



Laboratory of  
Physical Chemistry  
of Supramolecular  
Systems



# ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ-II

# История производства ПАВ

---

## МЫЛО

- первоначально производилось из грубой смеси щелочи и ЖИВОТНЫХ ЖИРОВ
- все «натуральные» мыла это анионные ПАВ



# История производства ПАВ

---

## Синтетические моющие средства (СМС)

- Детергент (detergeo – лат. «мою»), «синтетическое мыло»
- В англоязычной литературе детергентами называют как мыла, так и СМ



# История производства ПАВ

## СМС

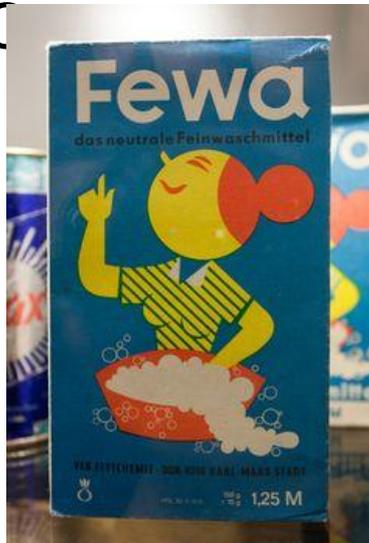
- Впервые появились после Первой мировой войны как ответ на сокращение добычи природного сырья

- Состояли из короткоцепочечных алкилнафталин сульфонатов

(органосульфаты)

- Хорошие смачиватели

- Сейчас используются более слабые («мягкие») моющие средства



1932



2016

# История производства ПАВ

## СМС

- Первоначально состояли из короткоцепочечных компонентов, затем начали производиться из длинноцепочечных и разветвленных соединений
  - длинноцепочечные алкилсульфонаты
  - алкиларилсульфонаты
- В начале 90-х производства снова начали массово переходить на



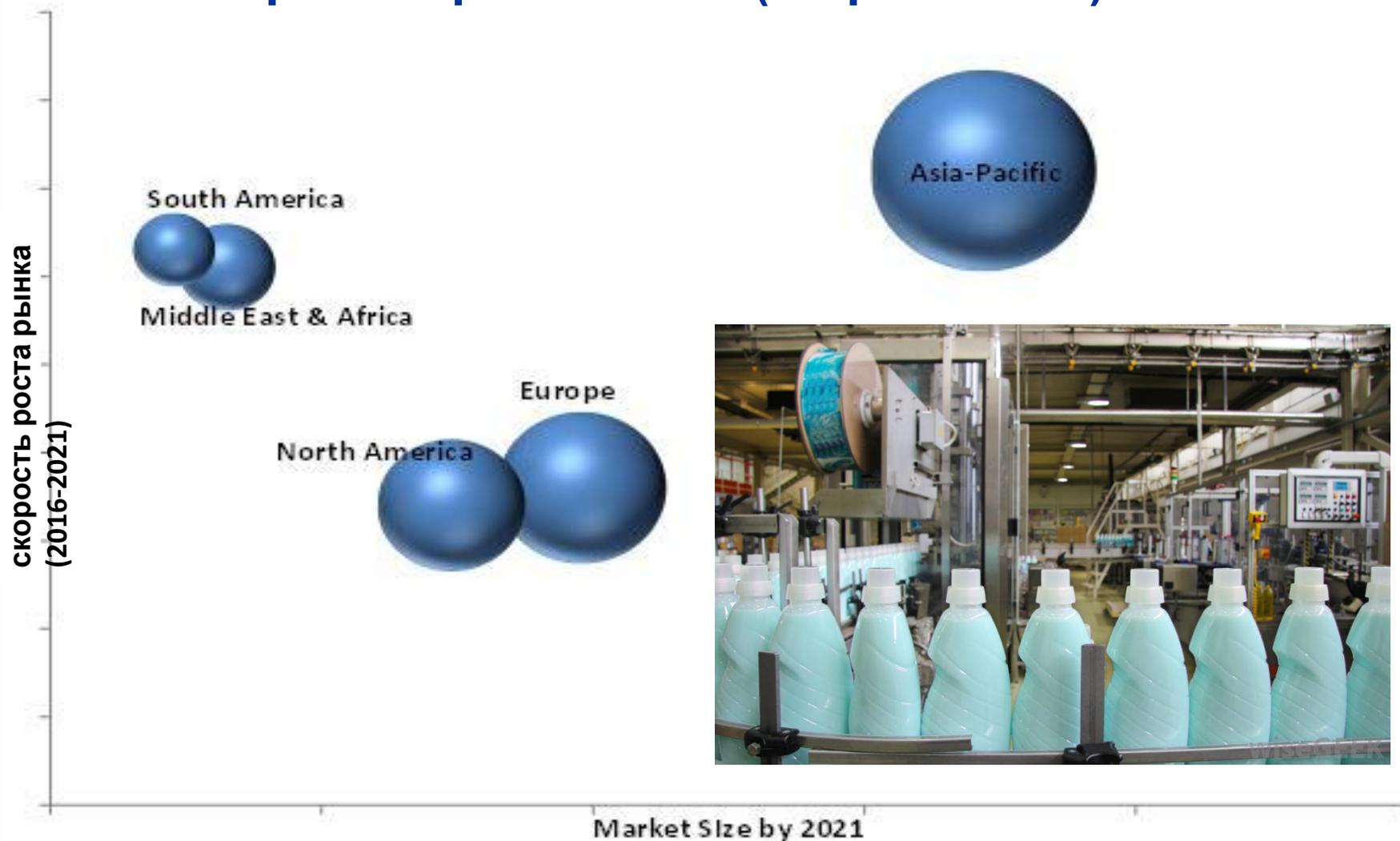
# Поведение в жесткой воде

## Жесткость воды в разных регионах России



# Экономика ПАВ

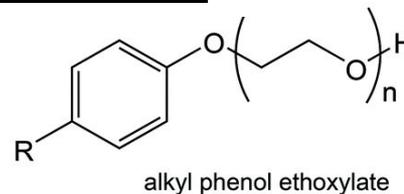
## Прогноз рынка ПАВ (по регионам)



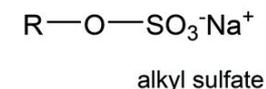
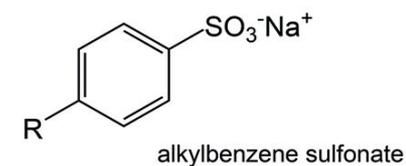
# Экономика ПАВ



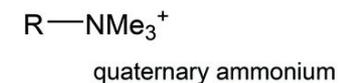
## неионогенные



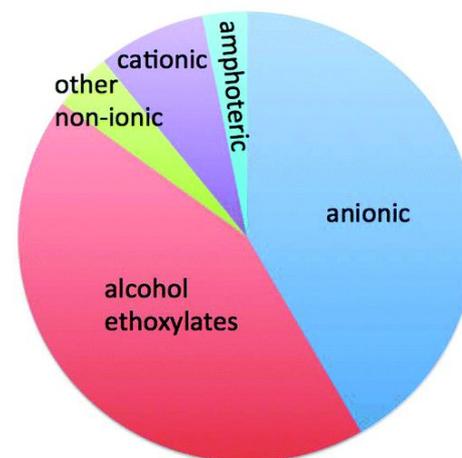
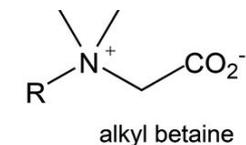
## анионные



## катионные



## амфотерные



# Экономика ПАВ

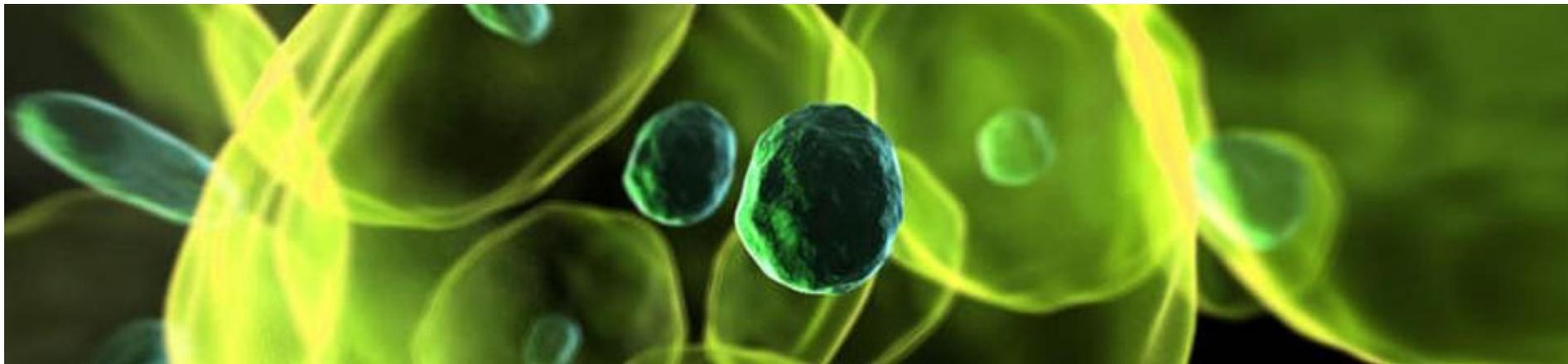
	порошки	жидкие
<b>Анионные</b>		
алкилбензолсульфонаты	148	43
спиртовые эфирсульфаты	45	мало
сульфаты первичных спиртов	23	-
<b>Неионогенные</b>		
этоксилаты спиртов	45	41
алкилфенол этоксилаты	5	5
амины, апоксилированные амины	5	5



# Экология ПАВ

---

- Индустрия ПАВ постоянно сталкивается с необходимостью тестирования новых материалов и их возможного влияния на окружающую среду.
  - Биоразлагаемость становится все более важной!
  - Полисахариды (пектины) – новые биоразлагаемые ПАВ из бытовых и с/х отходов.
- Биосурфактанты – поверхностно-активные вещества, синтезирующиеся в живых клетках.
  - Компоненты клеточной мембраны: липопептиды (Inturin A, Surfactin A и B), гликолипиды (Рамнолипид), полимеры (Биоэмульсан), вторичные метаболиты (Viscosinamide), фосфолипиды (лецитин), белки (казеин)
  - Источник – микроорганизмы (бактерии и дрожжи)



# Применение ПАВ

## Бытовое:

- продукты для стирки
- средства для химической чистки,  
пятновыводители
- туалетное мыло
- шампуни



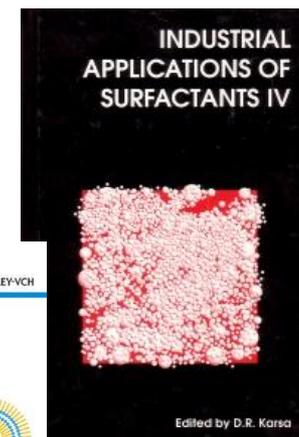
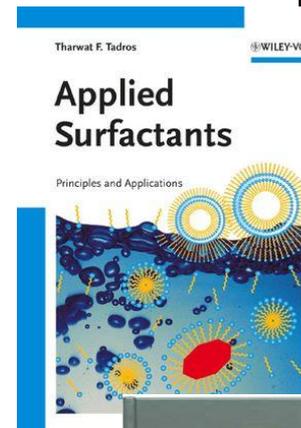
ды



# Применение ПАВ

## Промышленное:

- чистящие средства
- специальные ПАВ
  - ✓ госпитальная обработка
  - ✓ кондиционирование тканей
  - ✓ косметические и пищевые эмульгаторы
  - ✓ смачиватели и дисперсанты для С/Х применения
  - ✓ производство резины и полимеров
  - ✓ извлечение нефти из



# СМС

---

алкилбензол + олеум ( $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ) → алкилбензолсульфонаты

твердые жирные спирты + олеум → сульфаты жирных спиртов

сульфонаты+сульфаты+NaOH → жирные натриевые соли

натриевые соли + связующие/добавки → СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОЮЩИЕ СРЕДСТВА



# КОМПОЗИЦИЯ СМС

---

## КОМПОНЕНТЫ:

### ✓ ПАВ

- ☐ линейные алкилбензолы
- ☐ жирные кислоты и спирты
- ☐ пенообразователи и стабилизаторы
- ☐ усилители моющего действия
- ☐ добавки

## ПАВ:

- ☐ **Гидрофобный фрагмент**
  - ☐ от 8 до 18 атомов углерода
  - ☐ линейный или слабо разветвленный
  - ☐ может включать бензольное кольцо
- ☐ **Гидрофильный фрагмент**
  - ☐ анионный
  - ☐ катионный
  - ☐ неионогенный
  - ☐ амфотерный

# КОМПОЗИЦИЯ СМС

## КОМПОНЕНТЫ:

- ПАВ
- линейные сульфонаты**
- жирные кислоты и спирты
- пенообразователи и стабилизаторы пены
- усилители моющего действия
- добавки

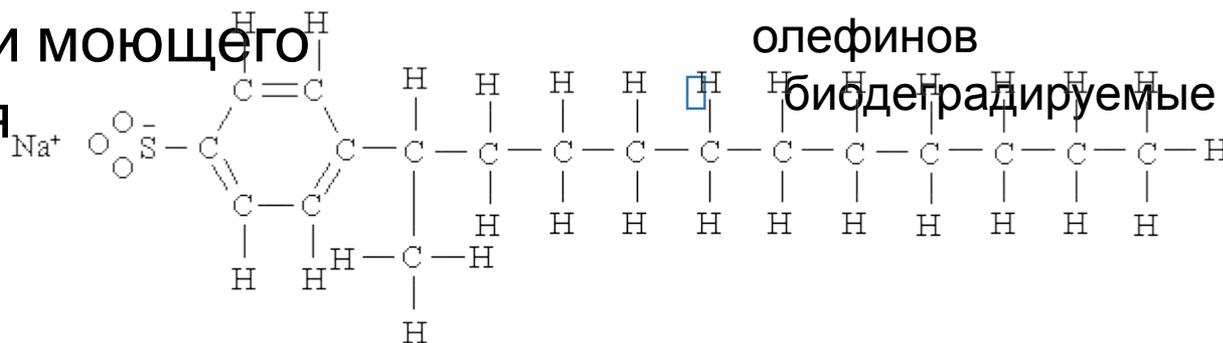
**линейные алкилбензолсульфонаты (ЛАБ):**

**Фенил-замещенные n-алкены**

**от 11 до 14 атомов углерода**

- из линейных парафинов или олефинов

**биodeградируемые СМС**



(VI)

Детергент с липофильным фрагментом линейного строения

# КОМПОЗИЦИЯ СМС

---

## КОМПОНЕНТЫ:

- ПАВ
- линейные алкилбензолы
- жирные кислоты и спирты***
- пенообразователи и стабилизаторы
- усилители моющего действия
- добавки

## *Жирные кислоты:*

- Расщепление жиров**
  - сульфокислотный катализ по Твитчеллу (продукты: жирные кислоты+глицерин)
  - безреактивное омыление в автоклаве (при повышенной темп.)
  - Гидролиз при высоких давлениях (катализатор- оксид цинка)
- Очистка жиров**
  - промывание
  - разделение под давлением
  - фракционная перегонка
  - кристаллизация из растворов

# РАСЩЕПЛЕНИЕ ЖИРОВ

Кислотный

гидролиз

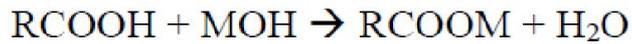


триглицериды

жирные к-ты

глицерин

Щелочное омыление

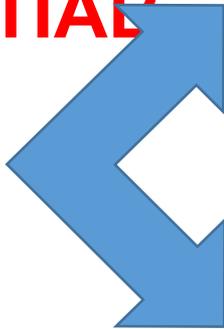


жирная к-та

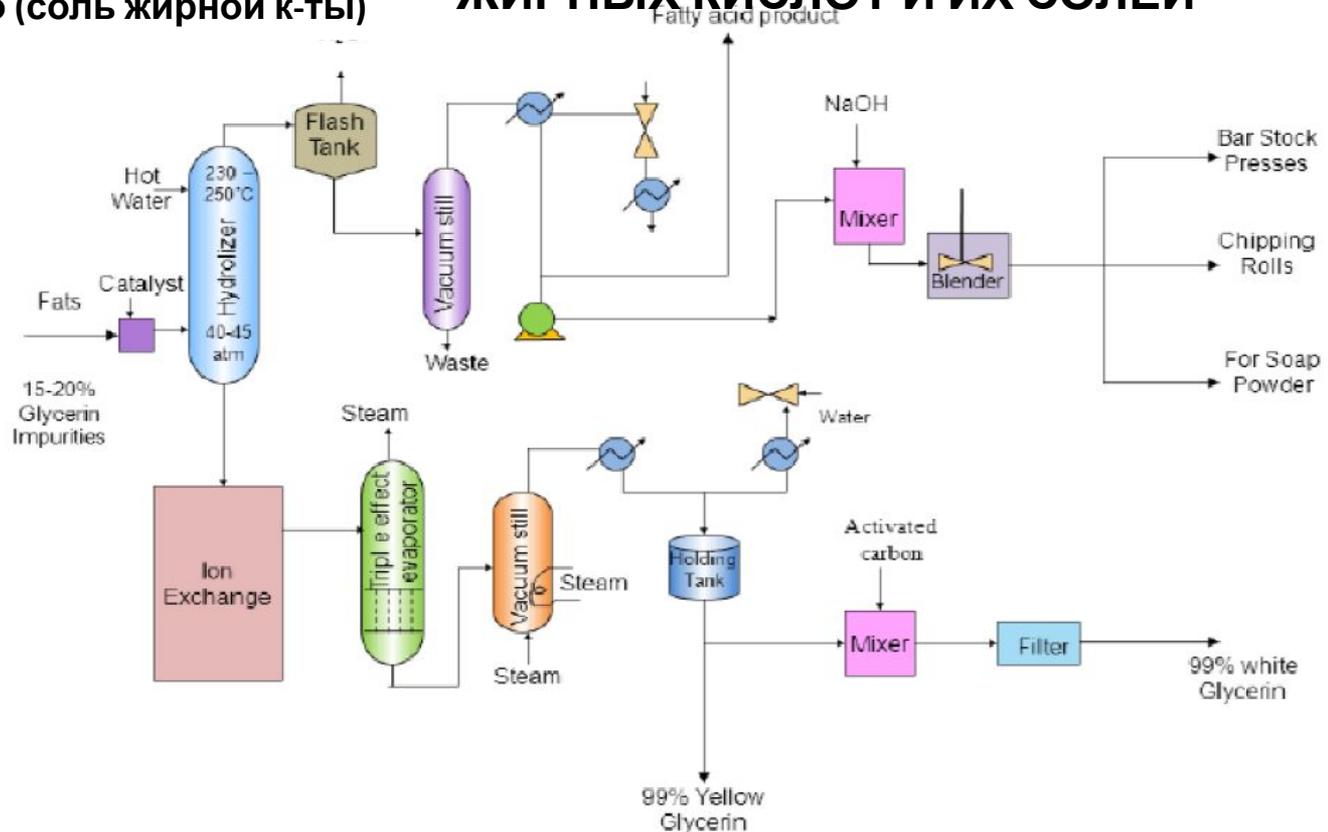
мыло (соль жирной к-ты)

## СХЕМА ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ

**БЛОК  
ПАР**



**БЛОК  
ГЛИЦЕРИНА**



# КОМПОЗИЦИЯ СМС

---

## КОМПОНЕНТЫ:

- ПАВ
- линейные алкилбензолы
- жирные кислоты и спирты**
- пенообразователи и стабилизаторы
- усилители моющего действия
- добавки

## *Жирные спирты:*

### **Метод Циглера**

- полимеризация и каталитическое окисление олефинов (этилена)
- безреактивное омыление в автоклаве (при повышенной темп.)
- Гидролиз при высоких давлениях (катализатор- оксид цинка)

### **Гидрогенолиз**

**метиловых эфиров жирных кислот**

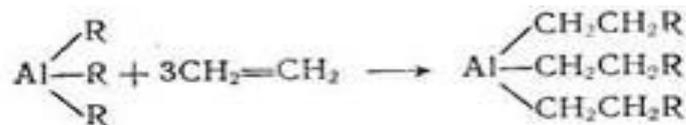
# Метод Циглера

Газообразный этилен превращается в алюмоорганические соединения (триалкилы)

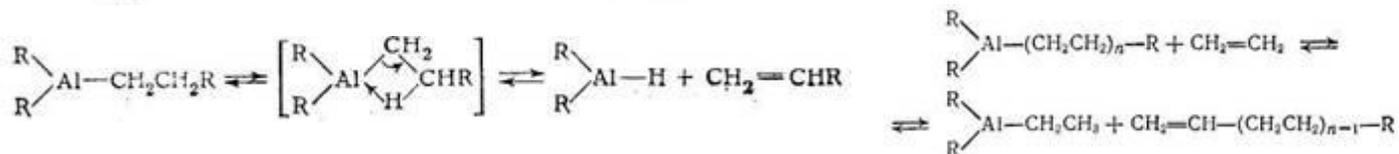
и олефины с помощью триэтилалюминия по реакции:



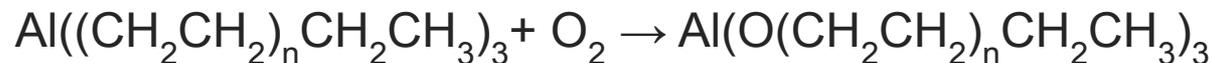
УДЛИНЕНИЕ  
ЦЕПИ



ЗАМЕЩЕНИЕ



ОКИСЛЕНИЕ



ГИДРОЛИЗ



# Гидрогенолиз метиловых эфиров

- ☐ Метанол реагирует с триглицеридами (кокосовое масло или твердый животный жир)
  - ☐ катализ метилатом натрия
- ☐ Рафинированное масло прокаливается при высокой температуре и давлении
- ☐ Реакционная смесь разделяется:
  - ☐ верхний слой обогащен эфирами и метанолом
  - ☐ нижний слой – глицерин и метанол

- ☐ Слой с эфирами жирных кислот очищают от метанола и катализатора (препятствует гидрогенизации)
  - ☐ 90-95% выхода жирных спиртов
- ☐ Отделяют глицерин
- ☐ Катализатор гидрогенолиза:
  - ☐ хромиты меди
  - ☐ 21МПа, 260-315 °С



# КОМПОЗИЦИЯ СМС

---

## КОМПОНЕНТЫ:

- ПАВ
- линейные алкилбензолы
- жирные кислоты и спирты
- пенообразователи и стабилизаторы пены***
- усилители моющего

## *Пенообразователи/ пеногасители/ стабилизаторы пены:*

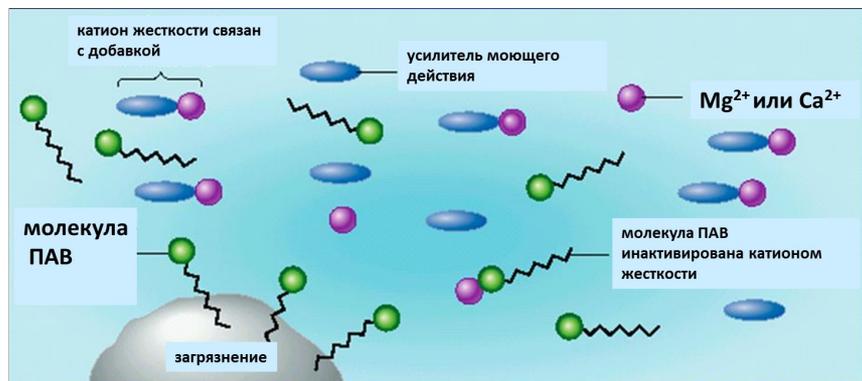
- увеличивают эффективность стирки в стиральных машинах
- может быть достигнуто комбинированием детергентов различных типов
- пенообразование мыло



# КОМПОЗИЦИЯ СМС

## КОМПОНЕНТЫ:

- ❑ ПАВ
- ❑ линейные алкилбензолы
- ❑ жирные кислоты и спирты
- ❑ пенообразователи
- ❑ и стабилизаторы пены
- ✓ **усилители моющего**



## Усилители моющего действия:

- ❑ электролиты увеличивают эффективность детергентов (смеси ПАВ)
- ❑ умягчают воду, связывая  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$
- ❑ предотвращают переосаждение загрязнений на ткань
- ❑ проявляют синергизм действия с ПАВ
- ❑ комплексы фосфатов (триполифосфат натрия, тетранатрий пирофосфат)
- ❑ фосфаты загрязняют воду и способствуют росту водорослей
- ❑ другие электролитные биоразлагаемые усилители: цитраты, карбонаты, силикаты и цеолиты

# КОМПОЗИЦИЯ СМС

---

## КОМПОНЕНТЫ:

- ПАВ
- линейные алкилбензолы
- жирные кислоты и спирты
- пенообразователи и стабилизаторы пены
- усилители моющего действия

## *Полезные добавки:*

- ингибиторы коррозии
- антиосадители
- ингибиторы накипи
- оптические отбеливатели
- усилители цвета
- антимикробные в-ва
- пероксидные отбеливатели
- энзимы



# Полезные добавки

добавка	функция	пример
ингибиторы коррозии	защищают металлические и полимерные части стиральных и посудомоечных машин	силикат натрия
антиосадители	предотвращают переосаждение частиц грязи или их комплексов с ПАВ обратно на ткань	карбоксиметилцеллюлоза
ингибитор накипи	защищает металлические части стиральных машин и кухонного оборудования	бензотриазол
оптические отбеливатели триазиламино)- I и бен-	флуоресцентные красители преобразуют УФ-излучение в отраженный видимый синий свет	4,4'-бис-(1,3,5-триазолил)стиль-2,2'-дисульфокислот (II)
антимикробные вещества		фураны, карбамиды, салицилаты

# Полезные добавки

добавка	функция	пример
оптические красители	усиливают белизну за счет синего цвета пигмента и уменьшают желтизну (снижение поглощения синего света)	синька (метиленовый синий) и другие красители
пероксидные отбеливатели пербораты	разрушают загрязнения за счет окисления	перкарбонаты и натрия
активаторы отбеливания (TAED)	снижают температуру пероксидного отбеливания	тетраацетилэтилендиамин
энзимы порошковые	разрушают или изменяют	протеазы (Bacillus) –



## **Protease**

Works against protein based stains such as grass and blood.

## **Amylase**

Works against starchy stains such as chocolate and tomato sauce.

## **Mannanase**

Works against guar, which is used as a thickener in many foods, such as ice cream, barbecue sauce, and salad dressing, because it's super sticky.

# Производство СМС

---

- **распылительная  
сушка**

сухие порошки низкой плотности

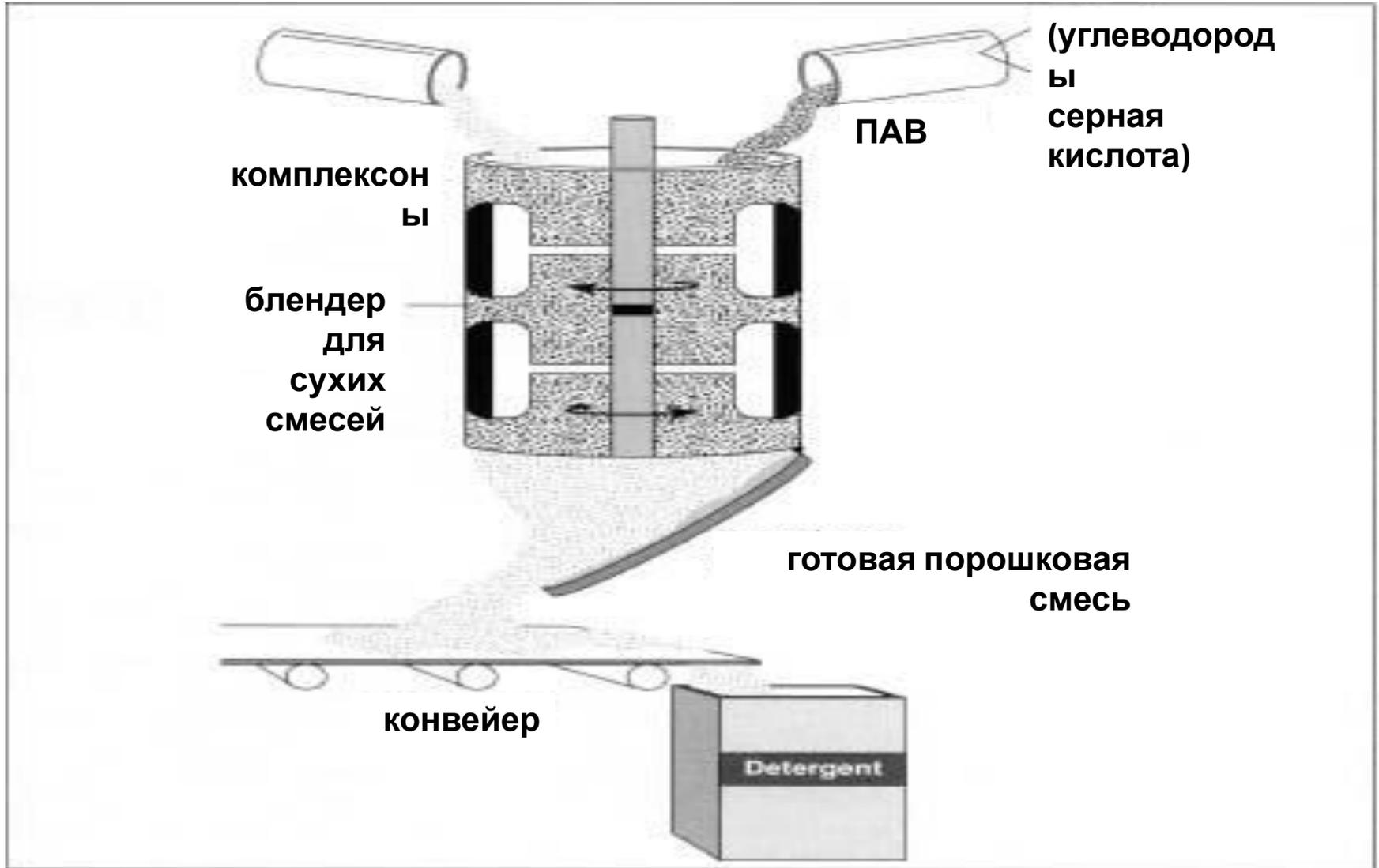
- **агломерация**

гранулированные концентраты

- **сухое смешивание**

сухие порошки низкой плотности и  
однородности  
(«органика»)

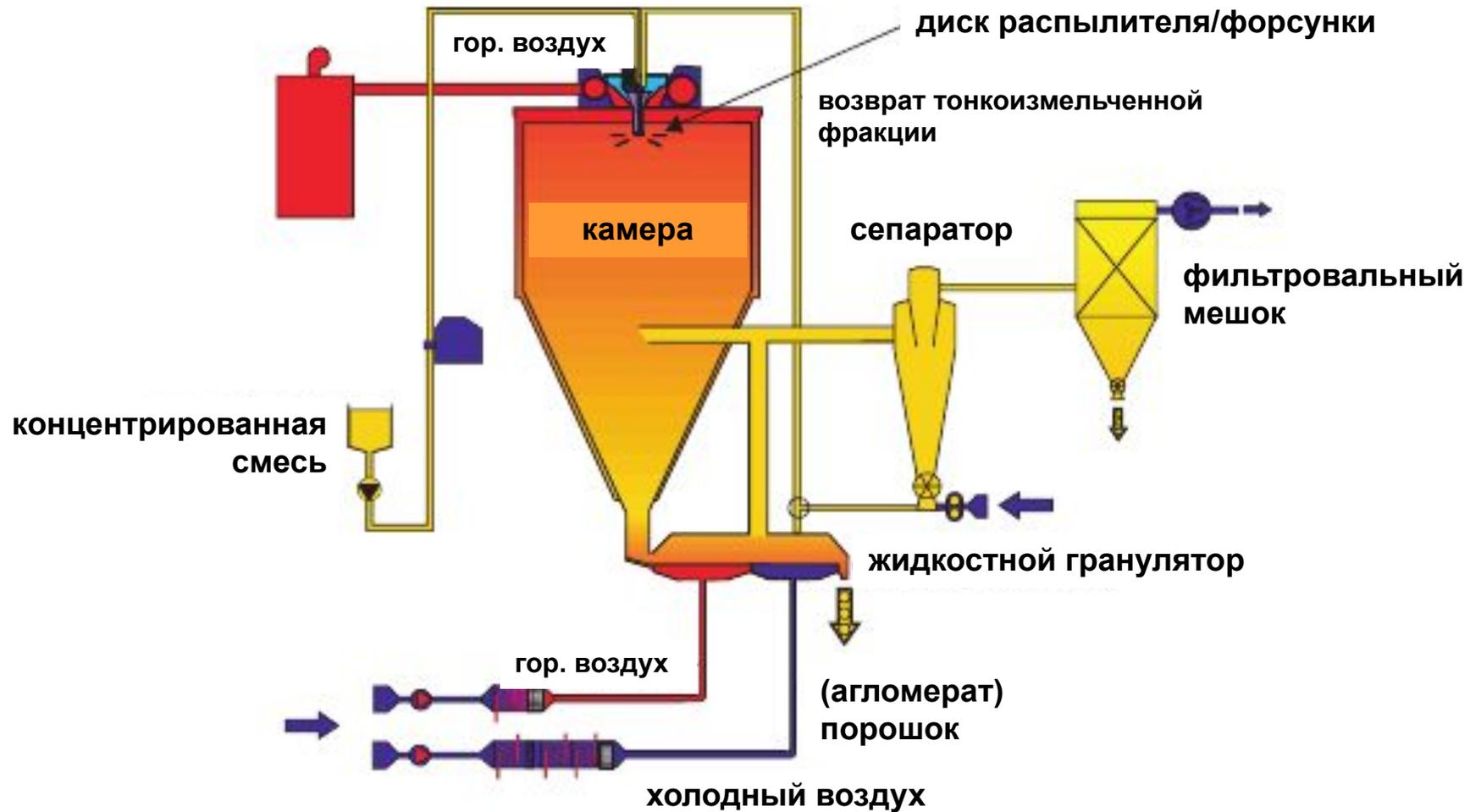
# Сухое смешивание



# Распылительная сушка



# Агломерация



# Производство мыла

---

## *Промышленное (непрерывное щелочное омыление):*

- косвенный (жирные к-ты, глицерин, мыло)
- улучшает цвет мыла из грубого жира без длительной предварительной обработки
- гибкий контроль производства
- не требует больших помещений
- и большого числа рабочих
- быстрое производство

## *Маломасштабное (прямой метод):*

- малые объемы
- занимает несколько дней
- неоднородное качество брусков

# Домашнее мыловарение



# Промышленное щелочное омыление

## □ смеситель

смешивание катализатора, хлорида цинка, с расплавленным жиром и нагрев паром

## □ гидролизер

- горячая смесь жира и катализаторов подается снизу
- после расщепления глобулы жира всплывают на поверхность водной фазы
- водный раствор глицерина отделяется

## □ испаритель

вода выпаривается, глицерин подвергается очистке



# Кусковое мыло

---

## *Физические свойства мыла:*

- зависят от количества и строения кристаллических фаз солей жирных кислот
- три или более твердых фаз могут образовываться в (натриевом) мыле

В зависимости от:

- состава сырья (жира/масел)
- количества воды и электролитов
- условий получения



# Виды мыла

## кусковое мыло:

- 10-30% воды
- дегидратированное плохо растворяется

## МЫЛО ИЗ КОКОСОВОГО МАСЛА

- твердое с высокой моющей способностью
- высокое содержание глицеридов лауриловой и миристиновой кислот

## мыло для бритья

- образует медленно оседающую пену
- содержит калиевые соли
- избыток стеариновой кислоты

## крем для бритья

- содержат стеариновую кислоту и жир
- меньшее количество мыла



# Туалетное мыло

- смесь животных и растительных жиров (80/20 или 90/10)
- супержирное (50/50 или 60/40)
- некоторые виды содержат до 10% свободных жирных кислот
- небольшое количество добавок за исключением отдушек
- 10-15% влаги
- оксид титана – отбеливающий агент
- трибромсалан (TBS) - связующее



# Глицерин – применение

## USP/СР/ПК-94/Т-94:

- химически чистый
- содержит м 94% глицерина
- для пищевой пром-ти, производства

полимеров

## Желтый/Т-88

- технический, производство лубрикантов (формовка шин)



## Производство, хранение, смягчение, увлажнение:

- алкидные смолы
- целлофан
- табачная промышленность
- взрывчатые вещества
- фармацевтика
- косметика
- полиуретановые пены
- продукты питания и напитки
- многое другое