

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет»
Биолого-химический факультет
Кафедра неорганической и аналитической химии

Д.А. Меркулов

КОМПЛЕКСОНЫ И ПАВ В СРЕДСТВАХ БЫТОВОЙ ХИМИИ

Учебное пособие



Ижевск
2013

УДК 661.185
ББК 35.785
М 61

Рекомендовано к изданию Учебно-методическим советом УдГУ

Рецензент: д.х.н., профессор В.И. Корнев

Меркулов Д.А.

М 61 Комплексоны и ПАВ в средствах бытовой химии: учебное пособие. – Ижевск: Из-во «Удмуртский университет», 2013. – 111 с.

Настоящее учебное пособие по химии содержит лекционные материалы к спецкурсам «Анализ и свойства средств промышленной и бытовой химии» и «Химический анализ и применение комплексонов в средствах бытовой химии». Пособие состоит из трех глав, посвященных свойствам, получению, применению и безопасности компонентов и средств бытовой химии, а также проблемам водоподготовки на предприятиях бытовой химии. Наибольшее внимание из сырьевых компонентов уделено комплексонам и поверхностно-активным веществам (ПАВ).

Учебное пособие предназначено для студентов-магистров по направлению подготовки 020100 Химия (020120 Аналитическая химия).

УДК 661.185
ББК 35.785

© Д.А. Меркулов, 2013
© ФГБОУ ВПО «Удмуртский
государственный университет», 2013

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Глава I. Компоненты бытовых средств для чистки и ухода	
Комплексоны в товарах бытовой химии	5
Алфа-олефинсульфонаты	9
Аминоксиды	15
Гидротропы и солюбилизаторы	23
Кислородсодержащие отбеливатели	26
Первичные алкилсульфаты	29
Поликарбоксилаты	35
Применение кислот в средствах бытовой химии	41
Растворители в средствах бытовой химии	46
Ферменты и микроорганизмы в средствах бытовой химии	52
Щелочные компоненты средств бытовой химии	56
Глава II. Средства бытовой химии	
Средства для бесконтактной мойки автомобилей	60
Жидкое мыло	63
Средства для очистки металлических поверхностей	66
Средства для ручного и автоматического мытья посуды	71
Средства для удаления накипи	74
Средства для удаления пятен	78
Средства и способы очистки ковров и ковровых покрытий	81
Уход за мебелью: чистка и полировка поверхностей	84
Чистящие средства для автомобильных стекол	87
Чистящие средства для ванных комнат	91
Чистящие средства для духовок и грилей	95
Чистящие средства, рим-блоки и ароматизированные средства для WC	97
Глава III. Водоподготовка производств бытовой химии	
Обеззараживание воды	101
Умягчение воды методом ионного обмена	105

ВВЕДЕНИЕ

Поддержание чистоты в доме считается одной из основных потребностей человека. Чистые комнаты, мебель, одежда, оборудование, аппаратура, автомобиль, столовые приборы, посуда не только выглядят эстетично, но и соответствуют санитарным нормам. Общеизвестно, что чистота – залог здоровья. Неудивительно, что в повседневной жизни нас окружает множество чистящих и моющих средств бытовой химии: жидкие и твердые мыла, средства для мытья посуды, стеклоочистители, синтетические моющие средства (стиральные порошки), пятновыводители, отбеливатели, чистящие средства для духовок и кухонных плит, средства для ухода за сантехникой и многие другие. Знания о составе и способе применения того или иного средства необходимы и становятся особенно актуальными, когда требуется бережно очистить какую-либо загрязненную поверхность, чувствительную к повреждениям; выбрать средство безопасное в использовании; решить вопрос о соотношении стоимости и эффективности средства.

Актуальность издания настоящего учебного пособия обусловлена ограниченным перечнем и тиражом современных литературных источников, посвященных средствам бытовой химии. Популярны книги Ланге К.Р. «Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение», Хауталя Г. «Средства для очистки и ухода в быту. Химия, применение, экология и безопасность потребителей» и справочник «Поверхностно-активные вещества и композиции» под редакцией Плетнева М.Ю. в течение короткого времени были распространены среди специалистов в области бытовой химии и имеются далеко не в каждом университетском библиотечном фонде.

Особенность данного учебного пособия заключается в попытке найти научно обоснованные ответы на вопросы, связанные со свойствами, получением, применением и безопасностью наиболее распространенных видов сырья и продуктов бытовой химии. Пособие состоит из трех глав, посвященных сырьевым компонентам и средствам бытовой химии, а также проблемам водоподготовки на предприятиях бытовой химии. Наибольшее внимание уделено рассмотрению комплексонов и поверхностно-активных веществ (ПАВ) в средствах бытовой химии. Материал пособия представлен в виде тематических статей.

В первой главе для каждого сырьевого компонента приведена информация об его строении, физических и химических свойствах, промышленных способах получения, методах оценки состава и свойств, безопасности, основных производителях и поставщиках, а также областях применения.

Во второй главе при описании моющего или чистящего средств рассмотрены следующие его характеристики: тип удаляемых загрязнений; принцип действия средства на загрязнения; тип поверхности, на которой находится загрязнение; основные свойства средства; базовая рецептура; способ применения; безопасность использования средства; упаковка; срок годности.

В главе, посвященной проблемам водоподготовки, рассмотрены технологии улучшения качества исходной воды путем обеззараживания и умягчения методом ионного обмена.

Данное учебное пособие предназначено, прежде всего, для студентов-магистров, изучающих спецкурсы в области бытовых химикатов. Пособие также будет полезно учащимся, углубленно занимающимся химией, студентам-химикам и всем читателям, интересующимся научными и технологическими сторонами нашей жизни. Кроме того, пособие пригодится химикам-технологам предприятий-производителей средств бытовой химии, сотрудникам компаний-поставщиков сырья, желающим быстро получить информацию по данной тематике и узнать о новых тенденциях в сфере бытовой химии.

ГЛАВА I. КОМПОНЕНТЫ БЫТОВЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ЧИСТКИ И УХОДА

КОМПЛЕКСОНЫ В ТОВАРАХ БЫТОВОЙ ХИМИИ

При производстве и применении средств бытовой химии возникает необходимость предотвращения нежелательного действия различных ионов металлов, содержащихся в растворе, а также удаления нерастворимых соединений металлов, загрязняющих поверхность. Данная задача решается с использованием комплексообразующих веществ, способных образовывать с ионами металлов комплексные соединения и тем самым уменьшать или полностью предотвращать их негативное воздействие. Среди разнообразных комплексообразователей наиболее эффективными являются комплексоны. Комплексоны называют органические соединения, содержащие в молекуле электродонорные атомы N, S, O, P, а также карбоксильные, фосфоновые, арсоновые, сульфоновые и др. группы, способные образовывать координационные связи с ионами металла. Отличительной особенностью комплексонов является содержание в их молекуле трёх и более электродонорных центров. В результате присоединения иона металла к комплексону образуются циклические структуры – хелаты (от греческого – клешня). В соответствии с термином «хелат» комплексон следует представлять в виде какого-то краба, который прочно захватывает ион металла, и чем больше клешней, тем прочнее захват. Замыкание циклов при образовании комплексонов (комплексных соединений ионов металлов с комплексонами) является важным фактором, обуславливающим их высокую устойчивость. На рис. 1.1 представлена графическая формула этилендиаминтетраацетата металла, в которой комплексон, имеющий 6 электродонорных центров, образует 5 хелатных циклов.

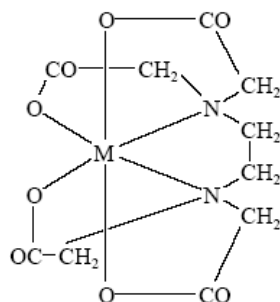


Рис. 1.1. Этилендиаминтетраацетат металла

Синтез первых комплексонов был осуществлён ещё в конце XIX в. Началом промышленного производства комплексонов принято считать 1936 г., когда немецкая фирма «Farben Industrie» выпустила на мировой рынок продукты для умягчения воды с запатентованными названиями Трилон А и Трилон Б, представляющие собой натриевые соли нитрилотриуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислот. В это же время начались интенсивные исследования свойств, способов синтеза и областей применения комплексонов. В настоящее время ассортимент промышленных комплексонов, в виде кислот и различных солей, насчитывает более 200 видов (табл. 1.1).

Применение комплексонов, как и любых других веществ, основывается исключительно на свойствах этих соединений. Рассмотрим подробнее характеристики комплексонов, которые обуславливают их использование в продуктах бытовой химии.

Комплексоны образуют устойчивые комплексные соединения с ионами металлов в стехиометрических концентрациях в широком диапазоне значений pH

Основными характеристиками комплексных соединений являются их состав и константа устойчивости (β). Как уже упоминалось ранее, комплексоны имеют наиболее высокие значения констант устойчивости в сравнении с другими комплексообразующими агентами.

ми. Для связывания ионов металлов в комплексоны достаточно уже стехиометрического количества комплексона, что, безусловно, важно при приготовлении концентрированных продуктов и снижения их сырьевой стоимости. При составлении рецептов средств бытовой химии необходимо помнить, что эквивалентное взаимодействие иона металла и комплексона определяется их мольным отношением, а не массовым. При одинаковой стоимости комплексонов предпочтительнее использовать продукт с меньшей молярной массой (табл. 1.1). Правило справедливо, если мольный состав комплексонов одинаковый, а константы их устойчивости близки между собой.

Таблица 1.1. Некоторые товарные формы комплексонов

Название кислоты (русск./англ.)	Химическая формула	М, г/моль
1,3-Пропилендиаминтетрауксусная кислота (ПДТА, PDТА)	$C_{11}N_2O_8H_{18}$	306
2-Фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота (ФБТК, РВТС)	$C_7PO_9H_{11}$	270
Гексаметилендиаминтетраметилфосфоновая кислота (ГДТФ, HDTMP)	$C_{10}N_2P_4O_{12}H_{28}$	492
Гидроксиэтиламинобисметилфосфоновая кислота (ГЭБФ, НЕМРА)	$C_4NP_2O_7H_{13}$	249
Гидроксиэтилэтилендиаминтриуксусная кислота (ГЭДТА, HEDТА)	$C_{10}N_2O_7H_{15}$	275
Глютаминдиуксусная кислота или 1,3-дикарбоксипропан-1-иминодиуксусная кислота (ГЛДА, GLDA)	$C_9NO_8H_{13}$	263
Диэтилентриаминпентаметилфосфоновая кислота (ДТПФ, DTPMP)	$C_9N_3P_5O_{15}H_{28}$	573
Диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПА, DTPA)	$C_{14}N_3O_{10}H_{23}$	393
Метилглициндиуксусная кислота (МГДА, MGDA)	$C_7NO_6H_{11}$	205
Нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ, АТМР)	$C_3NP_3O_9H_{12}$	285
Нитрилотриуксусная кислота (НТА, NTA)	$C_6NO_6H_9$	191
Оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ, HEDP)	$C_2P_2O_7H_8$	206
Этилендиаминтетраметилфосфоновая кислота (ЭДТФ, EDTMP)	$C_6N_2P_4O_{12}H_{20}$	436
Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА, EDTA)	$C_{10}N_2O_8H_{16}$	292

Синтетически изменяя строение и состав комплексонов можно управлять процессами комплексообразования. Так, например, замена ацетатной группировки в ЭДТА на гидроксиэтильную позволяет гидроксиэтилэтилендиаминтриуксусной кислоте придать свойство избирательно взаимодействовать с кальцием и магнием в слабокислых средах, в то время как ЭДТА формирует комплексоны с данными металлами только в щелочных растворах. Высокая устойчивость комплексонов расширяет интервал pH их существования, что способствует созданию эффективных композиций в условиях значительных изменений кислотности среды. Природа комплексона определяет мольный состав комплексов с одинаковым металлом. ОЭДФ, например, образует комплексные соединения с кальцием состава металл : комплексон как 1:1, так и 2:1, что делает данное соединение гораздо эффективнее других комплексонов, формирующих комплексоны только мольного состава 1:1. Константы устойчивости и состав комплексонов являются справочными величинами. Зная дополнительно константы диссоциации комплексонов и константы гидролиза ионов металлов, можно смоделировать любое равновесие комплексообразования в системе металл – комплексон не проводя экспериментальных исследований.

Общеизвестно, что ионы тяжёлых металлов (железа, марганца, меди и др.) являются катализаторами разложения пероксидных соединений и способствуют окислению неустой-

чивых органических соединений. Добавки комплексонов связывают и инактивируют ионы тяжёлых металлов. Для стабилизации концентрированной перекиси водорода и надуксусной кислоты при их хранении и использовании, широко применяют ОЭДФ, ЭДТА, ДТПА и НТФ. Добавки таких комплексонов как ДТПА, ДТПФ, ЭДТА, ЭДФ и ФБТК делают процесс щелочного отбеливания и дезинфекции плавным и управляемым. Для предотвращения окисления душистых веществ, растительных экстрактов и масел, красителей, ферментов, оптических отбеливателей и др. выгодно использовать эффективные ЭДТА и ОЭДФ. Небольшие концентрации этих комплексонов значительно увеличивают сроки хранения продукции, особенно в критических условиях (высокие температуры, длительный контакт с открытым воздухом, загрязнение продукта металлосодержащими примесями и др.).

Ионы кальция и магния, присутствующие в рабочих растворах, могут отрицательно влиять на пенообразование и моющую способность средств бытовой химии. Это свойство проявляется во всех случаях, когда соли жёсткости образуют с поверхностно-активными веществами нерастворимые или малодиссоциирующие соли. Наиболее критичны в этом отношении соли высших карбоновых кислот (мыла), алкилбензолсульфонаты, алкилсульфаты. Добавление ЭДТА, НТА, ОЭДФ, ГЭДТА, и др. экономичных и доступных комплексонов в моющие и чистящие средства позволяет количественно связать ионы кальция и магния в растворимые устойчивые комплексы и, таким образом, нейтрализовать их нежелательное действие. Рецептуры, содержащие комплексоны, характеризуются высокими разбавлениями даже в жёсткой воде (в том числе и морской), повышенной моющей и чистящей способностью. Добавки комплексонов также предупреждают эффект посерения (инкрустирования волокон) при стирке тканей в жёсткой воде.

Использование в составе моющих и чистящих средств неподготовленной жёсткой воды может приводить к нежелательному помутнению и осадкообразованию в готовых продуктах при их производстве и хранении. Умягчение воды комплексонами позволяет избежать выпадения нерастворимых солей, что особенно важно для прозрачных продуктов.

Нерастворимые в воде оксидные и солевые плёнки металлов легко удаляются с очищаемых поверхностей при применении комплексонсодержащих средств. Растворение соединений металлов при этом можно осуществлять при различных значениях кислотности среды. Гидроксиды и оксиды железа в кислых средах могут быть переведены в раствор за счёт избытка протонов, даже в отсутствии комплексообразователей. Однако, присутствие ЭДТА, ОЭДФ, ДТПА, ДТПФ и др. комплексонов в таких системах значительно интенсифицирует процессы за счёт комплексообразования ионов железа, находящихся в растворе и смещения равновесия. В качестве комплексообразователей, способных к взаимодействию с железом в щелочных средах можно предложить ГЭДТА и глюкогептонат. Для удаления нерастворимых солей жёсткости хорошо зарекомендовали себя такие продукты как НТА, ОЭДФ, МГДА, ГЛДА и др.

Многие загрязнители, такие как пятна от вина, крови, кофе, чая, травы и т.д., представляют собой органические металлосодержащие окрашенные вещества. Специфическое выведение таких пятен значительно улучшается в результате комплексообразования с металлами, входящими в состав окрашенных соединений. Данный эффект проявляется уже при невысоких температурах стирки, а также в рецептурах, в которых не используются пероксидсодержащие соединения.

Комплексоны предотвращают (ингибируют) осаждение малорастворимых солей при субстехиометрических концентрациях

Проявление эффекта субстехиометрии наблюдается для фосфорсодержащих комплексонов. Микродозы этих веществ ($1\text{--}15\text{ г/м}^3$) предотвращают осаждение труднорастворимых солей, например, карбонатов и фосфатов кальция или магния, сульфатов кальция или бария. Ингибирующее действие фосфонатов на процесс кристаллизации солей, очевидно, связано с их адсорбцией на активных центрах (дефектах) поверхности растущего кристалла. В результате такого взаимодействия, уменьшается скорость роста кристалла вплоть до его полного

прекращения. Косвенным свидетельством этого может служить изменение формы и размеров кристаллов, образующихся в присутствии фосфорсодержащих комплексонов. В отсутствии фосфонатов кристаллы крупные, с упорядоченной структурой, трудноудаляемые с поверхности. При добавлении фосфонатов структура кристаллов становится неупорядоченной, кристаллы мелкие и имеют пониженную адгезию к металлическим и иным поверхностям. Наилучшее ингибирование осаждения CaCO_3 наблюдается при применении ОЭДФ, НТФ и ФБТК, а наилучшее ингибирование осаждения CaSO_4 наблюдается при применении ГДФ. Благодаря эффекту ингибирования солеотложений, фосфонаты являются незаменимыми добавками к жёсткой воде, контактирующей с нагревательными элементами утюгов, кипятильников, стиральных и посудомоечных машин.

Комплексоны являются диспергаторами

Диспергирующее действие комплексообразующих веществ основано на адсорбции их анионов частицами, суспендированными в воде. Частицы, имеющие отрицательный заряд на поверхности, отталкиваются друг от друга, дополнительно измельчаются и стабилизируются во взвешенном состоянии. Диспергирующий эффект комплексонов сильнее выражен у фосфонатов, чем у аминокарбоксилатов. Данное свойство используется для предотвращения нежелательного осаждения и слипания (хлопьеобразование) частиц. Применение фосфорорганических комплексонов в средствах бытовой химии позволяет стабилизировать пигменты в рецептурах с низкой вязкостью. В растворах моющих и чистящих средств, содержащих фосфонаты, уменьшается ресорбция загрязнений и увеличивается их грязеудерживающая способность.

Гидролитическая стабильность комплексонов

Модифицированием комплексонов удалось получить продукты, обладающие высокой устойчивостью к гидролизу в широком диапазоне значений pH, при высоких температурах и в присутствии окислителей. К этим соединениям можно отнести ДТПА, ДТФ, ОЭДФ, НТФ, ФБТК и некоторые другие продукты. Стойкость к гидролизу выгодно отличает комплексоны от таких комплексообразующих веществ как полифосфаты. Триполифосфат и гексаметофосфат не устойчивы в растворах при хранении, особенно при повышении температуры. Моющие и чистящие средства на их основе представляют собой в основном порошки или гранулы. Практика замены полифосфатов на комплексоны используется во многих жидких средствах бытовой химии. Способность комплексонов сохранять свои свойства в составе средств, содержащих окислитель, используется для усиления эффективности применения дезинфицирующих и отбеливающих средств.

Комплексоны являются ингибиторами коррозии

Поликарбоксилаты и фосфонаты являются хорошими ингибиторами коррозии углеродистой стали и некоторых цветных металлов. При применении комплексонов в виде композиций с синергетиками наблюдается изменение структуры поверхности металла. В результате воздействия комплексонов формируются защитные оксидные и адсорбционные плёнки препятствующие окислению и переходу ионов металла в раствор.

Растворы комплексонов характеризуются высокой буферной ёмкостью

Большинство комплексонов представляют собой многоосновные кислоты, диссоциирующие в широком интервале pH. Использование данных продуктов в концентрациях 5% и более способствует существенному росту буферной ёмкости систем. Это свойство комплексонов позволяет создавать продукты, характеризующиеся малым изменением величины кислотности рабочих растворов при значительных разбавлениях даже неподготовленной водой.

Комплексоны не представляют особой экологической опасности для окружающей среды

Большинство промышленных комплексонов характеризуются низкой токсичностью для человека и животных. Безопасность применения комплексонов подтверждается многочисленными научными исследованиями, проведёнными в рамках международных программ оценки рисков в течение длительного времени. При разработке новых продуктов особое внимание уделяется биоразлагаемости комплексонов в окружающей среде. В качестве сырь-

евои основы всё чаще используются природные, возобновляемые источники сырья. Относительно новыми экологически чистыми продуктами считают МГДА, ГЛДА и ФБТК (рис. 1.2). Данные аминокарбоксилаты и фосфонат рассматриваются как альтернатива использования таких базовых комплексонов как ЭДТА, НТА, ОЭДФ и НТФ.

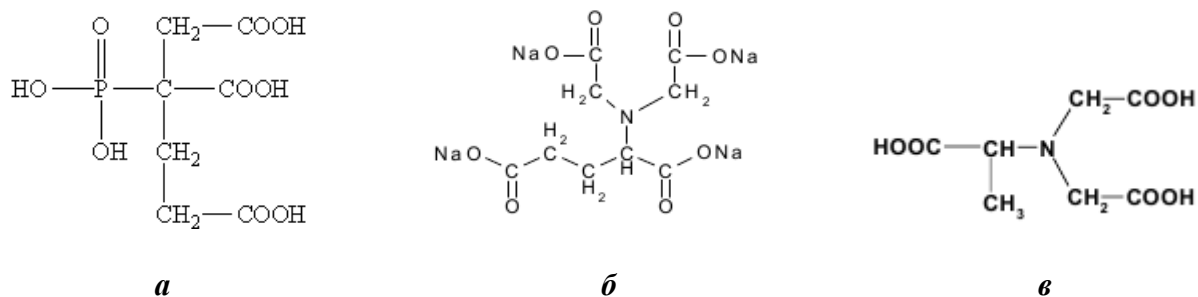


Рис. 1.2. 2-Фосфобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота (а), натриевая соль глютаминдиуксусной кислоты (б), метилглициндиуксусная кислота (в)

Рассмотренные общие свойства и применения комплексонов позволяют заключить, что современные конкурентноспособные средства бытовой химии невозможны без использования данных соединений.

Литература

1. Н.М. Дятлова, В.Я. Тёмкина, К.И. Попов. Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
2. Средства для очистки и ухода в быту. Химия, применение экология и безопасность потребителей/ Под ред. Германа Г. Хаутала и Гюнтера Вагнера. М.: Косметика и медицина, 2007. 440 с.
3. Комплексоны и их применение в народном хозяйстве и медицине// Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. 1984. Т. 29. В. 3.
4. www.zsm.de/ Информационные материалы по фосфонатам марки Cublen®. Zschimmer & Schwarz Mohsdorf GmbH & Co. KG.
5. www.basf.com/ Информационные материалы по комплексонам марки Trilon®. BASF.
6. www.dissolvine.com/ Информационные материалы по комплексонам Dissolvine®. Akzo Nobel

АЛЬФА-ОЛЕФИНСУЛЬФОНАТЫ

Общая характеристика

Технические альфа-олефинсульфонаты (АОС) представляют собой не индивидуальный продукт, а смесь алкенсульфонатов (около 60-65%) и гидроксипансульфонатов (около 30-40%). Углеводородные радикалы данных сульфонов имеют нормальное строение (не разветвленные), а их графические формулы выглядят, преимущественно, следующим образом:

$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ – алкенсульфонат натрия,
 $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ – гидроксипансульфонат натрия, где $m = 4 - 20$.

Наиболее распространенными и важными промышленными продуктами являются соединения с длиной углеводородной цепи (C_n) $\text{C}_{14}-\text{C}_{16}$, сведения о которых будут рассмотрены далее. Альфа-олефинсульфонаты относятся к анионным поверхностно-активным веществам

(ПАВ), так как в водных растворах диссоциируют с образованием поверхностно-активных анионов:

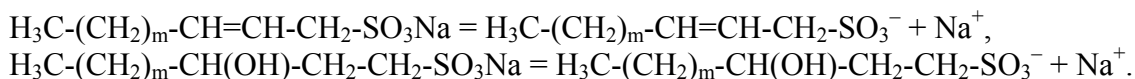


Таблица 1.2. CAS номера альфа-олефинсульфонатов натрия

CAS №	Длина цепи (C _n)	CAS №	Длина цепи (C _n)	CAS №	Длина цепи (C _n)
68957-17-5	C ₈	91722-27-9	C ₈ -C ₁₁	91082-14-3	C ₁₅ -C ₁₈
93686-13-6	C ₁₂	85536-12-5	C ₁₂ -C ₁₄	68513-49-5	C ₁₅ -C ₂₀
93686-14-7	C ₁₄	68439-57-6	C ₁₄ -C ₁₆	91722-28-0	C ₁₆ -C ₁₈
93686-15-8	C ₁₆	98072-64-1	C ₁₄ -C ₁₈	92202-36-3	C ₁₈ -C ₂₀
93686-16-9	C ₁₈	97593-58-3	C ₁₄ -C ₂₀	97766-43-3	C ₂₀ -C ₂₄

Физические свойства

Альфа-олефинсульфонаты представляют собой белые или светло-желтые твёрдые вещества, хорошо растворимые в воде и низших спиртах, являющиеся отличными пенообразователями, эмульгаторами и смачивателями. Формы товарных продуктов различаются между собой. Твёрдые альфа-олефинсульфонаты, содержащие до 97% мас. основного вещества, выпускают в виде порошков и чешуек, а жидкие производятся в виде подвижных растворов (содержание основного вещества 38-42% мас.) или пасты (70% мас.).

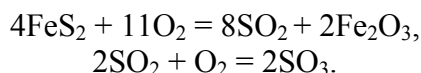
Альфа-олефинсульфонаты натрия образуют высокую, кремообразную пену, устойчивую в жесткой воде. Внешний вид и консистенция пены АОС близка к свойствам пены алкилсульфатов натрия. Высота и устойчивость пены АОС напоминает свойства пены оксиэтилированных алкилсульфатов натрия. Разбавленные (7-10%) растворы смесей альфа-олефинсульфоната натрия + лауретсульфата (3 ЕО) натрия + кокодиэтаноламида в соотношениях 72:25:3 и 60:37:3 сильно загущаются хлоридом натрия, хлоридом магния, сульфатом натрия, сульфатом магния и другими солями (3-5%).

Смачивающая и моющая способность альфа-олефинсульфонатов натрия превосходит аналогичные свойства линейных алкилбензолсульфонатов натрия в широком диапазоне температур, особенно в концентрированных растворах электролитов.

Промышленные способы получения

Альфа-олефинсульфонаты получают в ходе непрерывного процесса сульфирования альфа-олефинов фракций C₁₂-C₁₄ или C₁₄-C₁₆ в пленочном реакторе с автоматическим распределением температуры и расхода реагентов. В качестве сульфлирующего агента используют оксид серы(IV), который может быть получен тремя основными способами:

- сжиганием серы в атмосфере сухого воздуха с последующей конверсией образовавшегося оксида серы(II) до SO₃ на ванадиевом катализаторе V₂O₅;
- отгонкой SO₃ из олеума с концентрацией 20-30 мас.%;
- обжигом пирита:



Наиболее востребованным способом получения оксида серы(VI) является процесс сжигания серы. Получение оксида серы(VI) и альфа-олефинсульфонатов чаще всего совмещают на одном предприятии в целях экономии. В случае необходимости, SO₃ сжижают, стабилизируют от полимеризации соединениями бора, фосфора или серы (менее 1%) и транспортируют к месту производства ПАВ.

Основным аппаратом для сульфирования является сульфуратор. Промышленные реакторы для сульфирования производятся компаниями *Chemiton Corp.* (США), *Ballestra* (Италия), *Mazzoni* (Япония) и др. Устройство сульфуратора *Ballestra* изображено на рис.1.3.

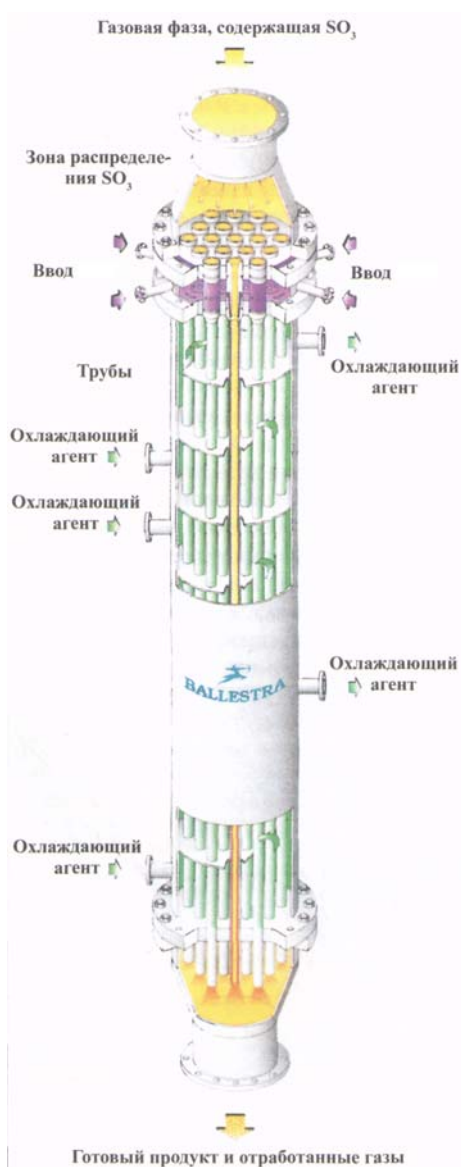


Рис. 1.3. Многотрубчатый пленочный реактор для сульфирования [6]

Схема процесса сульфирования альфа-олефинов представлена на рис. 1.4. Смесь воздуха и SO_3 из конвертора поступает на сепаратор, в котором отделяются следы олеума и механические примеси. Затем газы подаются в зону реакции, проходя концентрические трубы реактора снизу-вверх. В противоположном направлении, сверху-вниз, тонкой пленкой движутся альфа-олефины. Для реакции используется небольшой молярный избыток SO_3 . Процесс сульфирования протекает с высокой скоростью и сопровождается выделением большого количества тепла. При помощи теплообменников температура в реакторе поддерживается в диапазоне 35-40°C. При данных условиях альфа-олефины имеют низкую скорость течения и в то же время образуют достаточно тонкую пленку для проникновения SO_3 . За ходом процесса следят по изменяющемуся кислотному числу получаемой альфа-олефинсульфоновой кислоты. Нейтрализацию АОС-кислоты проводят раствором гидроксида натрия при энергичном перемешивании и контроле температуры около 70°C. Количество щелочи при нейтрализации берут в некотором избытке, необходимом для последующей стадии гидролиза.

Процесс взаимодействия нейтрализованной смеси с водой осуществляют в течение 60-90 минут при температуре 130-140°C. Из гидролизатора альфа-олефинсульфонаты закачивают в емкость, в которой корректируются все необходимые свойства продукта.

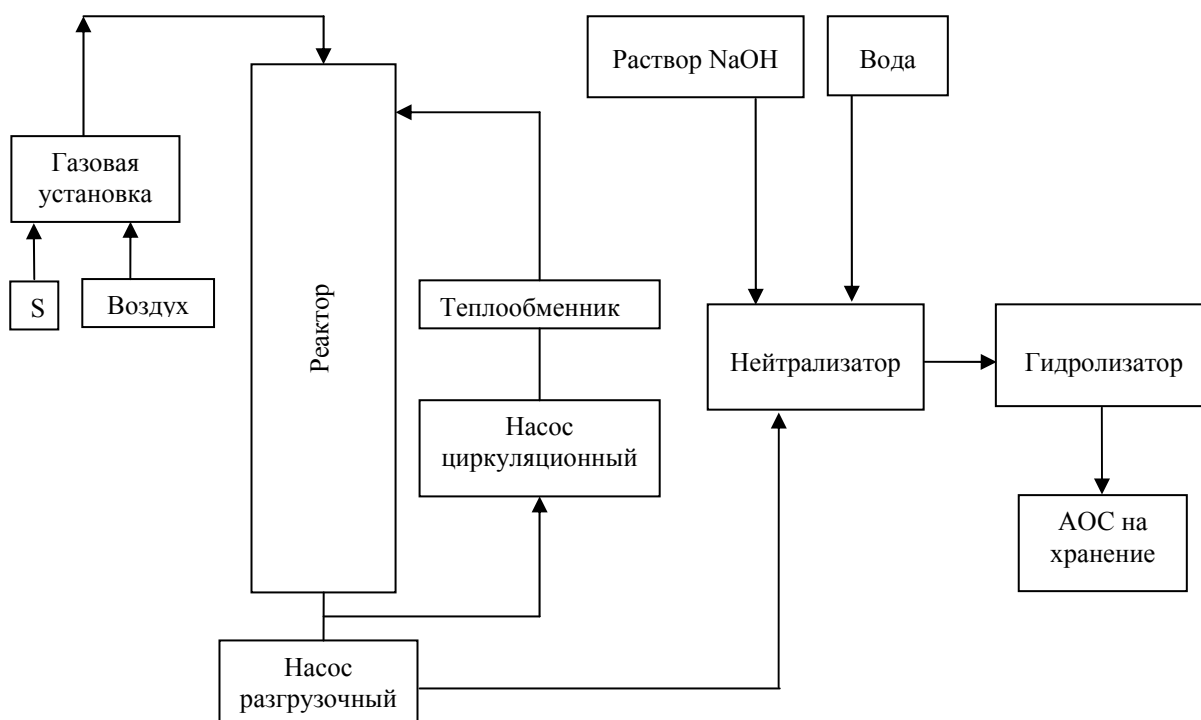


Рис. 1.4. Схема непрерывного процесса сульфирования

Материальный баланс процесса получения альфа-олефинсульфонатов натрия из исходного сырья может быть представлен следующей схемой (рис. 1.5).

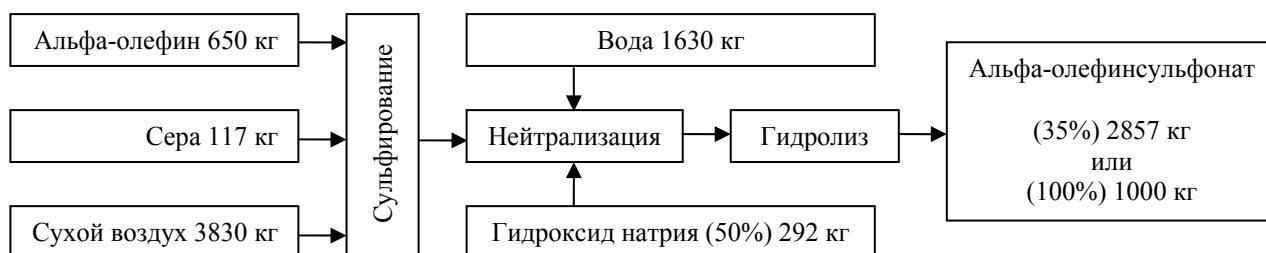
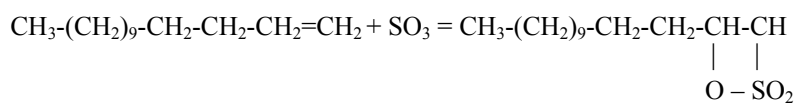


Рис. 1.5. Материальный баланс процесса получения альфа-олефинсульфоната натрия

Многокомпонентный состав получаемых альфа-олефинсульфонатов натрия объясняется сложным механизмом реакции сульфирования. Первой стадией реакции является образование из исходных реагентов промежуточного бета-сультона.



Бета-сультон

кислот, имеют более светлую окраску, поэтому кислотность среды в готовом продукте чаще всего приближена к верхней границе.

Вязкость альфа-олефинсульфонатов при 20°C не должна превышать 400 сантипуазов (cps). Снизить высокую вязкость продукта можно добавлением 2-5 % гидротропов, например ксилолсульфоната натрия.

Массовая доля альфа-олефинсульфоната в пересчете на основное вещество определяется по ГОСТ 28954-91 «Вещества поверхностно-активные и средства моющие. Определение содержания анионоактивного вещества методом прямого двухфазного титрования вручную или механическим путем». Метод заключается в определении анионоактивного вещества в среде, состоящей из водной и хлороформной фаз, посредством объемного титрования титрованным раствором катионоактивного вещества (бензотониум хлорид) в присутствии индикатора, состоящего из смеси катионного красителя – димидиума бромид и анионного красителя – кислотного синего.

Уровень сультонов в альфа-олефинсульфонатах должен строго контролироваться, поскольку сультоны являются сильными кожными сенсibilizаторами. Содержание сультонов в продукте не должно превышать 5 ppm. Остаточное содержание сультонов определяется методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Массовая доля несulfурированных соединений в продукте должна составлять не более 1,25-1,30%. Определение данного показателя осуществляется методом количественной отгонки непрореагировавших альфа-олефинов из анализируемой пробы.

Содержание сульфата натрия в альфа-олефинсульфонатах должно составлять не более 1%. Образование данной соли в основном обусловлено нейтрализацией избытка sulfурирующего агента (SO₃) гидроксидом натрия. Определение сульфата натрия проводится в водно-ацетоновой среде в присутствии индикатора дитизона прямым титрованием нитратом свинца.

Безопасность

По степени воздействия на организм при поступлении в желудок альфа-олефинсульфонаты относятся к умеренно опасным веществам - 3 класс опасности по ГОСТ 12.1.007. Альфа-олефинсульфонаты не обладают кожно-резорбтивным действием, обладают слабыми кумулятивными свойствами, резко выраженными раздражающими действиями на кожу и слизистые оболочки глаз. Аллергенные свойства не выявлены. Предельно допустимая концентрация (ПДК) альфа-олефинсульфонатов натрия в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,5 мг/дм³. Лимитирующий показатель вредности, по которому установлена ПДК, – органолептический (вызывает образование пены). Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) АОС для воздуха атмосферы населенных мест составляет 0,01 мг/м³.

При поступлении в окружающую среду альфа-олефинсульфонаты быстро биоразлагаются. В речной и других пресных водах первичная аэробная биоразлагаемость АОС составляет 95-100% в течение 2-8 дней. В анаэробных условиях первичная биоразлагаемость альфа-олефинсульфонатов составляет 31-43%. Экспериментальные данные, свидетельствующие о биоаккумуляции АОС в окружающей среде, не найдены.

Исследование токсичности альфа-олефинсульфонатов на водные организмы выявили токсичность С₁₄₋₁₈ АОС в диапазоне 10-100 мг/л для роста водорослей. Для дафний значение ЕС₅₀ (median effect concentration; концентрация вещества в водной среде, которая вызывает потерю функциональности 50% исследуемых особей) для С₁₄₋₁₈ АОС составляет 16,6 мг/л и для С₁₆₋₁₈ АОС – 7,7 мг/л. Исследования, проведенные с рыбой, показывают, что альфа-олефинсульфонаты С₁₆₋₁₈ более токсичны, чем АОС С₁₄₋₁₆. Для различных видов рыб средняя летальная доза LD₅₀ в течение 96 часов колеблется от 2,5 до 3,4 мг/л для АОС С₁₄₋₁₆ и от 0,5 до 0,9 мг/л для АОС С₁₆₋₁₈.

Хранение

Альфа-олефинсульфонаты в виде 38-40%-ных растворов рекомендуется хранить при температуре не ниже +15°C, чтобы избежать начала кристаллизации солей. При хранении ниже указанной температуры продукт рекомендуется подогреть и гомогенизировать перед применением. Для предотвращения биологического поражения в растворы альфа-олефинсульфонатов при производстве добавляют консерванты, например бронопол в количестве 0,03%.

Основные области применения

Альфа-олефинсульфонаты, обладают отличными моющими свойствами, высоким пенообразованием, стабильностью в широком диапазоне pH и безопасностью. АОС широко используются для производства стиральных порошков, средств для мойки автомобилей, жидкого мыла, средств для мытья посуды, щелочных и кислотных обезжиривателей металлических поверхностей (COP – мойка), пен для ванн, шампуней и других продуктов.

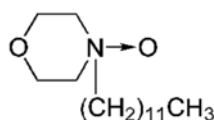
Литература

1. Плетнев М.Ю. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник. М.: Фирма Клавель, 2002. 768 с.
2. Николаев П.В. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2007. 116 с.
3. Handbook of Detergents, editor in chief: Uri Zoller, Part F: Production, edited by Uri Zoller.
4. www.desmetballestra.com
5. Хауталь Г., Вагнер Г. Средства для очистки и ухода в быту. Химия, применение, экология и безопасность потребителей. М.: Косметика и медицина, 2007. 440 с.
6. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. С.-П.: Профессия, 2005. 240 с.
7. ГОСТ 28954-91 Вещества поверхностно-активные и средства моющие. Определение содержания анионоактивного вещества методом прямого двухфазного титрования вручную или механическим путем.
8. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
9. ГН 2.1.5.689-98 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
10. T. Madsen, H.B. Boyd and other. Environmental and Health Assessment of Substances in Household Detergents and Cosmetic Detergent Products. Environmental Project No. 615. Miljøprojeckt. 2001.

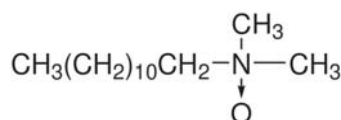
АМИНОКСИДЫ

Общая характеристика

Аминоксиды, также известные как N-окиси третичных аминов представляют собой химические соединения, которые содержат, семиполярную связь $N \rightarrow O$ или $N^+ - O^-$. В зависимости от того входит атом азота в состав ароматической системы или нет различают ароматические или алифатические аминоксиды.

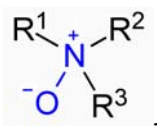


Ароматический
N-додецилморфолин N-оксид



Алифатический
додецилдиметиламин N-оксид

Общую графическую формулу алифатических аминоксидов можно представить в виде следующей графической формулы



где R^1 , R^2 и R^3 – радикалы с углеводородной цепью. Наибольшее практическое значение из них имеют аминоксиды, у которых два одинаковых короткоцепочечных радикала (метил или гидроксиэтил) и один радикал длинноцепочечный (C_8 - C_{18}). Данные аминоксиды называют высшими или жирными, они являются типичными представителями псевдокатионных неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Свойства катионных ПАВ аминоксиды приобретают в кислой среде, благодаря протонированию атома азота. Длинноцепочечные аминоксиды являются крупнотоннажными товарными продуктами, нашедшими применение в бытовых, косметических и специальных моющих средствах, отбеливателях, диспергаторах и антистатиках. Ароматические оксиды аминов производятся в гораздо меньших количествах. Они применяются, главным образом, как лекарственные препараты в фармацевтической промышленности и в данной статье подробно рассматриваться не будут.

Коммерческие аминоксиды представлены в табл. 1.4. Они могут быть как индивидуальными, так и смесевыми продуктами с широким распределением в углеводородной цепи.

Таблица 1.4. CAS номера важнейших аминоксидов

CAS-№	R^1, R^2	R^3	Химическое название
14048-77-2	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	Октадецилбис-2-гидроксоэтиламинооксид
1643-20-5	CH_3	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	Додецилдиметиламинооксид
2530-44-1	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	Додецилбис-2-гидроксоэтиламинооксид
2571-88-2	CH_3	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	Октадецилдиметиламинооксид
2605-78-9	CH_3	C_8H_{17}	Октилдиметиламинооксид
2605-79-0	CH_3	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	Децилдиметиламинооксид
3332-27-2	CH_3	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	Тетрадецилдиметиламинооксид
61788-90-7	CH_3	$\text{C}_8\text{-C}_{18}$	Алкил (коко) диметиламинооксид
61791-46-6	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{C}_8\text{-C}_{24}$	Алкил (таллов) бис-2-гидроксоэтиламинооксид
61791-47-7	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{C}_8\text{-C}_{18}$	Алкил (коко) бис-2-гидроксоэтиламинооксид
61792-31-2	CH_3	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3$	Додециламидопропилдиметиламинооксид
67806-10-4	CH_3	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3$	Тетрадециламидопропилдиметиламинооксид
68155-09-9	CH_3	$\text{R-CONH}(\text{CH}_2)_3$, где $\text{R} = \text{C}_8\text{-C}_{18}$	Кокамидопропилдиметиламинооксид
68955-55-5	CH_3	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$	Алкил $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ диметиламинооксид
70592-80-2	CH_3	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$	Алкил $\text{C}_{10}\text{-C}_{16}$ диметиламинооксид
7128-91-8	CH_3	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	Гексадецилдиметиламинооксид
85408-48-6	CH_3	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$	Алкил $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ диметиламинооксид
85408-49-7	CH_3	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$	Алкил $\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$ диметиламинооксид
93962-62-0	$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}$	Октадец-9-ен-1-илбис-2-гидроксоэтиламинооксид

Физические свойства

Аминоксиды производятся в виде прозрачных водных растворов светло-желтого цвета с массовой долей основного вещества 25-45%. Окиси аминов хорошо растворимы в воде и плохо совместимы с большинством органических растворителей. Устойчивы при нагревании

в 10% растворах гидроксида натрия и серной кислоты. Стабильны в растворах перекиси водорода и гипохлорита натрия.

В кислых средах окиси N-аминов протонируются. Отрицательный логарифм константы диссоциации (pKa) катионной формы аминоксидов меньше, чем для соответствующих аминов (табл. 1.5). Величина pKa соответствует pH при котором концентрации протонированной (катионной) и молекулярной форм аминоксида равны.

$$K_a = [R_3N^+OH]/([R_3NO][H^+])$$

Аминоксиды являются более слабыми основаниями, чем амины, из которых они получены. Их основные свойства определяются отрицательным зарядом на атоме кислорода, к которому происходит присоединение протона.

Таблица 1.5. Отрицательные логарифмы констант диссоциации аминоксидов и их аминов

Амин	CAS №	pKa	Аминоксид	CAS №	pKa
(CH ₃) ₃ N	75-50-3	9,74	C ₃ H ₆ NO	1184-78-7	4,65
(C ₂ H ₅) ₃ N	121-44-8	10,76	C ₆ H ₁₅ NO	2687-45-8	5,13
C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	121-69-7	5,06	C ₈ H ₁₁ NO	874-52-2	4,21
C ₆ H ₅ N(C ₂ H ₅) ₂	91-66-7	6,56	C ₁₀ H ₁₅ NO	826-42-6	4,53

Высшие аминоксиды в водных растворах ведут себя как типичные поверхностно-активные вещества. Ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) окиси аминов существуют в виде отдельных молекул. Выше этой концентрации аминоксиды находятся в виде мицелл (агрегатов, состоящих из десятков и сотен молекул). ККМ оксидов алифатических аминов уменьшается в ростом температуры раствора (табл. 1.6).

Таблица 1.6. Критическая концентрация мицеллообразования додецилдиметиламинооксида при различных температурах

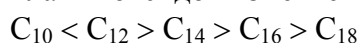
Температура, °C	ККМ, ммоль/л	Температура, °C	ККМ, ммоль/л
1	2,8	40	1,8
27	2,1	50	1,7

Время смачивания алкилдиметиламиноксидов в зависимости от длины углеродной цепи алкильного радикала имеет минимальное значение для додецилдиметиламина. Пенообразующая способность принимает максимальное значение, когда алкильная группа содержит 12 и 14 атомов углерода (табл. 1.7).

Таблица 1.7. Свойства алкилдиметиламиноксидов (R(CH₃)₂NO)

Аминоксид	CAS №	R	Время смачивания, с	Высота пены, мм
Октилдиметиламиноксид	2605-78-9	C ₈ H ₁₇	900	
Децилдиметиламиноксид	2605-79-0	C ₁₀ H ₂₁	150	138
Додецилдиметиламинооксид	1643-20-5	C ₁₂ H ₂₅	37	175
Тетрадецилдиметиламиноксид	3332-27-2	C ₁₄ H ₂₉	225	185
Гексадецилдиметиламиноксид	7128-91-8	C ₁₆ H ₃₃	900	30
Октадецилдиметиламинооксид	2571-88-2	C ₁₈ H ₃₇		17

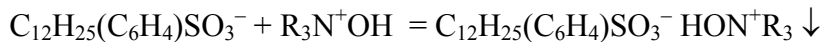
Моющая способность алкилдиметиламиноксидов изменяется в следующем ряду:



Способность к загущению алкилдиметиламиноксидов увеличивается с ростом молекулярной массы:



В присутствии анионных ПАВ протонированные аминоксиды образуют соли. Так, например, смешивание додецилбензолсульфоната с катионной формой аминоксида приводит к помутнению раствора

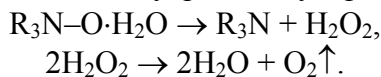


Аминоксиды взаимодействуют не только с сильными кислотами, но и слабыми, например фенолом, с образованием солей общей формулы $R_3N^+OHX^-$. Расположение в данных соединениях четырех заместителей у атома азота тетраэдрическое.

Химические свойства

Термическое разложение

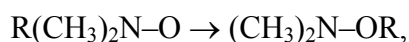
Большинство аминоксидов подвергаются термическому разложению между 80 и 200°C. При нагревании аминоксидов до температуры 80-100°C наблюдаются процессы отщепления и разложения пероксида водорода, а также внутримолекулярные перегруппировки.



Ароматические аминоксиды разлагаются при более высоких температурах, чем алифатические с образованием соответствующего амина.

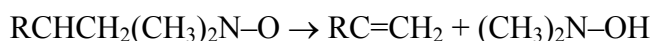
Перегруппировки

При нагревании до температур 80-165°C алифатических аминов, не имеющих атома водорода в β положении к атому азота, образуются замещенные гидросиламины (перегруппировка Майзенхаймера)



где $R = CH_2C_6H_5, CH(C_6H_5)_2$.

Алифатические аминоксиды, имеющие атом водорода в β положении к атому азота, при нагревании до 80-150°C образуют олефины и диалкилгидросиламины (перегруппировка Коупа)



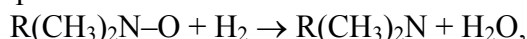
Нагревание аминоксидов до температур выше 125°C приводит к образованию не только продуктов перегруппировок, но и продуктов пиролиза. Так, например, для додецилдиметиламиноксида при его нагревании в герметичном сосуде получены также 2-метил-5-децилизоксазолидин, додецилдиметиламин и другие соединения.

Каталитическое разложение ионами металлов

Аминоксиды разлагаются в водных растворах в присутствии ионов тяжелых металлов, особенно при повышенных температурах. Так, растворы аминоксидов, контактирующих с нелегированной сталью в кислой среде разлагаются до вторичных аминов и альдегидов. Реакция катализируется ионами железа (II, III) и протекает по свободно-радикальному механизму. Катализаторами также могут являться ионы ванадия(III) и меди(I).

Восстановление

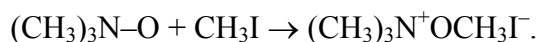
Аминоксиды восстанавливаются до соответствующих аминов гидрированием на никелевом или палладиевом катализаторах



в присутствии цинка в кислой среде и взаимодействием с хлоридом олова(II). Восстановление алифатических аминоксидов до третичных аминов можно осуществить также сернистой кислотой при комнатной температуре. Ароматические окиси аминов при данных условиях восстанавливаются только частично.

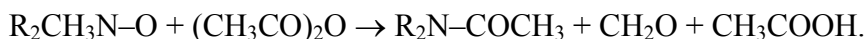
Алкилирование

Алкилирующие агенты, такие как диалкилсульфаты и алкилгалогениды реагируют с алифатическими аминоксидами с образованием четвертичных триалкилалкоксиаммониевых соединений. Например, метилйодид реагирует с триметиламин оксидом с образованием йодида триметилметоксиаммония



Ацилирование

Аминоксиды вступают в реакции с ацилирующими агентами, такими как ангидрид уксусной кислоты и ацетилхлорид с получением эфиров диалкиламидов и альдегида



Промышленные способы получения

В качестве сырья для получения аминоксидов используют третичные амины. В свою очередь третичные амины могут быть получены из различных соединений. Наибольшее количество третичных аминов получают из альфа-олефинов. Для этого сначала проводят реакцию между альфа-олефином и бромоводородом в присутствии перекисных катализаторов для получения алкилбромида. Затем взаимодействием алкилбромида с диметиламином, получают соответствующие третичные амины. Жирные спирты и кислоты также используются для производства третичных аминов по схемам:

RCOOH жирная кислота



RCOONH_4 аммонийная соль



RCONH_2 амид



$\text{RC}\equiv\text{N}$ нитрил



RCH_2NH_2 первичный амин



$\text{RCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ третичный амин

RCOOH жирный спирт

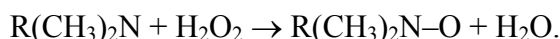


RCl алкил хлорид



$\text{RN}(\text{CH}_3)_2$ третичный амин

Аминоксиды в промышленности получают путем окисления третичных аминов 30-45% пероксидом водорода с использованием воды или водно-спиртового раствора в качестве растворителя



В качестве окислителей можно также использовать органические пероксокислоты, гидропероксиды или озон. Имеются сведения, что перкарбонат натрия в присутствии ренового катализатора (CH_3ReO_3) позволяет получать аминоксиды с высоким выходом в мягких условиях (50°C , 1-1,25 часа)

Рассмотрим один из существующих промышленных способов получения аминоксидов.

Рецептура

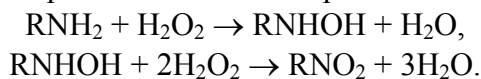
Тетрадецилдиметиламин	1475 кг
Пероксид водорода (35%)	640 кг
ЭДТА	1,5 кг
Вода	3225 кг

Использование солей этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) необходимо для связывания следовых количеств ионов тяжелых металлов в устойчивые комплексные соединения. В качестве стабилизаторов разложения перекиси водорода и аминоксидов можно также использовать другие комплексоны, такие как соли диэтилентриаминпентаметилфосфоновой кислоты (ДТПФ), диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА), а также монохлоруксусную кислоту.

Процесс

Водный раствор третичного амина и ЭДТА предварительно нагревают при перемешивании до температуры 55-65°C. Затем, не прекращая перемешивания, добавляют перекись водорода в течение одного часа при температуре 60-70°C. Реакция получения аминоксида является экзотермической, поэтому используют охлаждение реакционной смеси для поддержания температуры не выше 70°C. После прибавления всего количества перекиси, температура реакционной смеси повышается до 75°C, и раствор выдерживают от трех до четырех часов, пока доля непрореагировавшего амина не будет менее 2,0%. После окончания реакции раствор охлаждают, а непрореагировавшую перекись водорода нейтрализуют стехиометрическим количеством гидросульфита натрия. Следует заметить, что остаточное количество перекиси водорода в конечном продукте препятствует потемнению готового продукта во время хранения. Нейтрализация остаточных концентраций пероксида водорода может привести к проблемам с цветностью продуктов в дальнейшем.

Первичные и вторичные амины, в случае их присутствия в реакционной смеси, окисляются до соответствующих гидроксиламинов и нитросоединений



Из-за низкой основности третичных аминов ароматические аминоксиды не могут быть получены окислением перекисью водорода. Для их синтеза используются органические надкислоты: пербензойная, моноперфталевая, монопермалеиновая.

Методы оценки свойств

Контроль качества товарных продуктов осуществляется по следующим показателям:

– *внешний вид, при 20 °C;*

Данный показатель позволяет оценить прозрачность раствора аминоксидов и наличие посторонних механических примесей.

– *цвет в единицах Хазена (платино-кобальтовая шкала);*

Нормативные документы указывают, что цвет жидкости должен определяться в сравнении с серией растворов, содержащих заданные концентрации платинохлористоводородной кислоты и хлорида кобальта. Эти растворы известны как «цветовые стандарты Хазена» и их использование описано в ГОСТ 29131-91 «Продукты жидкие химические. Метод измерения цвета в единицах Хазена (платино-кобальтовая шкала)» ASTM D1209-52, ASTM D1045-58 и ISO 2211:1973. В норме цвет продукта составляет менее 70 единиц Хазена (бледно-желтый).

– *вязкость, при 20 °C;*

Определение вязкости аминоксидов осуществляют по ГОСТ 33-2000 «Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости», а в случае отклонений в реологическом поведении системы, содержащей

ПАВ, от поведения ньютоновских жидкостей определение проводят по ГОСТ Р ИСО 6388-93 «Вещества поверхностно-активные. Определение характеристик текучести».

– *плотность при 20 °С;*

Определение данного показателя осуществляется по ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности». Метод применяется для определения плотности нефтепродуктов ареометром для нефти. Сущность метода заключается в погружении ареометра в испытуемый продукт, снятии показания по шкале ареометра при температуре определения и пересчете результатов на плотность при температуре 20°С.

– *массовая доля основного вещества;*

Определение содержания активного вещества основано на потенциометрическом титровании водно-спиртового раствора аминоксида соляной кислотой после предварительного удаления влияния свободного третичного амина реакцией алкилирования с йодистым метилом.

Проведение анализа

Взвешивают 40 г анализируемого продукта с точностью до второго десятичного знака, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Пользуясь пипеткой, последовательно помещают в термостойкую коническую колбу вместимостью 150 см³ приготовленный раствор в количестве 20 см³, изопропиловый спирт 40 см³, йодистый метил 5 см³. Полученную смесь перемешивают и нагревают на водяной бане при температуре 50 °С в течение 15 мин.

Раствор быстро охлаждают до комнатной температуры и проводят потенциометрическое титрование раствором соляной кислоты. Вблизи точки эквивалентности раствор титранта прибавляют порциями по 0,1 см³. Объем раствора титранта, соответствующий точке эквивалентности определяют графически по кривой зависимости рН от объема кислоты.

Обработка результатов

Массовую долю аминоксида (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = M \cdot V \cdot 0,5 \cdot 250 \cdot 100\% / (m \cdot 20 \cdot 1000),$$

где V – объем раствора 0,50М соляной кислоты, см³; M – средняя молярная масса аминоксида; m – масса навески продукта, г.

Для большинства товарных продуктов массовая доля аминоксидов составляет около 30%. В зависимости от производителя и марки продукта этот показатель может колебаться в пределах от 25 до 45%.

– *массовая доля свободных третичных аминов;*

Определение содержания свободных третичных аминов проводится аналогично определению концентрации аминоксида. Разница в проведении анализа заключается в том, что анализируемый продукт не обрабатывают йодистым метилом. В результате потенциометрического титрования водно-спиртового раствора продукта соляной кислотой получают суммарное содержание аминоксида и соответствующего ему третичного амина. Разница в объемах соляной кислоты, пошедшей на титрование, свидетельствует о содержании третичного амина.

Остаточная концентрация свободного амина в готовом продукте составляет, как правило, 0,3-0,5%.

– *массовая доля перекиси водорода;*

Определение остаточной концентрации перекиси водорода основано на окислительно-восстановительном титровании пробы анализируемого продукта раствором перманганата калия в сернокислой среде. Для применения многочисленных методик, следует принимать во внимание требование высокой чувствительности определения, так как содержание перекисного соединения в пробе обычно составляет 0,09-0,12%.

– показатель активности водородных ионов (*pH*) водного раствора с массовой долей продукта 5%, при 20 °С.

Сущность метода заключается в потенциометрическом измерении разности потенциалов измерительного стеклянного электрода и электрода сравнения (вспомогательного), погруженных в водный раствор испытуемого средства. Проведение измерения можно выполнить по ГОСТ Р 50550-93 «Товары бытовой химии. Метод определения показателя активности водородных ионов (*pH*)». Измеряемая величина для 5%-ных растворов, промышленно выпускаемых аминоксидов, имеет значение в диапазоне 7,0-8,0.

Таблица 1.8. Некоторые производители N-окисей третичных аминов

Компания производитель	Товарная марка аминоксидов	Сайт компании производителя
ОАО "Химпром"	Ortax	www.vocco.ru
ООО «Аминохим»	Оксамин	www.aminohim.ru
ООО «НИИ ПАВ»	Оксипав	www.niipav.ru
Akzo Nobel	Aromox	www.se.akzonobel.com
Basf (Cognis)	Dehyton	www.basf.com
Clariant	Genaminox	www.clariant.com
Evonik	Rewominox, Tegotens	www.evonik.com
Guangzhou Tinci Materials Technology	TC-CAO	www.tinci.com
Huntsman	Empigen	www.huntsman.com
Kao Corporation	Oxidet	www.kaochemicals-eu.com
Solvay (Rhodia)	Mackamine	www.rhodia.com
Taiwan NJC Corporation	Tainolin	www.tnjc.com.tw
Zschimmer & Schwarz	Amphotensid	www.zschimmer-schwarz.com

Безопасность

Алифатические аминоксиды, такие как алкилдиметиламиноксиды и алкилбис-2-гидроксиэтиламиноксиды не являются канцерогенами, кожными сенсibilizаторами и не приводят к репродуктивной токсичности. Летальная доза LD₅₀ для животных оценивается от 1,77 до 6,50 г/кг. Концентрированные коммерческие продукты обладают раздражающим действием для кожи и глаз без каких-либо длительных последствий. Порогом раздражающего действия для глаз и кожи является концентрация аминоксидов в водном растворе около 1-2%. Аминоксиды легко метаболизируются и выводятся из организма, если их проглотить.

Обращение и хранение

Аминоксиды рекомендуется хранить при температуре не выше 40°C. В противном случае со временем возрастает интенсивность цвета продуктов. При температурах меньше 20°C для некоторых продуктов возможно расслоение, особенно при длительном хранении. Перед применением такие продукты рекомендуется гомогенизировать. Срок годности аминоксидов составляет не менее 12 месяцев. По истечении данного срока необходимо проверить их качество.

Чтобы минимизировать возможность образования токсичных нитрозаминов, при составлении рецептур следует избегать сочетания аминоксидов с нитратами.

Аминоксиды, как правило, не содержат консервантов, поэтому рекомендуется соблюдать возможные меры предосторожности для предотвращения микробиологического заражения.

Применение

Алифатические третичные окиси аминов являются универсальными ПАВ. Наиболее широко они применяются в составах жидких моющих и косметических средств. Отличные пенообразующие и пеностабилизирующие свойства аминоксидов используются в средствах для мытья посуды, шампунях для волос, средствах для очистки наружных поверхностей машин, оборудования, зданий и сооружений. Высокая стабильность аминоксидов в сильноокислых и щелочных средах, а также средах в присутствии значительных количеств электролитов и окислителей делает их незаменимыми компонентами в составах дезинфицирующих и отбеливающих средств на основе перекиси водорода и гипохлорита натрия, кислотных и щелочных концентратах. Дерматологическая мягкость и одновременная эффективность аминоксидов позволяет им успешно конкурировать с алканоламидами в косметических продуктах. Окиси третичных аминов являются хорошими загустителями в проблемных средах. В сочетании с сульфозетоксилатами высших спиртов аминоксиды (тетрадецилдиметиламинооксид и додецилдеметиламинооксид) проявляют синергетические моющие и пенообразующие свойства в средствах для очистки твердых поверхностей, средствах автохимии, многофункциональных чистящих средствах и др.

Литература

1. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Fourth Edition. New York: John Wiley & Sons. 1992. Volume 2.
2. Абрамзон А.А. и др. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. Л.: Химия, 1988. 200 с.
3. Поверхностно-активные вещества: Справочник/ Абрамзон А.А., Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др. Л.: Химия, 1979. 376 с.
4. Jain S.L., Joseph J.K., Sain B. Rhenium-Catalyzed Highly Efficient Oxidations of Tertiary Nitrogen Compounds to N-Oxides Using Sodium Percarbonate as Oxygen Source// Synlett, 2006. P. 2661-2663.
5. Патент SU 362825
6. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник/ Под ред. Плетнева М.Ю. М.: Фирма Клавель, 2002. 768 с.
7. en.wikipedia.org/wiki/Amine_oxide/

ГИДРОТРОПЫ И СОЛЮБИЛИЗАТОРЫ

Термин «гидротропия» первоначально предложил Карл Ньюберг в 1916 году для описания явления увеличения растворимости веществ при добавлении в раствор высоких концентраций солей щелочных металлов различных органических кислот. Химическая структура гидротропных солей Ньюберга состояла из двух основных частей – гидрофильной анионной группы и гидрофобного ароматического кольца. В настоящее время к гидротропам (от греч. hydro - вода и tropos - поворот) относят гораздо большее количество органических веществ, способных повышать растворимость малорастворимых и нерастворимых веществ в водных растворах. Гидротропами, как правило, являются низкомолекулярные соединения обладающими дифильными свойствами. Наиболее распространённые из них: метиловый, этиловый и пропиловые спирты, этиленгликоль, диэтиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин, алкиламины, сульфаты гликолевых эфиров, N-метилацетамид, карбамид (мочевина), оксиэтилированные алкилфенолы, салицилаты и цитраты щелочных металлов, соли ароматических сульфокислот общей формулы $RC_6H_4SO_3M$, где R – алкил с длиной углеродной цепи C_1-C_3 , M – катионы K^+ , Na^+ , NH_4^+ . В качестве альтернативы ароматическим соединениям всё чаще используют алкил(C_8-C_{10})сульфат натрия, 2-этилгексилиминодипропионат натрия,

2-этилгексилсульфат натрия, алкил(C₈-C₁₈)иминодипропионат натрия, эфиры алкилэтоксифосфорной кислоты и др.

Существует несколько представлений о механизмах действия гидротропных веществ. Согласно одному из них, считается, что частицы гидротропов представляют собой диполи. Данные полярные частицы способны образовывать водородные связи с частицами растворяемого вещества. Благодаря этому взаимодействию ослабляются межмолекулярные связи частиц, подлежащих растворению и, в результате, растворимость вещества увеличивается.

Согласно другому мнению, в присутствии гидротропов происходит разрушение связей между гидрофобными группами частиц растворяющегося вещества, а также связей между гидрофильными группами и молекулами воды. В результате нарушения объёмной структуры раствора, часть молекулы воды становится не связанной и способной к дальнейшему растворению вещества. Экспериментально было установлено, что в присутствии гидротропов увеличивается критическая концентрация мицеллообразования поверхностно-активных веществ (ПАВ) и гидратация этиленоксидных групп неионогенных ПАВ. Предполагается также, что гидротропы способствуют образованию адсорбционных слоев на частицах дисперсной фазы. Адсорбционные слои снижают прочность и, как следствие, вязкость структур, тем самым, способствуют процессу растворения.

Количественно эффективность гидротропа, оказывающего влияние на растворимость вещества, описывается следующим уравнением

$$\log \frac{S_0}{S} = K \cdot C,$$

где S_0 – растворимость вещества без гидротропа, S – растворимость вещества в присутствии гидротропа, C – молярная концентрация гидротропа в растворе, моль/л, K – коэффициент чувствительности растворяемого вещества к гидротропу.

Практическое использование гидротропов многообразно. Способность водных растворов равномерно покрывать поверхность или так называемая смачивающая способность важна для многих применений. Например, композиция для чистки твердых поверхностей выигрывает от хорошего смачивания поверхности. Неионогенные поверхностно-активные вещества, как известно, представляют собой хорошие смачиватели и часто присутствуют в композициях для чистки твердых поверхностей. Чаще всего композиции для чистки твердых поверхностей также содержат щелочные компоненты. Многие неионогенные поверхностно-активные вещества недостаточно растворимы в растворах с высоким содержанием электролитов, таких как щелочь и щелочные комплексообразователи и, следовательно, нуждаются в присутствии гидротропов. Использование гидротропов в щелочных очистителях повышает точку помутнения неионогенных ПАВ, делает прозрачной чистящую рецептуру, стабилизирует очистители при высоких температурах.

Применение гидротропов влияет на характер ассоциации молекул ПАВ в жидкокристаллические структуры, а, следовательно – и на вязкость жидких средств. Способность в десятки и сотни раз снижать вязкость растворов ПАВ широко используется для создания концентрированных жидких продуктов.

Добавки гидротропов при производстве синтетических моющих средств (СМС) позволяют уменьшить гигроскопичность и слеживаемость порошков, увеличить производительность устройств для расфасовки порошков, облегчить транспортировку по трубопроводам пастообразных моющих средств, увеличить срок хранения моющих композиций. Наиболее распространенными гидротропами в технологии СМС являются: толуолсульфонат натрия (CH₃C₆H₅SO₃Na), ксиленсульфонат натрия ((CH₃)₂C₆H₅SO₃Na) и куменсульфонат натрия ((CH₃)₂CHC₆H₅SO₃Na) в виде различных изомеров.

Эффективные гидротропы проявляют своё действие при концентрациях в средстве менее 1-3% по массе. К одним из важных свойств эффективных гидротропов также можно отнести способность сохранять своё действие при разбавлении средства до рабочих концентраций. К сожалению, не все гидротропы и неионогенные вещества совместимы для получе-

ния прозрачных, стабильных растворов и оптимальных рабочих характеристик при практическом применении. Например, щелочные растворы, содержащие неионогенное поверхностно-активное вещество, полученное из алкоксилированного спирта с разветвленным алкилом, и гидротроп, очень склонны к разделению при разбавлении.

Короткоцепочечные соединения, используемые в жидких рецептурах в качестве гидротропов, сами по себе не могут образовывать мицеллы. Гидротропия не связана с обязательным возникновением в растворе мицелл – частиц новой, дисперсной (коллоидной) фазы. Высокая растворяющая способность концентрированных растворов ПАВ по отношению к практически нерастворимым в воде органическим веществам (алифатическим и ароматическим углеводородам, маслорастворимым красителям и т.д.) обусловлена другим процессом – солюбилизацией или коллоидным растворением. В результате солюбилизации образуются почти прозрачные термодинамически равновесные растворы. Растворённое в растворах ПАВ вещество принято называть солюбилизатом.

Солюбилизация проявляется в растворах ПАВ при их концентрации, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Таким образом, процесс солюбилизации – это поглощение частиц добавленного в систему нерастворимого вещества мицеллами ПАВ. Возможны различные механизмы солюбилизации. Неполярные углеводороды растворяются в ядре мицеллы, а полярные органические вещества (спирты, амины) располагаются в мицеллах таким образом, что их углеводородные цепи направлены внутрь мицелл, а полярные группы в водную фазу. Для гидрофильных соединений возможно расположение солюбилизата на гидрофильной поверхности мицеллы. Мицеллы неионогенных ПАВ, содержащих полиоксиэтиленовые группы, таким образом солюбилизируют вещество (например, фенол), что его частицы не проникают вглубь мицелл, а располагаются в их периферической части, между изогнутыми оксиэтиленовыми цепями за счет образования водородных связей. При солюбилизации в пластинчатых мицеллах органическое вещество входит внутрь мицеллы, располагаясь между углеводородными концами молекул ПАВ и тем самым раздвигая слои молекулярных цепей.

Солюбилизирующая способность ПАВ, согласно эмпирическим данным, возрастает, когда изменения его молекулярной структуры приводят к повышению гидрофобности молекул. Так, растворимость веществ в рядах ПАВ возрастает с увеличением длины алкильной цепи. При этом с ростом гидрофобного радикала ПАВ уменьшается ККМ и возрастает мицеллярная масса. Увеличение числа молекул ПАВ в мицелле вызывается тем, что при солюбилизации углеводородов увеличивается гидрофобность ядра мицеллы, а поэтому для сохранения равновесия должно увеличиться и число молекул ПАВ, образующих мицеллу. Введением в растворы ПАВ различных добавок, способных изменить размер мицелл, например, солей электролитов, низших и высших спиртов и т.д. можно регулировать солюбилизирующую способность.

Понижение солюбилизирующей способности ПАВ наблюдается при введении в углеводородный радикал ПАВ кратных связей, гетероатомов (например, кислорода), полярных групп (например, -ОН), ароматических циклов. Для растворяемого вещества наблюдается следующая закономерность. Солюбилизация повышается при уменьшении гидрофобности соединения: при уменьшении длины углеводородной цепи молекул парафинов или алкильного заместителя, при переходе от алканов к ароматическим соединениям (с тем же количеством углеродных атомов).

Повышение температуры растворов обычно способствует солюбилизации, хотя известны случаи более сложного влияния температуры на солюбилизацию, особенно в растворах неионогенных ПАВ с низкой степенью этоксилирования.

Практические аспекты применения явления солюбилизации велики. Моющее действие ПАВ в известной степени связано со способностью частиц загрязнений, особенно если они имеют гидрофобный характер, солюбилизироваться в их растворах. Это подтверждается тем, что моющее действие ПАВ часто обнаруживается лишь при концентрациях, превы-

шающих ККМ. Концентрированные растворы ПАВ способствуют введению гидрофобных соединений в однофазные жидкие средства, например, коллоидному растворению натуральных масел в косметико-гигиенических средствах, повышению растворимости дисперсных и кубовых красителей в водных растворах, используемых для крашения тканей и т.д.

Обратная солюбилизация – коллоидное растворение воды в маслах в присутствии маслорастворимых ПАВ имеет большое значение в пищевой промышленности (производство маргарина) и производстве смазочно-охлаждающих жидкостей.

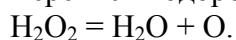
Литература

1. Николаев П.В. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств: учеб. пособие/ Николаев П.В., Козлов Н.А., Петрова С.Н. Иваново. Иван. гос. хим.-технол. ун-т. 2007. 116 с.
2. Средства для очистки и ухода в быту. Химия, применение, экология и безопасность потребителей/ Под ред. Германа Г. Хауталя и Гюнтера Вагнера. М.: Косметика и медицина, 2007. 440 с.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.
4. Волков В.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез и свойства. Электронная книга. 2005.

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОТБЕЛИВАТЕЛИ

Отбеливание представляет собой совокупность химических процессов, посредством которых удаляют примеси и устраняют нежелательную окраску различных материалов для придания им белого цвета или подготовки к крашению (текстильные материалы, древесина, воска, масла, жиры, шерсть и др.). Агентами отбеливания могут являться вещества или высокоэнергетическое излучение, например, ультрафиолетовые лучи. Один из наиболее распространенных классов отбеливающих веществ – кислородсодержащие отбеливатели. К данным соединениям относят перекись водорода и пероксидные соединения: пероксиды металлов (Na_2O_2 , BaO_2 и др.), пероксогидраты ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ и др.), а также пероксокислоты и их соли ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_3PO_5 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$ и др.) (табл. 1.9). Способность к отбеливанию данных соединений обусловлена блокированием хромофорных групп и окислительной деструкцией загрязнителей под действием пероксидной группировки $-\text{O}-\text{O}-$.

Окислительную способность перекисных соединений традиционно оценивают по содержанию (в % масс.), так называемого, «активного» атомарного кислорода, выделяющегося на промежуточной стадии разложения перекиси водорода



Одна пероксидная группировка отбеливателя, согласно реакции, содержит один атом «активного» кислорода.

Перекись водорода представляет собой бесцветную вязкую жидкость с «металлическим» привкусом, $t_{\text{пл}} = -0,43^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 150^\circ\text{C}$. Содержание «активного» кислорода в перекиси водорода больше, чем во всех её производных и составляет почти половину от массы вещества. В промышленных масштабах перекись водорода обычно производится в виде 30-40 % водного раствора, называемого пергидролем, с содержанием «активного» кислорода 14-19 %.

Из производных перекиси водорода наибольшее применение получили следующие соединения: перборат натрия, перкарбонат натрия и пероксогидрат мочевины (гидроперит). Данные вещества представляют собой кристаллические порошки белого цвета. При растворении в воде пероксогидраты выделяют в раствор перекись водорода. Можно отметить основные отличия в потребительских свойствах данных продуктов. Перкарбонат и перборат натрия малогигроскопичны в отличие от гидроперита, однако уступают ему по эффективности. Вследствие своей экологичности и низкой стоимости перкарбонат натрия более распространён в сравнении с перборатом натрия.

Таблица 1.9. Характеристика некоторых кислородсодержащих отбеливателей

Название продукта	Химическая формула	Молярная масса, г/моль	Содержание «активного» кислорода, % масс.	Растворимость в воде, г/100г при 20°C
Перекись водорода	H_2O_2	34,01	47,04	∞
Перкарбонат натрия	$2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$	314,02	15,29	147
Перборат натрия	$NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$	153,86	10,40	2,18
Пероксид мочевины	$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$	94,07	17,00	хорошо растворим
Персульфат аммония	$(NH_4)_2S_2O_8$	228,20	7,01	74,8
Персульфат калия	$K_2S_2O_8$	270,32	5,92	4,8

Основными проблемами практического применения перекисных соединений являются стабильность и эффективность действия при низких температурах.

Под «стабильностью» понимается способность растворов перекиси водорода сохранять свой «активный» кислород, в течение длительного времени. На процесс разложения перекисных соединений, сопровождающийся выделением кислорода большое влияние оказывают температура, кислотность раствора, а также наличие катализаторов – ионов переходных металлов.

Повышенная температура отрицательно сказывается на стабильности перекисей. Так при температуре 30 °C чистая 100%-ная перекись водорода теряет около 1% «активного» кислорода в год, а при 100°C уже около 2% «активного» кислорода в сутки. Температурный коэффициент скорости разложения перекиси водорода в математическом выражении правила Вант-Гоффа равен $2,2 \pm 0,1$. То есть, скорость разложения перекиси водорода увеличивается более чем в 2 раза на каждые 10° повышения температуры. Хранение перекиси водорода и её производных осуществляют при температурах не выше 30°C в условиях, обеспечивающих защиту от воздействия прямых солнечных лучей.

Большое значение на процесс разложения перекиси водорода оказывает кислотность среды. Чистая перекись водорода, являясь слабой кислотой, имеет $pH \approx 5$ при температуре 25°C. При этом значении кислотности 25% раствор чистой перекиси водорода разлагается в течение двух лет, а при $pH = 11$ для этого требуется всего 9 часов. Достигнуть значительной степени устойчивости раствора перекиси водорода можно, если в нём поддерживать кислую реакцию среды путем введения кислот. Оптимальным значением кислотности раствора считается pH в пределах от 1 до 3. Благодаря добавкам кислот понижается степень диссоциации перекиси водорода, что и обуславливает, вероятно, её стабильность. Добавление серной, соляной, фосфорной, пиррофосфорной и других неорганических кислот используют для стабилизации растворов перекиси водорода, предназначенного для технических целей. Для продукта, используемого в косметических целях, применяют добавки органических кислот: лимонной, салициловой, галловой, винной и др.

Стабилизация перекиси водорода с использованием только кислот оказалась недостаточной. Даже в очень чистых растворах с кислотными добавками через несколько месяцев обнаруживаются потери кислорода. Причина заключается в загрязнении растворов каталитически активными ионами переходных металлов. Особенно вредны соли меди, железа, хрома и марганца. Так, чистая 100%-ная перекись водорода теряет в отсутствии стабилизаторов около 2% активного кислорода в сутки, в присутствии 0,01 мг/л ионов меди(II) – 24%, а в присутствии 0,1 мг/л ионов меди(II) – даже 85%. Для удаления мешающего влияния ионов переходных металлов в растворы перекиси водорода вводят вещества осадители и комплек-

сообразователи. Инактивация ионов металлов при этом может осуществляться при разной кислотности раствора.

Очень хорошими неорганическими стабилизаторами являются соли фосфорной кислоты, а именно пирофосфат, гипофосфит и метофосфаты натрия, а также различные полифосфаты. Эффективным стабилизатором для щелочных растворов перекиси является силикат натрия (жидкое стекло).

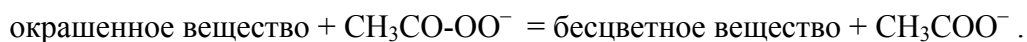
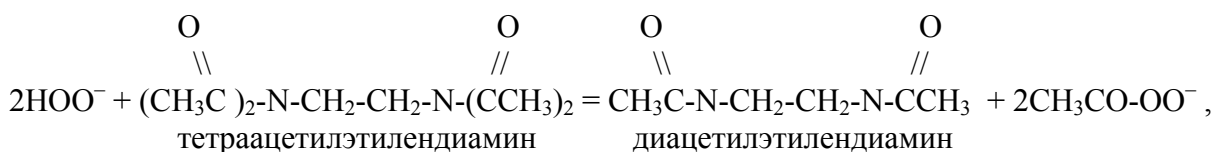
Из органических веществ стабилизирующими свойствами обладают вещества комплексообразователи: щавелевая, малоновая, янтарная, малеиновая, фталевая, лимонная, винная кислоты и др. соединения. Наилучшими стабилизаторами, безусловно, являются комплексоны: фосфонаты (диэтиленetriаминпентафосфонаты (ДТПФ), оксиэтилендифосфонаты (ОЭДФ), нитрилотриметилфосфонаты (НТФ), и др.) и аминокарбоксилаты (диэтиленetriаминпентаацетаты (ДТПА), нитрилотриацетаты (НТА), этилендиаминтетраацетаты (ЭДТА), глютаминиминодиацетаты (ГЛДА) и др.). Особенностью органических стабилизаторов перекиси водорода является их способность к окислению в течение времени. Окисление стабилизаторов вызывает появление нежелательного запаха и желтоватое окрашивание раствора. Следует заметить, что фосфорсодержащие органические комплексоны характеризуются большей устойчивостью к перекисному окислению, чем аминокарбоксилаты.

До настоящего времени ещё не найден идеальный стабилизатор, совершенно исключая возможность разложения перекиси водорода. Приходится удовлетворяться оптимальным, который для лучших представителей стабилизаторов соответствует потере кислорода в 1% при хранении в оптимальных условиях в течение 1 года. Практически такая стабильность вполне достаточна. ГОСТ 177-88 «Водорода перекись» допускает снижение массовой доли перекиси водорода в течение шести месяцев со дня изготовления в растворе медицинской перекиси водорода – 1,5%, технической – 2,5%.

Перевод перекиси водорода в твёрдые соединения, содержащие «активный» кислород, относят к одному из способов повышения её стабильности.

Наилучший отбеливающий эффект для растворов перекисных соединений достигается при температурах 80-95°C. Однако, такой температурный режим является не удобным по многим причинам: высокие энергозатраты, невозможность стирки цветных и синтетических тканей, повышенное коррозионное действие отбеливателя на материалы оборудования, длительность нагрева, появление запаха и т.д. В настоящее время кислородсодержащие отбеливатели применяют в композиции с активаторами отбеливания, в результате процесс отбеливания становится возможным уже при температуре 30°C и ниже. В качестве наиболее распространённых активаторов отбеливания используются N-ацетильные и карбонильные соединения. Их действие основано на образовании в отбеливающем растворе иона алкилперкарбоновой кислоты (RCO-OO^-), который имеет более высокий окислительный потенциал, чем пергидроксил-ион (HOO^-). В качестве донора алкилкарбонильных групп могут выступать такие соединения, как тетраацетилэтилендиамин (TAED), нонаноилоксибензолсульфонат натрия (NOBS), лауроилоксибензолсульфонат натрия (LOBS), деканоилоксибензолкарбоксилат натрия (DOBA) и др.

Механизм действия пероксидного отбеливателя, активированного TAED, может быть представлен следующими уравнениями:



Один моль ТАЕД реагирует с двумя молями пергидроксила, в результате образуются два моля эффективного перацетат-иона и один моль биоразлагаемого побочного продукта – диацетилэтилендиамина. В результате первой реакции происходит изменение природы отбеливающего агента. Дальнейшее взаимодействие окрашенного соединения с перацетат-ионом приводит к обесцвечиванию загрязнителя и восстановлению ацетат-иона.

В качестве активаторов отбеливания могут также выступать комплексы переходных металлов, например, марганца(II) бис(салицилиден)этилендиамин, кобальта(II) трис(салицилиден)трис(2-аминоэтил)амин, кобальта(III) пентааминоацетат динитрат.

Благодаря ценному набору свойств кислородсодержащие отбеливатели нашли широкое применение в продуктах бытовой химии и косметики. В качестве примера можно перечислить следующие средства:

- порошковые синтетические моющие средства;
- отбеливатели для текстильных материалов,
- отбеливатели для древесины;
- чистящие средства с отбеливающим, антибактериальным и дезинфицирующим эффектом;
- чистящие средства для удаления стойких загрязнений;
- моющие средства для посудомоечных машин;
- зубные пасты, дезодорирующие составы, мази.

В заключении следует отметить, что перекись водорода и её производные являются нестойкими соединениями и требуют надлежащего обращения. В частности, во избежание пожара и взрыва следует хранить и транспортировать перекиси отдельно от кислот, легко воспламеняющихся жидкостей, растворителей и восстановителей. Не допускается контакт перекисных соединений с железом, хромом, свинцом, серебром, марганцем и их солями.

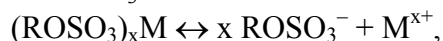
Литература

1. Большая советская энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1969-1978 гг. 3-е изд.
2. Позин М.Е. Перекись водорода и перекисные соединения. М., Л.: ГХИ. 1951. 477 с.
3. Средства для очистки и ухода в быту. Химия, применение, экология и безопасность потребителей/ Под ред. Германа Г. Хаутала и Гюнтера Вагнера. М.: Косметика и медицина, 2007. 440 с.
4. Николаев П.В., Козлов Н.А., Петрова С.Н. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств. Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2007. 116 с.
5. Шейхет Ф.И. Материаловедение химикатов, красителей и моющих средств. М.: Лёгкая индустрия. 1969. 324 с.
6. Ковалёв В.М., Петренко Д.С. Технология производства синтетических моющих средств. М.: Химия. 1992. 272 с.
7. ГОСТ 177-88. Водорода перекись. Технические условия.

ПЕРВИЧНЫЕ АЛКИЛСУЛЬФАТЫ

Общая характеристика

Первичными алкилсульфатами называют соли алкилсерных кислот общей формулы $(\text{ROSO}_3)_x\text{M}$, где R – первичный углеводородный радикал с наиболее часто встречаемой длиной цепи в интервале $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ (табл. 1.10). Алкилсульфаты относятся к анионным поверхностно-активным веществам (ПАВ), так как в водных растворах диссоциируют с образованием поверхностно-активных анионов ROSO_3^-



где M^{x+} – катион натрия, калия, магния, аммония, триэтаноламина и т.д.

Физические свойства

Первичные алкилсульфаты представляют собой белые твёрдые вещества, растворимые в воде и низших спиртах, являющиеся хорошими пенообразователями, эмульгаторами и смачивателями. Формы товарных продуктов различаются между собой. Твёрдые алкилсульфаты, содержащие до 94% мас. основного вещества, выпускают в виде порошков и вермишелей, а жидкие производятся в виде подвижных растворов (содержание основного вещества до 35% мас.) или гелей (до 55% мас.).

Таблица 1.10. Первичные алкилсульфаты натрия (ROSO_3Na)

CAS №	R	Радикал	Название ПАВ	M, г/моль
142-31-4	C_8H_{17}	Каприл (октил)	Октилсульфат натрия	232
142-87-0	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	Капринил (децил)	Децилсульфат натрия	260
151-21-3	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	Лаурил (додецил)	Додецилсульфат натрия	288
	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	Тридецил	Тридецилсульфат натрия	302
1191-50-0	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}$	Миристил (тетрадецил)	Тетрадецилсульфат натрия	316
	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}$	Пентадецил	Пентадецилсульфат натрия	330
1120-01-0	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	Цетил (гексадецил)	Гексадецилсульфат натрия	344
1120-04-3	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	Стеарил (октадецил)	Октадецилсульфат натрия	372

Растворимость алкилсульфатов определяется их строением. Насыщенные алкилсульфаты с разветвлённой цепью обладают лучшей растворимостью, чем алкилсульфаты с цепью нормального строения. Растворимость алкилсульфатов падает с увеличением молекулярной массы и увеличивается при повышении температуры раствора (табл. 1.11). Растворимость вторичных алкилсульфатов выше, чем первичных, при одинаковой молекулярной массе. При перемещении сульфатной группы от начала алкильной цепи к центру растворимость алкилсульфатов возрастает.

Таблица 1.11. Физические свойства первичных алкилсульфатов натрия

Свойства	Длина углеводородной цепи, R				
	C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{16}	C_{18}
Растворимость, г/л при 25 °C	440	27	1,0	0,45	0,3
при 50 °C	480	450	430	320	3,2
при 75 °C	490	470	440	360	320
Пенообразующая способность, объем пены, мм ³ (0,05% мас., жесткость воды 5,35 ммоль/л)	120	140	190	150	145
ККМ, ммоль/л при 40 °C	8,80	8,65	2,40	0,58	0,165
Моющая способность, % (50 °C, жесткость воды 5,25 ммоль/л) при 0,20% мас.	7	28	34	32	30
0,10% мас.	7	25	32	16	12
0,05% мас.	7	19	27	7	7

Пенообразующая способность первичных алкилсульфатов повышается с увеличением молекулярной массы до тетрадецилсульфата, а затем понижается вследствие уменьшения растворимости ПАВ (табл. 1.11). У вторичных алкилсульфатов пенообразующая способность повышается при перемещении сульфатной группы к середине алкильной цепи. На пенообразующую способность первичных и вторичных алкилсульфатов положительно влияет добавление в раствор жирных спиртов и электролитов. В жёсткой воде пенообразующая способ-

ность алкилсульфатов с большой молекулярной массой резко снижается за счёт образования нерастворимых солей кальция.

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) зависит от строения углеводородного радикала молекулы ПАВ таким же образом, как и растворимость: чем длиннее алкильная цепь, тем меньше ККМ (табл. 1.11); по мере перемещения сульфогруппы к центру молекулы наблюдается рост ККМ.

Солубилизирующая способность алкилсульфатов увеличивается с повышением молекулярной массы или при увеличении их концентрации в растворе. Соединения с разветвлённой цепью обладают лучшей солубилизирующей способностью, чем с неразветвлённой. Солубилизирующая способность вторичных алкилсульфатов ниже, чем первичных.

Смачивающая способность растворов первичных алкилсульфатов повышается с увеличением их молекулярной массы, а вторичных алкилсульфатов – по мере перемещения сульфатной группы к центру молекулы. Вторичные алкилсульфаты обладают лучшей смачивающей способностью, чем первичные той же молекулярной массы.

Для комплексной оценки свойств ПАВ используют данные об их моющем действии. Данное свойство характеризует эффективность удаления загрязнений с тканей и твёрдых поверхностей и определяется: природой очищаемых поверхностей, степенью загрязнения поверхностей, природой загрязнений, концентрацией ПАВ, жёсткостью воды, температурой раствора, силой механического воздействия на очищаемые поверхности и продолжительностью очистки. Для первичных алкилсульфатов установлено, что данные соединения с углеводородным радикалом меньше чем C_8 моющим действием не обладают. Моющее действие начинает проявляться у додецилсульфатов и возрастает с увеличением алкильной цепи. В жёсткой воде моющее действие алкилсульфатов понижается из-за образования нерастворимых кальциевых солей. Водоумягчающие средства (карбонат натрия, фосфат натрия, триполифосфат натрия, гидроксиды натрия и калия, комплексоны, комплексообразователи, поликарбоксилаты) усиливают моющую способность. Растворы алкилсульфатов с разветвлённой углеводородной цепью и удалённой от начала цепи сульфогруппой обладают пониженной моющей способностью. Алкилсульфаты на основе спиртов, полученных гидрогенолизом синтетических жирных кислот и имеющие в алифатической цепи от C_{12} до C_{18} углеродных атомов, являются наиболее эффективными и превосходят по моющему действию многие ПАВ анионного типа. Известны синергетические композиции, обладающие значительно большей моющей способностью, чем каждое вещество в отдельности. Например, смесь алкилсульфатов и алкилсульфонатов в соотношении 1:1 или смесь алкилсульфатов и окисей алкилдиметиламинов в соотношении 2:1.

При добавлении электролитов в растворы алкилсульфатов наблюдается увеличение вязкости растворов данных ПАВ. Данный эффект обусловлен подавлением диссоциации алкилсульфатов. В табл. 1.12 приводятся сведения, характеризующие изменение вязкости 12%-ных растворов различных лаурилсульфатов (тест на вискозиметре Брукфильда) при $pH = 6,5 \pm 0,2$ в присутствии хлорида натрия различных концентраций.

Таблица 1.12. Динамическая вязкость водных растворов лаурилсульфатов $(C_{12}H_{25}OSO_3)_xM$ в присутствии хлорида натрия

Катион (M^{x+})	Динамическая вязкость, мПа·с	
	1% NaCl	2% NaCl
Аммония (NH_4^+)	2200	8700
Натрия (Na^+)	2900	9000
Магния (Mg^{2+})	2400	8000
Моноэтаноламина ($NH_3(CH_2CH_2OH)^+$)	600	2400
Диэтаноламина ($NH_2(CH_2CH_2OH)_2^+$)	10	200
Триэтаноламина ($NH(CH_2CH_2OH)_3^+$)	10	40

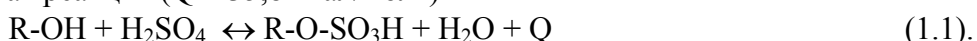
Термическая устойчивость

Первичные алкилсульфаты – термически устойчивые соединения. Они не разлагаются при нагревании до 190 °С. Продолжительное воздействие температур около 200 °С приводит к распаду данных ПАВ с образованием ненасыщенных углеводородов и гидросульфата натрия. Вторичные алкилсульфаты термически менее устойчивы, чем первичные. Их термический распад начинается при 120 °С, а при 135 °С они полностью разлагаются.

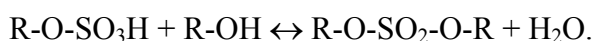
Промышленные способы получения

Сырьевой базой для производства первичных алкилсульфатов являются синтетические первичные спирты (фракции C₈-C₁₈, C₁₀-C₁₂, C₁₀-C₁₈) и спирты, полученные из натуральных жирных кислот (фракция C₁₆-C₁₈). Сульфатирование спиртов осуществляют различными сульфатирующими агентами.

При взаимодействии алканолов с концентрированной серной кислотой протекает обратимая экзотермическая реакция ($Q = 35,8$ ккал/моль)



Для смещения процесса сульфатирования вправо необходимо увеличивать концентрацию реагентов и снижать температуру реакционной смеси. Повышение концентрации спирта в реакционной смеси нецелесообразно, так как при недостатке серной кислоты образуются диалкилсульфаты

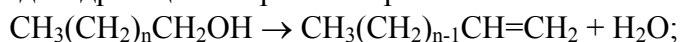


Данная реакция, например, протекает вначале процесса сульфатирования, когда еще не все рецептурное количество серной кислоты добавлено в реакционную смесь. По мере роста концентрации серной кислоты диалкилсульфаты распадаются до целевых моноалкилсульфатов.

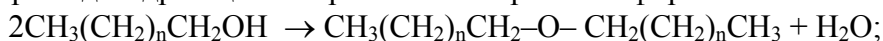
Серную кислоту в качестве сульфатирующего агента применяют исключительно в концентрированном виде (не менее 97%-ного раствора). При эквимольном количестве спирта и серной кислоты в реакционной смеси равновесный выход алкилсульфатов не превышает 50-60% от теоретического количества. Сульфатирование насыщенных спиртов осуществляют при избытке сульфатирующего агента в 200% от теоретического количества или 70-80% по массе. При сульфатировании ненасыщенных спиртов количество серной кислоты не должна превышать 60% от массы спиртов. Глубина сульфатирования избытком серной кислоты составляет не более 85%.

Применение избытка концентрированной серной кислоты способствует протеканию ряда побочных реакций, к которым относятся:

– внутримолекулярная дегидратация спиртов с образованием алкенов



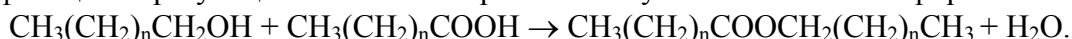
– межмолекулярная дегидратация с образованием простых эфиров



– окисление алканолов до альдегидов и кислот



– этерификация образующихся кислот спиртами с получением сложных эфиров



Для смещения равновесия реакции (1.1) вправо и предотвращения побочных реакций этерификацию первичных спиртов проводят при невысоких температурах 30-40 °С. Оптимальные условия достигаются тогда, когда температура реакционной массы всего на несколько градусов выше температуры плавления спирта.

Наличие воды в продуктах реакции способствует разложению первоначально образовавшихся алкилсерных кислот. Применение в качестве сульфатирующего агента олеума (раствор серного ангидрида (SO₃) в концентрированной серной кислоте) делает процесс практически необратимым



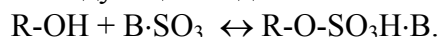
При использовании олеума, содержащего 10-12% свободного оксида серы(VI) глубина этерификации спиртов возрастает до 72-78%. Большого выхода продукта не удастся достичь из-за окисляющего действия олеума.

Процесс сульфатирования серной кислотой и олеумом имеет ряд недостатков, к которым относятся:

- перерасход сырья;
- необходимость глубокой очистки непрореагировавших спиртов от отходящих газов;
- наличие значительного количества примесей (например, сульфата натрия) в целевом продукте после нейтрализации.

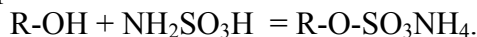
Реакцию (1.2) можно также осуществить, если в качестве сульфатирующего агента использовать серный ангидрид. Серный ангидрид в отличие от олеума не содержит балласта (H_2SO_4) и обычно берется с избытком до 5% от теоретического. Аналогично олеуму, оксид серы(VI) действует на спирты как сильный окислитель. Для предотвращения нежелательных побочных реакций серный ангидрид обычно разбавляют воздухом до концентрации 4-7 % (об.). Глубина этерификации первичных спиртов серным ангидридом при этом превышает 90%.

Для снижения скорости и предотвращения протекания побочных реакций серный ангидрид используют в виде смесей с различными основаниями Льюиса: амидами, аминами и простыми эфирами. Если представить основание Льюиса в виде частицы **B**, то общее уравнение реакции можно записать в следующем виде



Наибольшее практическое применение для процессов сульфатирования нашли следующие основания: пиридин, диоксан, диметилформамид и карбамид. При использовании данных соединений достигается почти количественный выход алкилсульфатов.

Сульфатирующим реагентом, сходным по действию со смесями серного ангидрида с основаниями Льюиса, является сульфаминовая кислота. Это вещество можно рассматривать как смесь SO_3 с аммиаком. При нагревании сульфаминовой кислоты с алканолом образуется аммонийная соль сульфэфира



В отличие от других сульфатирующих агентов сульфаминовая кислота не реагирует с кратными связями ненасыщенных спиртов, полученных из природного сырья.

В качестве сульфатирующего агента можно использовать хлорсульфоновую кислоту. Образующийся при этом хлороводород удаляется под вакуумом



Глубина этерификации первичных спиртов из природных жиров и масел данным способом достигает 95%, в случае этерификации синтетических жирных спиртов она колеблется в пределах от 83 до 95%. Недостатком процесса является выделение газообразного хлороводорода, который, вследствие вспенивания, понижает плотность реакционной массы и ухудшает теплообмен. Кроме того, усложняются мероприятия технической безопасности в связи с токсичностью паров и аэрозолей хлорсульфоновой и хлороводородной кислот, а также возникает необходимость применения улавливающей аппаратуры из химически стойких материалов. Эти сложности ограничивают применение хлорсульфоновой кислоты в качестве сульфатирующего агента.

Полученные в результате сульфатирования спиртов алкилсерные кислоты неустойчивы и требуют немедленной нейтрализации. Для этого чаще всего используют водные растворы гидроксида натрия (NaOH), гидроксида калия (KOH), гидроксида аммония (NH_4OH), гидроксида магния ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) и алканоламинов. Концентрация раствора основания зависит от типа применяемого сульфатирующего агента. Сульфомасса, полученная в результате использования хлорсульфоновой кислоты или серного ангидрида, требует применения 8-10%-ного раствора гидроксида натрия. Для нейтрализации сульфомассы, полученной при сульфатиро-

вании спиртов серной кислотой или олеумом, применяется 20%-ный раствор гидроксида натрия. Повышенная концентрация основания требуется для нейтрализации избытка сульфатирующего агента. При добавлении водных растворов оснований может протекать гидролиз алкилсерных кислот, поэтому нейтрализацию проводят в щелочной среде при pH от 7,5 до 8,0 и температуре не выше 40-50°C. Во время нейтрализации используют избыток щелочного агента, который составляет 2,0-2,5% от стехиометрического количества. Избыток необходим для гидролиза диалкилсульфатов, содержащихся в сульфомассе. Качество конечного продукта, представляющего собой вязкую 25-40%-ную жидкость или 60-70%-ную пасту, зависит от точности дозирования, соотношения реагентов, гидродинамических, температурных и иных условий на каждой стадии процесса сульфатирования и нейтрализации.

Методы оценки свойств

Качество товарных алкилсульфатов контролируется ГОСТ Р 50002 по следующим показателям: величина pH; содержание несвязанной и общей щёлочности; содержание воды; содержание веществ, которые могут быть экстрагированы петролейным эфиром; содержание веществ, которые могут быть экстрагированы диэтиловым эфиром после кислотного гидролиза; содержание сульфата и хлорида натрия. Каждый из перечисленных показателей характеризует определённые свойства продукта. Так, величина pH 10%-ного раствора алкилсульфатов указывает на полноту нейтрализации сульфомассы. Если pH меньше 7,0, то партия алкилсульфатов является нестабильной и результаты испытаний будут изменяться со временем. В этих условиях партию бракуют, без проведения других анализов. Если при анализе получают значение pH превышающее 9,0, то для продукта определяют величину избыточной общей щёлочности по ГОСТ 22386. Определение содержания воды и экстрагируемых веществ петролейным и диэтиловым эфиром косвенно свидетельствует о концентрации основного вещества в продукте. Концентрация сульфата и хлорида натрия указывает на возможность применения товарных алкилсульфатов в сочетании с другими ПАВ и сырьевыми компонентами в концентрированных рецептурах моющих и чистящих средств. Так, например, сульфаты и хлориды натрия, содержащиеся в алкилсульфатах, способны значительно увеличивать вязкость средств, приготовленных на алкилэтоксисульфатах, а также высаливать неионогенные ПАВ, например, оксиэтилированные высшие спирты.

Таблица 1.13. Производители товарных продуктов

Компания производитель	Товарная марка алкилсульфатов	Сайт компании производителя
Akzo Nobel	Elfan	www.se.akzonobel.com
Basf	Sulfopon, Texapon	www.basf.com
Evonik	Rewopol	corporate.evonik.com
Huntsman	Empicol	www.huntsman.com
Kao Corporation	Emal	www.kaochemicals-eu.com
Sasol Olefins & Surfactants	Decpon, Cosmacol	www.sasol.com
Stepan	Stepanol	www.stepan.com
Taiwan NJC Corporation	Tainolin	www.tnjc.com.tw
Unger	Ufarol	www.ungersurfactants.com
Zschimmer & Schwarz	Sulfetal	www.zschimmer-schwarz.com
ОАО "Ивхимпром"	Алкилсульфаты	www.ivchimprom.com
ООО «Завод ТехноХимСинтез»	Алкилсульфаты	ufahimprom.ru

Безопасность

Все алкилсульфаты умеренно токсичны. При поступлении в желудочно-кишечный тракт животных в количестве ЛД₅₀ (более 2 г/кг для крыс и белых мышей) в течение дли-

тельного времени (30 суток) алкилсульфаты вызывают снижение активности каталазы и холинэстеразы. Анализ крови животных при этом фиксирует процессы лейкоцитоза и лимфопении. Кратковременное попадание алкилсульфатов в глаза вызывает раздражение, длительный контакт с алкилсульфатами может вызвать помутнение роговицы глаза.

При действии на кожу алкилсульфаты приводят к раздражению от умеренного до сильного и придают ей шероховатость. Алкилсульфаты не являются кожными аллергенами и не обладают мутагенными свойствами. Дерматологическую мягкость алкилсульфатам в моющих и чистящих средствах можно придать, используя их в сочетании с «мягкими» ПАВ из числа неионогенных и амфолитов, а также в комбинации с белковыми гидролизатами и эмульгентами.

Алкилсульфаты соответствуют критериям биоразлагаемости в окружающей среде. Острая токсичность данных веществ (LC_{50} , EC_{50}) для рыб, дафний и водорослей составляет более 1 мг/л.

Основные области применения

Натриевые и триэтаноламиновые соли алкилсульфатов, полученные на циглеровских спиртах фракции C_{12} - C_{14} , а также спиртах, полученных из жирных кислот кокосового и пальмового масел, представляют собой мицеллообразующие в воде, сильно пенящиеся ПАВ. Алкилсульфаты нашли широкое применение в моющих и чистящих составах, средствах личной гигиены (шампуни, пены для ванн, зубные пасты, средства для чистки ковров, средства для мытья автомобилей, синтетические моющие средства и т.д.), в пенообразующих средствах пожаротушения и как текстильно-вспомогательные вещества. Додецилсульфат натрия ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$), реактивного качества, является одним из самых распространенных ПАВ в коллоидно-химических и биохимических исследованиях. Алкилсульфаты с длиной углеродной цепи более C_{16} хуже растворимы в воде и находят применение в средствах для стирки в горячей воде и как флоагенты. Алкилсульфаты фракций C_7 - C_9 , C_8 - C_{10} , 2-этилгексилсульфат натрия используются как смачиватели, синергетики, гидротропы в составах для очистки твердых поверхностей.

Литература

1. Плетнев М.Ю. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник. М.: Фирма Кламель, 2002. 768 с.
2. Николаев П.В. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2007. 116 с.
3. Ковалев В.М., Петренко Д.С. Технология производства синтетических моющих средств. М.: Химия, 1992. 272 с.
4. ГОСТ Р 50002-92. Вещества поверхностно-активные. Алкилсульфаты натрия первичные технические. Методы анализа.
5. Handbook of Detergents, editor in chief: Uri Zoller, Part F: Production, edited by Uri Zoller.
6. Klein K., O'Lenick A.J., Bator P.E. The chemistry and function of the alcohol sulfates// Cosmetic Technology/ Jan., 1981.
7. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Том II/ Под ред. Лазарева Н.В. Л.:Химия. 1976. 624 с.

ПОЛИКАРБОКСИЛАТЫ

Общая характеристика

Поликарбоксилаты представляют собой преимущественно гомополимеры акриловой кислоты со средней молекулярной массой от 1 000 до 78 000 и сополимеры акриловой и maleиновой кислот со средней молекулярной массой от 12 000 до 100 000. Все они имеют в своем составе углерод-углеродную связь с присоединенными к ней карбоксильными группа-

ми в кислотной или солевой формах (щелочные и аммонийные соли). Наиболее часто используемые на практике (типичные) поликарбоксилаты – это полиакриловая кислота или ее натриевая соль с молекулярной массой 4 500 и сополимеры акриловой и малеиновой кислот и их натриевые соли с молекулярной массой 70 000.

Таблица 1.14. CAS номера важнейших гомополимеров акриловой кислоты и ее натриевых солей

CAS №	Химическое название
9003-01-4	Гомополимер акриловой кислоты
9003-04-7	Гомополимер натриевой соли акриловой кислоты
25549-84-2	Гомополимер акриловой кислоты, частично нейтрализованной до натриевой соли
28603-11-4	Натриевая соль изотактического гомополимера акриловой кислоты
114739-92-3	Гомополимер натриевой соли акриловой кислоты с 2-меркаптоэтанол концевыми группами

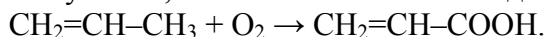
Таблица 1.15. CAS номера важнейших сополимеров акриловой и малеиновой кислот и их натриевых солей

CAS №	Химическое название
29132-58-9	Полимер малеиновой кислоты с акриловой кислотой
51025-75-3	Полимер малеиновой кислоты, частично нейтрализованной до натриевой соли, с натриевой солью акриловой кислоты
51344-35-5	Полимер малеиновой кислоты, частично нейтрализованной до натриевой соли с натриевой солью акриловой кислоты
60449-78-7	Полимер натриевой соли малеиновой кислоты с натриевой солью акриловой кислоты
60472-42-6	Полимер малеиновой кислоты с натриевой солью акриловой кислоты
61842-61-3	Полимер натриевой соли малеиновой кислоты с акриловой кислотой
61842-65-7	Полимер малеиновой кислоты частично нейтрализованной до натриевой соли с акриловой кислотой
63519-67-5	Полимер малеиновой кислоты частично нейтрализованной до натриевой соли с акриловой кислотой
112909-09-8	Полимер натриевой соли малеиновой кислоты с натриевой солью акриловой кислоты
126595-54-8	Полимер малеиновой кислоты с натриевой солью акриловой кислоты
52255-49-9	Полимер натриевой соли акриловой кислоты с малеиновым ангидридом

Свойства мономеров и поликарбоксилатов

Мономер – *акриловая кислота* (пропеновая кислота, этиленкарбоновая кислота) является простейшим представителем одноосновных непредельных карбоновых кислот, CAS № 79-10-7. Ее химическая формула $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ и эмпирическая формула $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$. Молярная масса кислоты 72,07 г/моль. Акриловая кислота представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом и плотностью 1,051 г/см³ при 20°C. Смешивается с водой во всех соотношениях, хорошо растворима в диэтиловом эфире, этаноле, хлороформе, бензоле. Отрицательный логарифм константы диссоциации акриловой кислоты (pK_a) 4,26. Для предотвращения полимеризации непредельной кислоты при хранении требуется добавлять ингибитор-гидрохинон.

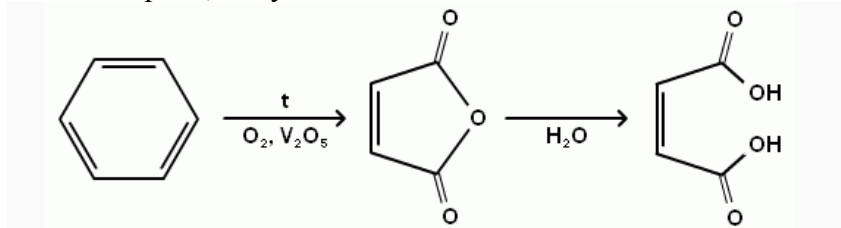
Акриловую кислоту в промышленности получают парофазным окислением пропилена кислородом воздуха на висмутовых, кобальтовых или молибденовых катализаторах



Акриловая кислота образует соли, хлорангидрид, ангидриды, сложные эфиры, амиды и пр. Она вступает в реакции присоединения, характерные для этиленовых углеводородов. При действии амальгамы натрия в водном растворе и гидрировании в жидкой фазе в присутствии Ni, Pt, Pd превращается в пропионовую кислоту. Присоединение протонных кислот, воды и аммиака происходит против правила Марковникова с образованием замещенных производных. Как диенофил акриловая кислота участвует в диеновом синтезе. При УФ-облучении или в кислых водных растворах (pH = 1), а также в присутствии инициаторов полимеризации образует полиакриловую кислоту $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-)_n$.

Мономер – *малеиновая кислота* является простейшей непредельной дикарбоновой кислотой в цис-форме, CAS № 110-16-7. Ее химическая и брутто формулы имеют вид: $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ и $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$. Название по номенклатуре IUPAC – цис-бутендиовая кислота. Транс-изомером данного соединения является фумаровая кислота. Так как температура плавления малеиновой кислоты составляет $130,5^\circ\text{C}$, то при стандартных условиях она представляет собой твердое кристаллическое вещество белого цвета с плотностью $1,590\text{ г/см}^3$. Молярная масса кислоты $116,07\text{ г/моль}$. Хорошо растворима в воде $78,8\text{ г/100 г}$ при 25°C , особенно в горячей $392,6\text{ г/100 г}$ при 98°C ; в диэтиловом эфире 8 г/100 г при 25°C ; в этаноле $69,9$ при 20°C ; а также в ледяной уксусной кислоте и ацетоне. Мало растворима в бензоле. Отрицательные логарифмы константы диссоциации малеиновой кислоты: $\text{pK}_{\text{a},1} = 1,92$, $\text{pK}_{\text{a},2} = 6,23$. При хранении не полимеризуется.

В промышленности малеиновую кислоту получают гидролизом малеинового ангидрида, который, в свою очередь, получают каталитическим окислением бензола по схеме:



Двухосновная малеиновая кислота образует два ряда солей: кислые и средние. Дает характерные реакции на двойную связь. При восстановлении переходит в янтарную кислоту. В отличие от фумаровой кислоты малеиновая кислота способна образовывать малеиновый ангидрид.

Полимеры – *полиакриловая кислота* $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-]_n$, *сополимер акриловой и малеиновой кислот* $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-]_n[-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}(\text{COOH})-]_m$ и их соли – стеклообразные хрупкие бесцветные вещества. При нагревании более 150°C происходит ангидридизация полимеров с образованием преимущественно циклических ангидридных звеньев, при нагревании выше 250°C – декарбоксилирование и сшивание. Гигроскопичные вещества, растворимые в воде, разбавленных растворах щелочей, метаноле, формамиде, диметилформамиде, диоксане. Не растворяются в углеводородах, метилацетате, ацетоне, бензоле, хлоруглеводородах. Соли щелочных металлов данных поликарбоксилатов растворимы только в водных средах.

Полиакриловая кислота и сополимер акриловой и малеиновой кислот – слабые электролиты. Вязкость поликарбоксилатов возрастает с увеличением pH раствора. Поликарбоксилатные полимеры обладают хорошими комплексообразующими и диспергирующими свойствами.

Карбоксильные группы полимера позволяют связывать и удерживать ионы щелочно-земельных и тяжелых металлов в виде растворимых устойчивых комплексных соединений. Ионы металлов, находящиеся в комплексе, теряют способность к осаждению в виде нерастворимых соединений.

Наличие отрицательного заряда на диссоциированных карбоксильных группах полимера способствует адсорбции поликарбоксилата на различных поверхностях. Адсорбция происходит не только на частицах загрязнений, затрудняя за счет электростатического отталкивания их повторное осаждение на очищаемые поверхности, но также и на зародышах кристаллов неорганических солей, что задерживает их рост и затрудняет образование осадков, обусловленных солями жесткости. Поликарбоксилаты иногда называют пороговыми ингибиторами, так как они используются при более низких концентрациях, чем стехиометрические.

В зависимости от условий получения, остаточное содержание мономеров (акриловой кислоты, малеиновой кислоты, солей данных кислот, малеинового ангидрида) в поликарбоксилатах может составить 0,5%, но в большинстве случаев эта величина не превышает 0,1%.

Помышленный способ получения

Поликарбоксилаты производятся преимущественно способом полимеризации в растворе. Процесс полимеризации является экзотермическим и требует контроля температуры реакционной среды. Сырьем для производства поликарбоксилатов являются: вода, мономеры (акриловая и малеиновая кислоты), инициаторы и, при необходимости, модификаторы.

Вода. Для получения поликарбоксилатов используется дистиллированная или полностью диминерализованная вода. Присутствие посторонних примесей отрицательно влияет на стабильность процесса полимеризации и качество готовых продуктов. Наличие в воде ионов тяжелых металлов способствует каталитическому разложению пероксидов с выделением кислорода. Соли жесткости могут вызвать выпадение осадков.

Мономеры. В качестве мономеров используют акриловую кислоту, малеиновую кислоту или данные кислоты, частично нейтрализованные с помощью растворов аммиака или гидроксидов щелочных металлов. Свойства мономеров рассмотрены ранее.

Инициаторы. Инициаторами для реакции, в основном, служат пероксосоединения: щелочные персульфаты, персульфат аммония или перекись водорода, однако, полимеризация может быть также вызвана высокоэнергетическим электромагнитным излучением (фотохимическим, гамма-лучами или электронным пучком). Температура полимеризации для инициаторов перекисного типа находится в диапазоне температур между 50 и 105°C. Количество используемого инициатора находится в диапазоне 0,2-4,0 мас. % в пересчете на мономер.

Процесс полимеризации

Поликарбоксилаты производятся преимущественно периодическим способом. Основной процесс полимеризации включает загрузку в реактор необходимого количества воды, акриловой кислоты и основания. Далее содержимое реактора подогревают до температуры полимеризации (85-95°C) и постепенно, в течение 4-5 часов, добавляют раствор инициатора, например, перекиси водорода. Реакция полимеризации первоначально сопровождается повышением температуры, но затем падает из-за отвода тепла. Для получения сополимера количество инициатора делят на две порции. Первую порцию инициатора вводят в реакционную среду совместно с раствором малеиновой кислоты и ее соли. Вторую порцию инициатора добавляют в реактор в течение часа после добавления мономеров.

После проведения основного процесса с целью удаления остатка мономеров из раствора поликарбоксилатов проводят стадию дополимеризации. При этом реакционную смесь дополнительно выдерживают от 40 минут до 1 часа при температуре полимеризации (первая выдержка), затем в нее вводят 0,10-0,15% от суммарной массы мономеров персульфата калия или аммония и снова выдерживают (вторая выдержка) при температуре полимеризации.

Полученный раствор поликарбоксилата охлаждают до температуры 25°C и, при необходимости, проводят дополнительную нейтрализацию карбоксильных групп до требуемого значения pH основаниями.

Оборудование

Сырье, содержащиеся в резервуарах, подается через приборы учета в реактор, который снабжён мешалкой и имеет рубашку охлаждения. Для улавливания водяных паров и выравнивания давления реактор соединен с атмосферой обратным холодильником. Все емкости, мешалки и части оборудования, которые могут вступить в контакт с сырьем, полупродуктами и продуктом, как правило, изготовлены из нержавеющей стали. Внутренние стенки реактора должны быть как можно более гладким, чтобы предотвратить отложение осадков. Конструкция мешалки реактора зависит от размера партии и вязкости реакционной среды.

Раствор поликарбоксилатов выпускается из реактора через фильтр и закачивается в резервуар с мешалкой, в котором регулируется содержание сухого вещества и величина pH. В данном резервуаре добавляются также стабилизаторы и биоциды. Конечный продукт транспортируется в полиэтиленовых емкостях.

Таблица 1.16. Производители и поставщики

№	Компания производитель, страна, сайт	Торговая марка продукта
1	BASF, Германия, www.basf.com	Sokalan
2	Dow, США, www.dow.com	Acusol, Acumer
3	ООО «Оргполимерсинтез СПб», Россия, www.orgpol.ru	Акремон
4	Coatex, Франция, www.coatex.com	Rheosolve

Методы оценки свойств

а) Определение концентрации поликарбоксилата

Концентрация полимера в продукте, содержащем воду, определяется посредством высушивания образца в сушильном шкафу при определенной температуре.

Методика. В две предварительно взвешенные чашки Петри диаметром 7 см на аналитических весах помещают навески продукта, примерно по 0,2500 г. Чашки с образцом высушивают в сушильном шкафу в течение 2 часов. После охлаждения в эксикаторе чашек с содержимым до комнатной температуры их снова взвешивают на аналитических весах с точностью не менее $\pm 0,0002$ г.

Расчет. Концентрация поликарбоксилата в продукте (w) рассчитывается по формуле:

$$w = (\text{вес сухого остатка} \cdot 100\%) / \text{вес образца}$$

Если результаты анализа отличаются друг от друга более, чем на 0,4%, измерение следует повторить.

б) Определение способности к диспергированию карбоната кальция

Диспергирующая способность полимера оценивается по весу диспергированного карбоната кальция в растворе, содержащем 1 г поликарбоксилата.

Методика. На аналитических весах в стеклянный стакан объемом 150 мл помещают 1,0000 г полимерного диспергирующего агента в пересчете на 100% полимер. Навеску растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Добавляют 10 мл 10%-ного раствора карбоната натрия и доводят pH раствора (как правило, до pH 11) с помощью 1 М раствора гидроксида натрия (NaOH). Раствор должен быть прозрачным и бесцветным. Фотометрическую ячейку помещают в стеклянный стакан. Устанавливают фотометр на белый свет и ставят начальное пропускание на 90%. Во время титрования поддерживают постоянное значение pH добавлением раствора NaOH. Затем раствор полимера в стакане титруют 0,25 М раствором ацетата кальция до помутнения. При этом пропускание раствора уменьшается. Во время титрования следует убедиться, что раствор ацетата кальция распределяется равномерно и не вызывает нежелательного локального помутнения. Для получения воспроизводимых результатов важ-

но поддерживать постоянную скорость титрования, что удобно выполнить, используя автоматический титратор.

Расчет Диспергирующая способность полимера рассчитывается по формуле

$$m(\text{CaCO}_3) = V \cdot C \cdot M / E,$$

где $m(\text{CaCO}_3)$ - диспергирующая способность поликарбоксилата, мг $\text{CaCO}_3/\text{г}$;

V - объем раствора ацетата кальция, пошедшего на титрование, мл;

C - молярная концентрация раствора ацетата кальция, моль/л;

M - молярная масса карбоната кальция, г/моль;

E - вес образца полимерного диспергирующего агента, г.

Безопасность

В окружающей среде поликарбоксилаты с трудом поддаются разложению. Их удаление основано на способности адсорбироваться на активном иле. Экспериментально установлено, что активный ил удерживает до 94% от общего количества поликарбоксилатов. Оставшиеся 6% представляют собой низкомолекулярные продукты, разложение которых возможно биологическими методами в аэробных и анаэробных условиях. Способность к адсорбции активным илом усиливается в присутствии солей жесткости, что связано с образованием малорастворимых поликарбоксилатов кальция. Осадки поликарбоксилатов кальция образуются в том случае, если количество ионов кальция превышает эквивалентное количество карбоксильных групп в полимере. В случае неполного связывания карбоксильных групп полимеров ионами кальция поликарбоксилаты остаются в растворе без осаждения.

Экотоксичность поликарбоксилатов была исследована на бактериях, водорослях, дафниях, рыбах и пресноводных полипах. Проведенные эксперименты с дафниями и золотыми карпами не выявили никакого токсического эффекта при концентрациях вплоть до 200 мг/л (до максимально исследованной). Для млекопитающих поликарбоксилаты практически безвредны и их острая токсичность исключительно низкая. В опытах не наблюдалось также ни раздражения кожи, ни раздражения слизистых оболочек животных.

Как уже указывалось, фактическое содержание мономеров в товарных поликарбоксилатах находится на незначительном уровне. При нарушении технологического процесса и возрастания концентрации мономеров более 0,5% партии поликарбоксилатов должны браковаться. В отличие от гомополимеров и сополимеров акриловая кислота токсична. Она сильно раздражает кожные покровы и слизистую оболочку глаз (порог раздражающего действия 0,04 мг/л). Вдыхание паров акриловой кислоты может вызвать раздражение дыхательных путей, головную боль, при больших концентрациях или экспозиции – отёк лёгких. Запах акриловой кислоты ощутим в пределах от 0,2 - 1,5 мг/м³. В случае появления запаха необходим мониторинг воздуха. ПДК акриловой кислоты в воздухе рабочей зоны: максимально разовая - 15 мг/м³, среднесменная - 5 мг/м³. Класс опасности 3.

Малеиновая кислота ввиду большей молекулярной массы и агрегатного состояния менее токсична по сравнению с акриловой кислотой. Тем не менее, для аэрозолей maleиновой кислоты также установлен 3 класс опасности и среднесменная ПДК в воздухе рабочей зоны 5 мг/м³.

Основные области применения

Водорастворимые линейные поликарбоксилаты широко используются в средствах бытовой химии, в том числе в синтетических моющих средствах, в средствах для автоматического мытья посуды, в средствах для очистки различных твердых поверхностей. Широкое применение поликарбоксилатов обусловлено наличием у данных соединений таких важных свойств, как диспергирующий эффект, комплексообразование, гидролитическая и термическая устойчивость, способность ингибировать отложения неорганических солей при субстехиометрических концентрациях, низкая токсичность.

Поликарбоксилаты вносят ряд преимуществ, при использовании их в средствах бытовой химии, а именно:

- улучшают чистящие и моющие свойства;
- уменьшают повторное осаждение пигментных и маслянных загрязнений;
- придают устойчивость эмульсиям и суспензиям;
- снижают инкрустацию тканей при стирке;
- стабилизируют отбеливатели на основе перекисей;
- предотвращают образование накипи на поверхности оборудования;
- уменьшают образование пленок и разводов на стеклянной посуде;
- способствуют быстрому высыханию поверхностей;
- снижают стоимость рецептур.

Для получения оптимума эффективности, эти полимеры должны быть использованы в концентрациях 250-1000 мг/кг в рабочих растворах средств бытовой химии и 100-500 мг/кг в продуктах, предназначенных для профессионального или промышленного использования.

Литература

1. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. СПб.: Химия, 1994. 432 с.
2. Толстая М.В. Экологически безопасные компоненты современных низкофосфатных СМС// Бытовая химия. 2005. №3. С. 4-7.
3. Human & Environmental risk assessment on ingredients of European household cleaning products. Polycarboxylates used in detergents. April 2009.
4. www.basf.com/
5. www.dow.com/
6. www.orgpol.ru/
7. www.coatex.com/

ПРИМЕНЕНИЕ КИСЛОТ В СРЕДСТВАХ БЫТОВОЙ ХИМИИ

Практика использования кислот в средствах бытовой химии имеет давнюю традицию. В присутствии кислот легко удаляются известковые осадки, кальциевые мыла, мочевого камня, следы цементного раствора, ржавчина, патина, ярь-медянка, а также другие минеральные и минерально-органические отложения. Кислотными средствами бытовой химии часто являются следующие продукты: средства для чистки унитазов, средства для удаления накипи, средства для чистки ванных комнат, ополаскиватели для посудомоечных машин, средства для чистки металлических поверхностей, средства для чистки колёсных дисков автомобилей, кондиционеры для белья и др.

Эффективное действие кислот в составе моющих и чистящих средств обусловлено главным образом высокой концентрацией ионов водорода (H^+), создаваемой ими в водных растворах при диссоциации. Кислую реакцию среды могут создавать также различные соли, например кислые ($KHSO_4$, $NaHSO_4$, NaH_2PO_4 и др.) и гидролитически кислые (NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$ и др.). Перечень кислот достаточно велик. Кроме распространённых минеральных и органических кислот к нему можно отнести анионные поверхностно-активные вещества в кислой форме, фосфоновые и аминокарбоновые комплексоны, кислотные красители и ряд других соединений. В данной статье будут рассмотрены свойства кислот, которые уже нашли своё широкое применение в средствах бытовой химии. Их выбор – не случайность.

Для использования в рецептурах моющих и чистящих средств кислоты выбираются в соответствии со следующими критериями:

- агрегатное состояние;
- растворимость;
- летучесть;

- токсичность;
- сила кислоты;
- комплексообразующая способность;
- коррозионное и разрушающее действие на материалы;
- совместимость с другими компонентами чистящих и моющих средств;
- биоразлагаемость.

Попытаемся подробнее рассмотреть, как свойства кислот определяют их применение.

Агрегатное состояние. Кислоты преимущественно производятся в двух товарных формах – жидкой и твёрдой. Жидкими продуктами могут быть не только индивидуальные вещества, но и водные растворы. Так ортофосфорная (или просто фосфорная) кислота производится промышленностью не в виде чистого твёрдого вещества, а в виде 85 %-ного водного раствора, представляющего собой сиропообразную жидкость. Жидкостью также являются водные растворы газообразного хлороводорода, называемые соляной кислотой. Каждая из форм кислот имеет свои преимущества в обращении. Твёрдые кислоты удобнее, безопаснее и дешевле транспортировать. В отсутствии воды они имеют низкую коррозионную активность по отношению к материалам, дольше хранятся и выдерживают резкие перепады температур. Из твёрдых веществ изготавливают порошкообразные, гранулированные и таблетированные чистящие средства. Жидкие кислотные продукты легче дозировать, загружать в герметичные реакторы (перекачивать, заливать), перемешивать с другими компонентами на производстве. Таким образом, в зависимости от агрегатной формы средств бытовой химии и технологии их производства востребованной оказывается или твердая или жидкая форма кислоты.

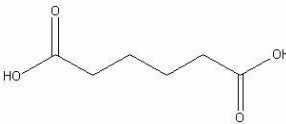
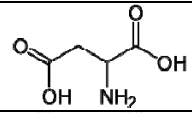
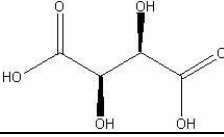
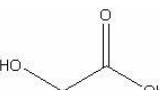
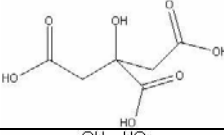
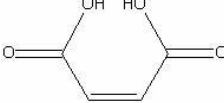
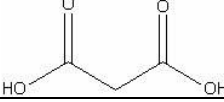
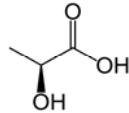
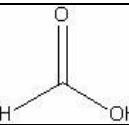
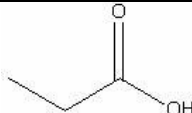
Растворимость. Кислоты являются полярными соединениями, поэтому, согласно правилу «подобное растворяется в подобном», они хорошо растворимы в таких полярных растворителях как вода и спирты. Кислоты с высокой растворимостью позволяют изготавливать концентрированные моющие и чистящие средства. Концентраты особенно эффективны для применения на сильнозагрязнённых поверхностях, а также позволяют экономить на таре и транспортных расходах.

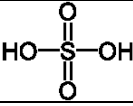
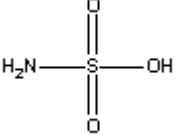
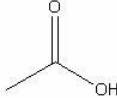
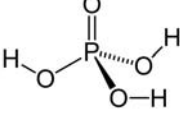
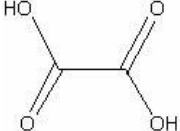
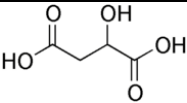
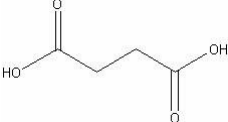
При оценке растворимости кислот всегда необходимо помнить также и о растворимости образуемых ими солей. Ионы кальция, магния, железа и других металлов, переходящие в водный раствор при удалении минеральных отложений, должны образовывать с анионами кислот хорошо растворимые соединения для того, чтобы очистка была эффективной. В качестве примера можно сравнить растворяющее действие соляной и фосфорной кислоты на карбонат кальция. Образующиеся в результате реакций соли – хлорид кальция (CaCl_2) и дигидрофосфат кальция ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), имеют разную растворимость. Для хлорида кальция растворимость при 20°C составляет 74,5 г/100г, а для дигидрофосфата кальция 1,0 г/100г. Очевидно, что в растворе соляной кислоты растворится гораздо большее количество карбоната кальция, чем в растворе фосфорной кислоты. На данном примере важно учесть ещё одну особенность. В случае применения многоосновных кислот в растворе первоначально образуются кислые соли, а затем средние. Растворимость кислых солей, как правило, выше, чем средних, поэтому небольшой избыток многоосновной кислоты в растворе способствует процессу растворения минеральных осадков. В табл. 1.17 представлены сведения о растворимости некоторых распространённых минеральных и органических кислот в воде при комнатной температуре.

Летучесть. Низкомолекулярные жидкие кислоты, такие как муравьиная, уксусная, пропионовая и соляная являются весьма летучими. При высоких концентрациях и температурах данные кислоты интенсивно испаряются, загрязняя воздух. Помимо острого кислого запаха, пары летучих кислот действуют раздражающе на слизистые оболочки, особенно на конъюнктиву, носоглотку и верхние дыхательные пути. Особенно опасны пары летучих кислот в больших концентрациях. Они способны нанести серьёзный вред человеку и животным, а также могут образовывать с воздухом взрывчатую смесь и быть пожароопасными.

Присутствие в воздухе кислотных паров может вызывать коррозию металлических конструкций, особенно во влажной атмосфере. Вредное воздействие летучих кислот можно уменьшить путём снижения их концентрации в рецептурах чистящих и моющих средств до приемлемого уровня. Для каждой летучей кислоты оптимальная концентрация устанавливается индивидуально. Так, содержание соляной кислоты в средствах готовых к употреблению не должно превышать 5-7% по массе (в пересчёте на хлороводород).

Таблица 1.17. Сравнительные свойства наиболее часто используемых кислот в рецептурах средств бытовой химии

Кислота	Химическая формула	Графическая формула	Молярная масса	Агрегатное состояние	Летучесть	Сила кислоты*	Основность кислоты	Растворимость в воде, г/100г при 20°C
Адипиновая	$H_{10}C_6O_4$		146,15	тв.	–	4,42 5,28	2	1,5 (при 15°C)
<i>l</i> -Аспаргиновая	$H_7C_4O_4N$		133,12	тв.	–	3,90 10	2	0,5
<i>d</i> -Винная	$H_6C_4O_6$		150,9	тв.	–	2,98	2	139
Гликолевая	$H_4C_2O_3$		76,05	тв.	–	3,82	1	> 230
Лимонная	$H_8C_6O_7$		192,13	тв.	–	3,13 4,76 6,40	3	133
Малеиновая	$H_4C_4O_4$		116,07	тв.	–	1,92 6,23	2	78,8 (при 25°C)
Малоновая	$H_4C_3O_4$		104,06	тв.	–	2,86 5,70	2	73,5
Молочная	$H_6C_3O_3$		90,08	тв.	–	3,86	1	> 400
Муравьиная	H_2CO_2		46,03	жид.	+	3,75	1	∞
Пропионовая	$H_6C_3O_2$		74,08	жид.	+	4,87	1	∞

Кислота	Химическая формула	Графическая формула	Молярная масса	Агрегатное состояние	Летучесть	Сила кислоты*	Основность кислоты	Растворимость в воде, г/100г при 20°C
Серная	H ₂ SO ₄		98,07	жид.	–	– 3 1,9	2	∞
Соляная	HCl	H–Cl	36,46	жид.	+	– 7	1	∞
Сульфаминовая	H ₃ NO ₃ S		97,10	тв.	–	0,99	1	17,57
Уксусная	H ₄ C ₂ O ₂		60,05	жид.	+	4,75	1	∞
Фосфорная	H ₃ PO ₄		98,00	тв.	–	2,12 7,20 11,9	3	∞
Щавелевая	H ₂ C ₂ O ₄		90,04	тв.	–	1,27 4,27	2	10
dl-Яблочная	H ₆ C ₄ O ₅		134,09	тв.	–	3,40 5,11	2	144 (при 25°C)
Янтарная	H ₆ C ₄ O ₄		118,09	тв.	–	4,21 5,64	2	6,8

* Силу кислоты можно оценить по значению отрицательного логарифма ступенчатой константы диссоциации кислоты (рКа). Чем меньше значение величины, тем сильнее кислота. Для многоосновных кислот значения рКа по второй (и третьей) ступени приводятся во второй (и третьей) строках столбца ячейки, соответственно.

Токсичность. Токсическое действие кислот может проявляться по-разному. Данные соединения обладают, в первую очередь раздражающим эффектом, сила которого частично зависит от диссоциации кислоты и ее растворимости в воде. Чтобы избежать воздействия кислотных паров во время и после применения кислотных средств бытовой химии помещение необходимо тщательно проветрить. Применять моющие и чистящие средства, содержащие кислоты, рекомендуются в резиновых перчатках и защитных очках если показатель активности водородных ионов (рН) средства или водного раствора средства с массовой долей 1% менее 3,0. Если средство контактирует с посудой, то удаление его следов достигается 2-3 кратным ополаскиванием тёплой водой. Все практически используемые минеральные и органические кислоты должны быть малотоксичными.

Сила кислоты. При очистке должны использоваться кислоты сильные или средней силы. Чем сильнее кислота, тем меньше рН рабочего раствора (при равных молярных концентрациях и основности кислот) и тем интенсивнее процесс растворения минеральных и минерально-органических отложений. Желательно применение многоосновных кислот с не-

большой молекулярной массой. Использование таких соединений значительно увеличивает буферную ёмкость раствора чистящего средства после его частичной нейтрализации в сравнении с одноосновными кислотами. При одинаковой силе кислот и их массовом содержании в чистящем средстве минимальное значение pH раствора будет соответствовать кислоте с меньшей молекулярной массой.

Комплексообразующая способность. Анионы кислот должны обладать комплексообразующим действием в кислой среде по отношению к ионам кальция, магния, железа, меди, никеля и других металлов. Образование устойчивых водорастворимых комплексных соединений ионов металлов с анионами кислот чистящего средства способствует растворению накипей, а также удалению продуктов коррозии с металлических поверхностей.

Коррозионное и разрушающее действие на материалы. Многие используемые в быту материалы чувствительны к воздействию кислот. В кислых средах легко разрушаются гипс и натуральные камни, содержащие известняк (мрамор, мозаика, цементные и бетонные поверхности, клинкер и т.п.); эмали; металлы; ткани, в особенности изготовленные из хлопчатобумажных и полиамидных волокон; поливинилхлорид; полиэтилентерефталат. По отношению к определённым видам чувствительных к кислотам поверхностей можно подобрать определённую кислоту и её концентрацию, чтобы минимизировать разрушающее воздействие. На практике также широко используют различные добавки к кислотным средствам, например, ингибиторы кислотной коррозии металлов, чтобы предотвратить растравливание металлов.

Совместимость с другими компонентами чистящих и моющих средств. При введении кислот в рецептуры средств бытовой химии следует обращать особое внимание на то, что кислая среда может приводить к разложению других соединений. Из сырьевых компонентов наиболее чувствительны к действию низких значений pH среды красители, отдушки, ферменты и поверхностно-активные вещества. Их стабильность может быть гарантирована тщательным анализом соответствующей технической информации, а также практическими испытаниями в климатической камере при высоких температурах в течение продолжительного времени.

Биоразлагаемость. Способность кислот в течение короткого промежутка времени химически разлагаться под действием факторов окружающей среды (например, воздуха, воды, солнца, микроорганизмов и др.) является одним из важных требований экологической безопасности. Как правило, наилучшую биоразлагаемость проявляют соединения широко распространённые в природе. Многие из представленных в таб. 1 кислот содержатся в живых организмах и имеют достаточно высокий уровень биоразлагаемости.

В заключении следует отметить, что применение кислот удовлетворяющим всем вышеперечисленным параметрам может ограничиваться ещё одним фактором – стоимостью на рынке сырья. Изменение ценовой политики безусловно приводит к пересмотру существующих рецептур кислотных средств бытовой химии многими производителями.

Литература

1. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. СПб.: Химия, 1994. 432 с.
2. Средства для очистки и ухода в быту. Химия, применение, экология и безопасность потребителей / Под ред. Германа Г. Хауталя и Гюнтера Вагнера. М.: Косметика и медицина, 2007. 440 с.
3. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка. 1974. 991 с.

РАСТВОРИТЕЛИ В СРЕДСТВАХ БЫТОВОЙ ХИМИИ

Химическая энциклопедия дает чёткое определение термину «растворители». Растворители – это неорганические или органические соединения, а также смеси, способные растворять различные вещества. Растворителями обычно являются жидкости. Для двух- и многокомпонентных растворов растворителем считают компонент, содержание которого существенно выше содержания остальных компонентов.

В жидких средствах бытовой химии растворителем, в основном, является вода. Однако, в рецептурах моющих и чистящих средств достаточно часто используются также органические растворители. В концентрациях, меньших, чем вода, они являются сорастворителями. Об этих органических соединениях и пойдёт речь в данной статье. Для простоты изложения будем далее их называть просто растворителями, не принимая во внимание концентрационное соотношение компонентов в средстве.

Широкое использование растворителей в составе моющих и чистящих средств бытовой химии обусловлено, главным образом, улучшением процесса удаления загрязнений с очищаемых поверхностей в их присутствии. Высокая моющая и чистящая способность сольвентов, особенно по отношению к загрязнениям жировой природы, является далеко не единственным полезным свойством данных химических соединений. Добавление растворителей в рецептуры средств позволяет получать жидкие однофазные продукты из несмешивающихся или ограниченно смешивающихся компонентов. Это особенно актуально для приготовления концентрированных средств с высокой прозрачностью и стабильностью состава. К полезным свойствам растворителей можно также отнести:

- способность к снижению вязкости средства;
- антибактериальное и консервирующее действие;
- хорошую испаряемость с очищаемой поверхности;
- способность к снижению поверхностного натяжения жидкости;
- увеличение солюбилизирующей способности поверхностно-активных веществ;
- наличие приятного запаха, что позволяет выполнять функцию отдушки;
- высокую химическую устойчивость к агрессивным средам (кислотам, щелочам, окислителям и т.д.);
- способность снижать температуру замерзания готовых продуктов и другие свойства.

Следует заметить, что не каждый растворитель обладает полным набором перечисленных свойств, однако для моющих или чистящих средств определённого назначения всегда можно подобрать растворители с требуемыми наиболее важными характеристиками. Попробуем познакомиться с основными типами растворителей, используемых в составе чистящих и моющих средств бытовой химии, особенностями их строения, свойств и применения.

Используя одну из многочисленных классификаций, весьма условно, можно разделить используемые растворители на два больших класса – нерастворимые в воде и водорастворимые. К растворителям, не смешивающимся с водой, относят алифатические и ароматические углеводороды и их галогенпроизводные, сложные эфиры, эфирные масла и др. Водорастворимыми сольвентами считают одно-, двух- и полиатомные спирты, гликолевые эфиры, кетоны и др. Растворимость различных веществ в воде обусловлена в первую очередь полярностью атомных групп вещества. Метильные звенья углеводородных радикалов являются малополярными и гидрофобными. Спиртовые и эфирные группы атомов, напротив, являются полярными и обладают гидрофильностью. Различное сочетание полярных и неполярных групп в молекуле растворителя обуславливает его гидрофильно-липофильный баланс и способность к растворению в воде.

Углеводородные органические растворители принадлежат к неполярным гидрофобным веществам. Их применяют для растворения неполярных и слабополярных загрязнений – жиров, масел, битумов, восков, парафинов, каучука, некоторых смол и др.

Нормальные парафиновые углеводороды имеют приятный, сильный запах. С ростом их молекулярной массы уменьшается летучесть вещества и запах ослабевает. Изомеризация углеводородной цепи увеличивает растворяющую способность парафинов, при этом изопарафины почти не имеют запаха. Ослабление запаха в данном случае не связано с летучестью вещества. Напротив, температура кипения изопарафинов с сильно разветвлённой цепью на 15-25°C ниже, чем нормальных и слаборазветвлённых алканов (табл. 1.18). Изопарафины, таким образом, могут использоваться в рецептурах с хорошей обезжиривающей способностью, слабым запахом и возможностью удаления остатков моющего средства испарением с поверхности.

Нафтенy (циклоалканы) по своему строению являются промежуточными соединениями между парафиновыми и ароматическими углеводородами, что отражается на их свойствах. Нафтенyе растворители являются главным образом алкилзамещёнными производными циклопентана и циклогексана. По сравнению с парафинами нафтенy обладают значительно большей растворяющей способностью и меньшей летучестью. Характерной особенностью нафтенов является наличие сильного характерного запаха.

Таблица 1.18. Характеристика парафиновых и нафтенyвых растворителей

Название	М, г/моль	t _{плав} , °C	t _{кип} , °C	Плотность, при 20°C, г/дм ³	Поверхностное натяжение при 20°C, мН/м
Парафиновые углеводороды					
Пентан	72,15	– 131,6	36,07	626,24	16,63*
Изопентан (2-метилбутан)	72,15	– 160,5	27,85	619,67	15,0
Гексан	86,17	– 94,3	68,74	659,37	25,64*
Изогексан (2-метилпентан)	86,17	– 153,7	49,74	649,17	–
Гептан	100,20	– 90,5	98,43	683,70	20,85*
Октан	114,22	– 56,5	125,67	702,52	21,75
Изооктан (2,2,4-триметилпентан)	114,22	– 107,4	99,24	691,93	18,85
Нонан	128,25	– 53,7	150,80	717,63	22,91
Декан	142,28	– 29,7	174,12	730,05	23,92
Нафтенyвые углеводороды					
Циклопентан	70,13	– 93,3	49,26	745,38	23,16
Метилциклопентан	84,16	– 142,0	71,81	748,64	22,74
Циклогексан	84,16	6,5	80,74	778,55	25,74
Метилциклогексан	98,18	–126,7	100,93	768,39	24,43

*Поверхностное натяжение при 15°C, мН/м

Ароматические углеводороды представлены преимущественно бензолом и алкилбензолами. Данные растворители характеризуются большей плотностью, токсичностью, их температуры кипения, растворяющая способность выше, чем у парафинов и нафтенов. Алкилбензолы обладают резким запахом, поэтому даже их небольшие примеси в углеводородных растворителях весьма ощутимы.

Следует заметить, что перечисленные чистые углеводороды как растворители применяются гораздо реже, чем смесевые продукты, вследствие более высокой стоимости. Для получения индивидуальных углеводородов из многокомпонентной смеси требуются дополнительные расходы на её разделение и химическую переработку. Из смесевых продуктов хо-

рошо известны бензиновые и керосиновые растворители, а также нефтяные растворители (нефрасы).

Таблица 1.19. Свойства ароматических растворителей

Название	M, г/моль	t _{плав} , °C	t _{кип} , °C	Плотность, при 20°C, г/дм ³	t _{вспышки} , °C	t _{самовоспл} , °C
Бензол	78,12	+ 5,51	80,1	0,8790	– 11	540
Толуол	92,14	– 95,0	110,6	0,8669	4	536
Орто-ксилол	106,17	– 25,2	144,4	0,8802	29	553
Мета-ксилол	106,17	– 47,9	139,1	0,8642	29	553
Пара-ксилол	106,17	+13,3	138,4	0,8611	29	553
Этилбензол	106,17	– 95,0	136,2	0,8671	20	420
Изопропилбензол	120,19	– 96,0	152,4	0,8618	31	420

Способность углеводородов растворять гидрофобные соединения успешно применяется в моющих, чистящих и ухаживающих средствах бытовой химии. Углеводородные растворители применяют в составах для выведения пятен с тканей, кожи, мехов; для очистки моторных отсеков и лакокрасочных поверхностей автомобилей, кухонных вытяжных шкафов, деталей и механизмов при расконсервации; для ухода за мебелью, шинами, пластиками и обувью; для смывки старых красок и покрытий. Масляные и жировые загрязнения легко удаляются любым из углеводородных растворителей, однако экономичнее использовать бензины. Данные растворители имеют низкую вязкость, малое поверхностное натяжение, быстро испаряются с очищаемой поверхности. К сожалению, высокая летучесть бензинов может быть причиной пожара или отравления парами растворителя. Поэтому часто выбирают более вязкие, но менее летучие керосиновые или нефтяные растворители. Ароматические углеводороды ввиду сравнительно высокой токсичности и сильного запаха входят в составы средств бытовой химии, которые применяются только на открытом воздухе или в хорошо проветриваемых помещениях.

Углеводороды в составе средств бытовой химии чаще всего комбинируются с неионогенными и анионными поверхностно-активными веществами (ПАВ), выступающими в роли эмульгаторов, а так же щелочными компонентами, усиливающими обезжиривающий эффект. Безводные средства на углеводородной основе мало распространены. Обычно такие продукты являются составами-конcentратами для приготовления водно-эмульсионных рабочих растворов.

Галогенсодержащие (хлорорганические и фторорганические) растворители отличаются от незамещённых углеводородов высокой растворяющей способностью, пониженной горючестью и хорошей летучестью, способствующей быстрому их удалению с очищаемой поверхности. К ним относят метилхлорид, хлороформ, дихлорэтан, 1,1,2,2-тетрахлорэтан, трихлорэтилен, перхлорэтилен, трифтортрихлорэтан и др. Хлорсодержащие растворители при нагревании выше 110°C разлагаются с выделением ядовитого фосгена. В присутствии воды и света данные соединения частично разлагаются, в результате образуются вещества, оказывающие коррозионное воздействие на металлы. Хлорированные углеводороды из-за сильной токсичности для человека, а так же из-за сильного отрицательного влияния на окружающую среду в средствах бытовой химии практически не используются. Некоторые из данных соединений, например перхлорэтилен, применяются в специальных машинах на фабриках для химической чистки одежды.

Эфирные масла и выделенные из их терпены и терпеноиды: d-лимонен, цитраль, герианиол, α-пинен, α-терпинеол и др. находят всё большее применение в качестве растворителей в составе моющих и чистящих средств. Данные продукты позиционируются как нату-

ральные, безопасные, эффективные и многофункциональные (так как сочетают дополнительно свойства отдушек). Введение в рецептуры средств бытовой химии эфирных масел и их компонентов способствует ускорению и повышению качества очистки различных поверхностей. Следует помнить, что терпены, дитерпены, политерпены и терпеноиды являются непредельными соединениями и способны окисляться при продолжительном контакте с кислородом воздуха. Продукты окисления, например эпоксилимонен, способны вызывать сильную аллергическую реакцию. Для сохранения высоких потребительских свойств продуктов, содержащих эфирные масла, их всегда следует защищать от окисления добавлением антиоксидантов и соблюдением правил хранения.

Таблица 1.20. Характеристика спиртовых растворителей

Название	M, г/моль	t _{плав} , °C	t _{кип} , °C	Плотность, при 20°C, г/см ³	Растворимость в воде, г/100г, 20°C	t _{вспышки} , °C	t _{самовоспл} , °C
Метанол (метиловый, древесный)	32,04	– 97,9	64,51	0,7928	∞	8	464
Этанол (этиловый, винный)	46,07	– 114,2	78,4	0,7893	∞	16,1	404
Пропанол-1 (первичный пропиловый)	60,09	– 126,2	97,2	0,8044	∞	23,0	370
Пропанол-2 (вторичный пропиловый, изопропиловый)	60,09	– 89,5	82,4	0,7851	∞	11,7	400
Бутанол-1 (первичный н-бутиловый)	74,12	– 89,5	117,4	0,8098	7,7	34	410
Бутанол-2 (вторичный н-бутиловый)	74,12	– 114,7	99,5	0,8063	12,5	24	–
2-Метилпропанол-1 (изобутиловый)	74,12	– 108	108,1	0,8027	8,7	28	390
2-Метилпропанол-2 (третбутиловый)	74,12	25,5	83,0	0,7887	∞	9	480
Этандиол-1,2 (этиленгликоль)	62,07	–12,6	197,9	1,1155	∞	120	380
Пропандиол-1,2 (пропиленгликоль)	76,09	– 50,0	189,0	1,0364	∞	104	421
Пропандиол-1,3 (триметиленгликоль)	76,09	– 32,0	214,2	1,0547	∞	–	–
1,1,2,2-Тетраметилэтандиол-1,2 (тетраметилэтиленгликоль, пинакон)	118,18	43,4	174,4	0,9670	∞	–	–
Пропантриол-1,2,3 (глицерин)	92,09	20	290,0	1,2604	∞	174	187

Из спиртовых растворителей наиболее часто используют алифатические одно-, двух- и трёхатомные спирты (табл. 1.20). Из сравнения температур кипения спиртов сходной

структуры, например первичных спиртов с нормальным скелетом, ясно, что при переходе от одного члена гомологического ряда к другому, подобному, повышение температуры кипения составляет около 20 °С. Разветвление цепи, так же как и для углеводородов, повышает температуру плавления и понижает температуру кипения. По сравнению с углеводородами, спирты кипят при более высокой температуре из-за наличия водородной связи. Спирты относят к сильнополярным жидкостям. Растворимость спиртов в воде уменьшается по мере увеличения их углеродной цепи. Так, метанол, этанол и оба пропиловых спирта смешиваются с водой во всех соотношениях, бутанолы растворяются в воде уже ограниченно. Низкомолекулярные одноатомные спирты характеризуются высокой летучестью и слабым запахом. Бутиловые и амиловые спирты, напротив, обладают низкой летучестью и резким сильным запахом. Двух- и трёхатомные спирты практически не летучи при стандартных условиях и лишены запаха.

Спиртовые растворители являются наиболее используемым классом веществ, применяемых в средствах бытовой химии. Их применение основано на следующих важнейших свойствах. Действуя как растворители или соразтворители, спирты увеличивают взаимную растворимость гидрофильных и гидрофобных веществ, в результате полученные рецептуры характеризуются однофазностью, прозрачностью и стабильностью при хранении. Так, например, спирты способствуют растворимости неионогенных ПАВ с низким значением гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) в воде в присутствии значительного количества электролитов (солей, кислот и щелочей). Добавление спиртовых растворителей к концентрированным средствам, содержащим большое количество ПАВ, сильно снижает вязкость готовых продуктов, что облегчает их фасовку, дозирование, растворимость в воде, особенно при низких температурах. Как хорошо известно, метиловый, этиловый и другие низкомолекулярные одноатомные спирты обладают антибактериальными и дезинфицирующими свойствами. Данное действие спиртовых растворителей нашло применение в составах моющих и чистящих средств, а так же влажных салфеток с дезинфицирующим эффектом. Хорошая испаряемость спиртовых растворителей с очищаемой поверхности, а так же их способность к снижению поверхностного натяжения жидкости используется в составах стеклоочистителей и других чистящих средств для твёрдых поверхностей. Водно-спиртовые смеси имеют более низкие температуры замерзания по сравнению с чистой водой, поэтому они входят во многие рецептуры морозостойких чистящих и моющих средств бытовой химии.

Наряду со спиртовыми растворителями, достаточно популярными компонентами средств бытовой химии являются их производные – простые эфиры на основе этиленгликоля и пропиленгликоля. В зависимости от природы и количества остатков одноатомных спиртов и гликолей в молекуле эфира свойства данных соединений колеблются в широких пределах. Данные табл. 1.21 свидетельствуют, что с увеличением длины углеводородного радикала одноатомного спирта гидрофобность эфирного растворителя значительно возрастает, в то же время, увеличение количества пропиленгликолевых остатков в эфире снижает показатель ГЛБ баланса в очень незначительной степени. Увеличение молярной массы простых эфиров приводит к снижению летучести и ослаблению запаха данных соединений. В целом эфиры гликолей являются относительно высококипящими растворителями, и давление их насыщенного пара при комнатной температуре относительно невелико.

Из более 30 видов подходящих для применения гликолевых эфиров несколько были признаны токсичными. Установлено, что монометиловый эфир этиленгликоля (метилцеллозольв) и моноэтиловый эфир этиленгликоля (этилцеллозольв) при метаболическом распаде в организме могут приводить к образованию ядовитых продуктов; бутиловый эфир этиленгликоля (бутилцеллозольв) в высоких концентрациях считается опасными для здоровья, а бутиловый эфир диэтиленгликоля (бутилкарбитол) обладает раздражающим действием. Кроме того этиленгликолевые эфиры имеют более сильный и неприятный запах в сравнении с соответствующими пропиленгликолевыми соединениями.

Таблица 1.21. Свойства простых пропиленгликолевых эфиров

Название	М, г/моль	t _{плав} , °С	t _{кип} , °С	Плотность, при 20°С, г/см ³	Растворимость в воде при 20°С, г/100г	Показатель ГЛБ (по Дэвису)	Поверхностное натяжение при 20°С, мН/м
Пропиленгликолевый монометиловый эфир	90,1	– 96	120	0,92	∞	8,3	28,3
Дипропиленгликолевый монометиловый эфир	148,2	– 83	189	0,95	∞	8,2	29,2
Трипропиленгликолевый монометиловый эфир	206,3	– 78	243	0,96	∞	8,1	30,3
Пропиленгликолевый монопропиловый эфир	118,2	– 80	149	0,89	∞	7,3	25,7
Дипропиленгликолевый монопропиловый эфир	176,2	– 75	212	0,92	17,5	7,2	27,8
Пропиленгликолевый моно н-бутиловый эфир	132,2	меньше – 85	171	0,88	5,5	6,9	27,9
Дипропиленгликолевый моно н-бутиловый эфир	190,3	меньше – 75	229	0,91	4,5	6,8	29,2
Трипропиленгликолевый моно н-бутиловый эфир	284,4	меньше – 75	274	0,93	3	6,6	29,9

Некоторые моющие средства, для которых рекомендованы эфиры пропиленгликоля, представлены в табл. 1.22.

Таблица 1.22. Применение пропиленгликолевых эфиров в некоторых средствах бытовой химии

Область применения	Растворитель
Моющие и универсальные моющие средства для окон	Пропиленгликолевый моно н-бутиловый эфир, пропиленгликолевый монометиловый эфир, пропиленгликолевый монопропиловый эфир
Моющие средства для кухонь	Пропиленгликолевый моно н-бутиловый эфир, пропиленгликолевый монометиловый эфир, дипропиленгликолевый моно н-бутиловый эфир
Универсальные моющие средства для твёрдых поверхностей	Дипропиленгликолевый моно н-бутиловый эфир, дипропиленгликолевый монометиловый эфир
Концентраты моющих средств	Пропиленгликолевый монопропиловый эфир

Присутствие в средствах бытовой химии органических растворителей требует соблюдения определённых мер безопасности при производстве, транспортировке, хранении и применении продукции. При контакте со средствами, содержащих летучие растворители, всегда существует потенциальная ингаляционная опасность для здоровья, вызванная превышением предельно допустимых концентрации этих веществ в воздухе, особенно в плохо вентилируемых помещениях. Растворители, контактирующие с кожей, повреждают защитный жировой слой, в результате кожа высыхает, грубеет и растрескивается. Все применяемые растворители обладают сходным действием, и раздражение зависит, в первую очередь, от концентрации растворителя и продолжительности контакта. Пары многих летучих растворителей являются горючими, поэтому риски создания пожароопасной и взрывоопасной ситуаций должны быть всегда оценены.

В заключение следует отметить, что применение растворителей в составе различных средств бытовой химии в подавляющем большинстве случаев позволяет создавать эффективные экономичные продукты, максимально соответствующие требуемым характеристикам.

Литература

1. Химическая энциклопедия/ Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1988.
2. Средства для очистки и ухода в быту. Химия, применение, экология и безопасность потребителей/ Под ред. Германа Г. Хаутала и Гюнтера Вагнера. М.: Косметика и медицина, 2007. 440 с.
3. Свойства органических соединений. Справочник/ Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 520 с.
4. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. В двух книгах. Книга I. М.: Химия, 1974. 624 с. Книга II. М.: Химия, 1974. 744 с.
5. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974. 992 с.
6. Бедрик Б.Г., Чулков П.В., Калашников С.И. Растворители и составы для очистки машин и механизмов. М.: Химия, 1989. 176 с.
7. Стекольщиков М.Н. Углеводородные растворители: Свойства, производство, применение: Справочное изд. М.: Химия, 1986. 120 с.

ФЕРМЕНТЫ И МИКРООРГАНИЗМЫ В СРЕДСТВАХ БЫТОВОЙ ХИМИИ

Ферменты и микроорганизмы входят в состав многих биологических препаратов, нашедших широкое применение в фармакологии, пищевой и текстильной промышленности. В области бытовой химии биодобавки традиционно применяют в рецептурах средств для стирки тканей. Благодаря интенсивному развитию биотехнологии, постоянно расширяется ассортимент, улучшаются свойства и снижается стоимость ферментов и микроорганизмов. Это позволяет успешно использовать биодобавки не только в составе синтетических моющих средств, но и в других средствах бытовой химии.

Ферменты или энзимы представляют собой белковые молекулы, которые синтезируются в живых системах и ускоряют (катализируют) биохимические реакции. Эффективность ферментов значительно выше эффективности небелковых катализаторов. Ферменты ускоряют реакции в миллионы и миллиарды раз, а небелковые катализаторы – в сотни и тысячи раз. Будучи катализаторами, ферменты не расходуются в процессе реакций. После того, как все реагенты (субстраты) вступили во взаимодействие, ферменты готовы к активизации новых биохимических реакций. При благоприятных условиях ферменты продолжают работать до тех пор, пока сами не станут субстратами для других ферментов.

Ферменты специфичны к субстратам, то есть биохимическая реакция с участием субстрата катализируется только одним определённым ферментом. Частица субстрата подходит к молекуле фермента как ключ к замку. Только тогда, когда фермент находит правильный субстрат, может протекать биохимическая реакция. Корреляция между ферментом и субстратом означает, что никогда не придется беспокоиться за протекание побочных процессов при использовании нужного фермента.

Ферменты, представляющие собой активный белок, наибольшую эффективность проявляют в «мягких условиях»: при температурах до 42°C и кислотности раствора, близкой к нейтральной. Использование ферментов не требует высоких температур, а также сильнощелочных и сильнокислых сред.

На сегодняшний день ученым известно более 10 000 различных ферментов. Для того, чтобы каждый из них мог быть чётко определён и идентифицирован, была разработана номенклатура ферментов. Хотя ферменты обычно отождествляют с использованием коротких тривиальных названий, они также имеют длинные систематические названия. По типу катализируемых реакций ферменты подразделяются на шесть классов, согласно иерархической классификации ферментов (КФ, ЕС – Enzyme Comission code). Каждый класс содержит подклассы, так что фермент описывается совокупностью четырёх чисел, разделённых точками. Например, фермент, который катализирует превращение молочного сахара (лактозы) в галактозу и глюкозу имеет тривиальное название лактазы и систематическое название бета-D-галактозид галактогидролаза, а также номер классификации ЕС 3.2.1.23. Первое число соответствует механизму реакции, катализируемой ферментом. Далее перечислены шесть основных классов ферментов и типы реакций, которые они катализируют.

ЕС 1: *оксидоредуктазы*, катализирующие окисление и восстановление. Пример: каталаза, алкогольдегидрогеназа;

ЕС 2: *трансферазы*, катализирующие перенос химических групп с одной молекулы реагента на другую. Пример: киназы;

ЕС 3: *гидролазы*, катализирующие гидролиз химических связей. Пример: эстеразы, пепсин, трипсин, амилаза, липопроteinлипаза, целлюлазы, маннаназы, протеазы;

ЕС 4: *лиазы*, катализирующие разрыв химических связей без гидролиза с образованием двойной связи в одном из продуктов. Пример: альфа-ацетолацетат декарбоксилаза;

ЕС 5: *изомеразы*, катализирующие структурные или геометрические изменения в молекуле субстрата. Пример: глюкозаизомераза;

ЕС 6: *лигазы*, катализирующие образование химических связей между субстратами за счёт гидролиза аденозинтрифосфата.

Ферменты работают не только внутри живых клеток, но могут быть также выделены из них с сохранением активности. Применение ферментов в моющих средствах берёт отсчёт с начала 1930-х годов, когда немецкий учёный Отто Рем использовал водную вытяжку ферментов поджелудочной железы при замачивании тканей перед стиркой. Изобретение было запатентовано и заложило фундамент коммерческому использованию ферментов. Сегодня значение ферментов в рецептурах моющих и чистящих средств неуклонно растёт. Кроме средств для стирки, содержащих ферменты, разработаны средства для автоматического мытья посуды, чистящие средства для ковров и напольных покрытий, чистящие средства для канализационных труб и сантехники, средства для мытья полов, освежители воздуха и т.д. Очищающее действие ферментов основано на избирательном преобразовании составных частей загрязнений – белков, липидов, полисахаридов, красителей и др., в растворимые низкомолекулярные продукты, легко удаляемые с поверхностей. Профиль действия некоторых распространённых ферментов в чистящих средствах представлен в табл. 1.23.

Применение ферментов в средствах бытовой химии носит, как правило, комплексный характер. Ферменты входят в состав моющих и чистящих средств не в индивидуальном виде, а в виде смесей, содержащих поверхностно-активные вещества, комплексообразователи, регуляторы кислотности, отдушки, отбеливатели, стабилизаторы и прочие компоненты. При

практическом применении ферментов их комбинируют друг с другом, достигая высокой эффективности очистки сложных загрязнений. Так, широко распространены синергетические смеси целлюлазы, протеазы и амилазы; протеазы, амилазы и липазы и др.

Таблица. 1.23. Профиль действия некоторых распространённых ферментов в чистящих средствах

Ферменты	Субстраты	Удаляемые загрязнения	Продукты преобразования
Маннаназы	гуаровые загустители (гуаровая камедь)	соусы, шоколадное мороженое, пудинги, йогурты и др.	моносахариды
Целлюлазы (эндоглюканаза)	целлюлоза	микроволокна бумаги и хлопчатобумажных тканей	олигосахариды, глюкоза
Протеазы	альбумин (белки)	яйцо, кровь, молоко, какао, трава	пептиды, аминокислоты
Амилазы	крахмал	овсяная мука, шоколад, соки, картофельный и кукурузный крахмал, морковь, трава	сахариды, сахар
Липазы	липиды (триглицериды)	животные и растительные жиры	глицерин, карбоновые кислоты
Пероксидазы	натуральные красители	фруктовый и овощной соки, трава	растворимые продукты окисления

Применение ферментов в современных бытовых моющих средствах обусловлено рядом преимуществ, а именно:

- высокой эффективностью очистки при умеренных температурах и кислотности;
- снижением потребления энергии и расхода воды;
- минимальным воздействием на окружающую среду, так как они ферменты относятся к легко биоразлагаемым и не токсичным соединениям.

Кроме того, ферменты являются возобновляемыми ресурсами, что также делает их привлекательными с точки зрения экологии.

Кроме ферментов, в состав моющих и чистящих средств бытовой химии могут входить полезные микроорганизмы. Использование микроорганизмов обусловлено несколькими факторами. С одной стороны, не все ферменты могут быть отделены от клеток с получением коммерческого продукта. С другой стороны, вместо однократно действующего препарата можно получить «фабрику» ферментов, вырабатывающих их в нужном месте и в необходимом количестве. Бактерии дают более длительный эффект очистки, действуя столько, сколько позволяют условия. Часто в неблагоприятных условиях бактерии могут переходить в споры, активируясь снова, когда это позволят условия.

Путем адаптации микроорганизмов, биопрепарат создает синергетическую колонию, эффективно воздействующую на загрязнение-субстрат и устойчивую к внешним условиям среды. Полезные микроорганизмы, входящие в биопрепараты, распространены в природе и могут быть подобраны под определённые задачи очистки. Как и в случае с ферментами, для эффективного действия биопрепаратов требуется правильно сочетать различные штаммы микроорганизмов. Как правило, в одном биопрепарате находятся от 4 до 24 различных видов бактерий. Селективность в питании каждого штамма позволяет устранять только определённый вид загрязнений и комбинация этих штаммов позволяет получать биопрепараты с заданными, порой абсолютно уникальными свойствами.

Средства бытовой химии, содержащие микроорганизмы обладают рядом полезных свойств. Исследования показывают, что *биопрепараты обладают выраженным дезинфицирующим эффектом*. Такой механизм действия биопрепаратов основан на принципе «конкурентного вытеснения». После нанесения полезных бактерий на обрабатываемую загрязнённую поверхность они начинают стремительно размножаться. При росте численности бактерий биопрепарата они поглощают всю пищу (включая мёртвый органический материал путём некротрофии), ничего не оставляя патогенным бактериям. Помимо конкурентного вытеснения сказывается влияние «чувства кворума». Последнее понятие представляет собой свойство бактерий общаться друг с другом посредством сигнальных молекул. При появлении новых штаммов бактерий, патогенные микроорганизмы посылают друг другу информацию о наступлении неблагоприятных условий для размножения, погружающих их в пассивное состояние.

Дезинфицирующее действие биопрепаратов оказывается более эффективным и безопасным, чем химических дезинфицирующих средств. Химические дезинфектанты убивают все, как патогенные, так и полезные микроорганизмы. Как результат, на чистой поверхности происходит быстрое образование новых колоний бактерий, причём патогенные микроорганизмы, в отличие от полезных, обладают лучшей способностью к реколонизации. Таким образом, химическая дезинфекция даёт быстрый, но короткий и нестабильный период сокращения численности патогенных микроорганизмов. Патогенные бактерии со временем вырабатывают устойчивость (резистентность) к дезинфицирующим веществам, способным их повредить или уничтожить. В результате приходится постоянно наращивать концентрацию дезинфектанта и частоту обработок им, что, безусловно, пагубно влияет как на человека, так и на окружающую среду.

Многие бактерии способны формировать биоплёнку, защищающую их от негативных условий окружающей среды. Биоплёнка может формироваться как одним, так и несколькими видами микроорганизмов в течение времени от нескольких часов до нескольких дней. В биоплёнке бактерии выдерживают концентрации антибиотиков в 1000 раз большие, чем свободные бактерии. Дезинфицирующие химические средства часто уничтожают, только верхний слой бактерий, поэтому очистка поверхности является неполной и временной. Особенно стойки к внешнему воздействию биоплёнки, закреплённые на шероховатых поверхностях. При применении биопродуктов, полезные бактерии разрушают плёнку, созданную патогенными бактериями, при помощи энзимов и используют её для питания. В результате численность патогенных микроорганизмов, лишившихся естественной защиты и пищи, уменьшается естественным путём.

Другими полезными свойствами биопродуктов являются:

- *отсутствие разрушающего действия на очищаемые поверхности*, как результат «мягких условий» работы ферментов и микроорганизмов;
- *наличие дезодорирующего эффекта*, за счёт подавления численности патогенных бактерий, выделяющих при обмене веществ неприятные запахи (сульфиды и меркаптаны, амины, летучие жирные кислоты, альдегиды и кетоны);
- *безопасность для человека и окружающей среды*, благодаря применению биологически безопасных типов культур микроорганизмов, например рода *Bacillus*;
- *лёгкость при транспортировке и хранении*, связанную с безопасностью и компактностью биопродуктов;
- *эффективность и продолжительное действие*, вследствие особенностей применения ферментов и микроорганизмов.

При использовании средств бытовой химии, содержащей ферменты и микроорганизмы необходимо соблюдать определённые правила. Из всего спектра биопродуктов необходимо выбрать только тот препарат или препараты, которые полностью соответствуют задаче по удалению загрязнений. Вид загрязнения определяет природу ферментов и микроорганизмов, предназначенных для удаления специфичных соединений. Степень загрязнения напря-

мую связана с концентрацией применяемого моющего или чистящего биопрепарата. Чем толще и старше загрязнения, тем более высокие концентрации рабочего раствора необходимо применять. Вид воздействия также зависит от типа загрязнения. Для очистки сильных загрязнений иногда требуется применять механическое воздействие. Таким воздействием может быть обработка щётками, скребками, струей воды или воздуха, ультразвуковое воздействие и др. Важно найти и обеспечить правильный способ и режим контакта моющего раствора с очищаемой поверхностью. Это может быть нанесение в виде распыления, разбрызгивания, пены, окунания, нанесение валиком, губкой, салфеткой, щёткой или что-то иное.

Постоянное использование биопродуктов не только позволяет поддерживать оптимальные результаты очистки, но также способствуют созданию устойчивой микробиологической обстановки. Рекомендуемая периодичность использования моющих и чистящих средств, содержащих ферменты и микроорганизмы, составляет не более 7 дней. Передозировка биопрепаратов приводит к более высокому количеству полезных бактерий на очищаемой поверхности. Это сопровождается более быстрым и продолжительным эффектам очистки. Таким образом, единственным отрицательным последствием передозировки является экономическая составляющая расходов на очистку. Учитывая присутствие биодобавок в продуктах бытовой химии, рекомендуется хранение жидких средств при температуре между +10 и +30°C. Сухие гранулированные продукты выдерживают хранение в более жёстких условиях. Прямого солнечного света при хранении биопродуктов следует избегать.

Литература

1. www.novozymes.com/
2. www.chrisal.com/
3. www.biakhim.com/
4. Средства для очистки и ухода в быту. Химия, применение, экология и безопасность потребителей/ Под ред. Германа Г. Хауталя и Гюнтера Вагнера. М.: Косметика и медицина, 2007. 440 с.

ЩЕЛОЧНЫЕ КОМПОНЕНТЫ СРЕДСТВ БЫТОВОЙ ХИМИИ

Множество хорошо известных средств бытовой химии в качестве полезных добавок содержат щелочные компоненты. Водные растворы таких средств имеют щелочную реакцию, обусловленную избыточной концентрацией гидроксид-ионов (OH^-) в сравнении с концентрацией ионов водорода (H^+). Щелочными средствами являются следующие продукты:

- синтетические моющие средства,
- средства для чистки духовок и грилей,
- моющие средства для автоматических посудомоечных машин,
- средства для чистки водостока,
- средства для бесконтактной мойки автомобилей,
- средства для смывки старой краски,
- отбеливающие и дезинфицирующие средства на основе гипохлорита и твёрдых перекисных соединений и др.

Щелочная среда моющих и чистящих средств способствует протеканию ряда физических и химических процессов, облегчающих удаление загрязнений. Общее действие щелочных растворов заключается в изменении электрокинетического потенциала поверхности. Известно, что поверхности очищаемых материалов и загрязнений обычно имеют отрицательный заряд. Увеличение концентрации гидроксид-ионов в растворе способствует росту отрицательного заряда и сил отталкивания одноимённо заряженных поверхностей.

В результате снижается адгезия загрязнений, и они легче удаляются.

Под воздействием щелочных компонентов средств происходит частичное или полное омыление масел и жиров, являющихся основой гидрофобных загрязнений. Процесс омыления сопряжен с протеканием двух типов реакций: гидролиза триглицеридов и нейтрализации высших карбоновых кислот. Образующиеся продукты – глицерин и мыла, в отличие от исходных веществ, хорошо растворимы и легко удаляются. Набухание и гидролиз полимеров белковой и углеводной природы также происходит в щелочных средах. В присутствии оснований и щелочных солей интенсифицируются процессы эмульгирования нефтяных масляных загрязнений, обесцвечиваются пятна от многих красящих веществ, удаляются продукты пиролиза и горения органических соединений.

При составлении рецептур моющих и чистящих средств, а также при целевом использовании продуктов следует обращать особое внимание на то, что щелочная среда может приводить к разложению других компонентов средств, а также разрушать материалы технологического оборудования, тары и обрабатываемых поверхностей. Из сырьевых компонентов наиболее чувствительны к действию высоких значений pH среды красители, отдушки, ферменты и поверхностно-активные вещества. Их стабильность может быть гарантирована тщательным анализом соответствующей технической информации, а также практическими испытаниями в климатической камере при высоких температурах в течение продолжительного времени.

Не рекомендуется использовать щелочные составы на поверхностях, покрытых лаками, масляными и дисперсионными красками, а также содержащих клеевые соединения. Не допускается воздействие щелочных сред на алюминий, дерево, бумагу, кожу, шерсть, шёлк, линолеум, стеклокерамику, полиэтилентерефталат, некоторые сорта эмалей и др.

В качестве щелочных компонентов в средствах бытовой химии используют основания и гидролитически щелочные соли. При растворении данных соединений в воде протекают реакции диссоциации и гидролиза, сопровождающиеся образованием гидроксид-ионов. Наиболее широко на практике применяют следующие соединения: сильные основания (щёлочи) – гидроксид натрия, гидроксид калия, гидроксид кальция; основания средней силы – гидроксид аммония, триэтаноламин, диэтаноламин, этаноламин; соли – карбонаты, силикаты, фосфаты, полифосфаты, цитраты, ацетаты, сукцинаты, малонаты, тартраты натрия и калия. Объём потребления каждого сырьевого компонента определяется в первую очередь его стоимостью и функциональностью. Физические свойства некоторых щелочных компонентов представлены в табл. 1.24.

Таблица. 1.24. Физические свойства некоторых оснований и щелочных солей

Название	Агрег. сост.	Химическая формула	М, г/моль	моль/кг	Растворимость, г/100г при t °C				
					0	20	25	60	100
Гидроксид натрия	тв.	NaOH	40,00	25,00	41,8	108,7	113,0	177,0	337,0
Гидроксид калия	тв.	KOH	56,11	17,82	87,6	112,4	117,9	147,5	179,3
Аммиак	газ	NH ₃	17,03	58,72	87,5	52,6	46,2	16,8	7,4
Триэтаноламин	жид.	(CH ₂ OHCH ₂) ₃ N	149,19	6,70	∞	∞	∞	∞	∞
Диэтаноламин	жид.	(CH ₂ OHCH ₂) ₂ NH	105,14	9,51	∞	∞	∞	∞	∞
Карбонат натрия	тв.	Na ₂ CO ₃	105,99	9,43	7,0	21,8	29,4	46,4	44,7
Карбонат калия	тв.	K ₂ CO ₃	138,21	7,24	107,0	111,0	112,3	125,7	155,8
Фосфат натрия	тв.	Na ₃ PO ₄	163,94	6,10	5,4		14,5	54,3	94,6
Фосфат калия	тв.	K ₃ PO ₄	212,27	4,71	79,4	98,5	105,9	178,5	
Силикат натрия	тв.	Na ₂ SiO ₃	122,06	8,19		18,8	22,2	93,5	
Пирофосфат натрия	тв.	Na ₄ P ₂ O ₇	265,90	3,76	2,3	5,5	7,1	24,6	45,2

Данные таблицы свидетельствуют о том, что гидроксид и соли калия обладают лучшей растворимостью, чем соответствующие соединения натрия. Для предотвращения выпадения осадков в жидких концентрированных средствах при низких температурах рекомендуется использовать соединения калия, а не натрия. Обладая более низкой стоимостью и

меньшей молярной массой (М) соединения натрия, напротив, имеют преимущества перед калийсодержащими веществами в разбавленных продуктах. Для уменьшения коррозионного и раздражающего действия средств бытовой химии, сильнощелочные гидроксиды калия и натрия в рецептурах заменяют этаноламинами и щелочными солями. Эффективность полученных средств при этом снижается. Рассмотрим подробнее свойства наиболее общеупотребительных щелочных компонентов средств бытовой химии.

Гидроксид натрия (гидрат окиси натрия, каустик, каустическая сода, едкий натр) и гидроксид калия (едкое кали, гидрат окиси калия) представляют собой белую твёрдую массу с лучистым изломом, очень гигроскопичную, выделяющую при растворении в воде большое количество теплоты. На воздухе данные гидроксиды легко поглощают углекислый газ, превращаясь в соответствующие карбонаты, поэтому их следует хранить в герметичной таре. Гидроксиды калия и натрия плавятся без разложения ($t_{пл}(\text{NaOH}) = 322^\circ\text{C}$, $t_{пл}(\text{KOH}) = 405^\circ\text{C}$). Товарные марки гидроксидов натрия и калия выпускаются в чешуированной и плавленной формах, а также в виде концентрированных растворов. Основными примесями технического гидроксида натрия являются карбонат и хлорид натрия, соединения железа. В техническом гидроксиде калия присутствуют: гидроксид натрия, карбонат, хлорат и сульфат калия, соединения железа. Согласно ГОСТ 12.1.007 гидроксиды калия и натрия относятся к вредным веществам 2-го класса опасности (вещества высокоопасные). Предельно допустимая концентрация аэрозолей едкого натра и едкого кали в воздухе рабочей зоны производственных помещений (ПДК) составляет $0,5 \text{ мг/м}^3$.

Силикаты натрия – натриевые соли кремниевых кислот общей формулы $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$. Отношение числа молей SiO_2 и Na_2O называют силикатным модулем; он определяет растворимость и другие свойства силикатов натрия, значение его колеблется от 0,48 до 4,0. Промышленностью выпускаются несколько видов силиката натрия:

- ортосиликаты натрия с модулем 0,48; кристаллические вещества с повышенной щёлочностью; применяются в средствах, предназначенных для обезжиривания поверхности металлов, мытья стеклотары и др.;
- метасиликаты натрия с модулем 1,0; кристаллические вещества в виде кристаллогидратов с пятью и девятью молекулами воды, а также в безводной форме; предназначены для производства твёрдых средств бытовой химии методом механического смешения компонентов, моющих средств для посудомоечных машин, средств для бесконтактной мойки автомобилей и др.;
- дисиликаты натрия с модулем 2; используются при производстве порошкообразных синтетических моющих средств башенным методом; применяются, главным образом, в виде растворов;
- силикаты натрия с модулем 3 и выше; представляют собой твёрдые вещества и вязкие растворы трудно растворимые в воде, быстро разлагающиеся при нагревании и незначительном подкислении среды с выделением нерастворимых осадков кремневой кислоты; применяются в сильно щелочных чистящих средствах.

Силикаты натрия обладают многофункциональным действием. Они проявляют не только щелочные и буферные свойства, но и являются хорошими ингибиторами коррозии металлов (особенно алюминия), предохраняют очищаемые поверхности от повторного осаждения загрязнений, осаждают соли жёсткости, понижают пылеобразование порошкообразных средств, уменьшают критическую концентрацию мицеллообразования поверхностно-активных веществ, обладают слабым дезинфицирующим действием.

Карбонат натрия (кальцинированная сода, натрий углекислый) – представляет собой белый порошок сравнительно малорастворимый в холодной воде (табл. 1.24). При нагревании растворимость соды значительно возрастает. Водные растворы карбоната натрия имеют щелочную среду ($\text{pH} = 11,5$ для 0,44 н. раствора), достаточную для омыления масел и жиров, особенно при нагревании. Присутствие карбонатионов и высокое значение pH среды способ-

ствуют умягчению воды, нейтрализации остатков кислот, осаждению растворимых солей железа. В качестве примесей товарный продукт содержит хлорид и гидрокарбонат натрия.

Фосфат натрия (тринатрий фосфат, фоспор, трёхзамещённый фосфорнокислый натрий) – представляет собой белую или окрашенную в жёлтый (иногда розовый) цвет массу, легко слёживающуюся в монолит. Технический продукт является кристаллогидратом, содержащим двенадцать молекул воды. При растворении в воде придаёт растворам высокую щёлочность и осаждает соли жёсткости. Комплексообразующими свойствами не обладает.

Триполифосфат натрия ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) – белый порошок с $t_{\text{пл}} = 820^\circ\text{C}$. Растворимость триполифосфата в воде при температуре 20°C составляет 14,5 г, при 100°C – 32,5 г. Водный 1% раствор имеет рН среды 9,7. Обладает комплексообразующими и диспергирующими свойствами. Применяется для растворения карбонатов кальция и магния, связывания ионов кальция, магния, тяжёлых металлов, суспендирования и пептизирования пигментов. При длительном пребывании триполифосфата натрия в водном растворе он может подвергаться гидролизу. В присутствии кислот и щелочей, а также при температуре выше 80°C гидролиз ускоряется. Продуктами гидролиза являются пирофосфат и дигидрофосфат натрия.

В заключении необходимо отметить, что обращение с щелочными компонентами требует соблюдения определённых мер безопасности. Щёлочи и щелочные соли действуют на кожу и слизистые оболочки человека прижигающим и раздражающим образом. При длительном контакте некоторые из них вызывают химические ожоги, язвы и экземы. Для щелочных компонентов и готовых средств бытовой химии, контактирующих с кожей рук, показатель активности водородных ионов (рН) не должен превышать значения 11,5. Особенно опасно попадание щелочных соединений в глаза.

Ввиду высокой потенциальной опасности гидроксидов натрия и калия, производственный персонал должен быть обеспечен специальной одеждой и средствами индивидуальной защиты (костюм из хлопчатобумажной ткани, резиновые сапоги, резиновые перчатки, защитные очки, фильтрующий промышленный противогаз марки БКФ). Производственные помещения должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией, обеспечивающей концентрацию аэрозоля щелочей в воздухе рабочей зоны не выше установленной ПДК. Если щелочные компоненты были пролиты, их обезвреживают, поливая место разлива обильным количеством воды. При рассыпании твёрдого продукта его собирают совком, а место рассыпания обрабатывают большим количеством воды.

Литература

1. Ефимов А.И. свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983. 392 с.
2. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. СПб.: Химия, 1994. 432 с.
3. Ковалёв В.М., Петренко Д.С. Технология производства синтетических моющих средств. М.: Химия, 1992. 272 с.
4. ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
5. ГОСТ Р 51696–2000 Товары бытовой химии. Общие технические требования.
6. ГОСТ 2263–79 Натр едкий технический. Технические условия. ГОСТ 9285–78 Калия гидрат окиси технический. Технические условия

ГЛАВА II. СРЕДСТВА БЫТОВОЙ ХИМИИ

СРЕДСТВА ДЛЯ БЕСКОНТАКТНОЙ МОЙКИ АВТОМОБИЛЕЙ

Средства для бесконтактной мойки автомобилей являются одними из наиболее популярных технических моющих средств на отечественном рынке. Повышенный интерес к данной продукции определяется высокой рентабельностью производства и постоянно увеличивающимся спросом.

В настоящее время ассортимент средств для бесконтактной мойки автомобилей исчисляется сотнями видов, а стоимость продуктов отличается в 5-7 раз. Определиться с выбором в такой многообразии моющих средств достаточно сложно, а привычка постоянно использовать только «знакомый» продукт может стать «дорогим удовольствием». Попытаемся разобраться, какими свойствами должны обладать качественные моющие средства и каковы особенности их применения.

Средства для бесконтактной мойки автомобилей должны быть концентрированными продуктами и разбавляться водой до рабочих концентраций не менее, чем 1:50. Применение концентратов экономически выгодно, так как снижаются затраты на розлив, перевозку и хранение продукции, требуется меньше тары и этикеток. Повышение стоимости концентрированного моющего средства компенсируется увеличением разбавления. Однако, данная зависимость не пропорциональная. Производство высококонцентрированных продуктов с разбавлением 1:200 и более, предъявляет особые требования к свойствам сырья. Активные, хорошо растворимые, стабильные компоненты имеют более высокую цену по сравнению с базовыми и увеличивают стоимость моющих средств в расчёте на единицу рабочего раствора. В данном случае целесообразность приобретения суперконцентратов потребителем определяется точным экономическим расчётом.

Следует заметить, что ассортимент суперконцентратов невелик. Действительно, произвести средство с высоким разбавлением, отличным качеством и приемлемой ценой является очень сложной задачей. Решение её по силам только наукоёмким, технологичным производствам. Наличие в ассортименте компании производителя высококонцентрированного продукта со стабильным качеством является одним из показателей его надёжности и зрелости.

Качество воды влияет на степень разбавления всех без исключения средств для бесконтактной мойки автомобилей. Наиболее сильное воздействие оказывают соли жёсткости (ионы кальция и магния), находящиеся в водном растворе. Увеличение жёсткости воды снижает моющую способность рабочего раствора и может уменьшить его пенообразование. Неудивительно, что одно и то же моющее средство, применяемое на различных автомойках из-за качества воды отличается предельным разбавлением (максимальным количеством воды, которое может быть добавлено к моющему средству без потери его моющих свойств). Потребителю желательно точно установить величину предельного разбавления путём практических испытаний, уточнив информацию, нанесённую на этикетке. Дело в том, что производитель в своих рекомендациях по применению ориентируется на некоторые усреднённые или завышенные показатели жёсткости воды. В результате на автомойках с очень жёсткой водой средство может не подтвердить заявленное качество, а на автомойках с очень мягкой водой будет наблюдаться необоснованный перерасход средства, связанный с его недостаточным разбавлением.

Жесткость поверхностных вод, в отличие от артезианских, подвержена сезонным колебаниям. В холодные времена года содержание ионов кальция и магния в таких водах увеличивается. В результате моющая способность и разбавление средств для бесконтактной мойки автомобилей снижается, иногда существенно.

Приемлемая жёсткость воды на автомобильных мойках не должна превышать 3-4 ммоль/дм³. Владельцам автомоек с жёсткостью воды больше 6 ммоль/дм³ следует задуматься

о другом источнике водоснабжения или о покупке системы умягчения воды.

Величина разбавления моющего средства зависит также от типа загрязнений. В зимний период и межсезонье к частицам дорожной грязи примешиваются антигололёдные реагенты. В весенний и летний периоды поверхность автомобиля может загрязняться следами от тополиных почек и насекомых. Для ускорения удаления таких сложных загрязнений рекомендуется несколько уменьшить разбавление средств для бесконтактной мойки автомобилей.

Загрязнения кузова и моторного отсека автомобиля отличаются между собой. Если поверхность грязного двигателя покрыта маслом, пылью и нагаром, то поверхность кузова находится преимущественно под плёнкой дорожной грязи. Масляные загрязнения, особенно застарелые, удаляются гораздо труднее грунтовых и требуют применения специальных рецептур. В ассортименте продукции для бесконтактной мойки присутствуют средства для очистки как кузовов, так и двигателей автомобилей. На практике очень часто кузовное моющее средство используют как универсальное и применяют его также для моторного отсека. Хороший эффект очистки достигается путём уменьшения разбавления моющего средства в два раза и нанесения рабочего раствора на нагретый двигатель. Проигрыш в качестве мойки двигателя компенсируется отсутствием затрат времени на приготовление и замену раствора моющего средства в ёмкостях моечного оборудования.

Разбавление моющих средств может отличаться в зависимости от типа оборудования, используемого для бесконтактной мойки. Нанесение раствора пены на автомобиль осуществляется с помощью пеногенераторов, спрейеров и пенокомплектов (пистолетов-пеногенераторов). Если в пеногенераторах и спрейерах моющее средство сразу разбавляется водой до рабочего раствора, то для пенокомплектов сначала готовят промежуточный раствор, который автоматически разбавляется до рабочего в процессе нанесения пены. Разбавление водой промежуточного раствора до рабочего в пенокомплекте составляет в среднем 10 раз и может регулироваться в большую или меньшую сторону. Таким образом, в инструкциях по применению средств для бесконтактной мойки автомобилей можно встретить различные разбавления: для пенокомплектов меньшие, а для пеногенераторов и спрейеров большие, хотя рабочий раствор, наносимый на поверхность имеет приблизительно одну и ту же концентрацию. По снижению качества образуемой пены (объёму, стабильности, структуре) оборудование можно расположить в следующий ряд: пенокомплект > пеногенератор > спрейер.

При визуальном осмотре моющих средств определяются их цвет, прозрачность и посторонние включения. В качественных продуктах должны отсутствовать взвешенные вещества (мут) и механические примеси типа песка, стружки, ржавчины и т.п. Стабильность окраски моющих средств, содержащих краситель, является ещё одним показателем качества продукции. Для ускорения процесса старения средство помещают в посуду из бесцветного прозрачного стекла и выставляют на длительное время под прямые солнечные лучи. Так же используют продолжительное нагревание продукта до температурах 40-70 °С (в производственных условиях на батареях, у теплообменников и т.п.). Хорошо подобранный краситель во время хранения не должен изменить цвет и интенсивность окраски.

Для позиционирования на рынке и эстетического восприятия процесса мойки производятся моющие средства, дающие не белую, а окрашенную пену (розовую, голубую, зеленую и т.д.). Данный эффект достигается повышенным содержанием красителя в рецептуре средства и не связан с моющими свойствами рабочих растворов. Себестоимость таких продуктов дороже на стоимость красителя. Визуальная оценка качества интенсивно окрашенных продуктов сильно затруднена и должна проводиться в тонком слое.

Вязкость качественного моющего средства должна обеспечивать удобную дозировку и хорошую растворимость продукта. Маловязкие продукты сильно пенятся и их легко расплескать при неосторожном переливании. Густые, очень вязкие продукты трудно смешиваются в водой, особенно холодной, и требуют затрат времени на расфасовку.

В ассортименте средств для бесконтактной мойки автомобилей можно встретить как однофазные, так и двухфазные моющие средства. Расслоение продуктов происходит из-за ограниченной взаимной растворимости компонентов смеси. Верхний слой двухкомпонентных средств состоит из поверхностно-активных веществ и растворителей, а нижний слой представляет собой водный раствор неорганических и органических полярных веществ. Однофазные продукты более удобны в использовании, чем двухфазные. Перед применением, для сохранения моющих свойств, двухфазные средства должны быть всегда хорошо перемешаны или переведены в однофазные путём разбавления водой. Себестоимость двухфазных моющих средств, как правило, меньше однофазных при одинаковом предельном разбавлении, из-за применения более дешёвых компонентов.

Свойства средств для бесконтактной мойки автомобилей должны быть испытаны не только при комнатных, но и при низких температурах. При охлаждении моющих средств до +4 °C не должно наблюдаться помутнения состава и выпадение осадка. Моющие свойства рабочих растворов должны сохраняться при мытье холодной водой. При замораживании продуктов с последующим их оттаиванием продукты должны восстанавливать свои свойства.

Моющие свойства средств для бесконтактной мойки автомобилей зависят от величины pH рабочих растворов. С увеличением содержания в продукте щелочей и щелочных солей возрастают его очищающие способности, однако, высокие значения pH действуют разрушающе не только на загрязнения, но и на детали автомобиля. При применении рабочих растворов с значениями $\text{pH} > 12,5$ разрушается верхний тончайший слой лакокрасочного покрытия автомобиля, поверхность становится микрошероховатой и со временем теряет блеск. Резиновые детали (уплотнители стёкол, шины, прокладки и т.д.) после нанесения моющего раствора образуют чёрные подтёки. Детали из алюминиевых сплавов подвергаются интенсивной коррозии.

Коррозионное действие моющего раствора можно легко проверить, если опустить в него предмет из алюминия (кусочек алюминиевого провода без изоляции, алюминиевую ложку, шоколадную фольгу и т.д.). При избыточной щёлочности поверхность алюминия растворяется с выделением мелких пузырьков водорода. Чем выше щёлочность раствора, тем сильнее оказываемое негативное воздействие.

Для предотвращения интенсивного разрушения поверхности автомобилей рекомендуется проводить мойку автотранспорта рабочими растворами со значением pH не более 11,5, а в составы моющих средств вводить ингибиторы коррозии металлов. В настоящее время разработаны эффективные слабощелочные моющие средства с значением pH рабочих растворов 9,0-9,5 и обладающие минимальным деструктивным воздействием на очищаемую поверхность.

При выборе средств для бесконтактной мойки следует обратить внимание на те продукты, производители которых предупреждают о недопустимости высыхания рабочих растворов на поверхности автомобилей. Это связано с наличием в их составе значительных концентраций антиресорбента и регулятора кислотности – силиката натрия. Данное вещество в рабочих растворах гидролизуетс с образованием гидратированного оксида кремния (кремниевая кислота). При высыхании коллоидного раствора кремниевой кислоты она переходит в нерастворимое состояние (белёсая плёнка на поверхности) и удаляется только мягкими абразивными средствами. Для многих моющих средств рассмотренный недостаток в применении исключён снижением концентрации или заменой силиката натрия на более технологичное сырьё.

В заключение следует обратить внимание на безопасность использования средств для бесконтактной мойки автомобилей обслуживающим персоналом. Независимо от торговой марки и качества моющих средств использование средств индивидуальной защиты работниками автомоек является обязательным.

ЖИДКОЕ МЫЛО

На рынке косметических гигиенических моющих средств последние 10-15 лет наблюдается стремительный рост популярности жидкого мыла. Благодаря важным потребительским свойствам, данный продукт нашёл своих почитателей и стал весьма разнообразным по составу. Первоначально под термином «жидкое мыло» подразумевались только средства, изготовленные на основе калиевых солей натуральных жирных кислот. Со временем количество рецептур жидких мыл значительно расширилось. Натуральные мыла были частично или полностью заменены на другие поверхностно-активные вещества (ПАВ) и удачно скомбинированы с многочисленными полезными добавками. Среди современного ассортимента жидких мыл можно встретить натуральное мыло, крем-мыло, мыло-гель, антибактериальное мыло, детское мыло, фитомыло и др. Чтобы помочь определиться с выбором данного средства, попытаемся детально рассмотреть его состав, свойства и особенности применения.

Изменение формы мыла от твёрдой к жидкой сделало его использование более удобным. Жидкое мыло, в отличие от традиционного кускового туалетного мыла, не растрескивается и не размокает, экономно расходуется (точно дозируется и не оставляет «обмылков»), не выскальзывает из рук, удобно в поездках (твёрдое мыло плохо сохнет в «мыльницах»). Применение жидкого мыла обеспечивает лучшую гигиеничность, особенно в общественных местах, так как значительно снижает вероятность передачи микроорганизмов при применении разными людьми. В состав жидкого мыла проще вводить различные функциональные добавки, например, масляные и водные экстракты. Растворы жидких мыл (кроме мыл на жировой основе) создают менее щелочную среду, чем твёрдые мыла, а также лучше пенятся в жесткой воде.

Жидкие мыла предназначены преимущественно для ухода за кожей рук, но могут также использоваться в качестве моющих гелей для душа. Для удобства дозировки и равномерного распределения по поверхности кожи жидкое мыло представляет собой вязкий продукт. В качестве эффективной и дешёвой загущающей композиции используют этоксилированные сульфированные высшие спирты, например лауретсульфат натрия, в смеси с неорганическими солями – хлоридом натрия, сульфатом натрия, хлоридом магния и др. Соотношение ПАВ – соль в данной смеси подвижное. Сохраняя постоянным вязкость средства, можно увеличить до определённых пределов количество одного компонента и одновременно уменьшить количество другого. Снижение сырьевой себестоимости средства за счёт применения низких концентраций алкилэтоксисульфатов требует введения значительных концентраций солей. Однако, излишнее содержание электролитов в жидком мыле сильно раздражает кожу, особенно повреждённую. В связи с этим, ГОСТ Р 52345 ограничивает верхний предел содержания хлоридов не более 6 % масс. Для привлечения внимания потребителей в качестве электролитов иногда используют не чистые вещества, а богатые микроэлементами природные соли: океаническую соль, морскую соль, термальную соль, соль солёных озёр, соль древних морей (ископаемую) и др.

Более эффективными и мягкими реологическими добавками в жидких мылах выступают органические полимеры и сополимеры различной природы, например полиакрилаты, сложные эфиры целлюлозы, камедь гуара и др. Следует заметить, что в средствах со средней и высокой сырьевой себестоимостью вязкость продукта можно регулировать без использования солей и полимеров, только за счёт композиции ПАВ.

Алкилэтоксисульфаты и соли жирных кислот являются базовыми ПАВ в подавляющем большинстве составов жидких мыл. Обладая многофункциональным действием – эмульгирующим, пенообразующим, смачивающим и т.д., данные ПАВ, тем не менее, не способны обеспечить всего перечня полезных свойств, присущих жидким мылам. Данные анионные ПАВ обязательно следует комбинировать с другими компонентами, чтобы придать в первую очередь дерматологическую мягкость рецептуре. Рассмотрим вопрос о влиянии на кожу поверхностно-активных веществ и полезных добавок подробнее.

Поверхностно-активные вещества действуют на кожу как эмульгаторы и солубилизаторы, удаляя липидный слой. Одновременно с поверхности кожи смываются низкомолекулярные растворимые компоненты, такие как аминокислоты, углеводы и соли, которые способствуют удерживанию кожей влаги. В результате утраты защитного слоя кожа высыхает, грубеет и на ней появляются трещинки. Для предотвращения указанного эффекта, в состав средства обязательно вводят увлажняющие, кондиционирующие и питающие кожу компоненты. Наиболее популярными из них являются глицерин, ланолин, белковые гидролизаты животных и растительных белков (коллагена, эластина, кератина, казеина, альбумина, бобов злаковых и бобовых культур), мёд, продукты пчеловодства, экстракты алоэ вера, лаванды, лемонграсса, шалфея, чайного дерева, голубого кипариса, какао, мяты, нероли, ромашки, календулы, коры дуба, чабреца и т.д.

Ионные ПАВ раздражают кожу сильнее, чем неионные и амфотерные ПАВ, так как заряженные частицы ПАВ реагируют с ионами белковых структур во внешних слоях кожи и могут приводить к её денатурации. Раздражающую способность анионных ПАВ можно существенно понизить, смешивая их с амфотерными ПАВ. Таким способом достигается частичная компенсация ионного заряда, а следовательно, понижается сродство анионных ПАВ к белкам кожи. Наиболее щадящими по отношению к коже поверхностно-активными веществами являются алкиламфоацетаты и пропионаты, карбоксибетаины а также неионные ПАВ на основе сахаров – алкилполигликозиды. Последние считаются одними из самых безвредных для кожи ПАВ, так как практически не раздражают её.

Кроме мягкого действия на кожу, ранее перечисленные амфотерные и неионогенные ПАВ, выполняют роль пенообразователей и эмульгаторов. Пенообразующая способность жидких мыл оценивается по ГОСТ 22567.1. Высота пенного столба 0,3% раствора жидкого мыла должна быть не менее 145 мм, а устойчивость пены, не менее 0,8. В качестве стабилизатора пены в составе жидких мыл применяются дерматологически мягкие этаноламиды натуральных жирных кислот.

Чрезмерно высокое пенообразование для жидкого мыла нежелательно, так как в большинстве случаев данное свойство обусловлено неправильным выбором природы или концентрации ПАВ и сопряжено с пониженной смываемостью средства с поверхности кожи. Проверить остаточное содержание ПАВ на поверхности кожи рук достаточно просто. Для этого необходимо после применения жидкого мыла быстро потереть чистые сырые ладони друг о друга. Наличие пенного следа на поверхности кожи однозначно свидетельствует о необходимости доработки рецептуры средства.

Значение кислотности здоровой кожи колеблется в интервале от 5,0 до 5,5 ед. pH. В результате действия ПАВ, величина pH кожи на время изменяется. Данное изменение водородного показателя происходит из-за уменьшения буферной ёмкости кожи и её способности удерживать влагу. На восстановление естественного значения pH кожи, в зависимости от композиции ПАВ и сопутствующих компонентов жидкого мыла, может затрачиваться время от нескольких десятков минут до 4 - 5 часов. Значение pH жидкого мыла, согласно ГОСТ Р 52345, должно быть в интервале от 5,0 до 8,5 ед. pH. Норма водородного показателя для жидкого мыла на жировой основе допускается не более 10,0. Из-за высокой щёлочности натурального мыла многие считают данный продукт более сильным раздражителем кожи, чем мыло на синтетической основе. На самом деле это не так. Благодаря своему химическому строению и способности регенерировать жировой слой, натуральные жидкие мыла являются более щадящими кожу агентами, чем некоторые синтетические мыла с нейтральным значением pH. Восстановление естественного кислотно-основного баланса здоровой кожи после применения натурального мыла мало отличается от действия других жидких мыл.

Для регулирования величины pH и создания буферных свойств жидкого мыла используют натуральные или идентичные натуральным органические кислоты и их соли, например, лимонную кислоту и цитраты или молочную кислоту и лактаты. Данные соединения способ-

ны так же образовывать комплексные соединения с ионами кальция и магния и тем самым частично умягчать воду.

Применение комплексообразователей является необходимым условием при изготовлении жидких мыл, особенно на натуральной жировой основе. Натуральные мыла в жёсткой воде образуют нерастворимые соли, которые тонкой плёнкой покрывают поверхность кожи. В результате возникает ощущение стянутости и сухости кожи. Добавки таких комплексонов, как этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ), глутаминиминодиуксусная кислота (ГЛДА) и др. позволяет использовать жидкое мыло в воде любой жёсткости. Кроме того, данные комплексообразователи придают прозрачность средству и препятствуют окислению на воздухе его неустойчивых органических компонентов (душистых веществ, растительных экстрактов и масел, красителей).

Для производства жидкого мыла с антибактериальным эффектом в его состав вводят специальные добавки, целенаправленно убивающие микроорганизмы или подавляющие их рост. Применение антибактериального мыла оправдано лишь в тех случаях, когда на коже имеются мелкие повреждения, приходится близко общаться с домашними животными, контактировать с больными людьми и т.п. Для повседневного использования антибактериальное мыло не рекомендуется. Очищая кожу, такое средство без разбора уничтожает как патогенную, так и полезную микрофлору. Поверхность кожи, утратив полезные микроорганизмы, тем самым лишается на некоторое время естественной биологической защиты. Так как устойчивость болезнетворных микроорганизмов к антибактериальным агентам вырабатывается, как правило, быстрее, чем у полезной микрофлоры, то они первыми заселяют «свободное пространство». В результате, как не парадоксально, применение антибактериального мыла продолжительное время способствует культивации патогенных микроорганизмов, способных вызвать инфекцию. В большинстве случаев обыкновенное мыло является вполне «противомикробным», так как всегда способствует удалению загрязнений, содержащих болезнетворные микроорганизмы.

В качестве распространённых антибактериальных компонентов широко применяются следующие вещества: глутаровый альдегид, четвертичные аммониевые соединения (ЧАС), изотиазолиноны, ДМДМ гидантоин, бронопол, парабены, галоидированные фенолы, соли бензойной и салициловой кислот, терпены и эфирные масла. Эффективность действия антибактериальных веществ зависит от ряда факторов. Слишком большое разбавление жидкого мыла и короткое время контакта приводит к потере его антибактериального эффекта. Сильно загрязнённая поверхность кожи также значительно ослабляет действие антимикробных компонентов средства. Эффективность действия антибактериальных агентов можно усилить, если применять их в определённом сочетании друг с другом (взаимодополняющее и синергетическое действие). При практическом использовании антибактериального мыла возможна проблема токсичности добавок против микробов, так как, с одной стороны, они являются биоцидами и поэтому токсичны для микроорганизмов, но, с другой стороны, они должны быть безопасны для людей. При разработке рецептуры жидкого мыла нередко очень сложно установить правильное соотношение между эффективностью и токсикологическим риском, потому что, полностью безвредный антибактериальный агент будет совершенно неэффективен. Эта особенность антибактериального мыла также объясняет противоречивое общественное мнение о необходимости его применения.

Практически все перечисленные антибактериальные агенты можно использовать в качестве консервантов жидких мыл при условии снижения их общей концентрации в средстве до величин, рекомендованных производителем.

Для эстетического восприятия жидкого мыла в его состав вводят красители и отдушки. Цвет и запах продукта подбирают таким образом, чтобы они хорошо сочетались друг с другом. Известны средства нежно-зелёного цвета с «травяным» запахом, жёлтого и оранжевого цвета с цитрусовыми ароматами, алого цвета с фруктовыми нотами и т.д. Жидкое мыло, содержащее максимум природных компонентов, выглядит очень красиво и хорошо пахнет. В

настоящее время применение натуральных компонентов в рецептурах жидкого мыла ограничивается только сырьевой себестоимостью. Ассортимент натуральных отдушек и даже красителей достаточно разнообразен и вполне доступен рядовому производителю.

Специально подобранные композиции ароматических веществ позволяют получить парфюмерное мыло и фитомыло. Состав таких жидких мыл достаточно стандартный. Отличие заключается в запахе. Он приятный, яркий и сильный, но быстро выветриваемый.

Жидкие мыла, используемые в домашнем обиходе, обычно расфасовывают в прозрачные флаконы, что позволяет усилить их эстетический вид. На рынке присутствуют как прозрачные, так и замутнённые средства. Перламутровые добавки представляют собой композиции ПАВ, эмульсии масел или измельчённую слюду. Для общественных мест в качестве дозаторов жидкого мыла в виде геля или пены используют разнообразные диспенсеры. Отличительными параметрами диспенсеров являются эффективная система дозирования, небольшие размеры и хорошо продуманный дизайн. Уникальный дизайн и разнообразные материалы для изготовления диспенсеров могут выгодно подчеркнуть интерьер помещений.

Не смотря на то, что в последние годы мыло как косметический продукт массового использования всё больше и больше применяется в жидком виде, классическое кусковое мыло продолжает быть лидером продаж на рынке пеномоющих средств. Учитывая то, что твёрдое мыло, также как и жидкое, продолжает совершенствоваться по составу и свойствам, вероятно предположить, что обе формы данного продукта будут и далее гармонично дополнять друг друга.

Литература

1. Средства для очистки и ухода в быту. Химия, применение, экология и безопасность потребителей/ Под ред. Германа Г. Хауталя и Гюнтера Вагнера. М.: Косметика и медицина, 2007. 440 с.
2. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник/ Под ред. М.Ю. Плетнёва. М.: ОО «Фирма Кламель», 2002. 768 с.
3. ГОСТ Р 52345-2005. Изделия косметические гигиенические моющие. Общие технические условия.
4. ГОСТ 22567.1-77. Средства моющие синтетические. Методы определения пенообразующей способности.
5. Плетнёв М.Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. М.: Химия, 1990. 272 с.

СРЕДСТВА ДЛЯ ОЧИСТКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Металлические материалы широко применяются в быту. Они используются для изготовления мебельной фурнитуры, кухонной посуды, сантехнических изделий, деталей одежды, бытового инструмента, строительных материалов, ювелирных украшений и т.д. Для каждого целевого использования подбирается определённый металл или металлический сплав с требуемым набором физических и химических свойств. В табл. 2.1 представлены некоторые примеры практического применения металлических материалов, наиболее распространённых в быту.

Загрязнения металлических поверхностей являются многокомпонентными. Наряду с пигментно-масляными, известковыми и белковыми отложениями в их состав входят также продукты окисления самих металлов. Оксидные и соляные плёнки формируются под воздействием кислорода, влаги, кислотных оксидов (углекислый газ, сернистый газ, окислы азота), аммиака, сероводорода и других соединений, содержащихся в воздухе. Кроме того, загрязнённая поверхность сама служит источником коррозионно-активных химических соединений, диффундирующих из объёма отложений к поверхности металла. Для продления време-

ни эксплуатации и сохранения эстетичного внешнего вида все металлические материалы требуют периодической очистки и ухода.

Таблица. 2.1. Примеры металлических материалов, используемых в быту

Группа	Материал	Некоторые области применения
Сплавы железа	Чугун	Казаны, сковороды, поверхности плит, горшки, ванны
	Углеродистые, хромированные и хромомолибденовые стали	Лезвия ножей, режущие детали инструмента
	Хромоникелевые стали	Посуда, барабаны стиральных машин, внутренние поверхности посудомоечных машин, сушилки для полотенец и полки в ванной комнате
Медь и сплавы	Медь	Кофеварки, тазы, декоративные изделия
	Латуни	Ювелирные и декоративные изделия
	Бронзы	Сантехнические изделия, мебельная фурнитура
	Медноникелевые сплавы	Ложки, вилки и др. посуда
Алюминий и сплавы	Алюминий	Фольга для запекания, мебельная фурнитура, несущие каркасы
	Анодированный алюминий	Оконные рамы, детали дверей
	Алюминиевомагниймедные сплавы	Мебельная фурнитура
	Алюминиевомагнийкремниевые сплавы	Посуда
	Алюминиевомагниймарганцевые сплавы	Посуда
Драгоценные металлы	Серебро, золото и их сплавы, золотые и серебряные покрытия	Ювелирные украшения, столовые приборы, предметы интерьера
Хром	Хромовые покрытия	Мебельная фурнитура, посуда
Никель	Никелевые покрытия	Мебельная фурнитура, сантехнические изделия
Цинк	Цинковые покрытия	Вёдра, гвозди, саморезы, строительный профиль, кровельные материалы

Ввиду значительного различия в свойствах металлов и их сплавов чистящие средства могут успешно применяться только для определённой группы материалов и не являются универсальными для всех металлических поверхностей. Эффективная очистка заключается в полном удалении загрязнений различной природы, а также отсутствии коррозионного и разрушающего механического воздействия чистящего средства на металлическую основу. Кроме того, при разработке составов чистящих средств для металлических поверхностей необходимо учитывать ряд требований, предъявляемых к свойствам данных продуктов, а именно:

- хорошую смачиваемость;
- отсутствие токсичности;
- контролируемое пенообразование;
- щадящее действие на кожу рук;
- экономичность в расходе;
- экологическую безопасность.

По составу и видам воздействия на загрязнения чистящие средства подразделяют на безабразивные и абразивные продукты. Безабразивные средства обеспечивают эффективную очистку поверхности благодаря химическому воздействию. Абразивные материалы используются в тех случаях, когда необходимо усилить химическое действие средства механическим воздействием. Применение абразивов позволяет в ряде случаев снизить химическую и, следовательно, коррозионную, агрессивность средства по отношению к металлам при одинаковом результате очистки.

В чистящих средствах используют абразивные материалы различного химического и механического (размер, структура, твёрдость) состава частиц. В качестве абразивной основы предпочтительны мягкие частицы округлой и эллипсоидной формы, так как они, очищая и полируя поверхность, минимально воздействуют на неё. Напротив, твёрдые сырьевые материалы с остроугольными частицами, такие, как песок (кварц), гранит, корунд, синтетические алмазы, карбиды кремния и бора, нитрид бора и т.п. больше используются для технических применений, чем для бытовых. В качестве мягких абразивов успешно используют микрокальцит, химически осаждённый карбонат кальция, алюмосиликаты глинистых пород, силикаты и полимеры. Искусственные абразивные материалы характеризуются однородным распределением частиц по размеру и химическому составу, однако, природные абразивы имеют свои эксплуатационные особенности и не уступают им в эффективности и качестве очистки. Так, некоторые виды алюмосиликатов содержат твёрдые, но округлые частицы кварца, силикатные агломераты и относительно мягкие частицы каолина. При очистке плоские чешуйки каолина создают защитный слой на поверхности и предотвращают прямой контакт с гранулами кварца. При механической нагрузке редкие агломераты кремниевого материала разрушаются, обеспечивая однородность состава. В результате данный алюмосиликат характеризуется способностью бережно очищать, а, в случае мягких металлов и сплавов, также полировать поверхность.

Высокое качество очистки и полировки достигается оптимальным соотношением абразивных, активных и вспомогательных материалов. Абразивные чистящие средства выпускаются в форме порошков, паст и суспензий. Содержание абразивных материалов в таких продуктах колеблется от 30 до 90%. С целью смачивания, обезжиривания и диспергирования в их составе содержатся поверхностно-активные вещества (ПАВ) в количестве до 4-5%. В качестве ПАВ обычно используются алкансульфонаты, алкилполиглюкозиды, алкиларилсульфонаты, этоксилаты жирных спиртов, алкилсульфаты, алкилэтоксисульфаты, эфиры жирных кислот. Для омыления жиров, гидролиза белковых соединений, снижения адгезии загрязнений к поверхности, буферных агентов используются щелочные усилители чистки – сода, силикат натрия, фосфаты и полифосфаты щелочных металлов, органические основания суммарным содержанием до 10%. В качестве кислотных компонентов чистящих средств применяют органические кислоты: щавелевую, малоновую, лимонную, сульфаминовую, винную, гликолевую и др. в концентрациях 5-7%. Для растворения оксидов, гидроксидов и солей металлов используются высокоэффективные комплексоны – фосфонаты (натриевые и калиевые соли оксиэтилендифосфоновой, этилендиаминтетраметилфосфоновой, диэтилентриаминпентаметилфосфоновой кислот) и аминополикарбоксилаты (этилендиаминтетраацетаты, нитрилотриацетаты, метилнитрилотриацетаты, глутаминиминодиацетаты, диэтилентриаминпентаацетаты щелочных металлов) в количестве 1-4%. Полезными добавками к чистящим средствам для металлических поверхностей также являются фотокаталитические отбеливатели, красители, отдушки, реологические добавки и органические растворители (простые эфиры диэтиленгликоля и триэтиленгликоля).

Рецептурный состав безабразивных чистящих средств настолько обширен и разнообразен, что правильнее всего остановиться преимущественно на химически активных соединениях рецептур, обеспечивающих качество и быстроту очистки того или иного типа металлических поверхностей.

Для очистки поверхности железа от продуктов коррозии применяют растворы мине-

ральных и органических кислот с добавлением 1-2% ингибитора кислотной коррозии – танина, гидрохинона, ментола. Наиболее активным является раствор, содержащий 35% ортофосфорной и 5-10% соляной кислоты. Из органических кислот наиболее эффективными являются тиогликолевая, лимонная, муравьиная, щавелевая. Эти кислоты также, как и динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, хорошо растворяют оксиды и гидроксиды железа и достаточно медленно реагируют с металлом. Добавка ингибиторов коррозии – высших аминов, бензотриазола, тиомочевины подавляет растравливание металла.

Очистку железных поверхностей от масел животного и растительного происхождения и восков проводят 0,5-12% растворами щелочей. Минеральные масла в щелочах не растворяются, но в присутствии эмульгаторов (неионогенные ПАВ, жидкое стекло, триполифосфат натрия и др.) они могут образовывать устойчивые эмульсии.

Длительная защита поверхности железных материалов от коррозии может быть обеспечена предохранительными покрытиями на основе природных и синтетических восков, натуральных и модифицированных масел, кремнийорганических жидкостей (ПМС-10, ПМС-200, ПЭС-5 и др.). В состав защитных покрытий входят литиевые соли 12-оксистеариновой кислоты, эфиры алкениллантарной кислоты, амины, амиды. Ингибитором коррозии для чёрных металлов является также бензоат натрия (или аммония), используемый в продуктах бытовой химии как консервант.

Для химической очистки поверхностей материалов, изготовленных из меди и медных сплавов можно использовать 30% раствор муравьиной кислоты. В процессе обработки необходимо следить, чтобы с поверхности предмета удалялись только солевые и оксидные загрязнения, но не происходило растворения металла и вторичного отложения меди. Преимуществом муравьиной кислоты является её летучесть, благодаря которой обеспечивается коррозионная безопасность очищенного предмета. Хорошо очищают поверхность меди и медных сплавов 5-10% растворы лимонной и уксусной кислот, но после обработки в этих растворах изделия необходимо тщательно промывать. Медные и бронзовые предметы можно также очистить от оксидно-солевых загрязнений в 10-15% растворах аммиака и карбоната аммония.

Высокой очищающей способностью по отношению к оксидно-солевым и карбонатно-кальциевым загрязнениям обладают растворы динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и трёхнатриевой соли нитрилотриуксусной кислоты. Обычно пользуются 10% растворами этих соединений. Растворение протекает медленно, что при визуальном контроле позволяет избежать растворения отдельных участков металла. Специфическим мягким растворителем продуктов коррозии меди и бронзы также является 10-15% раствор гексаметафосфата натрия.

Медь и медные сплавы легко окисляются на воздухе кислородом, соединениями серы, оксидами азота. После очистки поверхности необходима её защитная обработка. Наносимая плёнка не должна изменять внешний вид поверхности, т.е. она должна быть предельно тонкой и не изменять оптических характеристик поверхности. В качестве защитных покрытий используют различные плёнообразующие полимеры: полибутилметакрилат, поливинилбутираль, поливинилацетат, пчелиный и синтетический воск. Эффективными ингибиторами коррозии для меди и медных сплавов являются следующие соединения: 1,2,3-бензотриазол (0,1-1,0% раствор в этиловом спирте), хромат и бензоат циклогексиламина, октадециламин (0,5% водно-спиртовые растворы), маслорастворимая соль дициклогексиламина и синтетических жирных кислот (1-3% раствор в уайт-спирите, бензине, гексане).

Алюминий и его сплавы с поверхности покрыты тонкой плёнкой оксида алюминия, защищающей металл от дальнейшего окисления. При её нарушении образуются рыхлые продукты окисления белого цвета, шероховатости или темные пятна. Разрушение оксидной плёнки алюминия происходит в сильноокислых и сильнощелочных средах, поэтому применение сильных кислот и щелочей в чистящих средствах исключено. Удаление поверхностных соединений следует проводить только растворами слабых органических кислот, например,

уксусной, щавелевой, молочной или слабых оснований – аммиака и низкомолекулярных аминов. Для предотвращения коррозии алюминия используют силикаты, карбонаты, нитриты, бихроматы.

Оцинкованные металлические поверхности по отношению к кислотам и щелочам ведут себя также как алюминиевые, поэтому чистка оцинкованных изделий требует тех же самых условий, что и алюминиевых.

Никелированные и хромированные покрытия очищают от оксидно-солевых плёнок 3-5% водными растворами карбоновых и гидроксикарбоновых кислот, гораздо реже применяют слабые растворы серной и соляной кислот. В щелочных средах весьма эффективными очистителями являются аммиак, карбонат аммония и аминополикарбоновые комплексоны (0,5-7% водные растворы).

Способы защиты от коррозии хромированных и никелевых покрытий очень близки со способами, применяемых для меди и её сплавов.

Золото, серебро и их сплавы, другие драгоценные металлы слабо взаимодействуют с обычными коррозионно-активными компонентами атмосферного воздуха и эксплуатационными загрязнениями. В сухом и чистом воздухе серебро и его высокопробные сплавы длительное время остаются без внешних изменений. Со временем поверхность серебра постепенно покрывается тонкой оксидной плёнкой, которая защищает металл. Во влажном воздухе в присутствии даже следовых количеств сульфидных соединений происходит быстрое потускнение серебра, вызванное образованием оксида и сульфида серебра. То же характерно для низкопробных сплавов золота.

Общие загрязнения органической природы могут быть удалены с поверхности благородных металлов индивидуальными растворителями: этиловым и изопропиловыми спиртами, уайт-спиритом, ацетоном, толуолом и др.). Для усиления действия их сочетают неогенными и анионными ПАВ: этоксилированными высшими спиртами, алкилсульфонатами, алкилэтоксисульфонатами, полигликозидами и т.д.

Сульфидную плёнку с поверхности серебряных изделий можно удалить с помощью фосфорнокислых водных растворов (1-2% H_3PO_4), содержащих тиомочевину (8,0-8,5%) и этиловый спирт (6,0-6,5%). Специфическим реактивом для очистки поверхности от оксидно-сульфидных образований является тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Особенно эффективны также водные растворы натриевых солей аминополикарбоновых комплексонов, например, этилендиаминтетрауксусной кислоты динатриевая соль. Подобное действие оказывают также 15% раствор лимонной кислоты, аммиачный раствор тиогликолевой кислоты.

Очищенные поверхности серебра, а также низкопробных сплавов серебра и золота защищают от агрессивного воздействия компонентов атмосферы аминоталки (алкокси) силиконами в виде 0,05-0,1% спиртовых растворов. Данные соединения также эффективно работают в кислых, нейтральных и щелочных водных растворах. Хорошим ингибитором коррозии серебра, особенно в сочетании с плёнокообразователями – тетраэтоксисилоаном и метилфенилсилоксановым олигомером, является бензотриазол.

Помимо активных химических компонентов безабразивные чистящие средства, аналогично абразивным, содержат композицию ПАВ, модификаторы реологии, растворители, красители, отдушки и т.д. рассмотренные ранее.

В заключении следует отметить, что при разработке рецептур и применения чистящих средств для металлических поверхностей необходимо также учитывать множество других факторов: условия эксплуатации изделия и формирования загрязнений на поверхности, срок эксплуатации и изношенность изделия, способ очистки (ручной или машинный; контактный или бесконтактный), время контакта чистящего средства с очищаемой поверхностью, температурный режим очистки, необходимость нейтрализации остатков чистящего средства, условий транспортировки и хранения чистящего средства и т.д. Таким образом, данные рекомендации носят обобщённый характер и для каждого отдельного случая требуют определённой конкретизации.

Литература

1. Средства для очистки и ухода в быту. Химия, применение, экология и безопасность потребителей/ Под ред. Германа Г. Хауталя и Гюнтера Вагнера. М.: Косметика и медицина, 2007. 440 с.
2. Никитин М.К., Мельникова Е.П. Химия в реставрации. Л.: Химия, 1990. 304 с.

СРЕДСТВА ДЛЯ РУЧНОГО И АВТОМАТИЧЕСКОГО МЫТЬЯ ПОСУДЫ

Средства, предназначенные для ручного и автоматического мытья посуды, являются очень популярными продуктами в домашнем хозяйстве. Несмотря на общую задачу их применения, существуют значительные различия в составах и свойствах этих средств. Рассмотрим товарные формы, компоненты, принцип действия и требования, предъявляемые к средствам для мытья посуды, а также особенности их использования.

Распространённой товарной формой средств для ручного мытья посуды являются гелеобразные жидкости. Гораздо реже можно встретить порошкообразные, гранулированные и кусковые продукты. Преимущества жидких средств в сравнении с твёрдыми заключается в удобстве дозирования и экономии времени, потраченного на их растворение.

При разработке рецептур средств для ручного мытья посуды необходимо принимать во внимание, что данные продукты должны обладать следующими потребительскими свойствами: хорошей обезжиривающей и моющей способностью, высоким и стабильным пенообразованием, дерматологической мягкостью, хорошей смываемостью с посуды, оптимальной вязкостью, высокой биоразлагаемостью.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) составляют основу средств для ручного мытья посуды и обладают комплексным действием. Содержание ПАВ в традиционных составах колеблется в пределах 15-25%, а в концентратах достигает величин 25-45%.

Процесс очистки поверхности посуды от загрязнений заключается в том, что ПАВ снижают поверхностное натяжение воды и способствуют диспергированию, эмульгированию и солюбилизации частиц загрязнителей. Действие ПАВ дополнительно усиливается за счёт механического и теплового воздействия, так как во время мойки поверхность посуды очищают с использованием тряпок и губок, обычно, в тёплом (30-45°C) растворе моющего средства. Моющая способность средств для мытья посуды, используемых в виде растворов, для различных видов поверхностей должна составлять не менее 80%.

При попадании в моющий раствор, содержащий ПАВ, воздуха образуется пена, и поверхность раствора значительно увеличивается. Пенообразование является своеобразным индикатором процесса мойки посуды, так как характеризует жиросдерживающую способность раствора. Диспергированные и эмульгированные частицы пищевых загрязнителей располагаются между пузырьками воздуха и выносятся из объёма раствора на поверхность. Если слой пены плохо образуется и постоянно разрушается, то это свидетельствует о том, что способность моющего средства к адсорбции жира и других загрязнителей исчерпана. Следует заметить, что хорошее пенообразование не всегда связано с эффективной очисткой, то есть средство с обильной пеной может обладать низкой обезжиривающей и моющей способностью.

В качестве первичных (базовых) ПАВ в средствах для ручной мойки посуды используют анионные ПАВ. Предпочтительно составлять синергетические композиции, состоящие из алкилэтоксисульфатов и алкансульфонатов. Вместо алкансульфонатов можно также применять алкилбензолсульфонаты, алкилсульфаты, олефинсульфонаты, алкилэтоксикарбоксилаты, сульфаты вторичных спиртов и некоторые другие ПАВ. Синергетический эффект заключается в усилении моющего действия и пенообразования для смеси по сравнению с суммарным действием индивидуальных ПАВ, взятых в тех же самых количествах, но в отдель-

ности друг от друга. Согласно требованиям, предъявляемым к товарам бытовой химии, суммарная массовая доля анионных ПАВ не должна превышать 35%.

Неионогенные ПАВ действуют как вспомогательные поверхностно-активные компоненты и дополнительно усиливают синергетический эффект анионных ПАВ. Наиболее часто применяют этоксилированные жирные спирты, амиды жирных кислот, алкилэтоксифенолы и алкилполигликозиды. Процент ввода неионогенных ПАВ в рецептуру моющих средств, в среднем, в 3-8 раз меньше, чем анионных ПАВ. Максимально допустимая концентрация неионогенных ПАВ в товарах бытовой химии составляет не более 45% по массе.

Хорошая растворимость, а также высокая скорость десорбции ПАВ с поверхности посуды при ополаскивании являются одними из необходимых условий, обеспечивающих безопасность использования средств для мытья посуды. Остаточное содержание на посуде (смыаемость) для анионных и неионогенных ПАВ должно быть не более 0,5 и 0,1 мг/дм³, соответственно. Многочисленные тесты, связанные с возможным продолжительным потреблением следовых количеств ПАВ, подтверждают, что данные концентрации при ежедневном использовании средств для мытья посуды не представляют угрозы здоровью человека.

Для усиления пены и её стабилизации в рецептуре средств для ручной мойки посуды включают от 0,5 до 6 % бетаинов, амидов гидроки-свободных жирных кислот, аминоксидов, высших жирных спиртов и других веществ. Добавки комплексообразующих веществ способствуют сохранению пенообразующей и моющей способности средства при мытье посуды в жёсткой воде. Эффективными комплексообразователями ионов кальция и магния выступают полифосфаты, фосфонаты, аминокарбоксилаты и поликарбоксилаты, например, триполифосфат натрия, ОЭДФ, НТФ, ЭДТА, НТА, полиакрилаты и т.д. Данные компоненты дополнительно придают средствам для мытья посуды стабильность к выпадению осадков и окислению.

Композицию ПАВ составляют таким образом, чтобы в рецептуре присутствовали дерматологически «мягкие» компоненты, способные частично компенсировать обезжиривающее действие ПАВ на кожу человека. К ним относят такие ПАВ, как алкилполигликозиды, ациламидопропилбетаины, алкиламфоацетаты и пропионаты. Дополнительными компонентами, обеспечивающими комфорт для кожи, являются гидролизаты белка, пантенол, пантеноловый спирт, глицерин, силиконы и растительные экстракты, например, алоэ вера.

Кислотность среды является одним из важных показателей, характеризующих степень повреждающего действия раствора моющего средства на кожу человека. Наиболее благоприятные условия для кожи рук соблюдаются при значениях pH моющего раствора в интервале от 5 до 8. Повышение щёлочности раствора (pH > 8) с одной стороны сопровождается усилением моющей способности средства, а с другой стороны снижением его мягкости действия на кожу. Каждый производитель определяет тот уровень кислотности моющего средства, который усиливает требуемое свойство продукта. Следует заметить, что предельные значения pH средства (или водного раствора средства с массовой долей 1%), контактирующего с кожей рук, находятся в интервале $3,0 \leq \text{pH} \leq 11,5$.

Корректировку кислотности моющего средства производят добавлением щелочных и кислотных агентов. В качестве распространённых органических регуляторов кислотности используют этаноламины, карбоновые и гидроксикарбоновые кислоты, а также их соли. Неорганическими pH контролирующими компонентами чаще всего являются гидроксиды, карбонаты, силикаты, фосфаты и бораты натрия и калия.

Приготовление концентрированных средств для мытья посуды с высоким содержанием электролитов во многих случаях требует применения гидротропов. Данные вещества влияют на процесс гидратации и мицеллообразования ПАВ. В результате уменьшается вязкость и увеличивается солюбилизующая способность моющего средства. Применение гидротропов способствует повышению точки помутнения неионогенных ПАВ и предотвращает расслаивание средств на их основе. В качестве гидротропных веществ применяют короткоцепочечные ароматические сульфонаты (кумолсульфонат, ксилолсульфонат, толуол-

сульфонат), гидрокарбосилаты, алканола, сульфаты и сульфонаты карбоновых кислот, карбосилаты, дикарбоновые кислоты, мочевины, 2-этилгексилиминодипропионат, а также их смеси и другие соединения.

Оптимальная вязкость средства для ручного мытья посуды обеспечивает приемлемую скорость растворения, удобство и точность дозирования продукта. Гелеобразная жидкость, даже в перевёрнутом состоянии флакона, позволяет предотвратить необоснованно высокий расход средства. Большинство производителей рекомендуют использовать 0,5-1 мл средства для мытья посуды на каждый литр воды. В действительности потребитель полагается на собственный опыт и не следует строго рекомендованным дозам.

В рецептурах с невысоким содержанием компонентов, в отличие от концентратов, иногда требуется использовать загустители. Кроме традиционных неорганических электролитов – хлорида и сульфата натрия, применяемых в сочетании с алкилэтотоксисульфатами, могут быть использованы многочисленные органические соединения. К ним относят природные, модифицированные природные или синтетические вещества: агар-агар, гуммиарабик, камедь гуара, карбоксиметилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, гидроксипропилметилцеллюлоза, полиакрилаты, полиакриламиды и др.

Для эстетического восприятия средств, предназначенных для мойки посуды, в их состав вводят красители и отдушки. Цвет и запах продукта подбирают таким образом, чтобы они хорошо сочетались друг с другом. Известны средства нежно-зелёного цвета с отдушкой «яблоко» или «хвоя», жёлтого цвета с отдушкой «лимон», нежно-алого цвета с отдушкой «апельсин» или «грейпфрут» и т.д. Средства, расфасованные в прозрачные флаконы, позволяют усилить эстетическое восприятие продукта. Такая упаковка подчёркивает прозрачность и цвет продукта не только во время его применения, но и во время хранения. Некоторые средства специально замутняют путём ввода перламутровых добавок (композиции ПАВ или слюды).

Антибактериальные компоненты в средства для ручного мытья посуды вводят для предотвращения микробного заражения и повышения функциональности продукта. Указанные добавки позволяют придать продукту дополнительные свойства антибактериального мыла для рук.

Современный ассортимент ПАВ и специальных добавок позволяет произвести эффективные средства для ручного мытья посуды с низким уровнем токсичности и высокой степенью биоразлагаемости в природных объектах. Однако продвижение таких продуктов на отечественном рынке затруднено из-за более высокой стоимости инновационных средств. Как показывает опыт других стран, рост производства и использования экологических продуктов является результатом ужесточения природоохранного законодательства и проведения массовых рекламных мероприятий.

Процессы мойки посуды руками и в автоматических моющих машинах существенно отличаются друг от друга. Основные отличия заключаются в том, что при автоматической мойке отсутствует контакт моющего средства с кожей рук и механическая энергия движущейся струи жидкости многократно слабее энергии затрачиваемой на очистку поверхности руками. Данные обстоятельства определяют требования к свойствам и, как следствие, рецептуре средств для автоматической мойки посуды.

Основными компонентами (до 95%) средств для посудомоечных машин являются высокощелочные и комплексообразующие ингредиенты: полифосфаты, фосфонаты, поликарбосилаты, метасиликаты, цитраты, карбонаты натрия и другие. Они обеспечивают высокую щёлочность средства (вплоть до $\text{pH} = 13$ для 1%-ного раствора) и эффективное связывание ионов кальция и магния (солей жёсткости), содержащихся в растворе моющего средства. Интенсивное химическое воздействие на частицы пищевых загрязнителей дополнительно усиливается высокими показателями температурного режима мойки, в среднем между 45 и 65 °С, а в особых случаях – до 70 °С.

В щелочных средах при нагревании жирные и масляные загрязнения омыляются и затем легко удаляются. Для разложения загрязнений белкового и углеводного характера на низкомолекулярные растворимые продукты в моющие средства вводят ферменты. Содержание биокатализаторов, например, протеазы и амилазы, колеблется от 2 до 6%. Цветные пятна от ягод, чая, кетчупа, кофе, вина, соков и т.д. подлежат удалению путём окислительной деструкции. С этой целью в средствах содержатся производные перекиси водорода и, реже, хлора, обладающие отбеливающим действием. Количество ввода окислителей колеблется от 1% для хлорсодержащих препаратов (трихлоризоцианурат) до 10% пероксидов (перборат натрия).

В средствах для посудомоечных машин поверхностно-активные вещества присутствуют в незначительных концентрациях (1-3%), так как действуют только как смачиватели. В противоположность средствам для ручного мытья посуды ПАВ в средствах для автоматической мойки должны обладать очень низким пенообразованием, так как избыточная пена препятствует образованию струи жидкости в форсунке распылителя. В состав средства для посудомоечных машин дополнительно могут входить добавки для предотвращения выщелачивания стекла, ингредиенты для защиты серебра, отдушки и красители.

Так как компоненты, составляющие рецептуры средств для автоматической мойки посуды, представляют собой преимущественно твёрдые вещества, то товарной формой данных продуктов являются порошки или, преимущественно, таблетки.

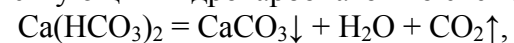
Литература

1. Средства для очистки и ухода в быту. Химия, применение, экология и безопасность потребителей/ Под ред. Германа Г. Хаутала и Гюнтера Вагнера. М.: Косметика и медицина, 2007. 440 с.
2. ГОСТ Р 51696-2000 с изм. № 1. «Товары бытовой химии. Общие технические требования»
3. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб: Профессия, 2004. 240 с.
4. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник/ Под ред. Плетнёва М.Ю. М.: ООО «Фирма Клавель», 2002. 768 с.

СРЕДСТВА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ НАКИПИ

Во время эксплуатации чайников, кофеварок, утюгов, посудомоечных и стиральных машин на металлических теплопередающих поверхностях, контактирующих с жесткой водой, неизбежно образуется слой накипи. Сформировавшаяся корка из малорастворимых соединений обладает значительно меньшей теплопроводностью, чем сам металл. В результате, при использовании бытовых приборов, увеличивается время нагрева жидкостей, а теплопередающие поверхности перегреваются и подвергаются интенсивной коррозии. Для предупреждения преждевременного износа приборов, а также для восстановления их первоначального эстетического вида накипь необходимо периодически удалять. Рецептуры чистящих средств, применяемых для борьбы с накипью, зависят от состава удаляемых солевых отложений и типа очищаемых поверхностей.

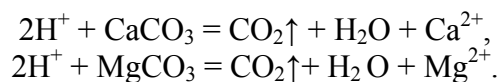
Основной составляющей накипи, как правило, является осадок из карбонатов кальция и магния. Он формируется в результате нагревания жесткой воды при температурах выше 70°C и кипячении из соответствующих гидрокарбонатов по схеме:



Если в водном растворе присутствуют сульфат-ионы, то образующаяся накипь, кроме известковых отложений будет содержать также включения гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). При термической обработке жесткой воды со значительным содержанием сульфат-ионов формируются

гипсово-известковые солеотложения, где доля сульфата кальция составляет более 50% от массы осадка. В результате коррозии стальных трубопроводов в водопроводной воде присутствуют основные соли железа. Наличие соединений железа придаёт накипи «ржавый» цвет (от светло-желтого до коричнево-красного). Дополнительно осадок может содержать примеси силикатов, фосфатов, хлоридов и других соединений, но в гораздо меньших количествах, чем выше перечисленные.

Для перевода образовавшейся накипи снова в раствор используют несколько принципиально отличающихся друг от друга рецептур чистящих средств. Наиболее распространёнными являются кислотные чистящие средства. Их действие основано на разложении карбонатов известковых и известково-гипсовых отложений на углекислый газ и воду под действием протонов кислот:



Содержащиеся в накипи соединения, не растворимые в кислотах, после разрушения известковой матрицы образуют суспензию и не удерживаются на очищаемых поверхностях.

Эффективным и безопасным действием обладают только те кислоты или их композиции, которые обладают одновременным набором следующих свойств:

Кислоты не должны быть летучими

При высоких температурах и при кипячении раствора летучие кислоты интенсивно испаряются, в результате их едкие пары сильно загрязняют воздух и создают потенциальную опасность для потребителя. Кислотность рабочего раствора, из-за испарения действующего вещества, несколько снижается. Летучесть кислот не следует путать с образованием кислотных аэрозолей в процессе очистки накипи. Под действием любого кислотного средства карбонатные солеотложения образуют на своей поверхности пузырьки углекислого газа. Поднимаясь на поверхность жидкости пузырьки лопаются, образуя кислотный аэрозоль чистящего средства в воздухе. Чем мельче пузырьки газа, тем интенсивнее процесс образования аэрозоля. Данная смесь обладает раздражающим действием на кожу и слизистые оболочки, поэтому очистку накипи целесообразно проводить в хорошо проветриваемом помещении. Для предотвращения данного явления можно использовать низкопенные поверхностно-активные вещества (желательно экологичные, на основе натурального сырья). Образующийся тонкий слой пены на поверхности раствора препятствует образованию кислотного аэрозоля в значительных количествах.

Кислоты должны образовывать с ионами кальция и магния хорошо растворимые соли

Перевод накипи в растворимые соединения является обязательным условием успешного действия чистящих средств. Если катионы кальция и магния образуют с анионами кислот нерастворимые соли, то при обработке такими кислотами известковой накипи происходит только поверхностное разрушение карбонатной корки с последующей заменой её на слой других малорастворимых солей. Растворения осадка в данном случае не происходит, а изменяется его химический состав.

Используемые кислоты не должны быть токсичные

Очистка от накипи бытовой техники и посуды должна быть гарантировано безопасной. Оставшиеся после очистки и ополаскивания следовые количества кислотного средства не должны оказывать на организм человека абсолютно никакого токсического эффекта.

При очистке должны использоваться кислоты сильные или средней силы

Разложение карбонатов накипи протекает при значениях $\text{pH} < 3,5$. Чем сильнее кислота, тем меньше pH рабочего раствора (при равных молярных концентрациях и основности кислот) и тем интенсивнее процесс растворения накипи.

Желательно применение многоосновных кислот с небольшой молекулярной массой

Использование многоосновных кислот значительно увеличивает буферную ёмкость раствора чистящего средства после его частичной нейтрализации в сравнении с одноосновными кислотами. При одинаковой силе кислот и их массовом содержании в чистящем средстве ми-

нимальное значение pH раствора будет соответствовать кислоте с меньшей молекулярной массой.

Анионы кислот должны обладать комплексообразующим действием в кислой среде по отношению к ионам тяжёлых металлов

Образование устойчивых водорастворимых комплексных соединений ионов тяжёлых металлов с анионами кислот чистящего средства способствует растворению железосодержащих накипей, а также удалению продуктов коррозии с металлических теплообменных поверхностей.

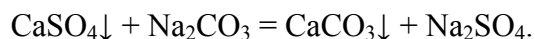
Кислоты должны проявлять низкую коррозионную активность по отношению к теплопередающим поверхностям и деталям бытовых приборов

Применяемые кислоты должны обладать низкой коррозионной активностью к теплопередающим поверхностям, изготовленным из нержавеющей пищевой стали, легированных сталей с гальваническими покрытиями (никель, хром, золото и т.д.), алюминия, меди, а также сплавов, на основе алюминия и меди. Кроме того, применяемые кислоты не должны оказывать разрушающего действия на пластиковые поверхности и детали бытовых приборов, изготовленных из полиэтилена, полихлорвинила, полипропилена, полистирола, полиэтилентерефталата, резины и других распространённых материалов.

В табл. 2.2 представлены сравнительные свойства некоторых органических и неорганических кислот для оценки возможности их применения в рецептурах кислотных чистящих средств для удаления накипи.

Анализ данных таблицы позволяет заключить, что в качестве основы чистящих средств для удаления накипи предпочтительно применять органические кислоты (или их композиции), например: лимонную, молочную, адипиновую.

Удаление гипсовых и гипсово-известковых накипей невозможно осуществить с использованием только кислотных средств. Для растворения сульфата кальция требуется перевод данного соединения в соответствующий карбонат. Процесс очистки заключается в 20 минутной выдержке накипи в 10%-ном растворе карбоната натрия при температуре 90-100°C. При этом поверхность накипи изменяет свой состав в результате протекания реакции обмена



Образовавшийся слой карбоната кальция промывают водой для удаления сульфат-ионов и обрабатывают накипь кислотным чистящим средством. Однократной обработкой содовым раствором можно удалить только поверхностный слой гипсовых накипей. Чем толще слой солеотложений, тем больше циклов содовый обмен – промывка - кислотное разложение необходимо реализовать для полной очистки поверхности.

Универсальным способом удаления как карбонатных, так и сульфатных накипей является применение чистящих средств, содержащих комплексоны. Принцип действия данных очистителей основан на способности комплексообразователей переводить металлы, находящиеся в форме малорастворимых солей, в растворимые устойчивые комплексные соединения. В настоящее время существует более ста видов комплексонов, производство которых налажено в промышленном масштабе. К важнейшим из них относят этилендиаминтетрауксусную (ЭДТА, Трилон Б), нитрилотриуксусную (НТА, Трилон А), оксиэтилидендифосфоновую (ОЭДФ), глютаминдиуксусную ГЛДА, фосфобутантрикарбоновую (ФБТК) кислоту и их соли, а также другие комплексоны. Процесс очистки протекает в щелочной среде, при $\text{pH} > 9$. Щелочные комплексообразующие составы, несмотря на универсальность их применения, обладают низкой интенсивностью растворения солеотложений по сравнению с кислотными средствами и поэтому могут быть рекомендованы только для гипсовых и многокомпонентных накипей.

Таблица 2.2. Сравнительные свойства некоторых кислот

Кислота	Химическая формула	Молярная масса, г/моль	Летучесть	Растворимость солей Ca^{2+} и Mg^{2+}	Токсичность	Сила кислоты*	Основность кислоты	Комплексообразующие свойства	Коррозионная активность
Адипиновая	$\text{H}_{10}\text{C}_6\text{O}_4$	146,15	–	+	–	4,42 5,28	2	+	–
Азотная	HNO_3	63,01	+	+	+	–1,64	1	–	+
Аспаргиновая	$\text{H}_7\text{C}_4\text{O}_4\text{N}$	133,12	–	+	–	3,90 10	2	+	–
<i>d</i> -Винная	$\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_6$	150,9	–	+	–	2,98	2	+	–
Лимонная	$\text{H}_8\text{C}_6\text{O}_7$	192,13	–	+	–	3,13 4,76 6,40	3	+	–
Малеиновая	$\text{H}_4\text{C}_4\text{O}_4$	116,07	–	+	–	1,92 6,23	2	+	–
Малоновая	$\text{H}_4\text{C}_3\text{O}_4$	104,06	–	+	–	2,86 5,70	2	+	–
Молочная	$\text{H}_6\text{C}_3\text{O}_3$	90,08	+	+	–	3,86	1	+	–
Муравьиная	H_2CO_2	46,03	+	+	+	3,75	1	+	–
Пропионовая	$\text{H}_6\text{C}_3\text{O}_2$	74,08	+	+	–	4,87	1	+	–
Серная	H_2SO_4	98,07	–	– +	–	– 3 1,9	2	–	+
Соляная	HCl	36,46	+	+	–	– 7	1	+	+
Сульфаминовая	$\text{H}_3\text{NO}_3\text{S}$	97,10	–	+	–	0,99	1	–	+
Уксусная	$\text{H}_4\text{C}_2\text{O}_2$	60,05	+	+	– +	4,75	1	+	–
Фосфорная	H_3PO_4	98,00	–	– +	–	2,12 7,20 11,9	3	+	– +
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	90,04	–	– +	– +	1,27 4,27	2	+	+
<i>l</i> -Яблочная	$\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_5$	134,09	–	+	–	3,40 5,11	2	+	–
Янтарная	$\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_4$	118,09	–	+	–	4,21 5,64	2	+	–

* Силу кислоты можно оценить по значению отрицательного логарифма ступенчатой константы диссоциации кислоты (pK_a). Чем меньше значение величины, тем сильнее кислота. Для многоосновных кислот значения pK_a по второй (и третьей) ступени приводятся во второй (и третьей) строках столбца ячейки, соответственно.

Чистящие средства для удаления накипи выпускают в виде двух товарных форм: порошков и водных растворов. Как правило, данные продукты не содержат отдушек и красителей. Некоторые производители порошкообразных чистящих средств в качестве необязательных компонентов вводят вещества наполнители, такие как сульфат натрия и хлорид натрия. Их применение не оправдано и даже вредно с точки зрения повышения эффективности дей-

ствия составов. Основным назначением таким компонентов в рецептуре, по-видимому, является увеличение массы разовой дозировки продукта и как следствие, ожидаемое повышение покупательского спроса.

Разнообразие рецептур позволяет легко дифференцировать чистящие средства на рынке продуктов бытовой химии. Так известны составы «зёлёных» чистящих средств, суперконцентраты, продукты «дешёвой» и «обычной» ценовой категории и т.д.

Способ применения чистящих средств для удаления солеотложений имеет свои особенности. При использовании данных продуктов необходимо избегать сильного перегрева теплопередающих поверхностей во время очистки. Например, более правильно сначала нагреть воду в чайнике до кипения, выключить нагрев и затем добавить при перемешивании чистящее средство. Гораздо хуже, если в холодную воду поместить антинакипин, а затем нагревать и кипятить содержимое чайника. Другим моментом правильного применения является тщательная промывка очищенных поверхностей от остатков чистящего средства. Общепринято считать, что полное удаление чистящих продуктов с поверхности достигается трёхкратным ополаскиванием теплой водой.

СРЕДСТВА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ПЯТЕН

Часто случается, что на отдельные участки чистой поверхности попадают случайные загрязнения и образуют при этом пятна. Для их удаления используют специальные чистящие средства, позволяющие быстро и эффективно восстановить испорченный внешний вид изделий. Применение пятновыводителей особенно важно, когда общая очистка поверхности нежелательна или невозможна. Есть некоторые общие правила, которыми необходимо руководствоваться, чтобы аккуратно и качественно избавиться от пятен. Прежде всего, желательно знать, чем испачкана вещь. Природа веществ-загрязнителей может быть самой разнообразной. В зависимости от состава, свойств и происхождения загрязнителя пятна можно условно разделить на основные группы:

- содержащие жировые и жироподобные вещества;
- содержащие красящие вещества растительного происхождения;
- содержащие белковые вещества;
- содержащие соли и оксиды металлов;
- содержащие продукты воздействия плесени и бактерий.

Широкий перечень веществ-загрязнителей делает невозможным создание рецептуры универсального пятновыводителя. Обычно средства для удаления пятен направлены для решения конкретной проблемы, а также предназначены для определённых поверхностей: ткань, дерево, пластик, бумага, кожа, камень и т.д. Наиболее часто очищаемыми поверхностями, безусловно, являются текстильные изделия: одежда, ковры, скатерти, обивка мягкой мебели и салона автомобиля и другие. (В дальнейшем изложении темы ограничим всю широту данного вопроса рассмотрением свойств, составов и применения пятновыводителей для тканей.)

После того, как природа пятна распознана, необходимо незамедлительно приступить к его очистке. Следует помнить, что чем старше пятно, тем труднее его вывести. Состав загрязнений часто усложняется со временем. Так, например, капля растительного масла, попавшего на одежду, впитывается в ткань и представляет собой однокомпонентное жирное пятно. Не замеченное или проигнорированное загрязнение подвергается воздействию света, тепла, притягивает пыль, полимеризуется и в течение определённого периода времени становится пигментно-масляным. При хранении и ношении одежды в воздухе с повышенной влажностью пятно может дополнительно испытывать микробное воздействие с дальнейшим изменением и усложнением его химического состава. В результате физических и химических преобразований пятно прочно связывается с тканью и переходит в разряд трудноудаляемых.

Свежие пятна нередко можно удалить просто с помощью горячей воды. Белковые загрязнения, (например, кровь) следует смывать холодной водой, так как под действием высоких температур белки коагулируют и, разрушаясь, закрепляются на поверхности.

Перед любой очисткой следует удалить избыточное количество загрязняющего вещества. Для этого жидкие загрязнители впитывают бумажной или тканевой салфеткой, а твёрдые и пастообразные вещества соскабливают.

Чтобы избежать образования каймы («ореола») вокруг пятна при обработке его водой или раствором пятновыводителя необходимо предотвратить процесс расплывания пятна под действием растворителя. Для этого используют следующие приёмы: перед очисткой смачивают поверхность ткани вокруг пятна, в результате растворитель движется в центр пятна вместе с загрязнениями; соблюдают направление движений губки или салфетки с пятновыводителем от периферии к центру пятна; под тонкие ткани подкладывают промокательную бумагу или салфетку, которые впитывают избыточное количество растворителя с загрязнениями при очистке.

При использовании пятновыводителя всегда необходимо убедиться в стойкости окраски ткани и самих волокон к действию веществ, входящих в состав чистящего средства. Для этого небольшое количество пятновыводителя наносят на поверхность белой ткани и обрабатывают ей незаметный участок изделия. В случае пригодности чистящего средства на белой ткани не должно оставаться следов от красителя с обрабатываемой поверхности. Окраска и структура самой поверхности после воздействия продукта также не должна изменяться.

Применение и состав средств для удаления пятен удобно рассматривать по группам загрязнителей, упомянутым ранее. К жировым и масляным загрязнениям, образующим первую группу, относят растительные и животные жиры, смолы, лаки, воска, минеральные масла, нефти и тяжёлые нефтепродукты (асфальты, битумы, мазут), дёготь, краски. Все эти загрязняющие вещества объединяет их способность растворяться в органических растворителях и композициях на их основе. Чаще всего применяют предельные, хлор- и фторсодержащие углеводороды: уайт-спирит, бензин, тетрахлорметан, дихлорэтан, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, хладоны. Они обладают хорошей моющей способностью, а также быстро и полностью испаряются из ткани. Перхлорэтилен имеет ряд преимуществ перед другими растворителями: он негорюч и не образует с воздухом взрывоопасные смеси, не смывает с тканей красители, не разрушает металлические нити и другие материалы, испаряется уже при комнатной температуре.

Находят применение при очистке тканей от жировых и масляных загрязнений спирты, в том числе и многоатомные, а также их простые эфиры. Некоторые низкомолекулярные загрязнения могут быть удалены этиловым спиртом, иногда с добавлением скипидара. Бутиловый и изопропиловый спирты являются хорошими растворителями для многих загрязнений. Смесь бутанола с предельными и хлорированными углеводородами, циклогексанолом и циклогексаноном образует энергичные очищающие композиции. Глицерин и низкомолекулярные полиэтиленгликоли вводят в состав пятновыводителей не только для очистки, но и для регулирования влажности волокон текстильных изделий после обработки.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) интенсифицируют общую очистку в данных безводных составах. Так добавка обыкновенного жирового мыла при чистке бензином ускоряет и улучшает удаление пятен, а также снижает горючесть и взрывоопасность бензина. Из анионоактивных ПАВ используются алкиларилсульфонаты, сложные эфиры сульфированных жирных кислот, сульфаты жирных кислот и т.д. Из неионогенных ПАВ – оксиэтилированные жирные спирты и кислоты, амиды и амины жирных кислот, алкилфенолы. Из катионных ПАВ – катамин АБ, катамин Б и др. В присутствии ПАВ для удаления гидрофобных загрязнений возможно применение не только органических растворителей, но и их смесей с водой – водноорганических растворов и эмульсий. Применение, например, бутилоктадеканато-9-сульфата аммония (авироль) в смеси с водой и органическими растворителями формирует устойчивую эмульсию, эффективно действующую в кислых и щелочных средах.

Пятна на тканях от красящих веществ растительного происхождения: чая, кофе, вина, соков, овощей, фруктов, травы и цветов, чернил, др. относят к следующей группе загрязнителей. Бесконечное цветовое разнообразие плодов и цветов обусловлено пирилиевой или хиноидной формой антоцианов и их производных антоцианидинов. Различные окраски имеют также их комплексные соединения с ионами металлов. Данные соединения легко растворимы в воде и полярных растворителях, например, в спиртах. Свежие пятна растительного происхождения можно обработать слабыми щелочными растворами нашатырного спирта, кальцинированной соды или комплексонов (ЭДТА, НТА, ОЭДФ и др.), а затем промыть водой. Для удаления старых пятен используют бензиновое мыло. Его готовят так: в 180 мл бензина растворяют 4 мл этилового спирта и 12 мл олеиновой кислоты, затем при постоянном перемешивании добавляют 6 мл 25 %-ного раствора аммиака. Бензиновое мыло также хорошо очищает сложные пятна от какао и шоколада, содержащих, кроме растительных красителей, также жиры и белки. Застарелые пятна растительного происхождения на белых тканях можно удалить действием растворов ПАВ с добавками химических отбеливателей на основе перекисей. Такие отбеливатели могут содержать пероксид водорода, гидроперит, пероксоболат или пероксокарбонат натрия. Очищающее действие кислородсодержащих отбеливателей основано на окислении загрязнений атомарным кислородом. Отбеливающий эффект усиливается применением активатора отбеливания – тетраацетилэтилендиамина (ТАЭД), повышением температуры и наличием щелочной среды.

Белковые пятна от молока, яиц и крови, составляющих третью группу загрязнителей, эффективно удаляются пятновыводителями, содержащими ферменты в водном растворе ПАВ. Ферменты – биологические катализаторы, образующиеся в живых организмах и представляющие собой вещества белковой природы. Преимущество ферментных пятновыводителей заключается в выраженной специфичности реакций и высокой каталитической активности. Специфичность действия проявляется в том, что каждый фермент действует только на одно вещество или группу веществ. Так, фермент липаза гидролизует жиры, протеаза – белки, амилаза – крахмал. Каталитическая активность позволяет удалить загрязнение в короткий промежуток времени в мягких реакционных условиях. Ферменты в растворах хорошо сочетаются со многими распространёнными ПАВ и моющими средствами, в том числе с оксигенированными высшими спиртами, окисями аминов, алкилсульфонатами и др.

Многие текстильные изделия имеют декоративные украшения, содержащие металлы. При использовании, стирке и хранении тканей металлы подвергаются коррозии, в результате волокна текстильных изделий пропитываются их оксидами и солями. Пятновыводители для таких загрязнений представляют собой водные растворы комплексообразующих веществ. Пятна от ржавчины удаляют водными растворами лимонной, винной, щавелевой, плавиковой кислот с последующей нейтрализацией и промывкой ткани. Медные оксидно-солевые загрязнения растворяют аминными препаратами. Очистку потемневшего серебряного шитья рекомендуется проводить растворами тиосульфата натрия или тиомочевины. Весьма распространёнными универсальными средствами для выведения пятен являются растворы комплексонов в сочетании с неионогенными и катионными ПАВ.

Пятна от действия плесени и других микроорганизмов эффективно обесцвечиваются хлорными пятновыводителями-отбеливателями. Растворы гипохлорита натрия, хлораминов и хлорной извести действуют на холоду. Пользоваться этими средствами удобно и просто. Кроме очищающих свойств данные композиции обладают мощным дезинфицирующим эффектом. Однако у них имеются и существенные недостатки. Хлорные отбеливатели снижают прочность ткани, они непригодны для большинства цветных текстильных изделий, жировые загрязнения при удалении пятна могут приобрести ярко-жёлтый цвет и затем выводятся с большим трудом. В качестве альтернативы таким пятновыводителям используются средства на основе уже рассмотренных перекисных соединений. Интересно, что перекисные соединения даже при высоких температурах не портят красок рисунка хлопчатобумажной и льняной ткани.

В заключении следует отметить, что современный ассортимент пятновыводителей очень широк и предназначен для удаления более чем 100 типов распространённых пятен. Средства для удаления пятен существуют в форме жидкостей, паст или спреев. Диапазон компонентов многообразен и включает значительный перечень органических и неорганических веществ, находящихся в оптимальном сочетании друг с другом для достижения конкретных целей.

Литература

1. Юдин А.М., Сучков В.Н. Химия в быту. М.: Химия, 1976. 208 с.
2. Средства для очистки и ухода в быту. Химия, применение, экология и безопасность потребителей/ Под ред. Германа Г. Хаутала и Гюнтера Вагнера. М.: Косметика и медицина, 2007. 440 с.
3. Харламович Г.Д., Семёнов А.С., Попов В.А. Многоликая химия. М.: Просвещение, 1992. 159 с.
4. Никитин М.К., Мельникова Е.П. Химия в реставрации. Л.:Химия, 1990. 304 с.
5. Аликберова Л.Ю. Занимательная химия. М.: АСТ-Пресс, 2002. 560 с.

СРЕДСТВА И СПОСОБЫ ОЧИСТКИ КОВРОВ И КОВРОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Текстильные изделия получили широкое распространение среди напольных покрытий, применяемых в домах, офисах, гостиницах, административных зданиях, детских садах и других помещениях. Повсеместное использование ковров обусловлено их важными потребительскими свойствами, к которым относят разнообразие цветов и рисунков, плотности и высоты ворса, высокую способность удерживать пыль и грязь, хорошую звукоизоляцию, отсутствие скольжения, лёгкость настила и соединения. Эксплуатация текстильных напольных покрытий неизбежно связана с их периодической очисткой от загрязнений.

Способы и средства ухода за коврами и ковровыми напольными покрытиями требуют применения специальных рецептур моющих средств, которые зависят не только от природы загрязнений, но и в значительной степени от материала изделий.

Предварительно рассмотрим вопрос, касающийся состава ковровых покрытий. Лицевая часть ковров представляет собой ворсовую ткань. Ворс может быть изготовлен в виде цельных петель – петлевой ворс или обрезанных петель – обрезанный ворс. Материал волокон классифицируют на синтетический и натуральный. К синтетическим волокнам относят полиамиды, полиакрилонитрил, полиэфиры, полипропилен и др. Применение каждого из них обусловлено определёнными эксплуатационными свойствами. Так, волокна из полиэфиров отличаются высокой устойчивостью к износу и шелковистым блеском, волокна из полиакрилонитрила характеризуются пушистостью и шелковистостью, напоминая шерстяные, волокна из полипропилена обладают низкой стоимостью и т.д.

Основные виды натуральных волокон следующие: шерсть, шёлк, хлопок, сизаль, кокосовый орех, древесные волокна (вискоза) и др. Для усиления потребительских свойств изделий, как правило, комбинируют различные типы волокон, повышая тем самым износостойкость и прочность, улучшая внешний вид или снижая стоимость ковровых покрытий.

Волокна ковров непосредственно крепятся к материалу основы. В зависимости от их способа закрепления различают стёганные, иглопробивные и тканые покрытия. При производстве стёганого покрытия волокна продевают в иглы и прошивают ими материал основы. Пряжу дополнительно закрепляют на основе полимерными материалами: каучуками, латексами, поливинилхлоридом, полиэтиленом и т.п. При изготовлении тканых ковров волокна внешнего слоя вплетают в материал основы, при этом получают покрытия более высококачественные, износостойкие и дорогие, чем стёганные. Иглопробивные покрытия получают многократной прошивкой плоско спрессованных волокон иглами с нитками. Характерным

свойством таких изделий является их гладкость и прочность. Как и в случае стеганых изделий, закрепление волокон на основе осуществляется с использованием клеевого слоя.

Для улучшения звукоизоляционных свойств, влагостойкости и износостойкости ковровых покрытий изнашиваемый слой и материал основы дополнительно укрепляют на подоснове, изготовленной из полиэфиров, полипропилена, джута или латекса.

Способы очистки ковров и ковровых покрытий можно условно разделить на механические, химические и комбинированные. Механическая очистка текстильных покрытий пылесосами является, без сомнения, одной из самых распространённых. Для удаления слабо связанных загрязнений (пыль, песок, твёрдые частицы грязи) наилучшие результаты уборки показывают пылесосы с гладким всасывающим соплом. Для увеличения интенсивности механического воздействия применяют пылесосы с вращающимися щётками. К сожалению, усиление механической нагрузки на ворсовый слой, сопровождается повышенным износом текстильных изделий.

С течением времени, поверхность коврового напольного покрытия загрязняется настолько, что периодической механической очистки оказывается недостаточно. Глубоко въевшаяся грязь, песок, пятна различной природы требуют более эффективной уборки при помощи воды и химических средств.

Одним из наиболее простых химических способов очистки текстильных материалов от загрязнений является процедура нанесения пенного водного раствора шампуня для ковров на ворсовую поверхность с последующим удалением растворённых и диспергированных загрязнений. В данном способе возможны различные варианты очистки. Готовая пена может быть нанесена на ковёр не только губкой, но и непосредственно из аэрозольного баллона или триггера. Растирание пены может быть ускорено применением электрощётки. Удаление загрязнений осуществляется, обычно, влажной губкой или тряпкой.

В данном способе очистки наиболее эффективна «сухая» пена, то есть пена, содержащая минимальное количество воды и ПАВ на единицу объёма. Такая пена не только легко удаляется с поверхности, но также предотвращает интенсивное намокание основы ковра и укоряет сушку изделий. Если остатки пены удалены не полностью, а пена из-за особенностей рецептуры моющего средства оставляет липкие следы ПАВ и сорбированной грязи, то ускоренное повторное загрязнение поверхности ковров после очистки неизбежно.

В качестве составляющих компонентов шампуней для ковров используют высокопенные ПАВ со стабилизаторами пены. Особенно эффективны в применении алкилсульфонаты, алкилэтоксисульфаты, алкилполигликозиды, этоксилированные алкилфенолы. Для усиления моющего действия шампуней в рецептуру вводят этоксилированные жирные спирты, органические растворители и комплексообразующие добавки с диспергирующим действием. Значение кислотности рабочих растворов шампуней для ковров поддерживается нейтральным или слабощелочным (менее 8,5) чтобы предотвратить повреждение окраски, волокон и материала основы. Особенно критичны к высоким значениям pH изделия из натуральных волокон. Дифференцирование продукта среди аналогичных моющих средств осуществляется введением в рецептуру красителей и отдушек. Применение в составах шампуней для ковров дисперсий полимеров (например, стирол-акрилатных сополимеров) позволяет перевести загрязнения и ПАВ после высыхания в кристаллоподобную массу, легко удаляемую обычным пылесосом.

Другим способом удаления загрязнений является процедура очистки ковров порошкообразными средствами. Вместо пены, на поверхность ковра или коврового покрытия рассыпают тонким слоем влажные мелкозернистые материалы, состоящие из носителя пропитанного раствором композиции ПАВ. В качестве основы порошков используют целлюлозу, древесные опилки, полиуретан, синтетические легкие пористые материалы. Поверхностно-активные вещества пропитки, обычно, представляют собой смесь соединений анионной и неионогенной природы. Рассыпанный порошок на ковре втирают в ворсовое покрытие вручную или механическими щётками. Во время контактирования средства с поверхностью ворса

происходит растворение и диспергирование загрязнений с последующей их сорбцией порошком. Из-за небольшого количества используемой воды время высыхания порошка составляет от получаса до часа. Точное время очистки зависит от температуры и влажности воздуха в помещении, интенсивности его движения и от вида коврового покрытия. Высохший порошок удаляют с поверхности мощным пылесосом.

Если удаляемые загрязнения сильные, клейкие и застарелые, то поверхность ковров не может быть очищена необходимым образом. Остатки порошка, сорбированные на грязи, сводят визуальный эффект очистки практически равным нулю. Считается, что в отношении сильно загрязненных ковров этот способ недостаточно эффективен.

Очистка ковров увлажнением с вакуумной экстракцией является ещё одним популярным способом удаления загрязнений. Его суть состоит в том, что ковровую поверхность обрызгивают раствором моющего средства и тут же проводят его вакуумное отсасывание. За короткое время контактирования моющего раствора происходит удаление не только грязи и пятен, но также частиц песка, глубоко внедрившихся в ковёр. Применяемое оборудование представляет собой мощный пылесос, имеющий два резервуара для чистой воды и для грязного отработанного раствора. Чистая вода, смешанная с моющим средством, подаётся нагнетающим насосом в насадку для разбрызгивания. Другой насос всасывает воздух и соединён экстракционной насадкой. Насадка для обрызгивания расположена под насадкой для экстракции. При движении насадок, закреплённых на рукоятке пылесоса, «на себя» происходит сопряжённый процесс орошения-отсасывания.

Основным преимуществом данного способа очистки является высокая эффективность процесса и незначительная механическая нагрузка на ворсовый слой. По виду моющего раствора в экстракционной баке можно оценить степень загрязнения коврового покрытия и необходимость повторной обработки изделия. К недостаткам этого способа может быть отнесено длительное время высыхания ковровых изделий от 6 до 12 часов, связанных с увлажнением не только ворсового слоя, но и материала основы.

В отличие от шампуней для ковров, моющие средства, предназначенные для мокрой вакуумной очистки, содержат в своём составе низкопенные ПАВ и добавки, препятствующие обильному пенообразованию. Моющие свойства композиции ПАВ подбираются таким образом, чтобы при кратковременном воздействии обеспечить эффективное чистящее действие.

Отдельным пунктом в способах чистки ковров и ковровых покрытий можно выделить вопрос об удалении пятен. Природа загрязнителей, входящих в состав пятен может быть самой разнообразной. Загрязняющие вещества, условно, можно разделить на гидрофильные и гидрофобные. К гидрофильным загрязнителям можно отнести пятна от соков фруктов и овощей, кетчупа, спиртных напитков, чая, кофе, водорастворимых красителей. Пятна такой природы могут быть удалены при помощи специальных средств, приготовленных на водной основе и содержащих анионные и неионогенные ПАВ. Действие поверхностно-активных веществ усиливают применением отбеливателей (обычно на основе перекиси водорода), комплексообразователей и регуляторов кислотности.

К гидрофобным загрязнителям относят пятна от воска, обувного крема, масел и жиров, перманентных маркеров и фломастеров, шариковых ручек. Пятна, входящие в эту группу выводятся с трудом и могут быть удалены только с использованием средств на основе органических растворителей. Наиболее эффективны такие растворители, как эфиры этиленгликоля и диэтиленгликоля, сложные эфиры уксусной кислоты, низшие спирты, уайт-спирит и нефрасы, ксилол и некоторые другие. ПАВ, как активные компоненты основы специальных средств, представлены преимущественно этоксилированными продуктами различной природы.

Особое внимание при разработке и применении пятновыводящих средств уделяется материалу основы. Идеальные испытанные спецсредства для очистки изделий из искусственных волокон требуют очень аккуратного их использования на натуральных ковровых по-

крытиях. После применения пятновыводящих средств, рекомендуется проводить последующую полную очистку коврового изделия.

В заключении следует отметить, что поддержание в чистоте ковров и ковровых покрытий не только важно с точки зрения их эстетического восприятия, но также позволяет сохранить качество текстильных изделий и обеспечить гигиену помещения.

УХОД ЗА МЕБЕЛЬЮ: ЧИСТКА И ПОЛИРОВКА ПОВЕРХНОСТЕЙ

Во время использования мебели на её поверхностях неизбежно появляются пыль, мелкие царапины и пятна. Кроме того, под действием температуры, влажности и солнечных лучей покрытия могут растрескиваться, выцветать и терять блеск. Своевременный и правильный уход за мебелью позволяет не только сохранить её внешний вид ярким и свежим, но также значительно продлевает время её использования.

При изготовлении мебели применяются весьма разнообразные материалы: натуральное дерево, ламинированные древесно-стружечные плиты (ЛДСП), стекло, пластики, натуральная и искусственная кожи, ткани, керамика, металлы и другие. Состав загрязнений, образующихся на мебели различного назначения (например, на кухонной мебели и мебели, находящейся в спальнях комнатах) не одинаковый. При выборе моющих, чистящих и ухаживающих средств для мебели необходимо точно знать для каких поверхностей и типов загрязнений применяется то или иное средство. Состав средства полностью определяет его назначение, а также эффективность и безопасность применения.

Наиболее распространёнными продуктами, предназначенными для ухода за мебелью, безусловно, являются полироли. Данные средства используются на лакированных и полированных поверхностях и обладают рядом ценных потребительских свойств. В частности, применение полиролей позволяет:

- выровнять поверхность, замаскировав мелкие царапины и неровности;
- эффективно удалить масляные загрязнения;
- придать поверхности антистатический эффект;
- создать глубокий блеск;
- защитить поверхность от воздействия влаги;
- повысить устойчивость поверхности к удару.

Данные свойства полиролей достигаются введением в рецептуру средства минеральных масел, силиконов, природных и синтетических восков, растворителей, эмульгаторов, антистатиков. Дополнительно в состав полиролей могут быть включены абразивы, реологические добавки, отдушки, красители и консерванты. Рассмотрим подробнее свойства и функции применяемых сырьевых компонентов полиролей.

Минеральные (или нефтяные) масла представляют собой жидкие смеси высококипящих углеводородов ($t_{\text{кип}} > 300^{\circ}\text{C}$), главным образом алкилнафтяновых и алкилароматических, получаемые переработкой нефти. Для очистки и полировки используются дистиллятные (получаемые дистилляцией нефти) смазочные масла в виде растворов и эмульсий, например, масло для высокоскоростных механизмов Л (велосит) и Т (вазелиновое). В качестве эмульгаторов минеральных масел применяют сульфированные масла наряду с неионогенными поверхностно-активными веществами (ПАВ) – этоксилами жирных спиртов и неполными сложными эфирами. Масляные эмульсии составляются таким образом, чтобы при нанесении на поверхность они легко разрушались. Прозрачная масляная плёнка должна легко смачивать поверхность и придавать ей блеск. Толщина такой плёнки должна быть незначительной, чтобы поверхность мебели не казалась жирной и к ней не прилипала пыль. Гидрофобное минеральное масло в составе полиролей способно эффективно очистить поверхность мебели от такого распространённого загрязнения как следы от рук.

Применение силиконов в составе полирующего средства, в дополнение к минеральным маслам, позволяет получить более широкий набор полезных свойств у готового продукта. Силиконами (полиорганосилоксанами) называют кислородосодержащие высокомолекулярные кремнийорганические соединения с химической формулой $[R_2SiO]_n$, где R – боковые органические группы, присоединённые к основной неорганической кремний-кислородной цепи (...-Si-O-Si-O-Si-O-...). В некоторых случаях боковые органические группы могут соединять вместе две или более кремнийорганические цепи. Варьируя длину основной цепи, природу боковых групп и перекрёстных связей, можно синтезировать силиконы с разными свойствами.

В составе полиролей используют различные силиконы. Полидиметилсилоксаны с кинематической вязкостью 0,65-60 000 мм²/с повышают прочность и блеск полимерной плёнки. Аминофункциональные полидиметилсилоксаны с кинематической вязкостью 15-1000 мм²/с обеспечивают связывание полировального материала с лакированным покрытием, чем достигается увеличение долговечности защитного слоя. Трёхмерные и поперечно-сшитые усиливают долговременное действие и улучшают водоотталкивающие свойства покрытий. В целом силиконы обладают рядом уникальных качеств в комбинациях, отсутствующих у любых других сырьевых компонентов: уменьшение адгезии загрязнений; хорошая адгезия к поверхности; лёгкость полировки; придание поверхности гидрофобности; хороший (глубокий) блеск; улучшение цветового эффекта (выразительности цвета); отсутствие наслоений, при многократном применении; сохранение свойств при экстремальных и быстроменяющихся температурах, а также при повышенной влажности; химическая инертность; эластичность; долговечность; экологичность. Это обуславливает их высокую востребованность.

В качестве эмульгаторов силиконов применяют эфиры сорбитана и их этоксилаты, полиоксиэтилированные цетостеариловые спирты и другие продукты.

В рецептурах полиролей для мебели силиконы следует комбинировать с различными типами восков. Этим достигается оптимальная эффективность рецептуры по многим свойствам, например, лёгкости нанесения, гидрофобному эффекту, стойкости к истиранию, блеску и эластичности защитной плёнки.

Восками называют различные по составу и происхождению органические соединения, преимущественно природные, которые по свойствам близки к пчелиному воску. Воски представляют собой вязкие твёрдые или хрупкие органические массы легко размягчающиеся при нагревании, большинство из которых плавятся в интервале температур 40-90 °С. В составе полиролей широко применяют как натуральные, так и синтетические воски. Из натуральных продуктов используют воски животного (пчелиный, шерстяной, шеллачный), растительного (карнаубский, канделильский) и ископаемого происхождения (монтан-воск (буроугольный), церезин). По химическому составу большинство природных восков представляют собой сложные эфиры одноосновных насыщенных карбоновых кислот нормального строения и высших спиртов с 12-46 атомами углерода в молекуле, тритерпенов и стероидных спиртов.

Из синтетических восков нашли применение воски, полученные синтезом Фишера-Тропша или полимеризацией олефинов. Данные воски могут быть дополнительно модифицированы путём введения различных функциональных групп.

В состав полиролей воска вводят путём их растворения в бензине, уайт-спирите, терпентинных маслах, скипидаре и в других гидрофобных растворителях. Эмульгирование восков в полиролях содержащих воду достигается добавлением внешних эмульгаторов, например сложных эфиров сорбитана с высокой степенью этоксилирования и специальных алкилполигликозидов. Восковые эфиры могут содержать свободные гидроксильные и карбоксильные группы, которые позволяют получить эмульсии без дополнительного эмульгатора (самоэмульгирующиеся воски).

Качество защитной плёнки, остающейся на поверхности мебели после применения полиролей, зависит от типа воска и его концентрации. Пластичные воски позволяют полу-

чить водоотталкивающую плёнку, имеющую высокую эластичность. Прочность закрепления и стойкость к истиранию защитной плёнки определяются количеством твёрдого воска.

Лёгкость полировки зависит от оптимального сочетания силиконов и восков. В случае мягких восков допустимо использовать лишь относительно большое количество силиконовых масел, так как в противном случае плёнка будет легко стираться. Напротив, твёрдые восковые компоненты позволяют использовать относительно большие количества силиконовых масел, которые действуют в качестве пластификаторов и облегчают нанесение полирующего препарата.

В общем случае можно сказать, что сочетание мягких восков и силиконовых масел с низкой вязкостью обеспечивают лёгкость нанесения полиролей. Однако для данных составов приходится жертвовать блеском и долговечностью образующихся покрытий. Напротив, твёрдые воски и более вязкие силиконовые масла наносятся труднее, однако они придают изделию яркий блеск и позволяют получить защитную плёнку, которая обладает высокой стойкостью к действию неблагоприятных внешних факторов среды.

В состав полиролей, предназначенных для применения на старых, тусклых и оцарапанных поверхностях, специально вводят абразивные добавки. Данные компоненты позволяют удалять пигменты и частицы лака, потерявшие сцепление с поверхностью, а также сгладить царапины и задиры за счёт механического воздействия. Количество, свойства и способ нанесения абразивного продукта зависит от качества очищаемой поверхности и состава чистящей полироли. Свойства абразивных добавок могут варьироваться от сравнительно мягкого карбоната кальция, тонкодисперсного цеолита, представляющего собой смесь из кварца и ламеллярного силиката алюминия, средней жёсткости, до очень твёрдого оксида алюминия с различным размером зёрен. Абразивные полироли требуют большого опыта в применении, позволяющего избежать повреждений поверхности, поэтому данные продукты относят к профессиональным средствам по уходу за мебелью.

Полироли для мебели, содержащие воду, как правило, не являются самопрезерирующимися продуктами и требуют добавления консервантов для обеспечения длительного срока хранения, в том числе в негерметичной открытой упаковке. Консервирующие добавки для полиролей могут быть успешно выбраны из распространенного перечня антибактериальных компонентов, рекомендованных к применению в средствах бытовой химии.

Отдушки и красители являются необязательными компонентами рецептов полиролей для мебели. Применение отдушек оправдано для маскировки слабого запаха органических растворителей и других сырьевых компонентов в составе готового средства, а также для освежения воздуха помещений во время ухода за мебелью. Использование красителей в полиролях преимущественно усиливает эстетическое восприятие готового продукта. Если красящая добавка в средстве предназначена для маскировки глубоких царапин, например на деревянной мебели, то цвет и концентрация красителя резко ограничивают спектр применения полиролей, особенно для светлых поверхностей.

Товарные формы полиролей для мебели весьма разнообразны. Готовые средства могут выпускаться в виде аэрозолей, жидкостей, гелей, кремов, паст, влажных салфеток и т.д. Производство определённой формы полиролей находит свой круг потребителей и определяется рецептурным составом, стоимостью и удобством использования. Применение полиролей имеет свои особенности. Полирующие составы желательно наносить на поверхность, предварительно очищенную от сильных загрязнений. То есть, если на мебели имеется значительный слой пыли, следы от сладкого чая, соков, насекомых и т.д., то поверхность мебели рекомендуется протереть сначала хорошо отжатой влажной, а затем сухой салфетками. Расстирание полиролей может осуществляться как вручную, так и с использованием различных механизмов. Полировальные машины используются в основном при значительном объёме работ для профессиональных продуктов.

При производстве, хранении и применении полирующих средств для мебели необходимо учитывать их безопасность для человека и окружающей среды. Наиболее критичными

компонентами рецептур остаются органические растворители. Летучесть, лёгкая воспламеняемость, запах и токсичность данных соединений требуют их тщательного выбора по критериям эффективность, стоимость и потенциальная опасность. Улучшение свойств растворителя может быть обеспечено даже в рамках определённого продукта. Так, например, технический уайт-спирит из-за примесей ароматических соединений имеет неприятный резкий запах. Промышленное гидрирование данного сырьевого компонента делает запах очень слабым и улучшает потребительские свойства готового продукта. Применение экологичных терпенов позволяют снизить концентрацию и даже исключить из состава полиролей углеводороды, изготовленные из нефтяного сырья. Повышение безопасности применения полиролей для мебели способствует их производство в форме водных эмульсий.

Высокомолекулярные воски, силиконы и масла, входящие в состав полиролей, как правило, плохо и очень медленно разлагаются в окружающей среде. Однако они в значительной мере удаляются из воды вместе с осадком сточных вод и маслоловушках на водочистных сооружениях. Плохорастворимые полимеры и высшие эфиры проявляют очень низкую экотоксичность и не представляют опасности для водной среды.

В заключении следует отметить, что в дополнение к полирующим средствам отечественной и зарубежной промышленностью производится линейка средств, для ухода за мебелью, которая включает стеклоочистители, чистящие средства для металлической фурнитуры, средства для очистки обивки, пережиривающие и ухаживающие средства за кожей, очистители для пластика и др. Состав, свойства и применение данных продуктов будет детально рассмотрено в последующих статьях.

Литература

1. Товарные нефтепродукты, их свойства и применение. Справочник/ Под редакцией В.М. Школьникова, 2 изд., М.: Химия, 1978. 470 с.
2. Белькевич П.И., Голованов Н.Г. Воск и его технические аналоги. Минск: Наука и техника. 1980. 176 с.
3. Юдин А.М., Сучков В.Н. Химия в быту. М.: Химия, 1976. 208 с.
4. Средства для очистки и ухода в быту. Химия, применение, экология и безопасность потребителей/ Под ред. Германа Г. Хауталя и Гюнтера Вагнера. М.: Косметика и медицина, 2007. 440 с.
5. Харламович Г.Д., Семёнов А.С., Попов В.А. Многоликая химия. М.: Просвещение, 1992. 159 с.

ЧИСТЯЩИЕ СРЕДСТВА ДЛЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ СТЁКОЛ

Стекланные поверхности автомобиля требуют постоянного ухода, так как их чистота, в первую очередь, обеспечивает безопасность движения. Для очистки от загрязнений фар, зеркал, ветровых, боковых и задних стёкол автомобилей применяют специальные чистящие средства. Состав и, следовательно, свойства данных продуктов зависят от климатических условий эксплуатации транспортных средств, природы загрязнений, способа очистки и других факторов. Рассмотрим основные типы чистящих средств для стёкол, нашедших широкое применение среди автолюбителей и профессионалов.

Наиболее распространёнными продуктами, несомненно, являются жидкие чистящие средства (стеклоомыватели), предназначенные для автоматической очистки ветровых стёкол щётками стеклоочистителей (в автомобилях с кузовом хэтчбек или универсал стеклоомыватели используются также для задних стёкол, а в некоторых автомобилях они применяются для очистки фар). К свойствам данных стеклоочистителей предъявляется целый набор требований:

- отсутствие или минимальное пенообразование;

- хорошая испаряемость с поверхности стекла;
- отсутствие радужных плёнок, остатков, разводов или мутных участков на очищенном стекле;
- низкая температура замерзания при применении в зимний период;
- низкая вязкость в широком интервале температур;
- отсутствие интенсивных белёсых подтёков на стеклянной поверхности по краям зоны работы щёток стеклоочистителей;
- отсутствие токсичности;
- наличие полирующего и антистатического эффектов;
- отсутствие разрушающего воздействия на резиновые детали стеклоочистителей, уплотнителей стёкол и лакокрасочную поверхность автомобиля;
- ненавязчивый слабый запах;
- высокая очищающая способность по отношению к дорожной грязи, масляным загрязнениям, антигололёдным реагентам, следам от насекомых и почек деревьев;
- высокая смачивающая способность;
- высокая интенсивность действия при малом расходе;
- хорошее соотношение между ценой и эффективностью.

Все перечисленные свойства определяются оптимальной рецептурой стеклоомывателя. В основном чистящие средства для автомобильных стекол состоят из водно-спиртового раствора, небольшого количества поверхностно-активных веществ (ПАВ) и щелочных компонентов. В качестве спиртов применяют низкомолекулярные одноатомные спирты: метиловый спирт (древесный спирт, карбинол, метанол), этиловый спирт (винный спирт, этанол, метилкарбинол) и изопропиловый спирт (пропанол-2, изопропанол, диметилкарбинол, ИПС). В летний период содержание спирта в стеклоомывающей жидкости минимальное и, обычно, составляет не более 5-7 % по массе. Такая концентрация обеспечивает хорошие моющие свойства состава и оптимальную скорость испарения средства с поверхности стекла. Увеличение концентрации спирта нецелесообразно, так как повышается сырьевая стоимость средства и увеличивается его расход. В холодное время года водные растворы стеклоомывателя замерзают, а смеси спирта с водой обладают антифризными свойствами. Способность снижать температуру замерзания водно-спиртовых смесей при одинаковой концентрации спирта убывает в следующем ряду: метиловый спирт > этиловый спирт > изопропиловый спирт (табл. 2.3). Следует заметить, что при температуре -20°C замерзают водные растворы метанола, этанола и изопропанола с массовой долей веществ 21%, 32% и 40%, соответственно. С понижением температуры эта концентрационная разница увеличивается ещё больше.

Таблица 2.3. Зависимость температуры замерзания водных растворов спиртов от концентрации спирта

Концентрация спирта, % по массе	Температура замерзания водного раствора, $^{\circ}\text{C}$		
	метанол	этанол	изопропанол
10	– 7	– 5	– 4
20	– 18	– 10	– 9
30	– 26	– 19	– 17
40	– 40	– 29	– 20
50	– 54	– 37	– 22
60	– 71	– 44	– 26

При понижении температуры динамическая вязкость спиртов и водно-спиртовых растворов увеличивается (табл. 2.4). Для метилового и этилового спиртов охлаждение от $+20$ до -20°C приводит к увеличению вязкости жидкости приблизительно в 2 раза. Аналогичное охлаждение изопропилового спирта приводит к изменению вязкости более чем в 4 раза. При температуре -20°C изопропиловый спирт имеет вязкость в 8 раз большую, чем метиловый и

в 4 раза большую, чем этиловый. В отличие от метанол- и этанолсодержащих чистящих средств, стеклоомывающие жидкости с высоким содержанием изопропилового спирта требуют регулировки положения жиклёров стеклоочистителей. При изменении погодных условий и, следовательно, вязкости таких жидкостей струя стеклоочистителя не попадает на очищаемую поверхность стекла.

Таблица 2.4. Физические свойства некоторых спиртов

Спирт	М, г/моль	t _{кип} , °С	t _{зам} , °С	ρ, г/см ³ при 20 °С	Динамическая вязкость, сП при °С				
					– 20	– 10	0	10	20
Метанол CH ₃ OH	32,04	64,5	– 97,9	0,7928	1,16	0,97	0,817	0,68	0,584
Этанол C ₂ H ₅ OH	46,07	78,4	– 114,2	0,7893	2,38	2,23	1,78	1,46	1,19
Изопропанол C ₃ H ₇ OH	60,09	82,4	– 89,5	0,7851	10,1	6,8	4,6	3,26	2,39

При одинаковом массовом содержании спиртов в стеклоочистителе моющее действие спирта возрастает с уменьшением его молярной массы. Как свидетельствуют данные, самым эффективным очистителем является метиловый спирт, затем следуют этиловый и изопропиловый спирты (табл. 2.4). Несмотря на массу преимуществ применения метилового спирта в рецептурах стеклоочистителей, данный продукт имеет один очень весомый недостаток – токсичность. Перепутать метанол с пищевым этиловым спиртом очень легко, так как оба спирта обладают сходным запахом. Однако, в отличие от этанола, употребление внутрь всего 10 мл чистого метилового спирта может вызвать у человека развитие полной слепоты, а употребление 100 мл этого спирта, как правило, заканчивается смертью. Для сравнения, отравление человека с летальным исходом наблюдается при приёме внутрь более 400 мл изопропилового или этилового спиртов [1].

Если использовать спиртосодержащие стеклоомывающие жидкости по назначению, то вредное воздействие спиртов на здоровье человека через органы дыхания проявляется в значительно меньшей степени, чем через пищеварительный тракт. Для сравнительной оценки величины токсического действия паров спиртов в табл. 2.5 представлены их предельно допустимые концентрации и классы опасности [2].

Таблица 2.5. Предельно допустимые концентрации (ПДК)* спиртов в воздухе рабочей зоны

Спирт	Величина ПДК, мг/м ³		Класс опасности
	максимальная разовая	среднесменная	
Метанол	15	5	3 (умеренно опасное вещество)
Этанол	2000	1000	4 (малоопасное вещество)
Изопропанол	30	10	3 (умеренно опасное вещество)

*ПДК вредных веществ в воздухе – такое их количество, которое не вызывает заболеваний человека или отклонений в состоянии его здоровья не только в процессе работы, но и на протяжении остальной жизни. Не должны болеть и его дети. При расчёте ПДК принято, что в такой атмосфере люди работают восемь часов в день (кроме выходных, но не более 41 часа в неделю) в течение всего рабочего стажа.

Несмотря на характеристику спиртовых паров как малоопасных и умеренно опасных, людям, берегущим здоровье, всё-таки, не стоит применять метанольные стеклоомыватели. ПДК паров спирта в салоне автомобиля может быть многократно превышена. Пары спиртов, при использовании стеклоомывающих жидкостей, могут попасть в салон движущегося авто-

мобиля при открытых окнах и через воздухозаборник. Метанол даже в небольших дозах, не приводя к смерти, вызывает необратимые поражения периферийной нервной системы и обладает кумулятивными свойствами. Учитывая низкий уровень культуры и гигиенического образования части населения, пренебрежение факторами, наносящим вред здоровью и соблюдению санитарных требований в области гигиены труда, постановлением главного государственного санитарного врача Российской Федерации с 01.07.2000 г. запрещены производство и реализация стеклоомывающих жидкостей, содержащих метанол.

По совокупности всех потребительских свойств этиловый спирт, в отличие от метанола и изопропанола, является лучшим сырьём для производства стеклоочистителей. После ужесточения государственного регулирования производства и оборота этилового спирта и спиртосодержащей продукции в России в 2006 году произошла массовая замена этанола в стеклоомывателях на изопропиловый спирт. Множество организационных проблем, связанных с учётом, хранением и использованием в производстве этилового спирта вынудило многих производителей стеклоомывающих жидкостей отказаться от применения этанола. Перевод рецептур чистящих средств для стёкол на более дорогой изопропиловый спирт привёл к удорожанию продукции. Кроме того, у изопропанола значительно более сильный специфический запах, заглушаемый только повышенными закладками отдушек. Высокие концентрации одорирующих веществ в рецептурах стеклоомывателей вызывают дискомфорт у многих людей. Поэтому очень важно аккуратно подбирать отдушки, делая акцент именно на маскировке запаха спирта.

Для усиления моющих свойств спиртов в состав стеклоомывателей вводят 0,1-1% ПАВ. Данные компоненты улучшают смачиваемость стеклянных поверхностей и усиливают жиромочищающие и диспергирующие свойства продуктов. Природа ПАВ может быть различной. Обычно используют вещества с пониженным пенообразованием и не образующие разводов на очищаемой поверхности. К ним относят диалкилдифенилсульфонаты, этоксилированные и пропоксилированные высшие спирты, алкилполигликозиды, этоксилированные карбоновые кислоты и др. Для связывания солей жёсткости и ионов тяжёлых металлов стеклоомыватели содержат соли комплексонов: этилендиаминтетрауксусной, нитрилотриуксусной, оксиэтилидендифосфоновой и других кислот. Оптимальная кислотность среды для процессов комплексообразования и отмывки загрязнений поддерживается аммиаком и этаноламинами на уровне $\text{pH} \approx 9$. Добавки простых и сложных эфиров этиленгликоля и пропиленгликоля улучшают очищающую способность стеклоомывателей в отношении сложных загрязнений, препятствуют образованию кристаллов льда на поверхности стекла. В состав стеклоомывающих жидкостей, особенно на основе этилового спирта, вводят денатурирующие добавки, такие как денатониум бензоат 0,001-0,01%, октоацетат сахарозы 0,01-0,1%, кротоновый альдегид 0,05%, диэтиловый эфир фталевой кислоты 0,05% и другие.

Цвет применяемого красителя предпочтительнее голубой. Считается, что следы красителей других цветов более заметны на стеклянных поверхностях и в больших концентрациях могут искажать дорожную обстановку. Закладка красителя, как правило, не превышает 0,001-0,002 %. Общее содержание полезных компонентов, кроме воды и спирта в готовых стеклоомывающих жидкостях не должна превышать 1-2%. В противном случае вокруг зоны работы щёток стеклоочистителей появляются интенсивные белёсые подтёки.

Большинство стеклоомывающих жидкостей производится в виде готовых продуктов. Применение концентратов ограничено по нескольким причинам. При разбавлении концентрированных чистящих средств желательно использовать воду с минимальным содержанием растворённых солей (дистиллированную, паровой конденсат, очищенную ионообменными смолами, деионизованную), а это дополнительно сопряжено с финансовыми или временными затратами. При применении неподготовленной жёсткой воды для разбавления концентратов снижается качество очистки стеклянной поверхности и уменьшается степень их разбавления до рабочих концентраций.

Ещё одной разновидностью чистящих средств для стёкол автомобиля являются продукты, предназначенные для очистки стеклянных поверхностей внутри салона. Слой загрязнений, образующийся на внутренних поверхностях стёкол часто незаметен при общей уборке. Он формируется в результате электростатического осаждения и сорбции частиц дорожной пыли, табачного дыма, выдыхаемого воздуха и пота людей в салоне и закрепляется многократными процессами «отпотевания - запотевания» стёкол. В ночных условиях данные загрязнения могут стать причиной ухудшения видимости даже в большей степени, чем хорошо различимый слой грязи снаружи стёкол. Составы и способы применения средств для ухода за стёклами внутри салона в целом аналогичны тем, что используются в качестве бытовых стеклоочистителей. Особенности их рецептур заключаются в том, что в большинстве из них содержатся добавки амфифильных сополимеров для предотвращения конденсации на стекле и зеркалах водяных паров («запотевания»). Данный эффект достигается временной модификацией поверхности стекла (гидрофилизация). Примерами подобных сополимеров могут служить модифицированные полиакрилаты и сульфированные сополимеры стирола.

Большой ассортимент чистящих средств для автомобильных стёкол требует всестороннего внимательного изучения ситуации на рынке сырья и готовых продуктов. Информативный характер данной статьи будет полезен для производителей и потребителей чистящих средств, желающих ориентироваться на действительно качественную продукцию.

Литература

1. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Т. I. Под ред. Н.В. Лазарева. Л.: «Химия», 1976. 592 с.
2. ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
3. Постановление главного санитарного врача Российской Федерации № 4 от 25.05.2000 г. «О запрещении использования стеклоомывающих жидкостей, содержащих метиловый спирт (метанол)».
4. Средства для очистки и ухода в быту. Химия, применение, экология и безопасность потребителей/ Под ред. Германа Г. Хауталя и Гюнтера Вагнера. М.: Косметика и медицина, 2007. 440 с.
5. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 199 с.

ЧИСТЯЩИЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ВАННЫХ КОМНАТ

Правильный и регулярный уход за ванной комнатой является показателем внимательного отношения хозяев к своему дому, способствует поддержанию здорового микроклимата в помещении и обеспечивает длительный срок службы предметов интерьера. Сохранить постоянную чистоту в ванных комнатах не всегда удаётся, если применять только влажную уборку. Для борьбы с въевшимися пятнами и сложными загрязнениями рекомендуется использовать средства специального назначения.

Чистящие средства для ванных комнат применяются для удаления загрязнений различной природы – известкового налёта, следов ржавчины, жирных плёнок, мыльных подтёков, пигментов, грибковых поражений и др. Очищаемые предметы также достаточно разнообразны. Это – ванны, раковины, керамическая плитка, душевые кабины, зеркала, стёкла, разделительные перегородки, сантехническое оборудование и т.д. Попытаемся разобраться, какие требования предъявляются к составам и свойствам чистящих средств для ванных комнат и какие существуют особенности их применения.

Наиболее распространённым загрязнением ванных комнат является известковый налёт. Он формируется благодаря наличию в водопроводной воде растворимых солей жёсткости – ионов кальция и магния. В результате воздействия физических и химических факторов

растворимые в воде соли щелочноземельных металлов переходят в разнообразные осадки. Так, например, контактируя с натуральными мылами, соли жёсткости превращаются в нерастворимые кальциевые и магниевые мыла. Щелочная среда и высокие температуры водных растворов способствуют переводу растворимых гидрокарбонатов щелочноземельных металлов в нерастворимые карбонаты. Даже капли чистой воды, попавшие на поверхность, после высыхания оставляют белёсый след солей и, в последующем, служат каркасом-основой для закрепления загрязнений иной природы. Таким образом, образование известкового налёта на поверхности интерьера – вопрос времени и чем выше жёсткость используемой воды, тем быстрее наблюдается его формирование.

Эффективнее всего действуют на известковый налёт средства, изготовленные на основе неорганических и органических кислот. В кислой среде известковый налёт хорошо разрушается и, в дальнейшем, легко смывается водой или удаляется при незначительном механическом воздействии. К применяемым кислотам предъявляется ряд существенных требований, влияющих на качество чистящих средств. Считается, что эффективным и безопасным действием обладают только те кислоты или их композиции, которые обладают следующими свойствами:

Кислоты не должны быть летучими

Летучие кислоты интенсивно испаряются, поэтому в относительно небольших помещениях ванных комнат быстро накапливаются их едкие пары. Кислотные пары сильно загрязняют воздух и создают потенциальную опасность для потребителя. Если применение летучих кислот в средстве нельзя исключить, то рекомендуется использовать их в таких концентрациях, при которых содержание паров кислоты в воздухе является допустимым. К летучими кислотам относят низкомолекулярные соединения, такие как хлороводородная (соляная), муравьиная, уксусная, пропионовая и другие кислоты.

Кислоты должны образовывать хорошо растворимые соли кальция и магния

В чистящих средствах необходимо использовать только те кислоты, соли которых со щелочноземельными металлами являются хорошо растворимыми. В противном случае очистка будет малоэффективной, так как не произойдёт полного растворения известкового загрязнения, а изменится только его химический состав с поверхности.

Анионы кислот должны обладать комплексообразующим действием в кислой среде

Водопроводная вода, кроме солей жёсткости, достаточно часто содержит значительные концентрации ионов железа(II) и железа(III). Соединения железа поступают в водный раствор преимущественно за счёт коррозии стальных труб и деталей сантехнического оборудования. При использовании такой воды к загрязнениям известковой природы добавляются железосодержащие примеси жёлто-коричневого оттенка, особенно хорошо заметные на светлых поверхностях. Кроме того, вследствие коррозии металла, нередко можно встретить ржавые подтёки на поверхности железных предметов, например, в местах сколов эмали чугунных и стальных ванн, в области отслоения гальванических покрытий стальных полок, крючков, вешалок и т.д. Растворение известково-железных загрязнений значительно облегчается, если используемая кислота служит не только источником протонов, но и обладает комплексообразующим действием. Анионы кислот переводят железосодержащие соединения в растворимое состояние и обесцвечивают их. Данное очищающее действие проявляется не только для соединений железа, но и для других металлов. Оксидно-соляные плёнки на никелированных, медных, алюминиевых и других поверхностях могут быть легко удалены при обработке чистящим средством с комплексообразующим эффектом. В качестве кислот-комплексообразователей наиболее часто применяют: оксиэтилидендифосфоновую, диэтилентриаминпентаметилфосфоновую, нитрилотриуксусную, этилендиаминтетрауксусную, соляную, фосфорную, лимонную, щавелевую, винную, малоновую и другие кислоты.

Кислоты должны проявлять низкую коррозионную активность к очищаемым поверхностям

Эффективность действия кислот в водном растворе пропорциональна концентрации ионов водорода (H^+). Сильные кислоты в рабочих растворах практически нацело диссоции-

рованы и очень активны по отношению к известковым и металлсодержащим загрязнениям. Однако, они также сильно воздействуют на очищаемые поверхности, постепенно вызывая их повреждение. Добавление ингибиторов коррозии снижает кислотное воздействие только на поверхности металлов и их сплавов, другие материалы остаются не защищёнными. Особенно чувствительны к кислотам поверхности мрамора, эмали, терраццо, травертина и др. Применение многоосновных кислот средней силы позволяет плавно регулировать активность воздействия средства в зависимости от его концентрации, а также обеспечивает высокую буферную ёмкость рабочего раствора.

Кислоты не должны быть токсичными

Кислоты, применяемые в чистящих средствах, не должны быть токсичными для человека и окружающей среды. Наиболее быстрое снижение концентрации и полное разложение в природе наблюдается для органических кислот.

Кислоты в чистящих средствах для ванных комнат являются основными, но не единственными компонентами. Для достижения высокой эффективности очистки в состав средства также входят поверхностно-активные вещества (ПАВ), органические растворители, ингибиторы коррозии, красители, парфюмерные отдушки, антибактериальные вещества и консерванты.

ПАВ, используемые в кислотных чистящих средствах, должны быть устойчивы при низких значениях рН, обладать высоким смачивающим действием, эффективно удалять жир и грязь. Данными свойствами обладают алкилполиглицозиды, этоксилаты жирных спиртов, сульфаты жирных спиртов, алкилбензолсульфонаты и др. Переносимость кожи к действию ПАВ чистящих средств можно повысить за счёт замены анионных ПАВ на неионогенные ПАВ, а также оптимального сочетания неионных ПАВ и бетаинов.

Усиление действия ПАВ в чистящих средствах можно достичь, применяя пропиленгликолевые и дипропиленгликолевые эфиры метилового, н-бутилового и пропилового спиртов, а также низкомолекулярные спирты. Введение данных растворителей позволяет получать жидкие однофазные продукты из несмешивающихся или ограниченно смешивающихся компонентов. К полезным свойствам растворителей можно также отнести: способность к снижению вязкости средства; хорошую испаряемость с очищаемой поверхности; способность к снижению поверхностного натяжения жидкости; способность снижать температуру замерзания готовых продуктов и другие свойства.

В концентрированных растворах большинство кислот проявляет антибактериальный эффект. Наиболее выражены антимикробные свойства у следующих кислот: муравьиной, уксусной, гликолевой, салициловой, сорбиновой, дегидроуксусной и др. В зависимости от химической структуры, физических свойств и эффективности в отношении микроорганизмов антибактериальные компоненты используются либо в качестве консервантов, либо для применения на поверхностях, либо в обоих случаях одновременно.

Кислотные чистящие средства для ванных комнат могут быть изготовлены в виде концентратов и в виде продуктов, готовых к использованию. Перед применением твёрдые и жидкие концентраты разбавляются водой в соотношении, обеспечивающем эффективное удаление загрязнений. Для лёгких и сильных загрязнений рабочая концентрация средства может отличаться в десять и более раз. Жидкие чистящие средства для удобства дозирования обычно снабжены специальными мерными колпачками и дозаторами. Кислотные рабочие растворы, ввиду их ограниченного применения на ряде поверхностей, рекомендуется всегда предварительно испытать на небольшом участке, в неприметном месте. После необходимой выдержки обработанный участок поверхности тщательно промывают чистой водой, высушивают и после осмотра делают заключение о пригодности чистящего средства. Способ нанесения чистящего средства зависит от рельефа поверхности. Гладкие поверхности раковин и кафельной плитки, например, удобнее обрабатывать, нанеся чистящее средство на губку или кусочек ткани. На труднодоступные и рельефные поверхности (углы, места стыка, отверстия и т.д.) легче нанести средство в виде пены или спрея. Использовать распылённое ки-

слотное средство при этом следует с осторожностью. Аэрозоль может проникать в органы дыхания человека, раздражая их или попадать в поры и щели предметов интерьера, вызывая их повреждения.

Кислотные чистящие средства являются активными продуктами, которые позволяют удалять застарелые, сильные загрязнения при периодическом применении. Для регулярного поддержания чистоты в ванных комнатах можно использовать нейтральные и слабощелочные средства. Препараты для ежедневного ухода бережно воздействуют на очищаемые поверхности и являются достаточно эффективными. Данные чистящие средства являются оптимальными для ухода, например, за эмалированными ваннами, так как для обеспечения сохранности эмали pH рабочих растворов чистящих средств не должен быть ниже 3,0-4,0.

В качестве активной основы средств для регулярного ухода за ванными комнатами используется сбалансированная композиция ПАВ, комплексонов и растворителей. Наиболее часто используемые сочетания ПАВ неионогенное + анионное + амфотерное, неионогенное + катионное, неионогенное + амфотерное. При использовании катионных ПАВ чистящее средство обладает моющее-антибактериальными свойствами. В качестве катионных ПАВ обычно используют ди-н-децилдиметиламмоний хлорид и бензалконийхлорид. Антибактериальное действие средства можно усилить, сочетая катионные ПАВ с органическими галогенсодержащими соединениями (изотиазолинонами, бронополом и бронидоксом).

Применение комплексонов позволяет растворить известковый налёт в слабощелочных средах за счёт образования устойчивых водорастворимых комплексонов кальция и магния. Наиболее эффективно удаляют соли жёсткости оксиэтилендифосфоновая (ОЭДФ) и нитрилтриуксусная (НТА) кислоты. Один грамм ОЭДФ способен связать 290 мг ионов кальция или растворить 725 мг карбоната кальция. Для НТА эти цифры составляют 209 мг и 523 мг, соответственно.

Перечень применяемых растворителей в чистящих средствах для ежедневного ухода за душевыми аналогичен перечню растворителей, используемых в кислотных очистителях. Высокие концентрации и оптимальное сочетание растворителей в средстве является одним из факторов, обеспечивающим создание продукта, не требующего смывания водой после применения.

Разработанные рецептуры чистящих средств для регулярного ухода за ванными комнатами являются оптимальными и эффективными, если после их применения на поверхности остаётся блеск без разводов и матового налёта.

Для ухода за керамическими и фарфоровыми изделиями, а также за изделиями, изготовленными из нержавеющей стали, алюминия, волокнистого стекла, стеклопластика применяют абразивные чистящие средства. В качестве мягкого абразива обычно выступает тонкоизмельчённый карбонат кальция. Система ПАВ, растворителей и загустителей должна обеспечивать удобство полировки и очистки поверхностей. Например, рецептура содержащая воду, микрокальцит, метиловый эфир пропиленгликоля, каприлсульфат натрия, диэтаноламид кокосового масла, терпеновое масло, тридециловый этоксилированный спирт и ксантановую камедь без труда удаляет въевшуюся грязь, жирные пятна, мыльные подтёки, твёрдые известковые отложения и доводит очищаемые поверхности до блеска.

Еще одним важным классом чистящих средств для ванных комнат являются чистящие средства для стёкол и зеркал. Они также с успехом могут применяться для чистки хромированных и фарфоровых изделий. Основными свойствами данных продуктов являются:

- высокая очищающая способность по отношению к различным типам загрязнений;
- отсутствие разводов и полос на поверхности после очистки;
- отсутствие токсичности;
- наличие полирующего, антизапотевающего и антистатического эффектов;
- ненавязчивый слабый запах;
- высокая смачивающая способность;
- высокая интенсивность действия при малом расходе;

– хорошее соотношение между ценой и эффективностью.

Все перечисленные свойства определяются оптимальной рецептурой. Основными компонентами данных продуктов являются дистиллированная вода и эфирно-спиртовая композиция. В качестве органических растворителей используют этиловый и изопропиловый спирты, бутоксиэтанол, метоксиизопропанол, пропиленгликолевые эфиры пропилового и бутилового спиртов и др. Для улучшения чистящего действия применяют летучие основания – аммиак и алкиламины, создающие слабощелочную среду. Для усиления чистящих свойств спиртов в состав стеклоочистителей вводят 0,1-1% ПАВ. Данные компоненты улучшают смачиваемость стеклянных поверхностей и усиливают жироразрушающие и диспергирующие свойства продуктов. Природа ПАВ может быть различной. Обычно используют вещества с пониженным пенообразованием. К ним относят диалкилдифенилоксидсульфонаты, этоксилированные и пропоксилированные высшие спирты, алкилполиглицозиды, этоксилированные карбоновые кислоты и др.

Для предотвращения конденсации на стекле и зеркалах водяных паров («запотевания») применяют добавки амфифильных сополимеров. Данный эффект достигается временной модификацией поверхности стекла (гидрофилизация). Примерами подобных сополимеров могут служить модифицированные полиакрилаты и сульфированные сополимеры стирола. Полирующий эффект обеспечивается применением небольших количеств деметикона в средствах.

Стеклоочистители наносят на поверхности различными способами – в виде спрея, пены или смачивая салфетку. Каждый способ имеет свои преимущества в скорости нанесения, безопасности или эффективном использовании. Конечный выбор всегда остаётся за потребителем.

В заключении следует отметить, что процедура ухода за ванными комнатами, со стороны, кажется достаточно простой, а на самом деле требует определённого практического опыта. Без знания основ клининга добиться сразу нужного результата бывает трудно.

ЧИСТЯЩИЕ СРЕДСТВА ДЛЯ ДУХОВОК И ГРИЛЕЙ

При приготовлении пищи на поверхности духовок и грилей под продолжительным воздействием высоких температур образуются плотные пригары. Их основу составляют масложировые плёнки, содержащие продукты пиролиза и преобразования веществ белковой и углеводной природы. Удаление таких пригаров вручную требует значительных механических усилий и использование абразивных материалов. Применение специальных химических средств позволяет многократно повысить эффективность и быстроту очистки, а также минимизировать повреждение поверхности.

Основу чистящих средств для духовок и грилей составляют щелочные компоненты, такие как гидроксид натрия (каустическая сода) или гидроксид калия (едкое кали). В присутствии растворов щелочей пригары постепенно разрушаются, образуя растворимые в воде продукты. Так, например, жиры и масла омыляются, а белки гидролизуются до аминокислот. Содержание щелочей в чистящих средствах значительное и может колебаться от 4% до 15% по массе. Применяемые гидроксиды щелочных металлов относятся к веществам 2-го класса опасности, так как являются едкими и коррозионноактивными соединениями. Они разрушают не только пригоревшие остатки пищи, но и в ряде случаев очищаемые поверхности. Не рекомендуется использовать чистящие средства на поверхностях, изготовленных из алюминия и его сплавов, так как они растворяются при взаимодействии со щелочами с выделением водорода. Коррозионному поражению, кроме того, могут быть подвержены некоторые сорта стеклокерамики.

Щёлочи действуют на кожу и слизистые оболочки человека и животных прижигающим образом. Особенно опасно попадание даже малейших количеств щёлочи в глаза. При

использовании щелочных чистящих средств необходимо соблюдать максимальную осторожность, поэтому их снабжают этикеткой, предупреждающей об их раздражающем действии. Чтобы исключить непосредственный контакт продукта с кожей и слизистыми оболочками рекомендуется чистку поверхности проводить в резиновых перчатках и очках. Для удобства и безопасности применения средства упаковка продукта может комплектоваться специальной кисточкой, дозатором или курковым распылителем (триггером).

Снизить потенциальную опасность чистящего средства можно путём частичной или полной замены гидроксидов натрия и калия на этаноламины или гидролитически щелочные соли (карбонаты, фосфаты, силикаты и др.), при этом, к сожалению, одновременно снижается очищающая способность продукта.

Для исключения случайного разбрызгивания, а также для равномерного распределения и удерживания чистящего средства на вертикальных и наклонных поверхностях продукт изготавливают гелеобразным и высокопенным. В качестве эффективных загустителей используют акриловые полимеры, хорошо устойчивые при значениях $\text{pH} > 13$. Применение силиката натрия в виде жидкого стекла не только способствует увеличению вязкости рецептуры чистящего средства, но также обеспечивает высокую щёлочность и диспергирующие свойства состава. Силикат натрия также частично ингибирует коррозию алюминия. Из неорганических загустителей щелочных сред хорошо известны такие соединения как гидроксид и силикат магния. Для одновременного увеличения вязкости и пенообразования средства особенно эффективны такие поверхностно-активные вещества (ПАВ) как натуральные мыла и аминоксиды. Улучшить обезжиривающие и смачивающие свойства чистящих средств можно путём дополнительного введения в составы алкилполиглизидов и этоксилированных высших спиртов, устойчивых в сильнощелочных средах.

Чистящие средства для духовок и грилей могут изготавливаться не только в виде геля, но и в виде маловязкого продукта – пенистого спрея. Образование чистящей пены в момент применения происходит или за счёт вытесняющих газов (пропан, бутан или их смесь) или благодаря интенсивному вовлечению воздуха в раствор при распылении. Применение реологических добавок в таких продуктах минимальное или исключено.

Для усиления чистящего действия в состав рецептур дополнительно вводят растворители – гликоли и их эфиры (этиленгликоль, диэтиленгликоль, этилцеллозольв, бутилцеллозольв и др.). Считается, что данные растворители могут действовать даже как самостоятельные моющие средства в отношении жиросодержащих пригаров и остатков сахара. Недостатком применения эфиров гликолей является их специфический запах.

Альтернативой «жёстким» высокощелочным чистящим средствам всё в большей степени выступают экологичные («зелёные») продукты. Минеральные добавки на основе природной соды и бентонитов поддерживают щёлочность таких средств не более 11,5 единиц pH . Очищающий эффект достигается введением в рецептуру натуральных растворителей, например, d-лимонена, содержащегося в коре цитрусовых и композиции ферментов, полученных на основе «диких» микроорганизмов, не подвергнутых генетическим модификациям. Одновременное действие умеренно щелочной среды, растворителей и энзимов эффективно снижает сцепление пищевых остатков с очищаемой поверхностью вплоть до их полного отделения. Действующая композиция ферментов, как правило, содержит протеазы, разлагающие белки на растворимые пептиды и аминокислоты, амилазы и маннаназы, преобразующие углеводы в сахара и моносахариды, а также липазы расщепляющие жиры на глицерин, глицериды и карбоновые кислоты. (Применение энзимов в обычных чистящих средствах для духовок и грилей ограничено высокой щёлочностью среды $\text{pH} > 13$ и как следствие инактивацией ферментов.) В роли пенообразующих добавок для «зелёных» очистителей используются биоразлагаемые ПАВ, полученные из натуральных продуктов: натриевые и калиевые соли кислот таллового и кокосового масел, алкилполиглизиды, бетаины и т.д.

Для эстетического восприятия средств, предназначенных для чистки духовок и грилей, в их состав вводят красители и отдушки. Окрашенный продукт хорошо виден на очи-

щаемой поверхности, что позволяет точно дозировать и равномерно распределять чистящее средство. В качестве упаковки рекомендуется использовать флаконы, изготовленные из полиэтилена низкого давления. Рецептуры, содержащие краситель желателно упаковывать в полиэтиленовую тару с просветляющими добавками. Такая упаковка подчёркивает прозрачность и цвет продукта не только во время его применения, но и во время хранения.

Способ применения чистящих средств зависит от их рецептурного состава. Чем активнее продукты, тем меньше время требуется для удаления загрязнений и наоборот. Если чистящее средство наносят на холодную очищаемую поверхность, то выдержка для расщепления пригара составляет от нескольких десятков минут до нескольких часов. Время действия щелочных очистителей на нагретой поверхности (50-70 °С) уменьшается до 5÷10 минут. Очищаемые поверхности, после обработки чистящим составом и выдержки, тщательно протирают влажной губкой, мочалкой или тряпкой. Для нейтрализации остатков чистящего средства в микропорах и трещинах поверхность можно дополнительно обработать 3%-ным раствором летучей уксусной кислоты. Если чистка оказалась не вполне успешной, её можно повторить.

Перечень бытовых предметов, очищаемых с помощью щелочных чистящих средств, не ограничивается духовками и грилями. Чистящие средства успешно применяются также для удаления пригаров с поверхности электрических и газовых плит, микроволновых печей, казанов, кастрюль, сковородок, шампуров и т.п.

В заключении следует отметить, что, несмотря на наличие специальных чистящих средств, облегчающих процесс очистки газовых и электрических духовок, производители бытовой техники пытаются максимально упростить процедуру удаления загрязнений. В дорогих моделях духовых шкафов применяется пиролизная, гидролизная и каталитическая очистки поверхностей.

При пиролизной очистке остатки пищи выжигаются при температуре 500°С. Продукты пиролиза затем достаточно легко удаляются протирочным материалом. Недостаток – сильный запах во время чистки и повышенный расход электроэнергии.

При гидролизной очистке в загрязнённый противень заливается вода (или раствор чистящего средства) и включается специальная функция нагрева. Духовка пропаривается и водный раствор расщеплённого нагара стекает в поддон. Для сильных пригаров дополнительно потребуется ручная очистка.

Духовка с каталитической очисткой имеет наноструктурированные эмалевые покрытия, содержащие катализаторы. Частицы пищи, попадающие на поверхность при её приготовлении, сгорают уже при рабочих температурах (около 300°С). Самоочистка духового шкафа происходит всякий раз при его использовании. У данного способа тоже есть недостатки. Каталитическое покрытие очень эффективно первые несколько лет службы. После этого ее свойства постепенно теряются.

Рецептуры щелочных чистящих средств постоянно совершенствуются, также появляются качественно новые материалы для бытовой техники и посуды. Надеемся, что в недалёком будущем процесс очистки поверхностей после приготовления пищи станет ещё легче, доступнее и эффективнее.

ЧИСТЯЩИЕ СРЕДСТВА, РИМ-БЛОКИ И АРОМАТИЗИРОВАННЫЕ СРЕДСТВА ДЛЯ WC

Говоря о средствах для ухода за туалетами, в основном, имеют в виду препараты для чистки унитазов, писсуаров и биде, а также рим-блоки и ароматизированные средства для смывания. Рассмотрим подробнее составы, свойства и вопросы применения данных продуктов бытовой химии.

Чистящие средства для туалетов могут применяться в формах порошков, таблеток,

гелей, паст, жидкостей, аэрозолей и пен. Каждая форма продукта имеет своего покупателя и обладает определёнными преимуществами в использовании. Наиболее общие требования, предъявляемые к чистящим средствам для туалетов, можно сформулировать в следующем виде:

- высокая эффективность удаления таких загрязнений как известковый налёт, ржавчина, мочевого камень, органические остатки;
- сильное антимикробное действие;
- устранение неприятных запахов;
- отсутствие токсичности и безопасность в использовании;
- быстрота действия;
- экономичность в расходе;
- оптимальная стоимость;
- способность к быстрому и полному разложению компонентов в окружающей среде;
- удобство применения, транспортировки и хранения;
- отсутствие повреждающего воздействия на очищаемую поверхность.

Принципиальное отличие в составах чистящих средств для ухода за туалетами заключается в значении кислотности среды их рабочих растворов. Различают кислотные и щелочные композиции чистящих средств.

Действующее начало кислотных средств – органические и неорганические кислоты: лимонная, муравьиная, уксусная, щавелевая, молочная, гликолевая, фосфорная, сульфаминовая, соляная и другие. Все перечисленные кислоты являются многофункциональными. Они не только растворяют известковый налёт за счёт наличия протонов в водных растворах, но также в различной степени обладают противомикробным действием и способностью образовывать комплексные соединения с тяжёлыми металлами, в частности с железом. Как правило, в средстве содержится сразу несколько кислот дополняющих действие друг друга. Хорошо известны такие сочетания: сульфаминовая и лимонная кислоты; соляная и фосфорная кислоты; щавелевая и лимонная; щавелевая и сульфаминовая кислоты; уксусная и оксиэтилидендифосфоновая кислоты и др. Высокая смачивающая, пенообразующая, обезжиривающая и диспергирующая способность чистящих средств обеспечивается применением поверхностно-активных веществ (ПАВ). Наиболее часто используются алкилбензосульфокислоты, алкилполиглюкозиды, этоксилированные высшие спирты, алкилэтоксисульфаты, алкансульфонаты и др. Наличие пены у чистящих средств для ухода за туалетами является необходимым условием. Пенообразование способствует увеличению времени контакта чистящего средства с вертикальными поверхностями и, следовательно, способствует эффективности процесса очищения. Для удержания чистящего средства на поверхности в состав композиции часто вводят загустители: ксантановую камедь, производные целлюлозы, кремниевую кислоту, полиакрилаты и их сополимеры. Данные добавки подбирают таким образом, чтобы реологические свойства средства позволяли получать на очищаемой поверхности равномерную плёнку геля без разрывов. Загущённые концентрированные чистящие средства тяжелее воды и медленно с ней смешиваются, поэтому могут эффективно работать даже под водой, очищая загрязнения.

Керамические поверхности сантехнических устройств являются кислотостойкими даже по отношению к таким сильным кислотам как сульфаминовая и соляная. Несмотря на это, для защиты металлических деталей сантехнического оборудования и чугунных канализационных труб в составы продуктов рекомендуется вводить ингибиторы кислотной коррозии, например, производные высших аминов, алкилдиолы, тетрабутиламмоний сульфат и другие.

В отличие от гелеобразных продуктов, твердые, пастообразные и незагущённые жидкие чистящие средства в процессе очистки требуют приложения значительных механических усилий. Такие средства необходимо периодически равномерно распределять по очищаемой поверхности, чтобы обеспечить достаточное время реагирования. Загущённые сред-

ства позволяют экономить не только время, но и делают их использование более безопасным.

Для усиления чистящего действия средства для ухода за туалетами могут содержать абразивные материалы. В качестве абразивов предпочтительны компоненты с частицами округлой или эллипсоидной формы. Природные сырьевые материалы с остроугольными частицами, такие как песок, гранит и корунд не рекомендуются к применению, так как могут оставить царапины на очищаемой поверхности и тем самым значительно ускорить износ сантехнических изделий. В состав твёрдых чистящих средств, наряду с абразивами, достаточно часто вводят такие наполнители как сульфат натрия, карбонат натрия и гидрокарбонат натрия. Наполнители выполняют функции технологических добавок и структурообразующих агентов. Карбонаты и гидрокарбонаты натрия, кроме того, выступают в качестве вспенивающих добавок в сочетании с твёрдыми кислотами и ПАВ. При смачивании таких композиций водой протекают реакции, сопровождающиеся выделением углекислого газа, пенообразованием и быстрым растворением продукта.

Благодаря удобству в обращении, всё большей популярностью пользуются кислотные чистящие средства, которые наносятся на поверхность в виде пены с применением триггера или аэрозольного баллона. Газом-вытеснителем в пенообразующих аэрозолях чаще всего служит смесь пропана и бутана.

В последние годы всё большей популярностью пользуются экологически чистые чистящие средства. Данные препараты изготавливаются только на натуральной растительной и минеральной основе, без применения нефтепродуктов, консервантов, фосфатов, генномодифицированных объектов, искусственных красителей и отдушек. Их отличительными свойствами является быстрая и полная биоразлагаемость в окружающей среде. В качестве примера можно привести компонентный состав одного из таких экологических чистящих средств: вода, лимонная кислота, молочная кислота, сульфат спирта кокосового масла, алкилполиглюкозиды, моноглицериды жирных кислот, ксантановая камедь, натуральные эфирные масла кедра и цитронеллы (содержит цитронеллол, гераниол, лимонен).

Щелочные чистящие средства для ухода за туалетами применяют в тех случаях, когда необходимо достичь мощного дезинфицирующего эффекта за счёт применения гипохлоритов и перекисей. Данные продукты легко справляются с бактериями, вирусами и плесенью (грибками). Для хранения чистящих средств высокие значения pH стабилизируют окислителями, однако щелочные чистящие средства практически не разрушают известковые и железистые отложения. Для усиления чистящего действия щелочных средств в их состав вводят комплексообразователи, устойчивые к окислению. Наиболее эффективными комплексообразователями в пероксидных средах являются аминокарбоновые комплексоны – соли этилендиаминтетрауксусной, диэтилентриаминпентауксусной, гидроксидэтилендиаминтриуксусной кислот и фосфоновые комплексоны – соли оксиэтилидендифосфоновой, диэтилентриаминпентаметилфосфоновой и нитрилотриметилфосфоновой кислот. Среди комплексообразователей, устойчивых в гипохлоритных средах, можно отметить соли фосфобутантрикарбоновой кислоты. Данные комплексообразователи способны постепенно разрыхлять и удалять кальциевые и магниевые солеотложения, а также стабилизировать окислители от самопроизвольного разложения. В качестве эффективных загустителей в щелочных дезинфицирующих средствах выступают ПАВ – аминокислоты высших аминов. В сочетании с алкилсаркозинатами и солями этоксилированных карбоновых кислот они также обеспечивают пенообразующие, смачивающие и диспергирующие свойства чистящих средств.

В составы как кислотных, так и щелочных чистящих средств вводят отдушки, позволяющие нейтрализовать или замаскировать неприятные запахи. Данная функция для эффективных чистящих средств является дополнительной, но не обязательной. Известковые отложения и мочевого камень являются основой, задерживающей органические загрязнения. На их поверхности задерживаются и размножаются микроорганизмы, продуктами жизнедеятельности которых являются сильно пахнущие низкомолекулярные продукты, такие как

аммиак, амины, меркаптаны и др. Качественная очистка поверхности от загрязнений и её дезинфекция способствуют полному удалению запаха. Применяемый для дифференцирования продукта свежий дезодорирующий запах не должен быть резким и навязчивым.

Совместное применение кислотных и щелочных чистящих средств недопустимо. В кислой среде гипохлориты разлагаются с выделением хлора – отравляющего вещества, а кислотные и щелочные компоненты нейтрализуют друг друга. Для безопасности и эффективной очистки данные средства рекомендуется чередовать и использовать в разное время.

В качестве упаковки для жидких и гелеобразных чистящих средств используют мягкие пластики, снабженные специальным дозирующим колпачком. Конструкция колпачка имеет защиту от непреднамеренного надавливания и не позволяет открыть колпачок детям. Материал пластика окрашивают в яркие цвета или снабжают яркой этикеткой, чтобы не позволить перепутать опасные чистящие средства с другими продуктами бытовой химии. Во многих случаях горлышко флакона изгибают таким образом, чтобы при применении обеспечивался доступ под края сантехнических устройств. Аэрозольная и триггерная упаковки, а также упаковка для порошкообразных и кремообразных продуктов имеют привычное исполнение.

Способ применения чистящих средств заключается в том, что предварительно при помощи туалетной щётки понижают уровень воды в сантехническом оборудовании. Затем чистящее средство равномерно наносят на влажную поверхность и при необходимости растирают щёткой. Дают средству время (от нескольких минут до часов), чтобы прореагировать и снова растирают туалетной щёткой. Затем тщательно промывают очищенную поверхность водой. Регулярная очистка сантехнического оборудования обеспечивает наилучшие результаты поддержания туалетов в чистоте.

При использовании чистящих средств необходимо помнить о мерах предосторожности. Кислотные и щелочные продукты для ухода за туалетами являются едкими препаратами. Для избежания контактов с кожей и глазами следует пользоваться резиновыми перчатками и очками. В случае попадания средства в глаза их следует немедленно промыть большим количеством воды и обратиться к врачу. При контакте с кожей следует немедленно промыть поврежденный участок большим количеством воды. Чистящие средства для туалетов необходимо хранить в недоступном для детей месте. Нужно помнить, что щелочные продукты обладают более выраженным разъедающим действием, и они проникают в кожу на большую глубину, чем кислотные средства. Основная причина этого заключается в том, что ткань при контакте с кислотами денатурируется, образуя таким образом защитный слой, препятствующий дальнейшему проникновению кислоты. Такой механизм не работает в случае ожога щелочами. Обожженная ткань растворяется в щелочных растворах и открывает для атаки более глубокие слои дермы.

Применение рим-блоков и ароматизированных средств для смывания позволяет осуществлять уход за сантехническим оборудованием без участия человека, автоматически. Выделение средства происходит при каждом смывании. Необходимое количество чистящего или ароматизирующего средства подаётся посредством дозирующего устройства, либо за счёт растворения определённой части твёрдого продукта.

Типичный состав рим-блоков очень близок к рецептурам кислотного гелеобразного чистящего средства. Однако имеются и некоторые различия. Гелевый состав рим-блоков предназначен в основном для предотвращения известковых и железистых отложений, хотя обладает способностью удалять уже имеющиеся загрязнения. Содержащиеся в рим-блоках кислоты разлагают карбонаты и гидрокарбонаты водопроводной воды, а также связывают ионы железа в бесцветные растворимые комплексные соединения, тем самым, препятствуя загрязнению поверхности. Наличие в составе рим-блоков незначительных количеств (менее 0,1%) фосфонатов полностью ингибирует образование гипсовых и карбонатных солей отложений. Рим-блоки могут дополнительно содержать высокоэффективные дезинфицирующие компоненты, обеспечивая микробиологическую очистку поверхности.

Ароматизированные средства предназначены преимущественно для маскировки неприятных запахов и могут не выполнять в полной мере чистящих функций. Основным компонентом их составов является водорастворимая или легко диспергируемая стабилизированная отдушка. В качестве ароматических веществ всё чаще применяются натуральные растительные экстракты.

Рим-блоки и ароматизирующие средства обычно заключены в специальные контейнеры, позволяющие дозировать определённую порцию жидкого или твёрдого продукта. Конструкция контейнера предусматривает возможность его повторного заполнения и, следовательно, многократного использования. Чистящее средство и освежитель (ароматизатор) воздуха могут быть совмещены в одном диспенсере.

Рим-блоки и ароматизирующие средства для смывания предлагаются также в форме кубиков, пластинок и стержней. Они могут располагаться не только под ободком унитаза, но также непосредственно в смывном бачке, позволяя таким образом расширить перечень очищаемых поверхностей.

В заключении следует ещё раз отметить, что перечень рассмотренных средств для ухода за туалетами является основным, но не исчерпывающим. На рынке бытовой химии постоянно появляются инновационные решения в области ассортимента продукции, корректировки существующих составов средств и эффективности их действия, что требует от специалистов постоянного внимания к обновляющейся информации.

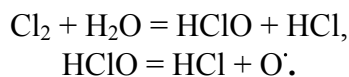
ГЛАВА III. ВОДОПОДГОТОВКА ПРОИЗВОДСТВ БЫТОВОЙ ХИМИИ

ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Для производства косметики и средств бытовой химии в качестве одного из видов сырья используется вода. По разным причинам, качество воды в точках водоразбора может не соответствовать требованиям безопасности ее применения в эпидемическом отношении по микробиологическим и паразитологическим показателям. В таких случаях в общую схему водоподготовки необходимо включать стадию обеззараживания.

При обеззараживании требуется уничтожить в воде различные микроорганизмы и вирусы. Зараженность воды бактериями контролируют, определяя общее число бактерий в 1 мл воды и количество индикаторных бактерий группы кишечной палочки (БГКП). Данные бактерии присутствуют в воде, загрязненной фекалиями, и при этом обладают одним из самых высоких коэффициентов сопротивляемости обеззараживанию. Бактерии *E. coli* определяются проще, чем другие БГКП, при этом являются относительно безвредными. Согласно СанПиН 2.1.4.10749-01 общее число образующих колонии бактерий в 1 мл питьевой воды должно быть не более 50, при отсутствии в 100 мл пробы колиформных бактерий. Меру микробиологической зараженности воды оценивают по содержанию бактерий *E. coli* в 1 литре воды.

По способу воздействия методы обеззараживания воды подразделяются на химические, физические и комбинированные. Методы химического обеззараживания основаны на применении биологически активных химических соединений: галогенов, озона, ионов тяжелых металлов и др. Наиболее распространенным и эффективным способом обеззараживания воды является *метод хлорирования*. Хлор окисляет соединения, входящие в состав цитоплазмы клеток микроорганизмов и приводит их к гибели. Считается, что в водном растворе деструктурирующее действие хлора усиливается атомарным кислородом, который образуется в результате следующих реакций:

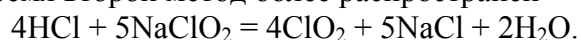


Доза хлора при обеззараживании воды, предварительно пропущенной через механический фильтр, составляет 2-5 мг/л. Разброс в концентрациях галогена зависит от наличия в

воде органических и неорганических веществ, реагирующих с хлором. Точная дозировка устанавливается таким образом, чтобы в воде, поступающей в распределительную сеть, оставалось 0,3-0,5 мг/л свободного хлора. Это обеспечивает отсутствие вторичного заражения воды в результате контактирования со стенками водопровода.

Метод хлорирования характеризуется простотой используемого технологического оборудования, дешевизной применяемого реагента и относительной простотой обслуживания. К недостаткам метода хлорирования можно отнести высокую токсичность хлора (2 класс опасности - высокоопасное вещество). При транспортировке, хранении и использовании хлора требуется соблюдать специальные меры по обеспечению безопасности, а также меры по предупреждению катастрофических последствий в чрезвычайных аварийных ситуациях. Кроме того, при взаимодействии хлора с органическими соединениями воды образуются ядовитые диоксины и пахнущие хлорпроизводные. Последующая очистка хлорированной воды на активированном угле не всегда позволяет удалить эти соединения. В качестве альтернативы использованию хлора постоянно проводится поиск реагентов, обладающих положительными свойствами хлора и не имеющих его недостатков.

Предлагается к применению диоксид хлора (оксид хлора (IV), ClO_2), который обладает более сильным дезинфицирующим и дезодорирующим действием, не приводит к образованию хлорорганических соединений, прекрасно уничтожает привкусы и запахи, эффективен в широком диапазоне pH. Однако, получение диоксида хлора достаточно дорого, а сам продукт не подлежит транспортировке и должен производиться непосредственно на месте его использования. Известно два промышленных метода получения диоксида хлора: взаимодействие хлорита натрия с хлором в кислой среде и взаимодействие хлорита натрия с соляной кислотой. В настоящее время второй метод более распространен



Дозирование диоксида хлора в осветленную воду осуществляется в концентрации 0,5-1,0 мг/л.

Применение для обеззараживания воды гипохлорита кальция или натрия, менее опасно в обслуживании, чем хлор и диоксид хлора и не связано с использованием сложного оборудования. Однако более низкое содержание активного вещества требует в 3-5 раз больших по объему резервуаров для перевозки и хранения реагентов. Остается необходимость устройства приточно-вытяжной вентиляции и соблюдения мер безопасности для обслуживающего персонала.

В последнее время все большее распространение получают компактные установки по производству гипохлорита натрия методом диафрагменного электролиза 2-4%-ных растворов поваренной соли. Такие электролизеры удобно и доступно применять на небольших станциях водоподготовки. Производимый раствор содержит от 6 до 12 г/л активного хлора. Недостатком таких установок является повышенный расход поваренной соли, обусловленный низкой степенью её конверсии (10-20%). При этом все оставшиеся соли в виде балласта вводятся в обрабатываемую воду, повышая ее солесодержание.

Метод бромирования и йодирования воды широко применялся в начале 20 века. Бром и йод, аналогично хлору, проявляют сильные бактерицидные свойства. В отличие от хлора использование данных галогенов требует использования более сложной технологии. В настоящее время применяются йодсодержащие иониты. При пропускании воды через такие иониты, йод постепенно вымывается из загрузки, обеспечивая необходимую дозу реагента в жидкости.

Метод озонирования основан на свойстве озона разлагаться в воде с образованием сильнейшего окислителя - атомарного кислорода. Механизм бактерицидного действия озона объясняется способностью разрушать мембраны клеток и воздействовать на генетические и ферментные системы микроорганизмов. Озонирование дает существенное преимущество в технологии водоподготовки. По традиционной схеме улучшения качества воды используется три процесса. Для осветления воды применяется коагуляция. Сорбционными методами

улучшаются органолептические свойства. Для обеззараживания воды применяется хлорирование. Данный трехстадийный процесс имеет значительные недостатки. Коагулянты привносят в воду дополнительные загрязнения. Дорогостоящие сорбенты повышают стоимость водоподготовки. Хлорирование сопровождается образованием токсичных и пахнущих хлорорганических соединений. Процесс озонирования позволяет в одну стадию одновременно достичь обеззараживания, обесцвечивания и дезодорирования воды.

Обработку воды озоном осуществляют в концентрациях 1-6 мг/л при контакте 8-15 мин; количество остаточного озона должно составлять 0,3-0,5 мг/л. Превышение концентрации остаточного озона в воде нежелательно, так как избыток вещества вызывает коррозию водопроводных труб.

Производство озона осуществляется на месте применения в специальных установках - озоногенераторах. Озон образуется при высокочастотном коронном разряде в потоке осушенного воздуха. Концентрация озона в воздушно-озонной смеси составляет 50-250 г/м³. Введение озона в воду осуществляется методами барботажа или эжекции. При любом способе подачи озон полностью никогда не растворяется в воде. Допустимое содержание озона в воздухе производственных помещений составляет 0,1 мг/м³. Для деструкции озона с отходящими из адсорбера газами применяют термический и каталитический методы.

Вследствие большого расхода электроэнергии и использования сложного оборудования описанный метод озонирования является дорогостоящим. Малогабаритные автономные озонаторные установки предлагаются преимущественно зарубежными компаниями.

Применение тяжелых металлов (меди, серебра и др.) для обеззараживания воды основано на олигодинамическом воздействии. Было установлено, что бактерицидное действие в основном зависит от количества диссоциированных в воде катионов и от времени контакта их с зараженной водой. Гибель микроорганизмов наступает в результате адсорбции положительно заряженных катионов отрицательно заряженными клетками микроорганизмов. В обрабатываемую воду металлы вводятся в виде растворов солей либо методом электрохимического растворения. В обоих случаях процесс можно контролировать косвенным путем. Следует заметить, что предельно-допустимые концентрации ионов серебра и меди в очищенной воде достаточно жесткие, а требования к воде, сбрасываемой в рыбохозяйственные водоемы, еще выше.

Введение в воду ионов серебра для обеззараживания возможно с использованием активированных углей и катионитов, насыщенных серебром. При остановке воды в фильтрах с обычной загрузкой создаются идеальные условия для размножения микроорганизмов – большое количество органических веществ и повышенная температура. Наличие серебра в структуре катионитов и углей резко снижает уровень бактериального загрязнения данных частиц. Обеззараживание воды ионами серебра происходит совместно с процессами адсорбции и ионного обмена и позволяет существенно повысить срок работы фильтров.

Обеззараживание ультрафиолетовыми лучами относится к физическим способам обработки воды. Для обеззараживания воды в технологии водоподготовки используется биологически активная область спектра УФ-излучения с длиной волны от 205 до 315 нм, называемая бактерицидным излучением. Максимум бактерицидного действия приходится на область 250-270 нм. Ультрафиолетовое излучение обладает выраженным биоцидным действием в отношении различных микроорганизмов, включая бактерии, вирусы и грибы. УФ-облучение в дозах, обеспечивающих бактерицидный эффект, не гарантирует эпидемическую безопасность воды в отношении возбудителей паразитологических заболеваний. Обеззараживающее действие УФ-излучения основано на необратимых повреждениях молекул ДНК и РНК микроорганизмов, находящихся в воде, за счет фотохимического воздействия лучистой энергии. Фотохимическое воздействие предполагает разрыв или изменение химических связей органической молекулы в результате поглощения энергии фотона.

Важно отметить, что при ультрафиолетовом облучении не образуются токсичных продуктов и поэтому для данного метода не существует верхнего порога дозы. Увеличением ин-

тенсивности УФ-излучения почти всегда можно добиться желаемого уровня обеззараживания.

Минимальная доза УФ-облучения, установленная методическими указаниями Минздрава РФ для обеззараживания питьевой воды равна 16 мДж/см^2 . Она обеспечивает снижение содержания патогенных бактерий не менее чем на 5 порядков, а по индикаторным бактериям на 2-6 порядков. Такая доза снижает содержание вирусов на 2-3 порядка.

Обеззараживание ультрафиолетовыми лучами не зависит от кислотности и температуры воды. Взвешенные частицы воды способны экранировать УФ-излучение, поэтому их содержание необходимо контролировать.

Бактерицидные установки УФ-обеззараживания широко распространены из-за таких достоинств, как невысокие эксплуатационные расходы, низкие капитальные затраты, простота обслуживания установок, экологичность и безопасность для жизни и здоровья человека.

УФ-установки выпускаются большим числом изготовителей как за рубежом, так и в России. Их производительность колеблется от л/ч до несколько тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$ для городских систем. Обычная бактерицидная установка УФ-обеззараживания представлена на рис. 3.1. Она состоит из камеры обеззараживания и пульта управления. Корпус камеры обеззараживания изготавливается из нержавеющей стали или пластмассы. С торцов в корпус герметично установлены кварцевые трубки, рассчитанные на рабочее давление воды. Внутри трубок помещаются источники УФ-излучения – ртутные или ксеноновые лампы. Корпус камеры также снабжен трубками для ввода и отвода воды, датчиком УФ-излучения и проботоотборником.

Эффективность работы установок УФ-обеззараживания при длительной эксплуатации может быть снижена отложениями органических и неорганических солей на кварцевых чехлах УФ-ламп. Для удаления данных осадков используют кислотную промывку или механическую очистку.

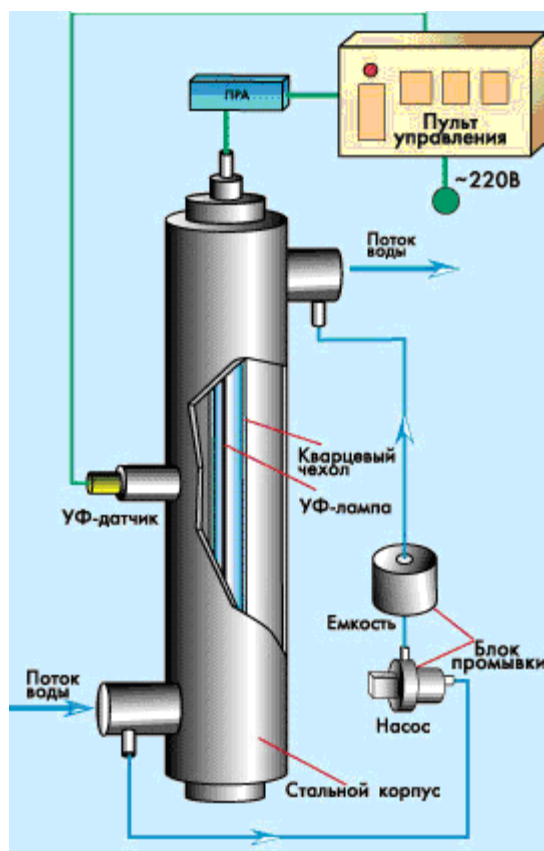


Рис. 3.1. Установка УФ-обеззараживания воды (фото с сайта www.komos.ur.ru)

Обеззараживание воды ультразвуком основано на способности механического разрушения клеточных оболочек микроорганизмов в ультразвуковом поле. Ультразвуковые колебания могут быть сгенерированы пьезоэлектрическим или магнитострикционным способом. Бактерицидное действие ультразвука зависит от продолжительности воздействия, мощности генератора и толщины озвученного слоя и не зависит от мутности (в пределах до 50 мг/л) и цветности озвучиваемой воды. Ультразвуковое обеззараживание распространяется в равной мере как на вегетативные, так и на споровые формы микроорганизмов и сильно зависит от интенсивности колебаний. Для получения обеззараженной воды необходима интенсивность ультразвука порядка 2 Вт/см^2 при частоте колебаний 48000 в секунду. В настоящее время данный метод только начинает внедряться в практику.

Кипячение является одним из распространенных, надежных и древних методов обеззараживания воды. При нагревании воды до температуры кипения и выдерживании уничтожаются не только микроорганизмы, но и биологические объекты, удаляются растворенные газы и уменьшается жесткость воды.

Комбинированные методы обеззараживания основаны на сочетании химических и (или) физических методов. Например, УФ-облучение в сочетании с хлорированием способствует достижению высокой степени обеззараживания, снижению пороговой концентрации хлора в воде и удешевлению процесса водоподготовки. Сочетание методов озонирования и хлорирования обеспечивает отсутствие вторичного биозагрязнения воды с резким уменьшением количества хлорорганических веществ.

Электрохимический метод обеззараживания воды основан на пропускании очищаемой воды через электрохимический диафрагменный реактор, разделенный металлокерамической мембраной на катодную и анодную часть. Под действием постоянного тока в катодной и анодной камерах образуются щелочной и кислый растворы, а также активный хлор. В этих средах гибнут практически все микроорганизмы.

При *электроимпульсном воздействии* в воде производится электрический разряд. Данное воздействие приводит к возникновению ударной волны сверхвысокого давления, световому излучению и выделению озона, которые губительно действуют на микроорганизмы.

Литература

1. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛи принт, 2004. 301 с.
2. СанПиН 2.1.4.10749-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды»
3. Методические указания МУ 2.1.4.719-98 "Санитарный надзор за применением ультрафиолетового излучения в технологии подготовки питьевой воды"
4. www.komos.ur.ru
5. Фрог Б.Н. Водоподготовка. М.: МГУ, 2001. 680 с.

УМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

Качество воды, используемой для производства товаров бытовой химии, определяется её физическими и химическими показателями, важнейшим из которых является жесткость. Жесткостью воды называется совокупность свойств, обусловленных концентрацией в ней щелочноземельных элементов*, преимущественно ионов кальция (Ca^{2+}) и магния (Mg^{2+}). В природных водах ряда регионов России в значительных количествах присутствует также стронций, что необходимо учитывать при определении жёсткости.

В зависимости от природы анионов различают временную (устраняемую кипячением, карбонатную) жесткость, зависящую от наличия в воде гидрокарбонат-ионов, и постоянную (некарбонатную) жесткость, вызванную присутствием хлоридов, сульфатов и др. ионов. Сумма временной и постоянной жесткости называется общей жесткостью воды.

Согласно ГОСТ Р 52029 жесткость воды выражается в градусах жёсткости ($^{\circ}\text{Ж}$). Градус жёсткости соответствует концентрации щелочноземельного элемента, численно равной $\frac{1}{2}$ его моля, выраженной в мг/дм^3 . Так, например, 1°Ж для ионов кальция соответствует $20,04 \text{ мг/дм}^3$, для ионов магния – $12,15 \text{ мг/дм}^3$, а для стронция – $43,81 \text{ мг/дм}^3$ и т.д. При раздельном количественном определении ионов щелочноземельных элементов жесткость пробы воды вычисляют как сумму показателей жёсткости по каждому элементу.

Ранее в соответствии с ГОСТ 4151 общая жесткость воды измерялась в мг-экв/л . С введением изменения № 1, утверждённого в июне 1988 г., единицей измерения жесткости являлся моль/м^3 . Несмотря на различную размерность, численное значение жёсткости не изменялось, т.е. $1 \text{ мг-экв/л} = 1 \text{ моль/м}^3$ (моль эквивалента) = 1°Ж .

*К щелочноземельным элементам более правильно относить не все элементы II группы главной подгруппы, а только кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba) и радий (Ra).

В других странах используют иные единицы жёсткости воды, соотношение между которыми представлено в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Соотношения национальных единиц жёсткости воды

Страна	Обозначение единицы жесткости	Концентрация вещества, соответствующая единице жёсткости	Россия	Германия	Великобритания	Франция	США
Россия	°Ж	Ca^{2+} , 20,04 мг/дм ³	1	2,80	3,51	5,00	50,04
Германия	°DH	CaO, 10 мг/дм ³	0,357	1	1,25	1,78	17,84
Великобритания	°Clark	CaCO ₃ , 10 мг/0,7 дм ³	0,285	0,80	1	1,43	14,3
Франция	°F	CaCO ₃ , 10 мг/дм ³	0,20	0,56	0,70	1	10
США	ppm	CaCO ₃ , 1 мг/дм ³	0,02	0,056	0,070	0,10	1

По величине общей жёсткости воду можно отнести к определённому типу. Классификаций типов воды несколько, одна из наиболее распространённых, приведена в табл. 3.2.

В качестве примера можно рассмотреть распределение по типам жёсткости речных вод России, являющихся основными источниками водоснабжения. Зона очень мягких вод охватывает большую часть страны, в частности север Европейской части страны примерно до 60° с. ш., почти всю Сибирь и Дальний Восток. Зона мягких вод, занимающая около 12,3% территории, охватывает бассейны Волхово-Ильменский, Верхней Волги, Камы, Западной Двины, Васюгана, Чулыми, Томи. Ее границы примерно соответствуют распространению смешанных и лиственных лесов. Зона умеренно жестких вод, занимающая около 15,6% территории, охватывает бассейны Немана, верхнего и среднего Днепра, Оки, верхнего Дона. К зонам жестких и очень жестких вод, охватывающим около 15,4 % площади, относятся области сухих степей, полупустынь и пустынь.

Таблица 3.2. Классификация воды в зависимости от ее жесткости

Качественная оценка		Количественная оценка, по значению общей жесткости, °Ж
Малая жёсткость	Очень мягкая	< 1,5
Средняя жёсткость	Мягкая	1,5 ÷ 3,0
Повышенная жёсткость	Умеренной жесткости	> 3,0 – 6,0
Высокая жёсткость	Жесткая	> 6,0 – 12,0
Очень высокая жёсткость	Очень жесткая	> 12,0

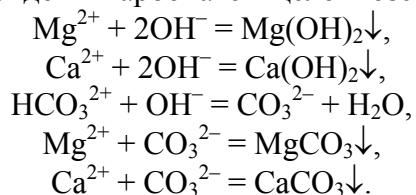
Жёсткость воды поверхностных источников существенно колеблется в течение года. Максимальная жёсткость воды наблюдается в конце зимы. В холодной воде увеличивается растворимость углекислого газа и, соответственно, возрастает карбонатная жёсткость воды. Подпитка поверхностных вод за счёт опреснённых атмосферных осадков в зимний период незначительная. В период паводка и сезона дождей, напротив, устанавливается минимальная жёсткость воды. Так, например, жёсткость волжской воды в марте 4,3 °Ж, а в мае 0,5 °Ж. В подземных водах жёсткость обычно выше, чем поверхностных и меньше изменяется в течение года.

Массовая доля воды в большинстве средств бытовой химии составляет от 60 до 95%, поэтому качество воды напрямую влияет на потребительские свойства готовых продуктов. Присутствие в воде значительного количества солей жёсткости сильно ограничивает её при-

менение.

Базовыми активными компонентами моющих и чистящих средств являются поверхностно-активные вещества. Ионные ПАВ, представляют собой хорошо растворимые натриевые, калиевые, аммонийные, триэтаноламиновые и др. соли. В присутствии жёсткой воды растворимость большинства ПАВ снижается, в результате ухудшаются их моющие, диспергирующие, смачивающие, пенообразующие и др. свойства. Наиболее чувствительными к солям жёсткости ПАВ являются мыла, так как кальциевые и магниевые соли жирных кислот не растворимы. Изготовление средств бытовой химии с использованием жёсткой воды снижает действующую концентрацию ПАВ в продукте.

Изготовление щелочных средств бытовой химии на жёсткой воде приводит к выпадению осадка, состоящего из гидроксидов и карбонатов щелочноземельных металлов.



Наличие осадка в средствах требует его удаления или использования непрозрачной упаковки.

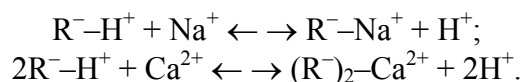
При работе на жёсткой воде необходимо увеличивать рецептурную закладку комплексообразующих агентов. Комплексоны количественно связываются ионами щелочноземельных металлов с образованием устойчивых водорастворимых комплексов. Так для умягчения 1 тонны питьевой воды с жёсткостью 4°Ж требуется 761,5 г четырёх натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, Трилон Б), 515,0 г трёхнатриевой соли нитрилотриуксусной кислоты (НТА, Трилон А) и 392,8 г четырёхнатриевой соли оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ). Другие комплексообразующие соединения, такие как цитраты, малонаты, триполифосфаты, пирофосфаты, лактаты и др. в присутствии ионов кальция и магния, также снижают свою комплексообразующую способность, хотя и в меньшей степени, чем комплексоны.

Изготовление концентрированных продуктов, средств с высоким содержанием органических растворителей (стеклоочистители, полироли, антиобледенители и др.) также требует применения воды, не содержащей солей жёсткости.

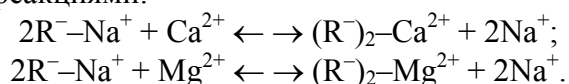
Существуют физические (фильтрация, кипячение, вымораживание, дистилляция), химические (известковый, содовый, фосфатный, натронный, комплексонный) и физико-химические способы (электродиализ и сорбция) умягчения жёсткой воды. В данной статье будет рассмотрен один из распространённых способов удаления солей щелочноземельных элементов – ионнообменный.

Метод ионного обмена представляет собой процесс взаимодействия водных растворов электролитов с ионитами. Ионитами называют твёрдые нерастворимые вещества, имеющие в своём составе функциональные группы, способные к ионизации в водных растворах и обмену ионами с электролитами. При диссоциации функциональных групп ионитов образуются ионы жёстко закреплённые на матрице и противоположные им ионы, переходящие в раствор в обмен на эквивалентное количество других ионов того же знака из раствора. В зависимости от природы матрицы иониты подразделяют на неорганические и органические. По свойствам ионогенных групп иониты классифицируют на катиониты, аниониты, амфолиты и селективные иониты.

При умягчении воды используются только сильнокислотные катиониты. В качестве ионогенных групп в таких ионитах содержатся сульфогруппы $-\text{SO}_3\text{H}^+$ с рабочим диапазоном pH от 1 до 14. В качестве подвижных ионов сильнокислотные катиониты содержат ионы натрия или водорода, способные обмениваться в растворе на катионы солей жёсткости. Если катионит находится в водородной форме, то из раствора извлекаются все катионы, находящиеся в растворе. Данный процесс можно представить уравнениями



После очистки раствор приобретает кислую реакцию среды. По способности к сорбции на сильнокислотном катионите катионы можно расположить в следующий ряд: $H^{+} < Na^{+} < K^{+} < Cs^{+} < Mg^{2+} < Cu^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$. В этом ряду каждый последующий член ряда сорбируется сильнее и может вытеснять предыдущий. Так, если катионит находится в солевой Na^{+} -форме, то из раствора извлекаются катионы, стоящие в ряду селективности правее иона натрия. Процесс умягчения жёсткой воды на катионите в Na^{+} -форме сопровождается следующими равновесными реакциями:



После обработки катионитом в Na^{+} -форме раствор остаётся практически нейтральным.

Основными свойствами ионитов являются: обменная ёмкость, селективность, механическая прочность, осмотическая стабильность, химическая стабильность, температурная устойчивость, гранулометрический состав.

Обменная ёмкость является количественной характеристикой ионообменных свойств ионита. Различают полную обменную ёмкость, равновесную (статическую) обменную ёмкость и динамическую обменную ёмкость.

Полная обменная ёмкость (ПОЕ) определяется числом функциональных групп ионита, способных к ионному обмену в единице массы воздушно-сухого или набухшего ионита и выражается в мг-экв/г или мг-экв/л. Она является постоянной величиной и не зависит от концентрации и природы обменивающихся ионов. Во время эксплуатации ионита ПОЕ уменьшается, так как функциональные группы ионита могут быть блокированы ионами-отравителями (ионы железа, марганца и других тяжёлых металлов), окислителями (хлор, гипохлорит-ион), гидрофобными веществами (нефтепродукты) или разрушена матрица вследствие термического, химического или радиационного воздействия.

Равновесная (статическая) обменная ёмкость зависит от концентрации ионов в растворе, кислотности среды и отношения объёмов ионита и раствора при измерениях. Данная ёмкость необходима для расчёта технологических процессов.

Динамическая обменная ёмкость (ДОЕ) характеризуется числом миллиграмм-эквивалентов ионов, поглощенных 1 л набухшего ионита до момента проскока ионов соответствующего электролита в фильтрат. Величина ДОЕ всегда меньше ПОЕ, так как в реальных условиях из-за неполной регенерации ионита, определённого времени контактирования ионита с водой, концентрации солей, pH среды обменная ёмкость используется не полностью, а только частично.

Селективность действия ионита определяется избирательной способностью ионита к извлечению определённых ионов из раствора. Селективность обусловлена природой функциональных групп, размером пор, составом раствора и т.д.

Механическая прочность ионита характеризует его устойчивость к механическим нагрузкам. Иониты испытывают на истираемость в специальных мельницах или приборах, где под воздействием груза пытаются разрушить частицы ионита.

Осмотическая стабильность определяется способностью ионита противостоять изменению характеристик раствора, в котором он находится. Под воздействием меняющейся ионной силы и кислотности раствора объём зерна изменяется. В концентрированных растворах объём частиц ионита становится меньше, чем в разбавленных. Так как концентрация веществ в растворе может изменяться скачкообразно, а в объёме зерна ионита постепенно, то внутри зерна возникают большие внутренние напряжения, сопровождающиеся его разрушением. Чем больше циклов изменений характеристик раствора выдерживает ионит, тем выше его осмотическая стабильность.

Химическая стабильность ионита оценивается по результатам воздействия на него ки-

слот, щелочей и окислителей (перманганата, бихромата, озона и активного хлора). В целом катиониты более химически стойки, чем аниониты. Температурная устойчивость к разрушению также выше, чем у анионитов. Так, сильнокислотные катиониты работоспособны до 100-120 °С, слабокислотные до 130 °С, а большинство анионитов максимум до 80 °С.

Гранулометрический состав сильно влияет на свойства ионитов. Стандартные иониты полимеризационного типа имеют сферическую форму и размер зерна от 0,3 до 1,2 мм. Поликонденсационные иониты выпускаются в виде дроблёных частиц неправильной формы с размером частиц 0,4–2,0 мм. Оптимальная величина частиц ионита характеризует его высокую обменную ёмкость, осмотическую и механическую стабильность. Чем меньше разброс размеров у зёрен ионитов, тем меньше гидравлическое сопротивление жидкости.

Отработанные иониты можно регенерировать. Поскольку реакции ионного обмена обратимые, то при обработке насыщенного катионита ионами H^+ или Na^+ в высокой концентрации можно добиться смещения равновесия и восстановить его поглощательную способность. Регенерация может проводиться при движении регенерирующего раствора через слой ионита в том же направлении, что очищаемый раствор – прямоточная регенерация, или в противоположном – противоточная регенерация.

Прямоточная регенерация наиболее проста, однако не экономична, так как требует 2-3 кратного избытка регенерирующего агента. Кроме того, ионит поглощает ионы согласно их сорбционной активности. При движении очищаемого раствора сверху-вниз ионы распределяются в порядке $H^+ < Na^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+}$. После прямоточной регенерации наиболее сорбируемые ионы оказываются в нижней части слоя, там, где из него выходит очищенная вода. В результате, первые порции очищенной воды оказываются недостаточно высокого качества.

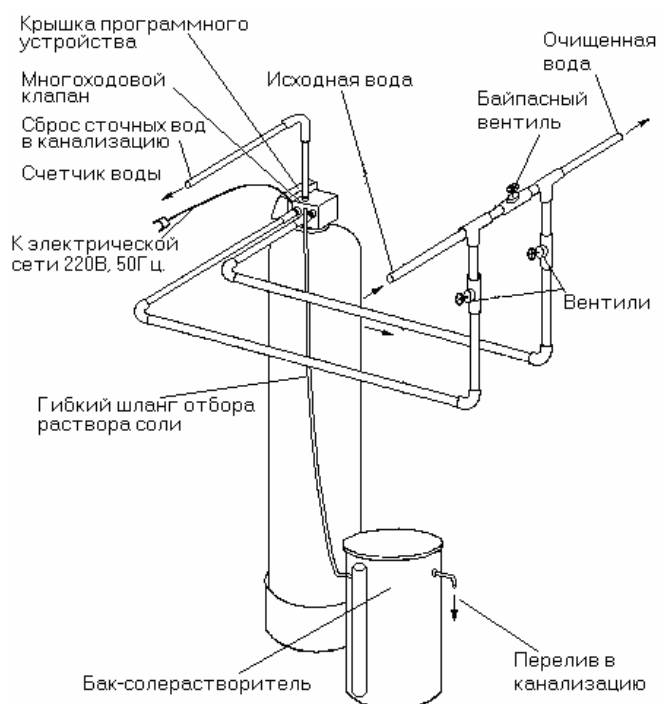
Противоточная регенерация реализуется сложнее, но она проводится минимальным избытком регенерирующего агента (избыток от 1,1) и объёмом отходов. Качество очищенной воды при этом максимальное.

Эффективность умягчения воды и объём отходов, удобство и безопасность обслуживания в значительной мере определяется аппаратным оформлением процесса. В настоящее время разработаны сотни видов ионообменных аппаратов различного типа периодического и непрерывного действия. На практике, для водоподготовки используются наиболее простые, дешёвые и надёжные аппараты, требующие минимального обслуживания. Их технологические характеристики при этом не всегда оказываются оптимальными. Рассмотрим устройство и принцип действия бытовых и полупромышленных ионообменных установок.

Данные установки выполнены с противотоком фаз. Их корпуса изготавливаются из пластика или нержавеющей стали и снабжаются блоками управления с многоходовыми клапанами-распределителями. Насыщенный раствор соли готовится в дополнительной ёмкости-соледавателе, устанавливаемой рядом с фильтром. В фильтрах с диаметром корпуса до 1 м блок управления и многоходовой клапан с электроприводом расположены в едином корпусе и устанавливаются непосредственно на корпус фильтра (рис. 3.2). Для больших аппаратов блок управления устанавливается рядом с корпусом фильтра.

Блок управления содержит счётчик воды либо таймер, который сигнализирует о необходимости начала процесса регенерации, программно-временное устройство, задающее последовательность и продолжительность проведения операций, а также силовой электропривод, перемещающий клапан-распределитель. Блок с регенерацией по объёму пропущенной воды является оптимальным. Блок с таймером, как более дешёвый, может применяться только для бытовых целей.

Рис. 3.2. Схема бытовой ионообменной установки



Работа установки состоит из следующих операций:

- очистка воды (сервисный режим), прямой ток сверху-вниз;
- взрыхление ионообменной засыпки, обратный ток снизу-вверх;
- засос солевого раствора из бака-солеорастворителя – регенерация катионита, обратный ток снизу-вверх;
- медленная отмывка от регенерационного раствора, обратный ток снизу-вверх;
- быстрая отмывка, прямой ток сверху-вниз;
- заполнение солеорастворителя умягчённой водой.

В результате одноступенчатой обработки воды методом ионного обмена (катионирования) жёсткость воды снижается до величины 0,05-0,1 °Ж, при двухступенчатой обработке – до 0,01 °Ж, что удовлетворяет требованиям к качеству воды используемой для производства большинства товаров бытовой химии.

Литература

1. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛи принт, 2004. 301 с.
2. Кутепов А.М. и др. Общая химическая технология. М.: Высш. школа, 1990. 519 с.
3. Крокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. М.: Химия, 1980. 152 с.
4. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды: В двух частях. Часть 1. Киев: Наукова думка, 1980. 680 с.
5. ГОСТ Р 52029-2003. Вода. Единица жесткости.
6. ГОСТ 4151-72. Вода питьевая. Метод определения общей жёсткости.
7. ГОСТ Р 52407-2005. Вода питьевая. Методы определения жёсткости.
8. www.protown.ru
9. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2.

Меркулов Дмитрий Алексеевич

КОМПЛЕКСОНЫ И ПАВ В СРЕДСТВАХ БЫТОВОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Авторская редакция

Подписано в печать 13.12.2013

Формат 60×84 1/8. Усл. печ. л. 12,8. Уч. изд. л. 13,0

Печать офсетная

Тираж 70 экз. Заказ № _____.

Издательство «Удмуртский университет»

426034, Ижевск, ул. Университетская, д.1, корп. 4, к. 207

Тел./факс: +7 (3412) 500-295 E-mail: editorial@udsu.ru