

Новые технологии ЧИСТОТЫ

На мировом рынке бытовой химии
продолжается гонка инноваций

Ольга Ашпина

Давно прошли те времена, когда в качестве средств бытовой химии использовали мыло, соду или шелок, получаемый в результате обработки золы водой. Сегодня на службе чистоты целая армия помощников — порошки, гели, пасты, кондиционеры, отбеливатели и прочие волшебные продукты, избавившие нас от примитивной и трудоемкой стирки, чистки и другой домашней работы.

Некоторые факты из истории мыла

Ученые не располагают информацией о начале приготовления мыла в арабских странах и Китае. Самое раннее упоминание об этом продукте в Европе встречается у римского писателя и ученого Плиния Старшего. В его трактате «Естественная история» — энциклопедии научных знаний античности, описаны способы получения мыла омылением жиров. Там же есть сведения о твердом и мягком мыле, получаемом с использованием соды и поташа соответственно.

Развитию мыловарения способствовало наличие сырьевых источников: марсельская мыловаренная промышленность, известная с эпохи раннего средневековья, располагала оливковым маслом и содой. В Европе мыловарение развивалось в Италии, Греции, Испании, на Кипре, т. е. в странах, культивирующих оливковые деревья. Первые германские мыловарни были основаны в XIV столетии.

За столь долгую историю существования мыло использовалось не только в качестве моющего средства, оно широко применялось при отделке тканей, в производстве косметических средств, для изготовления полировочных составов и

водоэмульсионных красок. Однако известны факты и не столь безобидного его применения. Алюминиевое мыло (алюминиевые соли смеси жирных и нафтенных кислот) применяли США для получения некоторых видов напалма — самовоспламеняющегося состава, используемого в огнеметах и зажигательных авиабомбах. Состав напалма довольно простой — бензин, загущенный алюминиевым мылом.

Мыла хозяйственного назначения обладают сравнительно высокой моющей способностью, так как содержат в основном только моющие вещества (натриевые или калиевые соли жирных кислот), но их использование имеет ряд недостатков. Мыло содержит карбоксильную группу $-COOH$, способную взаимодействовать с солями кальция и магния, присутствующими в жесткой воде, что увеличивает расход моющего средства на 25–30%. При этом малорастворимые соли кальция и магния оседают на ткани забивают поры и делают ее грубой, менее эластичной, с плохой воздухо- и влагопроницаемостью. Такие ткани приобретают сероватый оттенок, а окраска становится блеклой. Кроме того, осевшее на ткани, так называемое «известковое мыло» отрицательно сказывается на ее прочности. Для устранения последствий жесткой воды в мыла можно вводить полифосфаты натрия ($Na_5P_3O_{10}$). Однако стирка мылом требует высоких температур и оказывает вредное воздействие на кожу рук. Так возникла потребность в других поверхностно-активных веществах (ПАВ), менее проблемных и более эффективных.

Первыми отличными от мыла ПАВ, которые можно было производить в промышленном масштабе, стали сульфаты спиртов. К сожалению, множество идей и изобретений, сделанных в конце 20-х



годов, не были использованы по многих причинам, прежде всего из-за экономического кризиса и второй мировой войны. И хорошо известные каждому стиральные порошки, как ни удивительно, существовали не всегда. Это полезное изобретение принадлежит инженеру-химика компании P&G Виктору Миллсу. Первым его детищем стал порошок Dreet, затем появился Tide, который компания запустила в производство в 1946 году.

Чего только не придумают

Сегодняшнее разнообразие продуктов бытовой химии способно удивить любого. К категории СМС относятся:

- моющие и чистящие средства в виде порошков, гелей, паст, таблеток;
- отбеливатели с хлором и без, в жидком и порошкообразном виде;

- усилители моющих средств (соли для стирки, средства для замачивания, пятновыводители);
- концентрированные порошки и кондиционеры.

Основной частью СМС являются моющие вещества, представляющие собой органические соединения, обладающие поверхностной активностью, способностью образовывать пену и полукolloидный раствор в воде. Благодаря поверхностной активности они понижают поверхностное натяжение воды, увеличивая тем самым ее смачивающую способность.

В зависимости от строения углеводородного радикала и активной группы моющие вещества делятся на следующие типы:

- алкилкарбонаты (мыла);
- алкилсульфаты (первичные и вторичные);
- алкилсульфонаты;
- алкиларилсульфонаты (оульфонаты);
- алкиламмонийхлориды (катионоактивные моющие вещества).

Все перечисленные соединения являются ионогенными (ионообразующими). В водном растворе они диссоциируют на ионы.

В мягкой воде наиболее высокую способность проявляет жировое мыло. Хорошую моющую способность имеют первичные алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты. Далее моющая способность убывает в ряду: вторичные алкилсульфаты — алкилсульфонаты — катионоактивные — неионогенные моющие вещества.

С ростом жесткости воды моющая способность мыла может быть полностью утрачена, в то время как у синтетических моющих веществ она уменьшается лишь наполовину, а в присутствии электролитов практически не меняется.

Синтетические моющие средства классифицируют по назначению, видам синтетического моющего вещества и консистенции.

По назначению их подразделяют на пять основных групп (см. схему).

По консистенции различают СМС: твердые (кусковые, гранулированные, порошковые), жидкие и пасты. Наиболее распространены порошковые средства. Удобны СМС в виде гранул и паст. Жидкие средства легко растворяются, хорошо дозируются, эффективны для стирки текстильных изделий и мытья посуды, автомашин, стекла и т. д. Выпуск жидких средств постоянно увеличивается — их изготовление проще, к тому же легко исключается процесс сушки. Вдобавок они не пылят, подобно порошкам.

За последние годы заметно расширен ассортимент отбеливающих и чистящих средств. Отбеливатели вводят в состав СМС или выпускаются отдельно для повышения степени белизны изделий после стирки. Обновление и расширение ассортимента средств для чистки происходит преимущественно в связи с введением в их состав синтетических моющих веществ или изменением рецептуры.

Виды (наименования) синтетических моющих средств, как правило, не определяют их назначение и свойства, а являются произвольными. Многие средства, несмотря на разные наименования, незначительно отличаются по составу и моющей способности.

Синтетические моющие средства — высокоэффективные моющие препараты. Производство СМС, по сравнению с жировым мылом, основано на дешевом сырье — продуктах переработки парафина, нефти и газов. Выпуск широкого ассортимента синтетических моющих средств позволяет получить продукцию с учетом свойств отстирываемых тканей и характера жесткости воды.

СМС легко дозируются, хорошо растворяются и эффективно удаляют загрязнения в воде любой жесткости, в том числе морской. Они проявляют моющее действие при сравнительно низкой температуре (20–40 °С), хорошо отмывают

ткань в нейтральной, кислой и щелочной средах, но сами не повышают щелочности раствора. В результате сохраняется свежесть окраски и снижается износ ткани.

Работа с использованием СМС менее трудоемка, чем при применении жирового мыла, значительно ниже их расход при достижении одинакового моющего эффекта. Так, при употреблении жирового мыла оптимальная концентрация моющего раствора в мягкой воде составляет 0,2–0,3 %, а СМС препаратов — 0,05–0,2 %. Наличие в рецептуре тех или иных составляющих определяется в основном назначением СМС.

Секрет состава

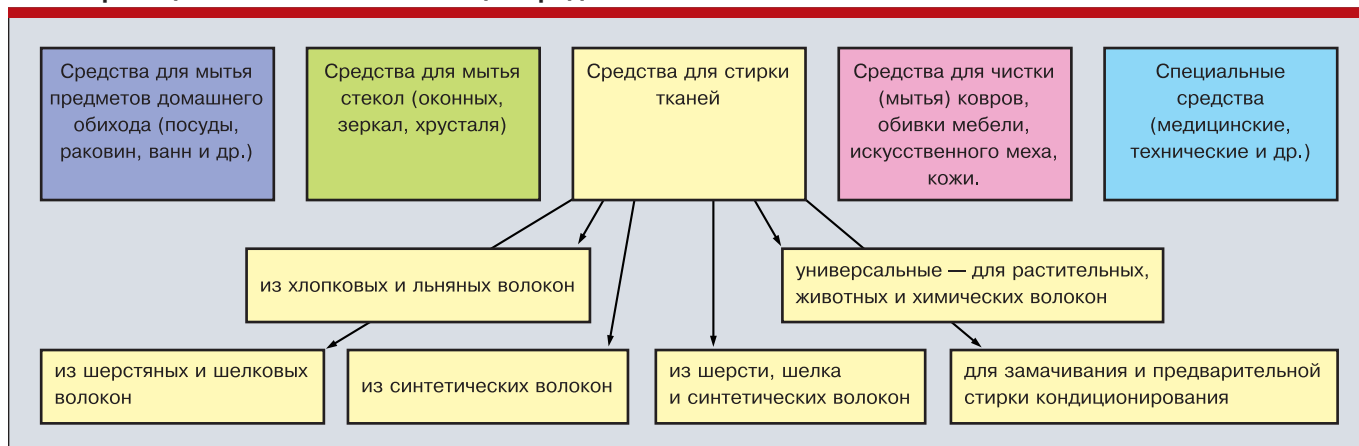
Моющий раствор должен хорошо смачивать загрязнение, облегчать его набухание, измельчение и переход во взвешенном состоянии в жидкую фазу. Таким образом, любое СМС должно более или менее успешно выполнять следующие функции:

- удалять загрязнения с очищаемой поверхности;
- переносить их в раствор;
- удерживать частицы загрязнений в моющем растворе до его замены;
- устранять повторное осаждение (ресорбцию) загрязнений на очищаемую поверхность.

Одни моющие вещества не могут обеспечить выполнение всех функций. Современные СМС — это очень сложная смесь химических веществ, которая состоит из 15–20 составляющих, выполняющих ту или иную задачу (см. табл. 1).

Так, щелочные соли (сода кальцинированная, тринатрий фосфат, гексаметафосфат) улучшают эмульгирующую способность и коллоидную структуру моющих растворов, способствуют получению более прочных пленок моющего вещества вокруг частиц загрязнения, смягчают воду и создают благоприятную (слабо-, умеренно- или сильно щелоч-

Классификация синтетических моющих средств по их назначению



ную среду) для стирки изделий из различных волокон. Для стирки хлопковых и льняных тканей эффективно вводить в средства сильнощелочные добавки — соду, тринатрий фосфат. Гексаметафосфат образует в моющем растворе слабощелочную среду, благоприятную для стирки шерстяных тканей. Нейтральные соли (сульфат натрия) играют роль наполнителей и улучшают коллоидную структуру моющих растворов. Силикат натрия защищает стиральную машину от коррозии. А для устранения повторного загрязнения (ресорбции) в состав СМС вводят карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ).

В рецептуру порошков, используемых в стиральных машинах с фронтальной загрузкой, обязательно включают пеногасители.

Некоторые стабилизаторы ПАВ пришли в бытовую химию совершенно из других областей. Так, хлорсодержащие и бесхлорные изотиазолиноны прежде использовали в качестве средств защиты растений. Бензойную и сорбиновую кислоты многие годы применяли в пищевой промышленности.

В жидкие СМС для стирки тканей из полиэфирных волокон в качестве аддитивов добавляют полимеры подобные Milease (ICI) и Cassapret, используемые ранее в текстильной промышленности и модифицированные P&G и Hoechst, что позволяет устранить сложности, возникающие при стирке волокон данного вида. Дело в том, что проникновение воды в полиэфирное волокно не превышает 1 %, и водный раствор стирального средства до введения в рецептуру полимеров не демонстрировал таких результатов, как при стирке хлопковых тканей.

В средства для чистки предметов домашнего обихода входят моющие вещества (синтетические и мыла), органические растворители, щелочные и другие химические соединения. Такие средства должны хорошо смачивать поверхность, обладать высокой эмульгирующей, растворяющей и пенообразующей способностью и являться антисептиками.

Средства для мытья стекол содержат дополнительно восстановитель блеска (красители типа метилен голубой и др.). Средства для очистки ковров и мебели

включают компоненты, способствующие образованию обильной пены, которая обволакивает и размягчает загрязнение. При удалении пены с загрязнением изделие не успевает промокнуть. Все продукты бытовой химии для мытья посуды и предметов домашнего обихода могут содержать также антисептики — биоциды, обладающие бактерицидными свойствами.

Отбеливание или иллюзия?

В состав практически каждого стирального порошка входит оптический отбеливатель, однако он не отбеливает ткани, а лишь создает иллюзию белизны. Частички оптического отбеливателя, которые являются люминесцентными красителями, оседают на ткани и выделяют из спектра падающего солнечного света ультрафиолетовые лучи, превращая их в видимые: синий, голубой, фиолетовый цвета. Это и создает эффект белизны.

Настоящее отбеливание достигается за счет входящего в состав порошков химического, кислородсодержащего соединения — пероксида водорода, пербората или перкарбоната натрия, причем последний получает все большее распространение.

Ранее широкое применение перкарбоната натрия ограничивалось его низкой стабильностью в составах СМС. Однако производителям удалось решить эту проблему за счет модификации продукта (введения стабилизирующих добавок), грануляции и капсулирования, что позволило получить продукт, имеющий неоспоримые преимущества перед перборатом натрия:

- высокое содержание активного кислорода до 14,2 % (перборат натрия — 10,4 %), что обеспечивает меньший расход активного кислорода на единицу продукции (в 1,3 раза);
- экологическая чистота — при разложении перкарбоната выделяются продукты, не вызывающие загрязнений окружающей среды;
- хорошая растворимость в воде, что требует меньше времени для приготовления растворов.

Из таблицы видно, что с 80-х годов прошедшего столетия в составе СМС присутствует активатор отбеливания — ТАЕД. Это единственный активатор, получивший признание, так как не только снижает температуру отбеливания с 60 до 20–40 °С, что способствует сохранению прочности волокон ткани и снижению расхода энергии на нагрев, но и позволяет совместить действие отбеливателя с действием биодобавок — энзимов. Дело в том, что большое количество химического отбеливателя тормозит дей-

Состав порошковых СМС (Clariant)

Компонент	Массовая доля, %				
	1925	1953	1964	1983	1995
Мыло	44	44	3,5	3	1
Алкилбензолсульфонат	–	–	14	8	7
Сульфат жирного спирта	–	–	–	–	7
Неионогенные ПАВ	–	–	2,5	3	6
Дифосфат натрия	–	10	–	–	–
Пентанатрийтрифосфат	–	–	43	24	–
Цеолит А	–	–	–	18	23
Сода	16	12	–	–	10
Силикат натрия	3	7	4	4,5	2
Сульфат магния	–	2,5	2	0,5	+
Карбоксилаты	–	–	–	1	4
Перборат натрия	9	6	16	22	17
ТАЕД	–	–	–	1,5	6
Этилендиаминтетраацетат	–	–	0,2	–	–
Фосфаты	–	–	–	0,2	0,5
Энзимы	–	–	–	+	+
Оптические отбеливатели	–	+	+	+	+
Производные целлюлозы	–	–	1,5	1,1	0,5
Полимеры	–	–	–	–	+
Отдушка	–	–	+	+	+
Сульфат натрия	–	3,5	4,5	4	4,5

ствии энзимов, применяемых для разложения загрязнений белкового происхождения, а энзимы блокируют активность пероксида водорода, образующегося в случае химического отбеливания перкарбонатом или перборатом натрия и обладающего наряду с отбеливающим эффектом дезинфицирующим действием.

Довести до кондиции

Сегодняшний потребитель продукции бытовой химии хочет не только видеть одежду чистой, он желает чувствовать в ней себя комфортнее. Поэтому продукция бытовой химии для обработки тканей на стадии ополаскивания или в процессе стирки различными добавками активно завоевывает рынки.

Первые кондиционеры для тканей появились в США в 50-х годах. Одним из пионеров на российском рынке стал Lenor (P&G). Ранее россияне в качестве кондиционеров использовали средства в аэрозольных баллонах, которые применялись уже после стирки. Современные кондиционеры обладают не только антистатическим эффектом, но и, по заявлениям производителей, придают белью мягкость, сохраняют форму одежды, защищают ткани от преждевременного старения, сохраняют яркость цветов и облегчают глажение.

Совсем недавно венские разработчики Henkel создали специально для России новую формулу кондиционера Vernel, которая делает его морозоустойчивым. Новому продукту не страшны низкие температуры, с которыми приходится сталкиваться при перевозке и хранении.

Наибольшим спросом на рынке товаров бытовой химии пользуется многофункциональная продукция, которая помимо традиционного кондиционирования — смягчения изделия из ткани и придания приятного запаха способна:

- улучшить скольжение утюга;
- уменьшить образование складок в процессе стирки;
- способствовать сохранению цвета;
- защищать от пятен;
- сохранять форму изделия;
- увеличивать способность ткани впитывать влагу;
- улучшать прочностные свойства ткани;
- обеспечить гидрофильность и гидрофобность;
- контролировать накопление статического электричества.

Силиконовый коктейль

Кондиционирование, способное придать изделиям из тканей перечисленные свойства, может обеспечить обработка тканей различными силиконовыми материалами.

Силикон — кремнийорганический полимер, безвредный и химически инертный. Аллергические реакции на него встречаются крайне редко, гораздо реже, чем на другие вещества. Силиконы с аммонийными функциональными группами, имеющие положительный заряд на четвертичном азоте, незаменимы при обработке отрицательно заряженных материалов и поверхностей, часто встречающихся в текстильной промышленности и средствах личной гигиены. Наличие функциональных групп с четвертичным атомом азота делает полимер способным к ионным взаимодействиям, которые лежат в основе многих полезных свойств.

Причинами, объясняющими активное использование amino- и амидофункциональных силиконов и диметилсилоксанов с различным молекулярным весом и структурой в средствах по уходу за тканями, являются:

- уникальная подвижность силоксанового скелета, возникающая благодаря низкой энергии вращения вокруг связи $\text{Me}_2\text{Si-O}$;
- низкая жесткость силиконового скелета, позволяющая экспонировать метильные группы наружу, что обеспечивает низкий уровень межмолекулярных взаимодействий и поверхностное натяжение.

По мнению исследователей компании Dow Corning, технологичнее вводить силиконы в рецептуру кондиционеров в виде эмульсий. Варьирование характеристик эмульсий — размера частиц, типа ПАВ — помогает достичь того или иного эффекта.

Силиконовые эмульсии выпускают в виде микроэмульсий, полимеризованных эмульсий и макроэмульсий. Микроэмульсии содержат частицы размером до 150 нм, которые проникают внутрь волокон ткани и распространяются по поверхности, обеспечивая ощущение мягкости. Размер частиц полимеризованной эмульсии составляет 150–250 нм. Частицы такой эмульсии обволакивают отдельные волокна ткани. Результат — смягчение ткани и облегчение глажения. Составляющие макроэмульсии располагаются на поверхности ткани, обеспечивая «смазывающий» эффект за счет уменьшения коэффициента динамического трения между тканью и поверхностью утюга. Они также имеют неплохие смягчающие свойства.

На поверхностное и объемное распределение силикона в ткани влияет тип ПАВ, содержащихся в эмульсии. Так, используя катионные ПАВ, можно достичь свыше 80 % распространения силикона. Катионная эмульсия лучше всего совместима с другими компонентами кондиционера. Неионные эмульсии также стабильны. При введении в

рецептуру анионных эмульсий их стабильность определяется взаимодействием с четвертичными основаниями.

Эффект напрямую зависит от процентного содержания силикона в рецептуре. Так, чтобы увеличить способность ткани впитывать влагу, достаточно ввести от 0,5 до 1,5 % активного компонента. Для обеспечения легкости глажения требуется 1,5–4,5 % активного силикона. Что касается технологии введения, то силиконовую эмульсию вводят на заключительной стадии получения кондиционера. При температуре 40 °С и несильном перемешивании эмульсия легко диспергируется.

Полидиметилсилоксаны, аминифункциональные силиконы, силиконовые смолы и др. широко используются в качестве активных компонентов полировочных составов. Они обеспечивают легкость полирования и нанесения, улучшают чистящие и водоотталкивающие свойства, придают глянец и яркость цвета, повышают стойкость к моющим веществам.

Легучие силиконы могут служить альтернативой традиционным растворителям, так как легче наносятся и распределяются по поверхности, благодаря более низкому поверхностному натяжению и лучшей совместимости с силиконами, а также позволяют увеличить скорость испарения.

Новые горизонты. Суперкомпактность и экологичность

Ведущие компании, такие как BASF, Dow, Henkel, P&G и др., неустанно работают над созданием высоких технологий получения сырьевых компонентов, подбора состава СМС и прочей продукции бытовой химии. Инвестиции в исследование только одной компании Henkel в 2004 году превысили 270 млн евро и увеличиваются в год в среднем на 5 %. Разработчики понимают, что темп жизни растет с каждым днем, и потребители продукции бытовой химии не желают тратить ни времени, ни сил на поддержание чистоты одежды, предметов обихода и т.д. При этом в цене не только качество продукции, но и комфорт при ее использовании. Так, ключевым предпосылением зарубежных потребителей сегодня стала суперкомпактность СМС.

Некоторые компоненты продуктов бытовой химии, например сульфонолы, являются трудно биоусвояемыми, т.е. не разлагаются бактериями до простых и безвредных продуктов. Они загрязняют водоемы и вызывают гибель животных и растительных организмов. Сделать продукцию бытовой химии более экологичной — еще одна важная и актуальная задача. ■