

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Досліджено колоїдно-хімічні властивості екологічно безпечних поверхнево-активних речовин (ПАР): Бетайну, Неонолу, Синтанолу АЛМ 5, Сульфоблабу, Проксанолу 268. Визначено поверхневий натяг, критичну концентрацію міцелутворення (ККМ), змочувальну, солюбілізійну здатність водних розчинів екологічно безпечних ПАР. Запропоновано оптимальні умови застосування екологічно безпечних ПАР для підвищення ефективності здійснення технологічних процесів.

Ключові слова: екологічно безпечні ПАР, текстильно-допоміжні речовини, опорядження, фарбування

O.A. PARASKA, S.A. KARVAN, T.S. RAK

Khmelnitsky National University

THE RESEARCH OF PROPERTIES OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY SURFACTANTS

During the exploitation of textile products the human body has a direct contact with textile materials for whole life, so today the problem of their safety is particularly important in the production of textiles and clothes. To get the textile materials with special properties it is possible the use of surfactants, polyelectrolytes, polymer dispersions, mineral nanoparticles, active additives and synergistic composition based on them. After processing the textiles by standard textile chemicals with complex action the adhesive, water-repellent, capillary, antistatic, hygienic, anti-microbial and other properties are imparted to textile materials depending on their specific purpose and application areas. Thus, the selection of environmentally friendly raw materials combined with modern technology is an important and urgent task that will ensure the production of high quality and safe standard textile chemicals.

In this research the colloidal and chemical properties of environmentally friendly surfactants (Betaine, Proksanol 268, Sulfolab, Sintanol ALM 5, Neonol) were studied. The quantitative and qualitative indicators to assess the technological properties of environmentally friendly surfactants were determined.

Keywords: environmentally friendly surfactant, textile additives, finishing, dyeing, printing.

Вступ

Ринок текстильної і легкої промисловості є динамічним і постійно розширюється завдяки поповненню асортименту новими текстильними матеріалами на основі сумішей природних, штучних і синтетичних волокон з використанням текстильних ефектів і спеціальних видів опорядження. Слід підкреслити, що в умовах ринкової економіки рівень екологічної безпеки будь-якого товару, включаючи текстильну продукцію, визначає не тільки рівень його конкурентоспроможності на ринку, але й стає домінуючим критерієм комплексної оцінки рівня якості. Аналіз світового ринку екологічно безпечних груп виробів легкої і текстильної промисловості, показує, що існує взаємозв'язок між станом ринку, наприклад, видів товарів легкої і текстильної промисловості і ресурсним забезпеченням підприємств, що виробляють ці товари, екологічно безпечними видами сировини (волокнами, нитками, барвниками, текстильно допоміжними речовинами, апретатами та ін.). Законодавцями розвитку та функціонування цього ринку є відомі корпорації і брендові підприємства з пошиття одягу і взуття (торгові марки Dolce & Gabbana[®], Hermes[®], Armani[®], Christian Dior[®], Versace[®]) та провідні транснаціональні компанії (Adidas[®], Puma[®], Reebok[®], Nike[®] та інші), які займаються виробництвом екологічно безпечних виробів легкої і текстильної промисловості на міжнародному ринку.

Аналіз літературних джерел [1, 2] показав, що основними видами сировини для виробництва екологічно безпечної продукції на підприємствах текстильної і легкої промисловості є натуральні волокна і виготовлені з них текстильні полотна, натуральна шкіра, натуральні (переважно рослинні) та нетоксичні синтетичні барвники, текстильно допоміжні речовини, апретати і мийні засоби, які піддаються біорозкладу.

В процесі експлуатації текстильних виробів, організм людини має безпосередній контакт з текстильними матеріалами протягом всього життя, тому питання їх безпечності на сьогодні є особливо важливим у виробництві текстильних матеріалів і одягу. Отримати текстильні матеріали зі спеціальними властивостями можливо за допомогою застосування поліелектролітів, дисперсій полімерів, мінералів, наночастинок, активних добавок та синергетичних композицій на їх основі. Після обробки текстильно допоміжними речовинами (ТДР) комплексної дії текстильні матеріалам надаються антиадгезійні, водовідштовхувальні, капілярні, антистатичні, гігієнічні, антимікробні властивості в залежності від їх конкретного призначення і галузі застосування [3]. Таким чином, підбір екологічно безпечних видів сировини у поєднанні з сучасними технологіями є важливим і актуальним завданням, що дозволить гарантувати випуск високоякісних та безпечних ТДР.

Постановка завдання дослідження

Для забезпечення рентабельності текстильної продукції та її асортименту сьогодні впроваджуються екологічно безпечні технології, що характеризуються: суміщенням технологічних операцій і процесів; скороченням часом здійснення; зниженням витрат води і хімічних реагентів в тому числі за рахунок розпилення розчинів і застосування пінних складів; повторного використання води; використанням ПАР,

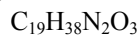
ТДР. Засоби для опорядження повинні відповідати наступним гігієнічним вимогам: не повинні надавати подразнювальної і алергенної дії на організм людини при дотриманні режиму їх використання. Вони не повинні мати тератогенний, канцерогенний, ембріотоксичний, мутагенний та інші негативні впливи на організм людини; до рецептури засобів для опорядження повинні входити інгредієнти, що випускаються за нормативною документацією, погодженою з органами санітарно-епідеміологічної служби України; не містять хімічні речовини I та II класів небезпеки; агрегатні стани композицій повинні запобігати попаданню в дихальні шляхи, травний тракт і на слизові оболонки людини при їх використанні; синтетичні композиції не повинні змінювати фізико-хімічних властивостей оброблюваних матеріалів і погіршувати їх гігієнічні властивості; при розробці нових рецептур композицій слід використовувати ПАР з високим ступенем біодеградації (біоПАР) [2, 4].

БіоПАР, на відміну від синтетичних, піддаються біодеградації є екологічно безпечними. Специфічні властивості біогенних ПАР визначають перспективи їх використання для створення нових і модифікації існуючих препаратів. Практичне застосування біоПАР зумовлене їх здатністю істотно знижувати поверхневий і міжфазний натяг водних розчинів, емульгувати гідрофобні речовини, регулювати змочування поверхонь і реологію розчинів. БіоПАР мають високу ефективність, підвищують активність ферментів. У зв'язку із цим біоПАР є перспективними як самостійні реагенти, а також для створення препаратів комплексної дії.

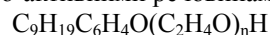
Об'єкти та методи дослідження

Для дослідження були обрані екологічно безпечні ПАР вітчизняного і закордонного виробництва: Бетаїн, Неонол, Синтанол АЛМ 5, Сульфолоаб, Проксанол 268, які володіють високим ступенем біорозкладу [5].

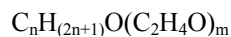
Бетаїн є амфотерною поверхнево-активною речовиною. Виробляється з жирних кислот кокосового масла, прозора рідина жовтуватого кольору зі слабким характерним запахом. Допоміжний ПАР, не подразнює шкіру, зменшує подразнювальну дію інших ПАР, у поєднанні з аніонними ПАР використовується як загусник, покращує піноутворювальну здатність і підвищує безпечність ТДР. Вміст основної речовини від 46 до 48 %. Хімічна формула:



Неонол - оксиетильований нонілфенол, технічна суміш ізомерів оксиетильованих алкілфенолів на основі тримерів пропіленів. Оксиетильовані моноалкілфеноли на основі тримерів пропілену є високоєфективними неіоногенними поверхнево-активними речовинами. Хімічна формула:

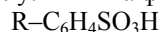


Синтаноли – оксиетильованні спирти, являють собою суміш поліетиленгліколевих естерів з різною кількістю оксиетиленових груп і величиною радикала R. Синтанол АЛМ 5 неіоногенна поверхнево-активна речовина, хімічна формула:



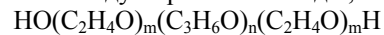
де n від 10 до 13 довжина вуглецевого ланцюга, m від 7 до 10 ступінь етоксиетилування. Марка позначається за ступенем етоксиетилування, наприклад, АЛМ 5, m=5.

Сульфолоаб отримують сульфуванням лінійного алкілбензолу, використовують для отримання алкілбензолсульфонатів – компонентів мийних засобів, ПАР, для флотації руд. В'язка речовина коричневого кольору, утворює стійку піну, мийна здатність не знижується у жорсткій воді, ступінь біорозкладу 90 %. Застосовується в якості піноутворювача для піноізолу. Хімічна формула:



де R для основної фракції – $C_{12}H_{25} - C_{14}H_{29}$

Проксаноли – блоксополімери етиленоксиду і пропілен оксидів, загальної формули:



де n і (m + m'), варіюють від декількох одиниць до декількох десятків; молярна маса від 1000 до 20000, частка поліоксиетиленових блоків може складати від 10 до 80 % за масою.

Проксанол-268 (n = 45, (m + m') = 260). Розчинність проксанолів залежить від молярної маси і від співвідношення компонентів n і (m + m'), розчиняються краще в холодній воді. Змочувальна здатність проксанолів погіршується із зменшенням частки гідрофільних поліоксиетильованих блоків у молекулі, піноутворювальна здатність зростає із збільшенням молярної маси.

З метою оцінки ефективності дії та активності ПАР в різних середовищах і прогнозування оптимальних добавок в технологічних процесах, визначали колоїдно-хімічні властивості екологічно безпечних ПАР [6]:

- поверхневий натяг розчинів ПАР при температурі 20⁰С, σ (мН/м);
- критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ, г/л);
- змочувальну здатність розчинів ПАР, яку характеризували крайовим кутом змочування парафінової поверхні (θ, град);
- оптичну густину (каламутність) (D);
- солубілізійну здатність (S);
- здатність до піноутворення поверхнево-активної речовини, яку оцінювали висотою стовпа піни (H₀, мм), утвореного з розчинів ПАР і його стійкістю (S_p, %).

Експериментальна частина

Колоїдно-хімічні властивості [7] водних розчинів екологічно безпечних ПАР при критичній концентрації міцелювання наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Колоїдно-хімічні властивості екологічно безпечних ПАР

Властивості	Бетаїн	Проксанол 268	Сульфолаб	Синтанол ALM 5	Неонол
Молярна маса, г/моль	342,57	13000	322	362,54	12748
ККМ, моль/л	$2,8 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$0,72 \cdot 10^{-4}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$
σ , мН/м	71,04	64,46	60,88	70,61	52,6
θ , град	73,74	75,43	69,47	80,47	46,21
D	0,16	0,025	0,06	0,035	0,19
H ₀ , мм	33	24	60	11	24
Sp, %	91	64	89	90	87

Оцінка ефективності змочувальної дії ПАР важлива при їх використанні в процесі миття текстильних матеріалів. В результаті орієнтованої адсорбції ПАР на твердих поверхнях відбувається їх гідрофілізація і відповідно підвищення змочувальності розчинником.

На рисунку 1 наведено приклади залежності крайових кутів змочування парафінової поверхні від концентрації їх у розчині. Крайові кути вимірювались в момент контакту розчину з парафіном (θ_1) і через 15 хвилин, коли встановлюється термодинамічна рівновага – рівноважний кут змочування (θ_2). Дослідження показали, що із зростанням концентрацій ПАР від $4 \cdot 10^{-4}$ до $2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л збільшується швидкість розтікання краплі, що свідчить про збільшення змочувальної здатності розчинів, після чого крайові кути досягають граничного значення. Характерною особливістю в ході кривих $\theta=f(C)$ є різка різниця в значенні крайових кутів при малих концентраціях розчинів, і навпаки, майже повне згладжування цих відмінностей в розчинах з більшою концентрацією ПАР.

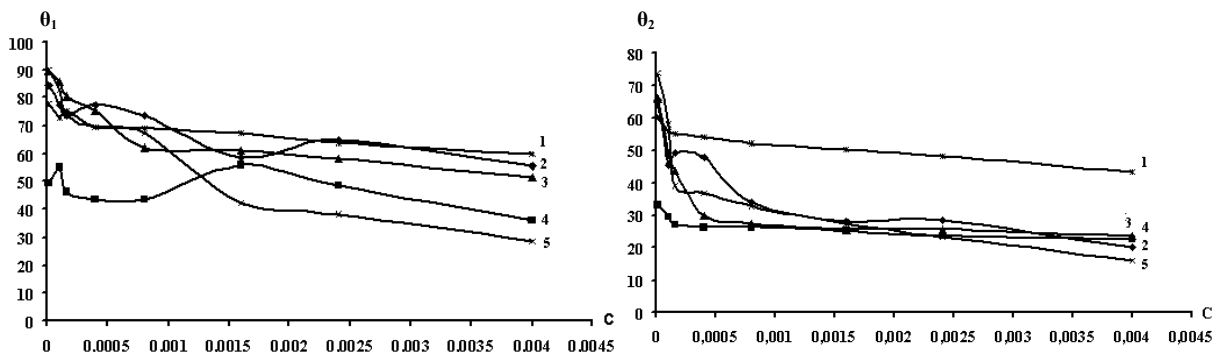


Рис. 1 – Залежність крайових кутів змочування (θ , град) парафінової поверхні від концентрації розчинів (C, моль/л): 1- Проксанол 268, 2-Бетаїн, 3-Синтанол АЛМ 5, 4 - Неонол, 5- Сульфолаб

Явище солубілізації широко використовується в різних процесах, пов'язаних із застосуванням ПАР, наприклад в емульсійній полімеризації, при виготовленні емульсійних змашувальних рідин, одержанні фармацевтичних препаратів, харчових продуктів [8]. В результаті солубілізації одержують стійкі дисперсні системи (мікроемульсії, ультрамікрогетерогені емульсії). Аналіз результатів дослідження солубілізації барвника жиророзчинного червоного розчинниками ПАР, якій характеризували вимірюванням оптичної густини розчинів (D), показує, що цей процес протікає в широкому інтервалі концентрацій (рис. 2). При цьому мінімальна солубілізаційна здатність відповідає концентраціям порядку ККМ, а максимального значення вона досягає при концентраціях, що перевищують ККМ в 2 рази.

Після ККМ починається різке зростання солубілізації барвника розчинами ПАР. Солубілізаційна здатність сульфолабу і проксанолу 268 відбувається при більш високих концентраціях, що пояснюється адсорбцією молекул ПАР на барвнику, який застосовується для визначення солубілізації.

Для оцінки піноутворювальних властивостей розчинів ПАР та їх сумішей використовують різні критерії: кратність, стабільність (стійкість) і дисперсність піни. Комплексною характеристикою, що враховує максимальний за даних умов об'єм піни і час її життя є піноутворювальна здатність розчину. Кількісно вона виражається об'ємом піни (або висотою пінного стовпа), який можна отримати в конкретних умовах (спосіб піноутворення, температура, концентрація ПАР, рН, і т.д.) з певного об'єму розчину. Під стійкістю піни в загальному випадку розуміють її здатність зберігати незмінними у часі основні параметри: дисперсність бульбашок, вміст рідини (кратність) і об'єм піни в цілому. Основною і найбільш ефективною методикою визначення піноутворювальної здатності розчинів є метод виливання Росса-Майлса (ДСТУ ISO 696: 2005). Цей метод прийнятий в багатьох країнах в якості стандартного [9]. Піноутворювальну здатність

розчинів ПАР при різних концентраціях розчину оцінювали за висотою пінного стовпа: H_0 , мм – висота пінного стовпа в момент утворення та H_5 , мм - через 5 хвилин після утворення піни. Результати досліджень представлено в таблиці 2.

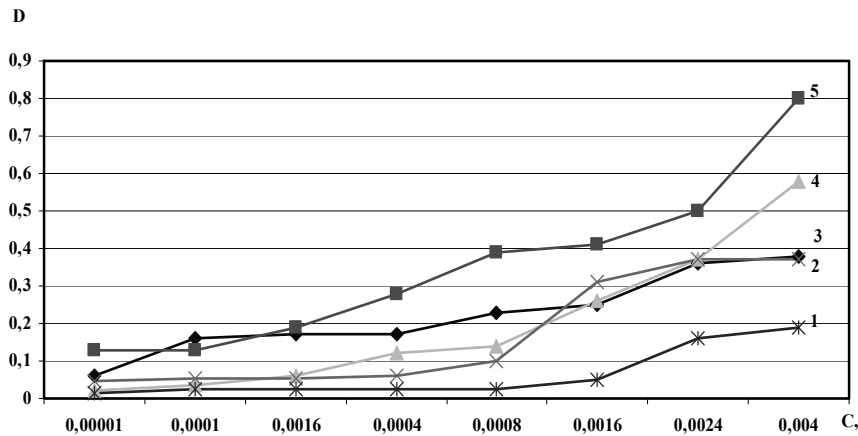


Рис. 2 – Залежність оптичної густини розчинів (D) від концентрації (C):
1- Проксанол 268, 2-Бетаїн, 3- Синтанол АЛМ 5, 4- Сульфолоаб, 5- Неонол

Таблиця 2

Піноутворювальна здатність розчинів екологічно безпечних ПАР

C, моль/л	Бетаїн		Неонол		Синтанол АЛМ 5		Сульфолоаб		Проксанол 268	
	H_0	H_5	H_0	H_5	H_0	H_5	H_0	H_5	H_0	H_5
10^{-5}	10	5	20	18	5	2	10	2	14	9
10^{-4}	15	15	23	20	10	8	16	14	24	19
$1.6 \cdot 10^{-4}$	17	15	24	21	10	9	28	25	30	25
$4 \cdot 10^{-4}$	33	30	35	31	11	10	60	51	55	30
$8 \cdot 10^{-4}$	111	103	35	32	11	10	85	80	50	23
$1.6 \cdot 10^{-3}$	115	109	55	50	12	11	92	85	49	25
$2.4 \cdot 10^{-3}$	115	105	68	58	13	12	113	85	45	23
$4 \cdot 10^{-3}$	137	123	105	98	15	14	145	135	43	25

Для вибору оптимальних компонентів пінних систем для процесів миття та опорядження текстильних матеріалів визначали стійкість пінного стовпа індивідуальних ПАР. На рисунку 3 представлено стійкість пінного стовпа розчинів ПАР.

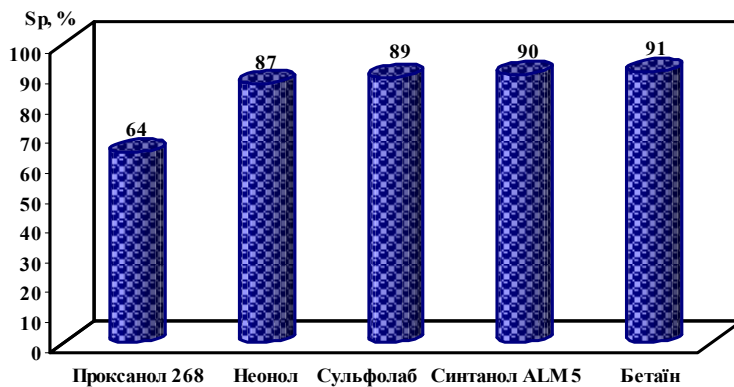


Рис. 3. Стійкість піни (Sp, %) екологічно безпечних ПАР

Найбільшою стійкістю піни, серед досліджуваних ПАР володіє Бетаїн – стійкість піни 91%, а найменшою – Проксанол 268, стійкість піни – 64% відповідно.

Висновки

В результаті проведених досліджень визначено кількісні та якісні показники для оцінки технологічних властивостей екологічно чистих ПАР: Бетаїну, Проксанолу 268, Сульфолоабу, Синтанолу АЛМ 5, Неонолу.

Дослідження показали, що Бетаїн рекомендується використовувати в якості активної добавки до рідких, пастоподібних і мийних засобів. Неонол доцільно використовувати в текстильній промисловості в композиціях мастильних, гідравлічних рідин, як активної основи для технічних мийних засобів, сировини

для синтезу деяких типів активної основи для ТДР, як компоненти шампунів і охолоджувальних рідин для автомобілів. Синтанол АЛМ 5 – як компонент мийних засобів, як стабілізатор суспензій, емульгатор, антистатик при обробці синтетичних волокон, знежирення вовни і металевих поверхонь, змочувач при фарбуванні кубовими барвниками, диспергатор. Сульфолоаб є перехідним продуктом у виробництві ПАР, які часто використовуються для виробництва порошкових або рідких мийних засобів та ТДР. Проксанол 268 рекомендується для застосування у композиціях мийних засобів і змочувальних речовин в текстильній промисловості, диспергаторів пігментів, емульгаторів, деемульгаторів, синтетичного компонента у мийних засобах та ТДР, компонентів фармацевтичних та косметичних препаратів.

Література

1. Сафонов, В. В. Перспективы развития технологии отделки текстильных материалов [Текст] / В. В. Сафонов // Текстильная промышленность. – 2005. – № 7-8. – С. 57–66.
2. Rosen, M.J.: Surfactants and Interfacial Phenomena [Text] : 3th ed., John Wiley&Sons., Inc., ISBN 0-471-47818-0, Hoboken, New Jersey, USA, (2004).
3. Schramm, L. Laurier. Surfactants and their applications [Text] : / Laurier L. Schramm, Elaine N. Stasiuk and D. Gerrard Marangoni // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. – 2003. – № 99 – P. 3 – 48.
4. Raw Materials for Textile Auxiliaries [Text]: // Evonik Industries, Catalog, Germany, 2014. – № 2 – P. 2 – 16.
5. Karvan S., Paraska O., Daniv L. Trends in the market of surfactants in Ukraine and assessment of their effectiveness, 9th World surfactant congress and business convention, June 10 – 12, 2013, Barcelona, Spain, P. 48.
6. Atkins, P. & Paula, J.: Atkins' Physical Chemistry, 8th ed., W.H.Freeman, ISBN 0-7167-8759-8, Oxford University Press, Great Britain, (2006)
7. Matveitsova D., Karvan S., Paraska O. Research of the colloidal, chemical and technological properties of the binary mixtures of surfactants, Interdisciplinary Integration of Science in Technology, Education and Economy : Monograph ed. by J. Shalapko and B. İyitowski, ISBN 978-617-70-94-07-3, Bydgoszcz, 2013, P. 531 – 540.
8. Параска О.А. Визначення закономірностей процесу солубілізації водними і неводними розчинами ПАР / О.А. Параска, С.А. Карван // Prace kol naukowych Politechniki Rzeszowskiej w roku akademickim 2008/2009, p. 169-176.
9. Paraska, O. The creation of high- and low-foaming surfactant compositions for the technological processes of production of textile materials [Text] / O. Paraska, S. Karvan, T. Rak // UTIB VI th International R&D Project Brokerage Event In Turkish Textile and Clothing Sector Bursa, Turkey, 3-4 April 2014. – P. 68.

References

1. Safonov, V. V. (2005). Prospects of development of textile finishing technologies. Textile industry, 57–66.
2. Rosen, M.J.: Surfactants and Interfacial Phenomena [Text] : 3th ed., John Wiley&Sons., Inc., ISBN 0-471-47818-0, Hoboken, New Jersey, USA, (2004).
3. Schramm, L. Laurier. Surfactants and their applications [Text] : / Laurier L. Schramm, Elaine N. Stasiuk and D. Gerrard Marangoni // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. – 2003. – № 99 – P. 3 – 48.
4. Raw Materials for Textile Auxiliaries [Text]: // Evonik Industries, Catalog, Germany, 2014. – № 2 – P. 2 – 16.
5. Karvan S., Paraska O., Daniv L. Trends in the market of surfactants in Ukraine and assessment of their effectiveness, 9th World surfactant congress and business convention, June 10 – 12, 2013, Barcelona, Spain, P. 48.
6. Atkins, P. & Paula, J.: Atkins' Physical Chemistry, 8th ed., W.H.Freeman, ISBN 0-7167-8759-8, Oxford University Press, Great Britain, (2006).
7. Matveitsova D., Karvan S., Paraska O. Research of the colloidal, chemical and technological properties of the binary mixtures of surfactants, Interdisciplinary Integration of Science in Technology, Education and Economy : Monograph ed. by J. Shalapko and B. İyitowski, ISBN 978-617-70-94-07-3, Bydgoszcz, 2013, P. 531 – 540.
8. Paraska O.A., Karvan S.A. The determination of the regularity of the process of solubilization by aqueous and non-aqueous solutions of surfactants. // Prace kol naukowych Politechniki Rzeszowskiej w roku akademickim 2008/2009, p. 169-176.
9. Paraska, O. The creation of high- and low-foaming surfactant compositions for the technological processes of production of textile materials [Text] / O. Paraska, S. Karvan, T. Rak // UTIB VI th International R&D Project Brokerage Event In Turkish Textile and Clothing Sector Bursa, Turkey, 3-4 April 2014. – P. 68.

Рецензія/Peer review : 7.5.2015 р. Надрукована/Printed : 13.5.2015 р.

Рецензент: Параска Г.Б.