

Лекция 13

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОЮЩЕГО ПРОЦЕССА

процесса

В соответствии с рекомендациями Международного комитета по ПАВ и Международной организации по стандартизации *моющее действие* — процесс удаления загрязнения с поверхности твердых тел, в частности ткани, с переводом его в состояние раствора или устойчивой дисперсии.

Моющее действие - способность растворов моющих средств очищать поверхность при участии различных физико-химических и механических факторов

Количественно МД характеризуют:

степенью чистоты поверхности;

работой, которую нужно затратить для перевода загрязнителя в раствор или устойчивую дисперсную систему.

Эффективность моющего действия определяют многообразные физико-химические процессы и факторы:

- 1) Смачивание поверхности и вытеснение загрязнений;
- 2) Диспергирование жидких загрязнений;
- 3) Стабилизация в растворе отделенных загрязнений;
- 4) Защита твердой поверхности;
- 5) Солюбилизация;
- 6) Химическое разложение загрязнений;
- 7) Пенообразование;
- 8) Связывание солей жесткости;
- 9) Ингибирование коррозии;
- 10) Гидротропия;
- 11) Высаливание ПАВ;
- 12) Регулирование pH среды;
- 13) Эстетика композиции (отдушки и красители);
- 14) Компоненты, придающие композиции нужную форму.

типы загрязнений, способы их удаления и процессы, происходящие при этом

1. Все загрязнения очень условно можно разделить на 5 групп:

- **1.1. Водорастворимые загрязнения** (например, соль от пота, сахар от сиропа). Удаление за счет смачивания и растворения в воде и механического воздействия.
- **1.2. Окрашенные нерастворимые в воде твердые полярные частицы** (песок, глина, окислы железа и др. металлов, пигменты).
Удаление за счет смачивания в воде, ослабления связей с тканью под действием ПАВ и температуры, механического воздействия, диспергирования загрязнений и предотвращение их повторному осаждению.
- **1.3. Окрашенные нерастворимые в воде твердые неполярные частицы** (органические окрашенные частицы, пыльца и зелень цветов и т.д.) и
- **Полимерные** загрязнения белкового и растительного происхождения (кровь, белки пищевые и растительные, крахмал, шоколад)

Удаление за счет смачивания в воде, ослабления **и/или разрушения связей** водонерастворимых загрязнений при низких температурах. Минимальное механическое воздействие, диспергирование и стабилизация удаленных загрязнений, предотвращение повторному осаждению на ткань.

- **1.4. Пигментно-масляные** жировые загрязнения (масла и пигменты типа сажи).

Смачивание, разрушения связей водонерастворимых загрязнений с тканью под действием ПАВ и билдеров при низких температурах под механическим воздействием, предотвращение повторному осаждению на ткань.

- **1.5. Смесь вышеперечисленных загрязнений** в различных сочетаниях Смачивание, разрушения связей водонерастворимых загрязнений с тканью под действием ПАВ и билдеров, биодобавок и/или окисления активным кислородом при низких температурах, без или с механическим воздействием, предотвращение повторному осаждению на ткань как удаленных загрязнений, так и перехода красителей с одной ткани на другую, аппретирование тканей.

2. Смачивание масляными загрязнениями большинства текстильных волокон очень эффективно и они имеют тенденцию к распространению по все поверхности, формированию относительно плотных поверхностных слоев.

2.1. На поверхности целлюлозных волокон хлопчатобумажных тканей имеется определенное количество карбоксильных групп, которые диссоциируют в дистиллированной воде при рН выше 8,5 – 9, при более низких рН поверхность гидрофобна и удаление загрязнений затруднено.

2.2. В жесткой воде независимо от рН поверхность ткани гидрофобна из-за образования кальциевых солей и удаление загрязнений затруднено.

Для связывания солей жесткости используют различные комплексообразователи, наиболее эффективным из которых является **триполифосфат натрия**, что обусловлено не только высокой комплексообразующей способностью, но специфической адсорбцией на частицах загрязнения и тканях.

2.3. В случае замены триполифосфата натрия на другие комплексообразователи или необходимо использовать поликарбоксилаты, обладающие аналогичной ТПФ, специфической адсорбцией на частицах загрязнения и ткани.

Механизм загрязнения текстильных материалов

Загрязнения:

маслянистые продуктов (животные жиры, жирные кислоты, нефтепродукты) и

твердые вещества минерального (пыль) и органического происхождения (сажа).

Загрязнитель может удерживается на поверхности :

дисперсионными силами с энергией связи до **40 кДж/моль**, поскольку энергия полярных ориентационных и индукционных связей достигает соответственно 20 и 2 кДж/моль (при очистке эти связи необходимо разорвать);

водородными связями прочностью до **50 кДж/моль** (для их разрыва требуется нагревание);

химическими связями между поверхностью и загрязнителем (разорвать их удастся только химическим путем - проведением реакции).

Виды волокон

- **Натуральные** – волокна **растительного** (состоящие из целлюлозы) и **животного** (шерсть, шелк) происхождения.
- **Химические** волокна – получают промышленно и подразделяют на **искусственные и синтетические**.
Искусственные волокна получают на основе целлюлозы, выделяемой из древесины (вискозное, медноаммиачное, ацетатное и триацетатное волокна).
Синтетические волокна вырабатывают из карбо- и гетероцепных полимеров. К первым относятся поливинилхлоридное, полиакрилонитрильное и др., ко вторым - полиамидные и полиэфирные.

Химическое строение основных волокон и их водоудерживающая способность

Волокна	Элементарное звено	Поглощение воды, %
Натуральные		
Хлопок	$(-C_6H_{10}O_5)$	48
Шерсть	$(-NH-CO-CHR-)$	39-44
На основе целлюлозы		
Вискозное	$(-C_6H_{10}O_5-)$	66-95
Синтетические		
Капрон	$(-NH-(CH_2)_5CO-)$	17

Неоднородность поверхности тканей, связанная с переплетением нитей, приводит к тому, что некоторые участки поверхности, в частности узлы переплетения, будут интенсивнее взаимодействовать с загрязнением, так как энергия притяжения (дисперсионное взаимодействие) зависит от числа молекул в единице объема взаимодействующих тел. В результате этого **масляные загрязнения и мелкие частицы преимущественно локализуются вблизи узлов переплетения.**

В соответствии с представлениями о влиянии неоднородности поверхности на работу адгезии можно записать для текстильных материалов:

$$W_a = f_y W_{ay} + f_n W_{an} - f_0$$

где f_y , f_n , f_0 - доля, поверхности, занятая узлами переплетения, нитями и пустотами соответственно; W_{ay} , W_{an} — работа адгезии к узлам переплетения и нитям.

Плотные ткани должны сильнее удерживать твердые частицы загрязнения, чем рыхлые. С другой стороны, жидкие загрязнения совместно с диспергированными в них мелкими частицами способны проникать глубоко в капилляры, что вызовет затруднения при удалении загрязнений в процессе стирки и чистки изделий.

Загрязнение ткани в зависимости от ее состава

Ткань	Вес ткани, г/м ²	Разница в отражении света до и после загрязнения, %	Количество загрязнения, удерживаемое тканью, %
Габардин шерстяной	186	28,8	1,25
Фланель шерстяная	207	29,3	1,6
Тонкая шерсть	109	21,7	0,85
Нейлоновая	95	27,0	0,86
Ацетатная	190	33,9	1,04
Вискозная	125	37,2	1,36
Хлопчатобумажная	132	34,8	0,96

Шерстяные ткани внешне лучше сопротивляются загрязнению, но больше удерживают пыль. Вискозное, хлопчатобумажное и ацетатное волокна загрязняются сильнее шерсти.

Основные компоненты синтетических моющих средств.

Современные синтетические моющие средства независимо от товарной формы должны быть:

- удобными для использования,
- обеспечивать высокое моющее действие,
- предотвращать посерение и инкрустацию тканей после многократных стирок, не разрушать ткани,
- быть стабильными при хранении,
- легко выделяться из сточных вод или разлагаться, не нанося экологического ущерба окружающей среде.

При этом СМС должны быть дешевыми и способствовать осуществлению неэнергоёмкой технологии стирки.

Естественно, что обеспечить максимум удовлетворения всех требований невозможно, поэтому каждая композиция СМС представляет собой разумный компромисс.

Моющие композиции являются сложными смесями, в состав которых входят:

- поверхностно-активные вещества;
- комплексообразователи,
- отбеливатели,
- антиресорбенты,
- другие вспомогательные вещества.

Каждый компонент СМС выполняет свою специфическую функцию в моющем процессе. В определенных соотношениях они могут оказывать синергетическое действие друг на друга.

Определенные добавки необходимы по технологическим причинам.

Некоторые материалы используют для улучшения внешнего вида.

Поверхностно-активные вещества.

ПАВ - наиболее важная группа компонентов СМС и присутствуют во всех типах СМС.

Адсорбция и моющая способность ПАВ увеличивается с ростом длины углеводородного радикала в гомологическом ряду ПАВ в соответствии с правилом Траубе.

Структура гидрофобной части ПАВ также влияет на их свойства. ПАВ с малоразветвленной алкильной цепью, показывают хороший очищающий эффект, но обладают слабой смачивающей способностью.

Более разветвленные ПАВ являются хорошими смачивающими агентами, но с неудовлетворительными моющими свойствами. С увеличением разветвленности происходит снижение адсорбции и моющей способности (рис.1 и 2).

Для анионных ПАВ изменение адсорбции, смачивания и моющей способности с изменением разветвленности цепи, проявляются в большей степени, чем для неионных.

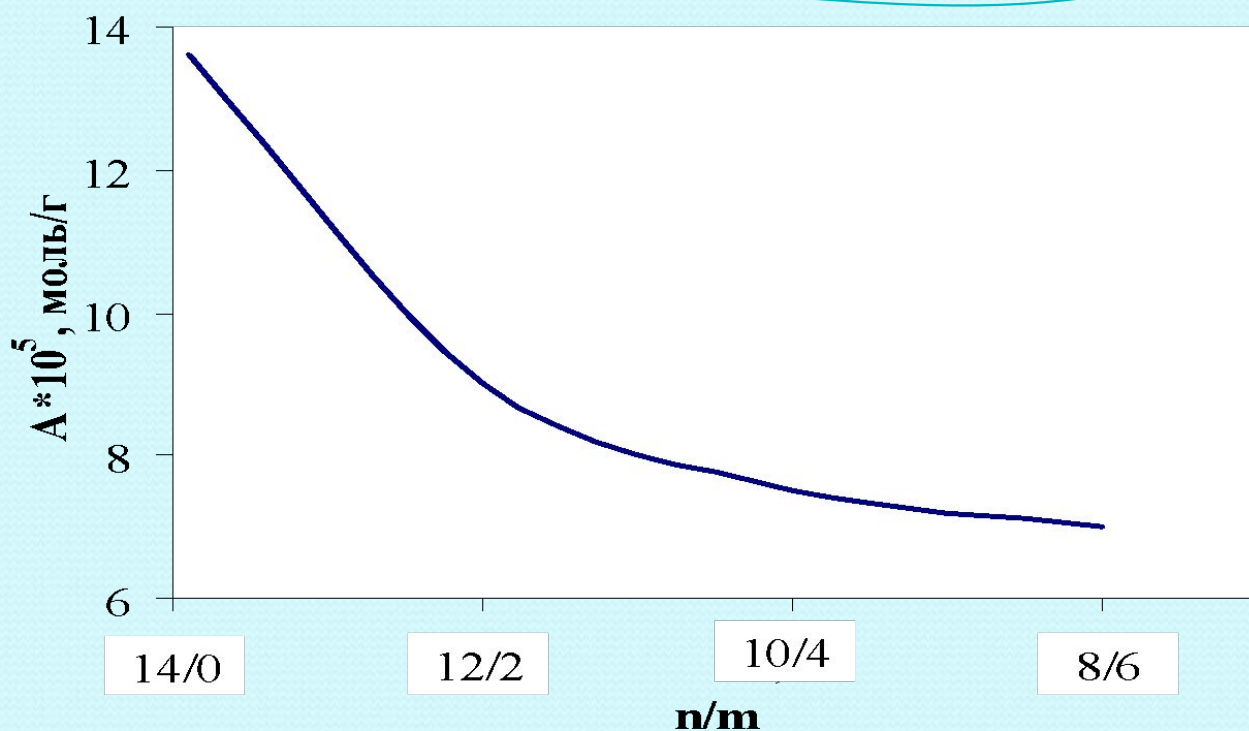


Рис. 1. Снижение адсорбции (A) с увеличением разветвленности ПАВ. Адсорбент технический углерод М 0,05г, диаметр частиц 0,084 см. ПАВ – АБС Na. $T=25^{\circ}\text{C}$.

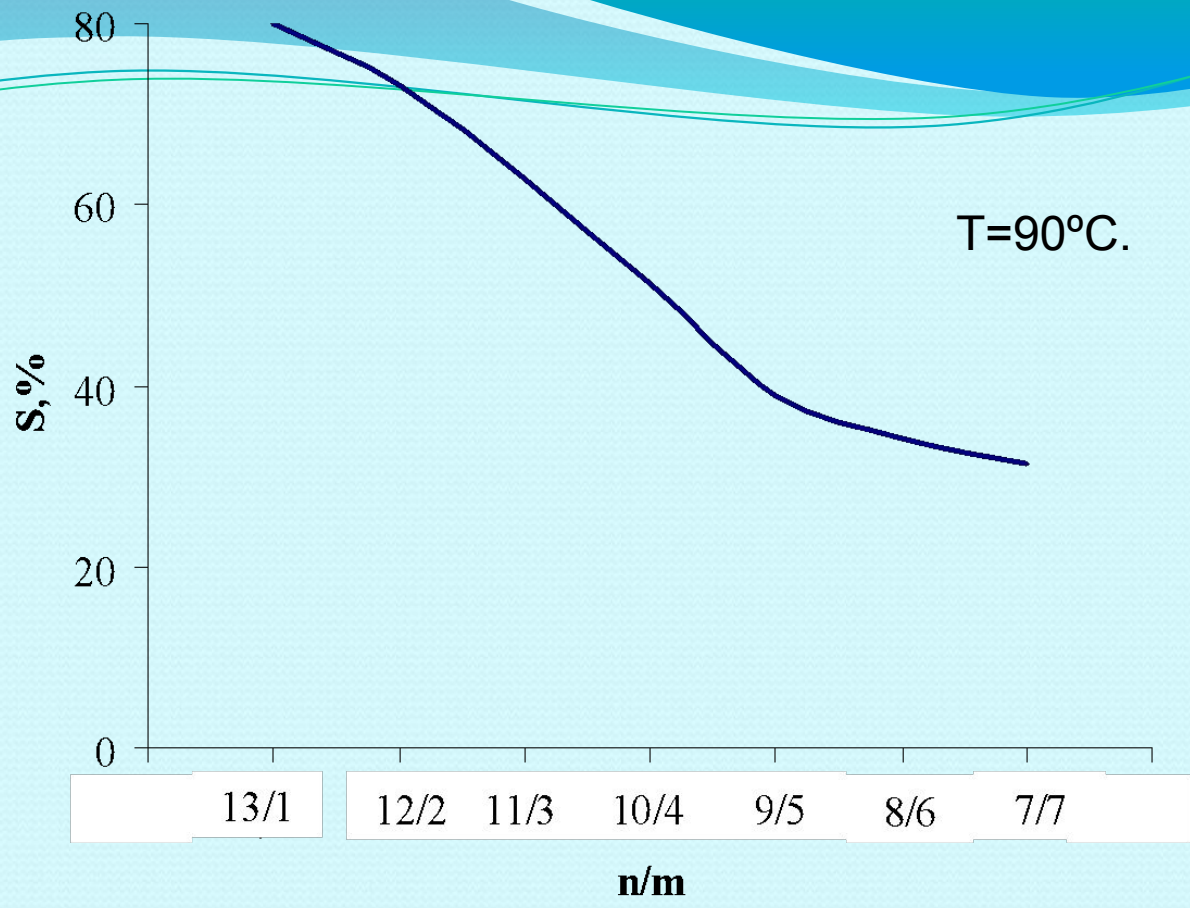


Рис.2. Снижение степени удаления загрязнения S с загрязненного хлопка, как функция разветвленности гидрофильной цепи ПАВ

Критерии для решения вопроса по использованию ПАВ:

- эффективность действия ПАВ,
- токсикологические,
- экологические характеристики.

Несмотря на широкий выбор возможностей, только несколько ПАВ получили наибольшее распространение на рынке, большей частью за счет экономических факторов.

Из анионных ПАВ применяют:

*мыла,
алкилбензолсульфонаты,
вторичный алкансульфонаты,
 α -олефинсульфонаты,
 α -сульфонаты эфиров жирных кислот,
алкилсульфаты.*

Из катионных ПАВ чаще всего применяют *диалкилдиметиламмоний хлорид*.

Из неионных ПАВ наиболее распространены:
этоксилаты спиртов,
алканоламиды жирных кислот,
алкилдиметиламинооксиды,
алкилполиглюкозид,
N-метилглюкоамиды,
алкилбетаины
и эстеркваты .

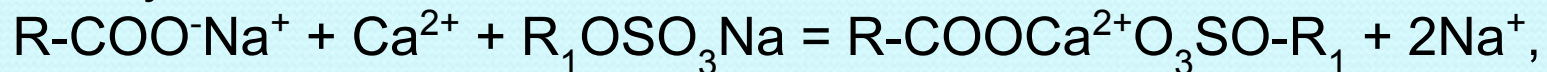
Влияние солей жесткости на эффективность удаления загрязнений

Водопроводная вода, используемая в процессе стирки, является жесткой, т.к. содержит ионы кальция и магния.

Жесткость воды выражают числом миллиграмм-эквивалентов кальция и магния в 1 л.

Соли жесткости **отрицательно влияют на моющий процесс:**
реагируют с АПАВ, образуя водонерастворимые соли;
взаимодействуют с поверхностными кислыми группами загрязнения;

взаимодействуют с поверхностью волокна гидрофобизируя его, затрудняя отмывание загрязнений и ослабляя сопротивление ткани обратному осаждению отмытых частиц.



На моющее действие неионных ПАВ соли жесткости не оказывают такого воздействия,

Для предупреждения осаждения солей жесткости из воды на тканях в процессе стирки моющие средства должны содержать компоненты, способные связывать соли жесткости.

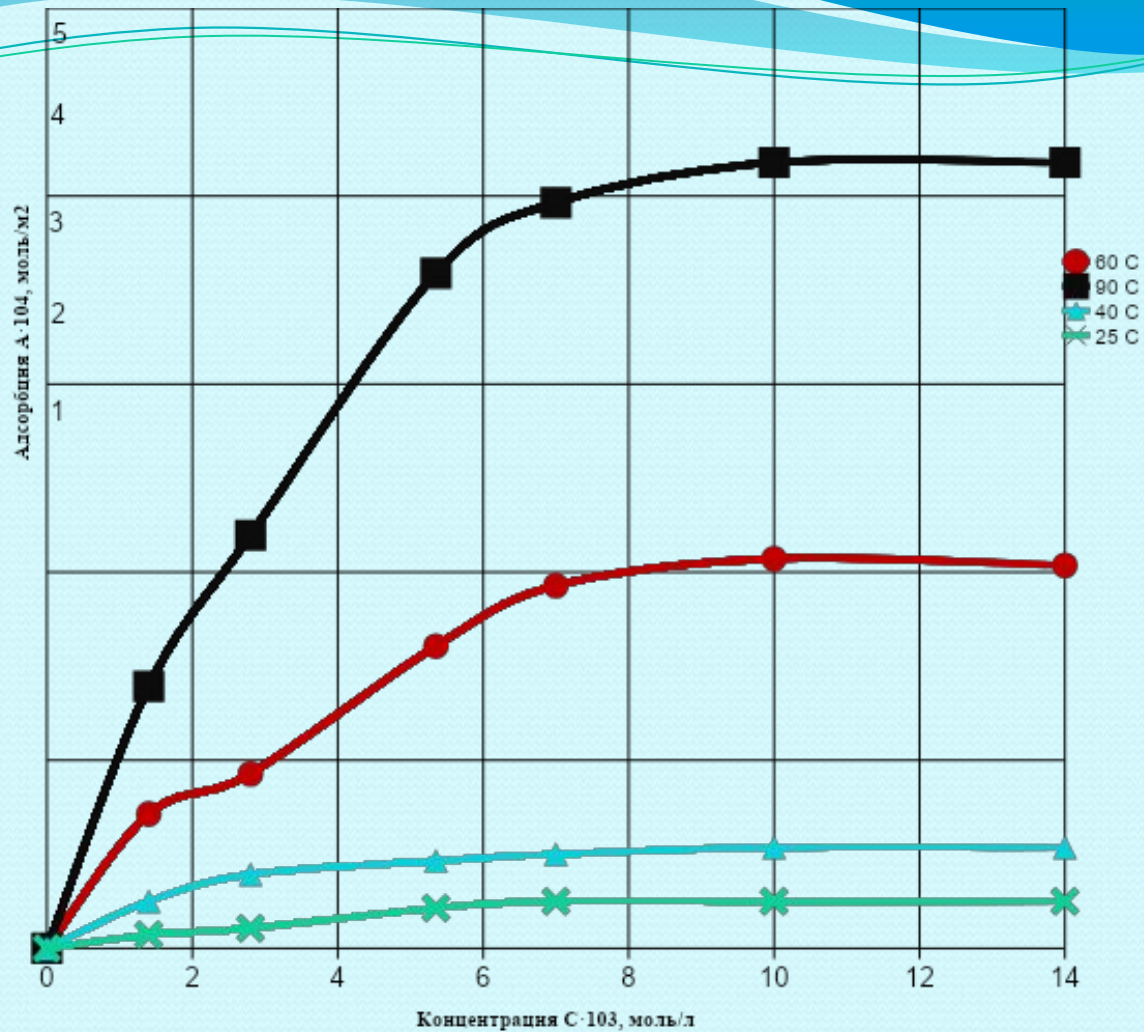


Рис.3 Адсорбция ионов Ca²⁺ на чистой ткани при различных температурах:

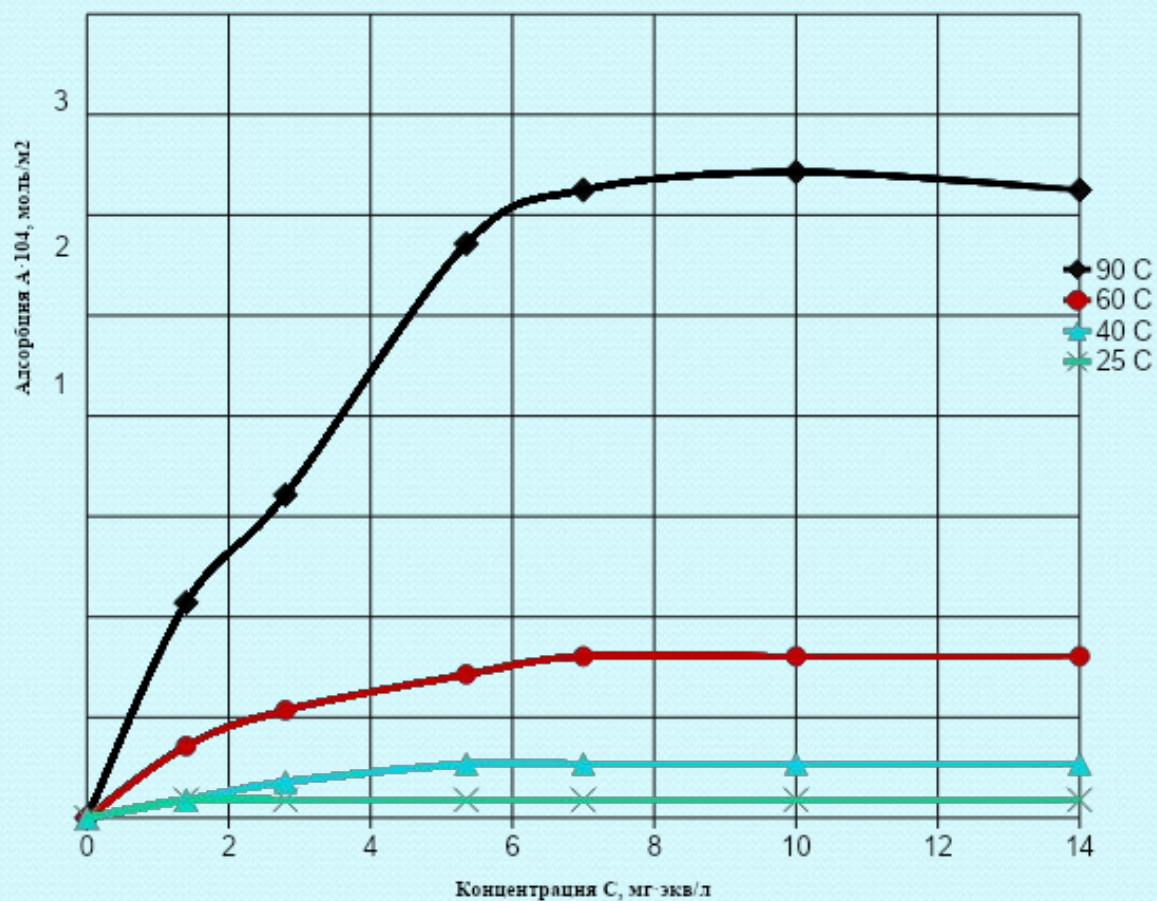


Рис.4 Адсорбция ионов Ca^{2+} на ткани при различных температурах на стандартно-загрязненной ткани EMPA 106

Активные компоненты для связывания солей жесткости.

- Осаждающие и гидролизующие щелочные вещества (карбонаты и силикаты);
- комплексоны (триполифосфат натрия и ОЭДФК) ;
- ионообменники — водонерастворимые поликарбоксилаты и цеолиты.

Щелочные вещества

- Активность бикарбоната натрия основана на том, что по мере увеличения рН отрицательный заряд на волокнах ткани и загрязнении возрастает, что приводит к усилению взаимного отталкивания. Бикарбонат натрия также осаждает ионы щелочноземельных металлов, которые присутствуют в воде.
- В начале 20-го века, основным компонентом всех СМС были бикарбонат натрия и силикаты, содержание которых в составе порошков доходило до 50%. Эти компоненты были частично вытеснены более современными билдерами, которые не осаждают ионы металлов, а связывают их посредством комплексообразования.

Ионообменники

Первыми в СМС стали применять алюмосиликаты, с регулярной кристаллической структурой. Ионный обмен зависит от размера иона, концентрации, времени и температуры. Связывающая способность ионообменников зависит от их структуры .

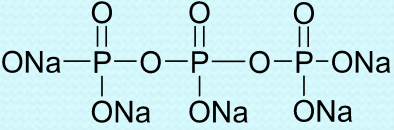
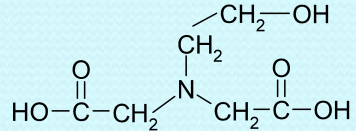
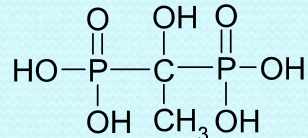
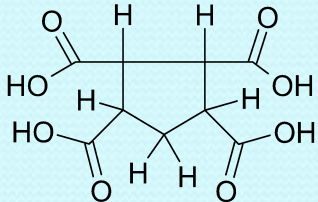
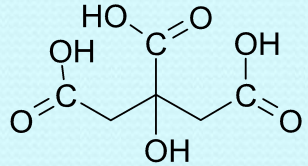
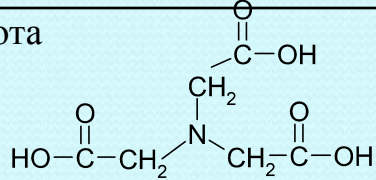
Связывающая способность ионов кальция различными ионообменниками.

Структура	Химическое название	Связывающая способность ионов кальция, мг СаО/г	
		20°С	90°С
$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$	полиакриловая кислота	310	260
$\left[\begin{array}{cc} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right)_x & \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array} \right)_y \end{array} \right]_n$	Сополимер полиакриловой кислоты с аллиловым спиртом	250	140
$\left[\begin{array}{ccc} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right)_x & \left(\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{HOOC} \quad \text{COOH} \end{array} \right)_y \end{array} \right]_n$	Сополимер полиакриловой и малеиновой кислот	330	260
$\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$	поли α-гидроксиакриловая кислота	300	240

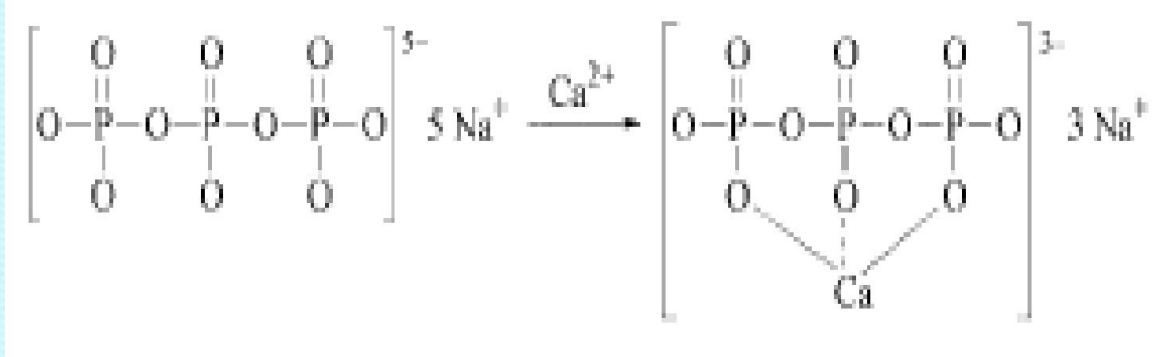
Комплексоны

Комплексоны являются сложными соединениями, состоящими из центрального атома (обычно иона металла) и координированных (расположенных вокруг него) молекул или ионов, называемых лигандами.

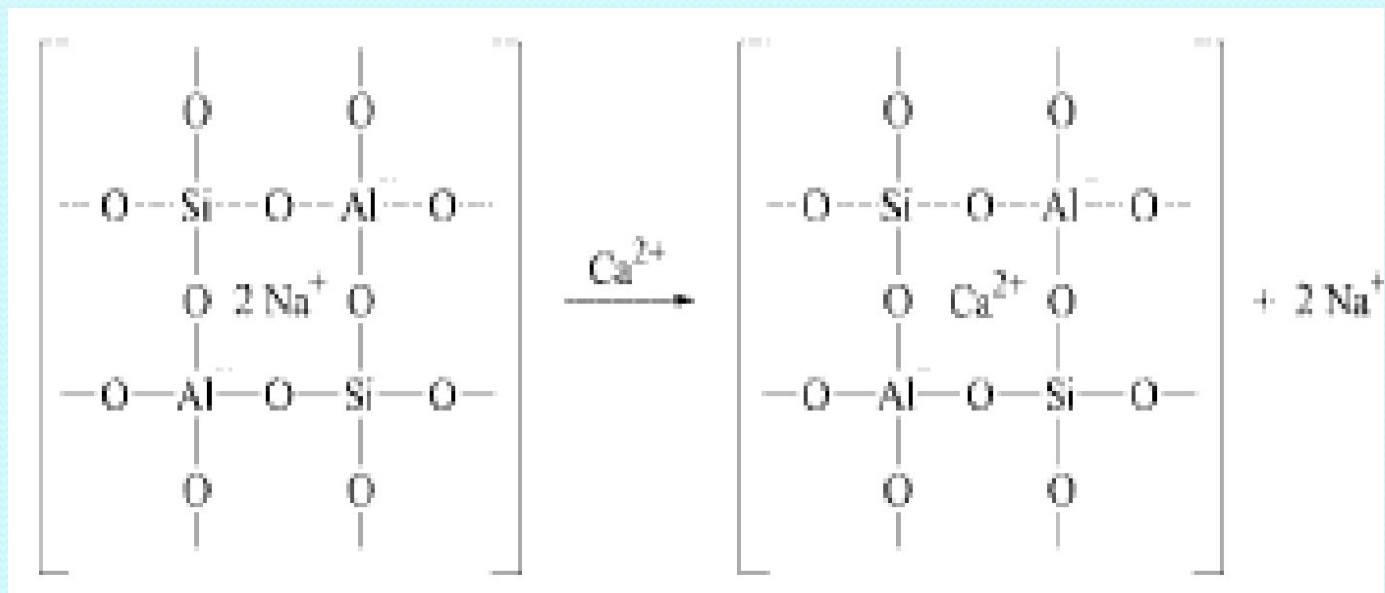
● Типичные представители комплексонов.

<p>триполифосфат натрия</p>  <chem>[Na+].[Na+].[Na+].[O-]P(=O)([O-])OP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-].[Na+].[Na+].[Na+]</chem>	<p>N-(2-гидроксиэтил) иминодиуксусная кислота</p>  <chem>OCCN(CC(=O)O)CC(=O)O</chem>
<p>оксиэтилендифосфоновая кислота</p>  <chem>OP(=O)(O)C(C)P(=O)(O)O</chem>	<p>1,2,3,4-тетраацетил-циклопентановая кислота</p>  <chem>CC(=O)C1C(C(=O)C)C(C(=O)C)C1C(=O)O</chem>
<p>этилендиаминтетрауксусная кислоты динатриевая соль (ТрилоБ)</p>	<p>лимонная кислота</p>  <chem>OC(CC(=O)O)(C(=O)O)C(=O)O</chem>
<p>нитрилотриуксусная кислота</p>  <chem>CC(=O)CN(CC(=O)O)CC(=O)O</chem>	

Связывание кальция в хелаты (триполифосфатом натрия):



Связывание кальция за счет ионного обмена (Цеолит А):



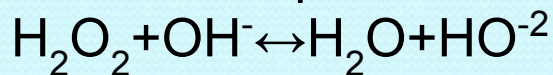
Связывающая способность комплексообразователей

Название комплексообразователя	Молек. масса г/моль	Комплексообразующая способность	
		мг Са/г	г комп./ на 1000 мл жесткой воды (5,35 мг-экв)
ТПФ натрия	368	108,3	0,96
Трилон Б	326	89,6	1,16
ОЭДФ	206	346,7	0,3
Лимонная кислота	210	107	1
Цеолит 4А	1722	210	0,85
ОЭДФК + Цеолит 4А	1928	278,4	0,58

Функциональные добавки в СМС.

Отбеливатели. Физический смысл отбеливания заключается в увеличении отражения света в видимой части спектра. По способу воздействия на ткань отбеливатели делятся на окислительные, восстановительные и оптические.

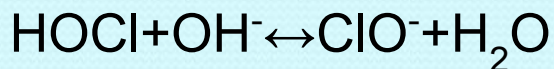
Пероксиды в щелочной среде высвобождают пергидроксильный анион, который окисляет отбеливаемые загрязнения.



Чаще всего используют перборат тетрагидрат ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Концентрация активного водорода увеличивается с ростом рН и температуры, отбеливающая способность пербората натрия очень низка при температуре ниже 60°C.

Гипохлорит используется для отбеливания при низкой температуре. В щелочной среде гипохлорит превращается в гипохлоритный анион.



Гипохлоритные отбеливатели также могут использоваться на стадии ополаскивания.

Энзимы. Для удаления белковых пятен, в состав СМС вводят энзимы.

Работа энзимов основана на ферментном гидролизе пептидных связей для протеаз, глюкозидных для амилаз и эфирных для липаз. Активность энзимов зависит от температуры и рН в процессе стирки.

Антиресорбенты. В процессе стирки удаленное с поверхности волокон загрязнение обычно находится в растворе в диспергированном состоянии. Если использовать не сбалансированную форму или недостаточное количество СМС, часть диспергированного загрязнения вновь осаждается на волокна. Существуют специальные компоненты, адсорбция загрязнений на которых происходит необратимо, что делает затруднительным адсорбцию загрязнений на волокнах.

Популярным антиресорбентом являются **производные карбоксиметилцеллюлозы**, однако эти вещества являются эффективными только на целлюлозосодержащих волокнах.

Регуляторы пены. Для ряда СМС пена является важным показателем эффективности моющего средства в глазах потребителей, что объясняется психологическим фактором, так как пена показывает очевидную активность СМС и скрывает загрязнения. В состав таких средств вводят **усилители пены**, в качестве которых используют: амиды жирных кислот, алкиламиды жирных кислот, бетаин, сульфобетаин и аминоксиды. Для стиральных машин с фронтальной загрузкой допустимо использовать только средства с пониженным пенообразованием. Типичными **антивспенивателями** являются дисперсии гидрофобных твердых частиц в гидрофобной жидкости. Пену также можно контролировать мылом, но это устаревший способ. Системы диоксидкремния – силикон или парафиновые масла являются более универсальными и востребованными.

Механизм и основные стадии моющего действия

По теории Ребиндера можно различить четыре основных стадии в механизме моющего действия, которым предшествует растворение водорастворимых загрязнителей.

- 1) смачивание загрязненных изделий раствором моющего вещества;
- 2) образование адсорбционных слоев на поверхности ткани и загрязнителей и перевод последних в активированное состояние, в результате чего происходит измельчение частиц;
- 3) удаление загрязнителей с поверхности диспергированием (в результате эмульгирования, суспендирования, пенообразования и солюбилизации жидких нерастворимых в воде компонентов);
- 4) стабилизация дисперсий загрязнений и предотвращение их обратного осаждения на ткани;

При удалении пигментно – масляных загрязнений с твердой поверхности физико-химические и механические процессы протекают параллельно-последовательно.

$$D=f (s, W_m, W_s, W_d, \Sigma \Gamma_i, \Sigma S_k, \Delta E_m, F \dots)$$

где D — моющее действие (доля удаленных загрязнений);

s - растворение;

W_m — механическая работа отрыва загрязнений от ткани;

W_s — работа смачивания поверхности субстрата;

W_d - работа диспергирования (в том числе суспендирования и эмульгирования) загрязнений;

Γ_i - адсорбция i -го компонента системы на поверхности раздела фаз;

S_k - солюбилизация k -го компонента загрязнений;

ΔE_m - стабилизация дисперсий;

F - пенообразование.

Попытки объяснить моющее действие каким-либо одним компонентом совокупности не могут привести к решению проблемы. **Механизм удаления загрязнений зависит от конкретных условий проведения процесса.**

Поэтому моющее действие оценивают непосредственно при стирке стандартно загрязненной ткани.

Оценку производят на различных видах тканей, в основном хлопчатобумажной.

Для определения моющего действия на тканях моделируют различные виды загрязнений (в основном пигментно - масляное и белковое).

Отмывку ткани оценивают по ее белизне фотометрическим методом.

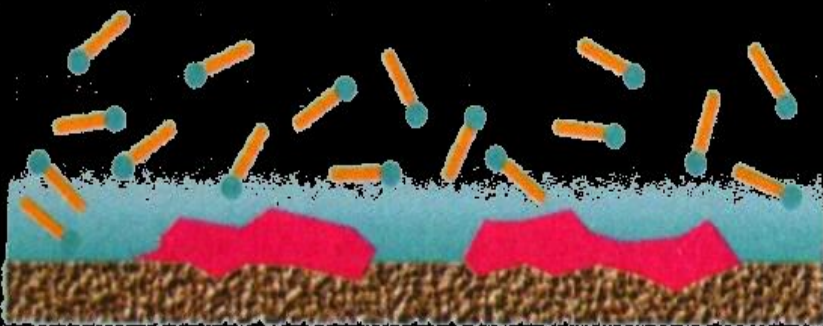
Моющую способность (МС%) рассчитывают по формуле:

$$MC = [(R_{\text{в}} - R_{\text{з}}) / (R_0 - R_{\text{з}})] \cdot 100\%$$

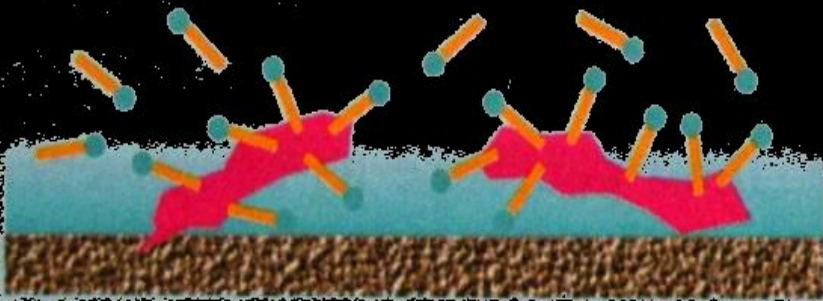
где $R_{\text{в}}$, $R_{\text{з}}$, R_0 – коэффициент отражения выстиранной, загрязненной и исходной белой ткани соответственно



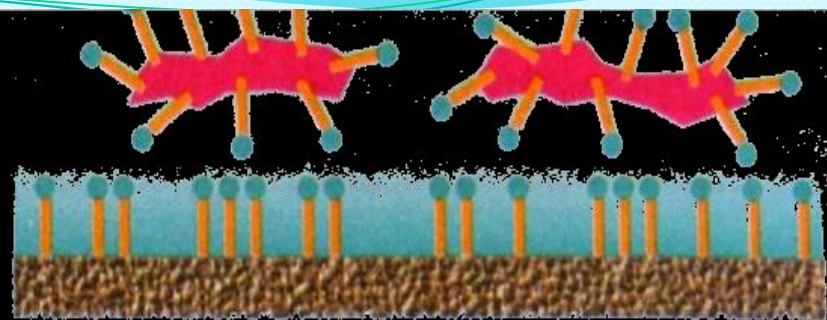
1. Частицы грязи на твердой подложке



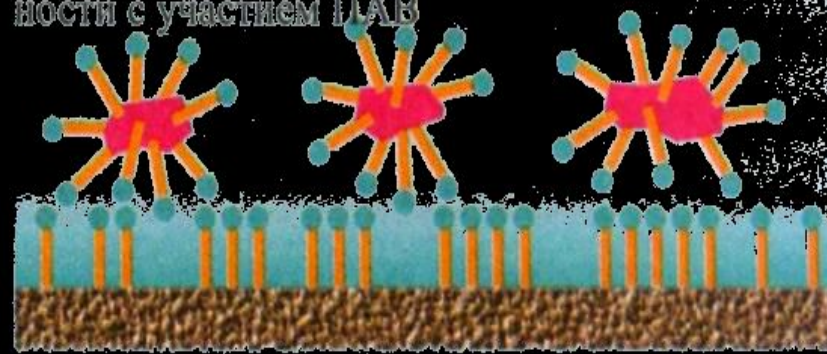
2. Введение ПАВ (моющего средства)



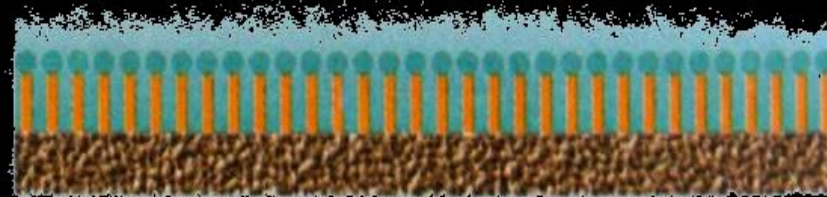
3. Смачивание и отрыв грязи от твердой подложки



4. Диспергирование и перенос грязи с поверхности с участием ПАВ



5. Частичная солюбилизация и дробление загрязнителя



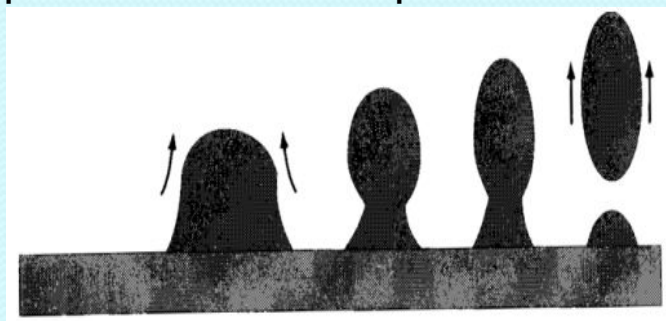
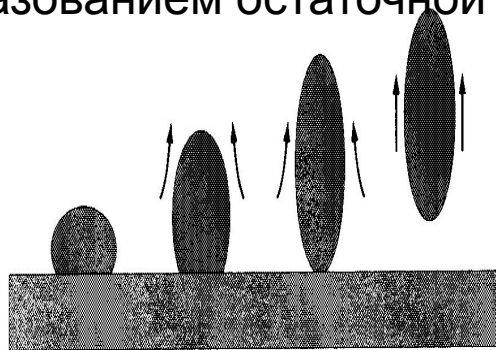
6. Образование на подложке адсорбционного слоя

Смачивание поверхности и вытеснение загрязнений

Отмывание волокон от масляных загрязнений в водных растворах ПАВ проходит через обязательную стадию смачивания, сопровождающегося увеличением угла смачивания на границе волокно – масло – водный раствор вплоть до образования капель, переходящих в водную фазу.

На первой стадии моющего процесса происходит замена границы раздела загрязнение – воздух и твердая поверхность – воздух на границу масло – вода (М – В) и твердая поверхность – вода (Т – В).

Рис. 7. Схема отрыва от поверхности масляного загрязнения по механизму вытеснения/свертывания: (а) идеальный отрыв; (б) отрыв по шейке с образованием остаточной микрокапли загрязнения на поверхности



На второй стадии происходит отрыв частиц загрязнений. Отделение всех загрязнений от твердой поверхности происходит по эмульсионному механизму.

Для характеристики условий отрыва жировых загрязнений обозначим

$$\sigma_{12} = \sigma_{TM}, \quad \sigma_{13} = \sigma_{MB}, \quad \sigma_{23} = \sigma_{TB}$$

(где M - масляные загрязнения, B - вода, T - твердая поверхность).

Изменение поверхностного натяжения эквивалентно изменению энергии Гиббса (ΔG_B) в расчете на единицу площади раздела фаз. Оно определяет возможность преодоления адгезии масляных загрязнений в направлении, обратном формированию адгезионного взаимодействия. Значение ΔG_B можно выразить как разность между начальным (до удаления загрязнения) поверхностным натяжением σ_{TM} и его конечным значением (после удаления этих загрязнений), а именно $\sigma_{TB} + \sigma_{MB}$,

$$\Delta G_B = \sigma_{TM} - (\sigma_{TB} + \sigma_{MB}) \quad (3)$$

Для самопроизвольного процесса $\Delta G_B < 0$, с учетом условия, известного как уравнение Дюпре [12]:

$$W_a = (\sigma_{MB} + \sigma_{TB}) - \sigma_{TM} \quad (4)$$

можно записать:

$$\sigma_{TM} - (\sigma_{TB} + \sigma_{MB}) < 0 \quad (5)$$

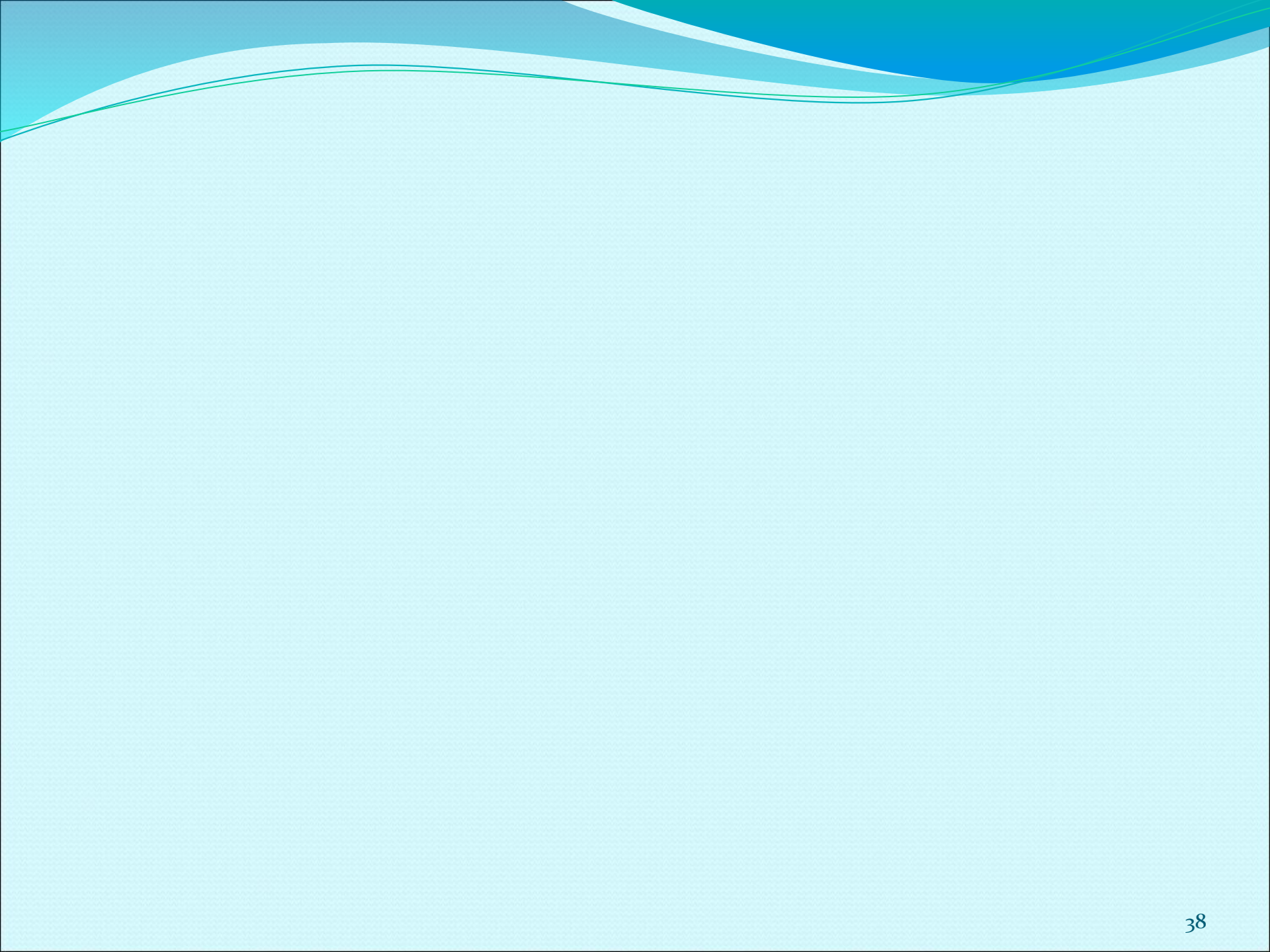
или

$$(\sigma_{MB} + \sigma_{TB}) - \sigma_{TM} \quad (6)$$

Для самопроизвольного удаления загрязнений необходимо, чтобы межфазное поверхностное натяжение σ_{TM} было меньше поверхностного натяжения масла σ_{MB} и твердого тела σ_{TB} на границе с водой.

Лучшими моющими свойствами по отношению к жидким масляным загрязнениям будут обладать такие вещества, которые способны **максимально снизить углы смачивания** соответствующих текстильных материалов водной фазой **при наименьших концентрациях растворов.**

В этой связи, очевидно, что при постоянной заданной концентрации растворов лучшие моющие свойства должны проявляться у веществ с меньшими значениями ККМ .



Адсорбция ПАВ на текстильных волокнах из водных растворов

Катионные и анионные ПАВ взаимодействуют с функциональными группами на поверхности волокон.

Неионные ПАВ не способны к хемосорбции .

НПАВ типа оксида этилена взаимодействуют с волокнами текстильных материалов в основном в результате сил Ван-дер-Ваальса. Адсорбция гомологов оксиэтилированных спиртов с одинаковой степенью оксиэтилирования увеличивается с ростом длины углеводородной цепочки

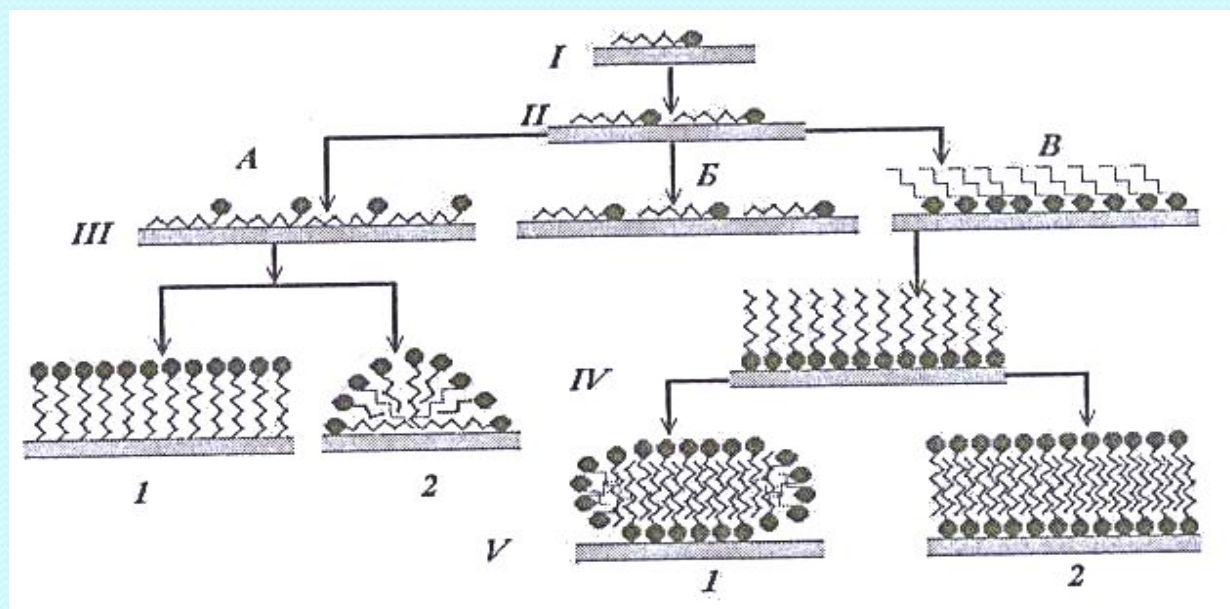


Рис.9. Схема различных типов адсорбции молекул неионных ПАВ из водной среды на волокнах .

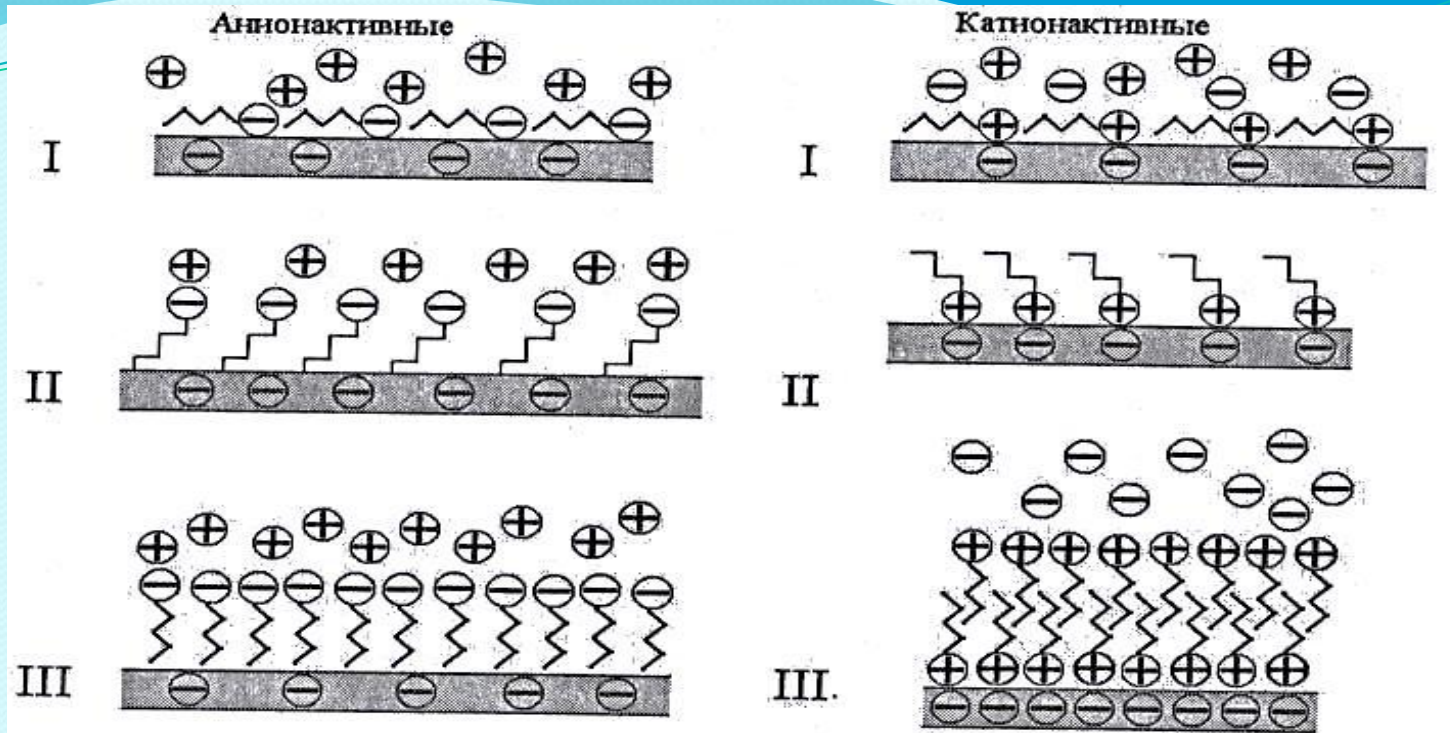


Рис. 10. Схема строения адсорбционных слоев при статическом распределении зарядов на поверхности волокон

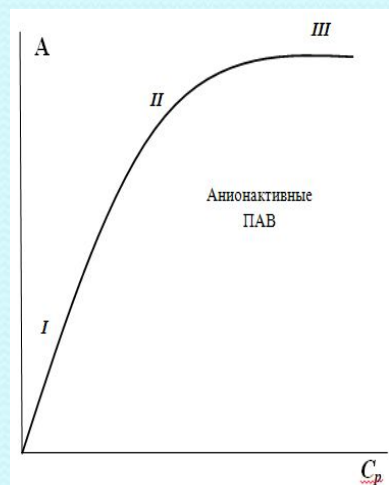
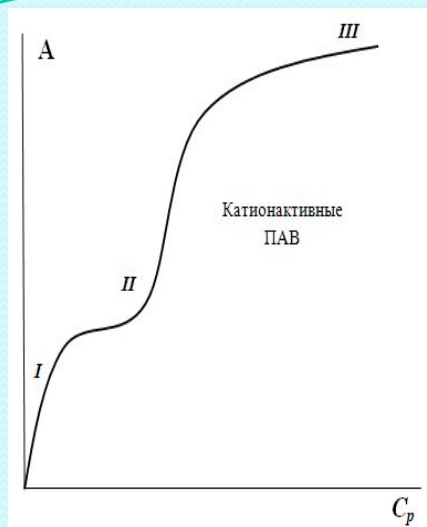


Рис.11. Изотермы адсорбции, изменение электрокинетического потенциала волокон при адсорбции ионных ПАВ.

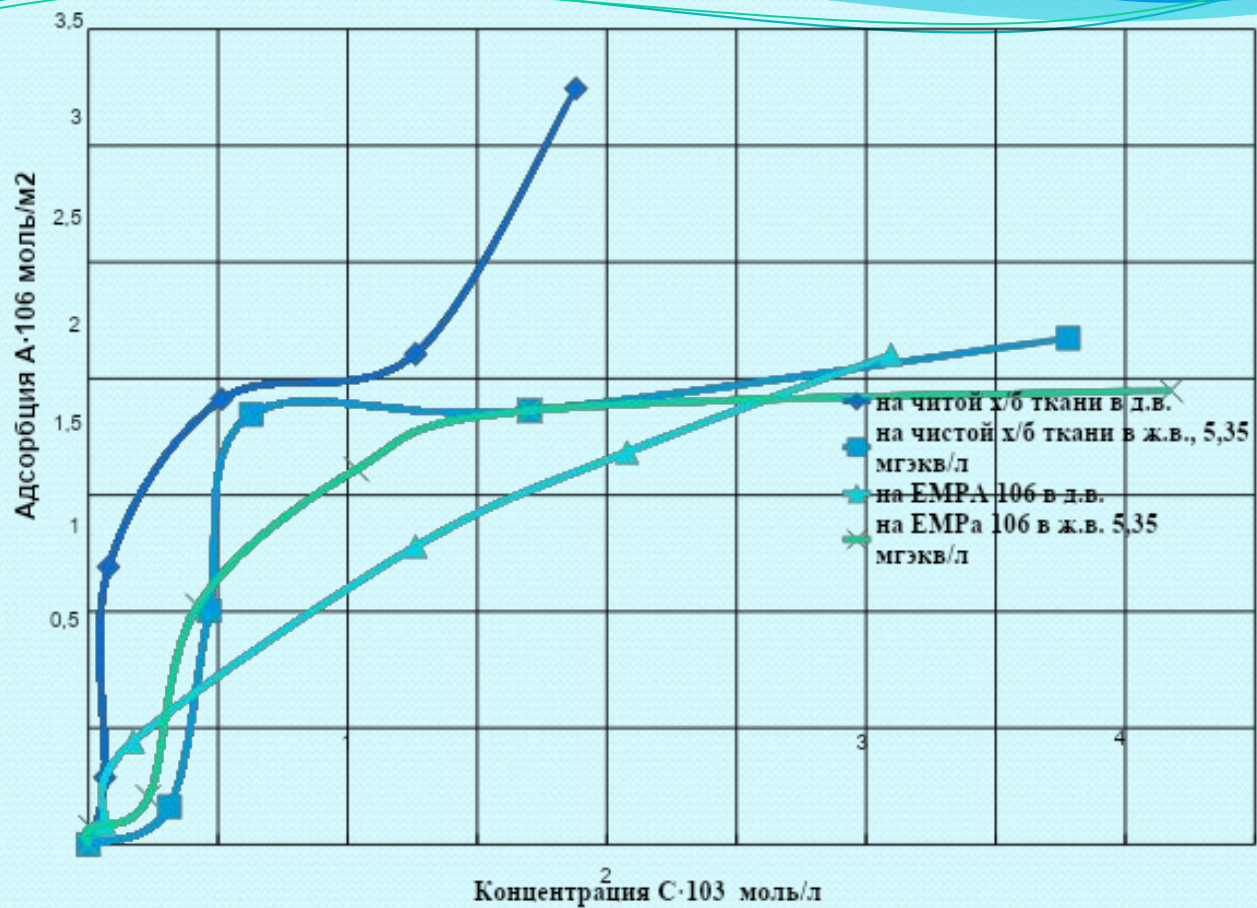


Рис12. Изотермы адсорбции смеси АПАВ и НПАВ из водного раствора на хлопчатобумажной ткани

Диспергирование загрязнений в моющем растворе.

Комки твердых загрязнений в результате пептизации переходят во взвешенное состояние с одновременным дроблением крупных частиц или разрушением агрегатов. Затем на поверхности частиц образуются адсорбционно-сольватные слои, которые препятствуют агрегации частиц и удерживают их во взвешенном состоянии, т. е. происходит образование стабилизированной суспензии.

Исследование устойчивости модельных полимерных дисперсий, стабилизированных ПАВ с добавками сульфатов и фосфатов, показало, что **структурная компонента расклинивающего давления вносит больший вклад в стабилизацию частиц, чем электростатическая.**

Эффективно предотвращать ресорбцию и гетерокоагуляцию загрязнений могут лишь адсорбционно-сольватные оболочки, образованные НПАВ и водорастворимыми полимерами.

Диспергирование пигментно-масляных загрязнений

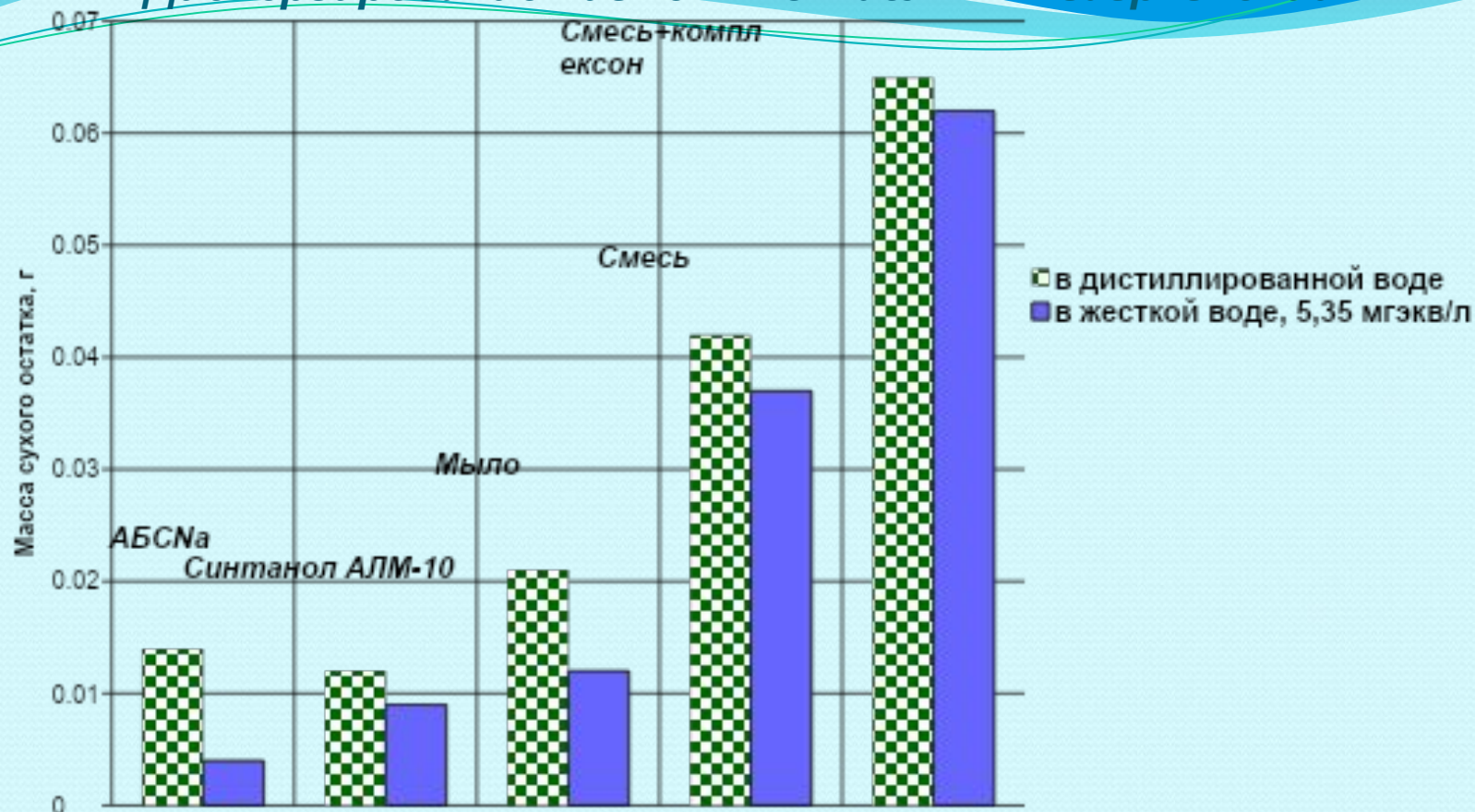


Рис.13 Влияние состава моющей смеси на массу удаленного загрязнения.

Индивидуальные ПАВ удаляют загрязнения практически одинаково.

В жесткой воде удаление загрязнений затруднено.

Использование смесей 3-х ПАВ и смеси ПАВ с бинарным комплексоном увеличивает массу отмытого загрязнения.

Масляные загрязнения удаляются путем вытеснения (Rolling-up) с поверхности, а также за счет эмульгирования масляных жидкостей и жиров.

Система должна обладать особо высокой межфазной активностью, для того чтобы межфазное натяжение падало ниже $10^{-2} - 10^{-3}$ мН/м, тогда загрязнение может удаляться за счет субстрат - неспецифического процесса эмульгирования.

Капли масляных загрязнений образуют прямую эмульсию М/В, а адсорбционные слои ПАВ способствуют удержанию их в водной среде. Эмульгатор, снижая межфазное натяжение, способствует уменьшению затраты энергии на эмульгирование.

Практически важным при выборе эмульгаторов имеет значение ГЛБ. Эффективные моющие ПАВ с ГЛБ = 13–15. Для смачивателей эта величина лежит в пределах 7 – 9.

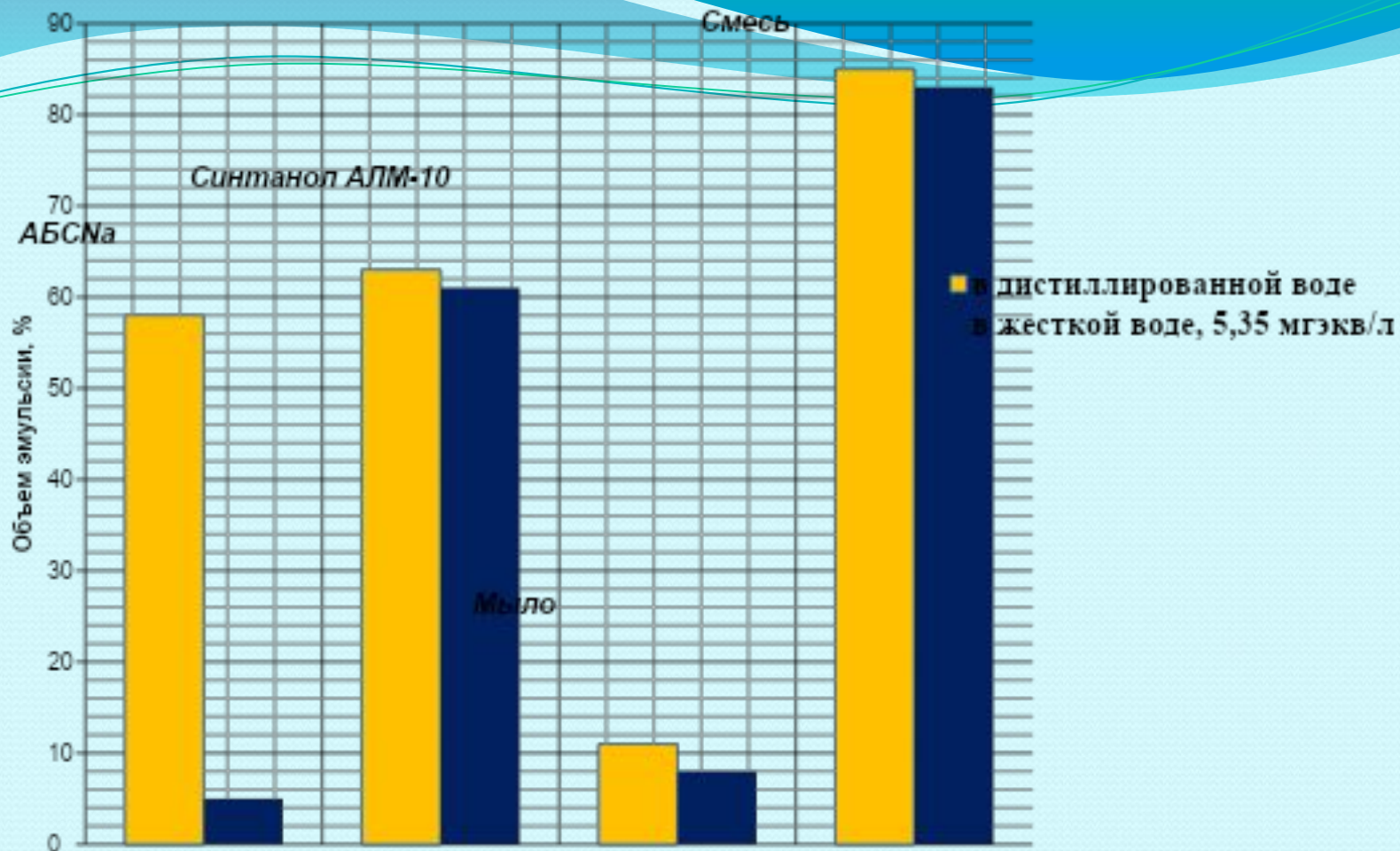


Рис. 14 Влияние состава моющей смеси на стабильность эмульсий.

Удаленные масляные загрязнения образуют в моющем растворе прямые эмульсии типа М/В

Наиболее устойчивая эмульсия наблюдается в случае использования смеси ПАВ

Стабилизация дисперсий загрязнений

- В результате адсорбции ПАВ на поверхностях волокон, а также капелек и частиц загрязнителей, образуются наноразмерные адсорбционные слои .
- Слои несут заряд или могут быть незаряженными.
- Формирование защитных слоев на соответствующих поверхностях способствует отрыву загрязнений от волокон и препятствует их обратному осаждению.
- Загрязнения могут отрываться от волокна в виде отдельных частиц или агрегатов, в которых частицы непосредственно взаимодействуют с некоторыми незащищенными участками поверхности или через тонкие прослойки жидкости.
- При последующем механическом воздействии агрегаты распадаются, а на их незащищенной поверхности адсорбируются молекулы ПАВ.

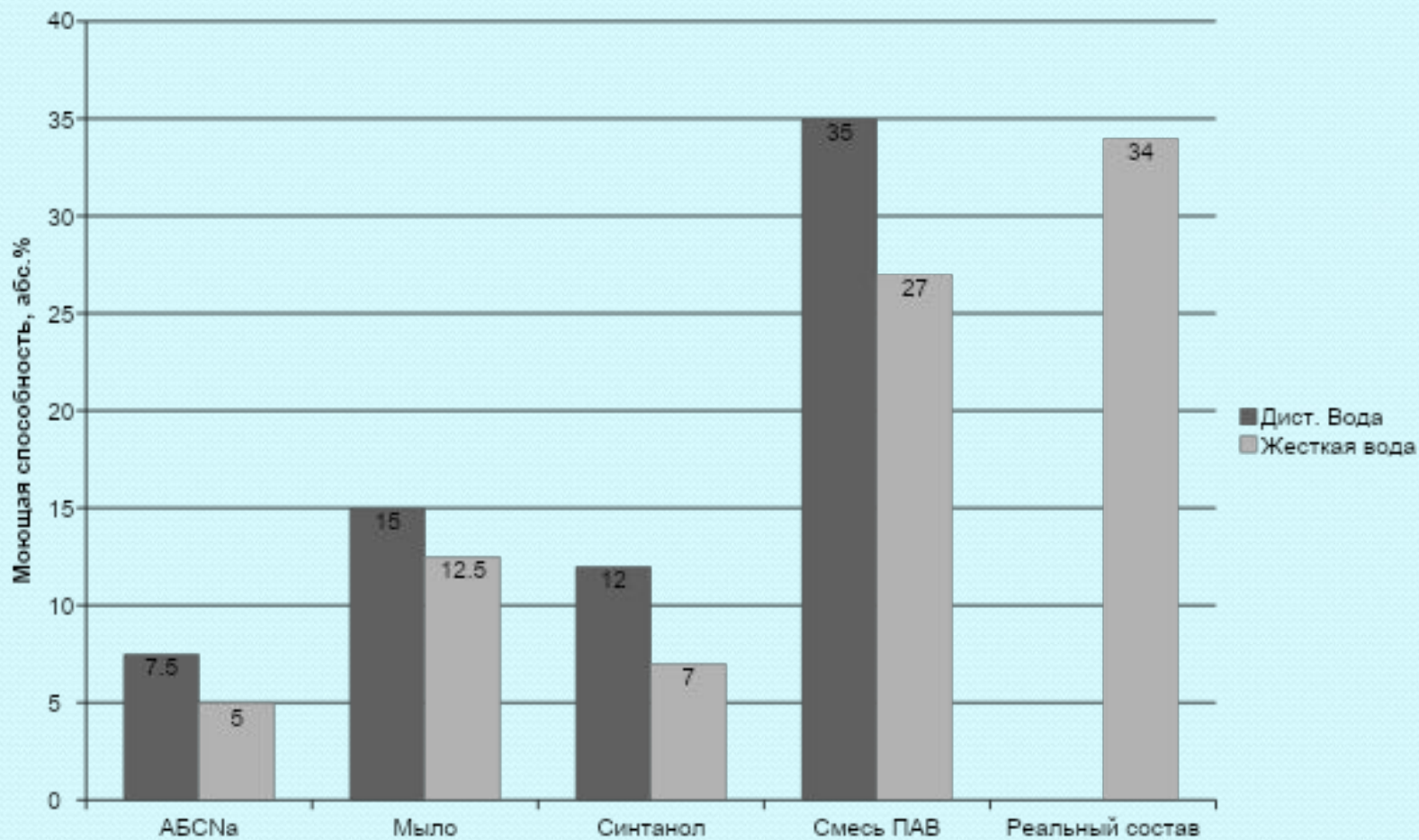
При недостаточно эффективной стабилизации дисперсий столкновение частиц загрязнителя с волокнами может привести к их адгезии или фиксации во вторичной потенциальной яме с образованием коагуляционных структур .

Обратное осаждение частиц или капелек загрязнений может происходить и при уменьшении концентрации ПАВ в водной фазе, и соответственно их десорбции с волокон в процессе полоскания в стиральных машинах.

Стабилизация осуществляется либо при создании условий, необходимых для формирования **двойных электрических слоев** или в результате образования **структурных адсорбционно-сольватных оболочек** на поверхности как загрязнителей, так и волокон.

Первый случай наблюдается при использовании анионных веществ, второй — неионных. В моющих композициях, как правило, используют смеси анионных и неионных ПАВ, что обеспечивает формирование в системе смешанных факторов устойчивости, обеспечивающих высокую стабильность дисперсий загрязнений и предотвращение их обратного осаждения на ткань.

Моющая способность ПАВ и их смеси в жесткой и дистиллированной воде



Показатели, характеризующие эффективность применения ПАВ в качестве моющих средств:

- **Моющее действие** (на первом этапе обусловлено способностью моющей системы ослаблять связь загрязнения с отмываемой поверхностью, что определяется адсорбцией ПАВ на волокнах и загрязнениях).
- **Антиресорбционная способность** (обусловлена стабилизирующим действием ПАВ по отношению к дисперсиям загрязнений и защищающим действием ПАВ по отношению к отмываемой поверхности, что так же определяется адсорбцией ПАВ на частицах загрязнений и на волокнах).
- **Минимальная эффективная концентрация (МЭК)**, т.е. та концентрация ПАВ, при которой достигается максимум моющего действия. Эта концентрация, по-видимому, определяется количеством ПАВ в адсорбционных слоях плюс количество ПАВ в растворе

Современные СМС

Классификация СМС:

- **1. По агрегатному состоянию:**
- 1.1. Порошкообразные (традиционные) (гранулированные) СМС
 - 1.1.1. Обычные (насыпной вес до 500 г/л)
 - 1.1.2. Компакт порошки (с большим насыпным весом 550 – 800 г/л)
- 1.2. Жидкие СМС
 - 1.2.1. Обычные (традиционные) жидкие СМС
 - 1.2.2. Жидкие порошки (концентрированные) СМС
- 1.3. Кусковые СМС (мыла)
- 1.4. Пастообразные СМС
- 1.5. Таблетированные СМС
 - 1.5.1. Однослойные быстрорастворимые СМС
 - 1.5.2. Многослойные (с регулируемой скоростью растворения слоев)
- 1.6. Капсулированные (гелевые в растворимой оболочке) СМС

2. По назначению:

- 2.1. Универсальные (традиционные эконом класса)
- 2.3. СМС для автоматических стиральных машин
- 2.3. Специальные СМС
 - 2.3.1 СМС для деликатной стирки изделий из шерсти, шелка и тонких тканей
 - 2.3.2. СМС для низкотемпературной стирки
 - 2.3.3. СМС для стирки цветных тканей (Color)
 - 2.3.4. СМС для стирки детской одежды и белья
- **3. По технологии производства (порошкообразные гранулированные СМС)**
 - 3.1. Порошкообразные СМС, получаемые башенным способом
 - 3.2. Порошкообразные СМС, получаемые сухим смешением
 - 3.3 Порошкообразные гранулированные СМС, получаемые сухим смешением с последующей агломерацией
 - 3.4. Порошкообразные гранулированные СМС, получаемые небашенным способом с отводом влаги и последующей агломерацией

Современные составы СМС

1.1. Комплексность действия современных составов СМС обеспечивает:

✓ снижение температуры стирки;

✓ сочетание стирки и эффекта кондиционирования;

✓ снижение загрязняемости тканей и облегчение их последующего отстирывания;

✓ предотвращение срыва красителей и переноса их на другую ткань;

✓ удаление широкого спектра пятен благодаря комплексу биодобавок, которые уже на стадии смачивания ткани начинают убирать различные пятна;

✓ удаление ослабленных волокон, вызывающих белесость цветных тканей.

1.1. Комплексность составов СМС. В них входят:

- ✓ **комплекс ПАВ**, которые, помимо традиционной смеси (алкилбензолсульфонат, мыло, оксиэтилированные жирные спирты) содержат алкилглюкозиды, катионные и амфотерные ПАВ;
- ✓ **комплекс билдеров**, среди которых помимо или вместо традиционных: соды, силикатов, ТПФ, цеолитов, поликарбоксилатов, трилона Б используют различные фосфонаты, бентониты, слоистые силикаты поликарбоксилаты полимерных солей поликарбоновых кислот: акриловой, метакриловой и др.
- ✓ **комплекс полимеров**, облегчающих удаление загрязнений при стирке и препятствующих повторному загрязнению ткани в процессе носки (водорастворимые сульфатированные и несulfатированные полиэфиры терефталевой и других ароматических дикарбоновых кислот, различные полиаминные производные; soil- release-агенты, облегчающие последующее отстирывание. Эти полимеры в сочетании с винилпирролидонными, винилпиридиновыми и др. азотсодержащими производными гомо- и сополимерами предотвращают перенос и срыв красителей; Все полимеры выполняют роль антиресорбентов.

✓ **Комплекс отбеливателей:**

оптических и
химических отбеливателей с активаторами отбеливания, которые
снижают температуру, при которой они начинают действовать ;
специальные катализаторы отбеливания;
антибактериальный эффект.

Культура стирки

- Стирать лучше как можно чаще, не реже одного-двух раз в неделю и не накапливать грязное белье в течение месяца, пока все пятна застаревают.
- Желательно проводить предварительную обработку пятен перед стиркой. Для этого надо на пятно нанести соответствующий пятновыводитель, если их нет, то пятна белкового происхождения обработать жидким моющим средством с биодобавками, а растительного происхождения – отбеливателем, если неизвестна природа пятна, то лучше застирать его мылом.
- Перед загрузкой в стиральную машину на сильнозагрязненные места (воротники, манжеты) нанесите моющее средство для мытья посуды.

● Правильно используйте режимы стирки и загрузки:

- стирать при температуре не выше 60°C;
- загружать машину от 1/3 до 2/3 объема вместимости барабана, что обеспечивает оптимальное механическое воздействие
- равномерно распределять белье (тяжелое вниз и вверх, легкое в середину; постельное белье и скатерти складывать гармошкой);
- не загружать много порошка, строго в соответствии с дозировкой;
- особенно строго следить за дозировкой кондиционера, при избытке может наблюдаться обратный эффект;
- если в вашей машине есть возможность использовать жидкие отбеливатели, то используйте их особенно для сильнозагрязненных тканей и удаления пятен растительного происхождения;
- не следует использовать очень сильный отжим. Сушить белье лучше на свету и не сильно отжатое, поскольку в процессе сушки еще происходит процесс дополнительного отбеливания.

Методы оценки качества СМС

Условно можно разделить:

- по способу проведения на три основные группы:
 - Лабораторные методы
 - Практическая оценка
 - Тесты у потребителей
- По назначению:
 - Оценка безопасности
 - Оценка эффективности
 - Воздействию на белье после многократных стирок
- Оценка безопасности:
 - для человека:
 - Дерматология контакт кожи (при стирке вручную, остатки моющего средства на выстиранном белье, или опасности в процессе производства)
 - Попадание в желудок (несчастные случаи, особенно с детьми, и следовыми остатками в питьевой воде)
 - Ингаляция (в процессе производства или при использовании порошкообразных СМС)
- Экология
 - Биоразлагаемость
 - Содержание фосфатов
- Для техники (стиральных машин) - пенообразование

1. Оценка эффективности СМС

- Оценивается эффективность удаления (МД- моющее действие) загрязнения и антиресорбционная способность.
 - 1.1 тесты на лабораторном оборудовании, специально разработанном для маломасштабных испытаний (Лаундерометр, Линитест, Тергатометр) на стандартно-загрязненных тканях с целью оценки эффективности или подбора оптимального состава
 - 1.2. тесты в стиральных машинах на стандартно-загрязненных тканях с целью сравнительной оценки эффективности в условиях максимально приближенных к домашним

2. Оценка мягкости воздействия на белье после многократных стирок

После цикла из 25 или 50 стирок в стиральных машинах

2.1. Белизна, посерение, пожелтение

2.1.1 Посерение ткани чаще всего связано с повторным осаждением окрашенных загрязнений на ткань.

$\Delta G = R_{g0} - R_{g50}$, где R_g - коэффициенты отражения на зеленом светофильтре фотометра отражения исходной (R_{g0}) ткани,

2.1.2. Пожелтение за счет отложения солей железа, окисления органических остатков, некачественное полоскание и т.д.

$\Delta J = J_{50} - J_0$, где $J_0 = R_{g0} - R_{b0}$ и $J_{50} = R_{g50} - R_{b50}$, где R_g - коэффициенты отражения на зеленом светофильтре и R_b синем светофильтре фотометра отражения исходной (R_0) и стиранной 50 раз (R_{50}) ткани без УФ лампы

2.2.1. Потеря прочности при стирке общая

Оцениваются повреждения тканей, т.е. сумму механических и химических повреждений волокон. СМС влияют только на механическое повреждение.

2.2. Потеря прочности на разрыв (общая, химическая, механическая)

2.2.2. Химическая деструкция тканей оценивается по изменению степени полимеризации целлюлозы после 25(50) стирок.

Химический износ, выраженный в %, рассчитывают как:

$$U_c = 0,165\Delta F, \quad \Delta F = F_{50(25)} - F_0$$

Где F- значение текучести исходной и постиранной 50 раз ткани,

U_c - химический износ, контрольной ткани

2.2.3. Механический износ за счет трения и механического воздействия стиральной машины. Оценивается по потере прочности на разрыв, за вычетом химической деструкции волокон

$$U_m = U_t - U_c$$

2.3. Зольность ткани и органические отложения

Поскольку хлопок сгорает без остатка, то все, что на нем село в процессе стирки, должно остаться после полного сгорания, т.е. зольность показывает посторонние отложения на тканях.

Органические отложения на ткани можно определить экстракцией их с тканей органическими растворителями.

2.4. Усадка

Оценка изменения размера ткани по длине и ширине, выраженная в %

3. Гигиенические свойства белья

3.1. Гигроскопичность тканей

- $G = \frac{\Delta m - 100}{m}$

,где Δm – разница между массой увлажненной ткани и высушенной до постоянной массы/г; m -масса высушенной до постоянной массы ткани, г.

3.2. Смачиваемость тканей

3.3. Воздухопроницаемость

Оценивается на специальных приборах (в $\text{дм}^3 / \text{м}^2 \cdot \text{с}$)

3.4. Электростатика

Оценивают удельное поверхностное сопротивление (в $1 \cdot 10^{12}$ ом)

3.5. Мягкость тканей

3.6. Подкрахмаливающий эффект