

Исследование адсорбции анионов натриевых мыл на загрязненной и очищенной ткани

Почерников В.И. soap555@rambler.ru

Государственное научное учреждение Всероссийский научно-исследовательский институт жиров

Приведены результаты экспериментальных исследований адсорбции молекул мыла на загрязненной и очищенной ткани. Показано образование на загрязненной поверхности адсорбционно-адгезионной системы, состоящей из молекул натриевых солей жирных кислот.

Ключевые слова: адсорбция, адгезия, мыло.

В дискуссиях о механизме моющего действия поверхностно-активных веществ (ПАВ), вопрос о количественной оценке адсорбции солей жирных кислот на разных стадиях реального моющего процесса не имеет однозначного ответа [1, 2].

С научной и прикладной точки зрения интерес представляет количественная оценка системы, образующейся при адсорбции анионов мыла на стандартно загрязненной ткани.

Обзор научной и патентной литературы показал, что известные способы исследования, такие как метод электрофореза и кондуктометрический метод, несмотря на высокую точность и простоту определения не находят широкого применения. В этих методах, измеряемая электропроводность является суммой электропроводностей всех ионов, присутствующих в растворе, поэтому даже малейшие примеси значительно искажают результаты анализа [3].

Кроме того, планируемые объекты исследования — растворы натриевых солей жирных кислот, могут содержать существенно отличающиеся количества электролитов (в том числе, хлористого натрия — от 0,5 до 1,0%, содопродуктов, пересчете на Na_2O от 0 до 0,22%) [4].

В связи с задачей разработки способа изучения, приближенного к естественным условиям (без принудительного воздействия электрических полей на анионы мыла), был разработан *гравиметрический метод*, позволяющий получить необходимые результаты прямым взвешиванием образцов ткани до и после эксперимента.

В качестве объекта исследования были выбраны образцы ткани с постоянными характеристиками и соответствующие стандартизованным требованиям: к геометрическим размерам, свойствам и составу образцов исходной ткани; к составу загрязнения; к способу нанесения загрязнения на ткань; методу определения степени загрязненности ткани (ГОСТ 22567.15 «Средства моющие синтетические. Метод определения моющей способности»).

В соответствие с рекомендациями нормативной документаций, применяемой при исследовании товарных твердых мыл [5], в экспериментах применялась вода с жесткостью равной 5,35 ммоль–экв/л.

Методика эксперимента заключается в том, что загрязненный образец ткани обрабатывается без механического воздействия в течение 3–6 с раствором рецептурной смеси натриевых солей жирных кислот 1% концентрации. После извлечения образца ткани и полного стекания моющего раствора, образец высушивается до постоянного веса при температуре 50°C.

Средние значения параметров трех параллельных экспериментов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Масса молекул мыла, адсорбированных на загрязненной поверхности ткани.

№ п/п	Параметры раствора		Время обработки ткани раствором, с	Размеры образца ткани, мм	Масса исходного образца M_1 , г	Температура сушки, °C	Масса высушенного образца M_2 , г	$\Delta M = M_2 - M_1$, г
	Концентрация, %	Температура, °C						
1	1,0	40,0	3	65,0x 90,0	0,9490	50,0	0,9355	0,0133
2	1,0	40,0	4	65,0x 90,0	0,9392	50,0	0,9258	0,0134
3	1,0	40,0	5	65,0x 90,0	0,9574	50,0	0,9439	0,0135
4	1,0	40,0	6	65,0x 90,0	0,9398	50,0	0,9262	0,0136
5	1,0	40,0	7	65,0x 90,0	0,9398	50,0	0,9262	0,0136

Как следует из полученных данных, на обеих сторонах исследуемых образцов ткани общей площадью $2S = 1,17 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$, адсорбируется $\Delta M = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ кг}$ молекул мыла, что составляет около $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ мыла на каждый квадратный метр загрязненной поверхности.

Для количественной оценки образовавшейся системы были использованы два допущения, применяемые другими исследователями:

1. толщина первого адсорбционного слоя равняется длине углеводородного радикала наиболее длинной молекулы (в данном случае стеариновой кислоты) [6] и составляет около $l = 2,3 \cdot 10^{-9}$ м, толщина последующих слоев составляет $2l = 4,6 \cdot 10^{-9}$ м;
2. плотность адсорбционного слоя равна плотности твердого мыла и может составлять $\gamma = 1,0 \cdot 10^3$ кг/м³ [7].

Тогда количество образовавшихся слоев K достигает значений равных $2,6 \cdot 10^2$:

$$K = \Delta M / \gamma \cdot 2l = 1,2 \cdot 10^{-3} / 1 \cdot 10^3 \cdot 4,6 \cdot 10^{-9} = 2,6 \cdot 10^2.$$

То есть, с учетом погрешности эксперимента и сделанных допущений, можно полагать, что на поверхности загрязненной ткани образовалась система, состоящая более чем из одного монослоя, причем общее количество анионных слоев составляет величину два и более порядков.

На второй стадии работы, при исследовании гидрофобизации поверхности очищенной ткани, было сделано допущение о полном снятии загрязнения с исследуемого образца ткани в процессе стирки и последующие эксперименты были проведены с образцами незагрязненной ткани. Исследования проводили по вышеуказанной методике с дополнительным ополаскиванием ткани в режимах, соответствующих ГОСТ 22567.15 «Средства моющие синтетические. Метод определения моющей способности». В соответствии с указанным стандартом ополаскивание проводили в стиральной машине лабораторного типа «Линитест», представляющей собой водяной термостат с автоматическим регулированием температуры воды, в котором находится вращающийся элемент, состоящий из ротора для установки банок с испытуемым раствором. Частота вращения ротора составляет (40 ± 2) об/мин. В каждую банку помещают по пять фторопластовых шариков по ГОСТ 1007 весом $(1,4 \pm 0,2)$ г каждый, наливают по 200 см³ воды температурой $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$, помещают исследуемый образец ткани, закрывают крышками, устанавливают в гнездо ротора, включают мотор и проводят полоскание в течение 2 мин при температуре воды в стиральной машине $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$, затем мотор выключают, банки открывают, воду сливают. Второе полоскание проводят в тех же банках при температуре воды в банках и в баке стиральной машины $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ в том же количестве воды. Продолжительность полоскания — 2 мин. После полоскания образцы ткани высушивали до постоянного веса при температуре 500°C .

Результаты исследования представлены в табл. 2.

Таблица 2. Количество адсорбционно-адгезионных слоев анионов мыла на поверхности чистой ткани.

№ п/п	Время обработки ткани раствором, с.	Масса исходного образца ткани M_1 , г	Масса обработанного образца ткани M_2 , г	$\Delta M = M_2 - M_1$, г	Масса образца ткани после полоскания M_3 , г	$\Delta M_1 = M_3 - M_1$, г	$\Delta M_1 \cdot 10^{-4}$, кг	К
1	3	0,8930	0,9128	0,0198	0,8950	0,0020	1,7	29
2	4	0,8743	0,8936	0,0193	0,8769	0,0026	2,0	34
3	5	0,8837	0,9032	0,0195	0,8868	0,0031	2,6	45
4	6	0,8692	0,8883	0,0191	0,8733	0,0041	3,5	60
5	7	0,8692	0,8883	0,0191	0,8733	0,0041	3,5	60

Из представленных данных видно, что на поверхности незагрязненной ткани после полоскания сохраняется $1,7-3,5 \cdot 10^{-4}$ кг/м² анионов мыла, образующих систему состоящую из 29–60 адсорбционно-адгезионных слоев.

Анализ полученных данных позволяет представить образовавшуюся слоистую систему как результат адсорбционных и адгезионных процессов.

В соответствии с основными положениями термодинамики, образование адсорбционного слоя является самопроизвольным процессом, при котором анионы, адсорбируясь на поверхности загрязнения, образуют мономолекулярный слой, углеводородные радикалы которого погружены в загрязнения. Мицеллы исходного раствора являются поставщиками анионов и обеспечивают полное насыщение адсорбционного слоя.

Загрязнения с адсорбционным слоем на его поверхности и моющий раствор образуют две самостоятельные фазы, взаимодействие между которыми определяются силами адгезии [2].

Тогда строение монослоя можно рассматривать как матрицу дальнейшего структурирования адгезионной системы. Если допустить, что в условиях эксперимента, монослой является верхним рядом плоской мицеллы, то очевидно, что строение прилежащего к нему адгезионного слоя, формируется под одновременным влиянием монослоя и мицелл исходного раствора, что определяет промежуточное значение его свойств. Образование третьего и последующих слоев протекает по этому же механизму влияния, и в результате образуется мицеллярная система, разделенных тонкими прослойками водной фазы.

Из этого следует, что между монослоем и раствором образуется пограничная область, состоящая из постепенно изменяющихся мицеллярных агрегатов. При этом структура второго бислоя будет близка к структуре монослоя, а верхний слой адгезионной системы будет соответствовать структуре и свойствам исходного раствора. Общая толщина пограничной области H , состоящая из адгезионных слоев с последовательно изменяющимися структурой и свойствами, может составлять величину порядка 10^{-5} – 10^{-6} м.

Очевидно, что в условиях эксперимента, после извлечения образца ткани из моющего раствора, в результате понижения концентрации воды при сушке и отсутствии влияния исходного моющего раствора, происходит сжатие и деформация пограничной области.

В статическом состоянии исходный моющий раствор представляет собой мицеллярную систему в начальной стадии структурирования, характеризующуюся усилением непосредственного, или (что более вероятно), через слои дисперсной среды, контакта боковых участков пластинчатых мицелл друг с другом. На торцах боковых участков двойные электрические слои наименее развиты, и именно в этих местах проявляется действие молекулярных сил, обуславливающих сцепление мицелл [8]. В результате образуется замкнутая разветвленная структура (рис. 1).

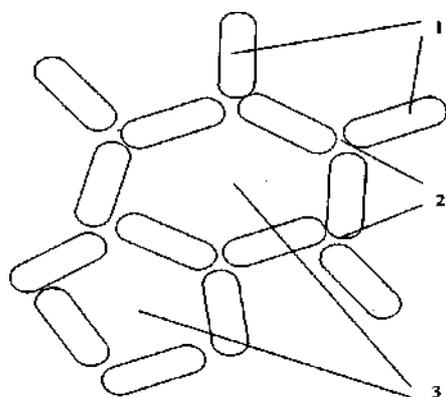


Рис. 1. Структура исходного моющего раствора в статическом состоянии
1 — пластинчатые мицеллы (дисперсная фаза), 2 — участки поверхности мицелл, с минимальным развитием двойного электрического слоя. 3 — пространство структуры, заполненное дисперсионной средой.

Отсюда следует допустить, что в условиях, приближенных к практическим, на загрязненной поверхности ткани, погруженной в моющий раствор, строение пограничной области будет постепенно изменяться от плоско-параллельной упаковки до разветвлено — замкнутой.

Важно отметить, что в условиях эксперимента углеводородные радикалы анионов монослоя, длина которых составляет $2,3 \cdot 10^{-9}$ м, не достигают поверхности ткани, так как общая толщина загрязнений составляет, по нашей оценке, около 10^{-6} – 10^{-5} м.

Тогда, моющую систему в условиях эксперимента можно представить в виде двухфазной системы: *моющий раствор — загрязнения*, а моющий процесс в начальной стадии — как отделение *верхней части (верхнего слоя)* загрязнений от их общего массива.

Следует допустить, что переход в трехфазную систему: *моющий раствор — загрязнение — ткань* достигается при толщине оставшихся загрязнений сопоставимой с длиной углеводородной части аниона. И именно на этой стадии, в условиях эксперимента, начинается удаление загрязнения непосредственно с поверхности ткани.

Таким образом, начальная стадия реального моющего процесса может быть представлена следующей схемой: образование адсорбционно-адгезионной системы → частичное удаление загрязнений → начало удаления загрязнения с очищаемой поверхности.

Выводы

1. Впервые экспериментально исследована адсорбция анионов твердого мыла на загрязненной и очищенной ткани в реальном моющем процессе.

2. Образование многослойной адсорбционно-адгезионной системы является одним из основных постоянно действующих актов реального моющего процесса — от его начальной стадии до окончательного удаления загрязнения, а также в условиях максимального разбавления моющего раствора в режиме ополаскивания.

3. В начальной стадии моющего процесса количество анионных слоев мыла, адсорбирующихся на загрязненной поверхности, может достигать величины равной двум порядкам.

4. На поверхности ткани, очищенной от загрязнений, адсорбционно-адгезионная система состоит из 29–60 анионных слоев.

5. Выявленные закономерности адсорбции и адгезии анионов мыла на загрязненной и очищенной поверхности могут быть использованы для развития теоретических представлений о механизме моющего действия мыл, состоящих из натриевых солей жирных кислот.

Список литературы

1. Плесовских, В.А. Физико-химия и технология производства мыла. / В.А. Плесовских, О.А.Дубовик, А.А. Безденежных. — С.Пб.: ХИМИЗДАТ, 2007. — 334с.
2. Зимон, А.Д. Коллоидная химия./ А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. — М.: ВЛАД-МО, 1999. — 317с.
3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ: учебн. пособие / Т.П. Большакова [и др.]. — Екатеринбург, УГТУ-УПИ, 2007. — 92с.
4. ГОСТ 28546-2002 Мыло туалетное твердое. Общие технические условия; Введ.06.11.2002. — Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2002. — 11с.
5. ГОСТ 790-89 Мыло хозяйственное твердое и мыло туалетное. Правила приемки и методы испытаний; Введ. 01.01.95 — М. Государственный комитет СССР по стандартам. — 21с
6. Товбин, И. М. Производство мыла./И.М. Товбин — М.: Пищепромиздат, 1976. — 484с.
7. Ребиндер, П.А. Поверхностно-активные вещества./ П.А.. Ребиндер — М, «ЗНАНИЕ» , 1961. — 78с.
8. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсионные системы./ Ю.Г. Фролов — М.: ХИМИЯ, 1989 — 462с.

Study of anion adsorption in sodium soaps on dirty and cleaned cloth

Potchernikov V.I.

The results of experimental study of soap molecules adsorption on dirty and cleaned cloth are presented. Formation of adsorption-adhesive system was found on the dirty surface. The system consisted of molecules of fat acid sodium salts.

Keywords: adsorption, adhesion, soap.