизирующую способность водных растворов ПАВ, являются: структура самого ПАВ, фазовое состояние солюбилизата, температура раствора, влияние добавок (со-ПАВ, полимеров, электролитов и др.)

Не смотря на то, что солюбилизации водными растворами ПАВ посвящено немало фундаментальных работ [4–6], мнения относительно вклада солюбилизации в моющий процесс носят дискуссионный и противоречивый характер.

Ряд авторов считает, что солюбилизация не играет несущественной роли, особенно при низких концентрациях ПАВ. Другие считают солюбилизацию основным фактором при удалении остаточных количеств жировых загрязнений, на том основании, что достаточно полная очистка от них достигается лишь при концентрациях выше ККМ [7, 8].

При этом предполагается, что высокая солюбилизирующая способность концентрированных растворов ПАВ в отношении масел и жировых компонентов может достигать высоких значений и является определяющим фактором моющего действия таких средств, как шампуни и туалетные мыла.

Величина солюбилизации исследуемых ПАВ определяется по следующим методикам. В раствор ПАВ, концентрация которого в 2–3 раза превышает критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), дискретно дозируют микроколичества жидкого загрязнения (например, толуола или гептана, или одного из олеофильных красителей) и фиксируют изменение оптической плотности раствора с помощью фотоэлектрокалориметра или методом УФ-спектроскопии или другим [9, 10].

Полученные результаты представляют, как правило, в виде графической зависимости. Например, при использовании красителей, изменяющих интенсивность окраски от степени его растворения в растворе ПАВ, строят концентрационные зависимости оптической плотности $D = f(\lg C_{\text{ПАВ}})$ и количества солюбилизированного красителя $S = f(C_{\text{ПАВ}})$ (рис. 1).

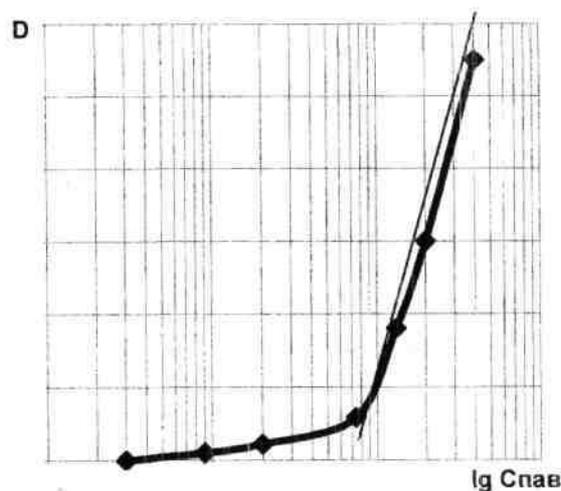


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов ПАВ с солюбилизатором от логарифма концентрации ПАВ.

По полулогарифмической концентрационной зависимости оптической плотности растворов ПАВ, содержащих солюбилизатор, определяют величину ККМ ПАВ, экстраполируя линейно нарастающий участок кривой на ось концентраций. По тангенсу угла наклона линейного участка изотермы $S = f(C_{\text{ПАВ}})$ определяют её значение, а согласно уравнению $S = a (C - \text{ККМ})$, (где a — характеристика солюбилизационной емкости мицелл, т.е. отношение числа молекул солюбилизатора к числу молей мицеллярного ПАВ; S — количество вещества, солюбилизированного в 1 л раствора ПАВ определенной концентрации) и рассчитывают величину предельной емкости солюбилизации, $S_{\text{П}}$, г/л.

Анализ литературных и методологических данных показывает, что:

- солюбилизация в растворах ПАВ описывается как процесс, состоящий из следующих стадий: 1 стадия — **растворение** солюбилизатора (жидкого загрязнения) в воде, 2 стадия — **диффузия** его молекул к поверхности мицелл и 3 стадия — **проникновение** молекул солюбилизатора внутрь мицелл. [9] При солюбилизации происходит набухание мицелл и увеличение их размеров.

Вопросы о том, при каких условиях, на первой стадии, солюбилизатор, не достигнувший поверхности мицеллы, приобретает свойство растворяться в воде; в чем заключается механизм (как осуществляется процесс) проникновения солюбилизатора внутрь мицеллы на третьей стадии, не рассматриваются и не объясняются.

- методики исследования основаны на представлении о солюбилизации как процессе, проходящем в двухфазной системе: **жидкое загрязнение** — **моющий раствор** и не учитывают влияние возможных факторов, действующих

в реальной трехфазной моющей системе, состоящей из: *очищаемая поверхность — загрязнения — моющий раствор.*

С учетом имеющегося практического опыта, научный и прикладной интерес представляет развитие теоретические представления о солубилизации в реальном моющем процессе, в частности, при традиционном использовании твердого туалетного мыла, а также выявить характер и формы группового участия в моющем процессе солей индивидуальных жирных кислот, входящих в состав мыла.

К специфическим особенностям использования туалетного мыла следует отнести:

- преимущественно *жировой* характер загрязнений (около 95%), являющихся результатом функционирования потовых и сальных желез кожи человека. Основным компонентом человеческого жира являются триглицериды, составляющие от 30 до 50 % от суммы липидных компонентов и включают неполные продукты их расщепления (моно- и диглицериды), а также фосфолипиды, содержание которых может достигать 15% [8]. Остальные виды загрязнений — частицы пыли, почвы, красок, масел, остатки макияжа, средств ухода за кожей и др. — являются привнесенными, а их количество зависит от образа жизни и профессии каждого человека. Таким образом, по структуре и агрегатному состоянию, загрязнения на коже человека занимают промежуточное (но самостоятельное) положение между жидкими (свободно текучими) и твердыми (имеющими кристаллическую решетку) загрязнениями.

- образование моющего раствора в виде тонкой пленки *непосредственно* на загрязненной коже при возвратно-поступательном движении куска по увлажненной поверхности. Известно, что теоретически-расчетная концентрация моющего раствора на загрязненной поверхности может достигать величины равной 50% [11]. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) туалетного твердого мыла, соответствующего требованиям ГОСТ 28546-2002 «Мыло туалетное твердое. Общие технические условия», определенная по известной методике [12], составляет около 0,11% мас. Отсюда следует, что в условиях традиционного использования туалетного мыла, концентрация моющего раствора на коже более чем в 500 раз превышает значения ККМ и, следовательно, носит концентрированный мицеллярный характер.

На участках кожи с локальным избытком влаги концентрация моющего раствора понижается до значений близких ККМ и динамическое равновесие *мицелла ↔ анионы* сдвигается вправо с образованием молекулярно-дисперсного раствора.

В соответствии с основными положениями термодинамики анионы самопроизвольно адсорбируются на загрязнении и коже, силы притяжения между ними становятся меньше сил отталкивания, и загрязнение под воздействием механических усилий отделяется от кожи. Процессы диспергирования, отрыва загрязнений достаточно подробно описаны в научной литературе и для целей данной публикации не нуждаются в детализации.

Важно подчеркнуть, что в результате адсорбционного вытеснения, в моющий раствор переходят не частицы исходного загрязнения, а фрагменты *системы*, состоящей из загрязнения и анионов мыла, ориентированно адсорбированных на их поверхности: **загрязнения + анионы** и образующие **новые**, так называемые «насыщенные» мицеллы, содержащие в углеводородном ядре загрязнения, вытесненные с поверхности кожи. Именно результат взаимодействия загрязнения с анионами придает загрязнению водорастворимые свойства.

Отсюда следует, что «солюбилизация» (поглощение мицеллярными растворами ПАВ нерастворимых в воде загрязнений) *в реальном* моющем процессе является совокупным результатом трех актов: *диссоциации* исходных мицелл, взаимодействие анионов с загрязнением и образование новых *совместных ассоциатов* — насыщенных мицелл.

Кинетику солюбилизации можно рассматривать с точки зрения диссоционного механизма — ступенчатой диссоциации исходных мицелл и ассоциации анионов мыла совместно с молекулами солюбилизата (загрязнения).

Из диссоционного механизма следует увеличение скорости солюбилизации, так как с ростом концентрации мыла в моющем растворе при предполагаемом постоянстве чисел ассоциации и молекулярной растворимости, увеличивается общее число мицелл и, следовательно, быстрее должно восстанавливаться ассоциативное равновесие при его смещении в результате образования «насыщенных» мицелл, содержащих солюбилизат.

Образовавшаяся среда представляет собой систему, состоящую из «насыщенных» и исходных мицелл. При этом стабильность «насыщенных» мицелл обеспечивается избыточным количеством исходных мицелл и вероятность эффекта ресорбции (повторного оседания загрязнений на кожу) *на этой стадии* представляется незначительной

Предложенная схема солюбилизации может быть использована для объяснения механизма «проникновения» жидкого загрязнения в мицеллу ПАВ в существующих методиках определения солюбилизации [9]. При ведении капли жидкого загрязнения в мицеллярный раствор мыла образуется поверхность контакта между поверхностью капли и мицеллами мыла. Разница концентраций

анионов на поверхности капли и раствора мыла сдвигает равновесие *мицелла* ↔ *анионы* вправо и анионы адсорбируясь на поверхности капли, образуют эмульсию первого рода с одновременным диспергированием загрязнения. При последующих добавлениях жидкого загрязнения процесс повторяется до полного израсходования моющего раствора. Следовательно, механизм «проникновения» может быть интерпретирован как результат диссоциации исходных мицелл мыла и образования эмульсионной системы, которую в упрощенном виде можно рассматривать как аналог «насыщенных» мицелл.

При этом в реальных процессах полный комплекс объемно-коллоидных свойств зависит от анионного состава моющего раствора. Очевидно, что при этом будут проявляться синергетические эффекты, обусловленные приоритетными свойствами индивидуальных солей, входящих в состав мыла.

Известно, что солюбилизующая способность мицелл, состоящих из индивидуальных мыл, прямо пропорциональна молекулярной массе и обратно пропорциональна степени насыщения углеводородного радикала. Изучение результатов исследований позволило обобщить и систематизировать некоторые показатели солюбилизующей способности и представить их в виде безразмерной величины (табл. 1).

Таблица 1. Относительная солюбилизующая способность натриевых солей, входящих в состав туалетного мыла.

Индекс молекулы натровой соли	NaC_{12}^0	NaC_{14}^0	NaC_{16}^0	NaC_{18}^0	$\text{NaC}_{18}^{1=}$
Относительная солюбилизующая способность	1,0	2,6	3,9	5,8	3,2

Данные таблицы позволяют сделать заключение о функции каждого компонента в составе моющей смеси, характерной именно для твердого мыла. Так, в гомологическом ряду наибольшей солюбилизующей активностью обладают соли стеариновой C_{18}^0 кислоты, которые обеспечивают максимальную прочность адсорбционных пленок на поверхности загрязнений и устойчивость мицелл на протяжении всего процесса моющего процесса.

На стадии смачивания и отделения загрязнений, основные функции быстрой адсорбции анионов на поверхности раздела фаз и максимального понижения поверхностной активности обеспечиваются присутствием в моющей системе лауринново-миристинового комплекса ($\text{NaC}_{12}^0 + \text{NaC}_{14}^0$)

Наиболее подвижная ненасыщенная углеводородная цепь олеата натрия $\text{NaC}_{18}^{1=}$ активирует растворимость, самостоятельно не растворимых солей стеариновой, пальмитиновой и миристиновой кислот.

Важным также является соотношение анионов в «смешанной» мицелле, которое может отличаться от состава исходных мицелл и определяется средством различных анионов к составу и природе загрязнений, что объясняет известную универсальность жировых мыл.

Обобщение результатов позволяет рассматривать адсорбцию, солюбилизацию и анионный состав моющего раствора как основные внутрисистемные факторы моющего процесса. К внешним факторам, влияющим на эффективность моющего процесса, следует отнести величину механического воздействия и концентрацию моющего раствора на очищаемой поверхности.

Выводы

1. Предложена схема реального моющего процесса, в которой *механизм солюбилизации* является совокупным результатом трех актов: диссоциации исходных мицелл, адсорбции и взаимодействия образовавшихся анионов с загрязненной поверхностью и образования, при отделении от поверхности, новых совместных ассоциатов — «насыщенных» мицелл, содержащих в углеводородном ядре загрязнения.
2. Показана значимость стеарата натрия в анионном составе моющего раствора, обеспечивающего прочность адсорбционных пленок и устойчивость «насыщенных» мицелл на конечной стадии моющего процесса — многократном разбавлении моющей системы при полоскании.
3. Выявленные закономерности были использованы для разработки серии новых видов моющих средств в жидкой, порошкообразной и кусковой товарной форме, обладающих повышенным моющим и жироснимающим эффектом. Составы новых продуктов и способы их получения защищены авторскими свидетельствами СССР и патентами РФ.

Список литературы

1. Ребиндер, П.А.. Физико-химия моющего действия./П.А. Ребиндер — Л.-М.: Пищепромиздат, 1935, — 162 с.
2. Волков, В.А. Поверхностно-активные вещества в моющих средствах и усилителях химической чистки/ В.А. Волков — М.: Легпромиздат, 1985, — 201 с.

3. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т., Коллоидные поверхностно-активные вещества / К.,Шинода, Т. Накагава., Б.Тамамуси, Т.Исемура — М.: Мир, 1966. — 320с.
4. Attwvood D.. Surfatan systems: their chemistry, pharmacy and biology/. D Attwvood.. A. T. Florence — London: Chapman & Hall, 1983. — 791 p.
5. Micellization, solubilization and microcmulsions / Mittal K. 1, ed. N. Y.: Plenum Pross, 1977, 1–2 s; (Мицеллообразование, солюбилизация, микроэмульсии. Пер. с англ., — М, : Мир. 1980. — 597 с.)
6. McBain M. E. I.,. Solubilization and related phenomens./ M. E. I. McBain, E. Hutchinson. — N. Y.:Acad. Press. 1955. — 558 p.
7. Elworthy P. H., Solubilization by surfaceactive agents and its applications in chemistry and the biological scienc / P. H Elworthy., A. T. Florence., С В Мос-Farlane. — London: Chapman & Hall. 1966. — 335p.
8. Rosen M. J. Surfactants and interfacial phenomens./ M. J. Rosen. — N. Y.: J. Wiley. 1978. — 304 p.
9. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ и высокомолекулярных соединений./ Методические указания. КГТУ., — Казань., 2005, — С. 35-41
10. Докторова Л. И., Исследование солюбилизации полярных и неполярных мономеров в водных растворах анионактивного ПАВ методом УФ-спектроскопии./ Л. И. Докторова., А. Ф. Москвин, Л. А. Садовничья, О. П. Яблонский, В.Л Цайлингольд // Коллоидный журнал,. — 1987, — Том XLIX, — №8, — С.1051-1054
11. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах./ П.А. Ребиндер — М.: Наука, 1978, — 366 с.
12. Ржехин В. П. Руководство по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности, том 4/. В. П. Ржехин., А.Г. Сергеев — Л.: 1963 — 241с.

Scientific-practical aspects of solubilization of concentrated solutions of fat acid sodium salts

Potchernikov V.I.

The paper gives the results of an experimental-theoretical research and proposes a mechanism of “solubilization” of a real detergent process as a combined result of three acts: dissociation of initial micella, interaction of anions with dirtying (contamination), and formation of new combined associates. The meaning of sodium stearate in anion composition of a detergent solution is shown, it provides durability of adsorption films and stability of “saturated” micella at the end of washing process — repeated dilution of detergent system at rinsing.

Keywords: detergent process, solubilization, soap, micella, anion composition.