

УДК 547

## ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ

Ермолаева В.А.

*Муромский институт (филиал)**Владимирского Государственного университета*

Подробная информация об авторах размещена на сайте

«Учёные России» - <http://www.famous-scientists.ru>

**В статье дана краткая характеристика основных компонентов современных синтетических моющих средств. Описано их назначение, химическая структура, способы получения.**

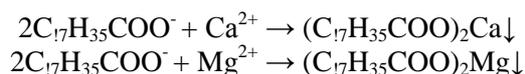
Моющими средствами называют сложные органические соединения, применяемые в чистом виде или с добавками для стирки, мытья и чистки текстильных изделий и предметов домашнего обихода. Самое простое и общеизвестное моющее средство – мыло – представляет собой смесь натриевых солей высших жирных

кислот: пальмитиновой  $C_{15}H_{31}-COONa$ , стеариновой  $C_{17}H_{35}-COONa$  и олеиновой  $C_{17}H_{33}-COONa$ . Твердые мыла — натриевые соли; жидкие (медицинские) мыла — калиевые соли высших жирных кислот. В водных растворах мыла гидролизуются, в результате чего раствор приобретает щелочную реакцию:



Мыла - широко распространенные и давно известные моющие средства - были получены на Ближнем Востоке более 5000 лет назад. Однако они имеют ряд недостатков. Прежде всего, в «жесткой» воде

(воде, содержащей растворимые кальциевые и магниевые соли) происходит потеря их моющей способности вследствие образования нерастворимых кальциевых и магниевых мыл.

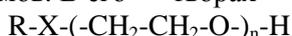


Кроме того, мыла нельзя использовать в качестве моющих средств в кислой среде, так как происходит их разложение с выделением жирных кислот. Моющие свойства мыл значительно снижаются в воде, содержащей большое количество солей, например, в морской. К этим техническим недостаткам обычных мыл следует добавить огромный экономический недостаток — использование для их производства пищевых жиров, колоссальное потребление пищевого сырья в мыловаренной промышленности. Между тем они с успехом могут быть заменены продуктами переработки нефти, угля и природных газов. В настоящее время использование пищевых жиров для получения моющих средств сводится к минимуму. Актуальная

задача получения синтетических моющих веществ из непищевого сырья успешно решена. Получен богатый ассортимент синтетических моющих средств СМС, обладающих значительно более высокими моющими свойствами по сравнению с обычными мылами. Особенно широкое распространение эти средства получили в последние десятилетия. Синтетические моющие средства легко дозируются, хорошо растворяются в воде при комнатной температуре, не требуют предварительного умягчения воды и хорошо отмывают загрязнение в воде любой жесткости, в том числе и морской, проявляют моющее действие при сравнительно низкой температуре (20—30° С), хорошо отмывают ткань в нейтральной, кислой и щелочной среде.

Основная цель применения МС – удаление загрязнений, которые представляют собой смесь твердых частиц (пыли, сажи, соли и др.) и жировых, белковых пленок, прилипших к поверхности тканей и других предметов. Чтобы удалить загрязнение нужно отделить его от очищаемой поверхности, перевести грязевые частицы в моющий раствор, удержать их в моющем растворе до его смены и устранить возможность повторного осаждения на очищаемую поверхность. Следовательно, моющая жидкость должна обладать хорошей смачивающей способностью, легко проникать в поры тканей и других материалов, в трещины грязевых частиц, а также между загрязнениями и отстирываемой поверхностью. Поэтому основной компонент СМС – поверхностно-активные вещества ПАВ, способные значительно понижать поверхностное натяжение воды.

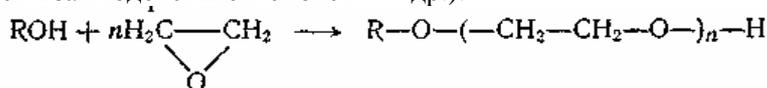
Поверхностные явления на границе раздела фаз относятся к сложным физико-химическим процессам. Характерной особенностью всех ПАВ является то, что длина их молекулы значительно превосходит ее поперечный размер, их молекулы содержат две части: полярную гидрофильную группу (притягивается к воде) и неполярный гидрофобный (отталкивается от воды) углеводородный или ароматический радикал. Гидрофобной частью, как правило, является углеводородный остаток, содержащий 8—20 углеродных атомов. В его



где R – углеводородный радикал, X – сера, кислород или



Из неионогенных моющих веществ наиболее распространены вещества, которые получают взаимодействием эпокси-



В зависимости от числа молекул эпоксида, участвующих в реакции, получаются вещества с различной длиной молекулы и с различными физико-химическими свойствами. Если, например, олеиловый спирт  $C_{18}H_{37}OH$  конденсируется с 6—8 молекулами окиси этилена, то получаются вещества, применяемые для мытья шерсти; при конденсации его с 10—15 молекулами — вещества, используемые

состав могут входить атомы других элементов, а также ароматические и циклопарафиновые кольца. Гидрофильными являются остатки  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COONa$ ,  $-SO_3Na$  и т.п. Полярная группа обладает значительным электрическим моментом диполя и хорошо гидратируется.

При взаимодействии с водой молекулы погружаются в нее своими гидрофильными группами, гидрофобная часть располагается выше уровня воды. Чем длиннее углеводородный радикал, тем хуже вещество растворяется в воде, тем большая доля его находится в поверхностном слое [1]. Уменьшение поверхностного натяжения происходит за счет накопления менее полярных молекул ПАВ в поверхностном слое жидкости и увеличения межмолекулярного расстояния. Взаимное притяжение между углеводородными частями молекул мыла значительно меньше, чем между молекулами воды.

ПАВ по своим физико-химическим свойствам делятся на три группы: молекулярные (электрически нейтральные молекулы спиртов, карбоновых кислот, белков), анион- и катионактивные ионогенные вещества. Молекулы ионогенных ПАВ в водной среде диссоциируют на ионы, однако поверхностно-активным может быть анион или катион.

1. Неионогенные – соединения, не способные к диссоциации в водных растворах

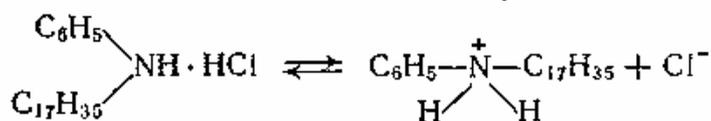
с соединениями, содержащими гидроксильную группу (спиртами, фенолами и др.):

в качестве моющих средств для искусственного волокна и хлопка; с 20—30 молекулами окиси этилена получаются вещества, применяемые в качестве эмульгаторов.

Неионогенные моющие вещества сохраняют хорошую моющую способность независимо от кислотности и жесткости воды.

2. Ионогенные - соединения, способные к диссоциации в водных растворах.

Ионогенные катионные (катионоактивные). В результате электролитической диссоциации катионоактивных веществ



Катионные соединения (органические азотсодержащие основания и их соли) менее эффективны, как моющие средства и применяются в основном в качестве бактерицидных препаратов.

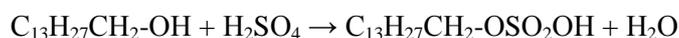
3. Ионогенные анионные (анионоактивные) вещества. В результате электролитической диссоциации анионоактивных веществ часть молекулы, содержащая углеводородный радикал, образует анион и является поверхностноактивной.

- алкилкарбонаты – натриевые соли высших карбоновых кислот (от C<sub>10</sub> и вы-

ше) общей формулы C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>COONa, т. е. по существу они не отличаются от обычных мыл.

алкилсульфаты – натриевые соли моносульфоэфиров высших алифатических спиртов C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>CH<sub>2</sub>O-SO<sub>2</sub>-ONa

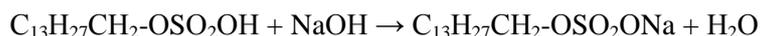
*Первичные алкилсульфаты* получают из высших алифатических спиртов нормального строения при действии на них серной или хлорсульфоновой кислот или серного ангидрида:



Реакцию ведут непрерывным методом при температуре, зависящей от природы исходных спиртов. Процесс проводят в сульфураторах — аппаратах, изготовленных из кислотоупорной стали и выложен-

ных внутри свинцом, или в эмалированных аппаратах.

Далее полученный сульфоэфир нейтрализуют водным раствором едкого натра при 50—60°C.



Исходные высшие алифатические спирты получают восстановлением высших карбоновых кислот нормального строения (которые в свою очередь получают при окислении парафина).

*Вторичные алкилсульфаты* R<sub>2</sub>CH—OSO<sub>2</sub>ONa получают действием серной кислоты на олефины, содержащиеся в количестве 60—75% в продуктах крекинга парафина [2].

Алкилсульфаты представляют собой твердые кристаллические вещества или желатинообразные осадки. Они обладают очень хорошими моющими свойствами, на которые не оказывают влияния жесткость воды и кислотность среды. Алкилсульфаты практически не гидролизуются. Первичные алкилсульфаты обладают наилучшей моющей способностью при наличии

12—14 углеродных атомов в цепи, вторичные — при наличии 8—18 углеродных атомов.

- алкилсульфонаты – соли жирных сульфокислот общей формулы R-SO<sub>3</sub>-Na, где R – углеводородный радикал, содержащий 12-20 углеродных атомов.

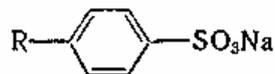
В них атом серы связан непосредственно с атомом углерода, а не через кислород, как у алкилсульфатов. Это дешевые моющие вещества, обладающие достаточной устойчивостью к гидролизу и нечувствительные к жесткости воды. Они получают действием сернистого ангидрида и хлора (сульфохлорирование) на предельные углеводороды, содержащиеся в керосиновых или масляных фракциях парафинистых нефтей.



Полученные сульфохлориды затем переводят в алкилсульфонаты:

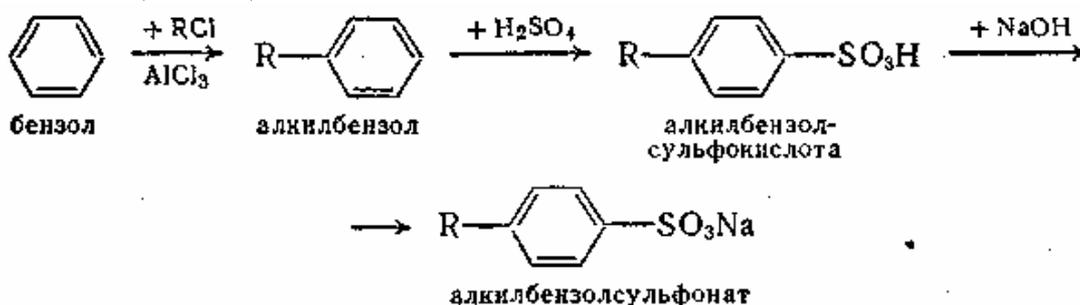


- алкиларилсульфонаты (сульфонолы) – соли алкилированных ароматических сульфокислот, где R – углеводородный радикал, содержащий 12-14 углеродных атомов.



Алкиларилсульфонаты в связи с простотой их получения, доступностью исходного сырья, хорошей химической стойкостью и моющими свойствами являются наиболее распространенными синтетическими моющими веществами.

Исходными продуктами для их получения служат ароматические углеводороды, в основном бензол. Процесс получения алкилбензолсульфонатов протекает по схеме



Исходные хлористые алкилы RCl с длинной цепью углеродных атомов, необходимые для синтеза алкилбензолов, получают обычно хлорированием фракций керосиновых дистиллятов, содержащих углеводороды со средним молекулярным весом, соответствующим додекану  $C_{12}H_{26}$  или тридекану  $C_{13}H_{28}$ .

Моющее действие обусловлено способностью ПАВ адсорбироваться на поверхностях воды и твердых тел, увеличивать их смачиваемость. Молекулы ПАВ располагаются так, что на поверхности жировых капель будут находиться гидрофильные, а внутри капель — гидрофобные части молекул мыла. Частицы грязи набухают, дробятся, обволакиваются пленкой мыла, при этом уменьшается сцепление частиц грязи между собой и очищаемой поверхностью. При небольшом механическом воздействии (перетирании руками или в стиральной машине) частицы загрязнений легко отделяются и переходят в раствор, где находятся во взвешенном состоянии. Чтобы предотвратить оседание загрязнений на ткань в состав СМС вводят натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы  $[C_6H_7O_2(OH)_2-OCH_2COONa]_n$ .

В качестве стабилизаторов пены в СМС добавляются алкилоламыды  $R-CONHCH_2CH_2OH$  в количестве 1—3%.

В зависимости от pH среды моющая способность изменяется. Анионактивные моющие вещества проявляют моющий эффект лишь в щелочной и нейтральной среде, в кислой среде они сами закрепляются на ткани. Катионактивные моющие вещества проявляют моющее действие в нейтральной и слабокислой средах. Поэтому в состав СМС вводят различные добавки. Кислая и нейтральная среды (сульфат натрия  $Na_2SO_4$ ) благоприятны для стирки изделий из волокон животного происхождения (шерсть, шелк). Щелочная (сода кальцинированная  $Na_2CO_3$ , тринатрийфосфат  $Na_3PO_4$ , полифосфаты, силикат натрия  $Na_2SiO_3$ ) — для стирки изделий из волокон растительного происхождения (лен, хлопок); умеренно щелочная среда — для стирки тканей из искусственных и синтетических волокон. Кроме того, щелочные добавки улучшают эмульгирующую способность и коллоидную структуру моющих растворов, способствуют получению более прочных пленок моющего вещества вокруг частиц загрязнения, смягчают воду, связывают соли жесткости,

способствуют разрушению жировых загрязнений.

В некоторые средства для стирки хлопка и льна вводят химические отбеливатели, в большинстве случаев перборат натрия  $\text{NaBO}_3$ . При температуре выше  $65^\circ\text{C}$  это соединение выделяет кислород, который обесцвечивает и окисляет органические соединения, одновременно дезинфицируя изделие. Используют также оптические отбеливатели, оседающие на ткани при стирке, но не разрушающие ее.

Некоторые загрязнения белкового происхождения отстирываются особенно трудно. Молекулы белка прочно скрепляются с волокнами ткани и удерживают жир, углеводы, механические загрязнения, причем прочность этих связей со временем возрастает. При стирке в горячей воде, глажении горячим утюгом белок свертывается и еще прочнее скрепляется с волокнами. Для удаления загрязнений белкового происхождения существуют особые стиральные средства («био»), содержащие ферменты - вещества биологического происхождения, которые при температуре не выше  $40^\circ\text{C}$  разрушают белки (при темпе-

ратуре выше  $60^\circ\text{C}$  ферменты разрушаются сами). Эти средства предназначены для стирки изделий из льняных, хлопчатобумажных, искусственных и синтетических волокон. Их нельзя применять для стирки шерстяных и шелковых тканей — вместе с белковыми загрязнениями разлагается сама ткань.

Таким образом, ПАВ, щелочные добавки, химические отбеливатели и ферменты - это основные вещества, разрушающие загрязнения и удаляющие их с ткани, т.е. основные компоненты современных СМС.

В настоящее время ведутся интенсивные работы по созданию синтетических моющих средств, легко разрушающихся при биохимических методах очистки сточных вод.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Болдырев А.И. // Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1983. – 408 с.
2. Жиряков В.Г. // Органическая химия. – М.: Химия, 1987. – 407 с.

### **CHEMICAL STRUCTURE OF THE BASIC COMPONENTS OF SYNTHETIC DETERGENTS**

Yermolayeva V.A.

*Murom institute (branch) of Vladimir State university*

The brief characteristic of the basic components of modern synthetic washing-up liquids is given in article. Their purpose, chemical structure, ways of reception is described.