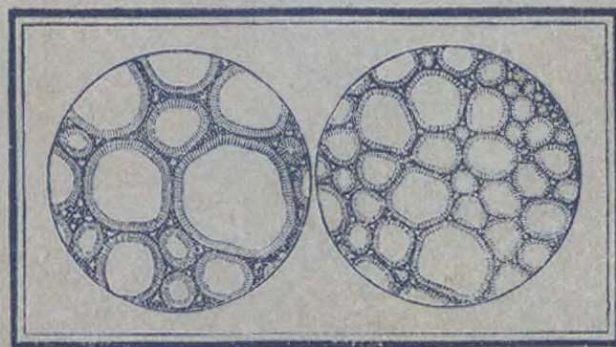


АКАДЕМИЯ НАУК СССР
НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ

С. А. ДМИТРИЕВ

МЫЛА
И НОВЫЕ МОЮЩИЕ
СРЕДСТВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
1953

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ

С. А. ДМИТРИЕВ

М Ы Л А
И Н О В Ы Е М О Ю Щ И Е
С Р Е Д С Т В А



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва 1953

Ответственный редактор
академик *П. А. Ребиндер*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Мыло вошло в число предметов первой необходимости каждого человека и давно уже стало обыденным в нашей жизни. Тем не менее многие не знают о нем ряда интересных и полезных сведений. Оно всем известно как моющее средство, но мало кто знаком с другими свойствами мыла, обеспечивающими ему широкое распространение в технике, сельском хозяйстве и медицине. Не все имеют правильные представления о недостатках этого старого моющего препарата, о механизме его моющего действия и о целесообразности замены жирового мыла — в первую очередь при мытье тканей — новыми синтетическими моющими средствами.

В этой книге автор не ставит своей целью исчерпывающее изложение большой и важной для народного хозяйства проблемы моющих средств, а стремится в возможно популярной форме ответить на вопросы, интересующие широкий круг читателей, и ознакомить с научными основами сложных физико-химических процессов, протекающих, например, в такой сравнительно простой и всем известной операции, как стирка.

Наша брошюра рассчитана на читателей, имеющих среднее образование. Она построена таким образом, чтобы при последовательном чтении все специальные научно-технические представления и термины постепенно становились читателю известными из предыдущего.

Считаю своим долгом выразить благодарность академику П. А. Ребиндеру, а также профессору А. Б. Таубману и Д. А. Рождественскому за критические замечания и советы по этой работе.

С. Дмитриев

Глава первая

ВВЕДЕНИЕ

Жировое мыло является давно известным и наиболее распространенным моющим средством. Оно получается воздействием щелочей на жиры или жирные кислоты и с химической точки зрения представляет собой натриевые или калиевые соли жирных кислот, содержащихся в жирах. Более точное определение жирового мыла будет дано ниже.

Каких-либо достоверных и тем более систематизированных сведений из истории открытия моющего действия жирового мыла до сих пор не собрано. Этот пробел, по-видимому, объясняется тем, что начало изготовления и использования мыла относится к глубокой древности. Во всяком случае, нам стали известны лишь отрывочные исторические факты, до некоторой степени освещающие этот вопрос.

Так, еще в древнем Риме для мытья тела применяли отруби, соки некоторых растений и так называемую «валяльную глину». Моющие свойства глин были известны очень давно, на заре человеческой культуры. Населением приморских районов глины применялись особенно широко благодаря их способности отмывать загрязнения и в морской воде.

Для мытья тканей и шерсти римляне употребляли также ураты — соли, получаемые из простоявшей долгое время мочи, которая специально для этих целей собиралась и в те времена была даже предметом торговли и обмена.

При раскопках итальянского античного города Помпеи, погребенного под пеплом и лавой во время извержения вулкана Везувия в 79 г. до нашей эры, были обнаружены даже своего рода общественные бани.

О том, когда и где впервые появилось мыло в России, точных сведений нет, но известно, что еще в период формирования русского государства, т. е. в княжеской Руси, повсеместно существовали «парильни» и мытье являлось регулярной потребностью русских людей. Об этом, например, имеются указания в замечательном произведении древнерусской литературы «Повести временных лет», написанной в начале XII века.

В литературе встречаются указания, что в XIII веке жители среднего Поволжья добывали из золы в больших количествах поташ. В частности, последний применялся для мыловарения в Костроме, где «с особенным искусством готовили мыло, шедшее и на вывоз»¹. Так как поташ в обычных условиях не омыляет жиров, видимо, уже тогда костромичи умели переводить поташ в едкое кали обработкой его известью. Известно, что в те времена в России целые области занимались производством мыла. Мыловарение было распространенным занятием в Костромском и Шуйском (Шуя) районах, где вырабатывали много различных сортов мыла, в том числе и туалетного, отдушенного розовым маслом. Все это показывает, что в XIII веке изготовление мыла в России уже носило промышленный характер и вышло за пределы домашнего производства.

В архивах² 1674 г. найдено сообщение члена шведского посольства Кильбургера о том, что на русских заводах поташ применяется для производства мыла. В 1803 г. академик В. Севергин сообщил, что в Валдае производят мыло «крепкое и желтое»³. Уже при Петре I мыло производилось в России в широком масштабе и повсеместно. Подтверждением этому служат материалы и документы, обнаруженные в архивах историком химических производств в России профессором П. М. Лукьяновым. Он пишет, что Петр I «рассматривал поташ не только как экспортный товар..., но и как сырье для стекольного и мыловаренного производств»⁴.

¹ А. Ф. Капустинский. История неорганической и физической химии в России. Изд. Акад. Наук СССР, 1949.

² Центр. Гос. Архивы древних актов.

³ П. М. Лукьянов. История химических промыслов и химической промышленности в России до конца XIX века. Изд. Акад. Наук СССР, т. II, стр. 35, 1949.

⁴ Там же.

Факты, приведенные в указанных сообщениях, позволяют сделать интересные выводы: во-первых, о самобытности развития русского мыловарения и, во-вторых, о высоком уровне знаний и техники мыловарения у тогдашних русских мастеров. В самом деле, сообщение Севергина о том, что в Валдае умеют производить мыло «крепкое и желтое», говорит о многом. Известно, что при омылении жиров едким кали получается жидкое или мазеобразное калийное мыло темноватого цвета — «зеленое мыло». Для получения из жидкого калийного мыла твердого «крепкого и желтого» мыла необходимо ввести в кипящее калийное мыло поваренную соль, которая его очищает, осветляет и превращает в твердое, желтое, натриевое. Видимо, этим отчасти и объясняется особенное искусство костромичей, готовивших мыло, «шедшее и на вывоз».

В Западной Европе производство мыла до XVIII века носило домашний характер и потому не могло иметь широкого распространения. Как правило, мыло готовилось в аптеках. Начало мыловаренной промышленности в Европе относится к 1791 г. Открытие способа заводского производства кальцинированной соды, которая обработкой известью превращалась в каустическую соду, создало возможность организации производства мыла на Западе в более крупных масштабах. До этого за границей твердое мыло готовили омылением жиров едким натром, который получали в аптеках из дорогостоящей, привозимой из Египта, природной кальцинированной соды растительного или озерного происхождения. Жидкие мыла выработывали из русского поташа. Применение искусственной каустической соды удешевило мыло и сделало его доступным более широкому кругу потребителей.

В течение XVIII—XIX веков история развития мыловарения характеризуется постепенным ростом производства мыла, изучением и усовершенствованием технологических процессов, расширением и увеличением источников сырья. Лишь в начале XX века начинается интенсивное развитие мыловаренного производства на основе современной машинной техники.

В России, несмотря на то что способы получения твердого, натриевого, мыла были известны уже около семисот лет, в условиях царского режима, тормозившего развитие русской науки и техники и отдавшего мыловаренную промышленность на откуп иностранцам, отечественное

мыловарение не получило широкого развития. Имея громадную сырьевую базу для мыловарения, Россия в 1914 г. достигла выработки всего лишь 180 тыс. тонн мыла, и то в основном на импортном жировом сырье, ибо свыше 70% жирового сырья состояло из кокосового и пальмоядерного масел и так называемого «австралийского сала». Так, например, в 1913 г. в Россию было импортировано около 40 тыс. тонн австралийского сала и 40 тыс. тонн кокосового масла. Первая мировая война 1914—1917 гг., а затем иностранная интервенция и гражданская война разрушили и без того слабую мыловаренную промышленность России, в результате чего производство мыла сильно сократилось. Лишь после полного разгрома интервентов и ликвидации остатков белогвардейских банд Советская власть смогла начать восстановление разрушенной промышленности. В результате планового, рационального использования отечественного сырья, восстановления разрушенных мыловаренных заводов и их технического перевооружения Советский Союз в кратчайший срок закончил восстановление мыловаренной промышленности. В 1927 г. советская мыловаренная промышленность превысила уровень выработки мыла 1914 г., а в 1928 г. только государственные мыловаренные заводы выпустили 184 тыс. тонн мыла.

Дальнейшее расширение сырьевой базы, постройка ряда новых заводов с современной техникой, интенсификация производственных процессов, введение предварительного расщепления и гидрирования жиров позволили государственной мыловаренной промышленности к концу первой пятилетки (1932 г.) увеличить выпуск мыла до 357 тыс. тонн, к 1937 г. до 478 тыс. тонн, а к 1938 г. до 588 тыс. тонн. В дальнейшем ежегодное увеличение выработки мыла происходило в среднем на 25—30%.

В противоположность бурному развитию мыловаренной промышленности в СССР, во многих европейских странах после первой мировой войны производство мыла сократилось. Это объясняется, с одной стороны, падением спроса, вызванным снижением покупательной способности большинства населения; с другой же стороны — стремлением господствующих монополий сохранить высокие продажные цены на мыло.

И. В. Сталин в своем труде «Экономические проблемы социализма в СССР» ясно показал, что целью современного капиталистического производства является

извлечение максимальной прибыли, а не забота об удовлетворении потребностей человека.

Вероломное нападение фашистской Германии на нашу Родину в 1941 г., временная оккупация части территории СССР, потеря многих мыловаренных предприятий — несколько сократили темпы роста производства мыла во время войны. Однако Советское правительство, даже в тяжелое для нашей Родины военное время, обеспечило советский народ и его армию достаточным количеством мыла, что наряду с другими мерами предотвратило появление эпидемических заболеваний.

Жировое мыло, применявшееся в ряде отраслей промышленности как вспомогательный продукт, с большим успехом было заменено новыми синтетическими моющими и смачивающими препаратами. Это мероприятие дало возможность увеличить количество мыла для бытовых потребностей населения. Одновременно были значительно расширены сырьевая и производственная базы мыловаренной промышленности. В 1947 г., т. е. через два года после окончания Великой Отечественной войны, из всех участвовавших во второй мировой войне государств Советский Союз первый отменил карточную систему снабжения населения продовольственными и промышленными товарами и настолько увеличил выпуск мыла, что потребность населения в нем стала полностью удовлетворяться, а после шестикратного снижения цен на продовольственные и промышленные товары — продукция мыловарения в СССР подешевела более, чем в два раза.

В результате широко развернувшихся в первые же годы установления Советской власти научно-исследовательских работ, уже в 1934 г. в СССР был раскрыт механизм моющего действия мыла. Сложившиеся теоретические представления помогли определить основные требования к веществам, предназначенным для использования в качестве моющих средств. С помощью этих же теоретических воззрений удалось понять и объяснить достоинства и недостатки жирового мыла, а развернувшиеся дальнейшие исследования привели к значительным успехам как в устранении недостатков жирового мыла, так и в изыскании новых моющих средств.

Г л а в а в т о р а я

**ЖИРОВОЕ МЫЛО — СТАРЕЙШЕЕ МОЮЩЕЕ
СРЕДСТВО**

Старейшим моющим средством, широко применяющимся в настоящее время, является мыло, получаемое из жиров и щелочей. В качестве сырья для приготовления различных видов жирового мыла используются разнообразные органические и неорганические вещества. К органическим веществам относятся жиры, канифоль, синтетические жирные кислоты, бензин и некоторые другие вещества. Из неорганических веществ используются едкий натр и едкое кали, кальцинированная сода, поташ, известь, поваренная соль, моющие и отбеливающие глины, силикат натрия (так называемое жидкое стекло) и прочие.

ОРГАНИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ МЫЛОВАРЕНИЯ

Жиры и масла

Жиры образуются в каждом животном и растительном организме. У животных жиры откладываются главным образом в подкожной жировой ткани и в брюшной полости; они обнаруживаются и во многих других частях организма (костях, мышцах, почках, печени, сердце и т. д.).

В растениях жировые вещества, как правило, накапливаются в семенах, однако встречаются и в листьях, корнях и коре. Установлено, что примерно $\frac{3}{4}$ представителей земной флоры производят и аккумулялируют жиры.

В жизни растений и животных жирам принадлежит большая и многообразная роль, раскрытие которой, однако, не связано с темой нашего очерка. Отметим лишь, что жиры являются самым высококалорийным пищевым

продуктом. Так, в сравнении с белками и углеводами (сахар, крахмал и др.) жир при усвоении в организме выделяет значительно большее количество тепла.

При сгорании 1 г жира выделяется	9500	кал.	тепла
» » 1 г белка »	5800	»	»
» » 1 г углеводов »	4000	»	»

Животный организм может накапливать жир в больших количествах, расходуя его по мере надобности. Известно, что рыбы, отправляющиеся для икрометания в отдаленные районы, в пути не питаются, расходуя запасы накопленных жиров, что подтверждается разницей в содержании жира у рыб, выловленных в исходном и конечном пунктах. Иногда жир является как бы подкладной подушкой, на которой покоится тот или иной орган животного.

Жир является плохим проводником тепла и потому он предохраняет животных от излишнего охлаждения. Морж, тюлень и другие северные животные прекрасно переносят холод благодаря значительной толщине подкожных жировых отложений.

Необходимо при этом иметь в виду, что большинство животных в различных частях своего организма в разное время года откладывают различные жиры. Так, например, треска в печени имеет один вид жира, в голове — другой, в плавниках — третий, в мясе — четвертый и в костях — пятый. Отсюда следует, что технический жир, добываемый из животных туш, представляет собой по существу смесь нескольких видов жиров. В этом легко убедиться при очень медленном охлаждении почти любого расплавленного жира: при определенной температуре часть жира твердеет, часть же остается еще жидкой. Это показывает, что в данном жире смешаны по крайней мере два жира. Таким методом можно пользоваться для разделения некоторых жировых смесей.

У растений жир, содержащийся в семенах, является источником питания именно в тот период, когда у них еще не развились органы, добывающие питание из окружающей среды.

В торговле и технике жирами с давних времен привыкли называть жировые вещества животного происхождения, а маслами — растительного. Исключение составляет коровье масло. Однако маслами называют и душистые, летучие эфирные масла, а также и смазочные масла

минерального, в основном нефтяного, происхождения. Животные жиры и растительные масла имеют одно и то же строение и почти одинаковые химические свойства. Эфирные, а также минеральные масла обладают совершенно отличной от жиров химической структурой, другими свойствами и назначением. Это необходимо помнить.

В промышленности применяются самые различные жировые вещества: жиры — говяжий, бараний, свиной, костяной, китовый, моржовый, тюлений, дельфиний, тресковый и т. д., масла — подсолнечное, конопляное, льняное, хлопковое, кедровое, тунговое, сое-бобовое, горчичное, кукурузное, кунжутное, маковое, миндальное, оливковое, кокосовое, пальмовое, пальмоядерное, касторовое и т. д.

Некоторые жиры совсем не имеют запаха, большинство же обладает слабым специфическим запахом за исключением ворвани (жира морских животных), которая издает сильный и неприятный запах. Твердые растительные и животные жиры, как правило, белого или желтого цвета. Жидкие жиры, главным образом растительные, имеют цвет от желтого до темнубурого. В жире-сырце, отжатом из растительных семян или вытопленном из животных туш, как правило, присутствуют слизистые, смолистые, белковые, красящие и пахучие вещества, различные продукты прогоркания жиров, жирные кислоты, влага, а также разные механические примеси (частицы оболочек масличных семян, пыль и т. п.). Эти примеси обычно попадают в жир из перерабатываемого сырья в процессе извлечения жира. Поэтому степень загрязненности жира зависит от качества исходного сырья, метода добывания жира и т. д. На воздухе некоторые жиры с течением времени темнеют и даже приобретают неприятный запах и вкус. Причина потемнения и ухудшения запаха жиров заключается главным образом в том, что примеси как малостойчивые вещества значительно легче, чем сами жиры, окисляются, распадаются и осмоляются, вызывая этим ухудшение цвета и запаха. Сами жиры частично также разрушаются.

Использование полученного жира, в особенности для пищевых целей, возможно лишь после удаления всех этих примесей. Для очистки жира, называемой в технике рафинацией, в настоящее время применяют ряд физических, физико-химических и химических методов.

К физическим методам относятся: а) отстаивание, б) фильтрование и сепарирование, применяемые для отделения механических примесей, в) отгонка летучих примесей при нагревании жиров в вакуум-аппаратах, т. е. в сосудах, в которых понижено давление благодаря откачиванию воздуха. В вакууме, т. е. при пониженном давлении, все вещества закипают при температурах значительно ниже температур их кипения в открытых сосудах.

Жиры при нагревании не испаряются, а при достижении 300° начинают разлагаться с образованием едких паров. В вакууме при температуре 200° из жиров испаряются свободные жирные кислоты, благодаря чему жир становится нейтральным. При очень сильном разрежении, так называемом «глубоком вакууме», когда давление в сосуде становится меньше 0,001 мм ртутного столба (нормальное атмосферное давление 760 мм), начинают испаряться и жиры. Это свойство жиров используется в науке и технике для перегонки жиров и масел.

К физико-химическим методам относятся: а) отбелка — обработка жиров так называемыми отбеливающими глинами (например, гумбрин, асканит), которые адсорбируют (поглощают) красящие вещества и другие растворенные в жире примеси; б) гидратация — перемешивание жира с небольшим количеством теплой воды, в результате чего белковые, слизистые и другие вещества, находящиеся в жире, свертываются и выпадают в осадок.

К химическим методам относятся: а) нейтрализация свободных жирных кислот щелочами; при этом получают мыла, увлекающие с собой в осадок белки, слизи и другие примеси; этот способ является основным из применяемых в технике рафинации жиров; б) обработка жира серной кислотой, в результате чего примеси осмоляются и отделяются одним из вышеперечисленных методов.

В недалеком прошлом жиры отбеливались действием солнечных лучей, под влиянием которых кислород воздуха разрушает красящие вещества. Этот метод был распространен в южных районах нашей страны для осветления ряда масел (макового, хлопкового и др.) и сейчас почти не применяется.

Современная жировая промышленность для рафинации жиров пользуется различными химическими, физическими

и физико-химическими методами в зависимости от вида и состояния жира-сырца.

Для удаления дурного запаха — дезодорации (от лат. odor — запах) применяют различные методы (продувка паром, проварка жиров, воздействие на них различных химических веществ и т. д.). Однако есть жиры (например, ворвани), дезодорировать которые обычными методами не удастся. Устранение запаха ворваней достигается лишь изменением их химического состава, например путем гидрогенизации (см. ниже).

Выделенные из жировых смесей индивидуальные жиры представляют собой органические вещества, имеющие довольно большие молекулы. Жиры состоят лишь из трех элементов: углерода (С), водорода (Н) и кислорода (О). В зависимости от характера жира, в нем содержится от 36 до 55 атомов углерода, связанных между собою в виде открытой (незамкнутой) цепи. Каждый атом углерода из своих четырех валентностей (связей) на связь с соседними углеродными атомами расходует две и иногда три связи. К оставшимся свободным связям атомов углерода присоединены атомы водорода (от 80 до 110 в молекуле) и кислорода (9—10 атомов).

Жирные кислоты

Жиры являются продуктами взаимодействия высших жирных кислот с глицерином и в химической терминологии именуется триглицеридами. К каждой молекуле глицерина присоединены три молекулы жирных кислот одинакового или различного состава.

Как видно из структурной формулы жира, приводимой ниже, на стр. 18, остатки молекул жирной кислоты связаны с остатком молекулы глицерина через атомы кислорода. Такие соединения в органической химии называются сложными эфирами.

Жирные кислоты, содержащиеся в жирах, и являются основным сырьем для производства мыла. Поэтому с их структурой и свойствами необходимо познакомиться поближе.

Жирные кислоты характеризуются наличием в их молекуле так называемой карбоксильной группы ($-\text{COOH}$

или, иначе, структурно $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$). Водород, входящий в

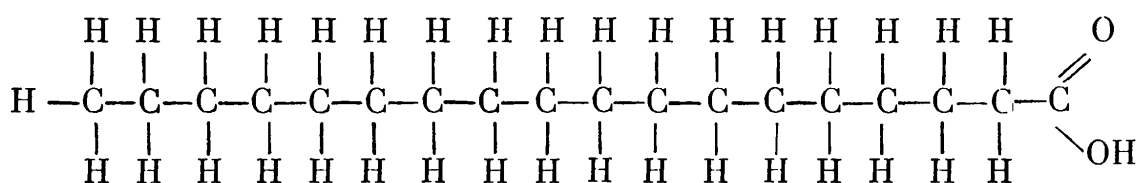
эту группу, и обуславливает проявление кислотных свойств этих веществ.

В жирах обнаружено более 40 различных жирных кислот, содержащих до 30 (мелисиновая кислота) и более углеродных атомов в цепи.

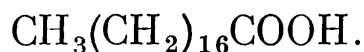
Все жирные кислоты можно разделить на две группы: 1) насыщенные, или предельные, содержащие в молекуле удвоенное число атомов водорода по отношению к числу атомов углерода, и 2) ненасыщенные, или непредельные, содержащие водорода на 2—10 атомов меньше удвоенного числа атомов углерода.

В качестве примера насыщенных жирных кислот можно привести стеариновую кислоту ($C_{18}H_{36}O_2$), содержащую в своей молекуле 18 атомов углерода и 36 атомов водорода (на 1 атом углерода приходится 2 атома водорода).

Структурная формула стеариновой кислоты имеет следующий вид:



или сокращенно:

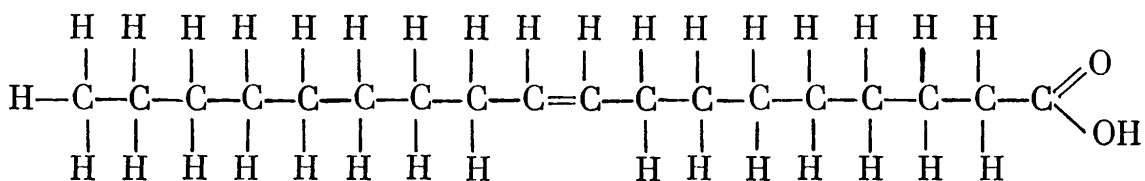


Стеариновая кислота твердая и плавится около 70° . Она имеет большое применение в разных отраслях промышленности, в том числе и для изготовления стеариновых свечей.

Примерами ненасыщенных жирных кислот могут служить следующие:

1. Олеиновая кислота ($C_{18}H_{34}O_2$). Число атомов водорода у нее на два меньше удвоенного числа атомов углерода. При комнатной температуре она жидкая, так как плавится уже при $14^\circ C$.

Структурная формула олеиновой кислоты имеет следующий вид:



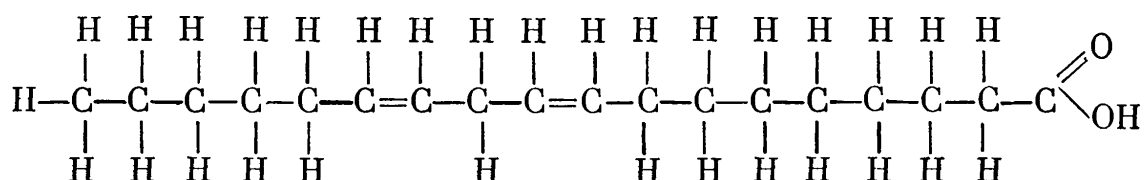
или сокращенно:



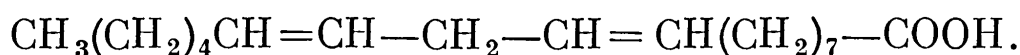
В этой формуле мы замечаем одну ненасыщенную (двойную) связь между атомами углерода.

2. Линолевая кислота ($C_{18}H_{32}O_2$). Она содержит на 4 атома водорода меньше удвоенного числа атомов углерода.

Структурная формула линолевой кислоты показывает, что в ее молекуле имеются две ненасыщенные (двойные) связи между атомами углерода:



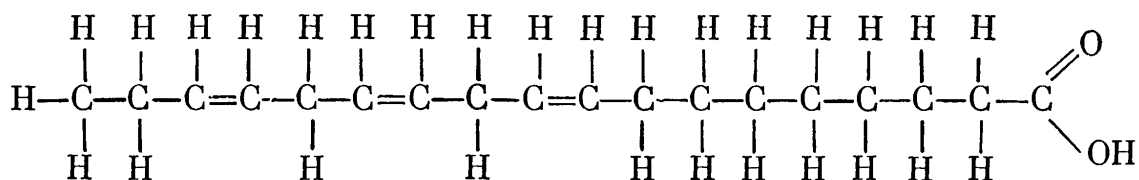
или сокращенно:



Линолевая кислота жидкая выше температуры $-9,5^\circ C$, ниже которой она твердеет.

3. Линоленовая кислота ($C_{18}H_{30}O_2$) имеет три ненасыщенные (двойные) связи в своей молекуле, в связи с чем количество атомов водорода в ней на 6 атомов меньше удвоенного числа углеродных атомов.

Линоленовая кислота имеет следующую структуру:



или сокращенно:



В растениях вначале образуются жирные кислоты, а потом уже, соединяясь с глицерином, они дают жиры. Установлено также, что в растениях ненасыщенные жирные кислоты образуются из насыщенных.

Твердые жиры, как правило, образуются из твердых жирных кислот. Жидкие жиры содержат главным образом непредельные жирные кислоты.

В природе встречается большое количество различных жирных кислот, но наиболее употребительные в мыловарении жиры содержат сравнительно небольшой набор

жирных кислот. Среди них особое распространение имеют:

Пальмитиновая кислота	$C_{15}H_{31}COOH$ или $C_{16}H_{32}O_2$
Линолевая кислота (льняная)	$C_{17}H_{31}COOH$ или $C_{18}H_{32}O_2$
Олеиновая кислота	$C_{17}H_{33}COOH$ или $C_{18}H_{34}O_2$
Стеариновая кислота	$C_{17}H_{35}COOH$ или $C_{18}H_{36}O_2$

Объясняется это тем, что соли не всех жирных кислот проявляют одинаковое моющее действие. Установлено, что в водном растворе моющим действием обладают натриевые соли жирных кислот, имеющих не менее 7 атомов

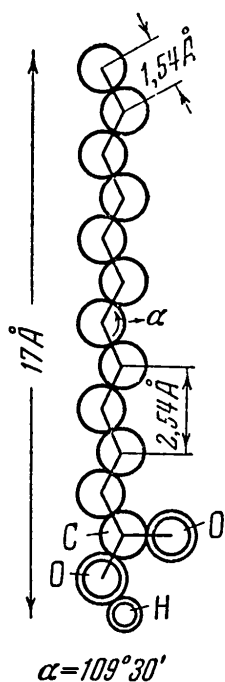


Рис. 1. Строение углеродной цепи молекулы жирной кислоты (лауриновой).

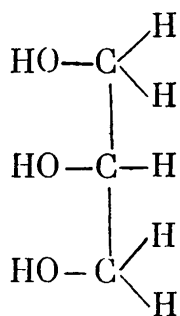
углерода. С ростом числа углеродных атомов в молекуле растет и моющее действие. Однако соли предельных жирных кислот, имеющих чрезмерно длинные цепи (более 18 углеродных атомов), обнаруживают резкое снижение моющей способности и поэтому для мыловарения почти непригодны. Так, стеариновокислый натрий, имеющий насыщенную углеводородную цепь из 17 углеродных атомов, при комнатной температуре в воде практически нерастворим и потому не обладает моющим действием, присущим жировому мылу. Его моющее действие как жирового мыла начинает проявляться в горячей воде, имеющей температуру не ниже 60° . Мыла же непредельных жирных кислот, например олеиновой, при той же длине цепи обладают достаточной растворимостью в холодной воде, а потому проявляют хорошее моющее действие так же, как и обычные промышленные, т. е. смешанные жировые мыла.

Канифольные (смоляные) кислоты, входящие в состав соответствующих мыл, содержат около 20 атомов углерода. Они отличаются от жирных кислот своим строением и свойствами.

Современными исследованиями доказано, что углеродные атомы в молекуле жирной кислоты располагаются цепочкой в одной плоскости под определенным углом друг к другу, образуя зигзагообразную линию. На рис. 1 показано строение молекулы жирной кислоты (лауриновой).

Расстояние между двумя углеродными атомами в такой открытой, незамкнутой цепи составляет 1,54 Å (ангстрема)¹. Расстояние между углеродными атомами, имеющими двойную связь, равно 1,35 Å. Поэтому длина всей цепи жирной кислоты приблизительно равна 20—25 Å.

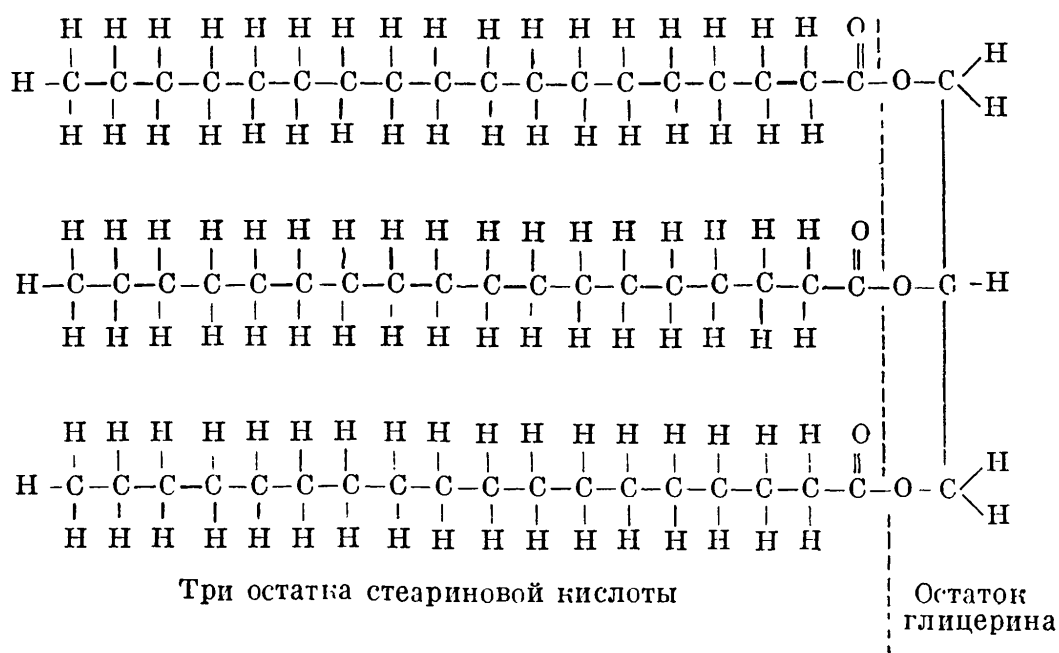
Выше было отмечено, что жир представляет собой триглицерид, т. е. соединение одной молекулы глицерина с тремя молекулами жирных кислот. Химическая формула глицерина выглядит так: $C_3H_4(OH)_3$ или структурно:



Глицерин

Глицерин относится к трехатомным спиртам, он содержит три гидроксильные группы (ОН), каждая из которых способна присоединять молекулу жирной кислоты с выделением одной молекулы воды. При этом образуется жир.

Структурная формула жира



¹ Ангстрем (Å) — мера длины, равная одной десяти миллионной доле миллиметра

Выше было сказано, что под влиянием различных причин жиры способны разрушаться (прогоркать). Первой стадией разрушения жира является процесс его расщепления на два продукта: жирную кислоту и глицерин.

При расщеплении, являющемся одной из начальных стадий прогоркания, молекула жира разрывается (как показано на схеме прерывистой линией) на две неравные части. В одной части оказываются остатки жирных кислот, в другой — остаток глицерина. Процесс расщепления всегда идет при участии воды, которая находится в жире либо в виде эмульсии, либо попадает в него из окружающей влажной атмосферы. При этом к освободившимся связям (валентностям) углерода и кислорода присоединяются ионы воды¹, в результате чего образуются три молекулы жирных кислот и одна молекула глицерина.

Искусственное расщепление жиров широко распространено в промышленности. В настоящее время хозяйственное мыло производят не омылением жиров, а нейтрализацией жирных кислот, предварительно выделенных из жиров путем их расщепления. Применение для мыловарения не жиров, а жирных кислот, имеет много преимуществ: во-первых, при этом более полно извлекается весьма ценный продукт — глицерин, имеющий большое народно-хозяйственное значение; во-вторых, омыление жирных кислот протекает легче, чем жиров. Кроме того, для омыления жира необходимо применять едкие щелочи (NaOH и KOH), а для нейтрализации жирных кислот можно использовать более дешевую кальцинированную соду (Na₂CO₃) с добавлением лишь в конце варки очень небольшого количества едкого натра для окончательного омыления остатков жирных кислот и примесей нерасщепленного жира.

При более глубоком разложении жира (в процессе прогоркания), помимо расщепления, происходит распад цепей жирных кислот с образованием ряда более низкомолекулярных продуктов.

В показанной нами формуле жира все три кислотные остатка являются одинаковыми, но очень многие жиры содержат в одной молекуле смесь различных кислот. Например, одна кислота может быть стеариновая, дру-

¹ Очень небольшая часть (одна десятимиллионная) молекул воды всегда диссоциирована (распадается) на ионы гидроксила (OH⁻) и ионы водорода (H⁺).

гая — пальмитиновая, третья — олеиновая или какая-либо другая из многих известных в природе.

Теоретически возможно предсказать большое разнообразие жиров. И действительно, каждый год ученые находят все новые и новые виды жиров.

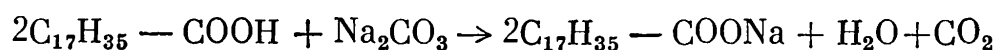
Физические, а отчасти и химические свойства жира зависят от свойств входящих в жир кислот. Так, если жир содержит преимущественно стеариновую и пальмитиновую кислоты, то при комнатной температуре он твердый. В жидких жирах преобладают жидкая олеиновая, линолевая (льняная) и ряд аналогичных им других кислот.

Жировое мыло, как уже известно читателю (стр. 4), с химической точки зрения представляет натриевую или калиевую соль жирной кислоты и получается действием щелочи на жирную кислоту или жир. Например, при действии едкого натра (NaOH) на стеариновую кислоту образуется натриевая соль стеариновой кислоты (стеарат натрия):



Аналогично действует едкое кали, образуя калиевое мыло.

Кальцинированная сода (Na_2CO_3), взаимодействуя с жирной кислотой, образует натриевое мыло:



Если применяют поташ (K_2CO_3), то получают калиевое мыло.

Твердый жир и его жирные кислоты с едким натром дают твердые мыла. Из жидких жиров и жидких жирных кислот с едким натром получают мазеобразные мыла. При замене едкого натра едким кали даже из твердых жиров получают мазеобразные, иногда и жидкие мыла. Например, медицинское зеленое мыло представляет собой смесь калийных солей жидких жирных кислот.

Гидрирование жиров

В настоящее время основным сырьем мыловаренной промышленности являются жидкие растительные жиры

и большинство рыбьих жиров, содержащих главным образом олеиновую, линолевую, линоленовую, касторовую и аналогичные им кислоты.

Твердая стеариновая кислота $C_{17}H_{35}COOH$ — кислота предельная, а жидкая олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$ — непредельная и имеет на 2 атома водорода меньше, чем стеариновая. Поэтому, чтобы превратить жидкую олеиновую кислоту в твердую стеариновую, нужно присоединить к ней 2 атома водорода. К линолевой кислоте для превращения ее в стеариновую надо присоединить 4 атома водорода. Атомы водорода присоединяются к тем атомам углерода, которые соединены между собою двойными связями (обозначены двумя черточками в структурной формуле).

Современная промышленность довольно широко использует метод превращения жидких жиров в твердые путем присоединения к ним водорода. Этот метод носит название «гидрирования» или «гидрогенизации» (от лат. *hydrogenium* — водород). Присоединение водорода при гидрировании достигается насыщением расплавленных жиров газообразным водородом в присутствии особых веществ, называемых катализаторами, которые ускоряют реакцию присоединения водорода. В качестве катализатора при гидрировании жиров употребляется особо приготовленный порошок никеля. Катализатор участвует в промежуточных реакциях и входит в состав промежуточных продуктов гидрирования, но не входит в состав конечных продуктов реакции. Он только активизирует молекулы водорода и жира, чем облегчает и ускоряет их взаимодействие. Гидрогенизация проводится в особых герметических аппаратах — автоклавах, способных выдерживать повышенное давление.

На гидрогенизационных заводах превращают сотни тысяч тонн жидких и полужидких жиров (растительные, тюленьи и рыбьи) в твердые.

Технической характеристикой жирового мыла и жиров является температура застывания выделенных из этих продуктов жирных кислот, называемая «титром» жирных кислот.

Отвержденные жиры, называемые «саломасом», используются в зависимости от качества и сорта для технических или пищевых целей. Саломас — это твердый жир, получаемый в химическом процессе гидрирования из растительных и рыбьих жиров, а также жиров морских

животных (китов, дельфинов и др.). Технический саломас применяется в различных производствах, но главным образом идет на мыловарение.

Из пищевого саломаса производят специальные сорта маргарина. Пищевой саломас организмом человека и животного усваивается так же, как и природный твердый жир.

Гидрогенизационный метод отверждения жиров имеет большое значение для мыловаренной промышленности. Этот метод сделал возможным широкое использование жидких и полужидких жиров в производстве твердого мыла, что весьма положительно отразилось на масштабах производства мыла, его качестве и стоимости.

Однако здесь надо подчеркнуть, что в производстве не допускают полного гидрирования непредельных жидких кислот, имеющих углеродную цепь из 18 углеродных атомов, так как образующаяся при полном гидрировании стеариновая кислота, как уже отмечалось выше, образует мыла, проявляющие моющее действие лишь при сравнительно высокой температуре воды, что нежелательно.

Синтетические жирные кислоты

Предложения получать синтетические жирные кислоты переработкой натуральной нефти появились еще в прошлом столетии. Много наших соотечественников — ученых и производственников — работали и работают над изучением исходных продуктов и методов получения искусственных жирных кислот. Установлено, что если продувать воздух через различные нефтепродукты (керосин, бензин, парафин и т. д.) при повышенной температуре, то кислород воздуха присоединяется к углеводородам, окисляя их. При этом образуются различные кислородсодержащие соединения, в том числе и жирные кислоты. Последние извлекают из этой смеси различными способами, очищают и направляют их для мыловарения.

В области окисления нефтяных продуктов приоритет принадлежит русским ученым. А. М. Бутлеров, А. Н. Попов, Е. Е. Вагнер, Н. А. Прилежаев и наши современники профессор Г. С. Петров, академики Н. Д. Зелинский и Н. Н. Семенов первые указали основные пути окисления нефтяных углеводородов,

Много работали над теоретическим освещением механизма окисления нефтепродуктов и над разработкой методов получения жирных кислот из углеводов нефти профессора И. П. Лосев, П. А. Мошкин, А. Н. Башкиров, А. Ю. Рабинович и др.

В результате трудов этих ученых с 1937 г. в СССР производятся искусственные жирные кислоты, употребляемые для различных целей. Следует отметить, что искусственные жирные кислоты это не суррогаты, а полноценные заменители природных жирных кислот, полученных расщеплением натуральных жиров.

Тщательно приготовленные и очищенные синтетические жирные кислоты ни органолептически¹, ни химически не отличаются от жирных кислот, полученных расщеплением натуральных жиров. Приготовленные в лабораториях из синтетических жирных кислот и глицерина, опытные образцы искусственных жиров ничем не отличаются от натуральных.

Для производства синтетических жирных кислот применяют парафин, получаемый из нефти, а также синтетический искусственный парафин.

По химической структуре парафин представляет собою смесь углеводов, имеющих в своей основе углеводородную цепь, которая по строению близка к структуре жирных кислот.

Канифоль

В качестве дополнительного сырья в мыловарении применяется канифоль. Она является твердой составной частью смолистых веществ, получаемых из живицы (молочного сока) хвойных пород дерева.

Канифоль представляет собою смесь различных кислот, называемых канифольными (смоляными), содержащих около 20 углеродных атомов в цепи. Будучи сваренной со щелочью, канифоль дает вязкий мазеобразный продукт, обладающий достаточно хорошим пенообразующим и моющим действием.

Мысль об использовании канифоли как заменителя жиров в мыловарении возникла давно. Вначале канифоль вводили в жировую смесь, идущую на мыловарение,

¹ Т. е. при помощи органов чувств.

как хороший заменитель — суррогат жиров. Однако со временем, по мере освоения канифоли в производстве мыла, были установлены оптимальные (наилучшие) условия, при которых жировое мыло с добавкой канифоли получалось лучшего качества, чем без канифоли. Попутно выяснилось, что добавление канифоли задерживает начало прогоркания мыла, которое наблюдается при длительном хранении его в теплом и сыром помещении, так как канифоль более активно связывает кислород, поступающий из воздуха.

Одним из достоинств канифольного мыла является его свойство улучшать пенообразование.

Канифоль добывается в СССР лесохимической промышленностью в значительных количествах, путем подсочки хвойных деревьев и выварки пневого осмола.

В последнее время для производства мыла стали употреблять так называемое «сульфатное мыло», являющееся отходом при производстве целлюлозы сульфатным методом. Целлюлоза из хвойной древесины в нашей стране производится сотнями тысяч тонн. Древесина сосны и ели содержит смоляные (канифольные) и жирные кислоты.

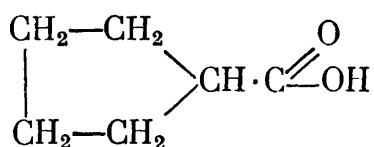
При разварке древесины в щелочной воде (в производстве целлюлозы) смоляные и жирные кислоты превращаются в мыло.

Из двух тонн сухой древесины при ее разварке в щелочной среде получается одна тонна целлюлозы и 35—47 кг сульфатного мыла. Сульфатное мыло состоит из смеси натриевых солей жирных и канифольных кислот и является, как это недавно установлено, желательным компонентом в жировой смеси, идущей для производства лучших сортов мыла. Количество жирных кислот в сульфатном мыле колеблется от 40 до 55%, в зависимости главным образом от сырья — древесины. Жирные кислоты сульфатного мыла состоят в основном из олеиновой кислоты с небольшими примесями пальмитиновой и линоленовой кислот. Кроме того, сульфатное мыло содержит в себе в качестве примеси ценнейший продукт — фитостерин, являющийся сырьем для получения ряда биологически активных веществ (гормонов, антирахилических витаминов) и других важнейших препаратов.

В Уральской лесотехнической академии разработан способ выделения фитостерина из сульфатного мыла, с одновременным улучшением качества последнего.

Нафтеновые кислоты

В сырой нефти имеется небольшое количество органических кислот, называемых нафтеновыми. Они отличаются от жирных кислот тем, что цепочка углеродных атомов в молекуле нафтеновых кислот замкнута в кольцо. Приводим для примера структурную формулу одной из нафтеновых кислот — циклопентанкарбоновой:



Примесь нафтеновых кислот в нефтепродуктах (бензине, керосине, соляровом масле¹ и др.) нежелательна ввиду ухудшения их качеств.

Для удаления нафтеновых кислот из керосина и солярового масла последние обрабатывают водным раствором щелочи при энергичном перемешивании. При этом нафтеновые кислоты нейтрализуются едким натром, образуя растворимое в воде нафтенное мыло, называемое мылонафтом. После перемешивания смесь разделяется на два слоя: нижний слой — водный раствор мылонафта, верхний слой — очищенное соляровое масло или керосин.

Мылонафт, извлеченный из воды, обычно содержит не менее 43% кислот, 12—15% минерального масла и не более 6% минеральных солей (поваренная соль, сульфаты и др.). Мылонафт представляет собой легко растворимое в воде мазеобразное мыло с характерным нефтяным запахом, вследствие чего в туалетные мыла он не вводится. Добавление же его в известном количестве в хозяйственные мыла практикуется в мыловарении и оправдывается особенно тогда, когда необходимо понизить твердость и повысить растворимость мыла.

Если водные растворы мылонафта обработать серной кислотой, основная часть его распадается с выделением нафтеновых кислот, которые всплывают над водой и легко отделяются. Полученный густой маслообразный продукт, содержащий около 80—85% свободных нафтеновых кислот

¹ Соляровое масло получается при разгонке нефти. Оно более вязкое, чем керосин, и менее вязкое, чем вазелиновое масло. Соляровое масло используется как топливо для дизельных моторов.

и 10—15% минеральных масел, называется асидолом. Асидол используется для различных технических целей, в том числе в мыловарении, вместо мылонафта.

Жиросодержащие отходы

Промышленность в настоящее время для различных технических целей (отделка тканей и мойка шерсти, смазка, флотация и т. д.) применяет значительное количество натуральных жиров и жирового мыла. В качестве примера можно указать, что одна из обогатительных апатитовых фабрик для флотации (обогащения руд) употребляла около 3000 тонн мыла в год. Ориентировочно можно считать, что промышленность потребляет не менее четверти всего производимого в каждой стране мыла. В СССР проведено много научных изысканий, касающихся заменителей жирового мыла для промышленности, и осуществлен ряд государственных мероприятий по внедрению достигнутых результатов в народное хозяйство. Однако затраты жиров и мыла в промышленности все еще остаются значительными и потому их регенерация (возвращение) является весьма актуальной задачей.

Обычно жиры и мыло, после их использования, в большинстве своем вместе с грязью и другими отходами стекают в канализацию. Учитывая, что в промышленности основной расход жировых и моющих продуктов проводится в крупных установках, становится реальной возможность улавливания отработанных жиров и мыла.

Научными учреждениями и предприятиями-потребителями мыла разработан ряд методов улавливания использованных жиров и мыла; сконструированы и установлены на многих крупных предприятиях специальные регенерационные установки и жироловушки, которые в течение первого же года эксплуатации полностью себя оправдали и возвратили народному хозяйству тысячи тонн полноценных жиров, которые могут быть с успехом использованы для технических целей.

Улавливание жиров и мыла из сточных вод широко распространено на передовых шелкоткацких и суконных фабриках, банях, фабриках-кухнях, ресторанах.

Все уловленные жировые отходы и отбросы в настоящее время свозят на специальные заводы, где их дезинфицируют, очищают от всяких загрязнений и примесей,

разделяют по сортам и сдают мыловаренным заводам как полноценное сырье для производства технического мыла.

Другие источники растительных жиров и моющих средств

Территория Советского Союза включает в себя почти все климатические пояса: от полярного до субтропического, от морского до резко континентального. Высочайшие горные хребты сочетаются с водными бассейнами, возвышенности с низменностями, необъятные лесные массивы с необозримыми степными просторами. Все это создает условия для развития многообразных форм дикорастущих и культивируемых растений.

Растительный мир нашей страны таит в себе громадные, далеко еще практически не использованные сырьевые богатства. Что касается масличных растений, то надо помнить, что три четверти представителей земной флоры производят и накапливают жиры.

В Советском Союзе в настоящее время используется большое число дикорастущих растений, часть которых уже культивируется социалистическим сельским хозяйством. В настоящее время по числу культивируемых масличных растений Советский Союз занимает первое место в мире.

Надо иметь в виду, что семена многих широко распространенных дикорастущих растений содержат большое количество жира, являющегося неплохим сырьем для производства мыла. Так, например, в семенах сурепки содержится масла 30—50%, дикой редьки — 35—50%, чистотела — 47%, дурнишника — 42%, бобовика — 40%. Однако некоторые известные источники жирового сырья еще не используются промышленностью. Так, например, виноградные косточки, получаемые на винодельческих заводах в большом количестве в качестве отхода (около 35 кг косточек на 1 т винограда), содержат от 8 до 20% жира. Семена желтых табаков содержат до 30%, а семена махорки от 25 до 46% жира. Недостаточно еще используются необъятные заросли сибирского кедра, орехи которого содержат большое количество прекрасного кедрового масла.

Широкое изучение флоры Советского Союза позволит выявить не только растения, содержащие большое количество непищевых жиров, вполне пригодных для мыловарения,

но и растения, содержащие готовые моющие средства. Примером таких моющих средств могут служить сапонины (от лат. *sapo* — мыло). Эти вещества растительного происхождения вырабатываются более чем 400 видами растений (мыльный корень, конский каштан и др.), произрастающих в различных климатических районах СССР. Сапонины содержатся как во всем растении, так и в отдельных частях его, в количестве от 5 до 60% от веса воздушно-сухого растения. Они обладают способностью образовывать в воде обильную стойкую пену и отмывать загрязнения так же, как и мыло, с тем, однако, отличием от последнего, что моющему действию сапонинов не мешает так называемая «жесткость» воды. Сапонины успешно могут применяться для мытья и в морской воде.

Сапониновые моющие средства весьма выгодно отличаются от жировых мыл при стирке окрашенных шерстяных и шелковых тканей. Сапонины — вещества нейтральные, т. е. они не обладают ни кислотными, ни щелочными свойствами и не действуют на красители, благодаря чему сохраняется яркость и живость окраски тканей. Шерсть не садится и не сваливается, шелк не теряет блеска и свежести. Исключение составляют шелковые

Таблица 1

Растения	Область произрастания	Среднее содержание сапонины (в % от воздушно-сухого веса)	
		технического	очищенного
Мыльный корень <i>Acantophyllum punges</i>	Ср. Азия и Закавказье	44	33
Мыльный корень <i>Acantophyllum glandulosum</i>	То же	40	32
Мыльнянка <i>Saponaria officinalis</i>	Европейская часть СССР и Сибирь	58	36
Горицвет <i>Malandrium album</i>	Европейская часть СССР, южнее 55° сев. шир.	31	27
Альпийская фиалка <i>Cyclamen ibericum</i>	Кавказ	38	24

ткани, окрашенные кислотными красителями, которые от сапонинов обесцвечиваются больше, чем хлопчатобумажные ткани, однако все же меньше, чем от жирового мыла.

В качестве примера в табл. 1 приводятся некоторые дикорастущие растения, содержащие практически выгодные для эксплуатации количества сапонинов, при отсутствии или почти полном отсутствии дубильных и красящих веществ.

Многие содержащие сапонин дикорастущие растения можно культивировать. Способы извлечения сапонинов из растений и приготовление моющих препаратов описаны в восьмой главе «Природные моющие средства».

Животная желчь и панкреатическая железа

Одним из отходов скотобоен являются желчь и панкреатическая железа, которые играют весьма важную роль в процессе пищеварения животных организмов. Они выделяют в желудок особые ферменты, при помощи которых жиры и белки легче и полнее усваиваются организмом. Это их сильное ферментативное действие используется для расщепления и удаления белково-жировых загрязнений с тканей путем предварительной их замочки в водных растворах, содержащих желчь или кусочки панкреатической железы.

Бензин и керосин

Бензин и керосин применяются для производства специальных сортов мыла в качестве наполнителей, образующих с мылом однородную коллоидную систему. Добавление этих продуктов в мыло придает последнему, помимо моющих свойств, также способность удалять масляные и жиропотовые загрязнения путем непосредственного их растворения.

Целлюлоза

Мыловаренная промышленность применяет ряд веществ, не обладающих самостоятельными моющими свойствами, но прибавляемых в небольшом количестве в некоторые сорта мыла, для улучшения их качества. Вещества с такими свойствами имеются как среди неорганических, так

и органических соединений. К числу органических относятся и несколько производных целлюлозы. Целлюлоза сама по себе не обладает ни моющим действием, ни способностью улучшать моющие показатели других моющих средств, но некоторые производные ее, будучи добавлены в мыло, приготовленное из неполноценной жировой смеси, улучшают его моющие качества. Ниже мы подробно остановимся на свойствах мыльных растворов, обеспечивающих их моющее действие. Сейчас же коснемся этого вопроса лишь в самой краткой, общей форме для того, чтобы выяснить роль различных химических соединений целлюлозы в моющем процессе. Моющий эффект жирового мыла объясняется тем, что его водный раствор обладает рядом свойств, одновременно проявляющихся в процессе отмывания. К этим свойствам относится способность мыльного раствора образовывать пену, пептизировать¹ и эмульгировать² частицы загрязнения. У некоторых моющих веществ нередко бывает слабо выражено то или иное свойство, например пептизирование, эмульгирование, пенообразование, в связи с чем моющий эффект такого мыла снижается. В таких случаях прибавка целлюлозных препаратов приносит пользу, усиливая недостаточно развитые свойства моющего средства. Например, метиловый эфир целлюлозы — $C_6H_7O_2-(OCH_3)_3$ — почти не обладает моющим действием, но повышает эмульгирующие и пенообразующие свойства мыла. Благодаря этому он и добавляется в мыла. Натриевая соль целлюлозогликолевой кислоты, так называемый «релятин», прибавляется в моющие средства для повышения главным образом их пептизирующей способности.

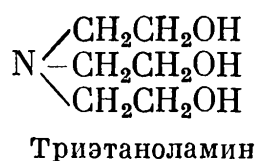
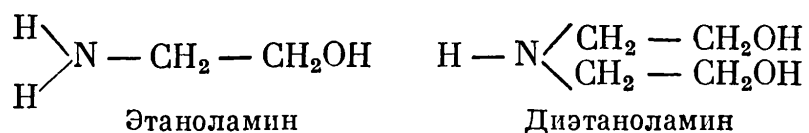
Этаноламины

В последнее время нашли применение мыла, не содержащие щелочей и представляющие собой продукт взаимодействия жирных кислот с аминами — органическими

¹ Пептизирование или пептизация — перевод водонерастворимых грязевых частиц в тонкую взвесь в воде, благодаря обволакиванию их мылом и связанному с этим улучшению смачивания водой.

² Эмульгирование — смешивание двух взаимнонерастворимых жидкостей, одна из которых переводится в состояние капелек, равномерно распределенных в другой жидкости (например, масло в воде).

соединениями, обладающими свойствами оснований. Несмотря на большое разнообразие органических аминов, наиболее широкое применение в мыловарении приобрели лишь моноэтаноламин, диэтаноламин и триэтаноламин. Этанол амины представляют собой продукты взаимодействия этилового спирта с аммиаком (NH_3):



Мыло, приготовленное из триэтанолamina и стеариновой кислоты, твердо. Остальные пастообразны, цвет их от янтарно-желтого до бурого. Органические мыла в настоящее время приобретают весьма большое распространение благодаря их хорошим свойствам пениться и отмыывать загрязнения в жесткой воде. Главное же достоинство чисто органических мыл заключается в том, что они хорошо растворимы в воде, спиртах, скипидаре, бензине и других растворителях, а их примесь к обычному мылу сообщает последнему способность поглощать и удерживать большие количества органических растворителей. Это их свойство используется при изготовлении различных мыл, применяющихся для химической чистки тканей.

НЕОРГАНИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ МЫЛОВАРЕНИЯ

Для приготовления мыла из жиров или жирных кислот необходима щелочь. На производство одной тонны мыла из жира затрачивается приблизительно 90 кг едкого натра, или 125—130 кг едкого кали. При использовании в качестве жирового сырья жирных кислот требуется 70—80 кг кальцинированной соды. Несколько больше расходуется на нейтрализацию жирных кислот углекислого калия, известного под названием «поташ». В качестве щелочного реагента для производства мыла может применяться водный раствор аммиака (NH_4OH), именуемый «нашатырным спиртом». Из перечисленных щелочей люди раньше всего узнали о существовании и

свойствах соды и поташа. Использование этих веществ имеет тысячелетнюю давность, и его корни уходят в глубокое прошлое.

Сода и поташ

Раскопками археологов в Египте, Финикии, Эфиопии, Иране были обнаружены образцы стекол, изготовление которых относится к XV—XVIII вв. до нашей эры. Все исследования найденных стекол подтвердили, что они приготовлены с участием натриевых щелочей, т. е. соды. В литературе встречаются указания на то, что, например, в древнем Египте для бальзамирования тел умерших применяли раствор природной соды.

В СССР (Урал, Сибирь) имеются озера, содержащие природную соду, из которых ее добывают непосредственным выпариванием воды и прокаливанием полученного остатка. В результате получается продукт, содержащий до 95 % Na_2CO_3 . В Сибири эта сода используется для бытовых нужд и известна под названием «сода-сибирячка».

Получение природной соды путем сбора и обработки золы от сжигания содусодержащих растений было известно в России еще в глубоком прошлом. Растения, содержащие соду, произрастают, как правило, у берегов морей, океанов или соляных озер.

В наше время сода имеет громаднейшее применение почти во всех отраслях народного хозяйства и является одним из самых распространенных химических продуктов. В связи с этим она производится на содовых заводах в большом количестве. Один из наиболее распространенных современных методов получения искусственной соды (кальцинированной) заключается в пропускании углекислого газа (CO_2) через водные растворы поваренной соли, в которые добавлено немного аммиака. При этом получается кислая соль — бикарбонат (питьевая сода), которая выпадает в осадок, отфильтровывается, сушится и прокаливается. Во время прокаливания две молекулы бикарбоната превращаются в одну молекулу кальцинированной соды по реакции: $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Выделившийся углекислый газ повторно используется.

В промышленности моющих средств кальцинированная сода, как менее сильная щелочь, чем каустическая сода, используется не только для нейтрализации жирных кислот,

но и как составная часть стиральных порошков и в небольших количествах в свободном виде при кипячении и замачивании белья. Умелое ее применение облегчает процесс стирки белья и экономит мыло.

В развитии мыловарения кальцинированная сода сыграла решающую роль. Как уже сообщалось, производство мыла за границей в больших масштабах могло быть осуществлено только в XVIII веке, с момента организации заводского производства соды.

Одновременно с содой человечество познакомилось и с поташом (K_2CO_3), который содержится в древесной золе в количестве от 17 до 75 % (в зависимости от вида растения, времени сбора, состава почвы, на которой произрастало растение, и др.).

Для примера приводим содержание золы и поташа в различных растениях (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

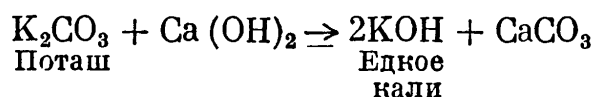
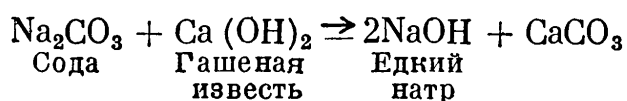
Растения	Зола (в % от веса воздушно-сухого растения)	Поташ (в % от золы)
Сосна	1,2	27
Дуб	1,6	17
Береза	0,8	20
Осина	1,6	23
Полынь	9,0	75
Крапива	10,0	30
Картофель (ботва) .	1,0	60

Из литературы известно, что уже в XIII веке в России для целей мыловарения в больших количествах добывали поташ из золы. Зола кипятили с водой и после фильтрации через грубую ткань получали раствор поташа. При добавлении извести к крепкому раствору поташа получается едкая щелочь.

Зола хлопковой шелухи и лозги подсолнечника также содержит поташ и соду. Зола от сжигания этих отходов используется для изготовления многих моющих и чистящих препаратов в виде порошков и паст.

Едкие щелочи

Кальцинированная сода (Na_2CO_3) нейтрализует жирные кислоты, но не омыляет жиров. Для омыления жиров необходимы более сильные щелочи — едкий натр (каустическая сода NaOH) или едкое кали (KOH). Эти вещества можно получить из кальцинированной соды и поташа каустификацией последних. Сущность каустификации заключается в обработке раствора кальцинированной соды или поташа известью, в результате чего в осадке образуется углекислый кальций, а в растворе едкий натр или едкое кали:



При отделении раствора едкой щелочи от осадка и упаривании его до нужной концентрации получают крепкий раствор едкой щелочи.

Процесс каустификации был известен очень давно: иначе невозможно было бы получать мыло из натуральных жиров.

Едкий натр, имеющий важное значение для народного хозяйства, производится в настоящее время электрслизом раствора поваренной соли (NaCl). Поваренная соль в водном растворе частично диссоциирует на отдельные электрически заряженные частицы — ионы: положительно заряженный ион натрия (катион) и отрицательно заряженный ион хлора (анион). Постоянный электрический ток пропускают через раствор поваренной соли, который находится в специальной электролизной ванне. Отрицательно заряженные ионы хлора (Cl^-) выделяются на положительном электроде ванны — аноде и, разряжаясь, превращаются в молекулярный хлор-газ (Cl_2), который выводится из электролизной ванны. Ионы натрия (Na^+) выделяются на отрицательном электроде той же ванны — катоде, разряжаются и превращаются в нейтральные атомы натрия, быстро реагирующие с водой. При этом образуются едкий натр и водород: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$. Едкий натр остается в растворе, а водород (газ) удаляется из ванны.

Глины

Как уже было сказано, моющие свойства некоторых глин известны с древних времен. Однако их моющее действие значительно слабее жировых мыл. О механизме моющего действия глин сказано в главе о теории моющего действия.

Перед использованием свежедобытую моющую глину взбалтывают с водой в больших чанах. При этом крупные частицы глины и песка быстро оседают на дно, а мелкие частицы глины значительно дольше остаются во взвешенном (взмученном) состоянии. Эту мутную воду быстро перепускают в другой чан, где она отстаивается. Таким образом, на дне второго чана осаждается слой мельчайших частиц так называемой отмученной глины. Отмученная глина применяется как в чистом виде, так и в смеси с различными веществами: содой, поташом, мылом и т. д.

В старину из этих глин делали моющие пасты с добавлением поташа из золы растений или самой золы. Такая паста отмывала белье лучше, чем глина.

При неправильном составлении жировой шихты для мыловарения, когда в нее вводится чрезмерное количество суррогатов (например, асидола, мылонафта и т. д.), качество получаемого мыла ухудшается. Такое мыло становится мягким, легко истирается, расход его увеличивается, образующаяся пена мало устойчива. В этом случае умеренная прибавка глины в мыло благоприятно отражается на его потребительском достоинстве: увеличивается твердость, уменьшается истираемость, повышается моющая способность, благодаря улучшению состояния (структуры) моющего раствора, о чем будет более подробно сказано ниже, в главе о теории моющего действия.

Исследования стирки тканей глинами, а также мылом с глиной показывают, что глина не влияет на качество ткани, за исключением тканей с начесом (фланели, байки), которые после мойки глиной необходимо тщательно выполаскивать, так как глина частично остается в плотном, пушистом, надтканевом слое. Установлено также, что глина не приносит никакого вреда коже человека.

Не все виды глин обладают моющим действием. Для моющих средств используют только два типа глин из всех известных: сукновальные, называемые иначе жирными или бентонитовыми, и тощие каолины светлосерого цвета, именуемые иногда фарфоровыми. Сукновальными называют

такие глины, которые в прошлом применялись для обезжиривания сукон. Их широко и с большим успехом применяют и сейчас для очистки жиров, нефтяных масел и других веществ. Эти глины представляют собой минералы, содержащие в основном гидраты окиси алюминия (Al_2O_3) и двуокиси кремния (SiO_2). Они связывают в мыле свободную едкую щелочь, небольшие количества которой остаются в процессе мыловарения. Моющая способность у разных сортов глин неодинакова.

Запасы сукновальных, отбеливающих глин на земном шаре довольно значительны. В СССР залежи этих глин имеются во всех районах нашей страны. Так, например, в Московской области находятся гжельско-кудиновские глины, так называемая «мыловка». Такие глины широко залегают в Татарской АССР, Туркменской ССР, Узбекской ССР, Казахской ССР, Новосибирской, Тамбовской и других областях.

Фосфаты

Фосфатами называют соли фосфорных кислот. В моющих средствах применяют кислые (Na_2HPO_4) и средние (Na_3PO_4) натриевые или калиевые соли ортофосфорной кислоты. Также применяются соли метафосфорной кислоты: тетраметафосфат натрия ($\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$) и гексаметафосфат натрия ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$). Вырабатываются эти соли химической промышленностью. Основными сырьевыми источниками для производства фосфатов являются природные фосфориты — минералы, содержащие фосфорные соли.

Силикат натрия, или жидкое стекло

Жидкое стекло по химическому составу представляет собой полисиликаты¹ натрия с различным содержанием кремнекислоты. По внешнему виду оно напоминает разварившуюся полутягучую кашу, поступающую на мыловаренные заводы в виде густых сиропообразных водных растворов. Жидкое стекло применяется обычно как наполнитель для твердых хозяйственных мыл, уменьшая вредное действие жесткой воды на мыла.

¹ Силикаты — соли кремневой кислоты H_2SiO_3 или $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Полисиликаты — соли поликремневой кислоты, общая формула которой $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Глава третья

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИРОВЫХ МЫЛ

За многовековую историю мыловарения разработано много методов производства мыла. Однако, несмотря на большой практический опыт и значительное количество научных исследований процесса мыловарения, установивших технические рецептурно-режимные закономерности, все же приготовить высококачественное мыло не всегда просто и легко. Это объясняется тем, что качество мыла зависит не только от состава жировой смеси, но и ряда других факторов, как то: содержания и характера наполнителей, техники проведения варки, последующей обработки и т. д. В задачу нашего небольшого очерка не входит описание подробностей технологических режимов и приемов изготовления мыла по любому из известных способов. Мы остановимся только на кратком описании технологических схем и отличительных особенностей основных методов с тем, чтобы дать общее представление о технологии производства жирового мыла, которое необходимо читателю для более полного представления о всей проблеме моющих средств.

Все известные методы изготовления лучших сортов мыла сводятся к двум основным стадиям:

1) омыление жирового сырья, т. е. образование клевого мыла или «мыльного клея»¹, и

2) дальнейшая обработка мыльного клея с целью получения из него высших сортов ядровых, пилированных, хозяйственных и туалетных мыл.

¹ Слово «клей» употребляется потому, что по всем внешним признакам расплавленное в котле мыло внешне напоминает столярный клей.

К л е е в о е мыло — охлажденный застывший мыльный клей, содержащий 40—47% жирных кислот в виде натриевых или калиевых солей. В зависимости от качества использованного для его производства жирового сырья и метода изготовления в нем могут содержаться некоторые загрязняющие примеси (белки, углеводороды, соли и проч.).

Я д р о в о е мыло — очищенное и более концентрированное (в сравнении с клеевым) мыло, содержащее 60—63% жирных кислот. Оно получается из клеевого мыла путем так называемого процесса «высаливания». Техника этого процесса изложена ниже, в специальном разделе настоящей главы.

П и л и р о в а н н о е мыло — высший сорт жирового мыла. Оно получается из ядрового путем его высушивания и последующего перетирания на вальцовых машинах, называемых пилирными. В результате такой обработки содержание жирных кислот поднимается до 72—74% и значительно улучшается структура, а следовательно, и качество мыла. Благодаря этому пилированные мыла лучше сохраняются, т. е. мало усыхают, не изменяют своей формы, более устойчивы к прогорканию и действию высоких летних и низких зимних температур. Пилированные мыла служат основой для производства туалетных мыл.

Внедрение в технологию мыловаренного производства различных приемов как в первой (получение клеевого мыла), так и во второй (получение ядрового и пилированного мыла) стадиях обусловлено стремлением улучшить качество мыловаренной продукции и расширить ее ассортимент, использовать менее активные, но более дешевые щелочные реагенты и новые виды жирового сырья, удешевить и ускорить технологический процесс, а также более полно утилизировать отходы и побочные продукты мыловарения.

Обе стадии получения мыла имеют много оригинальных вариантов технологического оформления, но, прежде чем говорить об отличительных особенностях, достоинствах и недостатках наиболее интересных методов, нужно осветить несколько важных положений, лежащих в основе как всего процесса мыловарения, так и отдельных его операций.

Первой задачей при варке мыла является правильное составление жировой смеси, идущей на омыление, так как

от этого главным образом зависят и выбор щелочного реагента, и режим процесса, и качество получаемого мыла.

Для изготовления твердого мыла требуются твердые жиры, для мягкого и жидкого — жидкие жиры. Однако установлено, что если к твердому жиру прибавить жидкий жир или канифоль, или мылонафт, или асидол, или смесь этих веществ в различных пропорциях, можно получить мыла, качество которых будет значительно отличаться друг от друга. Жировое мыло из насыщенных кислот, т. е. кислот, не имеющих двойных связей в углеродной цепи, всегда тверже, чем мыло, приготовленное из ненасыщенных кислот с тем же количеством углеродных атомов. Кислоты, имеющие в цепи по несколько двойных связей, как более активно соединяющиеся с кислородом воздуха, ускоряют и усиливают процесс «прогоркания» мыла, который наблюдается при длительном его хранении. Для предохранения мыла от порчи в него при изготовлении прибавляют различные консервирующие вещества, например салициловую и бензойную кислоты, сульфит и гипосульфит натрия и др.

Добавкой некоторого количества глины, жидкого стекла, соды и других продуктов к пастообразному мылу, содержащему значительное количество жиросуррогатов типа мылонафта, можно добиться значительного увеличения его твердости. Твердые жиры с натриевыми щелочами дают слишком твердое мыло, которое плохо растворяется в воде, плохо пенится и имеет ряд других недостатков. Те же твердые жиры, обработанные калиевыми щелочами или аммиаком, дают менее твердое и даже мазеобразное мыло, которое растворяется и пенится в воде значительно лучше. Таким образом, для получения мыла нужной твердости (консистенции) можно полностью или частично заменять натриевые щелочи калиевыми и тем достигать желательного эффекта. Этим иногда и пользуются.

Однако степень твердости, растворимости и пенистости мыла регулируют чаще всего изменением содержания в жировой шихте твердых и жидких жиров, насыщенных и ненасыщенных жирных кислот. Жировая шихта должна быть составлена так, чтобы мыло проявляло наиболее хорошее моющее действие в тех условиях, для которых оно предназначается. Она должна также обеспечить легкое проведение всех технологических операций при изготовлении мыла.

В мыловарении принято подразделять жиры на ядровые и клеевые, т. е. такие, которые могут обеспечить получение хорошего качества ядровых или клеевых мыл. К ядровым относятся жиры, мыла которых высаливаются при низких концентрациях поваренной соли (около 6%); к клеевым — жиры, мыла которых могут высолиться только при концентрации солей, достигающей 20%. В качестве примера ядровых жиров можно назвать говяжий, бараний, саломас, а также масла подсолнечное,



Рис. 2. Кристаллы стеариновокислого натрия.
Увел. 60.

хлопковое, льняное и др. К клеевым относятся кокосовое, пальмоядерное и касторовое масла, нефтеновые кислоты и др.

Мыла обладают кристаллической структурой. Слово «кристалл» у нас всегда вызывает представление о предмете, имеющем правильную граненую форму. Поэтому некоторые читатели, возможно, будут удивлены, узнав, что всем известное жировое мыло, на первый взгляд не имеющее правильной внешней кристаллической формы, обладает кристаллическим строением. И даже прозрачное, так называемое глицериновое, мыло имеет кристаллическое

строение, хотя его нередко называют некристаллическим. Мыло кажется нам аморфным, некристаллическим потому, что кусковое или порошковое мыло, которое мы употребляем, представляет собой не смесь безводных солей жирных кислот, а 40—72% раствор этих солей в воде. При этом теряются видимые кристаллические формы и образуются гелеподобные (коллоидные) структуры, состоящие из множества отдельных мельчайших кристалликов, что до известной степени маскирует истинно кристаллическое состояние жирового мыла. Кристаллическая

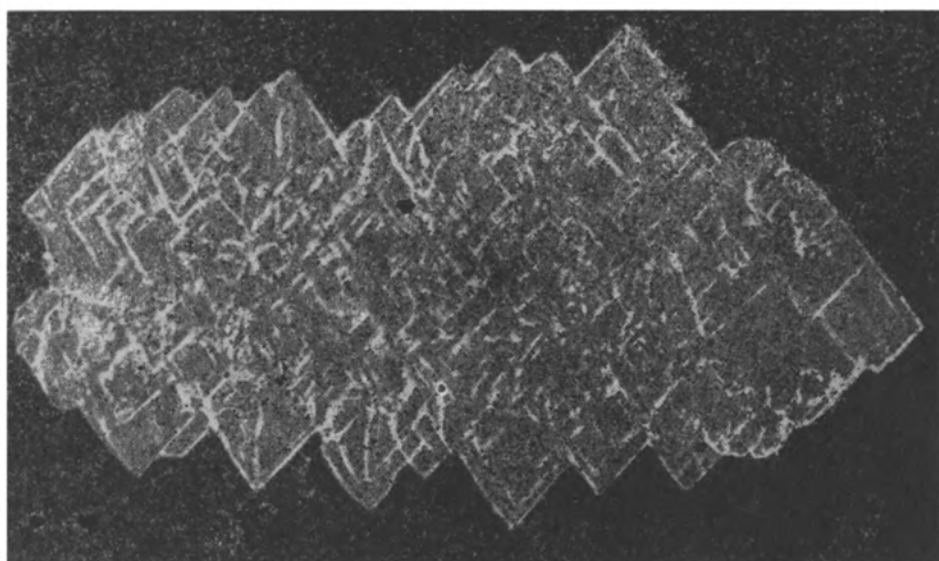


Рис. 3. Кристаллы пальмитиновокислого натрия
Увел. 60.

структура жирового мыла ясно обнаруживается при остывании горячих спиртовых растворов мыла, из которых оно выпадает в виде хлопьевидных кристаллов.

Рис. 2, 3 и 4 наглядно показывают кристаллическую структуру мыла — солей жирных кислот. Рис. 5 и 6 иллюстрируют сплетение кристаллических волокон туалетного мыла в мельчайшей его частице, наблюдаемое в электронном микроскопе. Более глубокое изучение кристаллов мыла показало, что соли жирных кислот могут кристаллизоваться в зависимости от условий по крайней мере в двух формах — моноклинической и ромбической.

Дальнейшее изучение этих кристаллов показывает, что в зависимости от формы кристаллов изменяются и свойства мыла. Так, например, моноклиническая форма

стеариновокислого натрия очень плохо растворяется в воде, а тот же стеариновокислый натрий в кристаллах ромбической формы обладает значительно лучшей растворимостью и пенообразованием в воде. Мыло желаемой кристаллической формы можно изготовлять, изменяя и регулируя различные стадии процесса его приготовления.

Механизм мылообразования не так прост, как это может показаться на первый взгляд. Сложность этого процесса обусловлена различием физико-химических свойств используемого для мыловарения сырья — жира и щелочи. Известно, что химическая реакция между двумя взаимно реагирующими веществами может быстро проте-

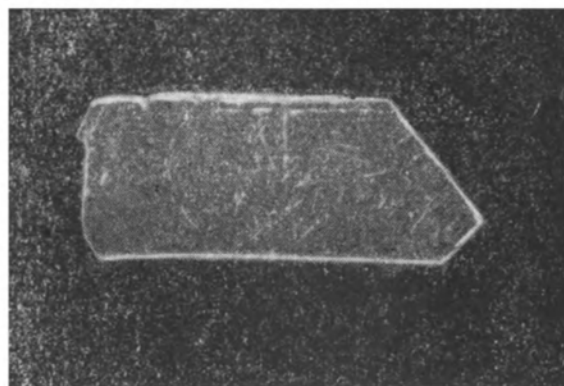


Рис. 4. Монокристалл стеариновокислого натрия, сколотый с одного конца.
Увел. 60

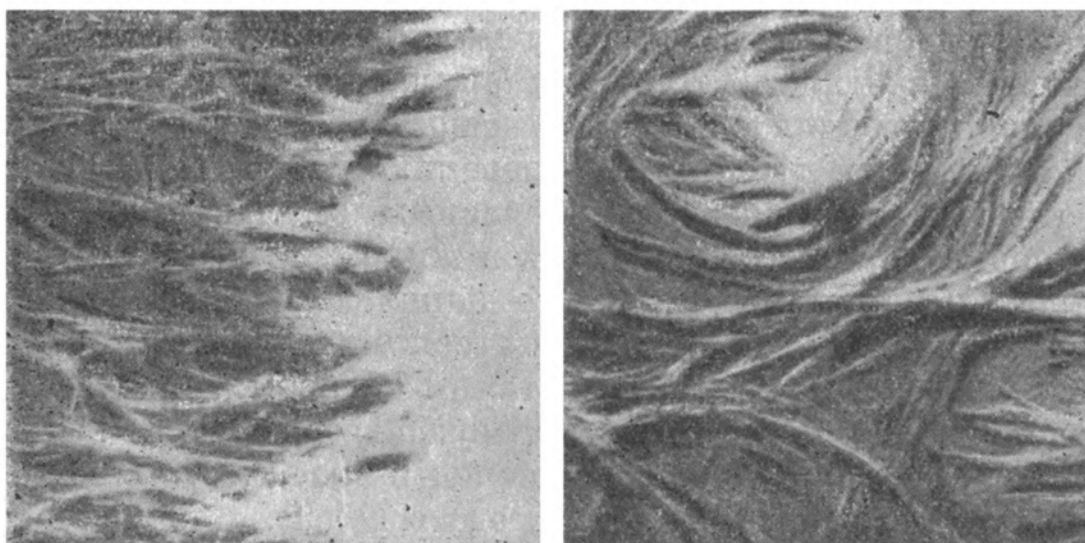


Рис. 5 и 6. Сплетение кристаллов мыла, видимое в электронном микроскопе, на пластинке туалетного мыла
Увел. 19000.

кать лишь при условии хорошего контакта между ними. Идеальным контактом является взаиморастворение. Жиры же не растворяются в водном растворе щелочи и поэтому при их смешении образуются два слоя:

нижний—раствор щелочи, верхний — жир и жирные кислоты. Поверхность их соприкосновения представляет собой сравнительно малую плоскую границу раздела фаз, на которой и может протекать реакция мылообразования. Вся же остальная масса реагирующих веществ не участвует в реакции. В таких условиях омыление может протекать годами. Однако практически сотни тонн загружаемых в мыловаренный котел жиров омыляются за три-пять часов. Что же способствует такому ускорению мылообразования?

Ускорить процесс варки мыла можно путем увеличения поверхности соприкосновения между жиром и раствором щелочи. Это достигается образованием эмульсии жира в воде, т. е. раздроблением всей массы жира на мельчайшие капельки, которые со всех сторон окружены омыляющим их раствором щелочи. Благодаря эмульсии поверхность соприкосновения жира со щелочью увеличивается в миллионы раз. Так, например, если в круглый сосуд диаметром 20 см влить один литр водного раствора щелочи и один килограмм жира, то после расслоения площадь их соприкосновения будет около 300 см². Эмульгируя эти две жидкости, можно увеличить площадь их соприкосновения до тысячи квадратных метров, т. е. до десятка миллионов квадратных сантиметров. Для образования эмульсии жира в растворе щелочи необходимо третье вещество (эмульгатор), способствующее эмульсии образованию. В данном случае само мыло является прекрасным эмульгатором жира в водной среде. Растворяясь в жире и в воде, мыло раздробляет жир на отдельные капельки, обволакивая их поверхность. Водная щелочь, соприкасаясь с жировыми каплями, омыляет жир и, таким образом, прогрессивно увеличивает количество образующегося мыла, вызывая дальнейшее измельчение капелек жира, т. е. увеличивая поверхность взаимодействия его с водой. Для ускорения начальной стадии мылообразования, в котел вместе со щелочью загружают некоторое количество обрезков мыла. Более подробно с механизмом эмульгирования читатель познакомится в главе о теории моющего действия.

Изучению процесса мыловарения посвящено много исследований. Отечественным ученым и здесь принадлежит почетное место: Н. А. Меншуткин, П. А. Ребиндер, Д. А. Рождественский, Б. Н. Тютюнников, Г. С. Петров,

А. Ю. Рабинович, Л. А. Магницкий, М. М. Никифоров, Б. А. Рошкован и другие внесли крупный вклад в изучение процессов, протекающих при варке мыла. Эти работы развиваются и в настоящее время.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЫЛЬНОГО КЛЕЯ

Образование мыльного клея может быть осуществлено различными методами. Приведем главные из них:

1. Горячее омыление жирового сырья едкими щелочами.
2. Нейтрализация жирных кислот кальцинированной содой.
3. Полугорячее омыление жирового сырья.
4. Холодное омыление жирового сырья.

В последнее время разрабатываются и внедряются в промышленность новые, непрерывные методы омыления.

Горячее омыление жирового сырья

В открытый котел с расплавленной жировой смесью загружают малыми порциями, при легком перемешивании, слабый раствор едкой щелочи.

Когда образуется некоторое количество мыла, начинают вводить более концентрированный раствор щелочи (14%) и под конец для полного омыления всего жира вводят остальное количество высококонцентрированной щелочи (24%). На самом же деле концентрация щелочи в котле повышается весьма незначительно, так как она разбавляется водой, оставшейся в мыльном клее от первых порций щелочи. Если же ввести сразу всю щелочь в концентрированном виде, то эмульсии жира в щелочи не образуется, и получающееся мыло вместе с неомыленным жиром высаливается.

Процесс варки продолжается от 5 до 10 часов, в зависимости от количества жира, характера щелочи и других условий ведения процесса омыления. Рис. 7 показывает устройство открытого мыловаренного котла с вентиляционным колпаком (1) для удаления паров воды и других летучих веществ. Этот тип котлов применяется на советских заводах, так как он создает наилучшие условия труда мыловаров. Для наблюдения за процессом варки мыла имеются два смотровых окна с противоположных сторон

котла. Внутренность котла освещается электролампами. Котел нагревается паром, подающимся через трубу (2). Кроме паровой линии, к котлу подводятся трубопроводы для подачи воды, расплавленного жира, жирных кислот,

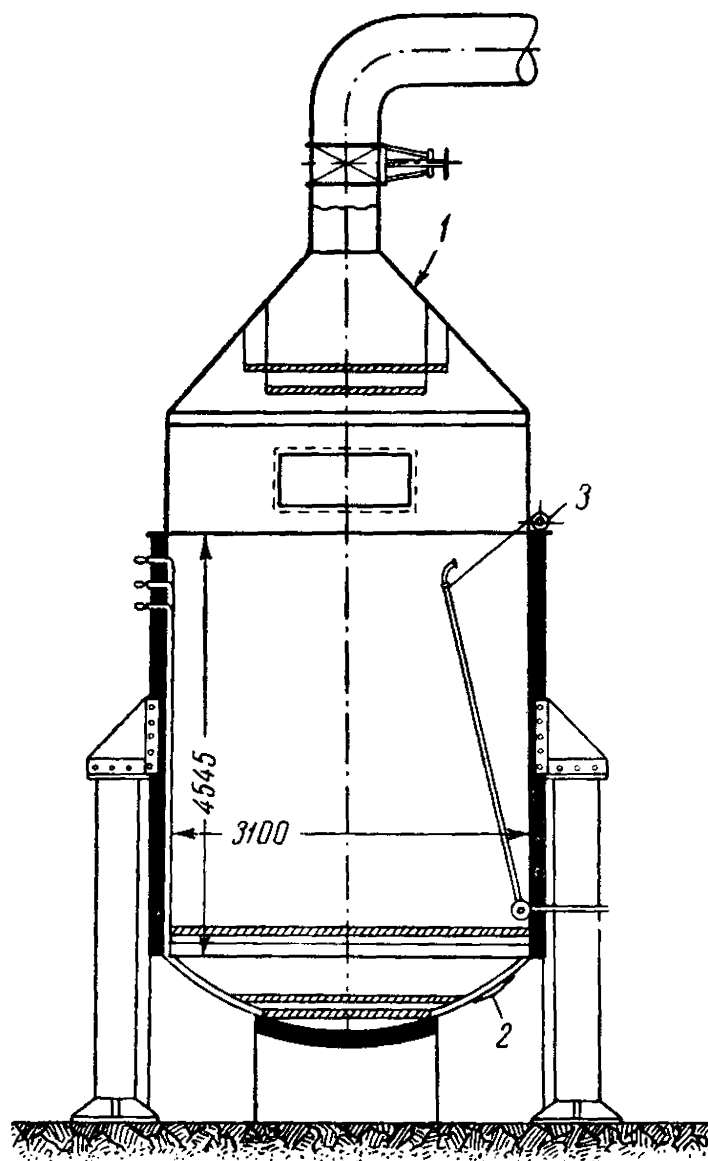


Рис. 7. Мыловаренный котел с колпаком.

щелочей, поваренной соли, канифоли. Ядровое мыло сливают через сифон, который опускается с помощью троса и лебедки, установленной на борту котла (3). Днище котла снабжено краном для спуска подмыльного щелока. Емкость современных котлов—от 60 до 200 м³. В процессе мыловарения необходимо тщательно следить за тем, чтобы в продолжение всего времени варки мыла в котле была щелочная среда, так как иначе неомыленный

еще жир перемешается с мылом, в результате чего образуются разной величины комки и сгустки, весьма трудно растворимые в воде. Происходит процесс, аналогичный свертыванию молока, и в практике такое состояние содержимого мыловаренного котла называют «свернутое мыло».

Для полноты реакции омыления, а также предупреждения гидролиза¹ и прогоркания готового мыла в нем оставляют некоторое количество свободной щелочи от 0,2 до 0,5%. В случае чрезмерного избытка щелочи, в мыло добавляют свободные жирные кислоты или ка-нифоль, которые нейтрализуют лишнюю щелочь.

Нейтрализация жирных кислот кальцинированной содой

Кальцинированная сода и поташ при нормальном давлении (в открытом котле) натуральных жиров не омыляют. В этих условиях они могут быть омылены лишь едкими щелочами. При повышенном же давлении и повышенной температуре с хорошим перемешиванием в герметически закрытом котле (автоклаве) кальцинированная сода омыляет натуральный жир. Однако, вследствие затруднений, связанных с удалением углекислоты из автоклава, этот метод практического применения до сих пор не получил.

Жирные кислоты, как синтетические, так и полученные расщеплением жиров, омыляются кальцинированной содой и поташом в открытом котле полностью. Однако в связи с тем, что расщепленные жиры содержат примерно 5—7% исходного, нерасщепленного жира, в конце варки добавляют для доомыления нерасщепленного жира небольшое количество едкой щелочи.

Применение для мыловарения не натуральных жиров, а жирных кислот, как мы уже указывали выше, дает большие техно-экономические выгоды, заключающиеся в получении глицерина, замене дорогостоящей едкой щелочи кальцинированной содой, а также в ускорении и упрощении процесса омыления. Поэтому в настоящее

¹ Гидролиз мыла — обратный омылению процесс, протекающий в готовом мыле с образованием свободной жирной кислоты и едкой щелочи. Этот процесс вызывается действием содержащейся в мыле воды.

время, как правило, для варки хозяйственных мыл используют жирные кислоты, точнее — расщепленные жиры.

Варка мыла из расщепленного жира в сравнении с нерасщепленным ускоряется больше чем в два раза. Различие в технологии варки мыла из расщепленного и нерасщепленного жира заключается в следующем: при омылении нерасщепленного жира раствор щелочи приливают к расплавленному жиру, находящемуся в котле; при нейтрализации же жирных кислот, наоборот, последние постепенно вводят в котел, где имеется концентрированный раствор соды. Это изменение в технологии вызывается необходимостью быстрого и полного удаления из котла углекислого газа, образующегося в большом количестве при нейтрализации жирных кислот кальцинированной содой по реакции: $2C_{17}H_{35}COOH + Na_2CO_3 = 2C_{17}H_{35}COONa + H_2O + CO_2$. Углекислый газ необходимо быстро удалить из котла, так как скопление его в мыльной массе может привести к образованию неоднородного продукта и выбросу мыла из котла.

Получение клеевого мыла можно осуществить двумя путями — прямым и косвенным.

По прямому пути — жировую смесь (шихту) омыляют в котле тем или иным видом щелочи, доводят содержание омыленных жирных кислот до 40—47% и охлаждают. Застывшее мыло разрезают на куски.

Косвенный путь отличается от прямого тем, что из полученного прямым способом клеевого мыла высаливанием отделяют ядро, к которому при температуре 90—95° С постепенно, при перемешивании, прибавляют горячий 4% раствор кальцинированной соды в количестве 30% от веса ядра. В результате такой операции из ядрового мыла образуется опять клеевое.

Прямой путь проще и короче, чем косвенный, но последним путем клеевое мыло получается лучшего качества, так как при высаливании оно очищается. Поэтому при использовании низкосортного сырья применяют косвенный путь.

Полугорячее омыление жирового сырья

Горячее омыление жирового сырья проводится при температуре мыльной массы в пределах между 100 и 105° С. Для полугорячего метода омыления характерна темпера-

тура жировой массы 70—80°. Этот способ применяют в основном для изготовления так называемых прозрачных (глицериновых) мыл.

Для получения прозрачного мыла требуется высококачественное, хорошо очищенное сырье: кокосовое масло или ему подобный синтетический жир, саломас, жидкие жиры (например, касторовое масло), сахар, глицерин и спирт в следующей примерной пропорции (в %):

1. Кокосовое масло	25
2. Твердое сало или саломас	25
3. Касторовое масло	10
4. Спирт этиловый	25
5. Глицерин	2
6. Сахар	13

Жировую смесь (без касторового масла) расплавляют и нагревают до 80° С, затем добавляют холодное касторовое масло. Раствор щелочи в спирте быстро, при энергичном помешивании, вливают в горячую жировую смесь. Вначале образуются мыльные хлопья и содержимое котла загустевает, и лишь после введения всей щелочи и перемешивания смесь становится прозрачной. Добавляют горячий сахарный сироп и глицерин. После остывания образуется красивая с характерным блеском прозрачная масса.

Есть рецепты приготовления прозрачных мыл без спирта и глицерина, которые заменяются жидким стеклом, кальцинированной содой и другими веществами. Прозрачные мыла можно также готовить и изменением режима вторичной обработки мыла (сушки, пилирования). Однако прозрачные мыла лучшего качества получаются, если подобрать соответствующую жировую шихту с добавлением в нее после омыления полугорячим способом сахара, спирта и глицерина, как указано выше. Содержание жира в прозрачном мыле не превышает 40% и по существу оно представляет собой клеевое мыло оригинального внешнего вида, но мало экономичное вследствие большого количества бесполезных для моющего действия наполнителей (например, сахар). Прозрачное мыло более щелочное, чем все другие мыла.

Холодное омыление жиров

Этот метод был довольно широко распространен для изготовления дешевых туалетных мыл в дореволюционной России и сейчас еще применяется в странах с невысокой техникой мыловарения. Обычный масштаб производственных варок при холодном методе омыления не превышает 100 кг единовременной загрузки; этот метод не требует сложного оборудования. В готовом мыле остается от 12 до 15% неомыленного жира при значительно большем, чем в пилированных мылах, избытке свободной щелочи. Неомыленный жир органолептически не ощущается, но тем не менее он ускоряет прогоркание мыла. В СССР этот метод не применяется, ибо он дает мыло, не отвечающее требованиям государственного стандарта.

Непрерывное омыление

Существенным недостатком всех описанных нами методов омыления жиров является их периодичность, т.е. прерывание производственного процесса во время выгрузки готовой продукции и загрузки новой партии сырья. Это, несомненно, уменьшает экономичность производства, понижает производительность труда, увеличивает габариты оборудования и зданий. Естественно поэтому стремление новаторов производства перевести мыловарение, являющееся в настоящее время крупной, многотоннажной отраслью промышленности, на непрерывный процесс. С этой целью в настоящее время предложен ряд схем технологических установок, часть которых проверена в производственных условиях.

В некоторых установках для омыления жира используются высокие давления и температуры порядка 250—300°, значительно ускоряющие главную операцию — реакцию омыления жира.

Все эти методы по своему аппаратурно-технологическому оформлению резко отличаются от описанных выше.

Не останавливаясь на рассмотрении всех предложенных методов, ознакомимся для примера с одной из схем непрерывного процесса мыловарения — с применением давления (см. схему, рис. 8).

В баке 1 находится расплавленная жировая смесь, а в баке 2 — раствор щелочи. Насосами (3 и 4) жиры и щелочь

подаются в смесительный аппарат (5), откуда смесь под большим давлением через трубу (6) поступает в омылитель, представляющий собой змеевиковую трубу (7). Эта труба

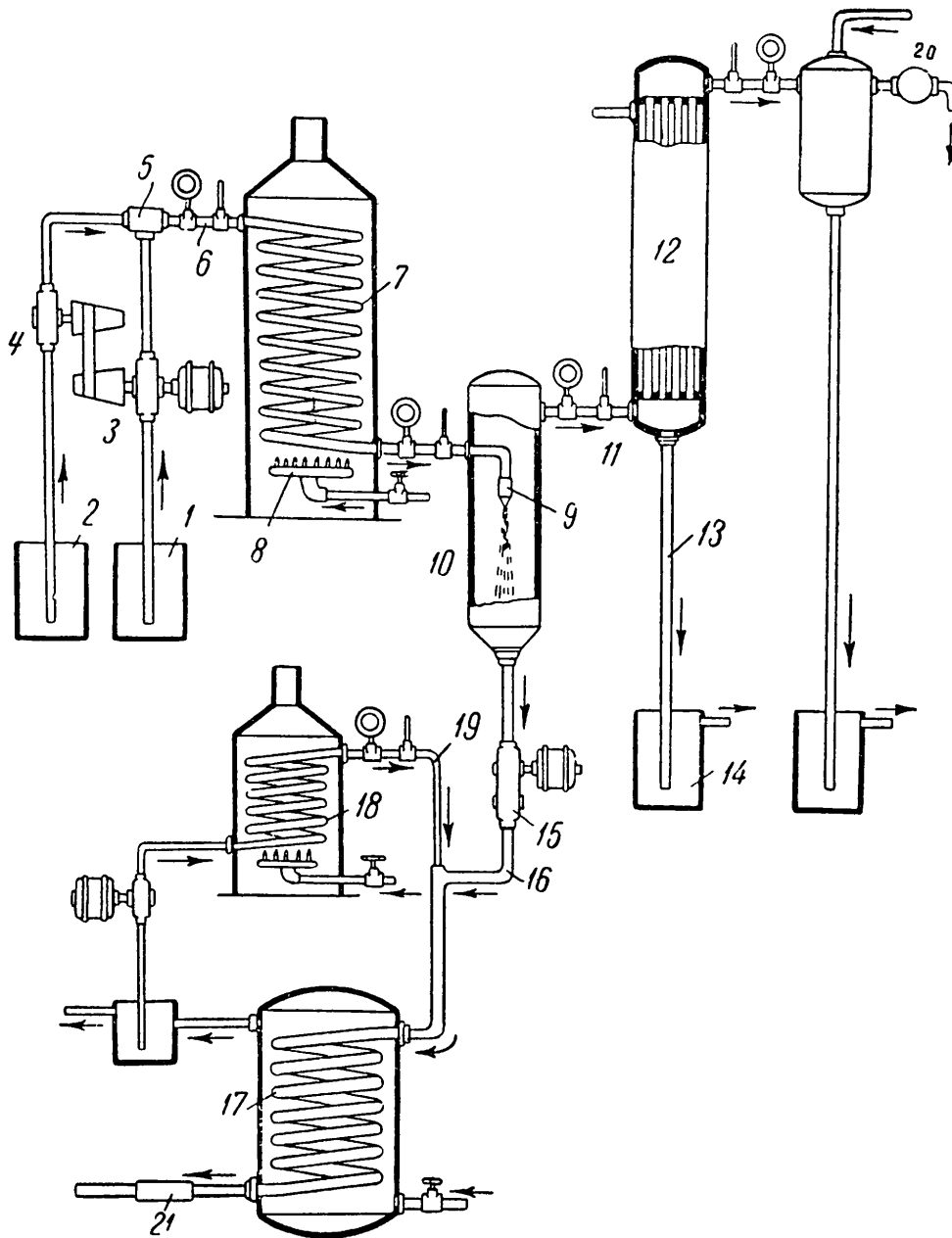


Рис. 8. Схема установки для непрерывного омыления жиров под давлением.

обогревается либо газом (8), либо горячим минеральным маслом. В процессе омыления образуются мыло и глицерин, которые через специальное распылительное устройство (9) поступают в резервуар (10), находящийся под вакуумом. Здесь глицерин и вода испаряются и вакуумнасосом (20) увлекаются через трубу (11) в трубчатый

обратный холодильник (12), где пары глицерина отделяются от воды и, конденсируясь, стекают по трубе (13) в приемник (14). Мыло же в резервуаре (10) без воды и глицерина в расплавленном состоянии стекает на дно и насосом (15) под давлением по трубе (16) подается в холодильник (17). По пути в холодильник горячее расплавленное мыло смешивается с горячей водой, поступающей из подогревателя (18) через трубу (19). Пройдя холодильник (17), мыло в виде колбаски, через мунштук (21), выходит на резальную машину. Описанная установка исключает предварительное расщепление жиров, так как глицерин отгоняется из готового мыла в вакууме. К недостаткам этой установки относится некоторое потемнение получающегося мыла.

В Советском Союзе разработан способ непрерывного производства мыла при нормальном давлении, свободный от этого недостатка.

МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЫЛЬНОГО КЛЕЯ

Вторая стадия приготовления мыла сводится к переработке полученного клеевого мыла с целью изготовления из него высококачественных хозяйственных и туалетных мыл.

Важнейшими операциями второй стадии являются процессы высаливания, сушки и пилирования (перетиранья) на вальцовых машинах обезвоженного мыла.

На рис. 9 приведена схема, которая показывает, что все пути вторичной обработки мыльного клея сводятся к четырем основным методам, каждый из которых состоит из нескольких операций.

Первый метод. Мыльный клей, содержащий 40—47 % жирных кислот, выпускают из котла и охлаждают. Полученное твердое клеевое мыло разрезают на куски и штампуют. Иногда для улучшения качества мыла в него вводят различные наполнители, как, например: кальцинированную соду, поташ, жидкое стекло, фосфорнокислые соли, специальные сорта отмученной глины, некоторые органические вещества и растворители.

Различный характер и свойства этих наполнителей по-разному влияют на качество мыла. Так, щелочные электролиты, кальцинированная сода и жидкое стекло несколько отверждают клеевое мыло; одновременно они

частично уменьшают жесткость воды, а также повышают моющую способность мыла, увеличивая щелочность среды.

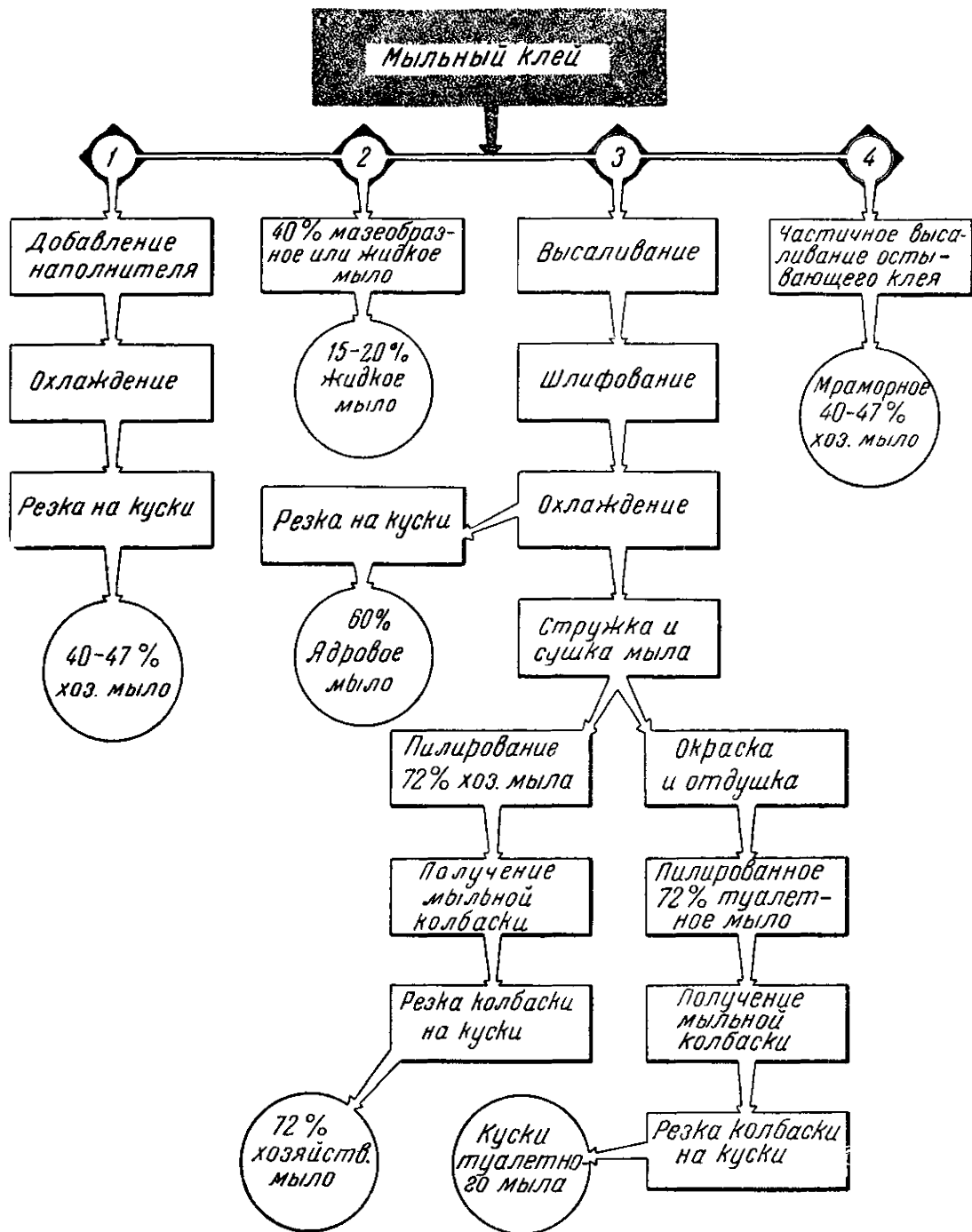


Рис. 9. Схема переработки мыльного клея.

Фосфорные соли, особенно тетра- и гексаметафосфаты, прибавленные в достаточном количестве, устраняют жесткость воды и образование вредных для тканей кальциево-магниевых мыл. Более подробно об этом сказано в пятой главе.

Второй метод. Мыльный клей, изготовленный путем омыления жидких жиров калийными щелочами и содержащий 40% жирных кислот, выпускается в виде мажеобразного мыла. К нему добавляют соответствующее количество воды, поташа, спирта и глицерина, благодаря чему снижают содержание жирных кислот до 15—20% и выпускают в виде жидкого мыла для туалетных и специальных целей.

Третий метод. Здесь над мыльным клеем производят наибольшее количество операций, в результате которых получают высшие сорта хозяйственного и туалетного мыла. Первой операцией является процесс высаливания. Механизм процесса высаливания довольно сложен, а осуществление этой операции просто и сводится к следующему. В кипящий мыльный клей, изготовленный из соответствующей жировой смеси, содержащей в основном ядровые жиры, добавляется определенное количество электролита¹ (поваренной соли или каустической соды). Эти вещества, растворяясь в воде, находящейся в котле вместе с мылом, понижают его растворимость. Вследствие этого гомогенность (однородность) мыльного клея нарушается. Разница между удельными весами мыла и соленой воды приводит к тому, что мыло, как более легкое, отделяется и всплывает, образуя слой концентрированного, так называемого ядрового мыла. Отсолка мыльного клея не только повышает концентрацию мыла путем удаления большей части воды и глицерина, она также очищает мыло от солей, щелочи, красящих, слизистых и белковых веществ и других загрязнений, попавших в клеевое мыло в процессе его изготовления.

В зависимости от количества и, отчасти, свойств введенного электролита и режима процесса различают три вида высаливания, схематически изображенных на рис. 10: 1) полное, при температуре кипения; 2) частичное, при температуре кипения, и 3) частичное, при пониженной температуре (примерно 70° С).

Полная отсолка при температуре кипения образует в котле два слоя: верхний, так называемое «ядровое мыло», и нижний, носящий название «подмыльный щелок». Ядровое мыло содержит 60—63% жирных кислот, около 30% воды

¹ Электролитами называются химические вещества, распадающиеся в водных растворах на ионы.

и очень небольшое количество глицерина, солей и других веществ.

Подмыльный щелок представляет собой воду, содержащую основную массу глицерина, щелочи, поваренной соли, красящих, белковых, слизистых веществ и следы мыла.

Этот вид отсолки в мыловаренной практике называется «ядро на подмыльном щелоке» (рис. 10, II). Для полной отсолки ядрового мыла из мыльного клея, приготовленного из ядровых жиров, требуется добавить примерно

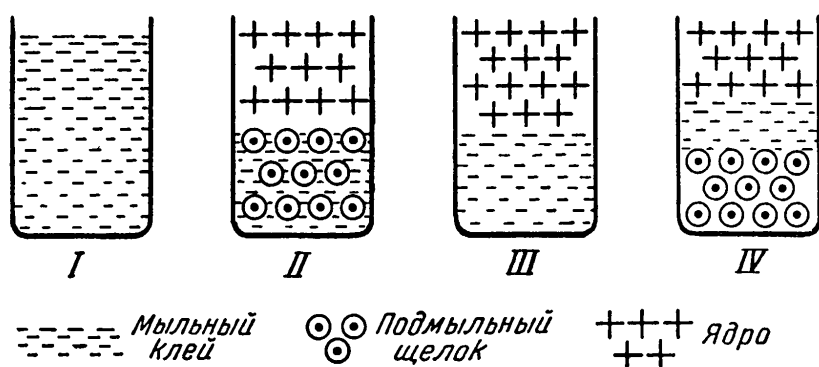


Рис. 10. Схема разных видов отсолки:

I — до отсолки мыльный клей содержит 40—47% жирных кислот; II — полная отсолка — ядро на подмыльном щелоке; III — частичная отсолка — ядро на клеевом осадке; IV — частичная отсолка.

в 3—4 раза меньше поваренной соли, чем в мыльный клей, приготовленный из клеевых жиров.

Ядровое мыло на подмыльном щелоке представляет собой неоднородную, вязкую, непрозрачную массу зернисто-кристаллической структуры с большим количеством пузырьков воздуха. При остывании оно делается хрупким, непластичным. Полученное из такого ядра мыло обладает рядом недостатков (крошится, плохо пенится и т. д.). Такое высаливание применяется главным образом в тех случаях, когда мыло готовится из нерасщепленного жира с тем, чтобы полнее извлечь глицерин и одновременно лучше очистить мыло.

Частичная отсолка при температуре кипения происходит при введении в мыльный клей поваренной соли в количестве, достаточном для частичного нарушения гомогенности мыльного клея, но недостаточном для полного отделения ядра. При этом мыльный клей разделяется так же, как и при полной отсолке, на два слоя:

верхний — ядровое мыло, содержащий 60—62% жирных кислот, нижний — мыльный клей, содержащий около 30% жирных кислот (рис. 10, III). Этот мыльный клей, содержащий большую часть глицерина, едкой щелочи, солей и загрязнений, имевшихся в первоначальном мыльном клее до высаливания, называется «клеевой осадок». Иногда клеевой осадок, в свою очередь, разделяется под влиянием различных причин на два слоя: верхний — темное мыло, типа ядрового, нижний — подмыльный щелок. В этом случае в котле образуются три слоя: верхний — светлое ядровое мыло высокого качества, средний — темное ядровое мыло более низкого качества и нижний — подмыльный щелок (рис. 10, IV). Частичная отсолка в практике носит название «ядро на клеевом осадке».

При частичной отсолке верхний ядровый слой мыла обладает достаточной плотностью, гомогенностью и пластичностью.

Отделенное от клеевого осадка ядровое мыло подвергается так называемому процессу «шлифования». Цель этой операции — еще лучшая очистка ядра от солей и других загрязнений, а также придание большей гомогенности и пластичности ядровому мылу.

Сущность этого процесса сводится к растворению ядрового мыла в воде при сильном кипячении, т. е. к переводу его вновь в мыльный клей, который отличается от первоначального отсутствием основной массы загрязнений. Этот очищенный и осветленный мыльный клей вторично высаливают при кипячении добавкой едкой щелочи и поваренной соли до «ядра на клеевом осадке». При сильно загрязненных жирах или желании получить особо чистое ядро для туалетной основы, эту операцию повторяют до трех раз. После шлифования ядровое мыло может быть основой для производства туалетных и высококачественных хозяйственных мыл.

Четвертый метод. Этот метод заключается в том, что частичное высаливание остывающего клея, когда его вязкость несколько увеличивается, происходит не в котле, а в охлаждающих формах. Электролит, внесенный в клеевое мыло, нарушает гомогенность мыльного клея и выделяет ядро. Если количество внесенного электролита невелико, выделяющиеся небольшие количества ядрового мыла из-за повышенной вязкости среды (мыльного клея) и других причин не могут всплыть на поверхность котла

и, смешиваясь с частицами невысоленного клеевого мыла, образуют полуядровое или «мраморное» мыло. Для того, чтобы лучше различать мраморизацию, в смесь добавляют минеральную краску — ультрамарин, который растворяется только в клеевой (сильно водной) части, окрашивая ее в синий цвет, частицы же ядрового мыла остаются белыми. При добавлении же больших количеств электролита вязкость мыльного клея резко понижается, и ядровое мыло даже в остывающем состоянии может подняться на поверхность котла, и масса разделится на два слоя.

Мраморное мыло, имея все показатели клеевого мыла, в то же время обладает несколько повышенной прочностью и экономичностью в сравнении с исходным клеевым, так как по существу последнее как бы включено в решетку (каркас) из более твердого и сравнительно медленно растворяющегося ядрового мыла. По характеру мраморизации можно судить об основном показателе качества мыла — содержании жирных кислот, количество которых при достаточно резком очертании мраморных жил на куске не ниже 47%. Таким образом, по внешнему виду мраморного мыла можно, до некоторой степени, судить о его качестве, что труднее для клеевого и ядрового мыл. Для изготовления мраморного мыла требуются значительные производственные площади, так как оно должно охлаждаться только в больших глыбах и медленно, на что уходит от 10 до 20 дней. При резке этих блоков на куски получается много отходов-обрезков. Все это вызывает удорожание мыла, не оправдываемое улучшением качества.

Охлаждение мыла

Готовое мыло выпускается из котла в горячем расплавленном состоянии. Охлаждение его производится в разборных железных или деревянных формах (ящиках), а на современных предприятиях — в холодильных прессах (рис. 11) и других установках и аппаратах. Качество получаемого мыла одно и то же, однако для охлаждения в формах требуется значительно больше времени и производственной площади, чем в холодильных прессах.

Холодильный пресс представляет собой чугунную станину, в которую вставляются от 40 до 80 квадратных железных рам, устанавливаемых поочередно между

чугунными полыми плитами точно таких же размеров и формы, как и железные рамы. Внутри чугунных плит циркулирует охлаждающая вода. При сжатии всех рам и плит они плотно прижимаются друг к другу. Горячее мыло по специальным каналам, имеющимся в рамах,

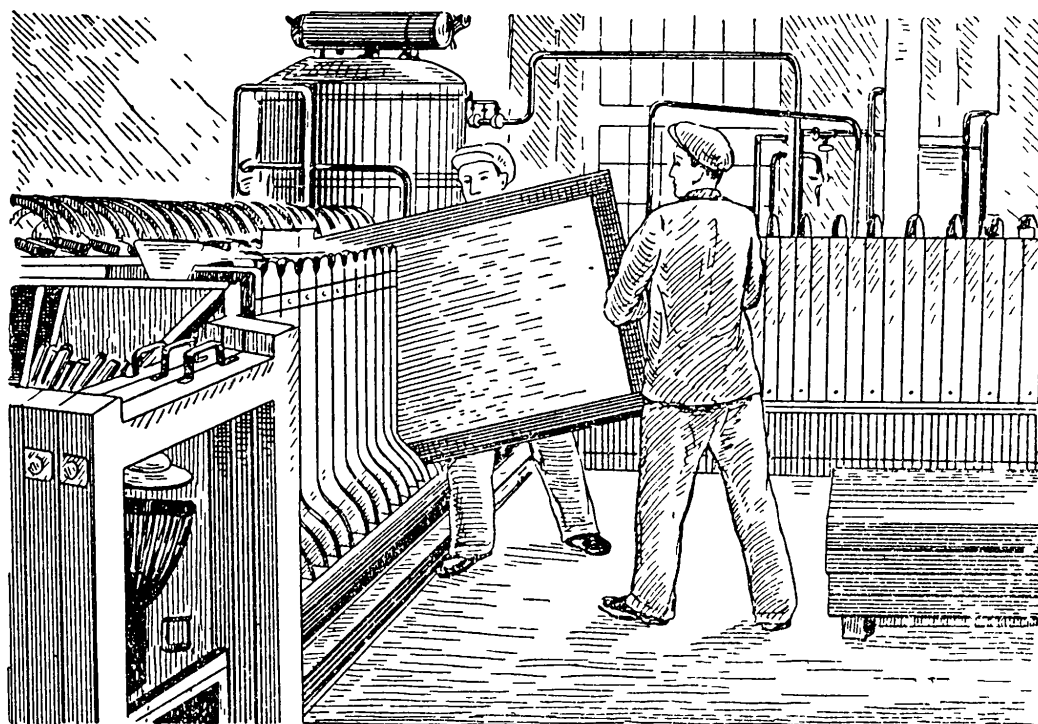


Рис. 11. Мылохолодильный пресс.

накачивается под давлением внутрь железных рам и, соприкасаясь с обеих сторон с холодными стенками соседних чугунных плит, быстро охлаждается. Как только мыло застывает, железные рамы, заполненные мыльными плитами, вынимаются и кладутся на стол. При этом мыло выскользывает из рамы, а последняя ставится на старое место для нового заполнения. Установка, заполнение, охлаждение и съем готового мыла (т. е. весь цикл) занимают примерно 2 часа. Плиты мыла из холодильного пресса получаются ровными, плотными, позволяющими разрезать их на куски с минимальным количеством обрезков.

Сушка мыла

Ядровое хозяйственное мыло содержит 60% жирных кислот. Для получения высших сортов хозяйственных

и туалетных мыл содержание жирных кислот должно быть доведено до 72—74%, что достигается сушкой мыла. Для быстрого и равномерного удаления такого количества влаги необходимо значительно увеличить поверхность испарения у мыла. Это достигается превращением мыла в стружку и сушкой последней в различного рода сушилках.

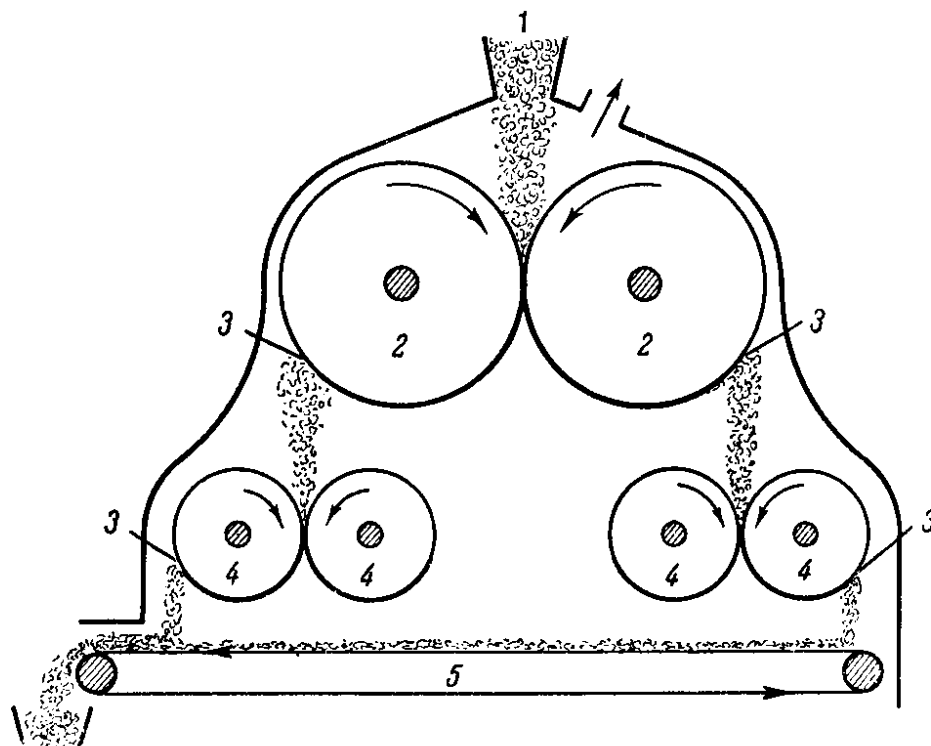


Рис. 12. Принципиальная схема вальцовой сушилки для мыла:

1 — загрузочный бункер для расплавленного мыла; 2 — горячие валы (нагрев до 105°) для сушки мыла; 3 — нож, очищающий с вала мыльную стружку; 4 — охлаждающие валы; 5 — транспортер для сухой мыльной стружки.

Раньше брусковое мыло при помощи простой строгалки превращалось в стружку. Имеются машины, которые превращают в стружку горячее мыло, совмещая при этом охлаждение, образование стружки и сушку. Такой агрегат, именуемый вальцовой сушилкой (схема, рис. 12), состоит из двух полых, стальных, точеных валов, медленно вращающихся навстречу друг другу со скоростью нескольких оборотов в минуту.

Внутри валов пускается пар, который нагревает их стенки до 100 — 105° . Мыльная пленка, толщиной приблизительно $0,2$ мм, пребывает на поверхности горячих валов около 10 — 15 секунд. За это время мыло теряет 15 — 20%

влаги. С этих валов тонкая мыльная пленка снимается специальными скребками (ножами) и в виде теплой стружки попадает на охлаждающие валки, на поверхности которых мыло быстро остывает и также срезается ножами. Производительность сушилки — выше 500 кг мыла в час.

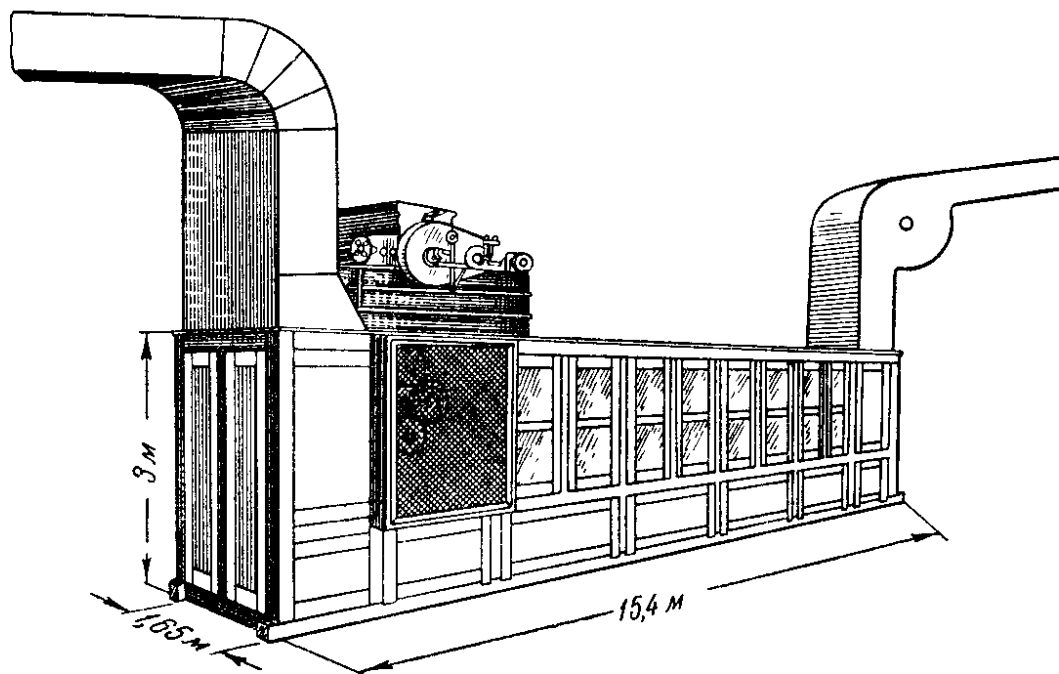


Рис. 13. Общий вид ленточной сушилки.

Этот способ сушки имеет следующие недостатки, сказывающиеся на качестве получаемого мыла:

1) вследствие высокой температуры сушки (100°) мыло темнеет и потому для производства светлых туалетных мыл применяться не может;

2) получающееся мыло имеет повышенное содержание свободной щелочи, не успевающей карбонизироваться;

3) процесс сушки так короток, что трудно поддается регулированию. Это в свою очередь вызывает неравномерность сушки. Обычно часть стружки оказывается пере-сушенной, часть недосушенной, что отражается на качестве изготавливаемого из нее мыла.

В настоящее время широко распространены ленточные сушилки, которые занимают несколько бóльшую площадь, но дают стружку более равномерно высушенную. Куски мыла, спрессованные из равномерно высушенной

стружки, со временем не трескаются, не расслаиваются, не меняют своего внешнего вида.

Ленточная сушилка устроена следующим образом. Несколько бесконечных лент расположены одна над другой. Направление движения лент взаимнопротивоположное. Сырая стружка, попадая на верхнюю ленту, как на

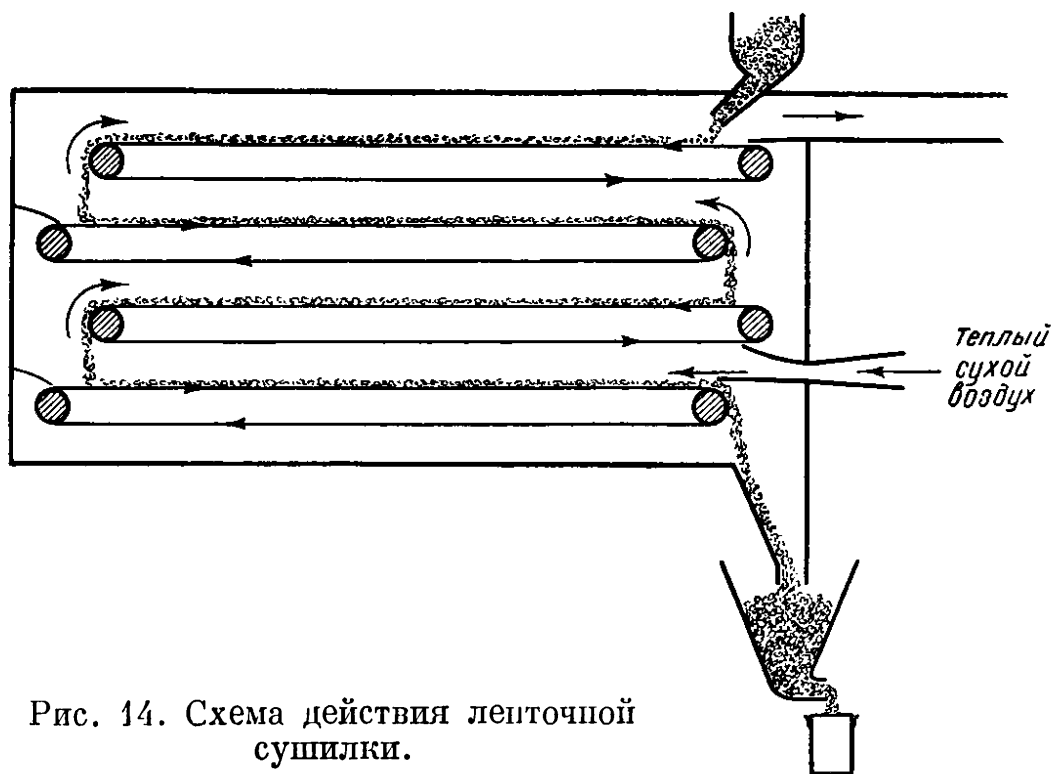


Рис. 14. Схема действия ленточной сушилки.

конвейер, движется вместе с лентой. На конце ленты стружка пересыпается на нижнюю ленту, движущуюся в обратном направлении. С конца второй ленты стружка попадает на третью, которая движется по направлению первой, и т. д. Вся конструкция заключена в общий короб (рис. 13). Между лентами проходит горячий сухой воздух, нагревающий стружку и отнимающий у нее влагу. Переваливаясь с ленты на ленту, стружка перемешивается, что обеспечивает равномерность сушки. Меняя скорость движения лент, можно достигнуть нужного времени пребывания стружки в токе горячего воздуха и соответственной степени усушки. Схема действия ленточной сушилки показана на рис. 14.

Высушивание и измельчение мыла успешно достигаются методом распылительной сушки.

Этот метод основан на сушке мельчайших (пылевидных) частиц мыла, благодаря чему поверхность испарения

увеличивается в миллионы раз. Высушивание таких частиц протекает в долю секунды при низкой температуре (30—40°). Важность ускорения процесса сушки очевидна. Снижение температуры высушивания также весьма важно для веществ, не выдерживающих высоких температур. Например, приготовить яичный порошок, сухое молоко стало возможным только методом распыли-

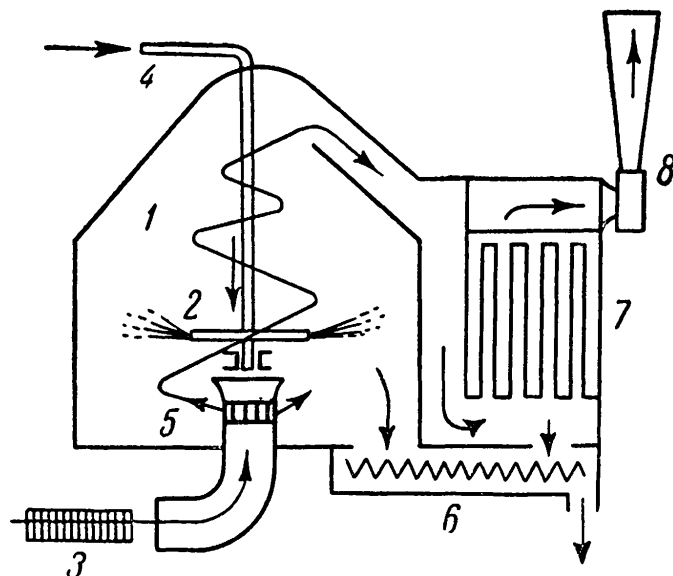


Рис. 15. Схема сушки распылением:

1 — сушильная камера; 2 — диск; 3 — калорифер; 4 — подача раствора; 5 — горячий воздух; 6 — транспортер сухого продукта; 7 — фильтр воздуха; 8 — вентилятор.

тельной сушки. Известно, что мыло тоже плохо выдерживает высокую температуру — оно темнеет, поэтому метод распылительной сушки мыла желателен.

Распыление достигается либо струей воздуха в специальных форсунках, работающих на принципе пульверизатора, либо центробежной силой (рис. 15), распыляющей горячую жидкую массу при помощи быстро вращающегося диска (до 20 000 оборотов в минуту). Распыление производится в специальных башнях или камерах, через которые продувается воздух. Измельченное, охлажденное и подсушенное вещество в виде тонкого порошка осаждается на дно башни, откуда непрерывно удаляется. Дискосое распыление более распространено на крупных заводах, так как форсунки имеют малую производительность и часто засоряются. Производительность распылительной установки с диском

или шайбой достигает 50—60 т порошка в сутки. Диаметр распылительной камеры 5—6 м, высота 4—6 м. Воздух, выходящий из камеры, содержит некоторое количество порошка в виде пыли, которая улавливается при помощи различных фильтров (матерчатые, электрические и др.). Общий вид установки для распыления показан на рис. 16.

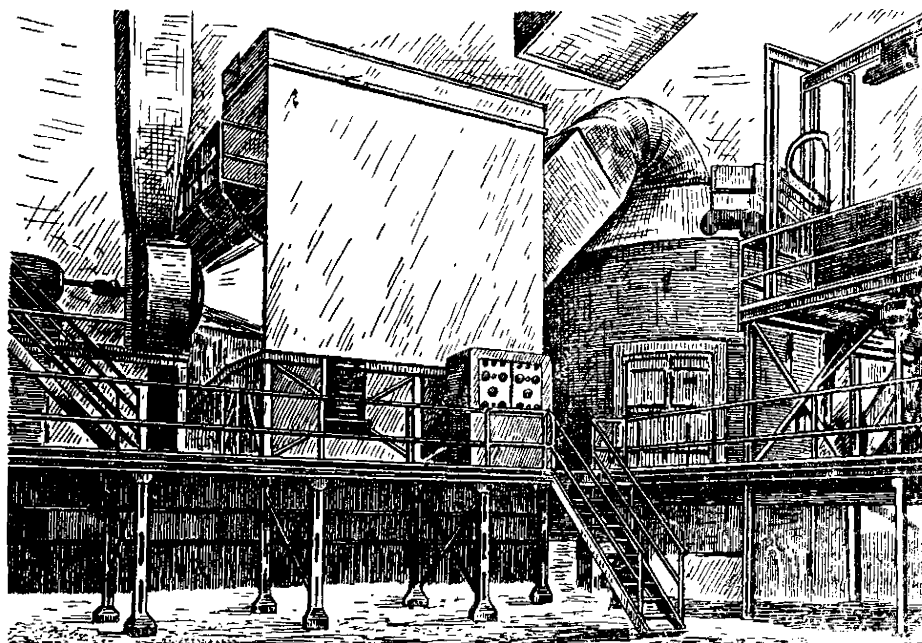


Рис. 16. Общий вид установки для сушки мыльного порошка.

Для получения туалетных мыл высушенная и охлажденная стружка в специальных смесителях типа тестомесильных машин подвергается окраске и отдушке. Кроме того, для смягчения действия мыла на кожу и большей его пластичности, вводятся так называемые пережиривающие средства (ланолин, вазелин, восковые вещества и т. д.).

Пилирование мыла

Для улучшения структуры туалетного мыла и более равномерного распределения во всей его массе душистых, красящих и пережиривающих веществ, мыло перетирают на вальцах пилирных машин. Пилированию подвергают также и высшие сорта хозяйственного мыла.

Пилирная машина (рис. 17) устроена по типу вальцовки и имеет три-четыре притертых друг к другу вала, вращающихся с разными скоростями.

Например, если количество оборотов в минуту первого вала равно 12, то второго — 25, третьего — 44, а четвер-

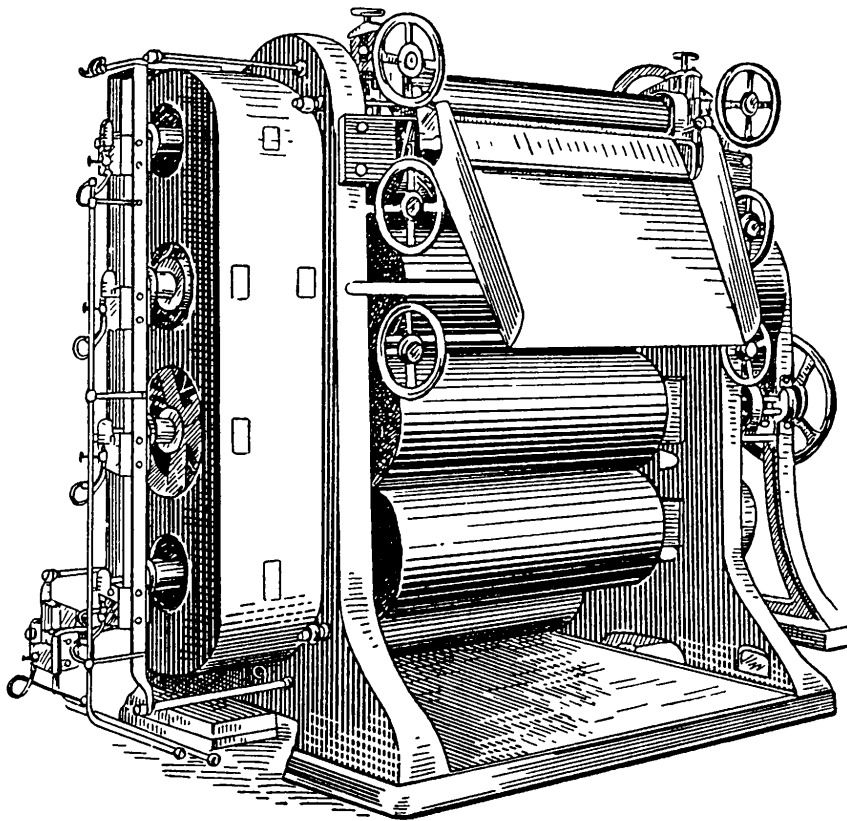


Рис. 17. Пилирная машина.

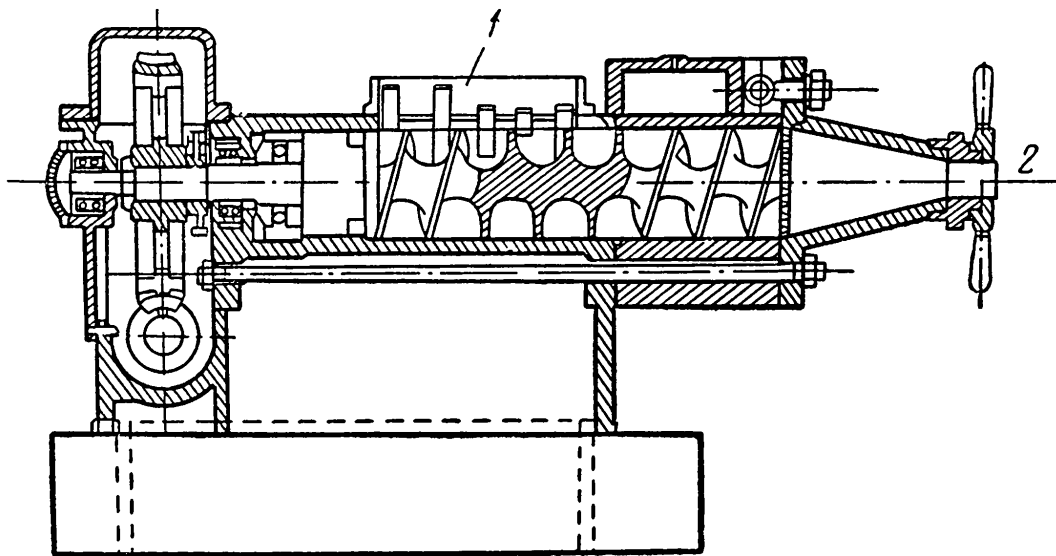


Рис. 18. Схема шнековой машины:

1 — загрузочная воронка для мыльной стружки; 2 — выход спрессованной колбаски мыла.

того — 66. Благодаря этому мыло перетирается между вальцами, что значительно улучшает физические свойства будущего куска мыла. Каждый следующий вал, имеющий

увеличенное количество оборотов, снимает и намазывает на себя мыло с предыдущего. С последнего вала мыль-

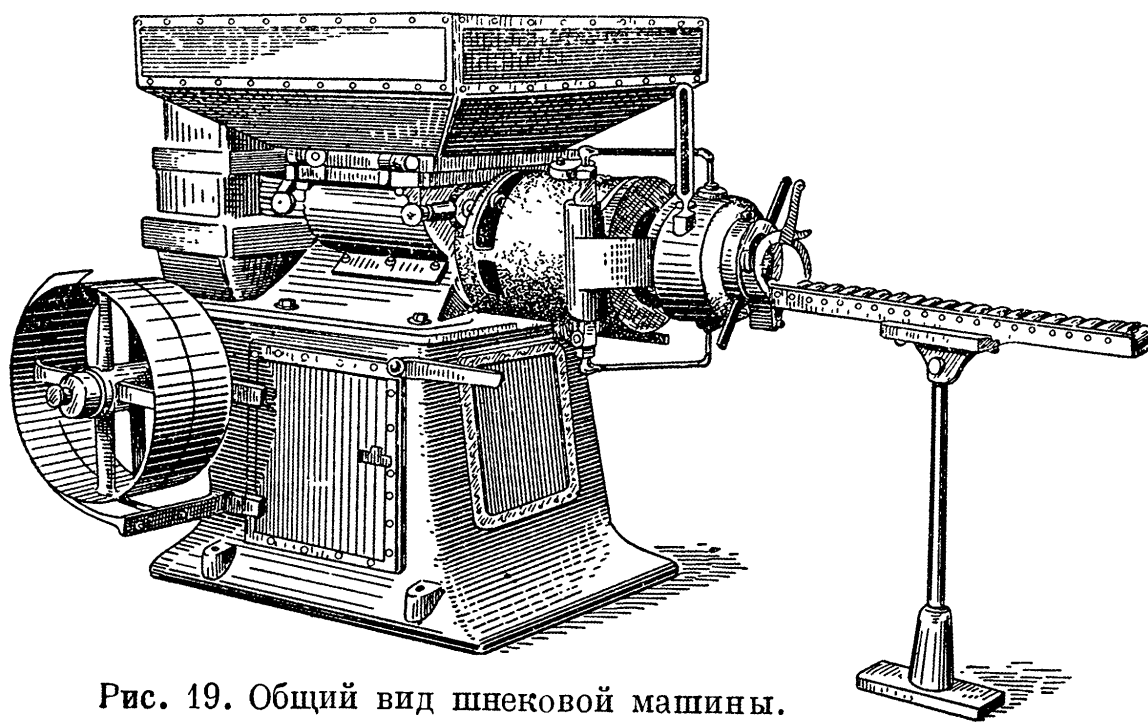


Рис. 19. Общий вид шнековой машины.

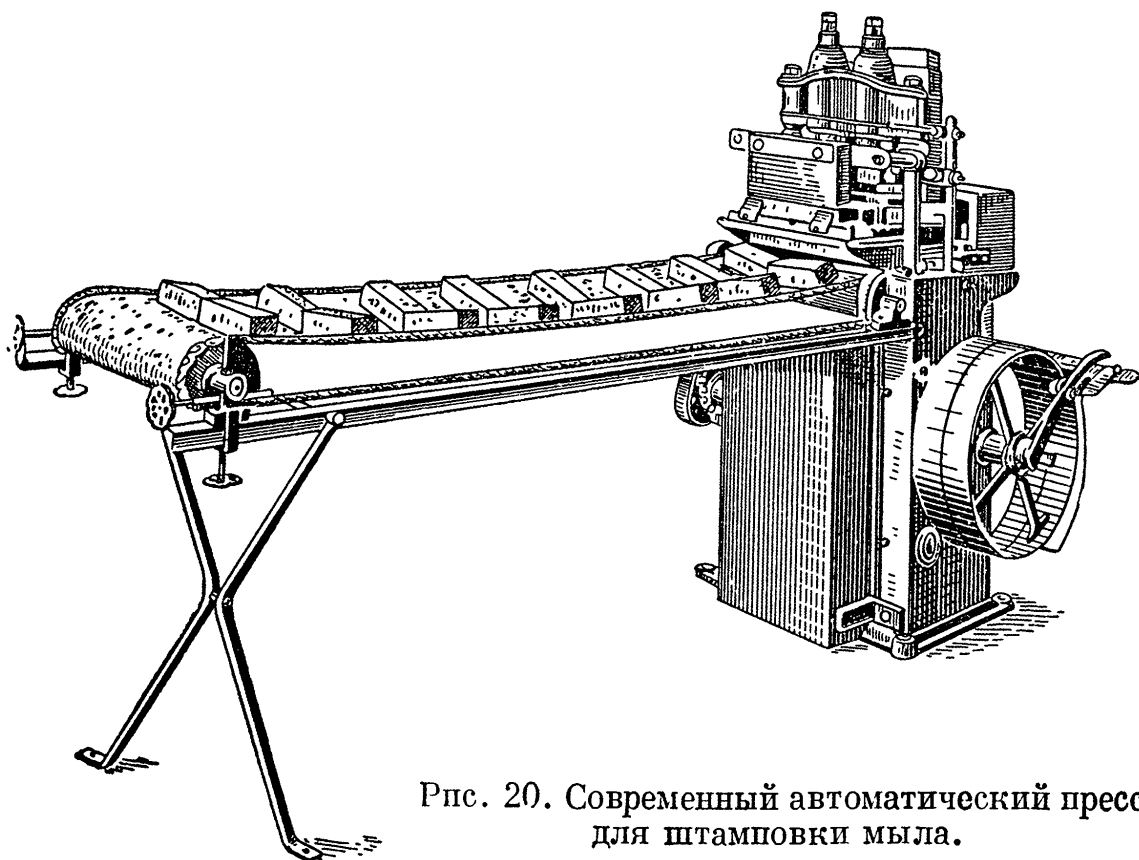


Рис. 20. Современный автоматический пресс для штамповки мыла.

ная лента снимается скребущим ножом в виде тонкой глянцевой стружки. Иногда для достижения лучшего

результата стружку пропускают через пилирную машину два-три раза или ставят подряд две-три таких машины, образуя пилирный агрегат.

Окончательно отвальцованная стружка поступает либо на перетирацию в мыльный порошок, либо на прессование

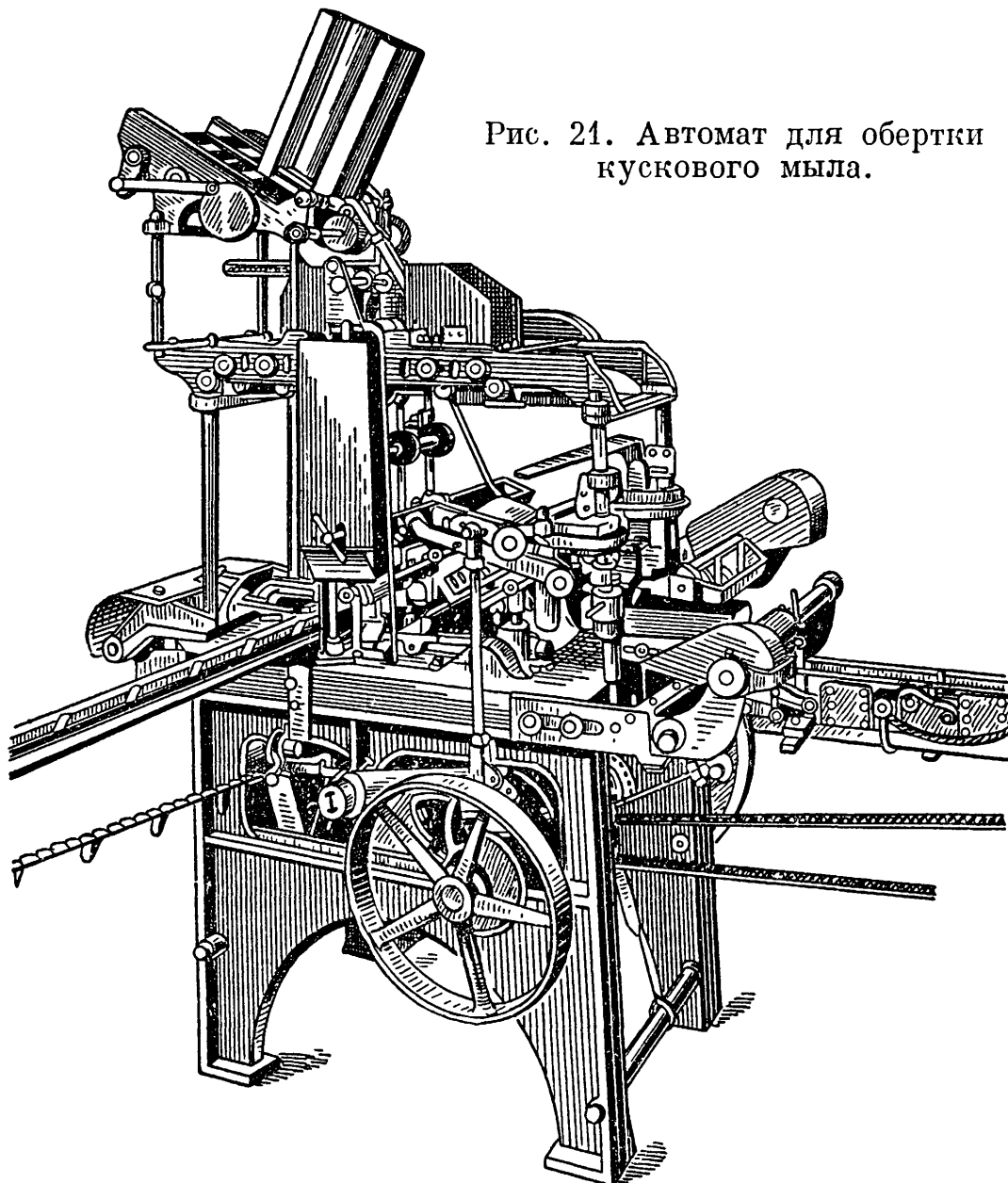


Рис. 21. Автомат для обертки кускового мыла.

в так называемую колбасную машину, которая спрессовывает стружку и выдавливает ее в виде бруска любого сечения. Эта колбасная машина (рис. 18 и 19) устроена по принципу обычной мясорубки, с той лишь разницей, что в ней нет режущего ножа и сетки для получения вермишели. Впрочем, на некоторых машинах есть и сетка, через которую выдавливается мыльная «вермишель», представляющая удобный вид мыла, особенно когда при его ис-

пользовании хотят достичь точной дозировки. Выходящая мыльная колбаска разрезается на куски, направляемые на штамповку и завертку.

Штамповка туалетного и хозяйственного мыла осуществляется на прессах различной конструкции. Внешний вид одного из автоматических прессов показан на рис. 20.

Обертка туалетного мыла производится при помощи сложных автоматов, один из которых изображен на рис. 21.

Производство порошкообразных моющих средств

В последнее время большим успехом стало пользоваться мыло, выпускаемое в виде порошка, крупки, стружки и т. п. Такое мыло имеет преимущество перед мылом в кусках — оно легко дозируется и растворяется. Эти свойства особенно ценны для механических прачечных, промышленности и хозяйственных целей.

Порошкообразные мыла требуют высококачественного сырья и, по возможности, отсутствия в жировой шихте нестойких к кислороду воздуха жиров, которые в порошке, обладающем большой поверхностью, легко окисляются и приводят к порче всего продукта.

Ввиду того, что глицерин в мыльных порошках не только не улучшает продукта, а даже ухудшает его, увеличивая способность к слеживанию, для жировой основы порошкообразных мыл применяют только жирные кислоты. По этим же соображениям нельзя добавлять в порошкообразные мыла и гигроскопических, т. е. притягивающих влагу из воздуха, веществ.

Порошковые или сыпучие моющие средства бывают различных сортов и содержат жирных кислот от 5 до 85%, а наполнителей от 2 до 95%.

Так, например, мыльный порошок для бритья имеет до 80—85% жирных кислот; стиральный порошок содержит 25% жирных кислот и 35—40% кальцинированной соды. Стиральные порошки, содержащие большое количество свободной соды (30—40%), создают щелочную среду и потому не применяются для мытья шелковых и шерстяных тканей. Они не рекомендуются и для стирки окрашенных хлопчатобумажных тканей, так как могут несколько изменить или ослабить окраску. Особенно широко стиральные порошки применяются для мытья белых хлопчатобумажных и льняных тканей.

За границей нередко добавляют в стиральные порошки небольшое количество разных химических отбеливающих веществ; внешний вид стираемых тканей при этом, действительно, улучшается и ткань получается значительно белее. Однако все известные отбеливающие средства в той или иной мере вредят прочности ткани и потому в советские стиральные порошки вредные химические отбеливающие вещества не вводятся.

Получение стиральных порошков можно осуществить несколькими методами. Сущность всех методов сводится к смешению горячего мыла и соды, охлаждению и измельчению этой смеси до порошкообразного вида. Смешение производят различными смесителями типа тестомесилок или вальцовками, где смесь также и перетирается. Измельчение может быть произведено методом перетирания смеси на холодных вальцах и снятия тонкой стружки, которая легко превращается в порошок. В промышленности также распространен и метод распылительной сушки горячей смеси, описанный выше (стр. 61); при этом смесь одновременно измельчается, несколько подсушивается и охлаждается.

К числу вспомогательных моющих средств относятся различные химические порошки для смягчения воды как в процессе стирки, так и при прополаскивании тканей.

Для чистки столовой и кухонной посуды, кафельных полов, стен и всякой домашней утвари выпускают препараты, состоящие из различных смесей молотого кварцевого песка, соды и сульфата аммония. Применение немолотых материалов с крупными твердыми песчинками для чистки сильно портит посуду, не давая при этом высокой степени чистоты, какую обеспечивают специально приготовленные препараты. Простейшие чистящие составы содержат 90—92% молотого кварцевого песка, 5—7% кальцинированной соды, метасиликата, поташа, золы и 3—5% сернокислого или хлористого аммония. В более сложные смеси входят в небольшом количестве смачивающие вещества, например жировое мыло.

Для смягчения воды перед стиркой и нейтрализации кислотности бельевых загрязнений нашей промышленностью выпускается специальная бельевая сода, состоящая главным образом из кальцинированной соды и жидкого стекла.

Глава четвертая

ТЕОРИЯ МОЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ МЫЛА

Что может быть проще мытья в воде с помощью мыла? С детских лет человек привык пользоваться мылом при мытье. Почти машинально, нисколько не задумываясь над своими движениями и действиями, осуществляет он эту операцию. Моющий процесс протекает просто, сам собой. Здесь все кажется ясным и простым.

Но взгляд этот неправилен.

История науки свидетельствует, что много любознательных, пытливых людей задумывалось над моющим процессом. Каким образом он протекает?— спрашивали они.— Из каких стадий складывается, какую роль играют в этом процессе вода, мыло, температура моющего раствора? Только ли мыло обладает присущим ему моющим действием? и т. д. и т. п.

Многие ученые в прошлом пытались объяснить моющее действие мыла, старались найти ответ на этот кажущийся вначале простым вопрос, решение которого имеет не только научис-теоретическое, но и большое практическое значение.

Познание явлений моющего процесса позволит установить свойства, которыми должно обладать вещество, чтобы стать хорошим моющим средством, а также источники достоинств и недостатков жирового мыла. Без понимания картины моющего действия нельзя предвидеть строения новых синтетических веществ, которые обладали бы лучшими моющими свойствами, нежели жировое мыло. Теория моющего действия попутно должна пролить свет и на ряд других процессов и явлений, широко распространенных в природе, промышленности и быту человека.

Однако, несмотря на многовековую историю изучения производства и применения жирового мыла, а также отдельные попытки ученых проанализировать и понять моющий процесс, науке все же долгое время не удавалось раскрыть механизм моющего действия мыла.

Прежде чем перейти к ознакомлению с историческим развитием теоретических представлений и объяснений моющего эффекта, а тем более к современным взглядам на механизм моющего действия, необходимо знать, чем и как загрязняются наше тело, одежда, жилище и другие окружающие нас предметы, каков характер связи грязевых частиц с той или иной поверхностью.

Ответ на этот вопрос будет иметь важное значение для понимания всей главы.

К наиболее распространенным видам загрязнений относятся: пыль, сажа, минеральные масла, различные жиры, потовыделения и т. п. Чаще всего грязь, например бельевая, представляет собою смесь этих веществ.

Постоянный источник минеральных загрязнений — почва. Основные источники сажи — дым различных топок и выхлопные газы автомашин. Главным переносчиком твердых загрязнений (пыль, сажа) является воздух. Запыленность воздуха хорошо заметна в луче света, проникающем в затемненную комнату.

Сажа, т. е. мельчайшие частицы угля, образуется в результате плохого, неполного сгорания топлива: угля в топках котлов, бензина и масла в автомобильных моторах, газа и дров в печах и плитках и т. д. Почвенная пыль и сажа обнаруживаются во всех слоях атмосферы, во всех местах земли, в городах, поселках, полях и лесах. Разница только в количестве и составе этой пыли. Количество распыленных в воздухе твердых загрязнений довольно значительно.

Приведем для иллюстрации цифры запыленности воздуха.

Было определено, что в 1 см^3 воздуха крупного промышленного города после дождя содержалось около 30 тыс. пылинок, а в сухую погоду около 130 тыс. пылинок. В комнате, где движение воздуха замедлено, пылинки накапливаются, оседают и вновь поднимаются, обнаружено... свыше 5 млн. пылинок в 1 см^3 .

Надо заметить, что большинство этих пылинок, видимых как мерцающие звездочки в луче, проникшем

в темную комнату, не могут быть обнаружены непосредственно, так как их размер не превышает одного микрона (микрон — тысячная доля миллиметра). Невооруженный глаз может видеть частицы размером лишь более 100 микрон.

Всем известно, что весной, во время таяния, снег становится грязно-серым. Одна из главных причин этого — пыль и сажа, оседавшие зимой на снег из воздуха. Пыль и сажа постепенно осаждаются на нашу одежду и проникают через ее поры к телу.

Минеральные масла являются спутником всей современной техники. Почти все люди в наше время в той или иной степени соприкасаются с техникой и, следовательно, с минерально-масляными загрязнениями. Даже самый усовершенствованный современный автомобиль выбрасывает из цилиндров своего мотора в воздух вместе с продуктами сгорания бензина некоторое, правда очень небольшое, количество отработанной смазки (минерального масла). Эти зачастую невидимые частицы вещества, охлаждаясь в воздухе, осаждаются на пылинках и на всех предметах, которых мы касаемся.

Однако самым большим и постоянным источником грязи являются наши собственные потовыделения. Потовыделение — нормальная и необходимая функция жизнедеятельности человеческого организма. Через потовые протоки в коже, в процессе ее «дыхания», человек постоянно выделяет из своего тела лишние жировые вещества, продукты естественного распада клетчатки, влагу и т. д. Здоровый человек в нормальных условиях выделяет до одного литра потовой влаги в сутки, а у некоторых людей суточное потовыделение значительно больше. В поте человека содержатся: мочевины, органические кислоты, различные соли и жировые вещества. Липкая смесь этих веществ осаждается на поверхности тела, забивает поры нашей кожи и затрудняет ее нормальные отправления. С другой стороны, потовыделения являются хорошей средой для скопления, питания и развития всевозможных бактерий. Среди этих бактерий имеются злокачественные, вызывающие разложение органического вещества и гнилостные процессы, могущие привести к разным кожным заболеваниям. Своевременное удаление загрязнений тела, главным образом потовыделений, предупреждает появление многих болезней.

Большую часть потовыделений снимает с кожи наша одежда, которая покрывает свыше 80% поверхности человеческого тела. Все соли, жировые и другие органические вещества осаждаются на волокнах бельевой ткани, а влага, проходя через ее поры и капилляры, легко и быстро испаряется. Быстрому и полному удалению влаги из ткани способствует попутно выделяющаяся из нашего тела углекислота, которая как бы «продувает» ее. Этот процесс незаметен для человека и ускользает от его внимания потому, что обычная наша одежда сделана из ткани, хорошо проницаемой для газов и паров. Стоит лишь одеть какой-либо газонепроницаемый, например резиновый, костюм, как человек быстро начинает потеть, что объясняется конденсацией на его теле неудаленной влаги.

Уменьшение газо- и паропроницаемости ткани затрудняет выход влажных газов, что нарушает нормальный газообмен кожи и всю работу организма человека. Одежда из такого материала непригодна для постоянного ношения.

Смесь солей, жиров и органических кислот, вследствие присущей ей липкости, закрепляется на волокнах ткани прочнее, чем на коже человека. Это вполне закономерно и объясняется тем, что поверхность ткани в сравнении с кожей человека имеет значительно большее количество пор и капилляров, которые забиваются и заклеиваются грязью. Среди волокон ткани грязевая частица находится зажатой, как в каркасе. При этом надо иметь в виду, что под влиянием большого количества воздуха, окружающего со всех сторон грязевую частицу, находящуюся на ткани, бактериальная жизнь развивается быстрее, распад органического вещества усиливается, гнилостные процессы протекают активнее, заражая и разъедая органические волокна самой ткани. В итоге разрушение волокон ускоряется, что приводит к резкому снижению прочности, а следовательно, к преждевременному износу ткани. Чем дольше грязь остается на ткани, тем больше степень ее разрушения. Установлено, что если белье, загрязненное потовыделениями, оставить на 30 суток в теплом месте, то прочность ткани снижается на 25—30%. Для сравнения отметим, что после каждой нормальной носки и своевременной стирки в умягченной воде прочность бельевой ткани снижается только на 2—3%, т. е. в 10 раз меньше,

Как же закрепляется грязевая частица на ткани или коже человека? Какие силы ее удерживают?

Прежде чем ответить на эти вопросы, необходимо вспомнить физику, в особенности ее разделы, посвященные поверхностному натяжению, и ознакомиться с некоторыми другими поверхностными явлениями, имеющими широкое распространение в природе. При рассмотрении поверхностных явлений мы узнаем о силах, которые удерживают грязевые частицы на той или иной поверхности.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Хорошо известно, что две отлично «пригнанные» друг к другу сухие поверхности металла или стекла довольно прочно слипаются и оторвать одну от другой можно лишь с приложением значительных усилий. Так, например, если сильно прижать плоскости двух свинцовых цилиндров, то они прочно «прилипнут» друг к другу, как бы свариваясь между собой. Разъединить такие цилиндры удастся лишь с большим трудом, причем нередко разрыв происходит по свежему месту. Многим также хорошо известны свойства отлично отполированных поверхностей, так называемых мерительных плиток, или калибров, которые при сложении слипаются настолько прочно, что разделить их бывает весьма трудно.

Часто приходится наблюдать, как на конце ложки или стеклянной палочки, вынутой из той или иной жидкости, остается висящая капля этой жидкости (воды, масла и т. д.). Однако, разъединив две поверхности стекла или металла, удалив с ложки каплю воды или масла, мы устанавливаем, что эти предметы и вещества остаются неизменными. Следовательно, химической связи между ними не было. Чем же объяснить сцепление между собой однородных и различных тел? Какие силы и свойства вещества вызывают это явление?

Оказывается, что такого рода сцепление твердых или разных жидких веществ носит характер слипания только их поверхностей. Взаимное глубокое внутреннее проникновение между ними отсутствует и потому такая связь относится к так называемым поверхностным явлениям. Сцепление между поверхностями происходит вследствие межмолекулярного притяжения, которое особенно ярко выявляется у молекул, находящихся на поверхности тел.

Грязевые частицы удерживаются на теле или ткани также главным образом взаимным притяжением пограничных молекул.

Природа сил межмолекулярного притяжения станет понятной при рассмотрении явления поверхностного натяжения.

Поверхностное натяжение

Картина межмолекулярного взаимодействия нагляднее всего демонстрируется в явлении поверхностного натяжения и его следствиях. Для облегчения понимания сущности этого явления начнем с упрощенного изображения межмолекулярных сил, действующих в жидкости.

На рис. 22 показан сосуд с жидкостью, например с водой. Проследим за действием межмолекулярных сил двух молекул жидкости: M_1 — внутри жидкости и M_2 — на поверхности жидкости. Построим вокруг этих молекул сферические поверхности, с радиусами, равными расстоянию, на котором действуют молекулярные силы¹. При этом с молекулами M_1 и M_2 взаимодействуют только молекулы, оказавшиеся внутри этих сфер. Молекула M_1 равномерно притягивается всеми окружающими ее молекулами, находящимися от нее на равных расстояниях. Так, молекула A притягивает молекулу M_1 с такой же силой, как и молекула A_1 . То же самое происходит со всякой другой парой молекул (B и B_1). Их воздействия на M_1 взаимно уравниваются и потому равнодействующая всех молекулярных сил, приложенных к ней, равна нулю. Для перемещения этой молекулы внутри жидкости не требуется затрачивать никакой работы. Другое положение создается у молекулы M_2 . Она неравномерно притягивается со всех сторон, так как притяжение газовой среды, плотность которой, а следовательно, и число молекул в единице объема, ничтожно мала по сравнению с жидкостью.

Поэтому силы молекулярного притяжения поверхностных молекул (M_2), направленные в воздух, фактически остаются неиспользованными.

Они-то и являются одной из причин сцепления поверхностей тесно соприкасающихся тел. Взаимное молекуляр-

¹ Это расстояние чрезвычайно мало. Оно не превышает размера одной-двух молекул (2—5°Å), так как сила взаимодействия спадает очень резко с увеличением расстояния между молекулами.

ное притяжение проявляется не только у однородных, но и у разнородных веществ, независимо от того, в твердом, жидком или газообразном состоянии они находятся. Разница заключается только в величине этих сил, которая зависит от химического строения молекул и от расстояния между ними. Величина этих сил колеблется от ничтожной до значительной. Так, например, сила сцепления

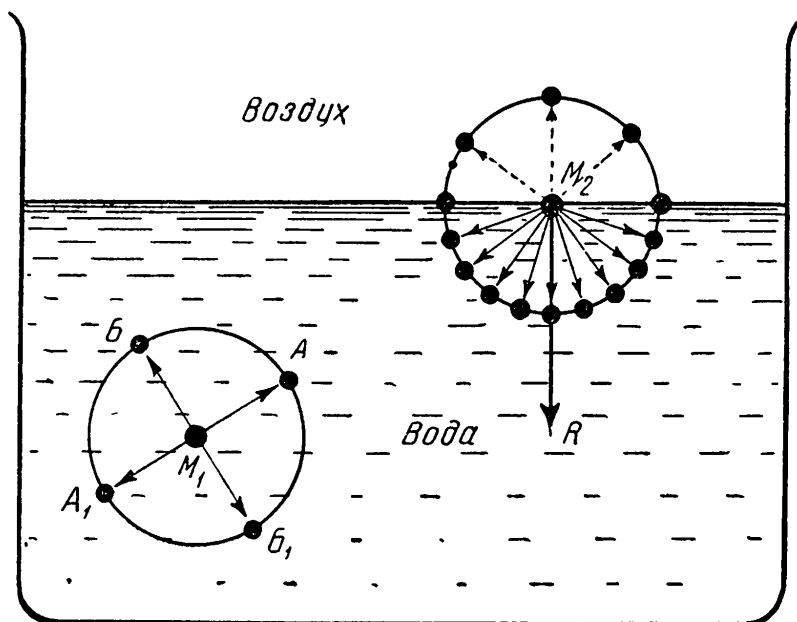


Рис. 22. Взаимодействие молекулы с другими молекулами, находящимися в сфере ее молекулярного притяжения.

молекул воды в каплях значительно больше, чем у углеводородных жидкостей — парафинов. Силы молекулярного притяжения определяют механические свойства тел и прежде всего прочность твердых материалов.

Силы молекулярного сцепления проявляются лишь при очень плотном соприкосновении поверхностей тел. Расстояние между ними должно быть, как это мы уже заметили, чрезвычайно малым, не превышающим нескольких ангстрем. С увеличением этого расстояния силы межмолекулярного сцепления резко уменьшаются. Этим, например, объясняется ничтожно малая величина сцепления между молекулами воды в водяном паре по сравнению с жидкой водой, ибо плотность водяного пара в тысячу раз меньше плотности воды и, следовательно, среднее расстояние между молекулами водяного пара во много раз больше расстояния между молекулами жидкой воды.

Силы молекулярного притяжения вызывают и сцепление грязевых частиц с поверхностью ткани или тела. Нужно заметить, что частицы многих твердых загрязнений (например, пыль, сажа), в силу своей природы, имеют весьма слабое сцепление с поверхностью тела или волокна. Как правило, они плотно закрепляются на них лишь потому, что осаждаются на поверхность, предварительно смоченную масляными или липкими жиропотовыми загрязнениями, которые как бы приклеивают твердую грязевую частицу к поверхности.

Возникает вопрос: почему нельзя полностью удалить загрязнения с ткани вытряхиванием или полосканием ее в воде без применения моющих веществ?

Вытряхиванием тканей можно удалить лишь небольшую долю и притом наиболее крупных, твердых грязевых частиц, имеющих сравнительно большую массу, которую трудно удержать межмолекулярными силами. От минерально-масляных и жиропотовых загрязнений, как всем известно, таким путем освободиться вообще не удастся.

Не лучший результат достигается и мытьем загрязненной поверхности водой при комнатной температуре без моющих средств. Несколько больший моющий эффект наблюдается от мытья также без моющих средств, но в горячей воде, однако при этом также можно удалить только небольшую часть и притом лишь свежих, еще не успевших прочно прилипнуть и частично окислиться кислородом воздуха минерально-масляных и жиропотовых загрязнений. С другой стороны, эти жироподобные загрязнения под действием горячей воды плавятся и переходят в капельно-жидкое состояние. Приобретая подвижность, они часто не только не отделяются от очищаемой поверхности, а, наоборот, глубже проникают в ее поры и потому более прочно на ней закрепляются.

Невозможность отмыть загрязненную поверхность только водой объясняется главным образом тем, что наиболее распространенные загрязнения (пыль, сажа, минеральные масла, жиропотовые выделения и т. п. вещества) являются веществами гидрофобными¹, в воде нерастворимыми и даже ею несмачиваемыми.

Вначале мы сказали, что операция отмывания в воде с участием моющего вещества, например мыла, всем

¹ Гидрофобный — не имеющий сродства к воде, не смачиваемый водой, гидрофильный — смачиваемый водой. Эти слова прои-

известна как очень простая и легко осваиваемая. Внешне и практически это действительно так. Тем не менее в моющем растворе происходит целый комплекс скрытых от нашего глаза, но связанных между собой в единую систему физико-химических процессов. Эти процессы подробно исследовались советскими учеными, в особенности П. А. Ребиндером, Д. А. Рождественским, Б. Н. Тютюниковым. Раскрытие сложной картины этих процессов приводит нас к выяснению механизма моющего действия.

Моющий процесс сводится к следующим трем стадиям.

Необходимо:

в о - п е р в ы х, отделить (оторвать) грязевые частицы от очищаемой поверхности, к которой они прилипли;

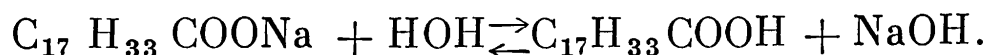
в о - в т о р ы х, перевести отделенные водонерастворимые грязевые частицы — в моющий раствор, т. е. как бы «растворить» их;

в - т р е т ь и х, удержать эти плавающие частицы в моющем растворе до его смены и устранить всякую возможность их повторного осаждения и прилипания к отмываемой поверхности.

В связи с этим интересно узнать, как раньше представляли себе моющий процесс, и познакомиться с развитием представлений о механизме моющего действия.

Мы рассмотрим лишь главные направления научной мысли в решении этого вопроса и притом в самой общей форме, а затем перейдем к изложению современных теоретических объяснений моющего действия.

Одной из старейших теорий моющего действия мыла является так называемая «гидролитическая теория» Берцелиуса (1828 г.). Сущность ее в современной трактовке сводится к тому, что жировое мыло, растворенное в воде, частично диссоциирует на ионы и гидролизует, т. е. взаимодействует с водой, образуя свободную едкую щелочь и выделяя нерастворимую в воде жирную кислоту по уравнению (для олеата натрия):



зошли от греческих слов: гидро — вода; фобос — страх, боязнь; филое — люблю.

Строение поверхностей многих твердых частиц таково, что гидрофобные участки в них перемежаются с гидрофильными и поэтому их поверхность имеет «мозаичную» структуру. В зависимости от площади и свойств тех или иных участков, частица в целом будет либо гидрофобной, либо гидрофильной.

Образовавшаяся в результате гидролиза едкая щелочь, по этим представлениям, омыляет жиры, содержащиеся в загрязнении, которые вследствие этого превращаются в растворимое мыло и легко удаляются с волокон ткани водой. Удаление же твердых минеральных частиц грязи, освободившихся от связывавшего их жира, происходит значительно легче, чем зажиренных.

Преимущество мыльных растворов в сравнении с растворами чистых едких щелочей этой теорией объяснялось тем, что мыльные растворы дают возможность в течение всего моющего процесса поддерживать постоянную, небольшую концентрацию свободной едкой щелочи в моющем растворе, достаточную для омыления жировых загрязнений, но еще не проявляющую вредного действия на отмываемую поверхность (ткань, кожа).

Соотношение между количеством гидролизованного и негидролизованного мыла в водном растворе определенной концентрации всегда постоянно. Если искусственно нарушить это соотношение, это установившееся равновесие образовавшихся компонентов, например путем удаления хотя бы части щелочи, то сейчас же вновь начнет образовываться щелочь за счет дальнейшего гидролиза мыла.

Несостоятельность теории Берцелиуса была установлена русским ученым Н. Грабовским в работе «К вопросу о действии мыла при мытье», опубликованной Казанским университетом в 1875 г.

Одно из доказательств непригодности гидролитической теории состоит в том, что концентрация щелочи, выделяемой при гидролизе мыла, недостаточна для омыления жировых загрязнений. Кроме того, образовавшиеся в результате гидролиза свободные жирные кислоты легче реагируют со щелочью, чем жиры, содержащиеся в загрязнениях, и, таким образом, неясно, почему свободная щелочь, образующаяся при гидролизе мыла, будет омылять жировые загрязнения. С точки зрения этой теории невозможно также объяснить и отмывание мылом нежировых — минерально-масляных загрязнений, не способных к омылению.

В явном противоречии с гидролитической теорией находится способность некоторых новых синтетических моющих средств отмывать жировые загрязнения в нейтральной и даже кислой среде, часто при полном отсутствии гидролиза.

Здесь следует заметить, что щелочь в водном растворе сама по себе по отношению к таким химически инертным загрязнениям, как, например, сажа, минеральные масла, не обладает моющим действием. Отмывание же жировых загрязнений одними щелочами в значительной степени обусловлено образованием при этом некоторых количеств жирового мыла.

Дальнейшие представления о моющем действии мыла основывались на его способности образовывать пену, которая при мытье как бы снимает с отмываемой поверхности частицы грязи. Полезная роль мыльной пены в моющем процессе является несомненной. Однако по современным теоретическим взглядам моющий эффект не может быть объяснен одним только пенообразованием. В самом деле, в настоящее время известен ряд веществ, способных образовывать большое количество пены и в то же время не обладающих моющим действием. С другой стороны, известно также много веществ, моющая способность которых достаточно велика, но которые почти не образуют пены; таково, например, мыло из касторового масла.

Некоторые авторы объясняли моющее действие жирового мыла только его способностью растворять жировые и маслянистые загрязнения и удалять их с отмываемой поверхности путем эмульгирования, т. е. раздробления и распределения в виде мельчайших капель в водном растворе. И эти представления, освещая только одну из сторон моющего процесса, не вскрывают всего многообразия явлений, обуславливающих моющий эффект.

Более поздние теории также односторонне объясняли действие мыла различными физико-химическими явлениями, существующими как бы независимо, в отрыве один от другого, и полностью не раскрывали картину моющего процесса.

СОВРЕМЕННОЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ МОЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ

В результате разносторонних экспериментальных исследований, проведенных на основе современных физико-химических воззрений, академик П. А. Ребиндер и его сотрудники разработали теоретические представления о механизме моющего действия, получившие в настоящее время общее признание.

По этой теории все вещества, обладающие моющим действием, разделяются на две большие группы:

1. Поверхностно-активные моющие средства.
2. Твердые тонкодисперсные¹ эмульгаторы.

К числу моющих веществ первой группы относятся жировые мыла, сапонин, соли желчных кислот и различные новые синтетические моющие средства. Все эти вещества достаточно хорошо растворимы в воде и их моющее действие проявляется в водных растворах.

Представителем моющих веществ второй группы могут быть так называемые моющие глины.

Механизм моющего действия обеих групп различен.

Лучший моющий эффект получается при использовании моющих веществ, относящихся к первой группе. Этим и объясняется преимущественное распространение поверхностно-активных моющих средств в наше время. Поэтому мы и начнем наше ознакомление с современными представлениями о механизме моющего действия с действия поверхностно-активных веществ.

Как было ранее сказано, сущность всякого моющего процесса в водной среде сводится к трем стадиям. Первая из них заключается в необходимости отделить грязевую частицу от поверхности, к которой она прилипла. Нам теперь известно, что сделать это невозможно при отмывании только водой, без помощи моющих средств. Но мы знаем из практики, что водный раствор мыла отмывает загрязненную поверхность сравнительно быстро.

Надо сказать, что отделение, отрыв грязевой частицы от поверхности можно значительно облегчить, если каким-либо путем увеличить хотя бы на самую незначительную величину расстояние между частицей и отмываемой поверхностью. Тогда силы молекулярного притяжения, как уже известно читателю, резко уменьшатся, а местами поверхностные связи даже полностью нарушатся.

Такое разъединение, вернее отдаление, поверхностей (грязевой частицы и ткани) может быть осуществлено их набуханием, т. е. проникновением в межмолекулярные пространства, а также в узкие зазоры между частицей

¹ Дисперсность от лат. dispersus — раздробленный, рассеянный. Чем меньше размеры частиц, тем больше дисперсность — степень раздробления.

загрязнения и тканью или кожей—инородного вещества, например воды.

Практически известно, что предварительное замачивание, т. е. набухание загрязненной ткани значительно облегчает ее отмывание.

Но набухание в чистой воде проходит очень медленно и притом не в полной мере. Это объясняется тем, что, как мы уже знаем, вода плохо смачивает гидрофобные тела и, в частности, грязевые частицы и загрязненную ткань.

Остановимся более подробно на том, что такое смачивание.

При хорошем смачивании жидкость растекается по поверхности твердого тела и впитывается в его мельчайшие поры. Плохое смачивание обычно иллюстрируется капельками ртути, легко катающимися на поверхности стекла. Они не оставляют на ней никаких следов. Что вода плохо смачивает гидрофобные тела, отлично подтверждается капельками росы на траве, поверхность которой является гидрофобной. Растительные (хлопок, лен), животные (шерсть, шелк) и искусственные волокна также гидрофобны, так как практически перед мытьем они всегда пропитаны либо воскоподобными, либо жировыми веществами и потому плохо смачиваются или совсем не смачиваются водой. В ярко выраженной форме аналогичное явление можно наблюдать на обыкновенном сите с мелкими отверстиями, если его окунуть в бензиновый раствор парафина. На воздухе бензин с сита быстро испаряется, а парафин остается. При этом нити сетки оказываются обтянутыми тончайшей парафиновой пленкой, которая не смачивается водой, так как парафин относится к самым гидрофобным веществам. В таком решете можно носить воду, ибо она через него не протекает. Точно так же ткань, загрязненная минерально-масляными веществами и жиропотовыми выделениями, смачивается водой очень плохо.

Чем же объяснить причину плохого смачивания водой гидрофобных поверхностей?

Объясняется это также поверхностным натяжением. Обратимся опять к рис. 22. Молекулу M_2 , находящуюся на поверхности жидкости, притягивают к себе нижележащие молекулы, а равнодействующая этих сил (R) направлена внутрь жидкости перпендикулярно к ее

поверхности. Из этого следует, что каждая молекула жидкости, находящаяся на ее поверхности, будет стремиться к погружению в нижние слои или требовать затраты определенной работы внешних сил на ее перевод из объема в поверхностный слой. Эта работа, расходуемая на образование поверхностного слоя, запасается в нем в виде избыточной свободной энергии его молекул.

Поэтому любая капля жидкости в свободном состоянии стремится принять форму шара, ибо из всех геометрических тел равного объема шар имеет наименьшую поверхность и, таким образом, шарообразная капля будет обладать наименьшим избытком свободной энергии (пропорционально поверхности). Шарообразная форма крупных капель искажается действием силы тяжести, но она сравнительно легко сохраняется у мелких капель. В качестве примера приведем капли дождя или воды, распыленной пульверизатором. Масляная капля любых размеров, помещенная в водно-спиртовой раствор одинакового с маслом удельного веса, принимает строго шарообразную форму.

Соприкосновение шарообразной капли жидкости с плоской твердой поверхностью ограничивается при несмачивании одной точкой. Улучшить смачивание, т. е. увеличить площадь соприкосновения, можно, если у капли воды понизить ее поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение измеряется в эргах¹ на 1 см², т. е. определяется той работой (в эргах), которая должна быть затрачена на создание 1 см² поверхностного слоя. Для воды, например, при комнатной температуре на границе с воздухом она составляет — 73, для керосина — 24, для ртути — 472, для спирта — 22 эрг/см². Известно, что спирт и керосин смачивают поверхности лучше, чем вода, а тем более, чем ртуть. Чем ниже поверхностное натяжение жидкости, тем выше ее смачивающая способность.

Естественно, возникает вопрос: а как же осуществляется моющее действие в воде, имеющей столь высокое поверхностное натяжение и, следовательно, низкую смачивающую способность? Нельзя ли понизить ее поверхностное натяжение?

Изменить поверхностное натяжение воды можно различными путями. Например, с повышением температуры

¹ Эрг — единица работы. Это работа, которую производит сила в 1 дину на пути в 1 см. Один эрг равен примерно одной стомиллионной килограмметра.

воды от 20 до 80° ее поверхностное натяжение незначительно, но все же понижается (с 73 до 62 эрг/см²). Неорганические вещества, например поваренная соль, прибавленные к чистой воде, несколько (хотя и немного) повышают ее поверхностное натяжение. С другой стороны, известно много органических веществ, растворение которых в воде, даже в самой незначительной концентрации (0,01—0,1%), резко понижает ее поверхностное натяжение и, следовательно, соответственно повышает ее смачивающую способность. К таким веществам относятся спирты, органические кислоты, эфиры и особенно растворимые в воде мыла. Так, например, при растворении 0,1 г олеинового мыла (олеата натрия) в 100 г воды ее поверхностное натяжение падает с 72 до 25 эрг/см². Поэтому мыльный раствор легко растекается по гидрофобным поверхностям и впитывается в ткань, проникая не только между нитями, но и в тончайшие капилляры — поры самих волокон. Это ускоряет набухание ткани и облегчает отделение от нее загрязнений при стирке.

Все вещества, понижающие поверхностное натяжение воды, называются поверхностно-активными веществами.

О том, каким образом и почему происходит понижение поверхностного натяжения воды при растворении в ней поверхностно-активного вещества, например мыла, мы расскажем в следующем разделе этой главы.

Поверхностно-активные вещества

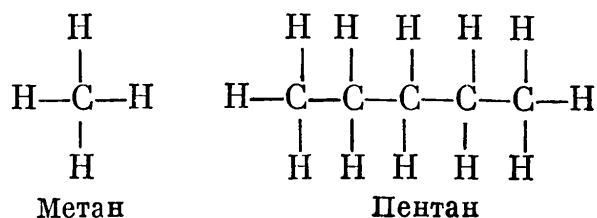
Поверхностная активность зависит прежде всего от химической природы и строения самого вещества, от полярности или неполярности его молекул.

Чем же отличаются полярные молекулы от неполярных? Известно, что в молекуле любого вещества имеется одинаковое количество противоположно заряженных частиц — положительно заряженных ядер атомов и отрицательно заряженных электронов, вследствие чего в целом она электронейтральна. Для каждой молекулы можно найти центры их положительных и отрицательных зарядов, подобно тому как в физике находят центры тяжести тел.

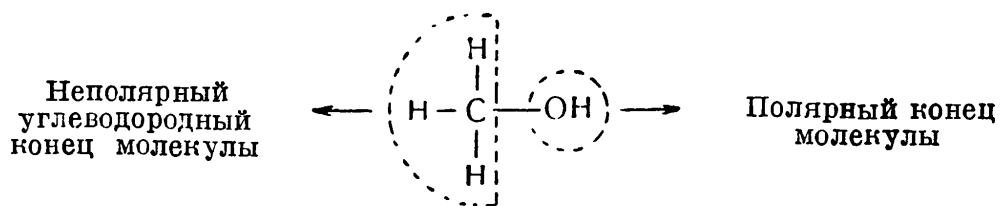
Если центры положительных и отрицательных электрических зарядов не совпадают, вокруг молекулы образуется электрическое поле, хотя в целом молекула является нейтральной. Такая молекула носит название полярной

или дипольной. Расстояние между центрами положительных и отрицательных электрических зарядов в молекуле называется длиной диполя. Когда же центры противоположных электрических зарядов в молекуле совпадают, длина диполя становится равной нулю. Такая молекула не имеет электрического поля и носит название неполярной.

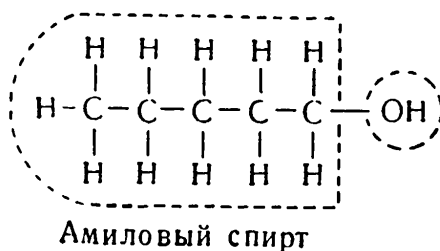
Неполярными, как правило, являются симметрично построенные молекулы. Примерами таких симметрично построенных, неполярных молекул могут служить предельные углеводороды: молекулы метана — газа или жидких при комнатной температуре углеводородов — пентана, гексана или гептана (составные части бензина и керосина). Они являются гидрофобными и практически нерастворимыми в воде веществами. Структурно формулы этих веществ представляются в следующем виде:



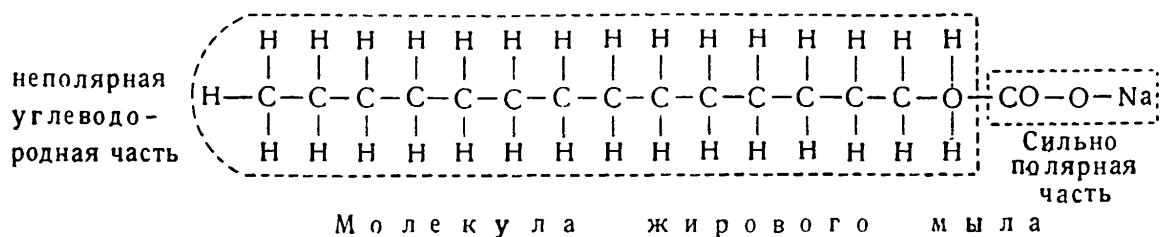
Однако если в эти молекулы ввести атомы кислорода, азота или серы, то симметрия в них нарушается и они становятся полярными. В качестве примера несимметрично построенной (полярной) молекулы можно привести производное метана — метиловый (древесный) спирт:



Пентан — вещество не полярное, а его производное — амиловый спирт — уже обладает полярностью.



В молекуле жирового мыла имеется сильно полярная карбоксильная группа (COONa) и длинная неполярная углеводородная цепь:



Поверхностная активность полярной молекулы в водном растворе с удлинением углеводородной части (цепи) при той же полярной группе повышается. К поверхностно-активным полярным веществам относится много органических соединений: спирты, кислоты, амины, фенолы и т. п.

Молекула жирового мыла сочетает в себе два ярко выраженных взаимнопротивоположных свойства: один ее конец (полярный) гидрофилен, другой (неполярный) — гидрофобен. Полярный конец обуславливает ее растворимость в воде, неполярный (углеводородный) затрудняет, тормозит это растворение и стремится вытеснить молекулу мыла из внутренних слоев воды на ее поверхность, т. е. на границу ее раздела с воздухом, ибо воздух, являясь гидрофобным веществом, имеет сродство к гидрофобной части молекулы мыла.

Обладая такими свойствами, молекулы мыла, растворяясь в воде, будут стремиться вытеснить молекулы воды из пограничного слоя и занять их место.

Таким образом, на поверхности водного раствора происходит так называемый процесс адсорбции — скопление полярных молекул мыла, где они, концентрируясь, образуют сплошное покрытие — адсорбционный слой, который как бы обволакивает поверхность воды. По существу на этой поверхности образуется слой нового вещества, имеющий меньшее поверхностное натяжение, чем вода. Следовательно, и поверхностное натяжение этого водного раствора соответственно понижается. Так, например, если ввести в воду этиловый спирт (поверхностно-активное вещество), поверхностное натяжение которого равно 22 эрг/см^2 (напомним, что для воды оно равно

73 эрг/см²), то часть молекул спирта в силу своей поверхностной активности, оттеснившись на поверхность воды, образует новый поверхностный слой, состоящий главным образом из молекул спирта. В связи с этим поверхностное натяжение спиртового раствора значительно снизится. Тем же объясняется и приведенный ранее пример падения поверхностного натяжения воды после прибавления в нее незначительного количества олеинового мыла, являющегося полярным веществом.

При этом необходимо подчеркнуть, что в образовавшейся на поверхности мыльного раствора мыльной пленке молекулы мыла располагаются в определенном порядке — перпендикулярно к поверхности раздела жидкости: гидрофобным, углеводородным концом они обращены в воздух, гидрофильным же, полярным концом направлены в воду, молекулы которой тоже полярны.

Таким образом, на всей поверхности воды образуется своеобразный сплошной «частокол» из молекул мыла, углеводородные концы которых торчат из воды, а полярные их концы погружены в ее поверхностный слой. Этот молекулярный «частокол» для образности можно сравнить с волосками меха, каждый из которых как бы представляет собой гидрофобный конец молекулы мыла, торчащий из воды.

Заметим кстати, что при достаточном концентрировании молекул мыла, говоря точнее — их адсорбции, на поверхности раствора, углеводородные, гидрофобные части мыльных молекул «слипаются», образуя таким образом сплошную пленку. Такое слипание молекул мыла в поверхностном слое является весьма важным для более полного осуществления моющего процесса, ибо при этом образуются более прочные мыльные пленки, что, как увидит читатель дальше, имеет не меньшее значение для моющего действия, чем поверхностная активность моющего средства. Однако на этом вопросе мы сейчас останавливаться не будем, так как о нем более подробно будет идти речь в дальнейшем. Здесь же рассмотрим, как осуществляются отрыв от поверхности и «растворение» в воде гидрофобной грязевой частицы и какова при этом роль поверхностно-активного моющего вещества, например, мыла.

Отрыв грязевой частицы происходит благодаря адсорбции вокруг нее молекул мыла.

Адсорбция является важнейшей частью механизма моющего действия. С ее помощью осуществляются все стадии моющего процесса. Поэтому картину этого явления нужно осветить по возможности с разных сторон.

Под адсорбцией следует понимать поглощение поверхностью твердого тела каких-либо веществ из раствора или газовой смеси. Поглощение этих веществ поверхностью тела происходит за счет сил молекулярного притяжения.

Явление адсорбции широко распространено в природе, технике и быту человека. Оно протекает лишь в мире атомов и молекул и им подобных мельчайших частиц материи. Тем не менее оно хорошо изучено и используется человеком для решения ряда задач.

Наглядные примеры адсорбции из растворов, открытой петербургским академиком Т. Ловицем в конце XVIII века, можно найти в современной технике, где это явление лежит в основе многих технологических процессов. Возьмем крашение ткани. Как правило (во всяком случае в первой стадии), оно основано на адсорбции красителя из красильной ванны волокнами окрашиваемой ткани.

В нефтяной промышленности широко практикуется осветление темных нефтепродуктов путем фильтрования их через слой так называемых отбеливающих глин (гумбрин, асканит и т. п.). Осветление нефтепродуктов происходит потому, что отбеливающие глины связывают (адсорбируют) на своей поверхности все темные смолистые примеси, растворенные в нефти. В качестве адсорбентов, кроме вышеприведенных (отбеливающие глины), используется очень много различных природных и искусственных веществ. Примером может служить так называемый «активированный уголь», применяемый для очистки воды и в противогазах для очистки воздуха от отравляющих веществ. Но адсорбентом могут быть и не только твердые тела; жидкое минеральное масло, жироподобные грязевые частицы тоже адсорбируют молекулы мыла на своей поверхности.

Отрыв грязевой частицы от несущей ее поверхности происходит в результате адсорбции этой частицей из моющего раствора молекул мыла.

Адсорбируясь на грязевой частице, молекулы мыла располагаются по тому же принципу, как и на поверхности мыльного раствора, т. е. гидрофобными концами

к поверхности гидрофобной грязевой частицы, гидрофильными — в воду.

Таким образом, вокруг гидрофобной частицы образуется гидрофилизующая мыльная пленка, которая после набухания еще больше увеличивает расстояние между этой частицей и несущей ее поверхностью. В результате наступает момент, когда межмолекулярные связи грязевой частицы с несущей ее поверхностью, полностью нарушаются и она, отрываясь вместе с мыльной пленкой, уходит в раствор. Следует обратить внимание читателя, что в этом случае происходит не обычное растворение, когда молекулы растворяемого вещества равномерно распределяются между молекулами растворителя. Здесь распределяются не молекулы, а более крупные частицы вещества среди молекул растворителя. Такая система называется эмульсией или суспензией¹, а процесс образования ее — эмульгированием или суспензированием, в зависимости от того, жидкие капельки или твердые частицы переходят в «раствор». Чтобы лучше представить себе процесс эмульгирования или суспензирования, рассмотрим образование стойкой эмульсии гидрофобного вещества — бензина в воде.

Если в сосуд с чистой дистиллированной водой налить небольшой слой бензина, то после энергичного встряхивания эти две несмешивающиеся жидкости раздробятся и перемешаются между собой, образуя однородную мутную жидкость. Однако с окончанием взбалтывания они снова образуют два прозрачных слоя с резкой границей раздела: верхний — бензин, нижний — вода. Иное будет наблюдаться при осторожном добавлении небольшого количества бензина к водному раствору мыла или другого поверхностно-активного моющего вещества.

Бензин, прилитый к мыльному раствору, вытеснит воздух и «ляжет» на мыльный часток. При этом верхние углеводородные концы «торчащих из воды» молекул мыла

¹ Эмульсия — смесь двух взаимнонерастворимых жидкостей, одна из которых находится в виде капелек, равномерно распределенных в другой (например, масло в воде); суспензия — взвесь твердых нерастворимых в данной жидкости частиц (например, глина в воде). Размер частиц эмульсий и суспензий составляет не менее, чем несколько десятых долей микрона или даже 1 микрон. Такие частицы не проходят через бумажный фильтр и видимы в микроскоп.

войдут в пограничный слой бензина, как бы образуя мостик между этими двумя несмешивающимися жидкостями. Рис. 23 иллюстрирует сказанное. Если теперь взболтать этот мыльный раствор с бензином, то вначале наблюдается такая же картина, как и в первом случае, т. е. масса бензина раздробится на мельчайшие капли, распределенные между частицами воды, и образуется непрозрачная, однородная жидкость. Однако с прекращением взбалтывания, разделения этих двух взаимнонерастворимых жидкостей не произойдет, и образовавшийся мутный «раствор» будет сохраняться весьма длительное время, исчисляемое, в зависимости от степени раздробления, иногда годами. Этот так называемый «раствор» отличается от настоящего, истинного раствора¹ (каким является, например, раствор поваренной соли или спирта в воде) тем, что в истинном растворе растворенное вещество находится в виде молекул и ионов, а в нашем «растворе» в виде более или менее крупных

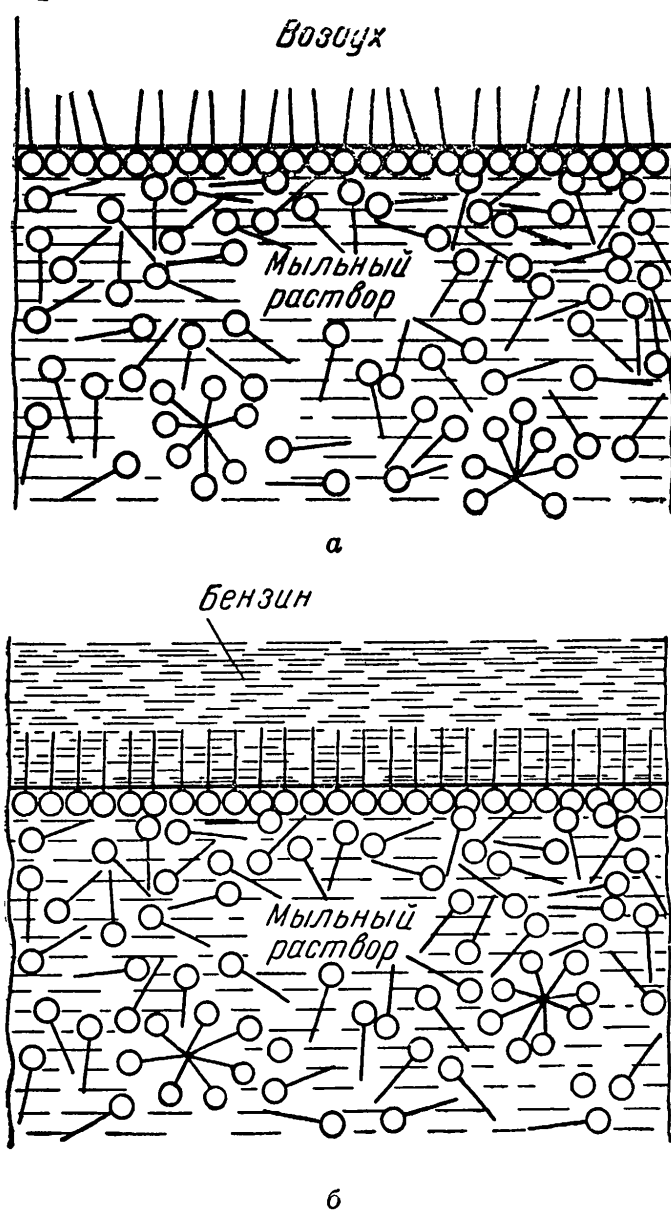


Рис. 23. Схематическое изображение адсорбции молекул мыла гидрофобными поверхностями.

а — гидрофобная поверхность: воздух,
б — гидрофобная поверхность: бензин.

¹ Истинным называется раствор, содержащий растворенное вещество и в виде молекул и ионов. Молекулы истинного раствора проходят не только через бумажный фильтр, но и через животные мембраны (животный пузырь).

капель, равномерно распределенных в воде. Такие смеси двух взаимнонерастворимых жидкостей, как мы уже сказали, называются эмульсиями. Что же заставило смешаться эти две жидкости с большой разницей удельных весов и резко противоположными свойствами?

В первом случае мы взболтали лишь смесь двух жидкостей — чистой воды и бензина; при этом устойчивой эмульсии у нас не получилось. Во втором случае к этим жидкостям было добавлено третье вещество — мыло, и образовалась устойчивая эмульсия. Следовательно, мылу и принадлежит роль эмульгатора. В числе многих известных ныне эмульгаторов, мыло занимает одно из первых мест.

Образование эмульсии бензина в воде с помощью мыла как эмульгатора протекает в следующем порядке. Раздробленный на капельки энергичным встряхиванием бензин равномерно распределяется в мыльном растворе. Молекулы мыла адсорбируются на поверхностях гидрофобных капелек бензина, обволакивая их и образуя вокруг них защитный адсорбционный слой. Молекулы мыла размещаются на поверхности капелек бензина с той же ориентацией, как и на плоской границе раздела вода — бензин, т. е. гидрофобными концами они входят в поверхностный слой капли бензина, гидрофильные же группы остаются в воде. Следовательно, множество молекул мыла, адсорбировавшихся на капле бензина, создает мостики, которые более или менее прочно связывают каплю бензина с окружающей ее водной средой, т. е. придают гидрофобной поверхности капли бензина гидрофильные свойства. На рис. 24 схематически показано строение эмульсии бензина в водном растворе мыла.

То же самое происходит и со всякими другими гидрофобными частицами или капельками (капля жира, масла и т. п.), попавшими в мыльный раствор. Они также легко раздробляются при механическом воздействии, например, при перемешивании до мельчайших частичек и, покрываясь адсорбционными слоями мыла, эмульгируются в моющей ванне. Так, например, если ткань, загрязненную жиром или минеральным маслом, погрузить в мыльный раствор, то при встряхивании или трении в нем ткани пленки жира будут оторваны от поверхности волокон и эмульгированы в моющей ванне в виде капелек, покрытых защитными адсорбционными слоями мыла.

Аналогичный процесс происходит и с твердыми, гидрофобными грязевыми частицами (пыль, сажа), прилипшими к отмываемой поверхности. Разница заключается лишь в том, что гидрофобные, углеводородные концы молекул мыла не входят в поверхностный слой твердого тела, а как бы прилипают к нему, образуя вокруг мыльную пленку, которая также гидрофилизует гидрофобную поверхность и тем способствует переводу твердой частицы в «раствор».

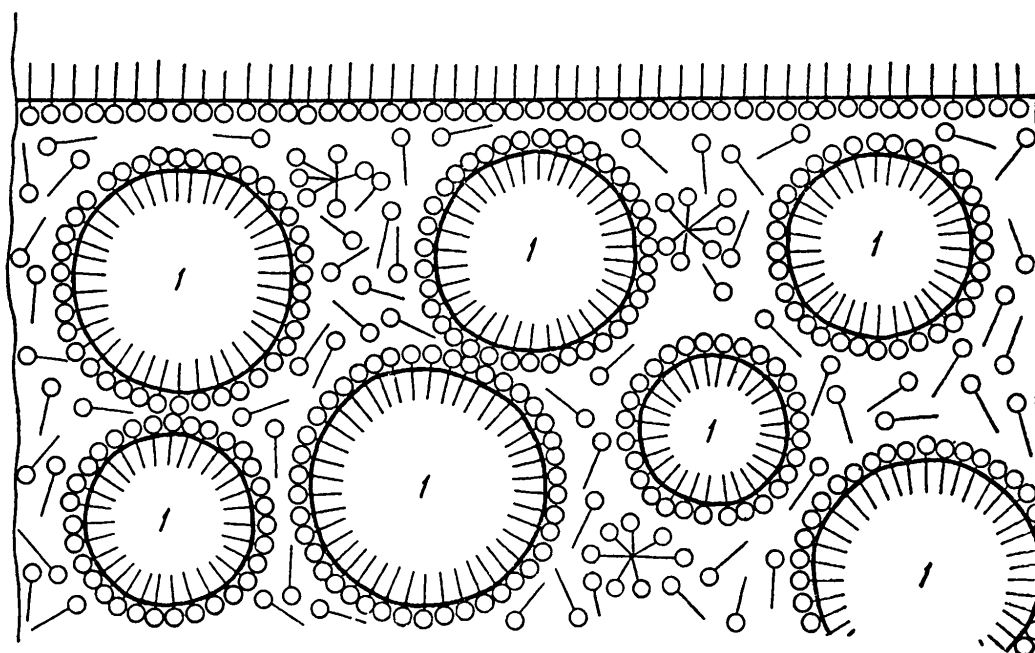


Рис. 24. Строение эмульсии бензина в мыльном растворе.

1 — капли бензина.

Природа сил сцепления поверхностно-активных веществ с твердой поверхностью гидрофобных частиц остается той же. Взвесь твердых веществ в жидкости, как известно, называется суспензией.

Для наглядной демонстрации этого процесса можно проделать следующий опыт: тонкую суспензию чистой обезжиренной сажи в воде пропускают через бумажный фильтр. Хотя частицы сажи меньше, чем поры фильтра, они все же целиком им задерживаются, и через фильтр протекает чистая вода. Объясняется это тем, что частицы сажи под действием молекулярных сил прилипают к поверхности бумаги, которая при этом становится грязно-серой. Сколько бы ни промывали этот фильтр чистой водой, сажа с него не сходит. Больше того, если даже этот фильтр вывернуть так, чтобы частицы сажи оказались с нижней его стороны, то и в этом случае промыванием водой сажу

отделить от фильтра не удастся. Этот факт подтверждает, что частицы сажи прочно прилипли к бумаге. Стоит лишь через фильтр, на верхней стороне которого находятся частицы сажи, пропустить обычный мыльный раствор, как вся сажа пройдет через поры этого фильтра и стечет в виде суспензии вместе с мыльной водой. Это объясняется тем, что мыло адсорбируется на частицах сажи, создавая вокруг них адсорбционный слой, который нарушает и предотвращает молекулярные связи частиц сажи с волокнами бумаги. Фильтровальная бумага очищается, а мыльный раствор становится черным. При этом мыльные пленки вокруг сажевых частиц не дают им слипаться в крупные агрегаты и вновь осаждаться. Такая суспензия является устойчивой, не оседая очень долго.

Процесс адсорбции мыла для упрощения мы представляли как адсорбцию отдельных молекул мыла. На самом же деле в водном растворе часть молекул мыла агрегируется, т. е. сцепляется одна с другой своими гидрофобными концами, образуя более или менее крупные агрегаты (содержащие до 1000 отдельных молекул), которые, как мы уже упоминали, называются мицеллами. Поверхностная активность мицелл, т. е. их способность к адсорбции на поверхностях значительно меньше поверхностной активности отдельных молекул, составляющих эти мицеллы. Объясняется это меньшей способностью их к ориентации из-за более симметричного строения (см. рис. 25). Однако такие мицеллы в поверхностных адсорбционных слоях образуют механически более прочные, упруговязкие пленки, способные создать в моющей ванне устойчивые пены, эмульсии и суспензии.

При недостаточной вязкости и прочности, мыльная оболочка (адсорбционный слой мыла) будет легко разрываться и гидрофобные грязевые частицы, освободившись из мыльного «плена», могут сцепляться друг с другом — агрегироваться (укрупняться) и вновь осаждаться на отмываемую поверхность, прилипая к ней.

Поэтому даже вещества с большой поверхностной активностью могут обладать моющим действием лишь в том случае, если их молекулы имеют строение (оно определяется соотношением между гидрофобной и гидрофильной частью), позволяющее им находиться в растворе частично в виде молекул, частично в виде мицелл. Такой раствор называется «полукolloидным». Мицеллы значи-

тельно больше молекул, но меньше частиц эмульсий и суспензий. Полуколлоидные растворы сочетают в себе свойства истинных и коллоидных¹ растворов.

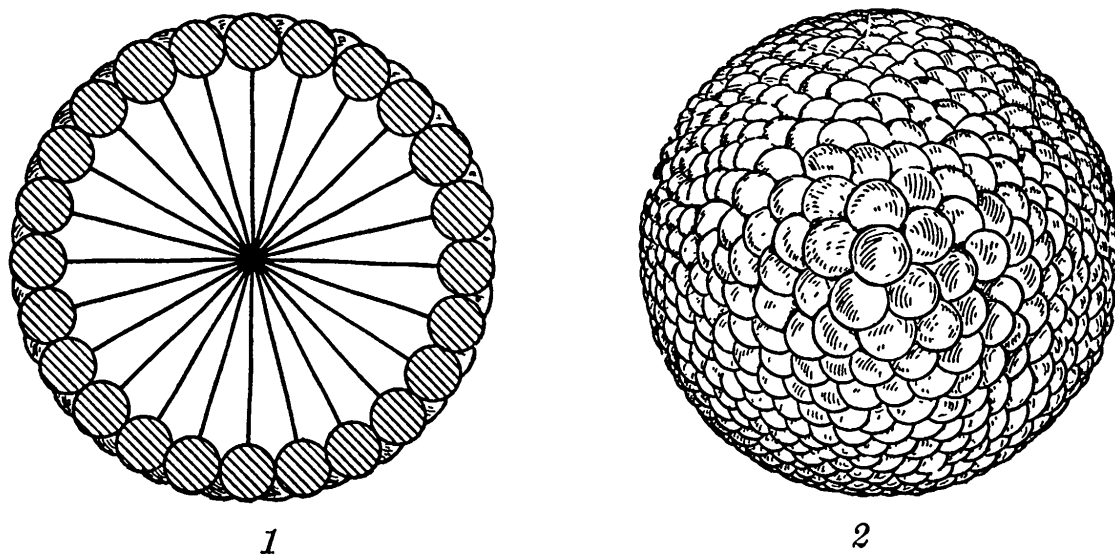


Рис. 25. Схема мицеллы (1); мицелла (2).

Отличительная особенность поверхностно-активных моющих веществ заключается в том, что их моющее действие проявляется в водных растворах даже весьма малой концентрации (0,1—0,3%), так как уже при этих концентрациях создаются необходимые условия для образования полуколлоидных растворов.

Таким образом, в соответствии с современным теоретическим объяснением моющего процесса, обязательным условием для моющего действия всякого препарата, относящегося к первой группе моющих средств (см. стр. 80), является сочетание в них хорошо выраженных двух основных свойств: поверхностной активности и способности образовывать упруго вязкие, механически прочные пленки (адсорбционные слои), что зависит в основном от полуколлоидного состояния веществ в растворе.

Действительно, опыты, проведенные различными исследователями, показывают, что те поверхностно-активные

¹ Коллоидные растворы образуются при распределении в воде между ее молекулами нерастворимого в ней вещества в виде частиц размером меньше десятых долей микрона. Они проходят через бумажный фильтр, но не проходят через животную мембрану. Коллоидные частицы—мицеллы—состоят из тысяч и более молекул, но все же настолько малы, что видимы только в ультрамикроскоп.

вещества (спирты, жирные кислоты, амины, фенолы и т. п.), которые не образуют в воде полукolloидных растворов, не проявляют и моющего действия. С другой стороны, вещества со свойствами коллоидов (например, белки), но не обладающие поверхностной активностью, также не обнаруживают моющего действия.

Мыльная вода, прекрасно смачивая все гидрофобные поверхности, проникает в едва заметные трещины и щели слипшихся твердых грязевых частиц и разъединяет, раздробляет их на мельчайшие отдельные частицы коллоидных размеров.

Поверхность таких коллоидных частиц загрязнений покрывается при этом пленкой молекул мыла, как при эмульгировании. Такая пленка препятствует слипанию частиц (стабилизирует их) и таким образом способствует равномерному распределению частиц в водной среде, как бы растворяя их. Разница между эмульсией и коллоидным раствором, как уже отмечалось, заключается в размерах частиц, распределенных в воде. Коллоидные частицы в десятки и сотни раз меньше частиц, образующих эмульсии. Чем меньше частицы в эмульсиях, суспензиях и коллоидных «растворах», тем больше их устойчивость, т. е. тем дольше такие частицы вещества сохраняются равномерно распределенными в окружающей жидкой среде.

Насколько резко сказывается влияние раздробления частиц на устойчивость эмульсий, суспензий и коллоидных растворов, на скорость оседания частиц под действием силы тяжести, видно из следующего примера. Частицы глины размером в 1μ оседают на дно сосуда из столба воды, высотой 10 см за сутки; при размере $0,25 \mu$ для осаждения с этой же высоты требуется 23 суток; при диаметре $0,1 \mu$ — больше года. Следовательно, коллоидные «растворы», величина частиц которых значительно меньше $0,1 \mu$, будут более устойчивы, чем эмульсии и суспензии, величина частиц которых чаще всего значительно более $0,1 \mu$. Процесс разъединения слипшихся частиц (агрегатов) под влиянием внешней жидкой среды и поверхностно-активных моющих средств до отдельных мельчайших частиц коллоидных размеров и стабилизация их в растворе называется пептизацией.

Говоря о механизме моющего действия, нельзя не пояснить, что представляет собой мыльная пена, как она образуется и какова ее роль в моющем процессе.

Пена состоит из множества пузырьков или, как говорят, «ячеек», заполненных воздухом и заключенных в пленочные оболочки. Пена образуется на поверхности мыльного раствора при попадании воздуха в раствор мыла во время его перемешивания или взбалтывания.

При попадании в мыльный раствор пузырька воздуха происходит явление, совершенно аналогичное тому, которое мы наблюдаем на свободной поверхности мыльного раствора. Близко находящиеся к пузырьку воздуха молекулы мыла концентрируются — адсорбируются на его поверхности. Они располагаются так же, как на поверхности мыльного раствора: гидрофобными концами — в воздух, гидрофильными группами — в воду. Образно выражаясь, на воздушный пузырек в мыльном растворе надевается «меховая шубка» — мехом внутрь. При достаточном концентрировании молекул мыла вокруг воздушного пузырька, их гидрофобные концы также слипаются, образуя вокруг пузырьков плотную пленку, которая предотвращает слияние этих пузырьков воздуха друг с другом, а также разрыв пленки, т. е. «лопание» пузырька.

Таким образом, пузырек воздуха, как и всякое гидрофобное тело в мыльной воде, оказывается заключенным в пленку, внутренняя сторона которой является гидрофобной, а наружная гидрофильной.

Естественно, что пузырек воздуха, заключенный в такую мыльную пленку, как имеющий весьма малый удельный вес, будет стремиться всплыть на поверхность мыльного раствора. Однако, подойдя к его поверхности, мыльный пузырек не может вырваться из объема, минуя имеющуюся на его поверхности такую же мыльную пленку и подпирая снизу эту пленку, мыльный пузырек поднимает ее и тем самым накладывает на себя или как бы одевает вторую «шубку». При этом, если первая «шубка» воздушного пузырька была надета на него «мехом» (гидрофобными концами мыльных молекул) внутрь, то вторая «мехом» наружу. В результате вокруг надводной части пузырька воздуха образуется своего рода двухстенная оболочка из двух мыльных слоев. Обе внешние стороны этой двухстенной оболочки гидрофобны и соприкасаются с воздухом. Схематически (без соблюдения масштаба) это изображено на рис. 26. Все свободное пространство между стенками оболочки заполнено мыльным

раствором. Несколько таких мыльных пузырьков, сталкиваясь на поверхности мыльного раствора и будучи разделены двухсторонними пленками, образуют пену.

Таким образом, между оболочкой пузырька, находящегося в воздухе (в пене) и пленкой, образующейся

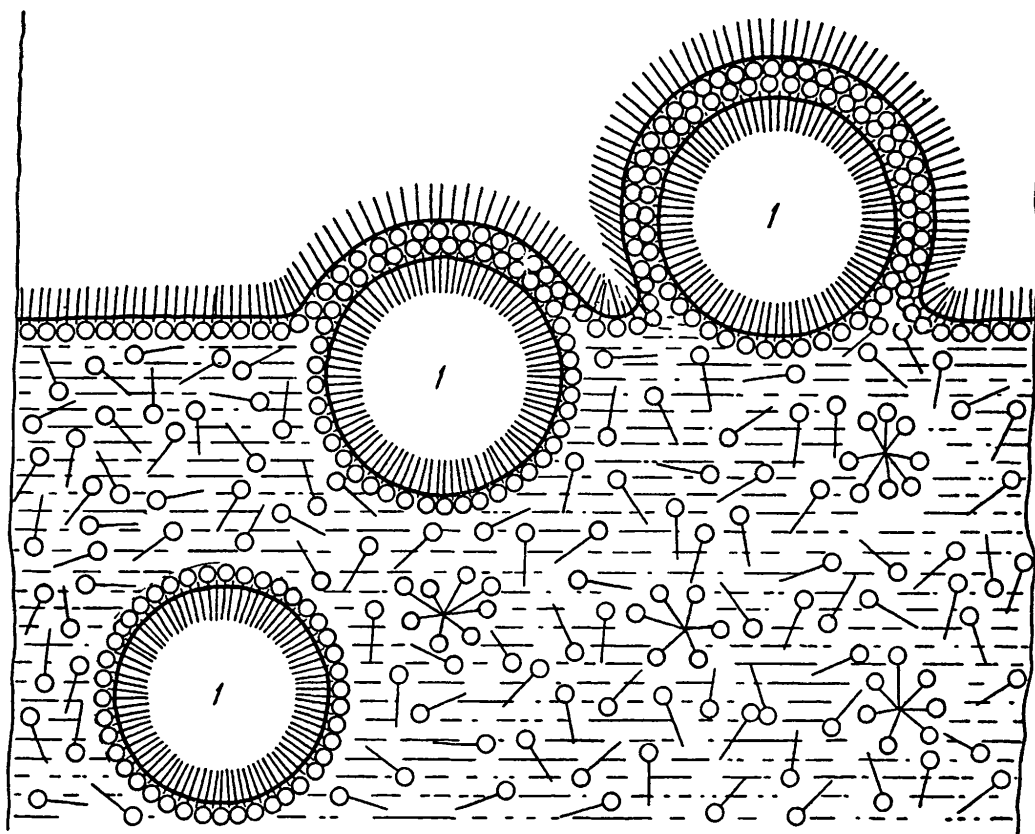


Рис. 26. Схема образования пены.

1 — пузырек воздуха в мыльном растворе.

вокруг пузырька воздуха, находящегося в мыльном растворе, есть существенное отличие. Оно заключается в том, что пузырек в воздухе (в пене), в отличие от пузырька в моющем растворе, имеет двухстенную оболочку, внешние стороны которой — гидрофобны. Гидрофильные же концы мыльных молекул, составляющих обе стенки, направлены внутрь оболочки, навстречу друг другу.

Этим отчасти обусловлена устойчивость пенных оболочек, разделяющих пузырьки воздуха и препятствующих их объединению, к которому они стремятся, так как оно связано с уменьшением поверхности раздела, т. е. с понижением свободной поверхностной энергии.

Известный французский физик Перрен экспериментально показал, что толщина наиболее тонкой мыльной оболочки между пузырьками в пене составляет около 4 миллимикрон, т. е. в два раза больше толщины адсорбционного слоя мыла на поверхности его водного раствора, так как такая оболочка состоит из двух слоев.

Концентрация мыла в пленках, в том числе и в пене, значительно превышает (вследствие адсорбции) концентрацию мыла в растворе, образовавшем эту пену. Так, например, установлено, что из 0,5% мыльного раствора образуется пена, содержащая более 30% мыла. Некоторые мыла образуют пену, содержащую и большее количество мыла. Пена при мытье содействует механическому уносу загрязнений. Она является показателем наличия в растворе еще не израсходованного мыла.

Мы ознакомились с явлениями адсорбции, эмульгирования, суспензирования — пептизации и пенообразования, являющихся частями сложного механизма моющего действия. Теперь нам остается рассмотреть еще одно важное явление — флотационное действие мыла в водном растворе.

Ранее было сказано, что многие твердые загрязнения, будучи в целом гидрофобными, имеют на своей поверхности гидрофильные участки. Существуют загрязнения, частицы которых в целом гидрофильны.

На гидрофильных участках или частицах загрязнений, не покрытых жировыми веществами, молекулы мыла адсорбируются своими полярными, гидрофильными группами, гидрофобные же углеводородные концы их направлены в воду. В результате такой ориентации мыльных молекул вокруг ранее гидрофильной частицы создается гидрофобный адсорбционный слой, который лишает эту частицу смачиваемости водой. Поэтому такие гидрофобные частицы прилипают к пленкам пузырьков воздуха, с которыми они соударяются в мыльном растворе, и вместе с этими пузырьками всплывают на поверхность, где и остаются прилипшими к пузырькам в пене.

На этом основан широко распространенный в технике так называемый процесс флотации, с помощью которого удается извлекать полезные минералы из бедных ими руд. Процесс флотации возможен лишь при малых концентрациях мыла в растворе (не выше 0,1%). При больших же количествах мыла в растворе на образовав-

шейся гидрофобной пленке, как на гидрофобной поверхности, адсорбируется второй слой молекул мыла, обращенных гидрофильными группами в воду, образуя как бы мицеллы. Частица загрязнения, обтянутая таким двойным слоем, становится вновь гидрофильной и суспензируется в растворе.

Таким образом, механизм моющего действия с помощью поверхности активных моющих средств первой группы может быть представлен следующим образом. При растворении их в воде поверхностное натяжение ее резко понижается. Благодаря этому мыльная вода хорошо смачивает гидрофобные загрязнения. При погружении загрязненной ткани в моющий раствор достаточно высокой концентрации (не ниже 0,1—0,2% мыла) ткань быстро смачивается и набухает, что ослабляет связи грязевых частиц с волокнами ткани.

Мыльный раствор, обладая хорошей смачиваемостью, проникает в тончайшие щели, трещинки грязевых гидрофобных агрегатов и раздробляет их до частиц коллоидных размеров. Адсорбировавшиеся на таких гидрофобных частицах молекулы и мицеллы мыла образуют гидрофильный слой, который еще более ослабляет связи этих частиц с тканью. В этих условиях достаточно слабого механического воздействия (перемешивание, трение и т. п.), чтобы эти «плененные» мылом мельчайшие грязевые частицы окончательно потеряли связь с тканью, а также друг с другом, и перешли в водный раствор и пену. Процесс пептизации и эмульгирования изображен на рис. 27.

Крупные частицы загрязнений, которые остались нераздробленными, также обволакиваются мыльной пленкой и эмульгируются или суспензируются, т. е. как и коллоидные частицы переводятся в моющий раствор и остаются в нем во взвешенном состоянии. При смене моющего раствора все грязевые частицы удаляются. Подчеркиваем, хороший моющий эффект препаратов первой группы обуславливается их высокой поверхностной активностью и прочностью адсорбционных пленок, обеспечивающих образование устойчивых эмульсий и суспензий грязевых частиц в моющем растворе.

Как видно из изложенного выше, в моющем процессе с помощью поверхностно-активных веществ основную роль играет адсорбция, следствием которой являются следующие процессы: понижение поверхностного натяжения воды,

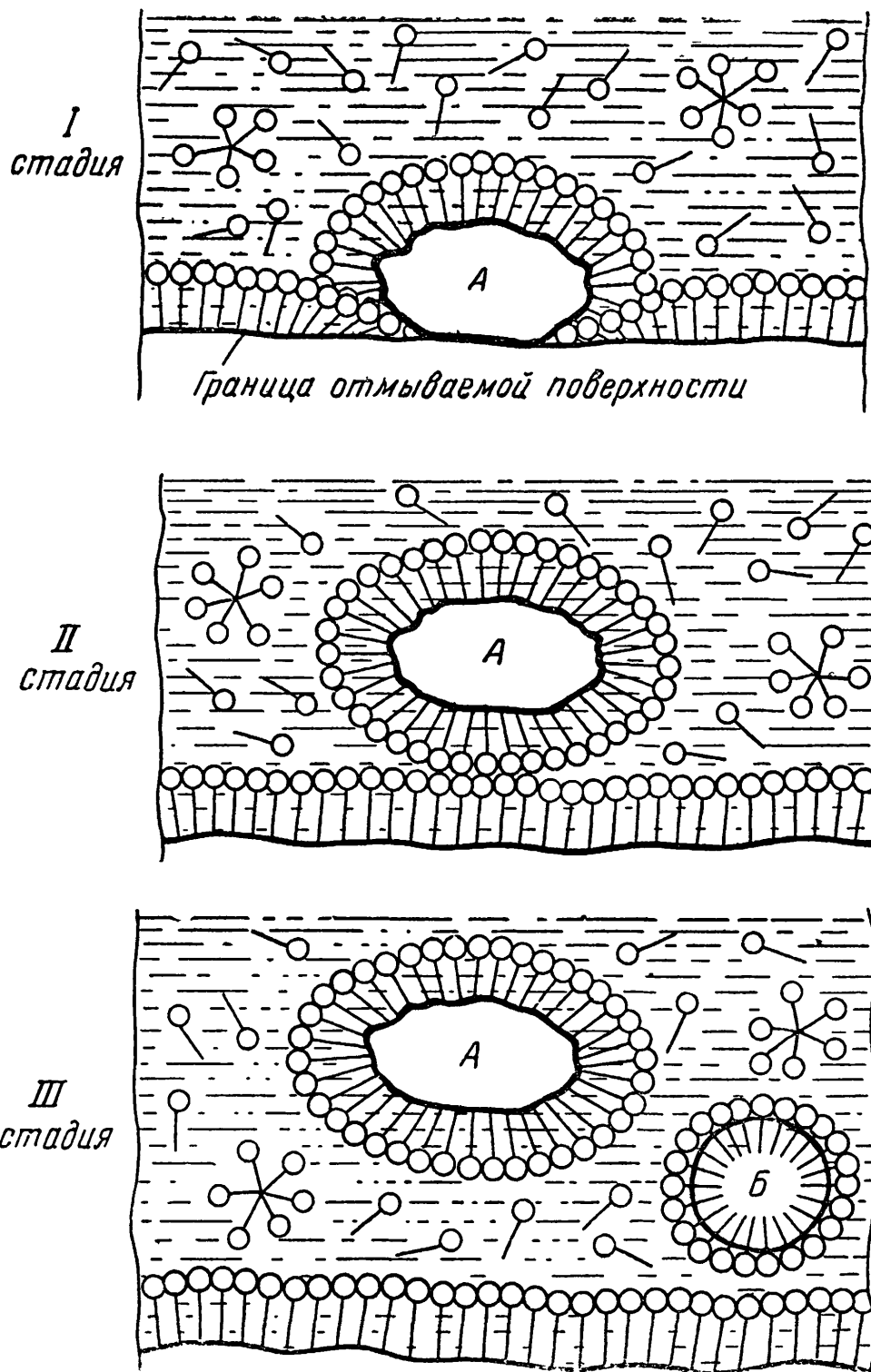


Рис. 27. Схематическое изображение моющего процесса:

I стадия — молекулы мыла адсорбируются на твердой грязевой частице и отмываемой поверхности; II стадия — молекулы мыла отделяют грязевую частицу от отмываемой поверхности; III стадия — твердая грязевая частица в мыльном растворе.

А — молекулы мыла адсорбируются на поверхности твердой гидрофобной грязевой частицы; Б — молекулы мыла, адсорбируясь на поверхности гидрофобной жидкой грязевой частицы, своими гидрофобными концами вторгаются внутрь грязевой частицы.

повышение ее смачивающей способности, пептизация, эмульгирование, суспензирование, а также флотация.

При использовании в жировой смеси повышенного количества низкомолекулярных жирных кислот получается легко растворимое в воде мыло, и образующийся раствор содержит относительно мало коллоидных частиц и много свободных молекул. Это приводит к нарушению нормального количественного соотношения их в полуколлоидном растворе, что в свою очередь ухудшает условия образования упруго-вязких и прочных пленок и пены в моющем растворе, а следовательно, ухудшает и моющее действие такого мыла.

Для уменьшения числа свободных молекул и увеличения числа коллоидных частиц (мицелл) в моющем растворе, в мыло в процессе его производства добавляют некоторые вещества — электролиты, как например, кальцинированную соду, соли фосфорной кислоты и т. п. Все эти вещества понижают дисперсность (раздробленность) растворенных в воде частиц мыла и, вызывая объединение молекул и ионов мыла в мицеллы, тем самым увеличивают число последних в моющем растворе, что улучшает его моющую способность. Это одна из важных причин введения наполнителей-электролитов в мыло, изготовленное из жировой смеси, содержащей много низкомолекулярных жирных кислот.

Повышения числа коллоидных частиц мыла в моющем растворе за счет понижения числа молекул можно достигнуть и путем выстаивания раствора в течение некоторого времени. При этом раствор, как говорят, «стареет», молекулы мыла объединяются (агрегируются) в более крупные частицы, приближающиеся к коллоидным, и моющее действие такого мыльного раствора значительно улучшается. Наоборот, когда соотношение нарушено в сторону увеличения числа коллоидных частиц в моющем растворе, что происходит при использовании в жировой шихте слишком большого количества высокомолекулярных жирных кислот, тогда добавление электролитов и старение растворов ухудшают моющий эффект такого мыльного раствора.

К моющим веществам второй группы относятся нерастворимые в воде порошкообразные вещества искусственного или минерального происхождения. Типичными представителями этой группы являются моющие глины, легко образующие с водой высокодисперсные суспензии.

К этой же группе можно отнести и некоторые нерастворимые при обычной температуре в воде соли жирных кислот, как, например, стеарат натрия. При повышении температуры растворимость его увеличивается, он постепенно приобретает свойства веществ первой группы.

Моющие вещества второй группы не обладают поверхностной активностью, а следовательно, смачивающей, пептизирующей и пенообразующей способностью. Из всех свойств, присущих поверхностно-активным моющим средствам, моющие вещества второй группы обладают лишь эмульгирующей способностью, почему они и названы «твердыми эмульгаторами».

Механизм их моющего действия сводится к обволакиванию и эмульгированию мельчайших масляно-жировых загрязнений в виде капелек, как бы «бронированных» прилипшими к ним частицами глины. При этом надо подчеркнуть, что они осуществляют лишь избирательное моющее действие, т. е. удовлетворительно отмывают главным образом масляные загрязнения.

Моющее действие твердых эмульгаторов обусловлено их так называемой «мозаичной структурой». Частицы моющих веществ второй группы имеют на своей поверхности перемежающиеся гидрофобные и гидрофильные участки. Прилипание этих частиц к масляной капле происходит гидрофобными участками.

Мозаичную структуру имеют не все твердые частицы, чем и объясняется, что не все они обладают моющим действием и могут быть отнесены к моющим средствам второго рода. Так, например, вследствие этого не все виды глины обладают моющим действием.

Не обладая поверхностной активностью, твердые эмульгаторы могут образовывать стойкие эмульсии масла в воде при условии высокой дисперсности своих частиц и не слишком резко выраженной гидрофильности, вследствие чего они могут избирательно смачиваться водой несколько лучше, чем маслом. При полной же резко выраженной гидрофильности твердые эмульгаторы не будут прилипать к жировым загрязнениям и не смогут образовать стойкой эмульсии.

Моющее действие твердых эмульгаторов несравнимо ниже действия моющих препаратов первой группы.

Моющие средства второй группы чаще всего используются не как самостоятельные моющие препараты, а как

вспомогательные вещества, частично заменяющие мыло при удалении масляных загрязнений с отмываемой поверхности.

В заключение нельзя не сказать, что ранние попытки научного объяснения моющего действия не могли раскрыть истинной картины этого процесса, главным образом потому, что все наблюдаемые явления тогда рассматривались обособленно, в отрыве один от другого. Хотя это и вытекает из вышеизложенного, необходимо все же подчеркнуть, что успех советской науки в решении этого вопроса явился результатом прежде всего диалектико-материалистического понимания сущности сложных явлений природы и, следовательно, правильности исходных теоретических позиций.

Здесь уместно отметить, что хотя правильные представления о физико-химической сущности моющего действия были разработаны в Советском Союзе в основном уже к 1933 г. и тогда же получили достаточно широкую известность и у нас и за границей, ряд зарубежных ученых, например английский физико-химик Н. К. Адам, многократно высказывали значительно позже те же взгляды о механизме моющего действия, однако без указания на приоритет советской науки.

Глава пятая

ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ ЖИРОВОГО МЫЛА

Как уже было указано, жировое мыло обладает довольно редко встречающимся в синтетических и природных веществах сочетанием разнообразных свойств. Своеобразие этих свойств объясняется главным образом химическим строением молекулы самого мыла, в которой сочетаются различные группы атомов. Так, например, солеобразная группа ($-\text{COONa}$) обеспечивает мылу гидрофильность и водорастворимость, а длинная углеводородная цепь придает ему гидрофобность и коллоидные свойства. Такое строение молекулы обуславливает поверхностную активность жирового мыла и способность его образовывать в воде полуколлоидные растворы. Эти главные свойства, как уже ранее отмечалось, сообщают мылу способность к адсорбции, пенообразованию, эмульгированию, суспензированию, пептизации и флотации. Одновременное действие этих свойств и обеспечивает моющий эффект жирового мыла.

С помощью мыла человек освобождается от многих загрязнений тела, одежды, жилища и предметов домашнего обихода. Вследствие этого значительно сократились всевозможные заболевания и главным образом эпидемические болезни.

Несмотря на большое распространение жирового мыла, как моющего средства, многие потребители давно уже стали замечать, что при пользовании им для мытья и стирки не везде и не всегда удается достигнуть одинаково хорошего моющего эффекта. Работники текстильной промышленности, вынужденные по условиям своего

производства применять механизированное мытье тканей в крупном масштабе, особенно остро ощутили влияние моющего процесса на качество окраски и отделки тканей. Иногда на белой ткани после мойки появлялись желтые пятна, цветные ткани теряли яркость окраски, шерсть утрачивала присущую ей пышность и приобретала склонность к свойлачиванию.

Текстильщики явились инициаторами в деле всестороннего научного изучения моющего процесса. В результате более глубоких современных исследований установлено, что жировое мыло не является универсальным моющим препаратом для мытья. Оно, как оказалось, имеет ряд недостатков, которые в некоторых случаях понижают его моющие достоинства. Так, например, жировое мыло в моющем растворе, вследствие гидролиза, протекающего по реакции: $C_{15}H_{31}COONa + HON \rightleftharpoons C_{15}H_{31}COOH + NaOH$, создает слабую, но все же щелочную среду. В водном 0,1—0,5% растворе гидролизуется примерно 5—10% мыла.

Мытье шерсти и шелка в щелочной среде неблагоприятно отражается на их прочности и других свойствах.

К недостаткам жирового мыла следует отнести и то, что наилучший моющий эффект его проявляется при сравнительно высокой температуре (60—70°), которую не все ткани, в особенности шерстяные и шелковые, выдерживают без повреждения и снижения прочности.

Попутно следует подчеркнуть, что для достижения хорошего отмывания в жесткой¹ воде расход жирового мыла увеличивается примерно в три раза в сравнении с расходом его при мытье в мягкой воде, но и при этом нередко моющий эффект все же снижается.

¹ Жесткой называют воду, содержащую углекислые, сернокислые и хлористые соли кальция и магния. Жесткость воды выражается в градусах жесткости, показывающих содержание солей жесткости в пересчете на окись кальция: 1° жесткости соответствует содержанию 10 мг CaO в 1 л воды.

Дистиллированная (перегнанная) вода не содержит никаких солей и поэтому ее жесткость равна нулю. Жесткость дождевой воды колеблется в пределах от 1 до 5°. Вода с жесткостью до 8° считается мягкой, от 8 до 16° — средней жесткости, выше 16° — жесткой.

Вода Москва-реки в г. Москве имеет жесткость от 10 до 15°.

Имеется немало водоснабжающих источников с жесткостью выше 30°. Морская вода, кроме поваренной соли (NaCl), содержит также большое количество кальциево-магниевых солей, которые создают жесткость до 48°.

Экономическое значение этого факта для народного хозяйства в целом и каждого человека в отдельности очевидно. Применяя для мытья умягченную воду, наше народное хозяйство может сэкономить много сотен тысяч тонн пищевых жиров в год из того количества, которое используется для мыловарения. Причиной, вызывающей этот перерасход мыла, является его способность образовывать с кальциево-магниевыми солями, имеющимися в жесткой воде, водонерастворимое и не обладающее моющим действием кальциево-магниевое мыло.

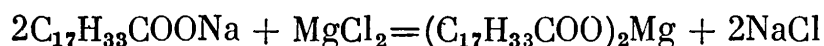
Образование кальциево-магнезиевого мыла, иногда просто называемого «известковым мылом», происходит по следующим реакциям:

а) с кальциевыми солями, например хлористым кальцием:



натриевое мыло хлористый кальций известковое мыло поваренная соль

б) с магниевыми солями, например хлористым магнием:



Такая обменная реакция находит объяснение в известном химическом правиле: если в водном растворе имеется несколько ионов, способных вступить между собой в соединение, то в первую очередь будут образовываться вещества, нерастворимые в воде и выпадающие в осадок.

Примеры растворимости в воде солей жесткости и известковых мыл:

1. Соли жесткости:

- а) хлористый кальций при 20°: 75 г на 100 г воды;
б) хлористый магний при 20°: 55 г на 100 г воды.

2. Известковые мыла:

- а) лауриновокислый кальций при 100°: 0,05 г на 100 г воды;
б) олеиновокислый кальций при 100°: 0,03 г на 100 г воды.

Растворимость стеарата и пальмитата кальция еще ниже.

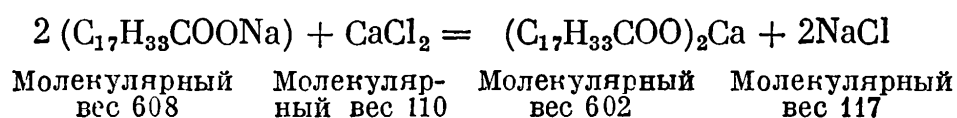
Приведенные цифры показывают, что известковые мыла в воде практически нерастворимы, и поэтому первые порции натриевого мыла, растворяемого в жесткой воде, будут образовывать известковое мыло, т. е. связывать

кальций и магний, тем самым устраняя жесткость воды. Лишь с удалением солей жесткости следующие порции мыла, растворяемые в уже умягченной таким образом воде, начнут проявлять моющее действие и образовывать моющий раствор. Отсюда ясно, что часть мыла при мытье им в жесткой воде используется непроизводительно, вернее — теряется. Возникает вопрос: в каких же количествах выражается эта потеря?

Зная, что 1° жесткости соответствует 10 мг CaO в 1 л воды, можно подсчитать, что 10 л воды жесткостью в 15° содержат солей жесткости в пересчете на окись кальция 1500 мг или около 3 г хлористого кальция.

На первый взгляд может показаться, что такое незначительное количество солей жесткости не должно играть большой роли. Однако, как мы увидим ниже, это далеко не так. Чтобы убедиться в этом, достаточно произвести простой расчет.

Как уже известно, образование известкового мыла протекает по следующей реакции:



Из уравнения этой реакции видно, что на одну молекулу хлористого кальция затрачиваются две молекулы натриевого жирового мыла, т. е. в результате этого взаимодействия на 1 г хлористого кальция расходуется около 5,5 г натриевого мыла и получается около 5,5 г известкового мыла.

Расход мыла главным образом зависит от степени загрязненности стираемой ткани. Однако нужно иметь в виду, что и концентрация мыла в моющем растворе заметно влияет на расход мыла и качество отмывания. Установлено, что водный раствор с недостаточной концентрацией мыла проявляет слабое моющее действие, при завышенной же (против нормы) концентрации мыла часть его не используется и, следовательно, увеличиваются его потери. Так, например, для достижения наилучшего моющего эффекта в дистиллированной воде, концентрация мыла в ней достаточна 0,2%, т. е. в 10 л воды должно быть растворено около 20 г (расчет везде ведется на 100%-ное мыло). Для приготовления же 10 л моющего раствора из воды, имеющей 15° жесткости, практически необходимо

затратить около 50 г натриевого мыла. Из этого количества примерно 16 г, т. е. около 80% от нормы (20 г), пойдет на образование известкового мыла. Расчет показывает, что если мытье производить в воде, имеющей 2° жесткости (дождевая вода), то на устранение этой жесткости потребуется сверх нормы 12% мыла. Вода, имеющая 6° жесткости, увеличит расход мыла примерно на 33%. Москворецкая вода требует на свое умягчение до 80% мыла от нормы. Естественно, при более высокой жесткости воды потеря мыла соответственно увеличивается. В среднем расход мыла на умягчение воды принимают равным 100%¹. Этот расход является непроизводительным, потому что предварительное умягчение воды можно осуществить другими, более дешевыми средствами без затраты мыла. Однако непроизводительный расход мыла при мытье им в жесткой воде этим не ограничивается. Дело в том, что само присутствие известкового мыла в моющем растворе является не только нежелательным, но и вредным, так как оно, являясь весьма трудно отмываемым загрязнением, как это будет показано ниже, вредит и моющему процессу и стираемым тканям. На его обезвреживание путем эмульгирования затрачивается примерно столько же натриевого мыла, сколько его требуется на образование известкового мыла. Таким образом, потеря мыла при мытье им в жесткой воде будет вдвое больше использованного по прямому назначению, а следовательно, его общий расход, как об этом было упомянуто ранее, выразится приблизительно в утроенном против нормы количестве.

Вред известкового мыла обусловлен его физико-химическими свойствами. Это липкое, в воде нерастворимое и не обладающее моющим действием вещество. Его молекулы, слипаясь между собой, образуют относительно крупные хлопьевидные частицы, плавающие в моющем растворе или выпадающие в осадок. Иногда эти частицы настолько разрастаются, что становятся заметными в моющем растворе и невооруженным глазом.

Вследствие своей липкости, при соприкосновении с какой-либо поверхностью, например тканью, кальциево-магниевое мыло осаждается на ней, обволакивая ее нити и волокна тончайшей пленкой. При отсутствии в моющем

¹ При ручной стирке в домашних условиях фактически мыла затрачивается в 3—5 раз больше.

растворе нужного избытка натриевого мыла, практически все образовавшееся известковое мыло (до 98 %) осаждается на ткани. Ручная стирка способствует закреплению на тканях известкового мыла, так как последнее втирается руками в мельчайшие поры ткани и даже в волокна. Осевшее на белую ткань известковое мыло придает ей желтовато-сероватый оттенок, который при сушке и глажении углубляется. Отмыть известковые мыла труднее, чем обычные загрязнения, так как в силу своей липкости они закрепляются на ткани значительно прочнее обычных загрязнений. Особенно много известковых мыл образуется во время выполаскивания отмытой ткани в жесткой воде, так как вопреки обманчивому впечатлению большая часть оставшегося в ткани натриевого мыла не удаляется выполаскиванием, а наоборот, переводится в известковое мыло, которое и осаждается на отмытую ткань.

Это происходит потому, что на полоскание ткани расходуется значительно больше воды, чем на мытье, и потому количество солей жесткости, соприкасающихся с мылом, оставшимся на ткани, соответственно повышается. Поэтому вопрос об умягчении воды приобретает большое значение при удалении из ткани остатков мыла, т. е. при ее прополаскивании.

Это особенно важно в текстильной промышленности, где, с целью уменьшения обрывов нити, в процессе изготовления ткани ее замасливают и неоднократно отмывают, затрачивая на это огромные количества свежей воды и мыла.

Химики, колористы и художники текстильных предприятий первые заметили, что качество окраски и отделки тканей во многом зависит от степени их предварительного отмывания, обезжиривания и т. д. Ими установлено, что для получения равномерной и одинаково прочной окраски материи ее поверхность должна быть предварительно очищена от вредных посторонних веществ, мешающих соединению красителя с волокном. Наличие пленки известкового мыла затрудняет проникновение красителя внутрь волокна и, следовательно, снижает качество окраски. С другой стороны, при отмывании ткани после крашения от избытка красителя известковое мыло покрывает тончайшей пленкой окрашенные волокна, вследствие чего цветные ткани тускнеют и теряют не только свежесть, но нередко изменяют даже тон окраски.

Отрицательное действие мытья слабыми растворами жирового мыла в жесткой воде на шерстяные и шелковые ткани проявляется больше, чем на хлопчатобумажные и льняные ткани. Высохшие на тканях кальциево-магниевые мыла делают волокна более жесткими, хрупкими, и ломкими. Кальциево-магниевые мыла, осевшие на волокнах ткани, под влиянием бактерий, тепла и других причин начинают разлагаться, образуя вредные продукты разложения, которые также отрицательно действуют на структуру и прочность самого волокна.

Вследствие обволакивания нитей ткани кальциево-магниевыми мылами и закупорки пор и капилляров происходит еще и понижение гигиенических свойств изделий из такой ткани, например белья.

Кроме того, ткань, имеющая на себе липкие кальциево-магниевые мыла, вновь загрязняется значительно быстрее и сильнее.

Известковые мыла отрицательно влияют на прочность ткани. Текстильщики считают, что применение мягкой воды при мытье жировым мылом значительно удлиняет срок службы тканей.

Как уже было упомянуто, при мытье тканей в жесткой воде все же можно в значительной степени уменьшить осаждение известковых мыл на отмываемую поверхность, а следовательно, снизить их вредное действие и более или менее совершенно удалить с ткани все виды загрязнений. Для этого в жесткой воде, как уже было сказано, нужно растворить приблизительно утроенное против нормы количество мыла. При этом происходит следующее: одна треть мыла связывает кальций и магний, т. е. устраняет жесткость воды путем перевода натриевого мыла в известковое; вторая треть затрачивается на эмульгирование образовавшихся частичек известкового мыла, что лишает их возможности соединяться в крупные агрегаты и осаждаться на отмываемой поверхности. Лишь последняя треть мыла будет использована по своему прямому назначению, т. е. на удаление имеющихся на ткани загрязнений.

Такой моющий раствор необходимо готовить заранее, до внесения в него отмываемой ткани. Мыло предварительно растворяется в небольшом объеме воды при кипячении, и раствор при помешивании быстро вливается в основной объем горячей воды. Мыльный раствор

используется для мытья не сразу после приготовления, а через несколько минут, необходимых для полного эмульгирования образовавшихся частиц известкового мыла.

Этот широко распространенный прием достигает удовлетворительного отмывания, но является невыгодным, так как, затрудняя осаждение на ткань кальциево-магниевых мыл, он все же не устраняет их образования и связанного с этим большого перерасхода жирового мыла. Поэтому применение умягченной воды для стирки и мытья почти устраняет основной недостаток жирового мыла и втрое уменьшает его расход, что сохраняет сотни тысяч тонн жиров для более рационального использования их в народном хозяйстве.

О способах умягчения воды говорится в следующем разделе.

СПОСОБЫ УСТРАНЕНИЯ ЖЕСТКОСТИ ВОДЫ

В районах с очень жесткой водой население давно использует для мытья и стирки дождевую и снеговую воду. Но этот источник мягкой воды нерегулярный, довольно хлопотливый и для постоянного снабжения населения мягкой водой, конечно, непригодный. Нужны более надежные и постоянные источники мягкой воды. Жесткая вода приносит вред не только моему процессу. Большие убытки народное хозяйство получало, а кое-где еще и сейчас получает, от применения жесткой воды в паросиловом хозяйстве, т. е. в котельных установках, паровозах и т. п. Дело в том, что при кипении и испарении воды кальциевые и магниевые соли переходят в нерастворимые соединения и осаждаются на стенках котлов в виде накипи. Накипь плохо проводит тепло и поэтому в котельных ощутительно возрастает расход топлива. Слой накипи на стенках котла толщиной только в 0,5 см увеличивает расход топлива почти на 50%. При этом стенки котла перегреваются и вследствие этого преждевременно выходят из строя. Периодическая чистка и ремонт котельных установок, питающихся жесткой водой, обходится слишком дорого. Поэтому над проблемой устранения жесткости воды работали и работают много крупных специалистов. В результате их труда открыто много

методов умягчения воды, нашедших более или менее широкое распространение.

Сейчас редко можно встретить фабрику или электростанцию, применяющую для питания котлов неумягченную воду.

Все способы умягчения воды можно разделить на две группы: химические и физико-химические. Они в большей или меньшей степени удаляют соли жесткости, но не всегда достигают полного обессоливания воды. Тем не менее умягчение становится практически удовлетворительным. Так, жесткость воды относительно просто можно уменьшить до $0,5^\circ$ при химических методах и до $0,15^\circ$ при физико-химических.

Химические способы

Химические способы в основном сводятся или к переводу растворимых соединений кальция и магния в нерастворимые и удалению их путем фильтрации, или к образованию растворимых химических соединений, настолько прочно связывающих кальций и магний, что последние не могут вступать в обменные реакции с жирными кислотами мыла, а потому не уменьшают и не нарушают эффекта его моющего действия.

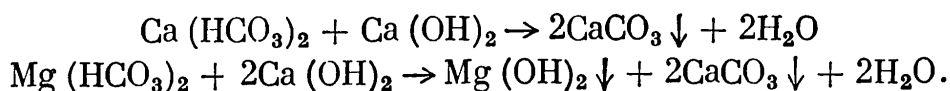
Удаление солей кальция и магния из воды производится с помощью: 1) гашеной извести $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$; 2) кальцинированной соды Na_2CO_3 ; 3) фосфорно-натриевых солей Na_3PO_4 или Na_2HPO_4 ; 4) алюмината натрия NaAlO_2 ; 5) жидкого стекла; 6) тетраметафосфата натрия $\text{Na}_2[\text{Na}_2(\text{PO}_3)_4]$; 7) гексаметафосфата натрия $\text{Na}_2[\text{Na}_4(\text{PO}_3)_6]$ или различных их смесей.

Установлено, что эффект действия смягчающих веществ зависит от различных причин, как, например, характера растворенных в воде солей, количества применяемого смягчителя, комбинации различных методов обессоливания и температуры, при которой проводится смягчение.

Для лучшего действия умягчающих веществ необходимо прибавлять их в воду за несколько минут до ее использования.

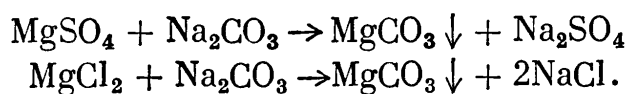
При действии гашеной извести растворимые в воде двууглекислые соли кальция $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$ и магния $[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2]$ образуют не растворимые в воде соединения — углекислый кальций CaCO_3 (мел) и гидрат окиси

магния $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, которые выделяются в осадок и отфильтровываются:

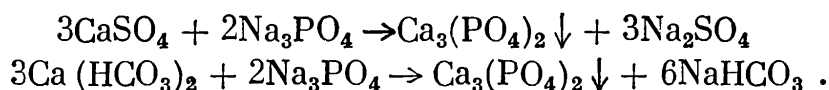


Знак \downarrow рядом с формулой означает, что вещество не растворяется и выпадает в осадок.

Растворимые в воде сернокислый магний MgSO_4 и хлористый магний MgCl_2 под действием соды Na_2CO_3 переходят в не растворимый в воде углекислый магний MgCO_3 :



Фосфорно-натриевые соли осаждают растворенные в воде кальциевые соли в виде фосфорнокислого кальция по следующим реакциям:



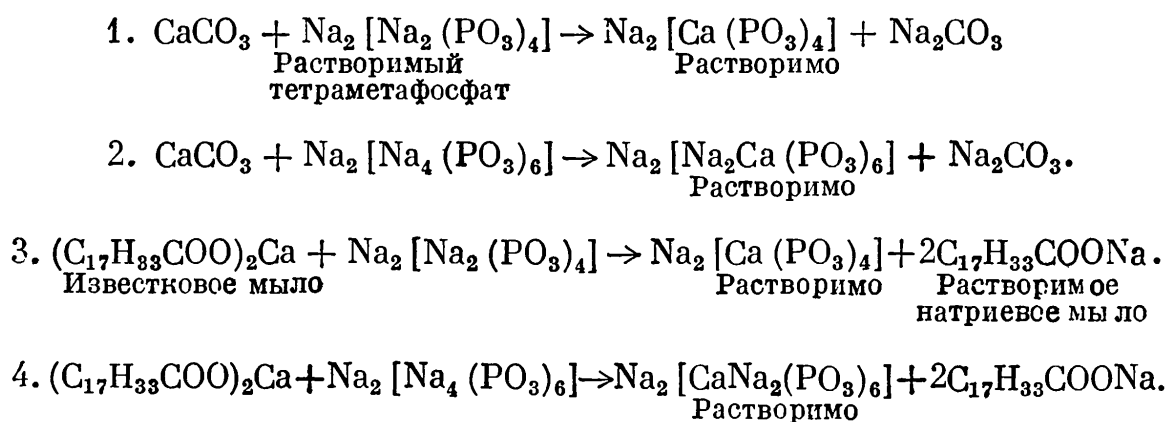
Растворимое в воде жидкое стекло в результате обменных реакций превращается в водонерастворимые силикаты кальция. Вода, умягченная жидким стеклом, менее пригодна для стирки, чем вода, умягченная другими веществами. Объясняется это тем, что жидкое стекло, накопляясь в ткани, обволакивает волокна, которые, высыхая, становятся несколько более жесткими и ломкими.

Недостаток вышеперечисленных осадителей солей жесткости заключается в необходимости перед использованием умягченной воды удалять фильтрованием образующийся при умягчении осадок. Если этого не сделать, то при соприкосновении с мылом нерастворимые кальциево-магниевые соли, находящиеся в осадке, все же образуют кальциево-магниевые мыла, т. е. цель и смысл предварительного умягчения нежировыми веществами пропадают. Добавление в мыло этих же веществ с целью одновременного устранения жесткости, как это подтверждено опытами Всесоюзного института жиров, не достигает цели, так как при растворении такого мыла в жесткой воде образование кальциево-магниевых мыл идет скорее, чем образование осадков, содержащих соли жесткости.

По исследованиям Ф. В. Неволина и Р. Штерна и других советских ученых, натрийтетраметафосфат ($\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$), натрийгексаметафосфат ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$), триполифосфат натрия ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), тетраполифосфат натрия ($\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$) и ряд других веществ при добавлении к мылу дают весьма положительный эффект. Эти соли обладают способностью связывать магний и кальций значительно прочнее, чем жирные кислоты мыла, и потому обменной реакции между мылом и этими солями не протекает. Благодаря этому на устранение жесткости воды мыло не расходуется и известковых мыл, вредных для мытья и стирки, не образуется.

Если жировое мыло при введении в жесткую воду все же обменивает свой натрий на кальций или магний и станет вследствие этого нерастворимым — известковым мылом, то фосфаты вступят в обменную реакцию с образовавшимся известковым мылом и снова переведут его в натриевое мыло, восстановив тем самым его моющую способность и участие в моющем процессе.

Умягчение воды этими реагентами протекает по следующим реакциям:



Заканчивая обзор химических методов умягчения воды, нужно отметить, что полифосфаты натрия более полно отвечают требованиям, предъявляемым к умягчителям жесткости воды, предназначенной для мытья в домашних условиях. Эти препараты экономят жировое мыло и устраняют возможность образования вредных известковых мыл. Они могут применяться как для предварительного умягчения воды, так и в качестве весьма полезного наполнителя жирового мыла.

Остальные препараты, умягчая воду, требуют предварительного удаления фильтрацией осажденных солей

из жидкости, что не всегда выполнимо, особенно в домашних условиях.

Если принять во внимание, что для стирки применяется 0,3% мыльный раствор, то хозяйственное 60% мыло должно выпускаться с содержанием 40% гексаметафосфата. Кусковое мыло такого состава изготовить невозможно, и потому тетра- и гексаметафосфаты должны применяться самостоятельно для предварительного умягчения воды.

Расход гексаметафосфата определяется из расчета 0,15 г на 1 л воды на каждый градус жесткости, т. е. для умягчения одного ведра воды жесткостью 15° потребуется около $0,15 \times 15 \times 10 = 22,5$ г гексаметафосфата.

Физико-химические способы

С внешней стороны физико-химические способы умягчения воды сводятся к фильтрации ее через слой твердых порошкообразных веществ, содержащих ионы водорода или натрия. При фильтровании через такой порошок жесткой воды, содержащиеся в ней ионы кальция и магния обмениваются местами с натрием или водородом. Кальций и магний осаждаются на порошке, а ионы натрия или водорода переходят в воду.

Эти порошкообразные вещества, именуемые в технике ионообменными адсорбентами — ионитами, представляют собой твердые, не растворимые в воде, химически стойкие соединения с большой активной поверхностью, образованной неисчислимым количеством мельчайших пор и каналов. На этой поверхности и находятся в химически связанном состоянии ионы натрия или водорода. Общая величина активной поверхности составляет десятки и сотни квадратных метров на один грамм вещества. Жесткую воду пропускают (фильтруют) через слой ионита, в результате чего ионы кальция и магния поглощаются ионитом, а в раствор переходят ионы натрия.

Известно несколько типов ионитов, применяющихся для умягчения воды:

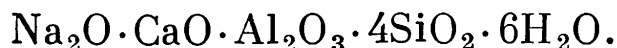
1) неорганические — цеолиты, пермутиты, глауконит и др.,

2) природные органические иониты — гуминовые кислоты и их соли,

3) синтетические смолы.

Цеолиты — природные минералы, содержащие окиси алюминия, кремния, натрия, кальция и воду. Ниже

приводится состав одного из цеолитов — шабазита:



Синтетически приготовленный цеолит обладает аналогичными с природными цеолитами свойствами и называется пермутитом.

Алюмосиликаты — природные вещества типа каолинов.

Глауконит — природный минерал, содержащий кальций, магний, железо, алюминий, кремний.

Неорганические иониты, давно известные человечеству, обладают рядом недостатков. Они являются далеко не совершенными, вследствие непрочности зерна, постепенного падения активности, сравнительно малой ионообменной емкости. Один кубометр этих веществ может умягчить только 20—40 м³ воды средней жесткости. Все эти ионообменные вещества чаще всего применяются в различных комбинациях с химическими методами умягчения воды, в частности с содово-известковыми.

К природным органическим веществам относятся гуминовые кислоты и их соли — гуматы, являющиеся составной частью торфа, бурого угля и чернозема.

Еще в 1908 г. русский академик К. К. Гедройц применял натриевые соли гуминовых кислот для умягчения воды методом ионного обмена. Умягчающее действие этих веществ обуславливают содержащиеся в гуминовых кислотах в большом количестве карбоксильные (COOH) и фенольные (OH) группы, водород которых способен к ионному обмену.

Однако гуминовые кислоты и их соли также не нашли широкого применения, в основном вследствие небольшой механической прочности и обменной активности. Но если гуминовые кислоты бурых углей обработать серной кислотой, т. е. просульфировать, то получается продукт со значительно увеличенной обменной способностью. Полученные таким образом сульфированные угли или, как их сокращенно называют, «сульфоугли» нашли довольно большое применение в практике умягчения воды. Однако прочность сульфоуглей все же невелика, и поэтому они уступают новым синтетическим ионообменным смолам, которые по обменной способности и механической прочности значительно превышают все известные природные и искусственные неорганические и органические ионообменные вещества.

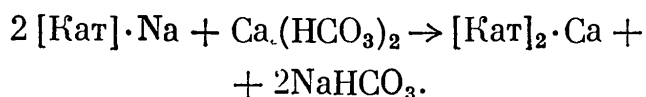
Ионообменные смолы не растворимы в воде, кислотах, солях, щелочах, органических растворителях (эфирах, бензинах, спиртах и др.), что обеспечивает им широкое применение.

Они близки по своему химическому составу смолам, идущим на изготовление пластических масс (бакелит, карболит, аминные смолы и т. д.), но изготавливаются по несколько иному режиму.

Смолы, предназначенные для обмена катионов (Na^+ , Ca^{++} , и т. д.), называются катионитами, для обмена анионов (Cl' , SO_4'' и т. д.) — анионитами. Синтетические ионо-

обменные смолы имеют громадную активную поверхность благодаря наличию сплошной ультракапиллярной структуры, что обуславливает их обменную емкость. Активная поверхность катионитов «заряжается» обычно ионом натрия. Для этого применяют хлористый натрий — поваренную соль.

При пропускании жесткой воды через слой катионита, кальций и магний, обмениваясь с натрием катионита¹, вступают в состав твердого катионита, а натрий переходит в фильтруемую воду:



Присутствие в воде небольших количеств солей натрия не мешает моющему действию мыла.

После того как все ионы натрия, находящиеся в катионите, заменятся на ионы кальция и магния, фильтр перестает работать. Дальнейшее пропускание воды через такой фильтр бесполезно, так как кальций и магний не будут из нее удаляться.

Для восстановления обменной способности такого фильтра его подвергают регенерации. Сущность регене-

¹ [Кат] — отрицательно заряженный ион катионита.

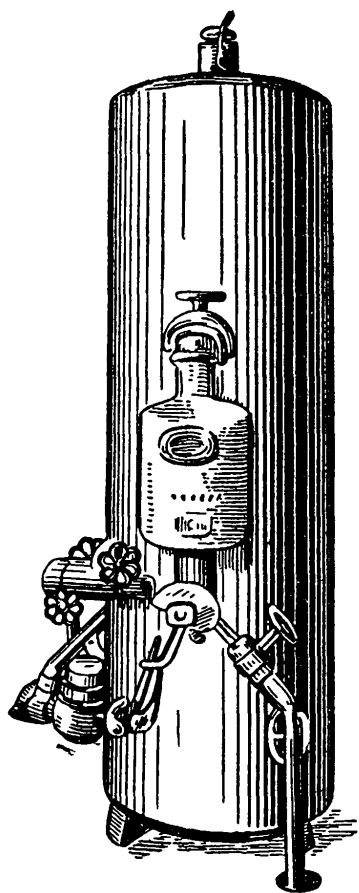
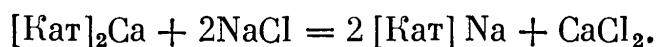


Рис. 28. Внешний вид аппарата для домашнего умягчения воды.

рации заключается в вытеснении из катионита кальция и магния и заменой их натрием. Для этого через фильтр пропускают концентрированный (5—10%) раствор поваренной соли. В катионите происходит обмен ионов по уравнению:



Затем фильтр промывают небольшим количеством умягченной воды, и он готов для дальнейшей работы. Сейчас имеются конструкции бытовых, квартирных умягчителей воды. Они могут умягчить воду любой жесткости до $0,15^\circ$ в количестве до 100 л в сутки. Такой фильтр работает без регенерации 3—4 месяца. Расход поваренной соли на регенерацию ионита составляет около 80 г на тонноградус умягченной воды. Поясним это примером: для умягчения одной тонны воды, имеющей 15° жесткости, необходимо затратить $80 \times 15 = 1200$ г соли. Ионитовый фильтр, периодически регенерируемый, может работать очень долгое время. Такие умягчители входят в оборудование современных квартир и домовых прачечных.

Не останавливаясь на описании конструкции и управления фильтра, так как это изложено в инструкции, прилагаемой к таким фильтрам, отметим только, что он работает почти автоматически и управление им чрезвычайно просто.

На рис. 28 приводится фотография такого фильтра.



Глава шестая

ВИДЫ МОЮЩИХ СРЕДСТВ НА ЖИРОВОЙ ОСНОВЕ

Универсальных моющих средств, с одинаковым успехом пригодных во всех случаях,— не существует. Этим главным образом и объясняется довольно широкий ассортимент мыл и других моющих и чистящих веществ, каждое из которых с особенным эффектом действует в заранее предусмотренном для него назначении.

Все мыла, вернее моющие средства, классифицируют по различным признакам: 1) назначение, 2) внешний вид, 3) метод омыления, 4) метод вторичной обработки омыленного жира и отчасти примененного сырья.

Так, по назначению все моющие средства можно разделить на хозяйственно-бытовые, туалетные, технические и специальные (медицинские, сельскохозяйственные). Препараты этих четырех групп могут иметь различный внешний вид и форму: 1) твердые кусковые, 2) твердые сыпучие, 3) мазе- и пастообразные и 4) жидкие. Мыла разделяются также по методу омыления на мыла горячей, полугорючей и холодной варки. По методу вторичной обработки омыленного жира мыла делятся на клеевые, ядровые, полуядровые и пилированные.

В этой главе читатель ознакомится с технической и потребительской характеристикой моющих препаратов.

ХОЗЯЙСТВЕННЫЕ МОЮЩИЕ ПРЕПАРАТЫ

В эту группу входит большое число препаратов. В ней встречаются моющие средства всех категорий и видов: клеевые, ядровые, полуядровые, твердые кусковые, твердые сыпучие, мазе- и пастообразные и жидкие.

К л е е в о е м ы л о. Клеевым называется мыло, образовавшееся в результате застывания мыльного клея. Оно содержит от 40 до 47 % жирных кислот.

Государственный стандарт разрешает выпускать твердое кусковое клеевое мыло двух сортов: первый должен содержать 47 %, второй — 40 % жирных кислот.

Для сравнения клеевых и ядровых мыл приводим некоторые данные из государственного стандарта (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Показатели	Мыло высшего сорта (ядровое)	Клеевое мыло	
		первого сорта	второго сорта
Жирные кислоты, в % к весу мыла не менее	60	47	40
Титр (температура застывания) жирных кислот . . .	37—42°	38—42°	38—42°
Неомыленный жир, в % к весу жирных кислот не более	0,25	0,25	0,25
Углекислая щелочь, в % к весу мыла не более	1	2	3,5
Свободная едкая щелочь, в % к весу мыла не более . . .	0,2	0,2	0,2
Неорганические наполнители, нерастворимые в воде, в % к весу мыла не более . . .	1	1,5	10,0

В состав жировой смеси для мыла второго сорта вводятся те же жиры, что и в мыло первого сорта, с добавлением незначительного количества заменителей (мыло-нафт, асидол) с тем, однако, условием, чтобы титр (температура застывания) жирных кислот и другие потребительские достоинства мыла не снижались.

Клеевое мыло второго сорта без наполнителей обладает хорошей моющей способностью, но излишней мягкостью и истираемостью, что влечет за собой повышенную растворимость и, следовательно, его расход. Для улучшения твердости и других физико-химических свойств в мыло

второго сорта стандартом разрешено вводить до 10% каолина и 3—4% кальцинированной соды. Каолин в мыле, как уже известно, к тому же участвует и в моющем процессе, удаляя большинство поверхностных слабо укрепившихся загрязнений и облегчая мылу доступ к частицам грязи, более глубоко вторгшимся в ткань.

Ядровое мыло. Ядровым называют очищенное мыло, которое образуется путем отсолки мыльного клея, приготовленного из ядровых жиров с небольшой (около 5%) примесью канифоли. В соответствии с действующим стандартом ядровое мыло должно иметь не менее 60% жирных кислот, не более 0,2% свободной щелочи и не более 1% кальцинированной соды. Минеральные наполнители в ядровом мыле не применяются.

Пилированное хозяйственное мыло, содержащее 72% жирных кислот, является ядровым жировым мылом высшего качества. Отличается это мыло от туалетного составом жировой смеси, отсутствием окраски и отдушки. Жировая смесь пилированного мыла состоит из высококачественного расщепленного гидрогенизированного жира без всяких суррогатов.

Мазеобразные и жидкие мыла. Мазеобразные мыла имеют большое применение в быту, промышленности и медицине. Они известны под названием «зеленое мыло». В качестве жировой основы для мазеобразных мыл применяют жидкие растительные масла и рыбы жиры. Для специальных целей, например для текстильной промышленности, мазеобразные мыла готовят из чистой олеиновой кислоты. Как правило, мазеобразное мыло содержит 40% жирных кислот, нейтрализованных калиевыми щелочами или смесью калиевых с натриевыми. В качестве наполнителей обычно применяют поташ и хлористый калий в количестве 2—3%.

Мазеобразное мыло обычно прозрачно, но если в процессе варки в него добавить 5—10% стеарата калия (калиевая соль стеариновой кислоты) или частично заменить калиевую щелочь на натриевую, то при медленном охлаждении готового натриевого мыла стеарат калия выкристаллизовывается, образуя в прозрачном мыле непрозрачные включения перламутрового вида.

Жидкие мыла легко растворяются в холодной и горячей воде, легко дозируются, пенятся и являются очень удобным видом моющего средства.

В мазеобразные и жидкие мыла канифоли и других заменителей жира можно вводить несколько больше, чем в твердые мыла.

Однако при избыточном количестве заменителей (аси-дола, мылонафта, канифоли и др.) 40 % мазеобразное мыло иногда теряет способность сохранять свою однородность и вода отделяется — отсекается от мыла.

Недостатками мазеобразного мыла надо считать сравнительно легкую гигроскопичность и в то же время усушку, а также необходимость хранения в железной, стеклянной или деревянной таре.

Туалетные мыла. Для производства туалетного мыла используется пилированное ядровое мыло, содержащее 74 % специально подобранной смеси жирных кислот. Туалетное мыло должно хорошо растворяться и отмывать не только в горячей, но и холодной воде. Для этого необходимо в состав жировой смеси вводить некоторое количество кокосового масла или низкомолекулярных синтетических жирных кислот с небольшой углеводородной цепью. Присутствие небольших количеств глицерина благоприятно отзывается на качестве туалетного мыла. Глицерин, являясь сравнительно стойким веществом, не изменяется в условиях варки мыла. Попутно с моющим действием, мыло, содержащее глицерин, смягчает кожу, улучшает пластичность и уменьшает его высыхаемость. Прибавка канифоли (до 3%) также улучшает качество туалетного мыла, облегчая его растворимость и пенообразование в холодной и жесткой воде. Для усиления смягчающего действия на кожу, в особенности для детского мыла, в туалетном мыле допускают лишь следы свободной едкой щелочи, и в конце варки к мылу добавляют несколько процентов пережиривающих средств. В качестве таких средств применяются трудно омыляемые жировые вещества, чаще всего ланолин (шерстяной жир), высокомолекулярные спирты, воска и вазелин. Такое пережиренное мыло создает приятное ощущение эластичности кожи после мытья.

Окрашивание туалетного мыла производят щелочестойкими анилиновыми красителями и минеральными пигментами. Из числа анилиновых красителей большое распространение имеет родамин красный; в концентрации 0,001—0,002 % от веса мыла он придает последнему красивый розовый цвет. Метаниловый желтый

окрашивает мыло в оранжево-желтый цвет. Смешением этих и других красителей можно получить зеленый, лиловый и другие тона. Из минеральных пигментов употребляются: мумия, охра, ультрамарин, цинковые белила и др., — в количестве 0,5—1,5%.

В туалетные мыла вводят различные щелочестойкие душистые вещества, обычно в виде готовой композиции определенного запаха, именуемой в производстве «отдушка». Отдушка составляется на парфюмерных фабриках. Для составления ее необходимы в основном те же душистые вещества, что употребляются и для производства духов, одеколонов и других парфюмерных изделий, с тем лишь отличием, что все входящие в предназначенную для отдушки мыла композицию вещества должны быть стойкими в щелочной среде. Отдушка дается в мыло в виде крепкого спиртового раствора, называемого эссенцией. Количество вводимой душистой эссенции не превышает 0,5—1,5% от веса мыла. Красители, отдушка и пережирирующие средства вводят в сухую стружку в процессе интенсивного ее перемешивания в специальных смесительных машинах.

Наблюдающиеся иногда дефекты туалетного мыла, как, например: растрескивание, появление чешуйчатости, полосоватости, пузырьчатости, ослабление или изменение запаха и цвета, сильное размокание и даже распад куска, могут быть вызваны как нарушением рецептуры или технологии при изготовлении, так и правил хранения.

М е д и ц и н с к и е м ы л а. Медицинские мыла отличаются от обычных тем, что содержат некоторое количество (2—10%) лечебных или дезинфицирующих средств (березовый деготь, сера, ихтиол, тимол, крезол, скипидар, борная кислота, камфора, нафталин, квасцы и т. п.). Благодаря хорошей смачивающей способности мыла введенное в него лечебное средство легко втирается и рассасывается в коже. Мыло же из пор кожи легко вымывается водой и выходит с потовыделениями. Метод введения в мыло лечебных средств зависит от их характера и свойств. Так, борную кислоту нельзя вводить в процессе варки, так как она сама и ее соли, являясь хорошо растворимыми в воде веществами, в процессе высаливания или шлифования вместе с другими примесями будут удалены из мыла.

В медицине и парфюмерии наряду с натриевыми и калиевыми мылами находят применение также соли

некоторых других металлов, как, например: кальция, магния, свинца, цинка, алюминия и т. д. Так, свинцовые мыла, в частности свинцовая соль олеиновой кислоты (олеат свинца), являются главной составной частью свинцового пластыря. Олеат цинка применяется как смягчающая мазь при нагноениях ран. Стеараты алюминия и цинка широко используются как составная часть косметической пудры.

Металлические мыла практически не растворимы в воде, что используется для их получения путем осаждения из водных растворов натриевого мыла солями соответствующих металлов.

ПРИМЕНЕНИЕ МЫЛ В ТЕХНИКЕ

Обычные мыла (соли щелочных металлов калия и натрия) наряду с металлическими мылами, т. е. соединениями жирных кислот с медью, ртутью, кальцием, магнием и т. п. металлами, получили широкое распространение в технике. Так, натриевые мыла, как и другие поверхностно-активные вещества, в том числе и новые моющие средства, применяются в качестве смачивателей в самых различных отраслях народного хозяйства (например, при приготовлении эмульсий и суспензий ядохимикатов, применяемых в борьбе с вредителями растений, для пылеулавливания и т. п.).

Текстильная промышленность является одним из крупнейших потребителей различных моющих и смачивающих средств, в том числе и жировых мыл. В производстве тканей они применяются не только с целью отмытия сырья и готовой продукции, но и в самом технологическом процессе. Таково, например, применение мыл и других смачивателей при крашении тканей для устранения пятнистости, «неспокойного тона», т. е. достижения равномерной окраски их поверхности (эгаллизация).

Несмотря на большое распространение, жировые мыла вследствие уже известных их недостатков не удовлетворяют текстильщиков, и в настоящее время использование жирового мыла в текстильной промышленности сокращается, а применение синтетических моющих и смачивающих средств все более увеличивается.

В текстильной промышленности нередко используется жировое мыло, содержащее различные органические

растворители (бензин, циклогексанол, тетралин, фенол, трихлорэтилен, керосин, скипидар, гексалин и т. п.).

Перечисленные вещества хорошо растворяют и легко снимают с отмываемой поверхности большинство минерально-масляных и жировых загрязнений. Расход мыла при этом сокращается, количество образующихся известковых мыл уменьшается, а моющий и дезинфицирующий эффект мыла увеличивается. Огнеопасность бензиновых мыл значительно ниже огнеопасности чистого бензина, все же часто применяемого для чистки тканей.

Жировые мыла, а также новые моющие средства в виде добавок к воде используются для облегчения процессов механического разрушения (при тонком измельчении и бурении твердых пород в качестве понизителей твердости), а также в качестве активных добавок в смазочно-охлаждающих жидкостях, применяющихся при обработке металлов резанием и давлением. Благодаря применению таких жидкостей значительно увеличиваются скорости резания, улучшается качество обработанной поверхности изделия, а также повышается стойкость инструмента.

В сильно разбавленных водных растворах мыла применяются также и в качестве флотореагентов при флотационном обогащении многих полезных ископаемых, например: фосфоритов, барита, окисленных руд. Жировые мыла, особенно кальциевые, являются основой для приготовления пластично-вязких консистентных смазок (солидол), получивших широкое применение для смазки трущихся частей тяжелых механизмов.

Кальциевые и алюминиевые не растворимые в воде мыла применяются также для придания гидрофобности (несмачиваемости водой, водонепроницаемости) различным тканям и бумаге. Алюминиевые мыла из нефтяных кислот, так же как и свинцовые и кальциевые жировые мыла, используются в производстве олифы, лаков и масляных красок. Медные и ртутные мыла широко применяются для защиты обшивки кораблей от обрастания улитками и ракушками (эти наросты снижают скорость хода корабля).

Мыла широко применяются в качестве пенообразователей в пенном огнетушении, при изготовлении пеноматериалов — пенобетонов, или в качестве так называемых «воздухововлекающих» добавок для повышения качества строительных материалов — для придания им морозостойкости, тепло- и звукоизолирующих свойств и т. д.

Глава седьмая

НОВЫЕ МОЮЩИЕ СРЕДСТВА

Общая часть

Известные читателю недостатки жирового мыла и нецелесообразность использования жиров (особенно пищевых) для его производства заставили искать другие моющие средства. В результате научно-исследовательской работы по изучению и устранению недостатков жирового мыла, изысканию и приготовлению новых моющих препаратов были предложены сотни различных новых синтетических веществ, обладающих более или менее хорошим моющим действием, в сравнении с жировым мылом.

Подобно другим синтетическим материалам (пластмассы, каучук и проч.), новые синтетические моющие средства представляют собой не только заменители жирового мыла, а именно новые средства, обладающие, кроме достоинств мыла, еще и дополнительными преимуществами, отсутствующими у жирового мыла. Недостатки жирового мыла в новых моющих средствах либо сведены к минимуму, либо полностью устранены.

Новые моющие средства — это такие же, как и жировое мыло, поверхностно-активные вещества, способные образовывать в воде полукolloидные растворы, прочные адсорбционные пленки, обильную и стойкую пену и т. д., но в них отсутствуют присущие жировому мылу недостатки, например:

1) Они не требуют умягченной воды, так как либо совсем не взаимодействуют с солями кальция и магния, либо не образуют с этими солями нерастворимых в воде осадков, оказывающих вредное действие на ткани.

2) Нормальные растворы жирового мыла не обладают моющим действием в воде с жесткостью 10—20°, тогда как новые моющие средства эффективно действуют в воде даже более высокой жесткости.

3) Новые моющие средства, в зависимости от их состава, могут хорошо отмывать ткани не только в слабощелочной, но и в нейтральной и кислой среде. Это их свойство весьма ценно и важно для текстильной и ряда других отраслей промышленности.

4) Новые моющие препараты не влияют на качество и свежесть окраски тканей.

5) Жировое мыло проявляет наилучшее моющее действие при повышенной температуре (60—80°), что вредно отражается на прочности тканей. Лучший моющий эффект новых препаратов проявляется при значительно более низкой температуре.

6) Поглощенные тканью после отмывания загрязнений синтетические моющие средства удаляются водой легче и быстрее, чем обычное жировое мыло.

7) Сам процесс отмывания новыми синтетическими моющими веществами протекает в ряде случаев быстрее, чем жировым мылом.

Количество и устойчивость пены в растворе, как известно, являются показателем вязкости и прочности мыльных пленок, что обуславливает хорошее действие моющего препарата.

Т а б л и ц а 4

Название моющего препарата	Количество моющего средства, в г/л	Объем пены, в см ³		
		вода де-стиллиро-ванная, темп. 40°	вода 15° жестко-сти, темп. 40°	вода морская, 48,3° жест-кости, темп. 20°
Мыло ядровое, 60%	{ 3,0	800	600	Не образует
	{ 1,5	700	450	
Новое моющее средство «сульфанол»	{ 3,0	1050	925	550
	{ 1,5	950	825	
Новое моющее средство «мерзолят»	{ 3,0	1175	1250	640
	{ 1,5	1100	850	

В табл. 4 приводятся данные о пенообразующей способности жирового мыла и некоторых новых моющих средств в воде различной жесткости.

Из табл. 4 видно, что синтетические моющие средства в сравнении с жировым мылом обладают большей пенообразующей способностью, причем пена их мелкопузырчатая, плотная и устойчивая. Сильно увеличенные фото-

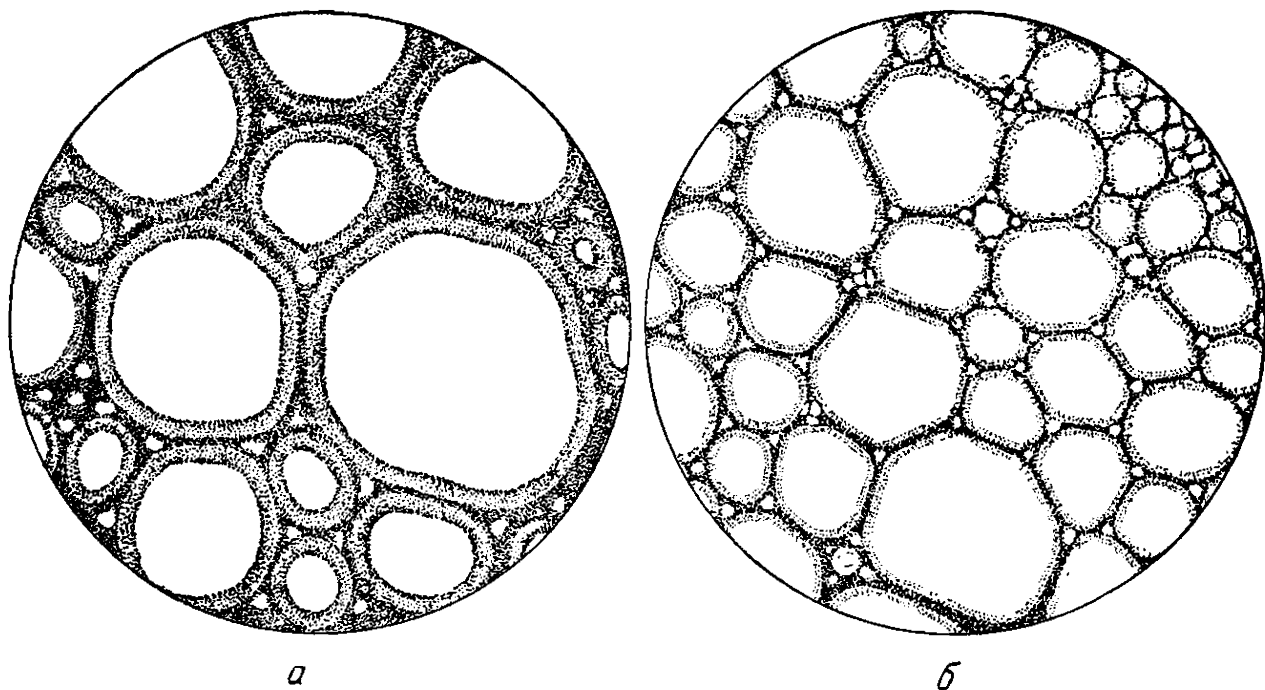


Рис. 29. Сравнение структуры мыльной пены (а) и пены синтетического моющего средства (б).

графии пены жирового мыла и одного из синтетических моющих средств — так называемого сульфанола (рис. 29) наглядно показывают разницу в их структуре. С повышением температуры объем пены увеличивается, но устойчивость ее уменьшается. Наилучшая температура пенообразования большинства синтетических моющих препаратов 40°C . В жесткой воде при низкой температуре у синтетических моющих веществ объем и устойчивость пены, как правило, сохраняются долгое время, тогда как жировое мыло в этих же условиях образует слабую неустойчивую пену, быстро исчезающую после взбалтывания. Пена сульфанола без заметного снижения держится в течение 30 минут и исчезает лишь через 60 минут.

Для каждого моющего препарата существует оптимальная (наилучшая) концентрация моющего раствора, выше которой бесполезно увеличивать расход моющего средства. Так, например, для жирового мыла наилучшая

ных моющих препаратов, они относятся по-разному к электрически заряженным телам, находящимся в моющем растворе, например к частицам загрязнений, тканям и т. п.

Дело в том, что растительные (хлопчато-бумажные, льняные и т. п.), животные (шерстяные и шелковые) волокна в нейтральной, щелочной и слабокислой среде приобретают отрицательный электрический заряд. В более кислой среде, например при концентрации серной кислоты в растворе около 0,5%, которую выдерживают только животные волокна, возникает их перезарядка — они получают положительный электрический заряд.

Грязевая частица в моющем растворе, как правило, принимает заряд, одноименный с тканью.

Известно, что разноименно заряженные тела притягиваются, а одноименно заряженные взаимно отталкиваются. В связи с этим, если в нейтральной или щелочной среде применить для мытья катионоактивное моющее вещество, которое имеет противоположный (в этих условиях) с тканью заряд, то оно не будет отмывать, а, наоборот, само достаточно прочно закрепляется на ткани.

Поэтому в нейтральной или щелочной среде катионоактивные препараты нельзя применять в качестве моющих средств. По этой же причине нельзя использовать совместно катионоактивные и анионоактивные моющие средства.

Эти представления о роли зарядов следует учитывать при выборе моющего средства для определенных условий его применения.

Однако надо помнить, что основным в механизме моющего действия остается адсорбция поверхностно-активных молекул или ионов, а не электростатическое действие зарядов. Эта адсорбция, не зависящая от наличия и знака заряда, обусловлена при данной полярной группе достаточно развитой гидрофобной частью молекулы моющего вещества, например длинной углеводородной цепью.

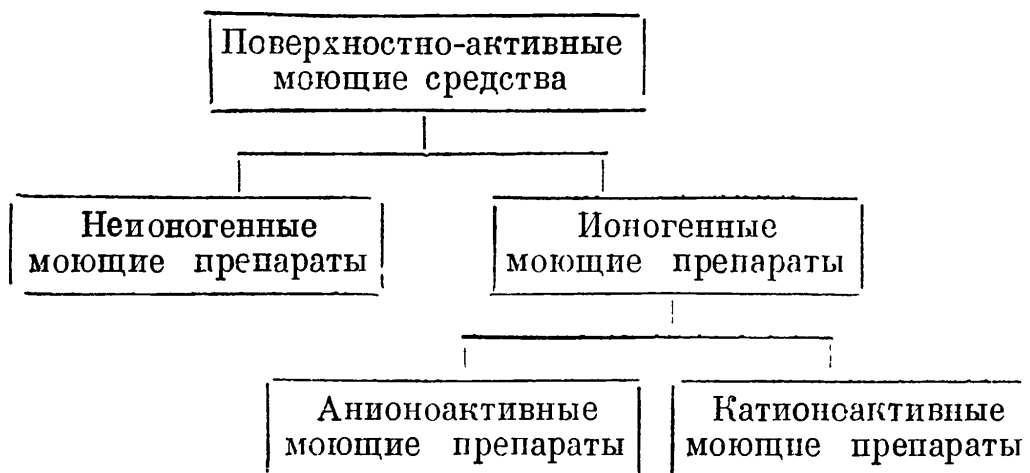
Отсюда следует, что анионоактивные моющие средства можно применять для мытья тканей как в щелочных, так и в слабокислых растворах¹, а катионоактивные — для мытья преимущественно шерстяных тканей в кислых растворах.

Неионогенным моющим веществам в этой главе будет посвящен отдельный раздел. Здесь же уместно заметить

¹ Исключение для слабокислых растворов составляет жирное мыло.

лишь то, что ими можно отмывать все ткани как в нейтральной, кислой, так и в слабощелочной среде.

Таким образом, можно установить следующую схему классификации поверхностно-активных моющих средств:

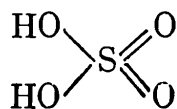


Анионоактивные моющие вещества

К анионоактивным относится значительная группа моющих препаратов, в том числе и жировое мыло. Многие наблюдения и исследования ученых показали, что основной недостаток жирового мыла (непригодность к мытью в жесткой воде), как мы уже знаем, обусловлен карбоксильной ($-\text{COOH}$) группой, которая образует нерастворимые в воде известковые соли жирных кислот.

Моющие свойства жирового мыла зависят в известной степени от углеводородной цепи его молекулы. Поэтому первые исследователи, пытаясь улучшить качество мыла, естественно, стремились сохранить в его молекуле углеводородную цепь и каким-либо образом усилить водорастворимость образующихся в жесткой воде известковых мыл.

Повышения растворимости кальциево-магниевых солей жирных кислот в воде можно достичь введением в молекулу жирового мыла одного или нескольких остатков молекул какой-либо сильной неорганической кислоты. Такими кислотами могут быть серная, фосфорная и т. п. Наиболее пригодной оказалась серная кислота (H_2SO_4). Ее структурная формула представляется в следующем виде:

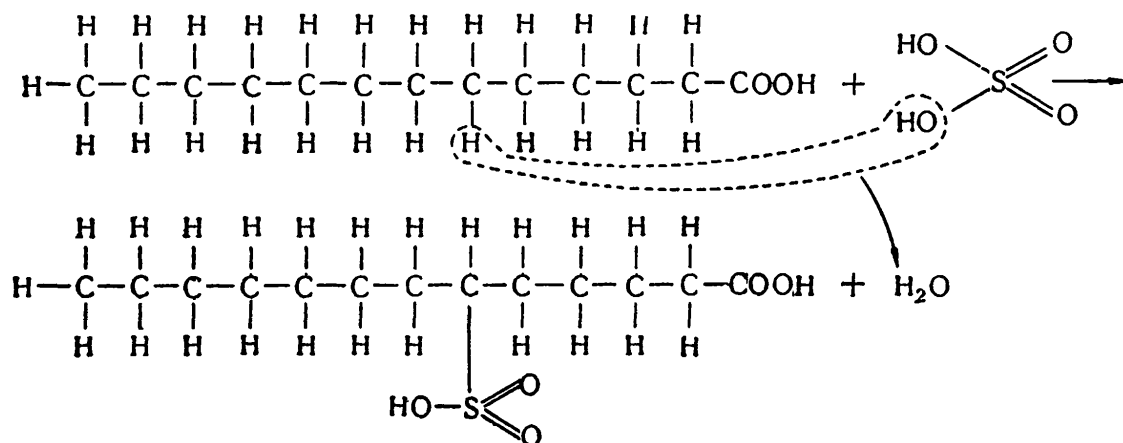


Введение остатка серной кислоты, так называемой «сульфогруппы» $\text{HO}-\text{S}(=\text{O})_2$ в органические соединения

широко распространено в современной химической технологии и хорошо изучено. Оно носит общее название «сульфирования».

Сульфирование осуществляется обычно следующим путем. В сосуд, где находится органическое вещество, например жирная кислота, небольшими порциями при энергичном перемешивании вводится крепкая серная кислота. В результате взаимодействия этих веществ, в зависимости от условий сульфирования (температуры, давления, характера сульфлирующего реагента и сульфируемого вещества), могут протекать главным образом следующие два типа реакции:

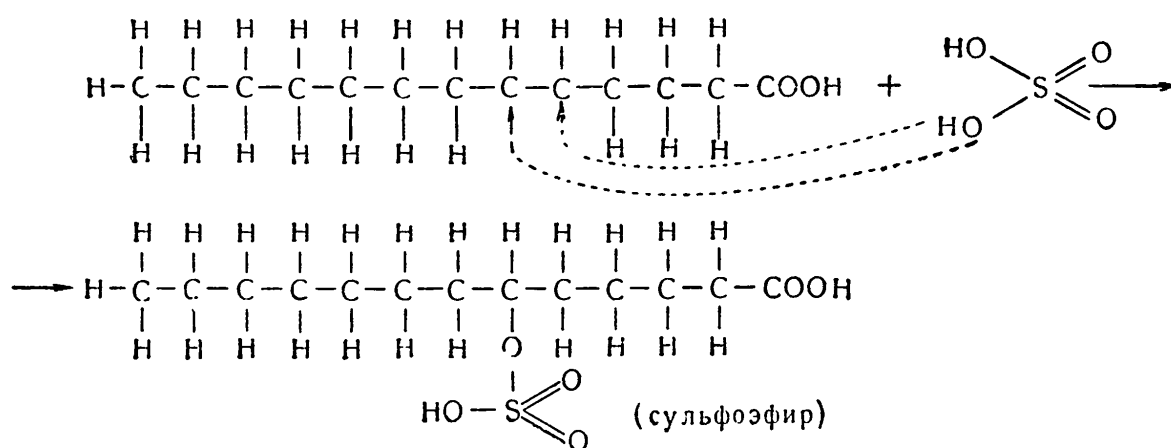
1. Сера (S) сульфогруппы присоединяется непосредственно к одному из углеродов углеводородной цепи, образуя так называемую сульфокислоту по реакции:



Остатки серной кислоты (сульфогруппы) могут одновременно войти в разные места жирной кислоты, вследствие чего и образуется смесь различно сульфированных продуктов.

2. При наличии в жирной кислоте ненасыщенной (двойной) связи, реакция присоединения серной кислоты может пойти иначе, т. е. с образованием не сульфокислоты, как это имело место в первом случае, а сульфоксида. В этом случае остаток серной кислоты присоединяется к углеродам, имеющим двойную связь, причем к одному углероду присоединяется водород серной кислоты, а к другому — остаток серной кислоты через кислород (—O—).

При этом ненасыщенная (двойная) связь исчезает:



Нейтрализацией сульфокислот и сульфоэфиров кальцинированной содой или едким натром получают моющие средства. При этом водород и в карбоксильной ($-\text{COOH}$) и в сульфогруппе (SO_2OH) замещается на натрий (образуются группы $-\text{COONa}$ и $-\text{SO}_2\text{ONa}$).

Надо иметь в виду, что технические жирные кислоты обычно представляют собой смесь различных жирных кислот как предельных, так и непредельных. Поэтому при сульфировании их могут образовываться как сульфокислоты, так и сульфоэфиры.

Кальциево-магниевые соли сульфированных жирных кислот, образовавшиеся в жесткой воде, обладая повышенной водорастворимостью, осаждаются на стираемую ткань в значительно меньшем количестве, чем кальциево-магниевые соли несulfированных жирных кислот (известковые мыла). Уменьшение осаждения сульфированных кальциево-магниевых мыл объясняется не только их повышенной растворимостью, а еще и тем, что кальциево-магниевые мыла, получающиеся из обычных (несulfированных) жирных кислот, образуют в моющей ванне крупные, хлопьевидные и липкие водонерастворимые частицы, быстро агрегирующие и выпадающие в осадок. Кальциево-магниевые мыла сульфированных жирных кислот образуют либо водорастворимые вещества, либо водонерастворимые мелкие кристаллы, которые значительно лучше суспензируются в моющем растворе и потому меньше осаждаются на отмываемой ткани. Этим и объясняется, почему сульфированное мыло обладает лучшей, чем обычное жировое мыло, моющей способностью.

Экономии моющего средства в этом случае нет, так как известковые мыла все же образуются и, следовательно, моющее вещество теряется.

В качестве примера моющих средств такого типа можно привести давно известный продукт, широко использующийся в текстильной промышленности и называющийся «ализариновое масло».

Ализариновым маслом лет 200 назад называли продукт, получавшийся из оливкового масла и употреблявшийся при ализариновом крашении. Раньше ализариновое масло получали ферментативным расщеплением оливкового масла на жирные кислоты, окислением и последующей их полимеризацией, т. е. уплотнением путем соединения нескольких молекул в одну. Теперь же препарат, называемый ализариновым маслом, чаще всего получается сульфированием касторового масла или выделенных из него жирных кислот.

В свое время появилось много подобного рода моющих препаратов, применяющихся в текстильной и кожевенной промышленности взамен жирового мыла, однако сейчас их использование и производство идет на снижение, вследствие замены более совершенными синтетическими моющими средствами.

Мыла, приготовленные из сульфированных жирных кислот, отличаются от жирового мыла тем, что растворимость кальциево-магниевых солей этих препаратов увеличена благодаря введению в углеводородную цепь более сильной полярной группы минеральной кислоты. В этих препаратах карбоксильная группа жирной кислоты сохраняется и поэтому их кальциево-магниево-соли, хотя и в меньшей степени (благодаря влиянию сульфогруппы), но все же отрицательно сказываются на моющем процессе.

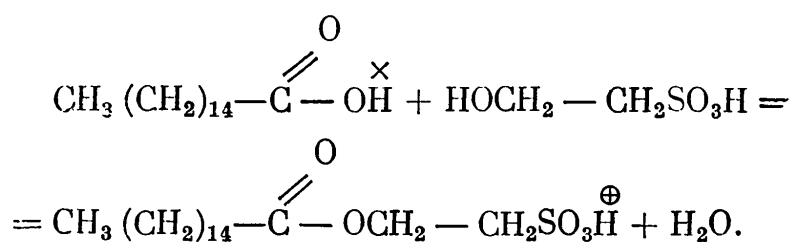
Поэтому дальнейшим шагом в создании новых моющих средств, помимо сульфирования жирной кислоты, явилось прямое блокирование карбоксильной группы, т. е. химическое связывание ее с такими веществами, которые лишают ее возможности солеобразования. Благодаря этому моющее средство не образует нерастворимых в воде кальциево-магниевых солей. Широко организованные исследования показали, что веществ, наделенных такими свойствами, довольно много. На этой основе было разработано и предложено большое количество новых

синтетических препаратов, обладающих лучшими моющими свойствами, чем описанные.

Остановимся на некоторых из них.

Как мы уже знаем, органические кислоты характеризуются наличием в молекуле карбоксильной ($-\text{COOH}$) группы. Класс же спиртов отличается от других классов органических соединений тем, что в молекуле спирта имеется гидроксильная ($-\text{OH}$) группа. Она и придает спиртам характерные для них свойства.

Спирт с одной гидроксильной группой именуется одноатомным, с двумя — двуатомным, с тремя — трехатомным. Примером одноатомного спирта является обычный этиловый спирт — $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$. Простейшим двухатомным спиртом будет этиленгликоль $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ — продукт, имеющий довольно широкое распространение в современной химии и технике. Простейшим трехатомным спиртом является хорошо известный глицерин $(\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})$. Спирты, соединяясь с органическими кислотами, образуют новый класс органических соединений — сложные эфиры. Если на гликоль в определенных условиях воздействовать сернистыми соединениями, а затем окислить, то можно получить сульфогликолевый спирт $(\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H})$, который вследствие сильно выраженных кислотных свойств называется изэтионовой кислотой. Гидроксильная группа этого вещества, соединяясь с карбоксильной группой жирной кислоты, образует сложный эфир по реакции:



Карбоксильная группа жирной кислоты оказалась замкнутой (блокированной) в середине большой водорастворимой и полярной молекулы. Потеряв свой водород ($\overset{\times}{\text{H}}$), жирная кислота лишилась способности соединяться с солями жесткости воды (Ca и Mg) и образовывать водонерастворимые известковые мыла.

Нейтрализуя водород сульфогруппы ($\overset{\oplus}{\text{H}}$) содой или поташом, мы получаем вещество, хорошо моющее при

низкой температуре и не образующее водонерастворимых известковых солей.

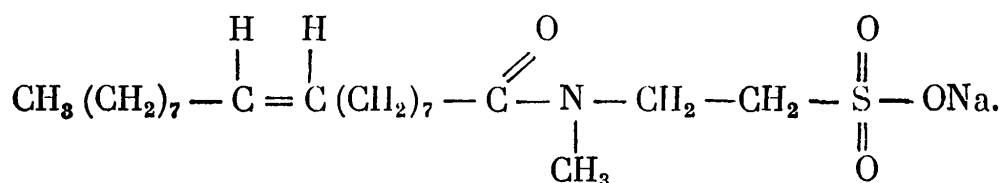
Моющих препаратов этого типа в настоящее время известно довольно много.

Вещество, полученное заменой гидроксильной группы (ОН) в изэтионовой кислоте на амидную группу (NH₂), называется таурином (H₂N — CH₂ — CH₂SO₃H). При присоединении таурина к жирной кислоте образуется другой тип синтетических веществ, обладающих высокими моющими свойствами. Моющих веществ этой группы также известно много. Все они вполне пригодны для мытья в жесткой воде, так как не образуют не растворимых в воде кальциево-магниевых солей. Моющие препараты этого типа синтезированы наподобие давно известного природного моющего средства — бычьей желчи, представляющей собой соединение холевой кислоты с таурином.

Среди этой группы необходимо отметить один препарат, обладающий особенно высокими моющими свойствами, носящий условное название «Игепон Т». Он представляет собой органическое вещество, полученное соединением олеиновой кислоты с метилтаурином (H — N — CH₂ — CH₂ — SO₃H).



Химическое строение этого препарата представляется в следующем виде:



Соли сульфоспиртов

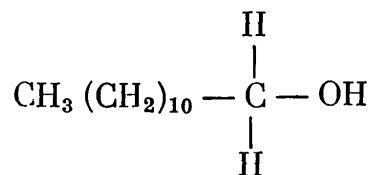
Следующим этапом в развитии синтетических моющих средств было открытие отличных моющих свойств у солей сульфированных высокомолекулярных спиртов. Это открытие указало исследователям пути к созданию нового класса моющих средств.

Как нам уже известно, у спиртов на конце углеводородной цепи находится гидроксильная группа (—CH₂ОН).

Благодаря отсутствию карбоксильной группы (—COOH) исключается всякая возможность образования нераство-

римых известковых мыл, чем и объясняется их лучшее моющее действие.

Формула типичного высокомолекулярного спирта имеет следующий вид:

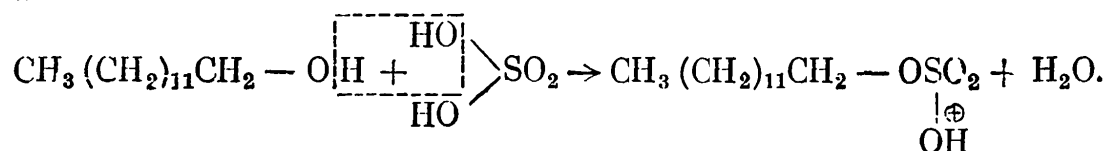


Высокомолекулярные спирты, используемые для приготовления моющих средств, содержат в углеводородных цепях от 10 до 17 углеродных атомов. Так же, как и жирные кислоты, они могут быть предельными (насыщенными) и непредельными (ненасыщенными), т. е. имеющими в своей молекуле двойные связи. В технике обычно получается смесь различных спиртов.

Высокомолекулярные спирты добываются из различного сырья. Так, в природе они находятся в карнаубском воске, ланолине и в кашалотовом жире. Омылением этих веществ известью образуются нерастворимые известковые мыла; спирты же, имеющиеся в этих продуктах, остаются свободными, механически смешанными с известковым мылом. Органические растворители (бензин, скипидар, ацетон и др.) растворяют спирты, чем и пользуются для отделения спиртов от кальциевого мыла, не растворимого в органических растворителях. Коллектив Московского филиала Научно-исследовательского института жировой промышленности под руководством А. Ю. Рабиновича и Е. С. Скрипченко разработал технологию извлечения высших жирных спиртов из кашалотового жира. Однако основным поставщиком высших жирных спиртов должна быть химическая и нефтяная промышленности, которые производят синтетические спирты из различных продуктов переработки нефти и угля.

Перейдем к описанию способов получения моющих средств из жирных спиртов.

Серная кислота при сульфировании высокомолекулярного спирта в первую очередь присоединяется через кислород к его гидроксильной группе, образуя сульфатэфир и воду:



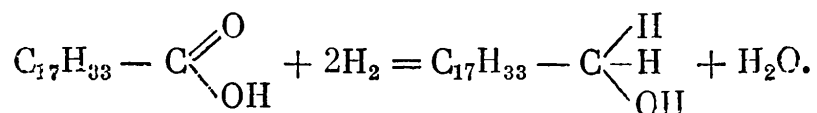
В результате нейтрализации водорода (Н) сульфогруппы содой или поташом получается хорошее моющее средство, не образующее с солями жесткости осадка известковых мыл.

От химического строения и длины углеводородной части высокомолекулярного спирта, входящего в молекулу моющего средства, зависят водорастворимость, поверхностная активность, способность его к коллоидизации и, следовательно, моющая способность. Многие синтетические моющие вещества обладают полным комплексом всех свойств, обеспечивающих отличное моющее действие.

Наилучшая моющая способность установлена у сульфоспиртов, имеющих насыщенную углеводородную цепь из 12—14 атомов углерода. Такое же моющее действие проявляют и сульфоспирты, имеющие цепь из 18 атомов углерода, если в этой цепи находится одна ненасыщенная (двойная) связь. Натриевые соли этих веществ в воде дают обильную и устойчивую пену. Их моющее действие уже при концентрации 0,05% выше, чем у жирового мыла. Ассортимент этих веществ в настоящее время превышает сотню названий. Они отличаются между собой молекулярным весом (главным образом длиной углеводородной цепи), строением спирта, типом сульфосоединения и количеством сульфогрупп.

Из изложенного следует, что сульфирование высокомолекулярных кислот и спиртов устраняет основной недостаток жирового мыла — его непригодность к применению в жесткой воде.

Основным сырьем для приготовления новых моющих веществ вначале были главным образом натуральные жиры и выделенные из них жирные кислоты. Спирты получались гидрированием карбоксильной группы жирных кислот по следующей реакции:



В настоящее время советская мыловаренная промышленность освоила производство нового моющего средства — солей сульфэфиров высших жирных спиртов, выделяемых из кашалотового жира по способу, разработанному научными работниками Московского филиала ВНИИЖ. Этот продукт обладает лучшим, чем жировое мыло, мою-

щим действием в жесткой воде. Он с успехом может применяться для мытья шелковой и шерстяной ткани, а также волос в теплой воде. Жесткость воды на моющий эффект этого препарата не влияет.

Однако замена жирных кислот спиртами — это только часть проблемы моющих средств. Осталась недостаточно освещенной другая, не менее важная часть этой проблемы — прекращение использования жиров для производства моющих средств и замена жиров в этом производстве непищевым сырьем.

Как уже известно читателю из предыдущего (стр. 22—26), приоритет в решении этой задачи также принадлежит русским ученым. Они не только указали важнейшие пути решения этой проблемы использованием нефтяных углеводородов для получения жирных кислот и спиртов, но и практически осуществили их производство на этой базе.

Наш соотечественник и современник профессор Г. С. Петров первый еще в 1912 г. показал, что для получения веществ, обладающих поверхностной активностью, эмульгирующими и моющими свойствами, не обязательно, чтобы углеводородная цепь молекулы такого вещества имела на одном из своих концов карбоксильную или спиртовую группу. Моющие свойства приобретаются достаточно длинной углеводородной цепью и при наличии иной полярной группы, например сульфогруппы.

Первым синтетическим, эмульгирующим и моющим препаратом анионоактивного типа, имеющим до сих пор широкое и разностороннее применение, явились сульфонефтяные кислоты, приготовляемые по способу Г. С. Петрова. Они известны у нас и за границей и вошли в технику и литературу под названием «контакт Петрова».

В 1912 г. Г. С. Петрову был выдан патент на способ производства и применение сульфонефтяных кислот, получаемых сульфированием серной кислотой различных нефтепродуктов (солярового и веретенного масел или керосина). Получаемые после соответствующей очистки нейтрализацией щелочью сульфонефтяные мыла, обладающая стойкостью к кальциево-магниевым солям, проявляют хорошую моющую способность в жесткой воде.

Недостатком «контакта Петрова» как моющего средства считается наличие в нем до 15% непросульфированного нефтепродукта и темный цвет. Поэтому

«контакт Петрова» главным образом получил распространение в промышленности как эмульгатор и, в частности, для расщепления жиров.

Царское правительство не обеспечило профессору Г. С. Петрову надлежащих условий для доработки его изобретения, а русские капиталисты, так же как и царское правительство, целиком находясь под влиянием иностранного капитала, предпочитали вкладывать свои деньги в более выгодные для них предприятия.

Узнав об открытии Г. С. Петрова, несколько позже в этом же направлении начали работать немецкие ученые, а затем американские.

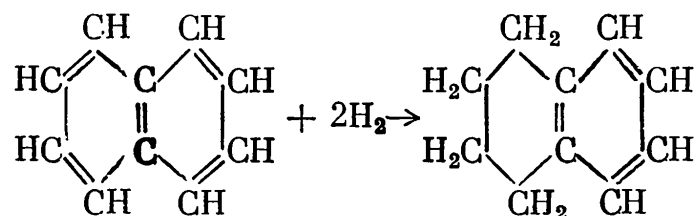
Вскоре по типу «контакта Петрова» за границей стали выпускать различные моющие препараты, приготовленные путем сульфирования некоторых продуктов натуральной и синтетической нефти. Так, при производстве искусственного бензина в Германии получают ряд побочных высокомолекулярных продуктов вязкой консистенции, подобных машинным маслам. Их отделяют от бензина разгонкой и подвергают гидрогенизации путем присоединения водорода. Из полученного продукта выделяют вещества, имеющие незамкнутые цепи с 15 — 17 углеродными атомами. Эту фракцию подвергают одновременному сульфохлорированию при освещении ультрафиолетовыми лучами, активирующими и облегчающими ход этой реакции. Получающийся продукт под названием мерзол представляет органическую сульфокислоту типа «контакта Петрова» и не имеет в своем составе ни карбоксильной, ни гидроксильной группы. Обработкой мерзола концентрированным раствором едкого натра получают продукт, похожий на зеленое мыло и носящий название мерзолят натрия. Этот синтетический моющий препарат дает стойкую пену в воде любой жесткости и не образует вредных осадков нерастворимых кальциево-магниевых мыл. К недостатку мерзолята нужно отнести невысокую степень коллоидности его растворов в сравнении с растворами жирового мыла. Поэтому для получения полноценных моющих свойств, превышающих эти свойства жирового мыла, к мерзоляту добавляют соду, эфиры целлюлозы, жировое мыло или композицию из всех этих продуктов.

Таким образом, мы рассмотрели различные типы анионоактивных синтетических моющих средств, в основе

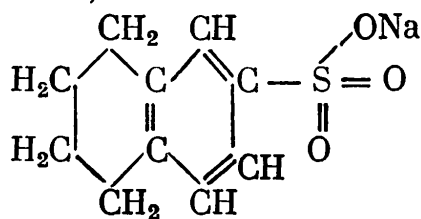
которых лежит длинная, незамкнутая углеводородная цепь жирной кислоты, высокомолекулярного жирного спирта или просто углеводородная цепь с сульфогруппой на одном конце. В некоторых случаях карбоксильную и гидроксильную группы блокируют другими полярными группами.

Все эти моющие средства, как правило, обладают большими или иногда несколько меньшими, чем жировое мыло, моющими свойствами, однако все они отличаются от последнего отсутствием основных его недостатков.

Широко развернувшиеся исследования и испытания моющих способностей различных химических веществ показали, что в качестве основного сырья для получения синтетических моющих средств могут быть использованы не только цепеобразные углеводородные молекулы. Многие циклически (кольцеобразно) построенные химические вещества при соответствующей их обработке, в частности при сульфировании, также проявляют моющее действие. Так, например, всем известный нафталин ($C_{10}H_8$), молекула которого состоит из двух углеводородных шестигранных колец (циклов), путем присоединения четырех атомов водорода превращается в продукт, носящий название тетралин ($C_{10}H_{12}$):



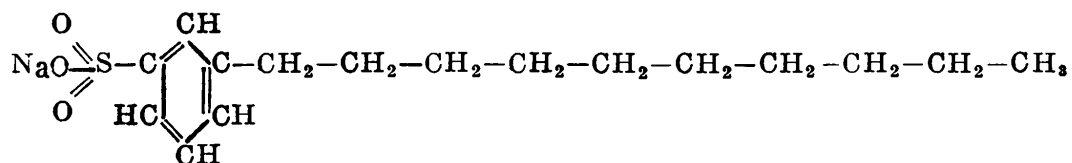
Если тетралин просульфировать и затем сульфогруппу (SO_3H) нейтрализовать щелочью (образуется группа SO_3Na), получается продукт, называемый тетралинсульфонатом. Этот продукт обладает не плохой эмульгирующей способностью. Он применяется в качестве смачивателя, а также как полезная примесь к жировому мылу для улучшения его качественных показателей (пенообразование и эмульгирование):



Тетралинсульфонат

Значительно лучшими, чем тетралинсульфонат, эмульгирующими и уже моющими свойствами обладают химические вещества, представляющие соединения циклических и цепеобразных молекул. Примером такого вещества может быть бутилнафталинсульфат (некаль БНС), в углеводородной части которого имеется кроме нафталинового кольца четыре звена (CH₂) углеводородной цепи.

Хорошим моющим действием обладает также вещество, называемое деканбензилсульфонат:



Моющих веществ аналогичного строения в настоящее время известно довольно много. Они различаются между собой химическим строением и длиной углеводородной цепи, характером циклического углеводорода, количеством сульфогрупп, их местоположением в молекуле и т. д.

Катионоактивные моющие препараты

Как известно читателю из предыдущего, углеводородная часть молекулы анионоактивных веществ имеет отрицательный заряд, совпадающий с зарядом ткани и большинства бытовых загрязнений. К катионоактивным, наоборот, относятся моющие препараты, углеводородная часть которых имеет положительный заряд. Поэтому катионоактивные моющие средства могут быть использованы лишь в таких условиях, когда волокна ткани также несут положительный заряд. Это бывает, например с шерстью, в тех случаях, когда стиральный раствор имеет кислую реакцию. Поэтому в такой среде достигается успешное отмывание катионоактивным моющим средством. Катионоактивные вещества не образуют осадков с солями жесткости воды.

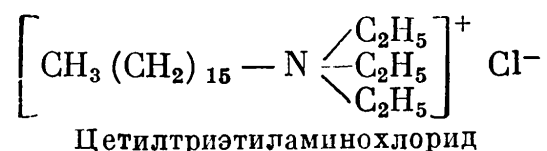
Свойства катионоактивных препаратов позволяют применять их только в особых случаях (кислый моющий раствор), которые исключаются в быту и встречаются главным образом в текстильной промышленности при промывке тканей после кислотного крашения. Этим и обуславливается сравнительная ограниченность их ассортимента и объектов их применения. Между прочим, здесь уместно

заметить, что моющий процесс в слабокислой среде вообще мало исследован. Не исключена возможность в будущем более широкого распространения мытья тканей, в особенности шерстяных и шелковых, в кислой среде с помощью катионоактивных или неионогенных моющих препаратов. Кислая среда при стирке в домашних условиях трудно осуществима, вследствие, во-первых, необходимости иметь для этого в доме специальное кислотоупорное стиральное оборудование и, во-вторых, трудности в домашних условиях регулировать степень кислотности моющего раствора в строго определенных интервалах, что играет решающую роль в успешном отмытии. Мытье в кислой среде легко может быть освоено в механизированных прачечных, которые могут быть оснащены специальным кислотоупорным оборудованием.

Надо сказать, что в пользу мытья в кислой среде говорит много фактов и наблюдений. Как мы уже отмечали, щелочная реакция моющего раствора, создаваемая жировым мылом и почти всегдашней спутницей мыла — содой, отрицательно отражается на прочности, отделке и других важных показателях шерстяных и шелковых тканей. В известной степени это относится и к некоторым современным тканям из искусственного волокна. Щелочная среда не только снижает прочность и яркость многих красителей, но даже изменяет характер и тон рисунка окрашенных тканей. При стирке многоцветных тканей в щелочных растворах темные тона часто линяют, а светлые закрашиваются.

В настоящее время еще нельзя сказать, что метод мытья в кислой среде практически подготовлен. Надо полагать, что при создании и подборе подходящих моющих препаратов будут найдены благоприятные условия для осуществления этого процесса.

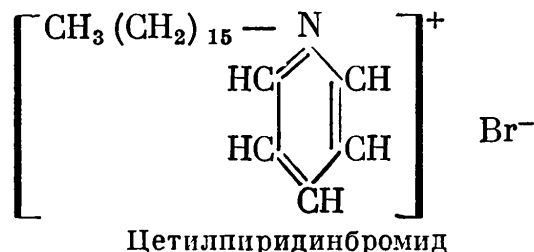
Приведем структурную формулу типичного катионоактивного вещества называемого цетилтриэтиламинохлоридом:



Как видно из формулы цетилтриэтиламинохлорида, он представляет собой высокомолекулярное соединение с открытой цепью.

Наряду с моющим действием многие аммониевые соединения этого типа обладают дезинфицирующими свойствами.

Необходимо указать, что известны катионоактивные моющие вещества, в углеводородной части молекулы которых, наряду с открытой углеводородной цепью, имеются и замкнутые кольцеобразные цепи. Примером таких соединений могут служить соли пиридиновых оснований, например цетилпиридинбромид:



Неионогенные моющие препараты

К этому классу моющих средств относятся многочисленные синтетические и природные препараты. Они отличаются от катионо- и анионоактивных тем, что не диссоциируют в водном растворе и не образуют электрически заряженных частиц — ионов. Эти препараты распространены больше, чем катионоактивные, но пока меньше, чем анионоактивные.

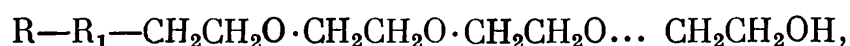
Растворимость неионогенных моющих веществ в воде обусловлена односторонним накоплением в молекуле гидрофильных полярных групп, например гидроксильных (ОН). Показателем влияния гидроксильных групп на водорастворимость гидрофобной молекулы может служить октадециловый (стеариновый) спирт, имеющий одну гидроксильную группу, который нерастворим в воде. Однако при введении в его молекулу двух-трех гидроксильных групп он приобретает растворимость в воде.

Отечественной химической промышленностью создан большой ассортимент синтетических неионогенных моющих препаратов. В этом направлении особенно больших успехов достигла группа сотрудников Научно-исследовательского института органических полупродуктов и красителей имени К. Е. Ворошилова (НИОПИК) под руководством К. Г. Мизуча.

В указанном институте разработан ряд неионогенных препаратов, нашедших большое распространение в раз-

личных отраслях народного хозяйства и главным образом в текстильной промышленности, так как эти моющие средства с успехом заменяют мыло, ализариновое масло и другие вспомогательные материалы, употребляемые при производстве текстиля. Неионогенные моющие средства изготавливаются из вполне доступного в СССР сырья — окиси этилена и продуктов химической переработки нефти и угля.

В общей форме структура неионогенных моющих препаратов представляется следующим образом:



где R — углеводородный остаток, сообщаящий молекуле гидрофобные свойства. Он может быть представлен как прямой углеводородной цепью, так и замкнутой (фенолы, нафтолы). Углеводородный остаток бывает также и смешанного строения.

R₁ — может быть атомом (кислород O, сера S) или сложной органической группой (—CH₂—NH—; —CO—NH—; —C₆H₄—O—; C₁₀H₆—O; и т. д.).

Такое строение неионогенных моющих препаратов обуславливает их устойчивость к солям жесткости воды, растворам кислот и щелочей, растворимость в воде, жирах, маслах и других органических растворителях (бензин, скипидар и т. п.).

Длина гидрофильного полиэтиленоксидного (CH₂CH₂O · CH₂CH₂O ... CH₂CH₂OH) остатка может регулироваться при синтезе этих веществ с учетом характера и строения гидрофобной части изготавливаемого препарата и предъявляемых к моющему средству требований. Во всяком случае количество этиленоксидных групп (CH₂CH₂O) для обеспечения растворимости должно быть не менее шести-семи. На растворимость неионогенных препаратов в воде присутствие в ней солей жесткости, тяжелых металлов, кислот и щелочей никакого влияния не оказывает. Советские неионогенные препараты легко растворимы в морской воде и отлично отмывают в ней ткани и другие загрязненные поверхности. При растворении неионогенных моющих препаратов в холодной воде образуется прозрачный раствор.

По внешнему виду синтетические, неионогенные моющие препараты представляют собой вязкие жидкости или легкоплавкие пасты желтого или коричневатого цвета, почти без запаха. Они хорошо растворяются в холодной воде и при взбалтывании дают обильную и прочную пену в воде любой жесткости, обладающую всеми свойствами мыльной пены. Небольшая добавка этих препаратов в жировое мыло значительно устраняет вредное действие известковых мыл на ткани при мытье их жировым мылом в жесткой воде.

Эти вещества, обладая моющими, смачивающими, эмульгирующими и другими свойствами, находят все новые применения и не только в качестве моющих средств. Так, например, установлено, что обработка ими шерстяных тканей до окраски последних значительно лучше закрепляет краситель на волокне и в особенности повышает такой важный показатель качества окраски, как прочность ее при трении ткани. В хлопчатобумажном производстве неионогенные вещества дали возможность улучшить подготовку сырья (так называемый процесс отварки), что значительно повысило белизну, смачиваемость и капиллярность тканей. В свою очередь, это создало лучшие условия для последующих процессов отделки, крашения и печатания тканей. В трикотажном производстве неионогенные препараты также оказали благоприятное влияние на качество крашения шерстяных и капроновых изделий. Эти продукты также могут быть использованы в качестве смачивателей для пылеулавливания, для обогащения руд флотацией и ускорения резания металлов, освобождая из этих процессов значительные количества жирового мыла.

Теория моющего действия дает нам возможность предвидеть изменение моющих свойств в зависимости от строения гидрофобной и гидрофильной частей поверхностно-активного вещества. Благодаря этому химик может направлять синтез по желаемому направлению и обеспечить развитие главного свойства в зависимости от назначения изготавливаемого препарата (эмульгатор, моющее средство, стабилизатор, флотореагент и т. д.).

Глава восьмая

ПРИРОДНЫЕ МОЮЩИЕ СРЕДСТВА

В главе о сырье для моющих средств мы кратко остановились на природных моющих веществах: сапонине, желчи и энзимах панкреатической железы. Поскольку моющие препараты из этих веществ обладают высокими моющими свойствами и своеобразным действием, необходимо остановиться на них подробнее. Моющее действие природного вещества зависит от того, к какому классу моющих веществ оно принадлежит. Отсутствие в этих веществах солеобразующих кислотных групп придает им полную устойчивость к кальциево-магниевым солям. По этой же причине они устойчивы в кислой и щелочной среде, чем также выгодно отличаются от жирового мыла. Эти моющие средства сейчас мало распространены, несмотря на то, что известны человеку значительно раньше мыла и широко применялись в глубокой древности на юго-востоке, юго-западе и в средней полосе России для мытья тела и тканей.

Сапонин

Среди представителей моющих средств природного происхождения важное значение имеет сапонин. Он является сложным высокомолекулярным химическим соединением, образующимся в разных количествах в различных частях более 400 видов растений. Корни некоторых из них содержат от 30 до 44% сапонина. Учитывая высокие качества природных моющих средств при стирке тонких многоцветных тканей в домашних условиях, нужно несколько подробнее остановиться на методике извлечения сапонина из корней.

Собранные сапонинсодержащие корни измельчаются и высушиваются. В сухом виде они могут сохраняться

долгое время. Извлечение так называемого технического сапони́на проще всего производится настаиванием в теплой воде (30—40° С) при помешивании в течение нескольких часов. С повышением температуры воды до 80°С процесс извлечения сапони́на ускоряется, но при этом вода извлекает и ряд примесей, ухудшающих качество сапони́на. Настаивание одной и той же порции корней повторяется несколько раз. Водный экстракт содержит 15—17 г сапони́на в литре воды, имеет муть и желто-коричневый цвет вследствие примеси различных веществ, извлечшихся из корней попутно с сапони́ном. Поэтому водный раствор — экстракт — прежде всего необходимо прокипятить и отфильтровать свернувшиеся белки. Для уменьшения окраски экстракта можно при кипячении добавить в экстракт активированного угля или отбеленной глины типа гумбина. Если же пропустить через экстракт немного сернистого газа, то, кроме обесцвечивания, достигается консервация водного раствора сапони́на, обеспечивающая его сохранение в течение долгого времени (несколько месяцев) без загнивания и порчи. Без заметного изменения водные растворы сапони́на могут сохраняться в прохладном месте не более пяти дней. Так как водные экстракты сапони́на являются хорошей питательной средой для роста различных бактерий, то при хранении их при комнатной температуре сапони́н, под влиянием ферментов и бактерий, разлагается, и раствор сначала мутнеет, а затем из него выпадает осадок. Чтобы избежать этого, нужно в водные экстракты добавлять 0,3 % фенола или формалина. Хорошо сохраняются растворы сапони́на, к которым прибавлен этиловый спирт в таком количестве, чтобы крепость его в экстракте была не ниже 16°. Сапони́н ядовит, так как разрушает гемоглобин крови.

Получение технического сапони́на

Водный экстракт сапони́на выпаривают досуха при температуре не выше 100° С, так как при более высокой температуре сапони́н разлагается. Упарку производят в эмалированной или луженой посуде, так как железо и медь придают экстракту темную окраску. Остаток представляет собой твердую хрупкую массу от желтого до коричневого цвета, легко растирающуюся в порошок.

При растворении и взбалтывании в воде технического сапони́на в количестве 0,05 % образуется пена, не распа-

дающаяся в течение 30 минут. Пена 0,06% раствора ядрового мыла распадается за 14 минут. Это сравнение до некоторой степени является показателем моющих качеств сапонины. Для достижения равной с сапонином стойкости пены необходимо растворить в воде 0,125% ядрового мыла, т. е. в два с половиной раза больше. Примесь мыла к сапонины понижает пенообразовательную способность и стойкость пены сапонины и потому совместное применение их нецелесообразно. От прибавления 0,25% соды моющий эффект 0,025% раствора технического сапонины в жесткой воде повышается, а для 0,05% раствора сапонины прибавление соды понижает его моющее действие. Жесткость воды практически не оказывает влияния на моющие свойства сапонины.

Табл. 5 показывает, что пенность 0,05%-ных (оптимальная концентрация) водных растворов сапонины почти не изменяется в зависимости от жесткости воды.

Моющая способность нейтрального очищенного сапонины значительно превышает моющую способность технического сапонины.

Сапониновые моющие средства удобнее применять в виде различных препаратов. Например, для мытья рук приготовляются пасты, для мытья волос — жидкость, для стирки — стиральные порошки различных составов.

Примерные составы сапониновых моющих средств в %:

Паста:	Стиральный порошок:
технический сапонины . 30	технический сапонины . 10
отмученный каолин . . 60	отмученный каолин . . 70
кальцинированная сода . 10	кальцинированная сода . 20

Стиральные порошки хорошо отмывают ткань. Образующая ими пена в воде не разрушается в течение 40—45 минут.

Таблица 5

0,05%-ный раствор технического сапонины в воде с жесткостью:	Объем пены, в см ³	
	через 1 мин	через 3 мин.
3°	300	275
12°	250	225
16°	250	250
24°	225	225
34°	225	225

Лучшее жидкое моющее средство из сапонаина получается по следующему рецепту: в этиловом спирте крепостью 10° растворяют 0,025—0,03 % технического сапонаина. К этому раствору добавляют 1 % нашатырного спирта. Образующаяся при мытье волос пена не разрушается в течение 20 минут и хорошо отмывает загрязнения в воде любой жесткости.

Моющие средства на основе кислот желчи и поджелудочной железы

Желчь в основном состоит из ряда холевых или, иначе называемых, желчных оксикислот общей формулы $C_{23}H_{36}(OH)_3COOH$. Эти кислоты соединены с различными аминокислотами, в том числе с известным уже читателю (см. стр. 136) таурином. Панкреатическая (поджелудочная) железа, так же как и желчь, имеет в своем составе энзимы, способные расщеплять жиры и приводить другие продукты питания организма в усвояемую им форму. В этом главным образом и заключается физиологическое значение указанных веществ. Они обладают поверхностной активностью и высокими адсорбционными свойствами.

Проявление этих свойств в сочетании с энзиматическим действием объясняет моющий эффект панкреатической железы и желчи, который еще с древних времен известен человечеству, широко применявшему эти природные продукты для мытья и чистки шерстяных тканей.

Соединение желчных кислот с аминами (таурином и др.) делает их устойчивыми к солям жесткости воды. Энзиматическое действие этих препаратов полностью уничтожает белковые и жировые загрязнения.

К недостаткам этих препаратов относятся затрудненность их хранения и склонность к загниванию, что и является одной из причин недостаточного использования так называемых желчных мыл.

В настоящее время известны средства и способы консервирования желчи и панкреатической железы, из которых можно готовить моющие препараты (мыла, стиральные порошки и т. д.), содержащие до 50 % активного вещества, с более длительными сроками хранения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этом небольшом очерке мы кратко ознакомили читателей с главными вопросами большой проблемы моющих средств, с развитием мыловаренной промышленности, ее сырьевой базой, современной технологией мыловарения, теорией моющего действия, недостатками жирового мыла и методами их устранения, а также с основными типами природных и новых синтетических моющих средств.

Подводя итоги изложенному в нашем очерке, можно сделать следующие выводы.

Нет универсальных моющих средств, применение которых давало бы отличные результаты во всех случаях. Жировое мыло является до сих пор основным моющим средством, однако далеко не совершенным и не везде применимым. Оно безупречно отмывает лишь в умягченной воде. Применение жирового мыла для мытья в жесткой воде вызывает большой перерасход его, вследствие образования кальциево-магниевых мыл, которые снижают моющий эффект и, осаждаясь на ткань, понижают ее прочность. Уменьшить потери мыла и улучшить отмываемость в жесткой воде можно добавкой в моющий раствор некоторых химических препаратов, например полифосфатов.

Во многих производствах и при мытье тканей жировое мыло с большим эффектом может быть заменено новыми моющими средствами, изготовленными не на жировой основе. Новые синтетические моющие препараты являются не суррогатами жирового мыла, а представляют собой вещества, обладающие наряду с хорошим моющим действием дополнительными полезными свойствами, отсутствующими у жирового мыла. Поэтому новые синтетические моющие вещества находят все новые области применения. Так, например, некоторые поверхностно-

активные вещества используются при бурении и нефтедобыче, благодаря чему увеличивается отдача нефти из забоя.

Следует отметить, что исследовательские работы ведутся не только в области поисков новых моющих средств, но и в области изучения моющих процессов, хотя главное внимание в этом вопросе до сих пор уделялось лишь разработке различных конструкций стиральных аппаратов, машин и других механизмов, а не исследованию собственно новых моющих процессов. Между тем, большее использование физических и физико-химических явлений в моющем процессе может дать принципиально новые методы удаления загрязнений с различных поверхностей. Так, например, химическая лаборатория Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева совместно со Всесоюзным научно-исследовательским институтом шерсти провела интересное исследование процесса мытья шерсти с помощью ультразвука. Этот метод показал значительно лучшие результаты по сравнению с обычным моющим процессом. Шерсть оказалась не только лучше отмытой, но и обеззараженной. При ультразвуковом методе мытья уменьшается повреждение шерстяных волокон и сохраняется прочность волоса благодаря устранению формалина, применяемого в настоящее время для дезинфекции шерсти. В процессе мытья под действием ультразвука грязевые частицы раздробляются до коллоидных размеров, что и способствует отмыванию загрязненных поверхностей. Надо полагать, что дальнейшие исследования ультразвукового метода мытья шерсти в кислой среде с помощью катионоактивных моющих средств дадут еще более интересные результаты.

Советские ученые в содружестве с работниками промышленности, несомненно, обеспечат в ближайшее время широкий выпуск новых моющих средств. Тем самым, с одной стороны, значительно сократится использование жиров для мыловарения и сотни тысяч тонн этого высококалорийного пищевого продукта будут использованы по прямому назначению. С другой стороны, потребитель получит более высококачественные моющие препараты, что будет также способствовать удовлетворению растущих потребностей советского народа и еще большему повышению его жизненного уровня.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- П. А. Р е б и н д е р. Введение к сб. «Физико-химия моющего действия». Всес. научно-исслед. ин-т жиров. Пищепромиздат, 1935.
- Д. А. Р о ж д е с т в е н с к и й. Применение электролитов в производстве моющих средств. Сб. научно-исслед. работ НИИ жир. пром. СССР. Книга, Гизлегпром, 1933.
- Г. С. П е т р о в. Синтетические жирные кислоты. Пищепромиздат, 1944.
- И. М. Т о в б и н. Производство синтетических моющих средств. Пищепромиздат, 1949.
- И. И. П о п о в. Стирка белья в домашних условиях. Изд. Мин. комм. хоз-ва РСФСР, 1950.
- Б. Н. Т ю т ю н н и к о в, Г. А. Ю х н о в с к и й, А. А. М а р к м а н. Технология переработки жиров. Раздел «Химия и технология моющих средств». Пищепромиздат, 1950.
- Г. С. П е т р о в и А. Ю. Р а б и н о в и ч. Нефтяные сульфокислоты и их применение в промышленности. Пищепромиздат, 1930.
- М. Б. Р а в и ч. Технология жиров. Пищепромиздат, 1948.
- А. Х в а л а. Химические вспомогательные вещества в текстильной промышленности. Гизлегпром, 1948.
- Э. Л е д е р е р. Физико-химические основы мыловарения. Пищепромиздат, 1936.
- Э. В а л ь к о. Коллоидно-химические основы текстильной технологии» часть II. Гизлегпром, 1940.
-

О Г Л А В Л Е Н И Е

	<i>Стр.</i>
Предисловие	3
Глава первая. Введение	4
Глава вторая. Жировое мыло — старейшее моющее средство	9
Глава третья. Методы получения жировых мыл	36
Глава четвертая. Теория моющего действия мыла	67
Глава пятая. Достоинства и недостатки жирового мыла	101
Глава шестая. Виды моющих средств на жировой основе	116
Глава седьмая. Новые моющие средства	123
Глава восьмая. Природные моющие средства	145
Заключение	149
Рекомендуемая литература	151

*Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета Академии
Наук СССР*

Редактор издательства *Ш. А. Карапетян*. Технический редактор *Е. Д. Гракова*.
Корректор *И. Талалай*

РИСО АН СССР № 4793. Т-06136. Издат. № 3317. Тип. заказ № 1345.
Подп. к печ. 15/VIII 1953 г. Формат бум. 84×108. Бум. л. 2,37. Печ. л. 6,97.
Уч.-издат. 8,9. Тираж 10 000. Цена по прейскуранту 1953 г. 3 р. 70 к.

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

О П Е Ч А Т К И

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
13	11 сн.	на стр. 18,	на стр. 17,
81	14 св.	72	73
131	2 св., формула	$\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ \uparrow & \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & =\text{C}- \\ \uparrow & \uparrow \end{array}$

С. А. Дмитриев

3 р. 70к.