

А. О. Эбель, Р. Д. Таджиева, С. А. Богданова

ВЛИЯНИЕ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА ПЕНООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ КОМПОЗИЦИЙ ПАВ

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, пенообразующая способность, синергизм, поверхностное натяжение.

Определены концентрационные и температурные зависимости параметров пенообразования в растворах индивидуальных ПАВ и их композиций. Обнаружены синергические эффекты композиций ПАВ, проявляющиеся в увеличении пенообразующей способности. Установлена взаимосвязь между пенообразующей способностью и кинетикой формирования поверхностного слоя.

Keywords: surfactants, nonionic surfactants, foaming capacity, synergism, surface tension.

The concentration and temperature dependences of foam capacity's parameters of surfactants and their compositions have been determined. Appeared in foaming properties increasing the synergistic effects of surfactant's compositions have been revealed. The interrelationship between foaming capacity and kinetics of surface layer formation was established.

Введение

Поверхностно – активные вещества (ПАВ) являются важными функциональными ингредиентами в процессах создания средств косметико-гигиенического назначения. Они выполняют функции пенообразователей и пеностабилизаторов, эмульгаторов, солюбилизаторов, диспергирующих агентов. Анализ современных тенденций в области технологии производств новых пеномоющих продуктов показывает, что важным фактором при разработке рецептур является использование синергических эффектов, т.е. улучшение характеристик композиции ПАВ, поскольку невозможно добиться одновременно необходимых потребительских и дерматологических свойств моющих композиций при использовании лишь одного ПАВ. Принцип разработки формулы синергической смеси основан на аддитивности свойств ПАВ по выбранному показателю, зависящему от поверхностного натяжения. Использование композиций ПАВ позволяет расширить возможности регулирования поверхностных явлений на различных межфазных границах, добиться универсальности действия композиций, улучшить комплекс физико-химических свойств готового продукта [1].

Вместе с тем, несмотря на большой ассортимент ПАВ, промышленность моющих средств постоянно находится в поиске новых ПАВ и новых сочетаний ПАВ, которые обеспечивали бы большую эффективность пеномоющих композиций, благодаря новым рецептурным вариантам. Это объясняется реакцией на постоянно возрастающие требования к качеству пеномоющего средства со стороны потребителя. Однако единая научно-обоснованная теория составления сложных многокомпонентных пеномоющих рецептур разработана недостаточно, и на практике оптимальные составы подбираются эмпирически [2]. При этом в основном, руководствуются регулированием потребительских свойств композиций. Создание теории моющего действия требует накопления базы экспериментальных данных по мицеллообразованию

в водных растворах смесей ПАВ и установления взаимосвязи адсорбционных характеристик смесей с пенообразующим и моющим действием композиций [3]. Кроме того, знание особенностей кинетики формирования адсорбционных слоёв является важным фактором, дающим возможность оценить такие функциональные характеристики ПАВ, как смачивание, эмульгирование и диспергирование, вспенивание или гашение пены.

Подобные исследования имеют существенное значение для научно-обоснованного создания моющих композиций. Поиск новых эффективных композиций актуален, экономически оправдан и является практически важной задачей.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны анионное ПАВ – сульфэтоксилат натрия (СЭК-282) производства ОАО «Нэфис-косметикс» (г. Казань) и неионогенные со-ПАВ – кокамидопропилдиметиламинооксид (ОКИПАВ АП), диэтаноламиды кислот кокосового и подсолнечного масла (диламид К и диламид ПС соответственно) научно-производственного объединения «НИИПАВ» г. Волгодонск. Пенообразующая способность ПАВ (максимальная высота пены - H_0 и устойчивость пены - $У$) определялась на приборе Росс-Майлса (ГОСТ 22567.1-77) в интервале температур $T=30-60^{\circ}\text{C}$. Поверхностное натяжение на границе раздела раствор ПАВ – воздух определялось модифицированным методом втягивания стеклянной пластинки Вильгельми. Точность измерения 0,3 %.

Равновесные значения поверхностного натяжения (γ) и время его установления (τ_p) определялись на основе анализа кинетических зависимостей γ .

Результаты и обсуждение

На первом этапе были определены концентрационные и температурные зависимости параметров вспенивания водных растворов индивидуальных ПАВ. Концентрация ПАВ

варьировалась от 0,1 до 1,5 %_{масс.}. Увеличение температуры до 60⁰С привело к увеличению высоты пены для всех исследуемых ПАВ, что связано, с ростом давления внутри пузырьков, увеличением растворимости ПАВ, снижением поверхностного натяжения [4]. Величина H_0 также зависит от концентрации, причем она достаточно резко возрастает при изменении концентрации от 0,1 до 1,0 %_{масс.}. Подобный ход зависимостей характерен для всех температур. Провести сравнительный анализ пенообразующей способности ПАВ различной природы возможно, анализируя зависимости, представленные на рисунке 1.

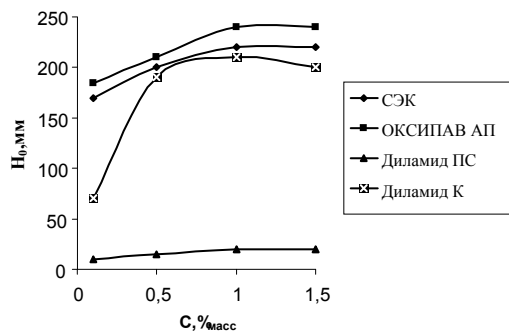


Рис. 1 - Концентрационная зависимость максимальной высоты пены H_0 растворов ПАВ различной природы при $T=40^0\text{C}$

Как видно из рисунка, анионное ПАВ СЭК-2 и неионное ПАВ ОКСИПАВ АП обладают наибольшей пенообразующей способностью по сравнению с остальными при всех концентрациях. Диламид К характеризуется меньшей пенообразующей способностью. Однако величины H_0 имеют достаточно высокие значения и достигают 200 мм. Наихудшим образом проявил себя диламид ПС, максимальная высота пены для которого не превышала 20 мм. Для всех ПАВ характерна высокая пеностабилизирующая способность. Значения устойчивости пены во всем исследуемом интервале температур приближаются к единице.

Ввиду рыхлости пены и дерматологической жесткости СЭК появляется необходимость использования со-ПАВ для улучшения качества пены. В соответствии с этим, дальнейшим этапом работы было изучение пенообразующей и пеностабилизирующей способности композиций анионных и неионогенных ПАВ. Параметры вспенивания композиций определялись при $T=40^0\text{C}$ и концентрации 1%_{масс.}. Молярные соотношения АПАВ (СЭК-2)/НПАВ в растворе (%_{масс.}) составляли 75:25, 50:50, 25:75.

Анализ результатов, показывает, что композиции ПАВ при всех соотношениях обладают высокой пенообразующей способностью. Величина H_0 для композиций СЭК с ОКСИПАВ и диламидом К находится в интервале 225-245 мм (рисунок 2,3), с диламидом ПС - в интервале 180-200 мм.

Для пен, полученных из растворов композиций, характерна более плотная и мелкая структура по

сравнению с СЭК, что способствует наилучшему удалению загрязнений с какой – либо поверхности.

Кроме того, для всех композиций обнаружен синергический эффект, проявляющийся в увеличении пенообразующей способности композиции по сравнению с аддитивным значением.

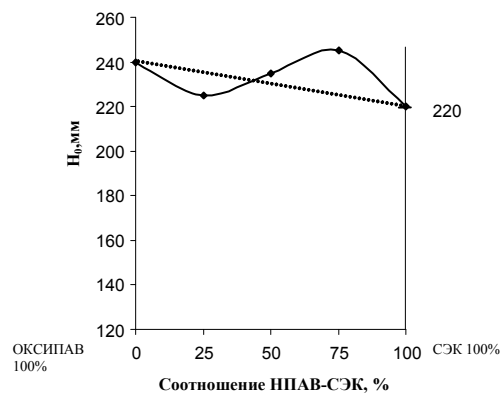


Рис. 2 – Зависимость максимальной высоты пены H_0 от соотношения ОКСИПАВ- СЭК-2

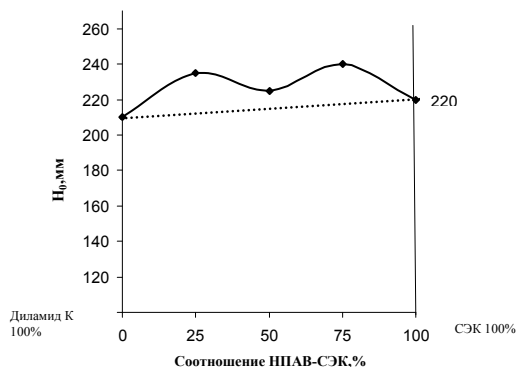


Рис. 3 – Зависимость максимальной высоты пены H_0 от соотношения Диламид К- СЭК-2

Все композиции отличаются высокой стабильностью, величина устойчивости приближается к единице.

Можно предположить, что наличие синергического эффекта связано с процессом агрегации и образованием смешанных мицелл. Гидрофильные группы неионогенного ПАВ могут включаться между гидрофильными группами анионного ПАВ, снижая, таким образом, электростатическое отталкивание заряженных анионных групп, и, в то же время, снижая плотность заряда и электрический потенциал на поверхности мицеллы [5].

Кроме того, неионогенное ПАВ имеет в своем составе полярные группы и способно образовывать водородные связи с молекулами воды [6]. Это признак эффективного пеностабилизатора. Наличие НПАВ в композиции ведет к увеличению вязкости поверхностного слоя раствора и пленок, возникающее вследствие снижения проницаемости пленок для воздуха. В результате этого замедляется скорость истечения жидкости из пленок, и пена становится более стабильной, что и было отмечено для составленных нами композиций.

Задачей следующего этапа исследований было установление взаимосвязи между пенообразующей способностью, равновесными значениями поверхностного натяжения и кинетикой формирования поверхностного слоя исследуемых ПАВ, поскольку скорость формирования адсорбционных слоев ПАВ на границе раздела раствора с воздухом часто решающим образом влияет на протекание различных технологических процессов. Кроме того, изучение кинетики формирования поверхности дает важную информацию о природе поверхностных явлений, что необходимо для понимания механизма действия ПАВ в технологических процессах и управления их действием.

В связи с этим, было определено поверхностное натяжение водных растворов СЭК, ОКСИПАВ, диламида К, диламида ПС и их композиций. Известно, что для достижения равновесного поверхностного натяжения на свежесформированной поверхности растворов ПАВ требуется время. В качестве основных факторов, определяющих скорость понижения поверхностного натяжения, можно назвать объемную диффузию и процессы перестройки в поверхностном слое [7].

В процессе измерения обнаружено изменение γ во времени, связанное с релаксацией поверхности, поэтому была исследована кинетика изменения γ с тем, чтобы не только в дальнейшем воспользоваться равновесными значениями, но и исследовать особенности формирования поверхностных слоев ПАВ на границе с воздухом. Равновесное значение определялось на основе анализа кинетических кривых γ , представленных на рисунке 4.

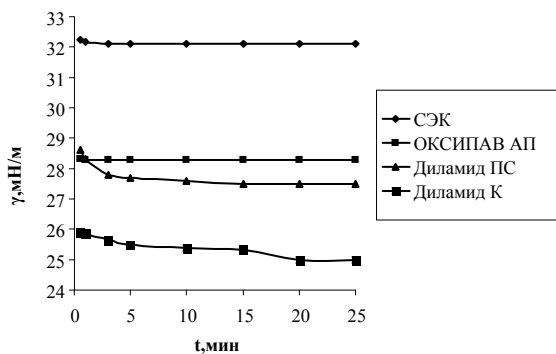


Рис. 4 – Кинетические кривые формирования поверхностного слоя растворов ПАВ различной природы (C=1%масс, T=40°C)

Равновесные значения поверхностного натяжения, время его установления для растворов индивидуальных ПАВ и их композиций различного состава, аддитивные значения поверхностного натяжения для композиций ($\gamma_{ад}$) приведены в табл. 1.

Сравнительный анализ значений γ растворов индивидуальных ПАВ и их композиций указывает на наличие синергического эффекта, проявляющегося в более интенсивном снижении поверхностного натяжения воды в присутствии композиций по сравнению с аддитивным значением $\gamma_{ад}$.

Таблица 1 - Равновесные значения поверхностного натяжения, время его установления для растворов индивидуальных ПАВ и их композиций различного состава, аддитивные значения поверхностного натяжения для композиций

Композиция СЭК-ОКСИПАВ		γ , мН/м	$\gamma_{ад}$, мН/м	$\Delta\gamma$, мН/м	τ_p , мин
Сод. СЭК	Сод. ОКСИПАВ				
100	0	32,1	-	-	3
75	25	29,89	31,74	1,85	3
50	50	28,48	30,19	1,71	3
25	75	26,87	29,24	2,37	1
0	100	28,27	-	-	1
Композиция СЭК-Диламид К		γ , мН/м	$\gamma_{ад}$, мН/м	$\Delta\gamma$, мН/м	τ_p , мин
Сод. СЭК	Сод. Диламид К				
100	0	32,1	-	-	3
75	25	29,48	30,33	0,85	5
50	50	27,4	28,55	1,15	5
25	75	26,08	26,78	0,7	10
0	100	25	-	-	20
Композиция СЭК-Диламид ПС		γ , мН/м	$\gamma_{ад}$, мН/м	$\Delta\gamma$, мН/м	τ_p , мин
Сод. СЭК	Сод. Диламид ПС				
100	0	32,1	-	-	3
75	25	29,91	30,95	1,04	3
50	50	28,8	29,79	0,99	1
25	75	27,01	28,64	1,63	1
0	100	27,48	-	-	15

Для композиций СЭК+ диламид ПС $\Delta\gamma = 1-1,64$ мН/м в зависимости от состава ($\Delta\gamma$ разница между равновесным и аддитивным значением γ). $\Delta\gamma$ для композиций СЭК+ диламид К 0,7- 1,15 мН/м. В наибольшей степени эффект синергизма обнаружен для композиции СЭК+ОКСИПАВ, для соотношения СЭК(25):ОКСИПАВ(75) $\Delta\gamma \approx 2,4$ мН/м и композиции СЭК (25)+ диламид ПС(75) $\Delta\gamma \approx 1,64$ мН/м (именно для этой композиции был обнаружен наибольший синергический эффект при исследовании пенообразующей способности).

Сравнительный анализ величин τ_p для растворов индивидуальных ПАВ и их композиций позволяет сделать вывод о том, что достаточно существенную роль играет природа ПАВ. Для анионного ПАВ СЭК $\tau_p=5$ минут, неионных диламида К и диламида ПС $\tau_p=20$ и 15 минут соответственно. Наибольшей скоростью формирования обладает ОКСИПАВ, τ_p для которого равно 1 минуте. Анализируя τ_p композиций, можно

сделать вывод о том, что скорость достижения равновесного значения γ в некоторых композициях выше чем у индивидуальных ПАВ ($\tau_p \approx 1-3$ минуты), что по нашему мнению оказывает существенное положительное влияние на пенообразующую способность растворов ПАВ, так как для композиций с наименьшим значением τ_p наблюдались наилучшие параметры вспенивания.

Заключение

На основании результатов данных исследований можно сделать вывод о том, что пенообразующая способность растворов ПАВ существенным образом зависит от кинетики формирования поверхностного слоя, поскольку композиции, обладающие меньшей поверхностной активностью, но малым временем формирования поверхности, характеризуются наилучшими параметрами вспенивания. В качестве со-ПАВ при оценке пенообразующей способности наилучшим

образом проявил себя кокамидопропил-диметиламинооксид (ОКСИПАВ).

Литература

1. В. П. Барабанов, С. А. Богданова, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **4**, 7-25 (2010);
2. К.Р.Ланге, *Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение в косметических средствах*. СПб, Профессия, 2004, 240с.;
3. Т. Коини, В.Эстермайер, А.Хебер, *SOEFW-Journal*, **1**, 4-10 (2003);
4. К. К. Тихомиров, *Пены теория и практика их получения и разрушения*. Химия, Москва, 1983, 264 с.;
5. Л. П. Семихина, Е.Н. Москвина, И.В.Кольчевская, *Вестник Тюменского Государственного Университета*, **5**, 85-91 (2012);
6. Н. Шенфельд, *НПАВ на основе оксида этилена*. Химия, Москва, 1982, 752 с.;
7. А. Е. Ким, А. С Градский, *Практикум по технологии косметических средств: коллоидная химия поверхностно-активных веществ и полимеров*, Топ-Книга, Москва, 2002, 143с

© А. О. Эбель – канд. хим. наук, доц. кафедры физической и коллоидной химии КНИТУ, annaebel@mail.ru; Р. Д. Таджиева – студ. той же кафедры, gimnka91@inbox.ru; С. А. Богданова – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, polyswet@mail.ru.