

Ф. А. Петрище, М. Н. Мальцева

**Синтетические моющие средства:
потребительские свойства,
нормирование, безопасность
и эффективность использования**

Монография

**Негосударственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Вологодский институт бизнеса»**

Ф. А. Петрище, М. Н. Мальцева

**Синтетические моющие средства:
потребительские свойства,
нормирование, безопасность
и эффективность использования**

Монография

Москва-Вологда 2014

УДК 620.2
ББК 30.609
М21

Петрище Ф. А.

Синтетические моющие средства: потребительские свойства, нормирование, безопасность и эффективность использования: монография / Ф. А. Петрище, М. Н. Мальцева. – М.: Издательско-торговая корпорация «Дашков и К^о», 2014. – 150 с.

ISBN 978-5-394-02503-7

В монографии раскрываются потребительские свойства синтетических моющих средств, анализируются последствия моющего процесса и его воздействия на окружающую среду, проводится мониторинг потребления моющих средств и их содержания в природных объектах. Большое внимание уделено вопросам оптимизации расхода синтетических моющих средств при обеспечении отстирываемости. Специальный раздел посвящен проблемам оценки эффективности использования синтетических моющих средств.

Для научных и практических работников, а также студентов вузов.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОЮЩИЕ СРЕДСТВА И ИХ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИЕ СВОЙСТВА	8
1.1 Общая характеристика синтетических моющих средств	9
1.1.1 Компоненты синтетических моющих средств и их характеристика	10
1.1.2 Потребительские свойства синтетических моющих средств	13
1.1.3 Классификация и характеристика поверхностно-активных веществ	16
1.2 Последствия моющего процесса и его воздействия на окружающую среду	21
1.2.1 Объемы расходования синтетических моющих средств в процессе стирки	21
1.2.2 Характеристика моющего процесса	26
1.2.3 Синтетическое моющее средство как фактор отстирываемости	36
1.2.4 Механические процессы, происходящие при стирке в стиральной машине	42
1.2.5 Воздействие поверхностно-активных веществ на окружающую среду	46
1.3 Мониторинг потребления моющих средств и их содержания в природных объектах	50
1.3.1 Анализ роста потребления синтетических моющих средств и его предполагаемые последствия для окружающей среды	51
1.3.2 Анализ существующих методов определения поверхностно- активных веществ	54
Выводы по главе 1	61
ГЛАВА 2. ОПТИМИЗАЦИЯ РАСХОДА СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ ПРИ ОБЕСПЕЧЕНИИ ОТСТИРЫВАЕМОСТИ	63
2.1 Поиск путей разработки методики определения остаточных концентраций поверхностно-активных веществ на стираемых объектах	63
2.1.1 Анализ нормативного документа ГОСТ 22567.15-95 Средства моющие синтетические. Метод определения моющей способности	64

2.1.2 Анализ нормативного документа ГОСТ Р 51021-97 Товары бытовой химии. Метод определения смываемости с посуды	68
2.2 Анализ покупательских предпочтений при выборе синтетических моющих средств и осуществлении процесса стирки	70
2.3 Методика определения остаточных концентраций поверхностно-активных веществ	77
Выводы по главе 2	84
ГЛАВА 3. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗРАБОТАННОЙ МЕТОДИКИ	86
3.1 Исследование остаточной концентрации синтетических моющих средств на текстильных изделиях	86
3.1.1 Планирование эксперимента	86
3.1.2 Построение градуировочного графика	89
3.1.3 Разработка процедуры стирки для определения остаточной концентрации синтетических моющих средств	93
3.1.4 Определение времени экстракции водой образцов, подвергнутых стирке для определения остаточной концентрации СМС	95
3.1.5 Анализ результатов эксперимента по снижению нормы расходов синтетических моющих средств для стирки в быту	97
3.2 Исследование моющей способности синтетических моющих средств	99
3.2.1 Классификация потребительских свойств синтетических моющих средств	99
3.2.2 Подбор оптимальной загрязняющей смеси	104
3.2.3 Обоснование выбора оптического метода измерения	107
3.2.4 Анализ результатов эксперимента проведенного с использованием разработанной загрязняющей смеси. Определение возможности сокращения использования ПАВ	109
3.2.5 Зависимость отстирываемости от массы синтетического моющего средства, используемого для стирки	113
3.2.6 Определение эффективности предложенной методики	114
Выводы по главе 3	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	119
ПРИЛОЖЕНИЯ	121
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	137

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития науки и техники в жизни человека значительное место занимают вещества, полученные химическим путем. В частности, в моющем процессе участвуют все компоненты синтетических моющих средств (СМС), но наиболее опасными являются поверхностно-активные вещества (ПАВ). В процессе эксплуатации изделий из текстильных материалов происходит загрязнение поверхности волокон, а при удалении этих загрязнений при химической чистке или обработке в водных растворах синтетических моющих средств утрачиваются полезные свойства тканей. Процессы удаления загрязнений с поверхности волокон текстильных материалов, связаны с адсорбцией поверхностно-активных веществ на волокнах, частицах и каплях гидрофобных и гидрофильных загрязнений. В процессе адсорбции молекулы ПАВ, закрепляются на текстильном волокне, и после стирки и сушки в ходе эксплуатации изделий частично попадают как в виде пылевидных частиц в окружающую среду, так и вместе со сточной водой в природные водоемы. Однако отсутствие научно обоснованного теоретического обеспечения процесса адсорбции компонентов СМС на текстильных изделиях, практически обоснованных методик оценки эффективности их использования в моющем процессе затрудняет проведение мониторинга остаточных концентраций поверхностно-активных веществ.

Научные исследования, направленные на изучение вопроса влияния ПАВ на организм человека и окружающую среду, позволили выяснить зависимость между их концентрацией и степенью негативного воздействия на живой организм. Вместе с тем статистические данные свидетельствуют о повышении объемов производства и потребления синтетических моющих средств, что является косвенным признаком возрастания воздействия ПАВ, как основных компонентов СМС на окружающую среду. Состав современных моющих средств обеспечивает высокую эффективность стирки за счет введения в моющие средства поверхностно-активных веществ, содержащих в молекуле ароматиче-

ское кольцо. Однако именно такие соединения проявляют токсичное действие.

В связи с этим возникает следующая ситуация: информированный рекламой покупатель стоит перед выбором приобретения эффективного, но экологически опасного синтетического моющего средства, либо экологически разлагаемого средства (хозяйственное мыло, «Новость» на основе алкилсульфоната натрия и др.), но при этом потратить большие усилия для достижения необходимого результата в моющем процессе.

Отсюда возникают существующие противоречия:

- между возрастающей ролью СМС в моющем процессе и отсутствием системы мониторинга, определяющей не только ПДК компонентов СМС в сточных водах, но и количество указанных веществ, остающихся на предметах, подвергаемых воздействию моющих средств;
- между усложняющимся компонентным составом моющих средств, с привлечением токсичных веществ для повышения эффективности стирки и в то же время завышение норм использования полученных опасных составов, так же для улучшения качества стирки;
- между теоретически обоснованной зависимостью степени негативного действия компонентов СМС на живой организм от их концентрации и времени воздействия и вместе с тем отсутствия методики определения остаточной концентрации компонентов синтетических моющих средств;
- в то же время отсутствуют исследования по количественной оценке рекомендаций производителей по нормам использования синтетических средств в моющем процессе.

Ученых, которые уделяют большое внимание изучению товароведения непродовольственных товаров достаточно много: Петров П.П., Церевитинов Ф.В., Скляников В.П., Ильин С.Н., Брозовский Д.И., Беседин А.Н., Капица Г.П., Петрище Ф.А., Ходыкин А. П., Сыцко В.Е., Шепелев А. Ф., Кутянин Г. И, Алексеев Н. С, Ещенко В. Ф. и др.

Исследования процессов производства и применения моющих средств изложены в монографиях Ребиндера П.А., Тютюнникова Б.Н.,

Маркина З.М., Демченко П.А., Журавлева А.М., Неволина В.Ф., Штюпеля Г., Вилковой С.А., Дмитриева С.А., Лифица И.М., Шенфельда Н., и др.

Конкретно вопросами изучения моющего процесса занимались: Абрамзон А.А., Агеев А.А., Волков В.А., Корецкий А.Ф., Кофанов В.И., Жельвис Е.Ф., Кривоносов М.В., Халанский А.А., Лобачев А.Л., Колотвин А.А., Межлумова Р.П., Орлова А.О., Чирков И.Н., Якимчук О.Д., и др.

Кроме того, вопросы воздействия компонентов синтетических моющих средств на окружающую среду разрабатывались Березовским В.А., Волощенко О.И., Мудрым И.В., Егоровой О.С., Потемкиной О.Л. и др.

ГЛАВА 1

СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОЮЩИЕ СРЕДСТВА И ИХ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИЕ СВОЙСТВА

Синтетические моющие средства (СМС) начали широко применяться в России с 1960-ых годов. Первый синтетический моющий порошок "Новость" был выпущен в 1953 г. Сейчас объемы использования СМС неумолимо возрастают, и, несмотря на многочисленные данные о негативном влиянии их компонентов на здоровье человека и окружающую среду, представить себе жизнь без моющих средств невозможно, так как они значительно облегчают и ускоряют процессы стирки и уборки.

Современные СМС представляют собой многокомпонентные смеси, главный компонент которых – поверхностно-активные вещества (ПАВ). В водном растворе ПАВ смачивают частицы загрязнений, разрушают их связь с поверхностью ткани, раздробляют до мельчайших частиц коллоидных размеров, которые переходят в водный раствор в виде эмульсии (жидкие капельки) или суспензии (твердые частицы). Заряженные частицы загрязнений стабильно сохраняются в мыльном растворе, а образующаяся пена и пузырьки воздуха позволяют им всплывать на поверхность. Специальные вещества в составе СМС предохраняют ткани от повторного оседания частиц загрязнения – ресорбции.

Состав синтетического моющего средства связан с его назначением и типом ткани, для стирки которой оно предназначено. Развитие ассортимента СМС осуществляется в направлении индивидуализации типа ткани (волокна): например, только для шерстяных, или только для синтетических и т.п.

Синтетические моющие средства относятся к средствам бытовой химии, гигиенический сертификат, обеспечивающий безопасность для потребителя, для них не требуется. Требования к средствам для чистки

унитазов, для мытья посуды, для стирки текстильных изделий – одни и те же. Производители могут подвергнуть свою продукцию испытанию на безопасность, но добровольно. Полный и точный состав СМС не указывается в маркировке, что затрудняет исследование их влияния на окружающую среду.

Проводятся испытания воздействия различных видов синтетических моющих средств на организм человека и окружающую среду, которые доказывают необходимость сокращения использования химических веществ. Но методы, разработанные для контроля концентрации СМС, в большинстве своём определяют содержание поверхностно-активных веществ (как наиболее пагубно влияющих) в сточных водах, кроме того, недостаточно разработан вопрос определения количества компонентов СМС, оставшихся на предметах и вещах подвергнувшихся воздействию моющего средства, так называемой остаточной концентрации. Также гостированные методики определения ПАВ могут быть изменены в соответствии с современными новациями в развитии техники.

1.1 Общая характеристика синтетических моющих средств

Современный ассортимент синтетических моющих средств способен удовлетворить желания самого требовательного потребителя. Зачастую в арсенале хозяек имеются аналогичные по компонентному составу и назначению средства, отличающиеся лишь эргономичностью упаковки или видом отдушки, которые используются совместно или последовательно. Наиболее важные свойства каждый потребитель определяет самостоятельно, и зачастую предпочтение отдается второстепенным потребительским свойствам (эстетичность упаковки, запах, цвет) и совершенно не принимаются во внимание свойства обеспечивающие безопасность и эффективность, такие как состав, объемы дозирования, биоразлагаемость. Данный параграф имеет целью изучение и анализ ассортимента, потребительских свойств, и компонентов синтетических моющих средств.

1.1.1 Компоненты синтетических моющих средств и их характеристика

Прогресс науки и техники способствовал уходу в прошлое мыла хозяйственного и составов на его основе. Промышленность освоила производство синтетических моющих средств, обладающих более высокой эффективностью и экономичностью.

Процесс появления новых моющих средств протекает достаточно быстро за счет введения в состав синтетических моющих средств новых моющих компонентов. Тем не менее, появление значительного количества различных наименований средств без существенного отличия их потребительских свойств не отвечает интересам покупателей [55]. Проведенный обзор литературы не противоречит этому.

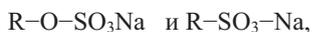
Современные синтетические моющие средства имеют сложный состав, который представлен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Состав современных синтетических моющих средств

Компонент СМС	Функция
ПАВ натриевых солей сульфированных высокомолекулярных спиртов или сульфированных парафиновых углеводородов	Снижение поверхностного натяжения раствора, повышение смачиваемости загрязненного текстильного материала
Карбонат и бикарбонат натрия, силикаты натрия, фосфаты различного состава, сульфат, хлорид натрия,	Улучшение моющих свойств
Соли перекисных кислот, перборат и перкарбонат натрия	Отбеливание, дезинфекция
Карбоксиметилцеллюлоза	Предотвращение ресорбции
Гидротропы (кумол- и ксилосульфонат, карбамид, низшие спирты)	Увеличение растворимости ПАВ в воде
Ферменты	Удаление белковых загрязнений
Гексахлорофен, трихлоркарбанилид,	Бактерицидное действие
Алкилоламиды	Стабилизация пены
Глицерин, силикон, аллантоин, растительные экстракты	Смягчающее действие на кожу рук

Основу моющего средства составляют поверхностно-активные вещества: анионоактивные (подвергаются электролитической диссоциации с образованием катионов и анионов) и неионогенные (не распадаются на ионы).

Широта ассортимента синтетических моющих средств (гранулированные, пасты, жидкости) обусловлена тем, что они содержат активную часть в виде натриевых солей сульфированных высокомолекулярных спиртов или сульфированных парафиновых углеводородов и большое количество различных добавок, необходимых для придания им требуемых потребительских свойств. Состав синтетических моющих веществ (СМВ) можно представить в виде следующих общих химических формул:



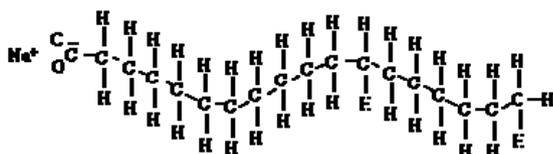
где R может быть как углеводородным радикалом с открытой цепью «алкил» (рисунок 1.1, I), так и углеводородным радикалом циклического строения «алкиларил» (рисунок 1.1, II) [1].

СМВ имеют на одном конце гидрофобную часть в виде довольно длинной углеводородной цепи (10-18 углеродных атомов), а на другом конце – гидрофильную группу (в виде сульфогруппы) [10]:

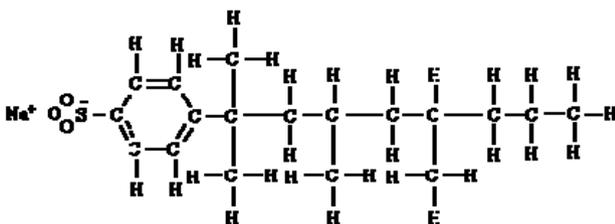


Моющие вещества, в состав которых входит неразветвленный углеводородный радикал, являются биологически разлагаемыми веществами, и, попадая в окружающую среду, могут быть переработаны микроорганизмами. Однако эффективность их действия при стирке ниже, чем у моющих веществ в состав, которых входит радикал «алкиларил», который в свою очередь, имея в составе бензольное кольцо, является очень устойчивой структурой.

Основная задача СМВ обеспечить хорошую смачивающую способность при стирке. Структура молекул моющего вещества понижает поверхностное натяжение воды, улучшая тем самым смачивающую способность раствора [115, 124]. Поверхностная активность зависит от структурных особенностей молекул ПАВ. Полярная (гидрофильная) часть молекулы моющего средства осуществляет растворимость мыла в воде, тогда как неполярная (гидрофобная) часть тормозит растворение и стремится вытеснить молекулу СМС из моющего раствора на поверхность [33]. С увеличением длины углеводородной цепи понижается растворимость.



Стеарат натрия
(I)



Алкилбензолсульфонат натрия
(II)

I) стеарат натрия; II) алкилбензолсульфонат натрия линейный (сульфонол)

Рисунок 1.1 – Строение углеводородного радикала

Для повышения эффективности в СМС добавляют неорганические соли: триполифосфат натрия, силикат натрия, сульфат натрия, пероксоборат (перборат) и пероксокарбонат (перкарбонат) натрия

(химический отбеливатель). Перекиси при нагревании выделяют активный кислород, который обладает отбеливающим свойством [113].

В состав СМС входят органические продукты, которые повышают их качество. К ним относятся антиресорбенты (натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, поливиниловый спирт, полимеры на основе акриловой кислоты), оптические отбеливатели (4,4-бис(триазол-2-ил)стильбен-2,2'-дисульфокислоты, стильбенилнафтоотриазолы, производные пиразолина, кумарина, хинолина, 2-стильбенбензоаксазолы и 2-стильбеннафтоксазолы), гидротропы (соли толуол-, ксилол-, кумолсульфокислот), энзимы (протеаза, амилаза, алкалаза, липаза и др.), ароматизаторы (экстракты вербены, скипидар, синтетические алканола, кислоты, и др.).

Современные синтетические моющие средства представляют сложные смеси далеко не безопасных органических и неорганических веществ. Для смягчения негативного воздействия дополнительных компонентов в моющее средство вводят глицерин, силикон, растительные экстракты. Естественно в зависимости от назначения СМС содержат компоненты, обеспечивающие потребительские свойства: моющую способность, сохраняемость, растворимость, пенообразующую способность, биоразлагаемость.

1.1.2 Потребительские свойства синтетических моющих средств

Безудержный рост производства синтетических моющих средств поднимает вопрос о необходимости контроля за их качеством, то есть выявление соответствия требованиям установленным ГОСТ РФ, которые придают им способность удовлетворять обусловленные (предполагаемые) потребности потребителя.

По назначению синтетические моющие средства подразделяются на средства для: хлопчатобумажных, шерстяных и шелковых тканей; стирки изделий из синтетических волокон; универсального использования; замачивания и предварительной стирки; мытья посуды, раковин, ванн и других предметов домашнего обихода; мытья стекол.

По консистенции синтетические моющие средства могут быть: гранулированные; жидкие; пасты. Гранулированные синтетические моющие средства для мытья предметов домашнего обихода представлены в большом ассортименте. Данные средства имеют доступную для потребителя цену, которая не всегда соответствует качеству.

Исследования процессов производства и применения моющих средств изложены в монографиях Ребиндера П.А., Тютюнникова Б.Н., Маркина З.М., Демченко П.А., Журавлева А.М., Неволлина В.Ф., Штюпеля Г.

Достоинства гранулированных моющих средств состоят в том, что они способны заменить жировые мыла, не имеют в составе пищевых жиров, не образуют при использовании в жесткой воде нерастворимых солей кальция и магния, обладают моющим действием в кислой среде. Они могут быть использованы для стирки изделий из натурального и искусственного шелка, шерсти, мехов, фетра [35]. Легко дозируются, хорошо растворяются в воде при комнатной температуре, не требуют предварительного смягчения воды.

Основным недостатком СМВ является их малая биоусвояемость (перевариваемость) микроорганизмами. Также вследствие высокой поверхностной активности и солубилизирующей способности СМС обезжиривают кожу рук, вызывая ее сухость. Дальнейшее расширение ассортимента СМС должно быть нацелено на создание нетоксичных биоразлагаемых моющих средств, подобных жировому мылу. Поэтому наиболее предпочтительны моющие средства, в основе которых лежат алкилсульфаты с неразветвленной (прямой) цепью, оказывающие эффективное моющее действие, с высоким уровнем биоусвояемости и “мягким” воздействием на кожу рук человека.

Потребительские свойства СМС включают: функциональность (эффективность и быстрота действия), эргономичность (консистенция, дозируемость, удобство упаковки), надежность (сохраняемость, определяется сроком годности), эстетичность (цвет, запах, дизайн,

информативность упаковки), безопасность (показатель активности водородных ионов; массовая доля фосфорсодержащих соединений, хлора, активного кислорода; пылеобразование; пенообразующая способность; смываемость (остаточная концентрация); биоразлагаемость) [5-А].

Выполнение требований к СМС достигается путем подбора их компонентов, как правило, это осуществляется на основании физико-химических свойств каждого компонента и их совместимости. Составление рецептур СМС основано на существующих представлениях о механизме моющего действия, сведениях об адсорбционных свойствах и пространственном строении поверхностно-активных веществ и выборе вспомогательных добавок [14].

Эффективность средства определяется его моющей способностью и по государственному стандарту должна быть не менее 85 %. Для повышения моющей способности промышленность использует комплексы анионоактивных и неионогенных ПАВ, повышающих эффективность моющего средства [18].

Надежность данной группы товаров связана, прежде всего, с их сохраняемостью и определяется сроком годности, который устанавливается, исходя из рецептурного состава средства. Если после окончания срока годности продукция может быть использована при условии корректировки назначения, то в маркировке приводят соответствующую информацию с указанием сведений о способах применения [101].

По существующему стандарту [85] кислотность моющего средства может лежать в пределах от 5 до 11,5 единиц рН. Отклонение от природного значения рН ведет к ухудшению состояния кожи.

Для осуществления сохранности имущества потребителя при воздействии синтетических моющих средств большое значение имеют: моющая, пенообразующая и отбеливающая способности.

В целом, для оценки воздействия синтетических моющих средств большое значение имеют химический состав, длительность применения

и температура. Степень раздражения можно уменьшить путем изменения химического состава, но это отрицательно сказывается на моющих свойствах.

Производство синтетических моющих средств должно учитывать предельно-допустимые значения показателей безопасности. Массовая доля фосфорсодержащих соединений, в пересчете на пятиокись фосфора (P_2O_5) $\sim 17\%$. Полное биологическое разложение поверхностно-активных веществ, входящих в состав средств, должно быть не менее 80% [86, 100].

Смываемость жидких СМС с керамической посуды для средств, содержащих анионные поверхностно-активные вещества должна составлять $- 0,5 \text{ мг/дм}^3$, а для неионогенных поверхностно-активных веществ $- 0,1 \text{ мг/дм}^3$ [85]. По государственному стандарту смываемость моющего средства определяется путем кипячения посуды в течение часа в закрытой емкости.

На этикетках синтетических моющих средств присутствует информация, которая носит рекламный характер, однако она не может приниматься во внимание, так как использование в наименовании товара таких характеристик, как «Экологически чистый», «Радиационно безопасный», «Изготовленный без применения вредных веществ», допускается только при указании нормативного или технического документа изготовителя, устанавливающего метод проверки (контроля) и позволяющего осуществлять идентификацию этих характеристик товара, а также при подтверждении их компетентными органами [49, 91, 129, 130].

1.1.3 Классификация и характеристика поверхностно-активных веществ

Современные СМС представляют собой многокомпонентные смеси, главный компонент которых – поверхностно-активные вещества (ПАВ), понижающие поверхностное натяжение.

По отношению к водным растворам поверхностно-активными являются спирты, жирные кислоты и их соли, амины и другие вещества, имеющие дифильное строение, т.е. полярную (функциональные группы) и неполярную часть (углеводородный радикал). Также к ПАВ относят менее полярные, чем вода, соединения (дипольный момент воды равен 1,84 Д), так как они взаимодействуют с водой слабее, чем молекулы воды между собой [69].

Согласно принципу независимости поверхностного действия (И. Ленгмюр) при адсорбции полярная группа, взаимодействует с полярной фазой раствора (втягивается в воду), в то время как неполярный радикал выталкивается в неполярную фазу. Уменьшение поверхностной энергии ограничивает размеры поверхностного слоя толщиной в одну молекулу ПАВ – мономолекулярный слой [32].

Синтетические моющие вещества состоят из молекул, молекулярная масса которых достигает 3000. Длина углеводородной цепи составляет около 30 \AA ($3 \cdot 10^{-9}$ м).

Подробная классификация поверхностно-активных веществ приведена в работе А. Шварца, Д. Пери, Д.Берч [110]. За основу данной классификации принято не их назначение, физические свойства или область применения, а различия в их химическом строении, то есть различия в природе гидрофильных и гидрофобных радикалов, а так же различия в характере промежуточных связей между ними.

Все ПАВ по характеру диссоциации принято разделять на две группы: ионообразующие и неионные. Ионообразующие поверхностно-активные вещества в свою очередь подразделяются на анионные, катионные и амфолитные [1]. В водных растворах анионных ПАВ поверхностно-активными свойствами обладает анион, в растворах катионных ПАВ – катион [62].

Наиболее широкое применение в СМС получили анионактивные ПАВ (аПАВ) – дифильные соединения, которые в водном растворе находятся в состоянии равновесия поверхностно-активных анионов и катионов металла (доноров электронов):



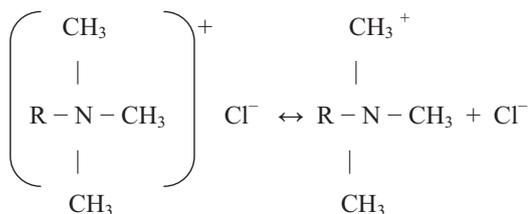
В качестве гидрофильной группы эти вещества могут содержать карбоксильную, сульфатную, сульфонатную группы. Гидрофобная часть обычно представлена предельными и непредельными алифатическими и алкилароматическими цепями [114].

При производстве СМС используются алкилбензолсульфонаты, алкилсульфонаты, алкилсульфаты, соли карбоновых кислот, алкилфосфаты, молекулы которых содержат от 10 до 20 атомов углерода в алифатической цепи.

Если алифатическая цепь содержит в качестве заместителя бензольное кольцо, то минимальное число атомов углерода снижается до 8-14 [115].

Катионактивными ПАВ (кПАВ) называют такие дифильные соединения, которые в водном растворе находятся в состоянии равновесия поверхностно-активных катионов и соответствующих анионов [14].

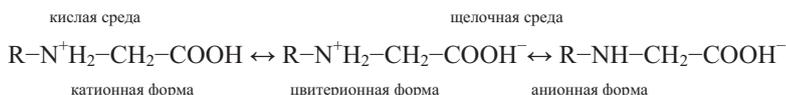
Например, соли первичных аминов, диссоциирующие по схеме:



Гидрофильность кПАВ определяется наличием в молекуле положительно заряженного гетероатома и остатка кислоты. Гидрофобность – алифатической цепью, которая может включать в качестве заместителей углеводородные разветвленные или циклические структуры. Молекула обязательно содержит гетероатом – азот, серу и фосфор. К таким ПАВ относятся соли первичных, вторичных и третичных аминов и фосфинов, их применяют в качестве вспомогательных добавок и

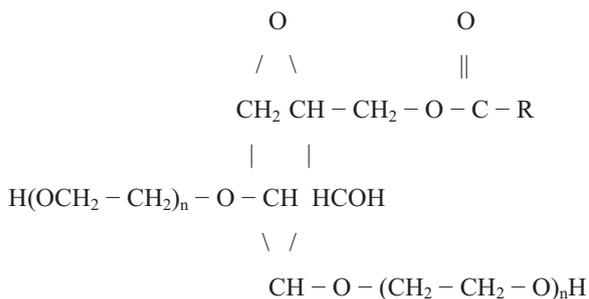
антистатических средств, действие которых основано на адсорбции их на тканях и образовании пленок, включающих электропроводящие ионы [115]. Катионные ПАВ обладают крайне незначительным моющим действием и поэтому не являются компонентами моющих средств. Адсорбируясь на отрицательно заряженных участках загрязнений поверхности, они придают ей гидрофобность и препятствуют смачиванию поверхности [62].

Амфолитными ПАВ (АмПАВ) называют дифильные соединения, которые в щелочной среде ионизируются до поверхностно-активного аниона, а в кислой до поверхностно-активного катиона [115, 1]:



При определенном значении рН в смесях, в изоэлектрической точке амфолитные ПАВ проявляют свойства неионогенных соединений [14]. Амфолитные ПАВ содержат две и более полярные группы, которыми могут быть функциональные группы катион- и анионоактивных ПАВ. Эффективно применение их для стирки изделий из синтетических и смешанных волокон, так как в этом случае устраняется пожелтение изделий, которое наблюдается вследствие старения волокон [66]. Применение амфолитных ПАВ в составе СМС ограничено их дефицитом, но эти ПАВ являются незаменимыми компонентами комплексного действия [115].

Неионогенными ПАВ называют такие дифильные соединения, которые в растворах не диссоциируют и, следовательно, не образуют ионов [111, 112]. Их дифильность обусловлена наличием функциональных групп, проявляющих лишь сольватирующую способность, но не склонных к диссоциации, например Твины, имеющие следующую структуру [1]:



Гидрофильными группами в этих соединениях являются этиленоксидная, 2-гидроксипропилендиокси группа, этаноламинная группа, диэтаноламинная и другие. Гидрофобными являются цепи, которые включают от 10 до 20 метиленовых групп. В производстве моющих и очищающих средств среди неионогенных ПАВ используются оксиэтиленовые производные алканолов и алкилфенолов с прямой или разветвлённой цепью и их производные, оксиэтилированные алкилфенолы, обладающие высокой моющей способностью, но токсичные. По объёму производства и потребления неионогенные ПАВ стоят на втором месте после анионоактивных. Они хорошо стабилизируют пены и оказывают благоприятное действие на ткани, меха и кожу. Используются в жидких или пастообразных моющих средствах, в гранулированные СМС вводятся в небольшом количестве (2...6 %) [46, 115].

С ростом длины углеводородного радикала поверхностная активность органических соединений увеличивается, что описывается правилом Траубе: прирост длины цепи в гомологическом ряду на одну CH_2 - группу ведет к увеличению поверхностной активности молекулы в $3 \div 3,5$ раза [1].

Отмечено, что смеси ПАВ часто обладают свойствами, резко отличающимися от свойств составляющих их компонентов. Эффект синергизма может проявляться в изменении поверхностных свойств (удельная свободная энергия, адсорбция на различных границах) или в изменении объёмных свойств (например, уменьшение критической концентрации мицеллообразования). Особенности смешанных систем

связаны с наличием специфических взаимодействий между молекулами ПАВ различных типов, которые могут приводить к усилению (синергизм) или ослаблению (антагонизм) действия смеси в отношении какого либо свойства системы.

Согласно принятой точке зрения [88] адсорбция и мицеллообразование у ионогенных ПАВ зависят от соотношения между силами Ван-дер-ваальсового притяжения и силами электростатического отталкивания, а у неионогенных ПАВ – от соотношения между силами притяжения углеводородных цепей и гидратацией, а также от площади поверхности оксиэтильных групп. Так, смеси содержащие одинаковую гидрофильную группу часто проявляют свойства близкие к идеальным [115, 125].

1.2 Последствия моющего процесса и его воздействия на окружающую среду

Рост объемов производства и потребления СМС ставит вопрос об отстирываемости моющего средства с текстильных изделий. В данном параграфе мы преследуем цель выявить влияние доли синтетического моющего средства на единицу отстирываемого материала, человека и окружающую среду. Для этого необходимо провести анализ объемов моющих средств использующихся для стирки и влияние концентрации СМС на качество данного процесса. Доля СМС используемого для стирки различается в разных источниках: государственных стандартах, рекомендациях производителя, экспериментальных исследованиях.

Анализ отстирываемости синтетического моющего средства позволит соотнести долю используемого (привлекаемого) синтетического моющего средства к массе отстирываемого материала. Именно это вызывает проблему исследования.

1.2.1 Объемы расходования синтетических моющих средств в процессе стирки

Эффективность стирки и остаточная концентрация моющего средства напрямую зависит от количества израсходованного СМС.

Переизбыток средства приводит к неблагоприятным экологическим последствиям, поэтому важно определить оптимальную дозу моющего средства.

Определение дозы средства для обеспечения эффективности стирки может быть произведено согласно "ГОСТ 22567.15-95 Средства моющие синтетические. Метод определения моющей способности" [31]. Для приготовления моющего раствора для эталонного образца ткани с сильным сложным загрязнением используется 5 г (8 мл) гранулированного СМС на 1 литр воды. В машину-автомат на 5 кг текстильных изделий на одну стадию заливается около 10-12 литров воды, суммарное потребление воды за весь цикл стирки 55 литров. Таким образом, эффективная концентрация СМС – $0,05-0,2 \text{ г/дм}^3$, то есть на 10-12 литров воды (бак стиральной машины-автомата) необходимо 5-25 г (10-50 мл) синтетического моющего средства [6-А].

В промышленности объем гранулированного синтетического моющего средства может быть определен экспериментально, по значению моющей способности – при достижении необходимого уровня качества стирки [118]. Но в связи с тем, что производитель обязан гарантировать качество стирки, и не имеет возможности контролировать непосредственно процесс, вероятно рекомендуемые производителем объемы моющего средства являются несколько завышенными. Так в маркировке гранулированных моющих средств производитель указывает рекомендуемый объем СМС (таблица 1.2), необходимый для качественной стирки 4,5 кг текстильных изделий с учетом жесткости воды, интенсивности загрязнений, типа стираемой ткани. Соблюдение рекомендаций производителя затруднительно, так как потребитель не имеет возможности в домашних условиях точно измерить объем и массу моющего средства. Считается, что чем больше использовано СМС для стирки, тем выше ее эффективность. В связи с этим необоснованно возрастают объемы потребления СМС, и, как следствие, возрастает химическая нагрузка на окружающую среду и организм человека [49].

Таблица 1.2 – Анализ рекомендуемых производителем объемов потребления СМС на одну стирку

Марка СМС	Производитель	Рекомендуемый производителем объем СМС, см ³			
		Вода средней жесткости		Жесткая вода	
		Средняя степень загрязнения белья	Высокая степень загрязнения белья	Средняя степень загрязнения белья	Высокая степень загрязнения белья
Ласка	Henkel	270	375	323,75	428,75
Дени		215	322	268	375
Persil		215	323	269	373
Дося	ООО Рекитт Бенкизер	215	322,5	268,75	376,25
Ariel	Проктер энд Гембл	212	318	268	375
Tide		212	265	318	371
Миф		230	345	285	400
INDEX	ОАО Невская косметика	178	208	213	243
Средний (оптимальный) объем:		218,38	309,81	376,69	367,75

Производитель «Проктер энд гембл» указывает на упаковке массу гранулированного СМС вмещаемого мерным стаканчиком (212 см³) – 150 г. На упаковке INDEX (ОАО Невская косметика) указано соотношение объема и массы моющего средства (178 см³ = 80 г). На упаковках остальных рассмотренных синтетических моющих средств приводиться объем необходимый для стирки (с учетом различной степени загрязнения, жесткости воды, типа ткани) и масса нетто упаковки, что также вводит в заблуждение покупателя относительно необходимого количества моющего средства.

Автоматические стиральные машины могут вмещать различную массу белья (4,5 кг; 3,5 кг) в связи с этим необходимо сделать пересчет рекомендуемого производителем объема синтетического моющего средства для стирки 1 кг загрязненных текстильных изделий (таблица 1.3)

Таблица 1.3 – Анализ рекомендуемых производителем объемов потребления СМС на одну стирку в расчете на один килограмм изделий

Марка СМС	Производитель	Рекомендуемый производителем объем СМС, мл			
		Вода средней жесткости		Жесткая вода	
		Средняя степень загрязнения белья	Высокая степень загрязнения белья	Средняя степень загрязнения белья	Высокая степень загрязнения белья
Ласка	Henkel	54	75	64,75	85,75
Дени		43	64,4	53,6	75
Persil		43	64,6	53,8	74,6
Дося	ООО Рекитт Бенкизер	43	64,5	53,75	75,25
Ariel	Проктер энд Гембл	42,4	63,6	53,6	75
Tide		42,4	53	63,6	74,2
Миф		46	69	57	80
INDEX	ОАО Невская косметика	35,6	41,6	42,6	48,6
Средний (оптимальный) объем:		43,68	61,96	75,34	73,55

Согласно данным таблицы 1.4 производители указывают содержание поверхностно-активных веществ в виде диапазона 5-15% или не более 15%. Что дает возможность произвести расчет концентрации ПАВ, в растворах синтетических моющих средств, приготовленных из объема рекомендуемого производителями (ОАО «Хенкель-ЭРА», Проктер энд Гембл, ОАО Невская косметика) (таблица 1.5). Из таблицы 1.5 следует, что концентрация анионных поверхностно-активных веществ в получаемом растворе превышает эффективную концентрацию ПАВ, равную 0,2 г/дм³. В связи с тем, что объем синтетического моющего средства, рекомендуемый для одной стирки разными производителями можно усреднить, будет целесообразно в конструкцию стиральной машины-автомата заложить механизм дозировки, который позволит сократить объемы использования синтетических моющих средств до необходимого уровня, обеспечивающего и качество стирки, и минималь-

ные остаточные количества моющих веществ на поверхности тканей. Автоматизированный механизм дозировки синтетического моющего средства должен учитывать: интенсивность загрязнения, жесткость воды, тип ткани, массу загрязненных изделий [11-А].

Таблица 1.5 – Рекомендуемая производителем концентрация ПАВ в растворе моющего средства

Марка СМС	Производитель	Рекомендуемая производителем концентрация ПАВ в растворе моющего средства для стирки 5 кг белья, г/дм ³	
		неионогенные	анионоактивные
Ласка	ОАО «Хенкель-ЭРА»	0,164	0,491
Ariel	Проктер энд гембл	-	0,409
Tide		-	0,409
Миф		0,168	0,505
INDEX	ОАО Невская косметика	0,073	0,218

Из анализа данных таблицы 1.5 можно сделать вывод о необходимости постоянного мониторинга остаточных количеств компонентов СМС (ПАВ) на ткани, и доработки методики определения нормы СМС, что может способствовать сокращению объемов потребления синтетических моющих средств в бытовых целях и снизить степень давления химических веществ на организм человека и окружающую среду [13-А].

1.2.2 Характеристика моющего процесса

В своей работе З.И. Бухштаб и А.П. Мельник [14] моющее действие охарактеризовали как работу, которую необходимо затратить на удаление загрязнителя, его перевод в раствор или устойчивую дисперсионную систему. Как было сказано ранее, частицы загрязнителя удерживаются на поверхности текстильных изделий за счет межмолекулярных сил, которые могут быть дисперсионными и диполь-

дипольными, а также в результате химического взаимодействия с образованием нерастворимых соединений или комплексов. В исследованиях Волкова В.А. показано, что удержание загрязнения осуществляется преимущественно за счет дисперсионных сил [24]. Очевидно, при стирке эти связи необходимо разорвать – механическим воздействием, проведением химической реакции, нагреванием. Поскольку поверхность с загрязнителем представляет собой гетерогенную систему, работа моющего действия может быть снижена за счет адсорбции на границе раздела фаз других веществ. Дифильные молекулы или ионы, в частности моющие ПАВ, как правило, проявляют необходимые для этого адсорбционные свойства [117].

Дифильные молекулы ПАВ, содержащиеся в СМС, после растворения концентрируются на поверхности раздела фаз, причем гидрофильные группы обращаются в сторону полярного растворителя, погружаются в неё, гидрофобные – обращаются в неполярную среду [42, 78, 121]. Действие поверхностно-активных веществ оценивается их способностью изменять поверхностное натяжение и свойства на границе раздела фаз при низких концентрациях [125]. Ассиметрия в строении дифильных молекул также способствует протеканию такого важного процесса как мицеллообразование или самоассоциация ПАВ в объеме моющего раствора [1, 53, 128]. Адсорбция и мицеллообразование объясняют основные особенности растворов моющих веществ и происходящие в них явления: смачивания моющим раствором, эмульгирования, суспендирования, пенообразования, солюбилизации [21, 117].

С течением времени после соприкосновения фаз происходит диффузия молекул каждой из фаз в другую, в результате чего постепенно будет достигнуто равновесное распределение компонентов в объемах контактирующих фаз и на межфазной границе. Однако состояние вещества на межфазной границе отличается от его состояния в объеме фазы. Свойства пограничного слоя, естественно, зависят от свойств соприкасающихся фаз и в первую очередь от сил межмолекулярного притяжения [7].

А.А. Амбразоном [6] была предложена классификация элементарных актов моющего процесса. Все акты можно разделить на два класса: непосредственно обеспечивающие моющее действие и вспомогательные, обеспечивающие оптимальные свойства моющих композиций. В первый класс входят [117]:

1. Смачивание поверхности и вытеснение загрязнений;
2. Диспергирование и эмульгирование загрязнений;
3. Стабилизация в растворе отдельных загрязнений;
4. Защита твердой поверхности от обратного осаждения загрязнений;
5. Солюбилизация;
6. Химическое и биологическое разложение загрязнений.

Во второй класс объединены вспомогательные акты:

1. Пенообразование;
2. Связывание солей жесткости;
3. Ингибирование коррозии;
4. Гидротропия;
5. Высаливание ПАВ;
6. Регулирование pH среды;
7. Эстетика композиции (отдушки и красители);
8. Акты и компоненты, придающие композиции нужную форму.

По мнению А.А. Амбразона, элементарным актом моющего действия является смачивание загрязнённой поверхности моющим раствором или растворителем, при котором происходит вытеснение загрязнений. Чистые волокна, особенно целлюлозные, смачиваются легко. Однако при обработке загрязнённой ткани, покрытой жировыми или маслянистыми веществами, приходится воздействовать посредством ПАВ на систему, состоящую из твердой поверхности и двух жидкостей – масла и водного раствора моющего средства [108]. Раствор моющего средства должен обладать избирательным смачиванием, чтобы вытеснить с поверхности масляное загрязнение [115]. Смачивающую способность жидкости характеризует угол смачивания. Величина этого угла зависит

от межфазных натяжений: водного раствора на границе с загрязнением ($\sigma_{\text{во}}$), водного раствора на границе с твердым телом ($\sigma_{\text{вт}}$) и масляного загрязнения на границе с твердым телом ($\sigma_{\text{ом}}$). Зависимость угла смачивания от межфазных натяжений выражается уравнением Юнга:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\text{во}} - \sigma_{\text{вт}}}{\sigma_{\text{ом}}}, \quad (1.1)$$

Чем меньше величина этого угла, тем лучше смачивающая способность. При растворении моющих ПАВ в воде происходит образование адсорбционных слоев, изменение равновесия поверхностных сил и углов смачивания.

Изменение свободной поверхностной энергии при отрыве частицы загрязнения от поверхности равно [117]:

$$\Delta G = \sigma_{\text{во}} + \sigma_{\text{вт}} + \sigma_{\text{ом}}, \quad (1.2)$$

Самопроизвольный отрыв частицы возможен при условии, что

$$\Delta G \leq 0 \text{ или } \sigma_{\text{ом}} \geq \sigma_{\text{вт}} + \sigma_{\text{во}}, \quad (1.3)$$

Как показывает анализ этого уравнения, чтобы адгезия загрязнения к твердой поверхности была нулевой или отрицательной, необходимо максимально уменьшить $\sigma_{\text{во}}$ и $\sigma_{\text{вт}}$, минимально меняя при этом $\sigma_{\text{ом}}$.

Добавление ПАВ приводит к тому, что межфазное натяжение на границе водный раствор – масляное загрязнение и водный раствор – твердая поверхность становится исключительно низким: $\sigma_{\text{во}}$ и $\sigma_{\text{вт}} \rightarrow 0$. Межфазное натяжение между загрязнением и поверхностью не изменяется. Поскольку $\sigma_{\text{во}} > \sigma_{\text{вт}}$, следовательно $\cos\theta < 0$, контактный угол смачивания маслом твердой поверхности увеличивается $\theta > 90^\circ$, площадь контакта между загрязнением и поверхностью стремится к нулю и при этом капля масла отделяется от поверхности. Угол смачивания поверхности водным раствором, соответственно, уменьшается и происходит растекание последнего по очищенной поверхности.

Основным термодинамическим критерием процесса вытеснения является работа вытеснения $W_{вн}$, равная разности работ адгезии к отмываемой поверхности загрязнения и моющего раствора [5]:

$$W_{вн} = W_{ав} - W_{ао}, \quad (1.4)$$

По аналогии с уравнением Дюпре для равновесной работы адгезии $W_{вн}$ в системе жидкость-жидкость-твердое тело можно записать

$$W_{вн} = \sigma_{оо} + \sigma_{вм} + \sigma_{ом}, \quad (1.5)$$

Таким образом, $W_{вн}$ – разность энергий взаимодействия двух жидкостей и твердого тела, т.е. работа вытеснения одной жидкости другой – показатель, определяющий процесс трехфазного смачивания и растекания. В идеальном случае работа вытеснения должна быть равна разности между работами адгезии воды и органической жидкости к твердому телу. Так как в уравнение (5) входят неопределяемые экспериментально величины, то межфазные натяжения можно представить как разность поверхностных натяжений по правилу Антонова, в соответствии с которым из большего вычитается меньшее поверхностное натяжение [95]. Поверхностное натяжение твердых тел определяется по краевому углу смачивания [1]. В зависимости от энергетического состояния системы А.А. Абрамзоном были получены различные выражения для работы вытеснения [23, 6]. Если поверхностное натяжение органической жидкости σ_o находится между поверхностными натяжениями водного раствора и твердого тела σ_e и σ_m , то работа вытеснения равна удвоенному межфазному натяжению жидкость-жидкость. В этом случае интенсивнее понижают поверхностное натяжение те ПАВ, у которых более гидрофобный радикал, так как ПАВ в моющих средствах водорастворимые и адсорбция происходит из водной фазы. Однако число атомов углерода в алифатической цепи не должна превышать $18 \div 20$, так как ПАВ с большим числом атомов углерода плохо растворимы в воде и концентрация их в моющем растворе недостаточна.

Для понижения поверхностного натяжения природа полярной группы не играет существенной роли, так же как и геометрия молекулы ПАВ (для этого эффекта указанные свойства второстепенны). Основываясь на свойстве адсорбции водомаслорастворимых ПАВ из водных и органических фаз, можно значительно понизить поверхностное натяжение.

Если поверхностное натяжение твердого тела σ_m занимает промежуточное положение между поверхностными натяжениями смачивающих жидкостей σ_o и σ_e , то работа вытеснения равна удвоенному межфазному натяжению водного раствора и твердого тела. На такую поверхность хорошо адсорбируются ПАВ, имеющие разветвленную и широкую неполярную группу, например, несколько алифатических радикалов или ароматическое кольцо. Полярная группа должна обладать высокой гидрофильностью.

Если поверхностное натяжение водного раствора σ_e находится между поверхностными натяжениями органической жидкости σ_o и твердого тела σ_m , то работа вытеснения равна нулю. При этом ПАВ не влияют на работу вытеснения.

Таким образом, термодинамика процесса вытеснения ясна и имеет строгую теорию, подтвержденную экспериментом. Однако моющий процесс в реальных системах коррелирует с работой вытеснения. Объясняется это тем, что процесс моющего действия протекает во времени и является кинетическим. Кинетические процессы не могут быть полностью описаны термодинамикой, так как в кинетических уравнениях термодинамические параметры входят только в энергию активации.

Процесс моющего действия должен описываться законом действия масс в форме [117]:

$$\frac{dm}{dt} = Z \exp(-f(W_{en}W_e) / (RT)C^{n_{ПАВ}}C_3^{n_2}), \quad (1.6)$$

где W_e – работа гистерезиса смачивания;

$C_{ПЛАВ}$ и C_z – концентрации ПАВ и загрязнения;

Z – предэкспонента, являющаяся функцией вязкости и гидродинамических условий системы.

Из уравнения видно, что работа вытеснения является только частью энергии активации. Другой частью является работа гистерезиса смачивания. Гистерезис смачивания представляет чрезвычайно важную, фундаментальную особенность смачивания реальных твердых тел. В большинстве случаев без учета гистерезиса смачивания нельзя правильно интерпретировать экспериментальные данные и осуществлять смачивание в желаемом направлении. Причиной гистерезиса смачивания являются неоднородность поверхности, разные процессы и реакции, протекающие при контакте жидкости с твердыми телами и др. [94]. Все эти факторы приводят к тому, что в моющем процессе приходится прикладывать дополнительные усилия для преодоления работы гистерезиса. Гистерезис смачивания является функцией межфазного натяжения моющий раствор – загрязнение. Следовательно, понижая межфазное натяжение практически до нуля, можно ликвидировать явление гистерезиса.

Моющий процесс зависит и от вязкости загрязнения, а также от приложенной внешней энергии. На практике не всегда удается достичь полного несмачивания загрязнением поверхности, а образуется некоторый равновесный, хотя и тупой, угол θ_p . В результате механического воздействия капля вытягивается, и отрыв происходит по её шейке. При этом на поверхности всегда остается микрокапля загрязнения. Чтобы полностью удалить ее, необходимо затратить работу A_r , которая, если процесс обратимый, по В. Клингу и Г. Ланге, равна:

$$A_r = \pi^{13} \sigma_{em} (3v)^{23} \left[4^{13} - (2 - 3\cos\theta_p + \cos^3\theta_p)^{13} \right], \quad (1.7)$$

где V – объем капли.

При постоянном количестве вещества с уменьшением толщины капли работа адгезии и механическая работа, необходимая для ее отрыва,

резко возрастает. Поэтому моющий процесс распадается на два периода: быстрого отделения загрязнений, и сравнительно долгого отмыwania более тонких пристенных слоев.

После отделения загрязнения его необходимо превратить в устойчивую эмульсию, иначе произойдет процесс ресорбции (обратного осаждения). Ионы ПАВ адсорбируются ориентированно на поверхности раздела масло-вода и образуют вокруг каждой капельки загрязнителя защитную оболочку. Гидрофобные углеводородные концы обращены в масло, а полярные группы направлены в воду. Эмульсию стабилизируют коллоидные ПАВ [115].

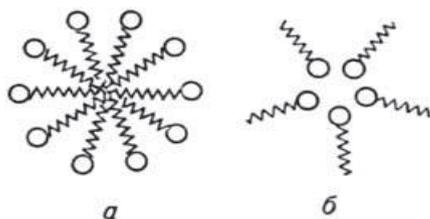
Как в водных, так и неводных растворах, молекулы ПАВ при достаточно низких концентрациях находятся в неассоциированном состоянии. Однако в определенной концентрационной области происходит самопроизвольный переход системы из молекулярного состояния в ассоциированное, т.е. образуются коллоидные растворы.

Мицеллообразование – процесс самопроизвольной ассоциации молекул ПАВ в растворе, в результате которого в системе ПАВ-растворитель возникают мицеллы-ассоциаты характерного строения, состоящие из десятков дифильных молекул. В прямых мицеллах ядро образовано гидрофобными радикалами, а гидрофильные группы ориентированы наружу. Число молекул ПАВ, образующих мицеллу, называют числом агрегации. Обычно числа агрегации колеблются в пределах $50 \div 100$, мицеллярные массы равны $10^3 \div 10^5$ [1].

Строение и свойства мицелл ПАВ обусловлены межмолекулярными взаимодействиями между компонентами системы. В случае водных растворов ионогенных ПАВ устойчивость мицелл определяется равенством сил притяжения неполярных (углеводородных) частей молекул и отталкиванием полярных (ионогенных) групп (рисунок 1.2) [117, 4-А].

Процесс стирки белья представляет собой гетерогенный физико-химический процесс удаления загрязнения из тканей путем экстракции их с помощью растворителя (водного моющего раствора). В 30-х годах прошлого столетия академик П.А. Ребиндер [76] разработал классиче-

скую химико-физическую теорию моющего действия растворов поверхностно-активных веществ. Она широко используется в настоящее время в науке и в практике. В последние годы был высказан ряд новых положений, относящихся к стирке белья.



а - сферическая прямая мицелла; б - обращенная мицелла

Рисунок 1.2 – Схематическое изображение ассоциатов ПАВ в воде

Процессы стирки рассматриваются с позиций теории массообмена, с учетом свойств волокнистых материалов (сорбционных, фильтрационных и др.), возможных направлений интенсификации существующих способов стирки и новых нетрадиционных методов воздействия на ткань. Факторы, влияющие на процессы стирки и полоскания, можно разбить на три основные группы:

- Характеризующие ткань, как объект стирки;
- Учитывающие физико-химические и другие свойства загрязнения;
- Оценивающие гидродинамические условия процесса.

Факторы первых двух групп определяют в основном скорость диффузионного переноса загрязнения в толще тканей (массоперенос), а факторы третьей группы характеризуют главным образом интенсивность массоотдачи с поверхностей тканей (массообмен). Между данными группами факторов имеются тесные взаимосвязи.

Важнейшими характеристиками тканей являются: природа составляющих волокон (хлопковые, льняные, шерстяные, химические), их структура (поверхностная плотность, вид переплетения, линейная плотность пряжи, показатель заполнения и др.). Большое значение для про-

цесса массопередачи при стирке тканей имеют такие специфические свойства, как фильтрующая и сорбционная способность, а также характер напряженно-деформационного состояния тканей. Гидродинамические свойства стирального раствора зависят от следующих параметров: скорости, плотности. Кинематической вязкости моющей жидкости, конструктивных параметров стиральной машины и др. Активизирующее действие на гидродинамические свойства моющей жидкости оказывают: вибрация, пульсационные воздействия, электрогидравлические, акустические колебания, барботаж и др.

В стиральных машинах имеют место следующие преобладающие виды взаимодействия ткани и жидкости: обтекание белья моющим раствором, создаваемое гребнями в барабанных машинах или перемещением потоков моющего раствора в активаторных машинах. И фильтрация жидкости через полотно под действием перепада давления при стирке методом прокачки и пульсации.

При анализе процесса массообмена в системе ткань-загрязнение-моющий раствор необходимо учитывать движущую силу, свойства объекта стирки и удаляемого из него загрязнения, а так же гидродинамику системы, определяемую конструкцией машины, которая позволяет установить ряд конкретных факторов, влияющих на процессы стирки тканей. К ним относятся следующие факторы: вид и концентрация загрязнения на тканях и в моющем растворе, поверхностная плотность тканей, вид переплетения, сорбционная и фильтрующая способности тканей время обработки, температура моющей жидкости, вид взаимодействия тканей и моющего раствора, скорость их относительного движения, расход моющей жидкости, промежуточный отжим тканей. Большое значение имеет применение интенсифицирующих воздействий в виде: сопел, вибрации, электрогидравлических и ультразвуковых колебаний [9, 39].

Наиболее значимыми факторами, влияющими на процесс стирки, являются следующие: продолжительность стирки, температура моющего раствора, интенсивность перемешивания ткани, вид и концентрация загрязнения, поверхностная плотность и плотность структуры ткани,

вид и концентрация моющих средств, удельный расход воды, процесс фильтрации.

1.2.3 Синтетическое моющее средство как фактор отстирываемости

Силы притяжения углеводородных частей молекул ПАВ в воде можно отождествить с гидрофобными взаимодействиями, которые обуславливают кооперативность мицеллообразования; отталкивание полярных групп, геометрия молекул ПАВ, зависимость поверхностного натяжения на границе раздела мицелла-растворитель от радиуса мицеллы приводит к ограничению роста мицелл [52].

При переходе углеводородных радикалов из водной фазы в ядро мицеллы происходит изменение структуры воды. Нарушение структуры воды, а также увеличение конформационной энтропии радикалов в ядре мицеллы, по сравнению с водной фазой, приводит к существенному увеличению энтропии системы в целом, что и определяет во многих случаях энтропийный характер мицеллообразования в водной среде [1].

Мицеллообразование происходит в определенном интервале температур для каждого ПАВ, важнейшими характеристиками которого являются точка Крафта (нижний температурный предел мицеллообразования 283÷293 К) и точка помутнения (верхний температурный предел 323÷333 К). За пределами данного интервала мицеллообразования не происходит, поэтому стирка с использованием ПАВ при слишком высоких или низких температурах является менее эффективной.

Для водных систем переход из молекулярного состояния в мицеллярное происходит в достаточно узком концентрационном интервале. При граничных концентрациях многие свойства растворов сильно изменяются. Эти граничные концентрации лежат выше и ниже некоей средней критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Критическая концентрация мицеллообразования – концентрация ПАВ в растворе, при которой в системе образуются в заметных количествах

устойчивые мицеллы [115]. Выше ККМ весь избыток ПАВ находится в виде мицелл. ККМ (или C_k), определяется как концентрация ПАВ, при которой в его растворе возникает большое число мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами), и резко изменяется ряд свойств раствора [5, 128].

А.А. Агеев предлагает для систем, имеющих широкую область перехода от молекулярного состояния к коллоидному, определять граничные концентрации. Эти концентрации лежат выше и ниже средней ККМ и определяются по первой производной зависимости какого-либо свойства раствора ПАВ от его концентрации. Такой подход к решению сути проблемы осуществил В.П. Тихонов, определяя критические концентрации ассоциации (ККА), т.е. переход системы от молекулярного состояния к предассоциатам (нижняя граница) и далее к коллоидному состоянию, определяя критическую концентрацию завершения мицеллообразования [1].

Теоретические разработки, связывающие строение молекул с критической концентрацией мицеллообразования в водных и органических растворах, к сожалению, не позволяют предсказать ККМ ПАВ. В этой связи используются эмпирические зависимости ККМ от строения молекул ПАВ [1].

Поскольку высокая поверхностная активность ПАВ сопряжена с малой "истинной" (молекулярной) растворимостью, мицеллообразование является исключительно важным для практики явлением, которое позволяет иметь в растворе запас ПАВ, во много раз превосходящий молекулярную растворимость, обеспечивает такие важные технологические свойства мицеллярных систем как солюбилизация, моющее действие, образование микроэмульсий. Вместе с тем, ККМ является важной технологической характеристикой растворов ПАВ, так как именно при такой концентрации растворов проявляются их наиболее оптимальные свойства. Например, именно при ККМ растворы ПАВ обладают наиболее высоким моющим действием. Превышение концентрации растворов выше ККМ снижает эффективность растворов ПАВ [4].

Для предотвращения ресорбции загрязнения в состав СМС вводят специальные защитные коллоиды (КМЦ). Повторное осаждение загрязнений в случае неионогенных веществ меньше.

Солюбилизация – коллоидное растворение, самопроизвольное и обратимое проникание какого-либо низкомолекулярного вещества, слабо растворимого в данной жидкой среде, внутрь находящихся в ней мицелл поверхностно-активного вещества или молекулярных клубков (глобул) высокомолекулярного соединения. Ряд авторов считает, что механизм солюбизации проявляется, в основном, для удаления остаточных жировых загрязнений, т.к. достаточно полная очистка от них достигается лишь при концентрациях выше ККМ. В настоящее время нет экспериментальных доказательств влияния этого процесса на моющее действие, и отсутствует оценка его количественного вклада [115].

Возникающая при стирке пена вызывает у потребителя психологический эффект качества стирки, что не всегда так. Для стабилизации пен используют длинноцепочечные моющие ПАВ. Для гранулированных СМС, предназначенных для механической стирки, пенообразование снижают при помощи неионогенных ПАВ с низкой пенообразовательной способностью или пеногасителей.

Полярная часть молекул неионогенного ПАВ может существенно превосходить по размерам неполярный углеводородный радикал. Уже при степени оксиэтилирования равной 5, длина оксиэтиленовой цепочки больше углеводородного радикала, содержащего 12 атомов углерода. Установлено, что для хорошей растворимости таких ПАВ необходимо вводить в полярную часть не менее чем одну группу оксида этилена на каждые два атома углерода в радикале. Увеличение числа метиленовых групп в молекулах поверхностно-активного вещества приводит к росту поверхностной активности. Эта зависимость при $c \rightarrow 0$ описывается уравнениями [1]:

$$G = G_0 e^{(-\Delta w_1/RT)n_{CH_2}}, \quad (1.8)$$

$$\text{или } \ln G = \ln \frac{\Delta S}{R} - \left(\frac{\Delta W_1}{RT} \right) n_{CH_2}, \quad (1.9)$$

где G_0 – поверхностная активность одного моль полярных групп ПАВ,

ΔW_1 – работа перехода одного моль метиленовых групп ПАВ из раствора в адсорбционный слой,

n_{CH_2} – количество метиленовых групп в молекулах ПАВ.

Зависимость наименьшего поверхностного натяжения от числа атомов углерода в гидрофобном радикале ионогенных ПАВ обычно проходит через минимум при количестве метиленовых групп 12...14. Следует отметить, что большинство технологических свойств растворов ПАВ, таких как моющее действие, биологическая разлагаемость, пенообразующая способность и др., также имеют экстремальную величину при таком числе атомов углерода в гидрофобной цепочке. Связано это в первую очередь с тем, что температура точки Крафтса у веществ с количеством атомов углерода в гидрофобной цепочке, равным 14 и выше составляет 25 °С, поэтому их растворимость в воде с комнатной температурой ограничена, и насыщения адсорбционных слоев у таких ПАВ не достигается [1].

Поверхностное натяжение растворов ПАВ зависит как от длины углеводородного радикала, так и от природы полярной группы. Имеются сведения, что при изменении длины оксиэтилированной цепочки неионогенных ПАВ значение минимального поверхностного натяжения водных растворов проходит через минимум. У сульфатированных неионогенных ПАВ минимальное поверхностное натяжение увеличивается с ростом степени оксиэтилирования, т.е. по мере увеличения их гидрофильности [1].

Можно отметить, что в отличие от растворимости, когда введение первых двух групп оксиэтилена не влияет существенно на температуру растворения ПАВ, минимальное поверхностное натяжение существенно растет при увеличении числа оксиэтиленовых групп в молекулах как алкилсульфатов (ДС), так и алкилфенолов (ОП). Такое влияние,

возможно, связано с увеличением площади молекул в насыщенном адсорбционном слое. Натриевые соли снижают поверхностное натяжение воды сильнее, чем аммонийные и поэтому должны быть более предпочтительны при разработке композиций моющих и смачивающих веществ [1].

Сульфатирование неионогенных ПАВ позволяет получить новый класс веществ, способных растворяться как в холодной, так и в горячей воде и устойчивых в водных растворах в присутствии существенного количества солей. Обычно сульфатирование проводят до 105-ой степени конверсии. Однако можно проводить сульфатирование и до меньших степеней конверсии, получая смеси ПАВ – неионогенного и сульфатированного неионогенного. Изменение степени сульфатирования следует проводить до такой величины, пока не будет достигнута достаточно хорошая растворимость полученной смеси. Уменьшение степени сульфатирования, т.е. снижение гидрофильности ПАВ приводит к меньшим значениям минимального поверхностного натяжения. Это положительное изменение поверхностных свойств сульфатированных ПАВ связано с образованием смесей, обладающих синергетическими свойствами [1].

В растворах смесей ПАВ предельное значение поверхностного натяжения уменьшается по сравнению с растворами этих ПАВ, взятых в отдельности. В смесях различных по природе ПАВ, например, анионоактивных и неионогенных, синергетический эффект возрастает по мере увеличения содержания неионогенного вещества. Механизм данного явления связан с тем, что при формировании адсорбционного слоя на поверхности водного раствора, с воздухом ионизированные молекулы анионоактивных ПАВ кроме притяжения углеводородных гидрофобных цепочек испытывают электростатическое отталкивание, не позволяющее этим заряженным частицам создать монослой с предельно плотной упаковкой. В таком адсорбционном слое всегда остается некоторая незанятая углеводородными радикалами часть поверхности. Введение неионогенных молекул способствует более

плотной упаковке адсорбционного слоя, когда молекулы нПАВ располагаются между поверхностно-активными ионами, взаимодействуют с ними за счет сил притяжения углеводородных радикалов и образования водородных связей с атомами кислорода полярных заряженных групп. Аналогично и введение ионных ПАВ в раствор неионогенных веществ также способствует более плотной упаковке адсорбционного слоя в результате образования совместных сольватов и частичной дегидратации оксиэтиленовых цепочек нПАВ. Наибольший синергетизм проявляется в растворах смесей ПАВ, имеющих наибольшие различия в строении молекул, особенно их полярных частей [1].

Наибольшая поверхностная активность, минимальное поверхностное и межфазовое натяжения соответствуют комплексу с нулевым значением электрокинетического потенциала, т.е. проявляются при отсутствии электростатического отталкивания в адсорбционных слоях.

Ионогенные вещества при повышении температуры легче переходят в раствор. Поэтому их адсорбционная способность ухудшается, и поверхностное натяжение в результате десорбции ПАВ с поверхности может расти. Эти два противоположных процесса, а именно, снижение поверхностного натяжения растворителя при нагревании и частичная десорбция ПАВ способны привести к сложной, подчас экстремальной зависимости [1].

Рецептура большинства синтетических моющих средств предполагает использование менее 5 % неионогенных поверхностно-активных веществ и от 5 до 15 % анионоактивных ПАВ. Самым распространенным и используемым анионоактивным ПАВ является лаурилсульфат натрия. Таким образом, в среднем содержание аПАВ в СМС – 10 %. Определение доли участия синтетического моющего средства в моющем процессе затруднительно, так как расчеты затрудняют определение точного числа загрязняющих частиц и количества молекул поверхностно-активного вещества задействованных в процедуре диспергирования и эмульгирования загрязнения. Рассчитать количество

ПАВ действительно участвовавшего в моющем процессе можно косвенным методом через определение разницы между объемом поверхностно-активного вещества потраченного на стирку и суммы объемов ПАВ абсорбированного волокнами и оставшегося в моющем растворе по окончании стирки.

1.2.4 Механические процессы, происходящие при стирке в стиральной машине

Согласно данным исследований Лысенко Я.А. [48] наиболее важным признаком классификации является способ активации моющего раствора. Стиральные машины по указанному признаку можно разделить на:

- Активаторные;
- Барабанные;
- Воздушно-пузырьковые;
- Ультразвуковые;
- Вибрационные.

Методы интенсификации процессов стирки можно условно разделить на физико-химические и механические. Физико-химические методы направлены на создание условий, позволяющих целенаправленно регулировать поверхностные свойства и проницаемость волокна или диффузионно-сорбционные характеристики загрязнения. Основные пути физико-химической интенсификации стирки заключается в совершенствовании температурного режима и использования для стирки высокоэффективных моющих средств [93].

Механические методы предусматривают оказание механических воздействий на ткань или моющий раствор (активация моющего раствора) и реализуются при разработке стиральных машин. Сущность активации состоит в сообщении энергии моющему раствору, что вызывает движение его, а вместе с ним и белья. Способы передачи энергии моющему раствору весьма разнообразны [81].

При использовании традиционных механических способов стирки воздействие на ткань сводится к трению стираемых изделий друг о друга, о стенки рабочего органа машины и турбулизации моющего раствора при помощи диска с лопастями, лопастной мешалки, вращающегося барабана с гребнями. К методам интенсификации относятся вакуумирование обрабатываемого текстильного материала, гидравлическое продавливание моющего раствора через ткань, применение активных гидродинамических циклов (режимов) (наложение поля ультразвуковых или акустических колебаний) [54].

За рубежом проведено большое количество исследований по интенсификации процессов стирки в текстильной промышленности. В ряде случаев для этой цели использовали вибрационные механизмы (турбинатор фирмы «Benniger» (Швейцария), вибратор ромбовидной формы фирмы «Orgretewerken» (Швеция), промывная машина «Viborotex» (Германия)) [93].

Наиболее просты и имеют низкую цену стиральные машины активаторного типа. Они представляют собой бак для стирки, к которому присоединен электромотор, приводящий в действие активатор расположенный внутри бака. Водный раствор моющего средства вместе со стираемыми изделиями попеременно вращается из одной стороны в другую, за счет действия активатора. При таком воздействии потоки воды проникают через волокна, и отстирывают загрязнение. В результате постоянной смены направления вращения белье скручивается, и ткань утрачивает свои потребительские свойства. Подобный недостаток может быть устранен при применении риверсивного движения активатора, что в свою очередь приводит к увеличению потребления электроэнергии [83].

Активаторные машины могут быть оснащены активаторами в виде выступающего над уровнем моющего раствора шнека или стержня (активаторные стиральные машины) [38].

Стиральная машина барабанного типа имеет следующее устройство: бак, внутри которого вращается барабан с перфорированными ребрами внутри, стенки которого имеют большое количество отверстий.

К баку подключены системы подачи и слива воды. Барабан вращается, белье внутри него поднимается вверх при помощи ребер, падает в моющий раствор (весь процесс имитирует отбивание о воду) [44, 84].

Стиральные машины барабанного типа имеют определенные недостатки: длительное время стирки, меньшую отстирываемость и более высокую остаточную влажность текстиля в сравнении с активаторными машинами, оснащенными центрифугами для отжима [48].

В современных моделях стиральных машина барабанного типа применяется система принудительного впрыскивания: вода под действием напора, создаваемого специальным насосом, сильной струёй впрыскивается в белье, распластанное по стенкам барабана. Система впрыска может быть основным методом активации моющего раствора (струйные стиральные машины), а может использоваться как дополнительная струйная активация [13]. Струйный механизм активации применяется в универсальной центробежной стиральной машине, которая работает следующим образом. Барабан заполняется бельем и начинает вращение. После того, как барабан наберет полные обороты, верхний слой водяной сетчатой воронки достигнет пропеллерообразных выступов, которые неподвижно закреплены на крышке бака и отбрасываются в центр воронки барабана, производя, таким образом, рабочую циркуляцию воды. Моющий раствор, проходя через сетчатую воронку и стираемый текстиль, поступает на конусообразную стенку бака за счет центробежной силы вращения барабана. Загрязнения, выносимые струёй воды, оседают на дне бака [48, 54].

В странах западной Европы, США, Кореи, Японии производят воздушно-пузырьковые машины для стирки различных изделий, в том числе и для стирки текстильных материалов. Такие стиральные машины оснащены компрессором, который нагнетает в воду воздух (воздушные пузырьки). Стирка в этом случае осуществляется при помощи лопающихся пузырьков воздуха, которые создают ударную волну и тем самым «выбивают» загрязнение из волокон за счет эффекта кавитации. Стирка осуществляется в холодной воде. Недостатками воздушно-пузырьковой

системы являются: скручивание белья, повышенный расход воды и моющего средства.

В литературе имеются указания на возможность использования акустических колебаний, пневмоимпульсных воздействий, гидроакустических колебаний. Известны работы по исследованию влияния ультразвукового воздействия на промывку тканей в потоке и разработан способ ее интенсификации с использованием гидроакустических излучателей вихревого типа [83].

Используемые в большинстве стиральных машин способы активации процесса стирки себя исчерпали, но в литературных источниках есть информация, что имеются способы, которые дадут возможность повысить эффективность стирки. К таким методам можно отнести стирку с УЗ активацией моющего раствора, но она почти не используется в выпускаемых стиральных машинах [9]. Ультразвуковые стиральные машины избавляют текстиль от загрязнений с помощью акустических колебаний. Эффект от подобной процедуры практически равен простому замачиванию в моющий раствор.

Вибрационные стиральные машины оснащены вибрирующей мембраной, которая эффективно прокачивает моющий водный раствор через ткань. Работа подобного устройства сопровождается высоким уровнем шума, большим расходом воды и электрической энергии. Известен препарат «Turbo» фирмы «Smith&Co» (Великобритания). Степень турбулентности в нем регулируется посредством изменения частоты и амплитуды колебания роликов. Частота регулируется в пределах 1,1-1,3 Гц. В результате движения роликов по системе «Turbo» создается турбулентное движение жидкости, улучшается фильтрация ее через ткань, что интенсифицирует промывку. Хотя механические вибраторы и дают при определенных условиях промывки эффект обработки, но широкого практического применения в бытовых машинах эти устройства не нашли. Работы в этом направлении не являются наиболее перспективными, так как конструкции вибраторов довольно сложны, энергоемки, малонадежны при эксплуатации.

Таким образом, наиболее эффективными в моющем процессе являются стиральные машины барабанного типа, в связи с этим при проведении исследований считаем целесообразным применение не лабораторных машин, предусматриваемых гостированными методиками, а стиральных машин-автоматов барабанного типа с фронтальной загрузкой.

1.2.5 Воздействие поверхностно-активных веществ на окружающую среду

Неконтролируемое применение СМС представляет опасность для здоровья населения, увеличивая с каждым его привлечением в быту ежедневную суммарную химическую нагрузку на организм человека. Анализ физико-химических свойств ПАВ не противоречит исследованиям О.Л. Потемкиной [71], которая относит ПАВ к приоритетным загрязнителям окружающей среды.

Известно, что среди людей, работающих на производстве товаров бытовой химии, распространены аллергические заболевания верхних дыхательных путей, слизистых глаз и кожи, снижение иммунореактивности организма [119, 120]. Аллергия чаще всего возникает при воздействии химических веществ в низких дозах и концентрациях. ПАВ относят к факторам слабой интенсивности, воздействию которых подвергается значительная часть населения независимо от пола, возраста, состояния здоровья, профессии [29, 30]. Это является причиной того, что в настоящее время, как в России, так и за рубежом отмечается рост числа аллергических заболеваний химической этиологии среди рабочих и взрослого населения, не имеющего профессионального контакта с СМС, а также у детей (до 65 %). Как правило, выделяют «экзему домашних хозяек», которая регистрируется у женщин, пользующихся синтетическими моющими и чистящими средствами в быту, «пеленочный дерматит» у детей младшего возраста, как результат действия остаточных количеств СМС на бельё [71]. Дерматит развивается не только после

непосредственного контакта с СМС, но и от их пылевидных форм, содержащихся в атмосфере помещения.

В среде обитания человека ПАВ обычно определяются на уровне невысоких концентраций, что представляется для контролирующих органов и тем более для потребителя не опасным. При изучении фактического загрязнения воздушной среды жилища, установлено, что анионные ПАВ присутствуют в ней на уровне следовых количеств ($0,0019 - 0,0077 \text{ мг/м}^3$), в смывах с пола и поверхностей предметов в жилых и вспомогательных помещениях их концентрации составляют $0,010 - 0,039 \text{ мкг/см}^2$. В быту при использовании моющих препаратов количество аПАВ на поверхности кожи человека и тканей одежды могут достигать соответственно 9 и 20 мкг/см^2 .

Такое значительное расхождение в концентрациях ПАВ вызывает некоторые сомнения в их достоверности. В то же время считаем необходимым подчеркнуть, что не в последнюю очередь это может быть обусловлено небрежностью производителей. В частности, они указывают на упаковке массу нетто в граммах, а рекомендации по употреблению приводят в мл. Однако в исследованиях на это никто не обращает внимания. Установлена прямая зависимость величины остаточных количеств детергентов на поверхности кожи рук от продолжительности контакта и концентрации моющих растворов. В частности авторы исследования [71] приводят остаточные количества анионных ПАВ в белье детских (ясли-сад) и родовспомогательных учреждений составляют соответственно $0,0016 - 0,0400 \text{ мг/см}^2$ ($0,12 - 1,60 \text{ мг/г}$) и $0,00032 - 0,00050 \text{ мг/см}^2$, ($0,029 - 0,040 \text{ мг/г}$). Содержание ПАВ в производственных выбросах достигает 60 мг/м^3 . Тем не менее, несмотря на малую токсичность ПАВ, и химических препаратов на их основе, возможны острые отравления ими [122, 123]. Острые бытовые отравления средствами бытовой химии встречаются чаще всего и среди детей в 5% заканчиваются летально.

Контакт кожи человека с водными растворами ПАВ и химических препаратов на их основе вызывает снижение количества общих липидов и

изменение активной реакции рН на её поверхности [29, 30]. Что сопровождается значительным уменьшением содержания аминокислот. В то время как аминокислотный фон восстанавливается через 48-72 часа, восстановление концентраций липидов происходит медленнее, что обуславливает ухудшение функционального состояния кожных покровов, и сопровождается развитием дерматитов. Следует заметить, что изменение рН в щелочную сторону активизирует действие ПАВ. Как известно, водородные ионы являются биологическими катализаторами. Сдвиги рН приводят к денатурации белка. ПАВ, проникая через неповрежденную кожу в организм, вызывают также структурные и морфологические изменения в ней, действуют на различные биологические системы, белки, ферменты [28, 43].

В зависимости от свойств полярной группы по своей токсичности ПАВ располагаются в ряд: кПАВ > аПАВ > нПАВ > АмПАВ.

О.Л. Потемкина [71] установила математическую зависимость токсичности и опасности СМС от содержания в их рецептурах поверхностно-активных веществ и ферментных добавок, а также близкую к линейной зависимость аллергенного действия СМС от концентрации энзимов.

В настоящее время введен термин «экологически чистые ПАВ» или биоприоритетные ПАВ, т.е. те ПАВ, которые наносят минимальный вред, либо не наносят его совсем, живым организмам [68]. Неионные поверхностно-активные вещества не обладают активностью, и характеризуются различной степенью биоразлагаемости.

Среднее использование ПАВ на одного жителя составляет 2,5 г в сутки. При нормах водоотведения в пределах 125-350 дм³ на человека в сутки средняя расчетная концентрация ПАВ в бытовых сточных водах составит 7,1-20 мг/дм³ [1], что свидетельствует о превышении норм расхода ПАВ. Не следует исключать того факта, что потребители не озабочены давлением привлекаемых СМС (и ПАВ в их составе) на природу и человека.

Большая трудность очистки воды от ПАВ состоит в том, что различные ПАВ в водоёмах чаще всего встречаются в виде смеси отдельных гомологов и изомеров, каждый из которых проявляет индивидуальные свойства. Различен и механизм их биохимического разложения. Во взаимодействии анионоактивных веществ, входящих в смесь, наблюдается синергизм, поэтому общее влияние N, оказываемое смесью ПАВ, определяется следующим образом:

$$N = Q_1P_1 + Q_2P_2 + \dots + Q_nP_n = 2\% Q_iP_i, \quad (1.10)$$

где Q_i – влияние, оказываемое каждым анионоактивным веществом, входящим в смесь, взятым в концентрации, равной суммарной концентрации смеси;

P_i – относительная доля каждого вещества, входящего в смесь.

Появляющиеся в настоящее время, синтезированные ПАВ, способны накапливаться в них на протяжении длительного времени, особенно если состоят из смеси изомеров с различной скоростью расщепления. Учитывая среднюю рассчитанную концентрацию ПАВ 7,1-20 мг/дм³ [117], нормирование присутствия в водоёмах смеси ПАВ должно производиться по правилам, рекомендованным для смесей химических веществ. Согласно ГОСТ [85] предельно допустимая концентрация (ПДК) аПАВ в воде водоёмов составляет 0,5 мг/дм³, неионогенных – 0,1 мг/дм³ [72]. Показателем химической опасности синтетических ПАВ является их пенообразующая способность, которую также необходимо учитывать при повторном использовании очищенных сточных вод в техническом водоснабжении промышленных предприятий.

Следует также заметить, отличительная особенность воздействия ПАВ на окружающую среду состоит в усилении воздействия других загрязняющих веществ. Данный отрицательный эффект получается за счет улучшения инфильтрации (проникновения) загрязняющих веществ из почвы в водоемы, в которых содержатся избыточные концентрации

поверхностно-активных веществ. Также ПАВ способны смывать с поверхности закрепившиеся загрязнители и разрушать баланс загрязняющих веществ в окружающей среде, тормозя процесс их естественной переработки. Здесь особняком стоят фосфаты, они способны вызывать наружные, дерматологические заболевания. Что наиболее опасно, проникая непосредственно в кровь, они изменяют процентное содержание в ней гемоглобина, вызывают изменение плотности сыворотки крови, содержания белка. Нарушаются функции печени, почек, скелетных мышц, что приводит к тяжелым отравлениям, нарушению обменных процессов и обострению хронических заболеваний.

Один из основных негативных эффектов ПАВ в окружающей среде – понижение поверхностного натяжения. Например, в океане изменение поверхностного натяжения приводит к снижению показателя удерживания CO_2 и кислорода в массе воды. Немногие ПАВ считаются безопасными (алкилполиглюкозиды), так как продуктами их деградации являются углеводы. Однако при адсорбировании ПАВ на поверхности частичек земли/песка степень/скорость их деградации снижаются многократно. Так как почти все ПАВ, используемых в промышленности и домашнем хозяйстве, имеют положительную адсорбцию на частичках земли, песка, глины, при нормальных условиях они могут высвобождать (десорбировать) ионы тяжёлых металлов, удерживаемые этими частичками, и тем самым повышать риск попадания данных веществ в организм человека [126].

1.3 Мониторинг потребления моющих средств и их содержания в природных объектах

Хотя поверхностно-активные вещества находят своё применение во многих отраслях народного хозяйства, большая часть производимых ПАВ используется в составе моющих средств, в производстве тканей и изделий на основе синтетических и природных волокон. Так же крупным потребителям ПАВ относятся нефтяная, химическая

промышленности, промышленность строительных материалов и ряд других [41]. Таким образом, поверхностно-активные вещества попадают в окружающую среду не только при использовании синтетических моющих средств, но такое использование является наименее контролируемым, так как осуществляется разными людьми, при различных условиях, не имеет точных инструкции, нарушение которых ведет к неотвратимым значимым последствиям [61]. Организация технологического процесса нефтяной или химической промышленности имеет обязательной стадией разработку проектной документации по охране окружающей среды с целью предвидения последствий (результатов) взаимодействия намечаемой хозяйственной деятельности. Такие мероприятия позволяют проводить мониторинг и предотвращение попадания ПАВ в окружающую среду [63].

Данный параграф имеет целью изучение и анализ потребления синтетических моющих средств, а также существующих методов определения поверхностно-активных веществ и их содержания в различных объектах.

1.3.1 Анализ роста потребления синтетических моющих средств и его предполагаемые последствия для окружающей среды

Как показали исследования, имеет место постоянное наращивание производств в России, так как для производства используется дешевая сырьевая база – продукты нефтепереработки, что способствует увеличению объемов экспорта гранулированных синтетических моющих средств. Основными производителями синтетических моющих средств в России являются:

1. ООО «Проктер энд Гембл–Новомосковск» (Тульская обл.);
2. ОАО «Нэфис косметикс» (г. Казань, респ. Татарстан);
3. Заводы компании Henkel, ООО «Интерфил»;
4. Филиал ООО «Рекит-Бенкизер» (г. Клин, Московская обл.);
5. ЗАО «Аист» (г. Санкт-Петербург);

6. Филиал ОАО «Невская косметика» (г. Ангарск, Иркутская обл.);
7. ОАО ПКК «Весна» (г. Самара);
8. ОАО «Сода» (г. Стерлитамак, респ. Башкортостан);
9. ОАО «Волгодонский химический завод «Кристалл» (Ростовская обл.) и прочие [60].

Возрастает применение среди населения стиральных машин-автоматов, что в свою очередь вызывает рост применения синтетических моющих средств, которые со временем становятся дешевле и доступнее. Большим спросом пользуются гранулированные моющие средства средней ценовой категории, которые представлены в магазинах в большом ассортименте, имеют доступную цену, но эффективность стирки этими СМС уступает более дорогим средствам [127, 131].

Средство низкой ценовой категории обладает низкой растворимостью в теплой воде и требует применения высоких температур для стирки, что негативно сказывается на структуре волокон и интенсивности цвета ткани. Кроме того, низкая эффективность стирки так же ведет к повторной процедуре и, возможно, предварительному очищению текстильных изделий, что требует дополнительных усилий и ведет к быстрой изнашиваемости текстильных изделий.

Потребитель пытается повысить эффективность стирки, увеличивая дозу дешевого моющего средства за одно применение, не подозревая, о том, что избыток СМС может быть недостаточно выполоскан в механическом устройстве. Остаточные концентрации поверхностно-активных веществ могут проникать в организм человека через кожу или дыхательные пути. По нашему мнению, не стоит исключать возможность присутствия коммерческой выгоды предприятия, производящего СМС. В его интересах определять завышенные нормы твердых форм синтетических моющих средств для стирки. В то же время нет сколько-нибудь значимых исследований направленных на изучение причин постоянного роста производства и потребления синтетических моющих средств и, в частности, в Российской Федерации.

В России в 2009 году произведено 1255 тыс. т синтетических мою-

щих средств, а в 2010 г. – 1506 тыс. т., в 2011 г. – 1549 тыс.т., что свидетельствует о постепенном наращивании производства [77].

Объемы потребления так же увеличиваются, о чем свидетельствует возрастание индекса физического объема розничной продажи СМС, представленного в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Индексы физического объема розничной продажи синтетических моющих средств (1990=100)

Год	2000	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	
								В процентах к 1990 г	В процентах к 2010 г
индекс	54,8	98,5	110,5	111,8	127,8	127,4	132,7	141,2	106,4

Установлено наличие синтетических моющих средств ненадлежащего качества, поступивших на потребительский рынок (таблица 1.7).

Таблица 1.7– Синтетические моющие средства ненадлежащего качества, поступившие на потребительский рынок

Год	2009		2010		2011	
	Отечественных	Импортных	Отечественных	Импортных	Отечественных	Импортных
% от количества отобранных образцов	25,3	2,8	2,2	0,4	0,5	1,4

Причины ненадлежащего качества, выявленные среди товаров, поступивших на рынки в 2012 г: нарушение правил маркировки (0,3%), нарушение сроков годности (1%). Отсутствие документов, подтверждающих качество и безопасность продукции, нарушение условий хранения не выявлено.

Соотношение объемов производства и потребления показывает, низкий покупательский спрос населения Российской Федерации в синтетических моющих средствах высокого качества [98].

Тенденция возрастания потребления СМС прослеживается и на уровне Вологодского региона. Как следует из статистического сборника

по Вологодской области 2012 г [92, 93, 7-А], наблюдается значительный рост объемов потребления синтетических моющих средств населением, что ведет к существенному возрастанию ежедневной суммарной химической нагрузки на организм человека.

Таблица 1.8 – Поступление СМС в Вологодскую область

Год	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
СМС, тонн	1201	1059	1269	1853	2810	2599	1917	3695	6799

Значительный рост объемов потребления синтетических моющих средств (таблица 1.8) приводит к необходимости контроля за их качеством, т.е. соответствию требованиям, которые придают им способность удовлетворять обусловленные или предполагаемые потребности населения [8-А].

1.3.2 Анализ существующих методов определения поверхностно-активных веществ

В предыдущих параграфах показано негативное влияние СМС на окружающую среду и организм человека. В связи с этим существует проблема очистки сточных вод от содержащихся в них поверхностно-активных веществ. Одним из методов является обработка воды коагулянтами – солями алюминия и железа. Для очистки растворов от неионных ПАВ предложена их сорбция на катионите КБ-2-12П (сополимере метилового эфира акриловой кислоты и дивинилбензола, содержащем карбоксильные группы) в присутствии солей Cu(II), Ni(II), Zn(II). Другим и наиболее приемлемым в экологическом аспекте методом очистки сточных вод от ПАВ является микробиологический (бактерии рода *Pseudomonas* и *Pseudomonas putida*), причем возможна утилизация соединений как ионного, так и неионного типа [62].

Добиться 100%-ной очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ практически невозможно. Существующие на данный момент исследования, например [71], свидетельствуют об экологической опасности попадания ПАВ в водоемы и водотоки. Единственным эффективным способом борьбы с загрязнением воды поверхностно-активными веществами является исключение попадания их в водоемы. Для этого необходимо значительно снизить концентрации используемых СМС, и обеспечить употребление лишь того количества моющих средств, которое будет полностью задействовано в процесс стирки. Определить нормы расхода СМС можно проверяя остаток их компонентов на текстильных изделиях. Однако многие методики из имеющихся в распоряжении химиков-аналитиков достаточно трудоемки и требуют дорогостоящего оборудования, либо недостаточно точны и экспрессны [62].

Определение неионных ПАВ затруднено в силу их строения и как следствие, низкой реакционной способности. В частности, неионные ПАВ не участвуют в реакциях ионного обмена и не образуют ассоциатов с катионными и анионными красителями. Кроме того, они, как правило, не имеют точно определенной молекулярной массы, что еще более усложняет задачу нахождения их количественного содержания. Все это указывает на то, что число методов, пригодных для определения содержания неионных ПАВ на уровне предельно-допустимой концентрации (ПДК), которая составляет 0,5-5 мг/дм³ в зависимости от объекта исследования, крайне ограничено. Такое утверждение не противоречит исследованиям автора [62]. Кроме того, считается, что для определения содержания поверхностно-активных веществ (анионных, катионных, неионных) пригодны все группы методов анализа – химические, физические, физико-химические. Применение того, или иного метода оправдано условиями, необходимой точностью результатов определения, имеющейся в распоряжении аппаратуры и реактивов, а также временем, отводимым на проведение одного измерения.

Для определения компонентов СМС используется метод, основанный на измерении величины поверхностного натяжения его

0,5%-го раствора с помощью динамометра и сравнение полученных результатов с поверхностным натяжением воды при 20 °С.

Достаточно простым, экспрессивным и точным методом анализа является индикаторное титрование, которое применяется для определения содержания как ионных, так и неионных ПАВ. Для определения анионных ПАВ применяют двухфазное титрование в системе хлороформ-водный раствор. Титрантами служат водные растворы четвертичных аммониевых солей, а также галогенидов алкилпиридиниев (чаще всего цетилпиридиния). Индикаторы — водные растворы метиленового синего или бромкрезолового зеленого. Индикаторным титрованием возможно определение более 1 мг аПАВ с $s_r = 0,005-0,009$ (объем пробы 6-9 мл). Аналогичным образом определяют содержание катионных ПАВ. Данный метод позволяет определять концентрации неионных поверхностно-активных веществ, их титруют водными растворами тетрафенилбората натрия в присутствии избытка хлорида или нитрата бария до изменения окраски образующегося осадка от розовой к сине-фиолетовой (индикатор конго-красный) [9-А].

Содержание оксиэтилированных алкилфенолов в жидких синтетических моющих средствах определяется их 3-х кратной экстракции в хлороформ из водного раствора в кислой среде. В качестве измеряемого параметра выбран суммарный объем экстракта. Методика пригодна для измерения высоких концентраций нПАВ, относительная погрешность определения не превышает 11 % [62].

Таким образом, химические методы анализа дают возможность определить лишь значительные содержания поверхностно-активных веществ в пробах.

Физических методов определения концентрации детергентов сравнительно немного. Они основаны на изучении спектров данных соединений. Идентификация отдельных групп или смесей анионных и катионных ПАВ может быть осуществлена по ИК-спектрам. Данным эмиссионного или атомно-абсорбционного метода анализа, спектрам ЯМР. Для количественного определения в основном используют спектро-

фотометрический метод. Неионные ПАВ (в частности, полиоксиэтилированные) определяют спектральными методами несколько чаще. Например, ИК-спектроскопия позволяет определить содержание оксипропильных групп (в масс.%) в образцах полиэтиленгликолей [62].

В последнее время появились сообщения о применении хромато-масспектрометрии для определения анионных, катионных и неионных ПАВ. Предварительно проведенная процедура жидкостной экстракции позволяет повысить селективность определения. При помощи данного метода возможно определение катионных ПАВ в пределах от 0,4 до 140 мкмоль/дм³. Содержание анионных ПАВ в образцах поверхностной воды может быть установлено на уровне от 0,01 до 2300 мкг/см³, что ниже предельно-допустимой концентрации аПАВ, которая составляет 0,5 мг/дм³. Возможно определение неионных полиоксиэтилированных ПАВ, а также раздельное определение компонентов смесей аПАВ и нПАВ. Предел обнаружения неионных ПАВ в питьевой воде составляет 0,0002 мкг/дм³, а для неочищенных сточных вод – 0,6 мкг/дм³, что так же меньше ПДК, равной 0,1 мг/дм³. [62]. Для определения следовых количеств этоксилированных неионных ПАВ также используется метод высокоэффективной жидкостной хроматографии, предел обнаружения этоксилированных спиртов (C₁₂-C₁₅) составляет 3 мкг/дм³ для образца воды объемом 4,7 дм³ [4762].

Несмотря на низкую чувствительность по сравнению с вышеописанными методами, для определения поверхностно-активных веществ (особенно ионных) наиболее часто применяются фотометрический, экстракционно-фотометрический и спектрофотометрический методы. Стандартной является методика, основанная на образовании анионными ПАВ ионных ассоциатов с метиленовым синим (МС) в щелочной среде, экстракции их в хлороформ и последующим фотометрированием экстракта. Диапазон определяемых содержаний составляет 0,1-5,0 мг/л; предел обнаружения 0,05 мг/дм³ (для стандартных растворов ПАВ в дистиллированной воде). Определению аПАВ мешают кПАВ в любых количествах, а также сульфаты, сульфонаты, фенолы, мочевины [62].

Предложена методика, позволяющая проводить одновременное определение катионных и неионных ПАВ в образцах сточных вод. Она основана на образовании смешанных комплексов состава бриллиантовый синий G-нПАВ-ЛС и бриллиантовый синий G-кПАВ-ЛС при спектрофотометрическом титровании в мицеллярной среде. Методика позволяет определять содержание неионных и катионных ПАВ на уровне мкг/мл, с относительной ошибкой, не превышающей в большинстве случаев 5%. Кроме того, стоит отметить простоту эксперимента и возможность регистрации кривых титрования за несколько секунд [62].

Отказаться от использования токсичных растворителей, и, кроме того, значительно снизить диапазон определяемых концентраций позволяет применение предварительной сорбции ассоциатов ионных ПАВ с красителями. При определении анионных ПАВ сорбентами служат силикагель, стекло, поверхность которого модифицирована триметилсиланом, а также хроматографические колонки, наполненные пористым политетрафторэтиленом. Пределы обнаружения составляют соответственно 0,05 ppm, 0,071 мкмоль/дм³ и 2 мкг/л, что на несколько порядков ниже, чем в обычном экстракционно-фотометрическом методе [62].

Указанные сорбенты пригодны для количественного извлечения ПАВ и последующего их спектроскопического определения непосредственно в матрице сорбента. Абсолютный предел обнаружения кПАВ составляет 2-3 мкг. Неионные ПАВ ввиду меньшей полярности данным способом определить невозможно.

Для определения ПАВ применяется и проточно-инжекторный спектрофотометрический метод, который основан на образовании ионных ассоциатов алкилсульфатов и сульфонатов с катионными красителями (бриллиантовым зеленым, малахитовым зеленым, метиленовым синим) и измерении оптической плотности при длинах волн 590-665 нм.

Метод полярографии не дает возможности достигнуть столь высокой чувствительности, как проточно-инжекторный, однако

позволяет определить содержание индивидуальных ПАВ всех классов, а так же компонентов смесей. Установлено, что поверхностно-активные вещества образуют четкие пики адсорбции-десорбции, потенциалы которых зависят от природы изучаемого соединения. В области сравнительно небольших концентраций ПАВ (2-20 мг/л) наблюдается линейная зависимость величины тока от концентрации ПАВ. Минимально определяемая концентрация составляет 1,5 мг/дм³ для определения ОП-7 и ОП-10, 0,5 мг/дм³ для ПЭГ-3000, 2,0 мг/дм³ для ЛСNa. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,09.

Представляет интерес косвенное вольтамперометрическое определение суммарного содержания ПАВ в воде. Показано, что присутствующие в небольших количествах ПАВ [ЛСNa – выше 25 мг/дм³, неонол – 0,05 мг/дм³ для Zn(II) и 0,15 мг/дм³ для Cd(II)] оказывают значительное влияние на высоту анодных пиков Zn(II), Cd(II) и Cu (II). Степень ингибирования поверхности амальгамного электрода при этом пропорциональна концентрации ПАВ, что позволяет определять нПАВ (в пересчете на неонол) в интервале (0,1-5,0) мг/дм³. Относительная погрешность при концентрации ПАВ 0,1 мг/дм³ составляет 25 %.

Надежность, простота, доступность потенциометрического метода с применением ионселективных электродов позволяет использовать его для определения ПАВ, как ионных, так и оксиэтилированных неионных. Применение ионселективных электродов дает возможность количественно установить содержание ПАВ на уровне 10⁻⁵-10⁻⁶ моль/дм³ с погрешностью, не превышающей 5-10% [62].

Достоинствами потенциометрического метода являются точность, экспрессность, высокая чувствительность (1-2 мг/л), а так же возможность отдельного определения компонентов смесей ПАВ, в том числе и одного класса. Таких результатов удалось добиться использованием разнообразных ионселективных электродов (ИСЭ) (твердоконтактных, миниатюрных, пленочных).

Определение содержания ПАВ проводят чаще всего путем потенциометрического осадительного титрования. Титрантами при определении анионных ПАВ служат водные растворы катионных ПАВ (хлорида цетилпиридиния); катионных и неионных – тетрафенилбората натрия. Неионные ПАВ титруют в присутствии солей бария, обычно $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Интервал определяемых концентраций составляет 10^{-2} - 10^{-5} моль/дм³ [62].

Методика определения содержания поверхностно-активных веществ в порошкообразных моющих средствах устанавливается ГОСТ 22567.6-87 Средства моющие синтетические. Метод определения массовой доли поверхностно-активных веществ [37].

Выводы по главе 1

Анализ изученного литературного материала позволяет сделать следующие выводы:

1. Наиболее важным свойством синтетических моющих средств является обеспечение безопасности. Необходимо систематизировать и обобщить знания о потребительских свойствах синтетических моющих средств.
2. Существующая сложность изучения свойств и, в частности безопасности, современного ассортимента СМС заключается в отсутствии информации по конкретизированному составу.
3. Методы оценки моющей способности по анализу физико-химических свойств моющих растворов или комбинации этих свойств недостаточны. В частности не определена зависимость моющей способности синтетических моющих средств от их количества. Кроме того, вопрос использования СМС в моющем процессе текстильных материалов практически не исследован. Не подвергался изучению и вопрос остаточной концентрации ПАВ на текстильных изделиях, подвергнутых воздействию синтетических моющих средств.
4. Методы, разработанные для контроля концентрации СМС, в большинстве своём определяют содержание поверхностно-активных веществ в сточных водах, кроме того, недостаточно разработан вопрос определения количества компонентов СМС, оставшихся на предметах и вещах подвергнувшихся воздействию моющего средства, так называемой остаточной концентрации. Также гостированные методики определения ПАВ могут быть изменены в соответствии с современными новациями в развитии техники.
5. Поверхностно-активные вещества попадают в окружающую среду не только при использовании синтетических моющих средств, но такое использование является наименее контролируемым, так как осуществляется разными людьми, при различных условиях, не имеет точных инструкций, соблюдаемых потребителем.

6. Нормы использования синтетических моющих средств, указанные в маркировке производителями вызывают сомнения. Есть основания утверждать, что производители, как правило, увеличивают норму расхода СМС в моющем процессе. Не является исключением увеличение СМС в моющем процессе и для потребителя, что способствует возрастанию химической нагрузки, как на окружающую среду, так и на человека (потребителя). Исследования данной проблемы весьма скудны. Это актуализирует задачу определения нормы расхода СМС в моющем процессе.

ГЛАВА 2

ОПТИМИЗАЦИЯ РАСХОДА СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ ПРИ ОБЕСПЕЧЕНИИ ОТСТИРЫВАЕМОСТИ

Актуальный вопрос оптимизации использования синтетических моющих средств в быту может быть решен, при условии выполнения двух параметров: безопасность применения и обеспечение эффективности стирки. Безопасность использования синтетических моющих средств может быть повышена внесением изменений в их состав или при разумном подходе к дозированию и использованию моющих средств. Для обеспечения эффективной стирки, необходимо выявить какая масса (объем) синтетического моющего средства, растворенного в воде, не будет оказывать негативного влияния на окружающую среду, для этого необходимо исследовать процесс вымывания и определить оптимальный расход моющего средства.

2.1 Поиск путей разработки методики определения остаточных концентраций поверхностно-активных веществ на стираемых объектах

Проблема определения компонентов синтетических моющих средств в настоящее время активно разрабатывается. В промышленности имеется некоторое количество методик для определения концентрации поверхностно-активных веществ. Они предназначены для анализа сточных вод после их использования для мытья и стирки. Имеющиеся методики прописаны в нормативных документах, введенных в разное время последнего десятилетия двадцатого века. В настоящее время имеется только один государственный стандарт, в котором приводится методика определения количества СМС, оставшегося на изделии: ГОСТ Р 51021-97 Товары бытовой химии. Метод определения смываемости с посуды. В связи с развитием технологий, позволяющих фиксировать все

более низкие концентрации веществ, а так же выявленной необходимостью постоянного мониторинга содержания ПАВ, не только в воде после использования моющих средств, но и на изделиях и вещах подвергнутых их воздействию актуальным становится вопрос о разработке новых методов определения остаточных концентраций ПАВ на изделиях. Для создания такой методики необходим анализ имеющихся и широко используемых в практике методов определения различных видов ПАВ.

2.1.1 Анализ нормативного документа ГОСТ 22567.15-95

Средства моющие синтетические.

Метод определения моющей способности

Государственный стандарт 22567.15-95 «Синтетические моющие средства. Метод определения моющей способности» разработан Сертификационным исследовательским центром синтетических моющих средств Украины и издан 25 марта 1999 г. Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 24 ноября 1998 года № 413 межгосударственный стандарт ГОСТ 22567.15-95 введен в действие непосредственно в качестве национального стандарта Российской Федерации с 01 июля 1999 г. Введён впервые. Данный ГОСТ ссылается на 26 ранее изданных государственных стандартов. Настоящий стандарт распространяется на порошкообразные, пастообразные, жидкие и другие формы синтетических моющих средств и устанавливает метод определения моющей способности. Такой широкий спектр средств, к которым возможно применение данной методики, свидетельствует об усреднении значений большинства измерений, что ведет к потере точности. Стандарт пригоден для целей сертификации. Сущность метода заключается в сравнительной оценке моющей способности испытуемого моющего средства и состава сравнения. Моющая способность определяется отношением степени снятия загрязнения раствором испытуемого моющего средства на одном или

нескольких видах ткани в зависимости от функционального назначения средства к степени снятия загрязнения раствором состава сравнения на таких же тканях, в тех же условиях стирки. В документе приводится рецептура для приготовления состава сравнения, либо предлагается взять средство аналогичное испытываемому по функциональному значению и с моющей способностью на уровне моющей способности средства сравнения, но не приводится способа определить моющую способность аналогичного средства, не используя данный ГОСТ.

Моющая способность испытываемого средства определяется путем стирки в лабораторной стиральной машине типа «Линитест» или «Ландерометр», которая представляет собой водный термостат с автоматически регулируемой температурой воды, в котором находится вращающийся элемент, состоящий из ротора с гнездами для установки банок с испытываемым раствором. Частота вращения ротора – (40 ± 2) об/мин [51]. Особенность процесса стирки в этой машине заключается в том, что на протяжении всего времени концентрация моющего раствора в банках не меняется. В современных автоматических стиральных машинах после начала стирки в бак подается небольшое количество воды, которая сначала проходит через кювету с моющим средством и смывает его в бак. Вскоре после начала работы моющее средство полностью растворяется, в результате образуется моющий раствор, концентрация которого максимальна и значительно превышает эффективную концентрацию моющего раствора, в дальнейшем при добавлении воды раствор разбавляется. Создание такой агрессивной среды обеспечивает эффективность стирки.

Стандартная методика предполагает приготовление загрязненной ткани с использованием пигментно-масляной или белковозагрязняющей смеси, допускается применять готовые искусственно загрязненные ткани типа ЭМПА (Германия), Крефельд (Швейцария) и др. Коэффициент отражения исходной белой ткани измеряют на электрофотометре типа «ФО-1» или «Лейкометр Цейса» или другом приборе, позволяющем определять коэффициенты отражения от 0 до 100% в области длины волн

520-540 нм по инструкции, прилагаемой к прибору, применяя зеленый светофильтр. Замеры проводят по всей длине полосы ткани через каждый метр длины с двух сторон в слое, состоящем не менее чем из восьми сложенных [88]. Для нанесения и закрепления загрязняющего состава авторы предлагают специальный механизм – машину для загрязнения ткани, – схема которого приведена в тексте стандарта.

Применение готовой искусственно загрязненной ткани отрицает возможность измерения коэффициента отражения исходной белой ткани, и тогда отсутствуют данные для контроля результатов эксперимента. В случае применения стандартного значения коэффициента отражения становится ненужным сам процесс его измерения применительно к исходному незагрязненному образцу.

Предложенная в методике рецептура приготовления пигментно-масляной или белково-загрязняющей смеси предполагает использование таких компонентов как сажа П-803 по ГОСТ 9147, смесь оливкового (или подсолнечного по ГОСТ 25465-2005) и вазелинового (по ГОСТ 3164) масел, раствора аммиака, казеина [31]. Мелкодисперсная сажа проникает в структуру текстильных волокон и закрепляется там механически или химически. Таким образом, к недостаткам данной загрязняющей смеси относится придание исследуемому текстилю темного оттенка серого (25-35%), которое можно идентифицировать как «сильное». В жизни потребитель сталкивается с таким загрязнителем в том объеме, который предполагает методика лишь на специфической «грязной» работе, которая предполагает использование специальной одежды, и кажется логичным использовать для стирки таких загрязнений специальные концентрированные моющие средства, обладающие очень агрессивной средой. Загрязнения, с которыми ежедневно приходится иметь дело рядовому потребителю не нуждаются в таком «сильном» моющем средстве, так как оно может негативно воздействовать на структуру волокон и качество окраски изделия.

Загрязненные образцы подвергают стирке в растворе моющего средства и одновременно в составе сравнения. Стирка проводится в

банках с добавлением фторопластовых шариков [106]. После окончания стирки проводят полоскание в течение двух мин. После окончания полоскания образцы ткани просушивают на листке фильтровальной бумаги. Измеряют коэффициенты отражения каждого образца ткани в тех же участках, что и до стирки.

Методика, предложенная в рассматриваемом государственном стандарте, предполагает, что при удалении пигмента удаляется и масляное загрязнение, но это не является очевидным, так как маслянистая жидкость имеет возможность проникать между волокон ткани в капилляры и оставаться в них после удаления пигментного загрязнения, следовательно, в отношении углеводородных загрязнений данный метод не является информативным [34].

Анализ национального стандарта ГОСТ 22567.15-95 Средства моющие синтетические. Метод определения моющей способности показал:

- широкий спектр средств, к которым возможно применение данной методики, свидетельствует об усредненном значении большинства измерений, что ведет к потере точности;
- методика допускает использование средства аналогичного испытуемому по функциональному значению, но не приводит способа определения моющей способности аналогичного средства;
- стандартная методика предусматривает применение готовой искусственно загрязненной ткани, что отрицает возможность измерения коэффициента отражения исходного незагрязненного образца «белой ткани» (бязи отбеленной);
- устройство типовой стиральной машины не соответствует современным условиям стирки;
- стандартная загрязняющая смесь [31] в реальных условиях эксплуатации постельных принадлежностей «не реализуется», т.е. не имеет место столь высокая степень загрязнения белья, что указывает на необходимость пересмотра способа загрязнения испытуемых объектов.

2.1.2 Анализ нормативного документа ГОСТ Р 51021-97 Товары бытовой химии. Метод определения смываемости с посуды

Национальный стандарт 51021-97 Товары бытовой химии. Метод определения смываемости с посуды разработан и внесен Техническим комитетом ТК 354 "Бытовая химия". Принят и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 29 января 1997 г. N 26. Введен впервые. Действующий стандарт.

Данный стандарт распространяется на товары бытовой химии (средства чистящие, предназначенные для мытья посуды) и устанавливает метод определения смываемости с посуды анионных поверхностно-активных веществ (аПАВ) в пересчете на додецилсульфат натрия или неионогенных поверхностно-активных веществ (нПАВ) в пересчете на неонол АФ Б-12 или неонол АФ 9-12 [39].

Анализируемый стандарт ссылается на 18 ранее изданных государственных стандартов.

Методика определения смываемости поверхностно-активных веществ разделена на 2 части: определение остаточной массовой концентрации аПАВ в контрольном смыве и определение остаточной массовой концентрации нПАВ в контрольном смыве.

Чтобы определить анионоактивные ПАВ необходимо приготовить растворы сравнения додецилсульфата натрия и построить градуировочный график. Растворы сравнения готовят с использованием однозамещенного фосфорнокислого калия, раствора серной кислоты, раствора азура I и хлороформа. Контрольный раствор не содержит додецилсульфат натрия. Затем измеряют оптическую плотность каждого раствора и строят график зависимости оптической плотности от концентрации додецилсульфата натрия.

Перед проведением испытания фарфоровую посуду кипятят в течение часа, промывают этиловым спиртом и затем еще раз тщательно промывают водой.

После этого проводят обработку посуды исследуемыми моющими средствами, имитируя процесс мытья посуды.

Контрольный смыв получают путем кипячения обработанной фарфоровой посуды в дистиллированной воде в течение часа и дальнейшего упаривания до 50 см^3 .

Далее полученный раствор обрабатывают способом аналогичным методу приготовления растворов сравнения и проводят измерение оптической плотности, для определения массы додецилсульфата натрия в исследуемом моющем средстве.

Обработку результатов проводят по формуле пересчета массы додецилсульфата натрия в массовую концентрацию аПАВ.

Результат сравнивают с предельно-допустимой концентрацией (ПДК) аПАВ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, равную $0,5 \text{ мг/дм}^3$.

Определение массовой концентрации неионогенных поверхностно-активных веществ в контрольном смыве основано на экстракции нПАВ хлороформом из смывной воды, образовании в кислой среде комплекса нПАВ с фосфорномолибденовой кислотой в среде минеральной кислоты и роданида аммония и последующем его восстановлении до тиоцианата молибдена, растворимого в хлороформе.

Типичным неионогенным поверхностно-активным веществом является неонол АФ Б-12 или неонол АФ 9-12, поэтому оно используется для приготовления растворов сравнения.

Методика определения нПАВ является аналогичной методике определения анионогенных ПАВ: построение градуировочного графика, подготовка посуды, приготовление контрольного смыва, определение оптической плотности, обработка результатов.

Смываемость анализируемого средства с посуды считают удовлетворительной, если полученный результат не превышает ПДК нПАВ, равную $0,1 \text{ мг/дм}^3$.

Данный государственный стандарт не дает точного определения термина смываемость и определяет ее как массовую концентрацию поверхностно-активного вещества, оставшуюся после мытья и полоскания фарфоровой посуды. Не учитывается также реальная площадь поверхности изделий, на которых проводятся смывы.

Методика предполагает определение смываемости ПАВ с посуды, без уточнения, из какого материала изготовлена посуда: керамика (фарфор, фаянс, майолика), ситалл, пластмасса, стекло, металл. Далее при описании подготовки посуды уточняется: для исследования используется фарфоровая посуда. Таким образом, данная методика является неточной, так как адсорбция ПАВ на поверхности посуды различна в зависимости от материала изделия.

2.2 Анализ покупательских предпочтений при выборе синтетических моющих средств и осуществлении процесса стирки

Широкий ассортимент синтетических моющих средств (СМС) на прилавках современных магазинов свидетельствует об общемировой тенденции повышения объемов их использования. Растет популярность жидких, гелеобразных, таблетированных моющих средств. Популярность различных видов СМС зависит от культурологических особенностей той или иной страны. Российский потребитель привык к гранулированным моющим средствам, и именно они, несмотря на сложности в дозировке и хранении, являются признанными лидерами. Высокие объемы использования синтетических моющих средств привели к возрастанию химической нагрузки на окружающую среду. Для предотвращения негативного влияния компонентов СМС человек нормирует содержание вредных веществ в природных объектах, устанавливает предельно-допустимые концентрации.

Наиболее активные компоненты СМС – поверхностно-активные вещества (ПАВ) – попадают в окружающую среду не только при использовании синтетических моющих средств в быту, но и в производственных процессах, где их концентрация контролируется. В наименее контролируемых бытовых условиях использования СМС важна роль точных инструкций производителя и их соблюдение

потребителем. Исследование литературных источников позволяет сделать вывод о необходимости проведения маркетинговых исследований предпочтений потребителей, и анализа их результатов. В связи с этим для выявления наиболее значимых факторов использования синтетических моющих средств был проведен опрос покупателей по составленной анкете (Приложение А).

Цель маркетингового исследования заключается в выявлении наиболее значимых факторов использования синтетического моющего средства, оказывающих влияние на норму его расхода.

Для определения предпочтений покупателей был проведен опрос. Использовался метод анкетирования. Исследование охватило двенадцать населенных пунктов Вологодской области, среди которых есть районные центры и крупные промышленные поселения. Среди опрошенных, 642 человека: 85,8% – женщины, 12,2% мужчины. Респонденты принадлежат к четырем возрастным группам, преимущественно от 26 до 40 лет (45,79%). 22,43% опрошенных проживают вне семьи, остальные живут в семьях. 46,7% всех респондентов живут в семьях, где есть дети до 18 лет. Таким образом, выборка является репрезентативной.

Выделены следующие факторы, влияющие на объемы использования гранулированных синтетических моющих средств:

1. тип стирки (ручная, машинная, комбинированная);
2. полнота загрузки стиральной машины;
3. степень загрязнения текстильных изделий (слабая, средняя, сильная);
4. использование вспомогательных средств для стирки;
5. объем приобретаемой упаковки гранулированного СМС;
6. частота использования СМС;
7. принцип дозирования, соблюдение рекомендаций производителя в отношении дозирования;
8. температура стирки;
9. дополнительный эффект СМС;

10. фактор выбора СМС.

Проведенный опрос показал, что 88,79% применяют машинную стирку, 7,48% опрошенных используют комбинированную стирку (замачивание и застирывание грязных вещей вручную, а основную стирку осуществляют в стиральной машине-автомате) и лишь 3,74% стирают руками, не используя стиральную машину. Из тех, кто использует стирку в стиральной машине или комбинированную 95,33% имеют стиральную машину-автомат, у которой управление процессами обработки тканей выполняется в соответствии с заданной программой [1-А].

Большинство опрошенных (57,94%) загружают стиральную машину максимально, 42,06% стирают меньший объем текстильных изделий, чем тот на который рассчитана стиральная машина-автомат. При этом сильнозагрязненные текстильные изделия стирают лишь 0,93% респондентов, 74,77% стирают среднезагрязненные изделия, а 24,3% стирает слабозагрязненный текстиль, который необходимо лишь освежить.

Наибольшей популярностью пользуются гранулированные синтетические моющие средства средней ценовой категории, этот сегмент также наиболее полно представлен на рынке товаров химической продукции.

Все опрошенные при стирке используют гранулированные синтетические моющие средства, при этом 39,25% респондентов считают, что чем выше цена СМС, тем выше должно быть его качество и моющая способность. Дорогое гранулированное синтетическое моющее средство отличается от дешевого, степенью концентрации активных веществ (ПАВ). Стирка с использованием меньшего количества более дорогого СМС будет по эффективности превосходить стирку с применением большого количества дешевого. Между тем, производители завышают рекомендованную дозировку, поощряя тем самым перерасход моющего средства с целью стимулировать продажи. Обратной стороной такой политики является исчезновение разницы между потребительскими свойствами дорогого и дешевого СМС. Особенно, если учесть, что потребители не соблюдают дозировку.

Рекомендации производителя при определении количества синтетического моющего средства, необходимого для однократной стирки для 82,49% респондентов не важны, так как они уже знают примерную дозу средства. 9% опрошенных ориентируются в данном вопросе на рекомендованную дозу, но 4,71% её завышают (для повышения качества стирки), а 3,53% – уменьшают дозу (для улучшения выполаскиваемости компонентов СМС). Лишь 8,82% строго следуют рекомендациям производителя, при нормировании моющего средства.

Согласно данным, полученным при проведении опроса большая часть потребителей (57%) предпочитает приобретать гранулированные синтетические моющие средства с запасом в больших упаковках 2500 г и более. Такой подход свидетельствует о возможности превышения норм использования СМС. Большой объем гранулированного моющего средства выступает «провокатором», так как подавляющее большинство (61%) опрошенных не использует мерный стаканчик. Объем занимаемый СМС зависит от технологии производства. Существуют две технологии производства гранулированного синтетического моющего средства – традиционная и сухого смешивания. По традиционной технологии гранулирование проводится в специальной башне. Исходное сырье представляет собой пасту, которую помещают в верхнюю часть башни, а снизу подают горячий воздух. В таком процессе паста спекается в гранулы. Гранулы обеспечивают качественный моющий процесс, не переходят в пылевидные формы, менее гигроскопичны (не слипаются при изменении влажности воздуха). Башенная технология требует больших финансовых затрат и, следовательно, повышает себестоимость продукции [80].

Процесс технологии сухого смешивания проще и требует меньше затрат электроэнергии, но не позволяет провести качественную грануляцию моющего средства, что снижает его потребительские свойства. Кроме того, чем меньше гранулы, тем большую массу имеет моющее средство. Например, упаковка массой 400 г, СМС, изготовленного по технологии сухого смешивания занимает меньший объем, чем такая же масса гранулированного моющего средства. А упаковку небольшого объема потребитель при-

обретает неохотно. Использование упаковки большого объема для малого количества СМС регламентируется ГОСТ 8.579-2002, согласно которому свободный объем в упаковке не может превышать 30%.

Потребитель в совокупности с синтетическим моющим средством может использовать в моющем процессе вспомогательные средства, которые позволят достичь лучших результатов. Спектр используемых вспомогательных средств для стирки в машине-автомате представлен на рисунок 2.1.

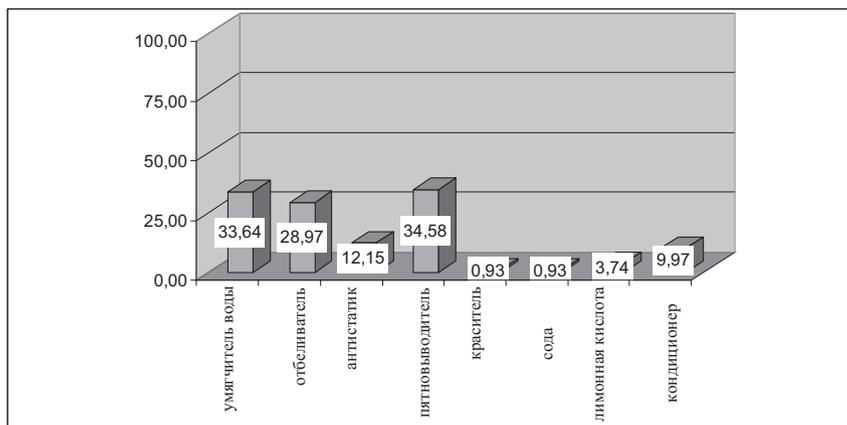


Рисунок 2.1 – Вспомогательные средства, используемые для оптимизации процесса стирки

подавляющее большинство респондентов используют синтетическое моющее средство раз в неделю и чаще (73,71%), что в совокупности с принципами дозирования (39,25% – используют мерный стаканчик, 60,75% – отмеряют примерное количество моющего средства) свидетельствует о больших объемах потребления.

62,62% респондентов стирают при температуре 40⁰С, 46,73% при температуре 60⁰С и выше, 6,54% при температуре ниже 40⁰С.

Дополнительный эффект, оказываемый синтетическим моющим средством, не важен для 48 % респондентов, а 26% и 11% из оставшихся отдают предпочтение таким эффектам, как отбеливание и несминаемость

(антистатические свойства) соответственно. Наиболее предпочитаемыми марками гранулированных синтетических моющих средств являются (рисунок 2.2): Тайд, Ариэль, Персил, Миф, Лоск, Дени и др.

На выбор гранулированного синтетического моющего средства наибольшее влияние оказывают такие факторы, как собственный опыт потребителя, стоимость, отсутствие аллергенов, удобство упаковки и др. (рисунок 2.3).

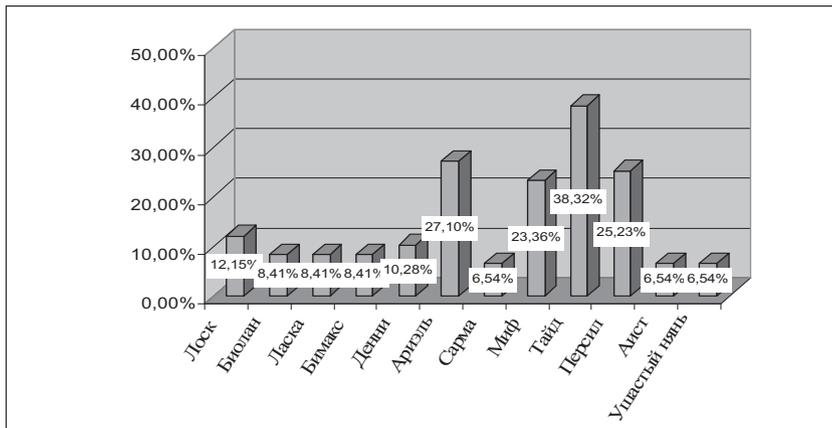


Рисунок 2.2 – Структура товарного ряда наиболее востребованных СМС

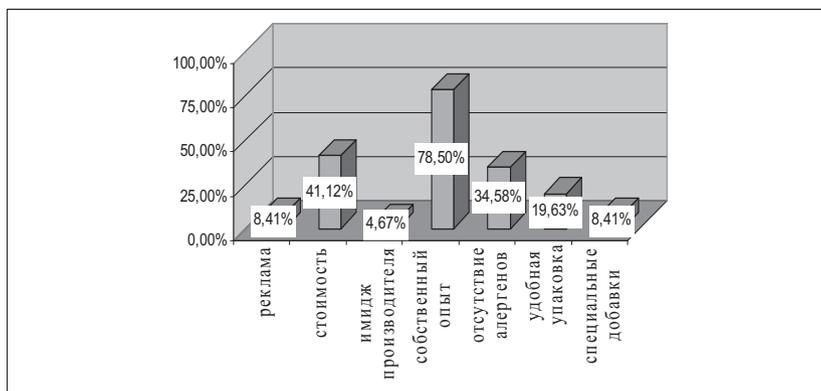


Рисунок 2.3. – Структура факторов выбора гранулированного СМС

Результаты исследования, позволили сделать следующие выводы:

1) большинство потребителей максимально загружают стиральную машину, осуществляют стирку один раз в неделю и чаще;

2) 75% респондентов сталкиваются со «средним» уровнем загрязнения, что определяет степень загрязнения текстиля, которая должна учитываться при нормировании СМС;

3) большая часть потребителей (57%) предпочитает приобретать гранулированные СМС с запасом, что свидетельствует о возможности превышения норм использования, выступает «провокатором», так как подавляющее большинство (61%) опрошенных не использует мерный стаканчик;

4) 83% – не руководствуется рекомендациями производителя, что вызывает сомнения в их применимости.

Таким образом, полученные данные позволяют утверждать о возрастании объемов синтетических моющих средств при их использовании в быту. Что связано не только с небрежным отношением потребителей к количественным рекомендациям по использованию моющих средств, но и завышению рекомендуемых норм их расхода производителями. Всё вышперечисленное способствует возрастанию химической нагрузки, как на окружающую среду, так и на человека (потребителя). Исследования данной проблемы весьма скудны. Полученные данные позволили оценить уровень и качество загрязнения текстильных материалов, которые должны определять норму расхода СМС. Также подчеркнули, высокую степень значимости для потребителя следующих факторов использования моющих средств [1-А]:

1. степень загрязнения текстильных изделий (слабая, средняя, сильная);

2. объем приобретаемой упаковки гранулированного СМС;

3. принцип дозирования, соблюдение рекомендаций производителя в отношении дозирования [2-А].

2.3 Методика определения остаточных концентраций поверхностно-активных веществ

Существующие методики определения остаточных концентраций синтетических моющих средств, изложенные в национальных стандартах, предполагают определение поверхностно-активных веществ, как основного активного компонента синтетических моющих средств в растворе. Исследуемый раствор представляет собой либо смывы с керамических изделий, либо является специально наведенным для исследования с использованием стандартных образцов сравнения, либо представляет собой раствор, оставшийся после использования ПАВ. Методики, позволяющей определить остаточную концентрацию ПАВ на текстильном изделии, после стирки не существует. Разработанная методика предполагает определение концентрации поверхностно-активных веществ, оставшихся на ткани после стирки в автоматической стиральной машине с применением синтетических моющих средств.

В основе методики оценки качества полоскания стираемых в быту изделий различного волокнистого состава для оптимизации расхода синтетических моющих средств современного ассортимента лежит метод определения отстирываемости с ткани анионных поверхностно-активных веществ (аПАВ) в пересчете на додецилсульфат натрия или неионогенных поверхностно-активных веществ (нПАВ) в пересчете на неонол АФ Б-12 или неонол АФ 9-12.

Сущность метода заключается в определении в контрольном смыве остаточной массовой концентрации аПАВ или нПАВ [7-А, 12-А, 13-А].

1. Определение массовой концентрации аПАВ в контрольном смыве.

Определение основано на образовании окрашенного в синий цвет комплексного соединения аПАВ с азуром 1, экстракции его хлороформом и последующем фотометрическом измерении оптической плотности хлороформного раствора.

Приготовление раствора азур 1. Азур 1 растирают в ступке, (40±5) мг азур 1 растворяют в 5 см³ раствора серной кислоты в мерной колбе вместимостью 100 см³, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают.

Приготовление раствора додецилсульфата натрия массовой концентрации 0,1 мг/см³.

Раствор готовят из додецилсульфата натрия с известной массовой долей основного вещества. Массу додецилсульфата натрия, необходимую для приготовления раствора m , г, рассчитывают по формуле

$$m = \frac{0.1 \cdot V \cdot 100}{C \cdot 1000}$$

где 0,1 - массовая концентрация додецилсульфата натрия в растворе, мг/см³

V – объем мерной колбы, используемой для приготовления раствора, см³

C – массовая доля основного вещества в додецилсульфате натрия, %.

Раствор пригоден в течение 2 сут.

Приготовление раствора додецилсульфата натрия массовой концентрации 0,01 мг/см³. Пипеткой отбирают 10 см³ приготовленного раствора додецилсульфата натрия массовой концентрации 0,1 мг/см³, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. Применяют свежеприготовленный раствор.

Построение градуировочного графика. Для построения градуировочного графика готовят растворы сравнения.

Для этого в делительную воронку вносят пипеткой 1,0 см³ раствора додецилсульфата натрия, массовой концентрации 0,01 мг/см³, доводят объем раствора дистиллированной водой до 100 см³, добавляют 25 см³ раствора однозамещенного фосфорнокислого калия, 3 см³ раствора серной кислоты, 1 см³ раствора азур 1, 20 см³ хлороформа и встряхивают в течение 2 мин.

После разделения слоев хлороформный слой сливают с помощью лабораторной воронки, в которую помещают небольшой кусочек ваты,

смоченный хлороформом и тщательно отжатый для удаления его избытка, в пробирку с притертой пробкой. Вату промывают хлороформом и доводят объем экстракта до 20 см³. Процедуру повторяют с 1,5; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 см³ раствора додецилсульфата натрия.

Одновременно готовят контрольный раствор, не содержащий додецилсульфата натрия.

Оптическую плотность приготовленных хлороформных растворов по отношению к контрольному раствору измеряют на фотоэлектроколориметре при длине волны (590±10) нм в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 20 мм.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массу додецилсульфата натрия в миллиграммах в растворах сравнения, а по оси ординат - соответствующие им значения оптической плотности.

Получение контрольного смыва и подготовка его к анализу. Для получения контрольного смыва проводится стирка образцов текстильных изделий в стиральной машине-автомате барабанного типа. Испытанные раствора средства проводят на каждом виде ткани.

Пять образцов ткани размером 50x50 мм, прикрепляются (пришиваются) к полотну. Общая масса стираемого полотна (вместе с изделиями) должна соответствовать массе загрузки стиральной машины-автомата. Размещение образцов должно быть следующим: один образец закреплен в центре большого полотна, а четыре располагаются по углам, для обеспечения полноценного исследования моющего раствора.

Образцы ткани размером 50x50 мм подвергаются стирке в растворе СМС, с концентрацией, рекомендуемой производителем. После окончания стирки образцы ткани помещают в 100 см³ водопроводной воды, аналогичной той, которая используется для стирки, на 6; 12; 24 часа, в течение этого времени будет происходить выравнивание концентрации ПАВ в ткани и растворе, таким образом, ПАВ с ткани перейдут в раствор. Каждый час раствор с образцами подвергается перемешиванию, для выравнивания концентрации поверхностно-активных веществ в растворе и образ-

цах. Затем образовавшийся раствор экстрагируется хлороформом с использованием индикатора азур 1. В течение всего времени экстракции каждый час проводится механическое перемешивание образцов, для дополнительного перераспределения и выравнивания концентрации.

Проведение анализа. В делительную воронку вносят 100 см³ контрольного смыва, добавляют 25 см³ раствора однозамещенного фосфорнокислого калия, 3 см³ раствора серной кислоты, 1 см³ раствора азура 1, 20 см³ хлороформа и встряхивают в течение 2 мин.

Далее определение проводят так же, как при построении градуировочного графика.

В случае если оптическая плотность полученного экстракта превышает верхнюю границу градуировочного графика, определение повторяют с 50 см³ контрольного смыва.

По полученному значению оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, находят массу додецилсульфата натрия в анализируемом контрольном смыве в миллиграммах.

Обработка результатов. Массовую концентрацию анионного поверхностно-активного вещества в контрольном смыве в пересчете на додецилсульфат натрия X , мг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m \cdot 100}{V}, \quad (2.1)$$

где m - масса додецилсульфата натрия, найденная по градуировочному графику, мг;

V - объем контрольного смыва, взятый для экстракции, см³.

Результаты определений округляют до третьего десятичного знака.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений. Норма погрешности анализа не должна превышать требований ГОСТ 27384 [20].

Отстирываемость анализированного средства с ткани считают удовлетворительной, если полученный результат не превышает ПДК аПАВ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, равную 0,5 мг/дм³.

2. Определение массовой концентрации неионогенных поверхностно-активных веществ в контрольном смыве.

Определение основано на экстракции нПАВ хлороформом из смывной воды, образовании в кислой среде комплекса нПАВ с фосфорномолибденовой кислотой в среде минеральной кислоты и роданида аммония и последующем его восстановлении до тиоцианата молибдена, растворимого в хлороформе.

Подготовка к анализу.

Приготовление раствора неолола АФ Б-12 или неолола АФ 9-12 массовой концентрации $0,1 \text{ мг/см}^3$. $0,1000 \text{ г}$ неолола АФ Б-12 или неолола АФ 9-12 растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 , доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. Применяют свежеприготовленный раствор.

Построение градуировочного графика. Для построения градуировочного графика готовят растворы сравнения. Для этого в делительную воронку вместимостью 250 см^3 вносят пипеткой $0,5 \text{ см}^3$ раствора неолола АФ Б-12 или неолола АФ 9-12 массовой концентрации $0,1 \text{ мг/см}^3$ доводят объем раствора дистиллированной водой до 100 см^3 , добавляют 2 см^3 раствора соляной кислоты, 10 см^3 хлороформа и встряхивают в течение 3 мин. После отстаивания хлороформный слой сливают в делительную воронку вместимостью 50 см^3 . Экстракцию повторяют с 10 см^3 хлороформа.

Хлороформный слой сливают в ту же делительную воронку. К хлороформному экстракту добавляют $0,2 \text{ см}^3$ раствора соляной кислоты, $0,2 \text{ см}^3$ раствора фосфорномолибденовой кислоты, $0,5 \text{ см}^3$ раствора роданистого аммония и $1,0 \text{ см}^3$ раствора солянокислого гидразина. Содержимое воронки встряхивают в течение 3 мин. После разделения слоев хлороформный слой сливают с помощью лабораторной воронки, в которую помещают небольшой кусочек ваты, смоченный хлороформом и тщательно отжатый для удаления его избытка, в сухую мерную колбу вместимостью 25 см^3 . Вату промывают хлороформом и доводят объем экстракта до 25 см^3 .

Через 10 мин измеряют оптическую плотность хлороформного раствора по отношению к контрольному раствору на фотоэлектроколориметре при длине волны (470 ± 10) нм в кюветках с толщиной поглощающего свет слоя 20 мм.

Процедуру повторяют с 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,0; 10 см³ раствора неона АФ Б-12 или неона АФ 9-12, приготовленного по 2.2. Одновременно готовят контрольный раствор, не содержащий неона АФ Б-12 или неона АФ 9-12.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массу неона АФ Б-12 или неона АФ 9-12 в миллиграммах в растворах сравнения, а по оси ординат - соответствующие им значения оптической плотности.

Получение контрольного смыва и подготовка его к анализу.

Проведение анализа. В делительную воронку вместимостью 250 см³ вносят 100 см³ контрольного смыва, добавляют 2 см³ раствора соляной кислоты, 10 см³ хлороформа и встряхивают в течение 3 мин. Далее определение проводят так же, как при построении градуировочного графика.

В случае если оптическая плотность полученного экстракта превышает верхнюю границу градуировочного графика, определение повторяют с 50 см³ контрольного смыва.

По полученному значению оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, находят массу неона АФ Б-12 или неона АФ 9-12 в анализируемом контрольном смыве в миллиграммах.

Обработка результатов. Массовую концентрацию неиногенных поверхностно-активных веществ в контрольном смыве в пересчете на неон АФ Б-12 или неон АФ 9-12 X , мг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m \cdot 100}{V}, \quad (2.2)$$

где m - масса неона АФ Б-12 или неона АФ 9-12, найденная по градуировочному графику, мг;

V - объем контрольного смыва, взятый для экстракции, см³.

Результаты определений округляют до третьего десятичного знака. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений. Норма погрешности анализа не должна превышать требований ГОСТ 27384.

Отстирываемость анализируемого средства с ткани считают удовлетворительной, если полученный результат не превышает ПДК НПАВ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, равную $0,1 \text{ мг/дм}^3$ [15-А].

Выводы по главе 2

Анализ национального стандарта ГОСТ 22567.15-95 Средства моющие синтетические. Метод определения моющей способности показал:

- Широкий спектр средств, к которым возможно применение данной методики, свидетельствует об усредненном значении большинства измерений, что ведет к потере точности;
- Методика допускает использование средства аналогичного испытуемому по функциональному значению, но не приводит способа определения моющей способности аналогичного средства;
- Стандартная методика предусматривает применение готовой искусственно загрязненной ткани, что отрицает возможность измерения коэффициента отражения исходного незагрязненного образца «белой ткани» (бязи отбеленной);
- Стандартная загрязняющая смесь [31] в реальных условиях эксплуатации постельных принадлежностей «не реализуется», т.е. не имеет место столь высокая степень загрязнения белья, что указывает на необходимость пересмотра способа загрязнения испытуемых объектов.

Анализ национального стандарта ГОСТ 51021-97 Товары бытовой химии. Метод определения смываемости с посуды показал [99]:

- Данный государственный стандарт не дает точного определения термина смываемость и определяет ее как массовую концентрацию поверхностно-активного вещества, оставшуюся после мытья и полоскания фарфоровой посуды. Не учитывается также реальная площадь поверхности изделий, на которых проводятся смывы.
- Методика предполагает определение смываемости ПАВ с посуды, без уточнения, из какого материала изготовлена посуда: керамика (фарфор, фаянс, майолика), пластмасса, стекло, металл. Далее при описании подготовки посуды уточняется: для исследования используется фарфоровая посуда. Таким образом, данная методика является неточной, так как адсорбция ПАВ на поверхности посуды различна в зависимости от материала изделия.

Таким образом, в настоящее время не существует методик, которые позволили бы определить остаточную концентрацию (смываемость) поверхностно-активных веществ и моющую способность синтетических моющих средств согласно современным бытовым условиям.

Результаты маркетингового опроса, отраженные в параграфе 2.2 позволили сделать следующие выводы:

1) в бытовых условиях стирка осуществляется преимущественно в машинах-автоматах;

2) большинство потребителей максимально загружают стиральную машину, осуществляют стирку 1 раз в неделю и чаще;

3) 75% респондентов сталкиваются со «средним» уровнем загрязнения, что позволяет определить степень загрязнения текстильного материала, которая должна определять норму расхода СМС на одну стирку (рисунок 8).

4) 40% опрошенных считают, что чем выше цена СМС, тем выше должно быть его качество и моющая способность.

5) Большая часть потребителей (57%) предпочитает приобретать гранулированные синтетические моющие средства с запасом, что свидетельствует о возможности превышения норм использования, выступает «провокатором», так как подавляющее большинство (61%) опрошенных не использует мерный стаканчик.

6) 83% - не руководствуется рекомендациями производителя, что вызывает сомнения в их применимости.

7) Наиболее предпочитаемыми марками гранулированных синтетических моющих средств являются: Тайд, Ариэль, Персил, Миф, Лоск, Дени и др.

На основании изложенного разработана методика определения остаточных концентраций поверхностно-активных веществ на текстильных изделиях, которая позволит определить возможности сокращения объемов используемых синтетических моющих средств до безопасного уровня.

ГЛАВА 3

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗРАБОТАННОЙ МЕТОДИКИ

3.1 Исследование остаточной концентрации синтетических моющих средств на текстильных изделиях

Снижение использования синтетических моющих средств в быту возможно при условии сохранения качества моющего процесса. Важность разработанной методики заключается в необходимости контроля и централизованного нормирования объемов использования синтетических моющих средств и поверхностно-активных веществ, как их основных компонентов. Исследования показали, что неограниченное увеличение количества СМС, используемого для стирки приводит не только к повышению качества стирки, но и отрицательному воздействию компонентов моющих средств, адсорбированных текстильным материалом. Потребитель оказывается перед выбором: качественный результат стирки или безопасность. При стирке и полоскании часть молекул СМС адсорбируется на поверхности текстильного материала, при высыхании последнего переходят в пылевые формы и оказывают негативное воздействие на организм человека и окружающую среду. Одним из показателей снижения использования СМС в быту является остаточная концентрация наиболее активного компонента – анионогенного поверхностно-активного вещества. Определение данного показателя позволит сделать вывод и определить необходимость дальнейшего снижения норм использования СМС в бытовой стирке.

3.1.1 Планирование эксперимента

Для проведения исследования использована методика, разработанная и предложенная в параграфе 2.3, второй главы данной работы.

Для проведения стирки использовалась водопроводная вода. Количество подвергаемого проверке моющего средства готовилось исходя из рекомендаций производителя. Навеска СМС осуществлялась в сухом виде, без предварительного растворения.

Для проведения стирки использован стиральный порошок DENI стойкий цвет, для стирки белых и цветных изделий из хлопчатобумажных, льняных, синтетических тканей и тканей из смешанных волокон, рекомендованный производителем для стиральных машин любого типа и ручной стирки в воде любой жесткости. Изготовлен филиалом ООО «Хенкель Рус», 413116, Россия, г. Энгельс Саратовской области, пр. Строителей, 46. Состав: менее 5% неионогенные ПАВ, фосфонаты, поликарбоксилаты, 5-15% анионные ПАВ. Также энзимы, отдушка. Данное синтетическое моющее средство, как показал проведенный нами опрос, результаты которого изложены в параграфе 2.2, является достаточно популярным среди потребителей (10,28%) и принадлежит к низкой ценовой категории.

Исследованию подвергалась хлопчатобумажная ткань, бязь, полотняного переплетения.

Для контроля остаточной концентрации ПАВ использована водопроводная вода и образцы текстильного материала не подвергнутые ранее воздействию СМС.

Стирка проводилась в стиральной машине-автомате, с фронтальной загрузкой, марки LG WD-8049(0-9)S, вместимость 3,5 кг. Образцы в количестве пяти размещались (пришивались) по центру и в каждом углу хлопчатобумажного полотна, длина которого 2,2 м, ширина 1,8 м. Условия стирки: температура воды 60°C, время – 2 ч. 54 мин., объем использованной воды 50м³, масса стираемого текстиля 3,5 кг;

После окончания стирки и полоскания образцы ткани помещали в 100 мл дистиллированной воды для экстракции, во время которой происходило выравнивание концентрации моющего средства в ткани и растворе (то есть молекулы поверхностно-активных веществ из ткани диффундировали в раствор), полученный после этого раствор является

контрольным смывом. Полученные результаты показали необходимость проведения серии экспериментов по определению оптимального времени экстракции.

Для выделения поверхностно-активных веществ, образовавшийся раствор экстрагируют хлороформом.

Следующим этапом является определение массы СМС в анализируемом контрольном смыве по измерению его оптической плотности. Для получения конечного результата осуществляется перерасчет на додецилсульфат натрия с использованием калибровочного графика. Для построения калибровочного графика готовят растворы додецилсульфата натрия – растворы сравнения. Растворы сравнения готовились с понижением концентрации додецилсульфата натрия. Понижение концентрации производилось до тех пор, пока имеется возможность определять оптическую плотность полученных растворов при помощи фотоколориметра КФК 3-01.

Экстрагировались растворы сравнения хлороформом. Оптическую плотность приготовленных хлороформных растворов по отношению к контрольному раствору (не содержащему додецилсульфата натрия) измеряли на фотоэлектроколориметре при длине волны (590 ± 10) нм в кюветах с толщиной слоя, поглощающего свет, 20 мм [105].

Массовую концентрацию анионного поверхностно-активного вещества в контрольном смыве в перерасчете на додецилсульфат натрия X , мг/дм³, вычисляли по формуле:

$$X = \frac{m \cdot 100}{V}, \quad (3.1)$$

где m – масса додецилсульфата натрия, определенная по градуировочному графику, мг;

V – объем контрольного образца, взятый для экстракции, см³.

Отстирываемость (выполаскиваемость, остаточную концентрацию) анализируемого средства с ткани считают удовлетворительной, если полученный результат не превышает предельно-допустимой концентра-

ции аПАВ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, равную $0,5 \text{ мг/дм}^3$.

В связи с соотношением в составе синтетических моющих средств анионогенных (15%) и неионогенных (5%) поверхностно-активных веществ 3 к 1, мы считаем, что для определения отстирываемости (выполаскиваемости, остаточной концентрации) показательным является наличие аПАВ.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

Норма погрешности анализа не должна превышать требований ГОСТ 27384 [19, 20].

3.1.2 Построение градуировочного графика

Для определения остаточной концентрации синтетических моющих средств на текстильных изделиях разработана методика, описанная в параграфе 2.3 данной работы. Значение измерения концентрации определяется по градуировочному графику, отражающему зависимость массы поверхностно-активного вещества в растворе от оптической плотности.

Рабочий раствор сульфонола массовой концентрации $0,1 \text{ мг/см}^3$ готовят из $0,024 \text{ г}$ сульфонола с известной массовой долей основного вещества (82%), которые растворяют в 200 мл воды.

Основой для построения градуировочного графика является приготовление стандартных (градуировочных) растворов.

Для достоверности результата одновременно готовят три серии шкал стандартных растворов, путем разбавления исходного основного раствора сульфонола, массовой концентрации $0,1 \text{ мг/см}^3$, приготовленного из одной взятой навески.

Для приготовления градуировочного раствора сульфонола массовой концентрацией 1 мг/дм^3 пипеткой отбирают 10 см^3 раствора, сульфонола массовой концентрации $0,1 \text{ мг/см}^3$ помещают в мерную колбу

вместимостью 1000 см^3 , доводят объем раствора водой до метки и перемешивают [15-А].

Для построения градуировочного графика готовят растворы сравнения. Для этого в делительную воронку вносят пипеткой $10,0 \text{ см}^3$ раствора сульфонола массовой концентрации 1 мг/дм^3 , доводят объем раствора дистиллированной водой до 100 см^3 , добавляют 25 см^3 раствора однозамещенного фосфорнокислого калия, 3 см^3 раствора серной кислоты, 1 см^3 раствора азура 1 и 20 см^3 хлороформа, далее встряхивают в течение 2 минут. Использовались свежеприготовленные растворы. Для достоверности результата одновременно готовились три серии шкал стандартных растворов, путем разбавления исходного основного раствора сульфонола, массовой концентрации $0,1 \text{ мг/см}^3$, приготовленного из одной взятой навески.

После разделения слоев хлороформный слой сливают с помощью лабораторной воронки, в которую помещают небольшой кусочек ваты, смоченный хлороформом и тщательно отжатый для удаления его избытка, в пробирку с притертой пробкой. Вату промывают хлороформом и доводят объем экстракта до 20 см^3 .

Процедуру повторяют с $50; 100; 150; 200 \text{ см}^3$ раствора сульфонола, с концентрацией 1 мг/дм^3 .

Одновременно готовят контрольный раствор, не содержащий сульфонола, относительно которого снимаются показания испытуемого раствора.

Для построения градуировочного графика была измерена оптическая плотность растворов анионактивного ПАВ (сульфонол) с различной массой растворенного сульфонола. Измерения проводились на фотометре КФК 3-01, в кювете с длиной рабочей грани 20 мм [105]. Результаты представлены в таблице 3.1. Значение оптической плотности, приведенное в таблице 3.1 и используемое для построения графической зависимости, является средним арифметическим трех параллельных измерений.

Для построения градуировочного графика и расчета коэффициента уравнения регрессии использован метод наименьших квадратов, который имеет погрешность 1-5% при доверительной вероятности $\alpha = 95\%$.

Точная зависимость между концентрацией определяемого ингредиента (x) и оптической плотностью (y) будет выражаться уравнением:

$$y=a+bx \quad (3.2).$$

На градуировочном графике это уравнение представляет уравнение прямой. Первая и последняя точка отрезка – диапазон определения [14].

Для расчета коэффициентов a и b уравнения (I) весь расчетный материал сведён в таблицу 3.1.

Таблица 3.1 – Расчетные данные для построения градуировочного графика

Масса сульфанола, мг (x)	измерение 1, y1	измерение 2, y2	измерение 3, y3	Оптическая плотность, Б (усредн.)	x*y	x ²	Усредн.	P, %
0	0,011	0,011	0,010	0,011	0,00	0	0,18 1	9,52
10	0,248	0,253	0,249	0,250	2,50	100	0,26 1	2,00
50	0,667	0,654	0,663	0,661	33,05	2500	0,58 1	1,97
100	1,213	1,198	1,212	1,209	120,90	10000	0,98 1	1,24
150	1,438	1,439	1,439	1,439	215,85	22500	1,38 1	0,07
200	1,625	1,624	1,629	1,627	325,40	40000	1,78 1	0,25
510				5,197	697,70	75100		

$$b = \frac{N \sum(x \cdot y) - \sum x \cdot \sum y}{N \sum x^2 - (\sum x)^2} = 0,004 \quad (3.3)$$

$$a = \frac{\sum x^2 \cdot \sum y - \sum x \cdot \sum(x \cdot y)}{N \sum x^2 - (\sum x)^2} = 0,153 \quad (3.4)$$

где

$\sum x$ – сумма концентраций определяемого ингредиента во всех стандартных растворах, начиная с первого и заканчивая последним;

$\sum x^2$ – сумма квадратов вышеуказанных концентраций;

- $\sum xy$ – сумма произведений концентрации определяемого ингредиента, умноженного на его оптическую плотность во всех стандартных растворах;
- $(\sum x)^2$ – сумма концентраций определяемого ингредиента возведённая в квадрат;
- $\sum y$ – сумма оптических плотностей всех стандартных растворов.

Градуировочный график построен по шести экспериментальным точкам. Предположим линейную зависимость $y=f(x)$ [49]. Уравнение градуировочного графика (I) после подстановки в него значений коэффициентов a и b будет иметь вид:

$$y=0,153+0,004x \tag{3.5}$$

Подставляя в это уравнение значения концентрации (0,0; 10,0; 50,0; 100,0; 150,0; 200,0) получают расчетные значения оптических плотностей $y_{\text{расч}}$ (0,153; 0,192; 0,349; 0,544; 0,740; 0,936) [26, 74, 57].

Откладывая на оси абсцисс значения концентрации, а по оси ординат расчетные значения оптических плотностей, по данному уравнению строят градуировочный график. На основании данных, приведенных в таблице 3.1, построим градуировочный график зависимости массы аПАВ (сульфонола) от оптической плотности (рисунок 3.1)[11,45, 104].

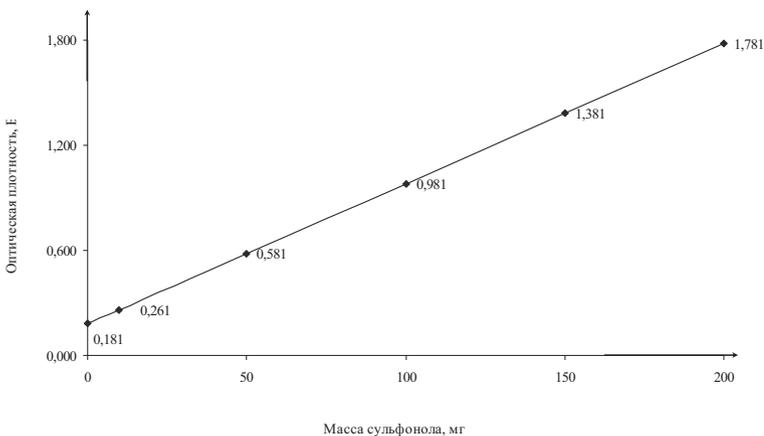


Рисунок 3.1. – Градуировочный график зависимости массы ПАВ (сульфонола) от оптической плотности

Полученное уравнение градуировочного графика можно использовать для обсчета результатов исследования. Для этого значение измеренной оптической плотности (y) подставляют в уравнение 3.2 и рассчитывают x :

$$x = \frac{y - a}{b}, \text{ в наших исследованиях} \qquad x = \frac{y - 0,153}{0,004}$$

Массовую концентрацию анионного поверхностно-активного вещества в контрольном смыве в пересчете на додецилсульфат натрия X , мг/дм³, вычисляют по формуле 2.1. Результаты определений округляют до третьего десятичного знака.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений. Норма погрешности анализа не должна превышать требований ГОСТ 27384.

Отстирываемость анализированного средства с ткани считают удовлетворительной, если полученный результат не превышает ПДК аПАВ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, равную 0,5 мг/дм³ [14-А].

3.1.3 Разработка процедуры стирки для определения остаточной концентрации синтетических моющих средств

Для определения остаточной концентрации синтетических моющих средств, остающихся после стирки на текстильном изделии, была выбрана хлопчатобумажная плотная ткань полотняного переплетения – белая бязь.

Пять образцов ткани размером 50x50 мм, были прикреплены (пришиты нитками для шитья 35 ЛЛ) к полотну, и общая масса ткани для стирки составила 3 кг. Размещение образцов было следующим: один образец закреплен в центре большого полотна, а четыре располагались по углам, для обеспечения полноценного исследования моющего раствора.

Образцы ткани размером 50x50 мм подвергают стирке в растворе СМС, с концентрацией, рекомендуемой производителем. После стирки образцы ткани помещают в 100 см³ водопроводной воды, аналогичной той, которая использовалась для стирки, на 6; 12; 24 часа, в течение этого времени будет происходить выравнивание концентрации ПАВ в ткани и растворе, таким образом, ПАВ с ткани перейдут в раствор. Каждый час раствор с образцами подвергали перемешиванию, для выравнивания концентрации поверхностно-активных веществ в растворе и образцах. Затем образовавшийся раствор экстрагировали хлороформом с использованием индикатора азур 1. В течение всего времени экстракции каждый час проводилось механическое перемешивание образцов, для дополнительного перераспределения и выравнивания концентрации.

Для проведения стирки использовался стиральный порошок DENI стойкий цвет, для стирки белых и цветных изделий из хлопчатобумажных, льняных, синтетических тканей и тканей из смешанных волокон, рекомендованный производителем для стиральных машин любого типа и ручной стирки в воде любой жесткости. Изготовлен филиалом ООО «Хенкель Рус», 413116, Россия, г. Энгельс Саратовской области, пр. Строителей, 46. Состав: менее 5% неионогенные ПАВ, фосфонаты, поликарбоксилаты, 5-15% анионные ПАВ. Также энзимы, отдушка.

Объем одного дозирующего стаканчика данного СМС составляет 215 см³. Для стирки слабозагрязненного белья в машине-автомате с объемом загрузки 5 кг рекомендуется использовать $\frac{3}{4}$ мерного стаканчика, что составит 161,25 см³. Для стирки в машине-автомате с объемом загрузки белья 3,5 кг необходимо 121,87 см³ данного моющего средства.

Стирка проводилась в машине-автомате с фронтальной загрузкой, марки LG WD-8049(0-9)S, вместимость 3,5 кг. Масса машины 56 кг, среднее потребление воды 42 л.

Для стирки был выбран режим «для хлопковой ткани» с полным циклом полоскания. Температура воды при стирке 60°C. Общее время стирки составило 2 ч 54 мин. Скорость отжима 800 об/мин.

За весь процесс стирки машиной было израсходовано 60 дм^3 воды. Контроль расхода воды осуществлялся с помощью счетчика высокой точности марки «Лидер УВС» с антимагнитной защитой.

Масса СМС, вмещаемого стаканчиком 143 г , следовательно, составив пропорцию:

$$215 \text{ см}^3 - 143 \text{ г}$$

$$112,87 \text{ см}^3 - x \text{ г}$$

можно рассчитать массу использованного СМС: $x = 75,07 \text{ г}$

Образованная средняя концентрация моющего средства в моющем растворе $75,07 \text{ г}/60 \text{ л} = 1,25 \text{ г}/\text{дм}^3$.

Проведена стирка в тех же условиях, с использованием СМС с объемом равным $\frac{1}{2}$ рекомендуемой нормы, т.е. $37,53 \text{ см}^3$ ($56,43 \text{ г}$). Средняя концентрация моющего раствора $0,940 \text{ г}/\text{дм}^3$.

3.1.4 Определение времени экстракции водой образцов, подвергнутых стирке для определения остаточной концентрации СМС

Значения оптической плотности растворов, полученных после первой стирки с полной дозой СМС представленные в таблице 3.2, не имеют линейной зависимости от времени экстракции (21600 с , 43200 с , 86400 с). Результаты, полученные после экстракции водой образцов, подвергнутых второй стирке ($1/2$ дозы), представленные в таблице 3.3 показывают, что при увеличении времени экстракции оптическая плотность раствора понижается. Отсутствие закономерности в первом случае и выраженная тенденция снижения оптической плотности полученных растворов с увеличением времени экстракции во втором случае, возможно, свидетельствует об изменении структуры волокна при взаимодействии с водой. Хлопковое волокно при намокании разбухает и увеличивается в объеме, вследствие чего уменьшается расстояние между волокнами, что в свою очередь может приводить к механическому закреплению молекул компонентов СМС на поверхности ткани. Масса аПАВ рассчитана по градуировочному графику.

Таблица 3.2 – Результаты стирки дозой моющего средства, рекомендованной производителем

Время экстракции, с	Объем раствора моющего средства, см ³	Оптическая плотность, Б	Масса аПАВ, мг	Предполагаемая концентрация, мг/дм ³
21600	100	1,472	160,15	1601,51
43200	100	1,021	104,21	1042,06
86400	100	1,692	187,44	1874,41

Таблица 3.3 – Результаты стирки ½ дозы моющего средства, рекомендованной производителем

Время экстракции, с	Объем раствора моющего средства, см ³	Оптическая плотность, Б	Масса аПАВ, мг	Предполагаемая концентрация, мг/100см ³ (г/дм ³)
21600	100	1,368	147,25	1472,50
43200	100	0,801	76,92	769,16
86400	100	0,686	62,65	626,51

Для определения оптимального времени, в течение которого максимальное количество молекул поверхностно-активного вещества переходит в раствор, проведена стирка 3,5 кг хлопчатобумажной ткани (бязь) с прикрепленными (пришитыми) образцами.

Использовался стиральный порошок DENI, для стирки белых и цветных изделий из хлопчатобумажных, льняных, синтетических тканей и тканей из смешанных волокон в стиральных машинах любого типа и ручной стирки в воде любой жесткости. Для стирки в машине-автомате использовано 96,75 см³ данного СМС, согласно рекомендации производителя, указанной в маркировке.

Стирка проводилась в машине-автомате с фронтальной загрузкой, марки LG WD-8049(0-9)S, вместимость 3,5 кг.

Режим: для хлопковой ткани, с полным циклом полоскания. Температура воды при стирке 60°С. Общее время стирки составило 10440 с (2 ч 54 мин.) Скорость отжима 800 об/мин. Полный процесс стирки

привел к расходу 60 дм³ воды. Измерение оптической плотности полученных после экстракции растворов проводилось с использованием фотоколориметра КФК 3-01.

Анализ данных, приведенных в таблицах 3.2, 3.3, 3.4 показал, что экстракция образцов, подвергнутых стирке, водой в течение 21600 с (6 ч) является достаточной для перехода максимального числа молекул ПАВ в раствор, с сохранением структуры текстильного волокна.

Таблица 3.4 – Результаты стирки дозой моющего средства, рекомендованной производителем

Время экстракции, с	Объем раствора моющего средства, см ³	Оптическая плотность, Б	Масса аПАВ, мг
Контроль (вода)	100	0,147	2,05
7200	100	1,541	167,82
14400	100	1,369	147,37
21600	100	1,539	167,59
28800	100	1,715	188,52

3.1.5 Анализ результатов эксперимента по снижению нормы расходов синтетических моющих средств для стирки в быту

Стирка, по методике, предложенной в п.2.3 данной работы с последовательным уменьшением дозы синтетического моющего средства дала результаты, которые приведены в таблице 3.5. Для проведения стирки использовался стиральный порошок DENI, характеристика которого дана в параграфе 3.1.3 данной работы.

Стирка проводилась в машине-автомате с фронтальной загрузкой, марки LG WD-8049(0-9)S, вместимость 3,5 кг. Масса машины 56 кг, среднее потребление воды 42 дм³.

Для стирки был выбран режим «для хлопковой ткани» с полным циклом полоскания. Температура воды при стирке 60°С. Общее время стирки составило 2 ч 54 мин. Скорость отжима 800 об/мин.

За весь процесс стирки машиной было израсходовано 60 дм³ воды. Контроль расхода воды осуществлялся с помощью счетчика высокой точности марки «Лидер УВС» с антимагнитной защитой.

Измерение оптической плотности полученных после экстракции растворов проводилось с использованием фотоколориметра

КФК 3-01. Время экстракции 6 ч.

Таблица 3.5 – Результаты исследования остаточной концентрации СМС на поверхности текстильного изделия, подвергнутого стирке

Количество СМС, использованное для стирки			Оптическая плотность, Б	Масса аПАВ, мг	Остаточная концентрация, мг/дм ³
Доза СМС	Объем СМС, см ³	Масса, г			
0	0	0,00	0,147	2,05	0,09
1	96,750	63,39	2,345	263,44	4,20
1/2	48,375	31,69	1,368	147,25	3,40
1/4	24,187	15,85	1,104	115,86	3,00
1/8	12,094	7,92	0,965	99,33	2,60

Приведенные результаты исследований остаточной концентрации анионогенного ПАВ приводят к неутешительному выводу. При стирке в бытовых условиях синтетическим моющим средством, содержащим до 15 % аПАВ, на текстильном изделии остается количество поверхностно-активного вещества, превышающее предельно-допустимую концентрацию аПАВ (0,4 мг/дм³) более чем в 6 раз. Такой вывод позволяет предложить производителям другой путь определения нормы моющего средства в стиральном процессе. Таким образом, при определении оптимальной концентрации СМС, решающим показателем является его моющая способность. В частности, снижение объемов использования СМС возможно до тех пор, пока обеспечивается надлежащее качество стирки. Такой подход позволит уменьшить потребление моющих средств, с сохранением необходимого уровня отстирываемости загрязнения [49].

3.2 Исследование моющей способности синтетических моющих средств

В связи с полученными результатами эксперимента по определению остаточной концентрации синтетических моющих средств, дальнейшие исследования должны быть направлены в сторону определения моющей способности и методов нормирования СМС при их использовании моющем процессе. В то же время анализ нормативных документов, приведенный в п. 2.1 показал несовершенство и несвоевременность методов определения моющей способности моющих средств, что дает нам возможность изменять процедуру анализа и адаптировать ее для современных условий стирки. Для этого необходимо пересмотреть качественный и количественный состав стандартной загрязняющей смеси и процедуру нанесения загрязнения.

3.2.1 Классификация потребительских свойств синтетических моющих средств

С целью выявления качественных характеристик синтетических моющих средств необходимо систематизировать перечень их потребительских свойств [4-А]. Структурная схема распределения групп потребительских свойств синтетических моющих средств изображена на рисунке 3.2.

Предложенная нами классификация позволяет обобщить накопленный материал, представленный в научной и учебной литературе, нормативно-технических документах и других источниках, в организованную структуру с различными уровнями иерархии [65, 67].

При классификации потребительских свойств синтетических моющих средств следует выделять следующие группы свойств [56, 66]:

1.Свойства назначения, т.е. способность товара удовлетворять потребности потребителя (функциональные, универсальные, социальные).



Рисунок 3.2 – Схема распределения потребительских свойств синтетических моющих средств

Назначение является одним из основных свойств, определяющим привлекательность товара для потребителя. В данной группе могут быть выделены свойства функционального, социального и универсального назначения.

Свойства функционального назначения (функциональность) отражают способность товаров выполнять конкретные потребности. Такими свойствами для синтетических моющих средств являются:

- Моющая способность (определяется согласно ГОСТ 22567.15-95) [88];
- Отбеливающая способность (определяется согласно ГОСТ 22567.11-82) [89];

- Пенообразующая способность (определяется согласно ГОСТ 22567.1-77) [89];

- Способность образовывать коллоидный раствор в воде при низких температурах. Данный показатель характеризует возможность равномерного распределения молекул поверхностно-активных веществ в моющем растворе при температурах 20-30°C, т.е. «растворение» СМС в воде. Способность моющей композиции образовывать коллоидный раствор при указанных температурах, позволяет использовать её в моющем процессе.

- Протеолитическая активность – способность средства удалять белковые загрязнения. Данный показатель выделяется ГОСТ 4.381-85, но методика его определения государственным стандартом не предусмотрена [82].

Свойства социального назначения – способность товаров удовлетворять социальные потребности:

- Цена (ценовая доступность);
- Консистенция;
- Форма выпуска;
- Престижность;
- Компонентный состав гранулированных СМС.

Свойства данной группы могут изменяться на протяжении некоторого промежутка времени, так как зависимы от инноваций на рынке, подвержены веянию моды.

Стоимость (цена) моющего средства на рынке, не всегда является показателем его эффективности. Выше цена будет у более распространенного бренда. Так же включение в состав моющей композиции компонентов, обеспечивающих дополнительный эффект, например умягчение воды или антистатический эффект, так же могут повышать стоимость СМС. Кроме того, инновационные продукты на рынке, например, жидкие концентрированные моющие средства, таблетированные СМС, доступны не всем группам покупателей, и появляются в связи с изменениями моды. Использование в составе моющих средств

дорогостоящих компонентов (отдушки, вспомогательные вещества), биоразлагаемых, поверхностно-активных веществ с «мягким» действием так же повышает престижность синтетического моющего средства, его цену и делает недоступным для менее обеспеченных слоев населения.

Свойства универсального назначения – способность свойств и показателей удовлетворять разнообразные потребности потребителя. Например, добавление в состав гранулированного синтетического моющего средства умягчителей воды. Свойства данной группы будут относиться и к другим группам потребительских свойств, так как универсальность заключается в комбинациях свойств.

2. Безопасность [58, 59]:

2.1. Химическая (активность водородных ионов (рН), массовая доля ПАВ, выполаскиваемость (отстирываемость, остаточная концентрация), массовая доля P_2O_5 , Cl_2 , O_2 , ПДК компонентов).

Показатель концентрации водородных ионов (рН). Данный показатель обеспечивает мягкое воздействие компонентов СМС на структуру молекул красителя и волокон текстильного материала при стирке. Согласно ГОСТ Р 51696-2000 показатель активности водородных ионов (рН) средства или водного раствора средства с массовой долей 1%, рН для средств, контактирующих с кожей рук должен лежать в диапазоне 3,0-11,5; для щелочных средств, не подлежащих контакту с кожей рук – более 11,5.

2.2. экологическая безопасность для синтетических моющих средств определяются скоростью разложения их компонентов и материалов упаковки в окружающей среде (первичная биоразлагаемость, полная биоразлагаемость), биоусвояемостью компонентов, их сорбционными свойствами;

2.3. биологическая безопасность (пылеобразование, токсичность, аллергенность, раздражающее и мутагенное действие, канцерогенность).

Образование гранулированными синтетическими моющими средствами пылевидных частиц, приводит не только к попаданию их в

организм через органы дыхательной системы, но и раздражению слизистых оболочек.

Свойства надежности. Надежность – способность товаров сохранять функциональность на протяжении срока хранения (годности) [55].

Надежность синтетических моющих средств обеспечивается сохраняемостью – способностью поддерживать исходные качественные и количественные характеристики без значительных потерь в течение срока годности (хранения). Сохраняемость зависит от следующих показателей:

- консистенции СМС;
- молекулярной структуры компонентов;
- химической стойкости компонентов СМС;
- условий хранения;
- гигроскопичности.

3. Эргономические свойства синтетических моющих средств, прежде всего, определяются:

- агрегатным состоянием,
- консистенцией,
- материалом и формой упаковки,
- объемом фасовки,
- временными затратами для достижения необходимого результата (продолжительность стирки);
- дозируемостью.

4. Эстетические свойства СМС: внешний вид (цвет, агрегатное состояние, консистенция, форма), запах, форма упаковки, дизайн упаковки, материал упаковки.

Таким образом, приведены наиболее значимые потребительские свойства синтетических моющих средств, распределенные по пяти группам, каждая из которых включает перечень показателей, формирующих указанное свойство. Группы приведены в порядке уменьшения значимости для потребителя.

3.2.2 Подбор оптимальной загрязняющей смеси

В своей работе «О механизме моющего действия» Корецкий А.Ф. рассмотрел процесс удаления масляных загрязнений с гладких поверхностей (металлы, стекло, пластические массы) [58]. Процесс удаления загрязнения с поверхности текстильного изделия существенно отличается от процессов, рассмотренных А.Ф. Корецким, поскольку ткань представляет собой капиллярно-пористую систему, в которой размеры капилляров и пор имеют широкий диапазон значений [22, 39].

Предложенная в методике ГОСТ 22567.15-95 Средства моющие синтетические. Метод определения моющей способности [88] рецептура приготовления пигментно-масляной или белково-загрязняющей смеси предполагает использование таких компонентов как сажа П-803 по ГОСТ 9147, смесь оливкового (или подсолнечного по ГОСТ 25465-2005) и вазелинового (по ГОСТ 3164) масел, раствора аммиака, казеина в соотношениях, представленных в таблице 3.6. Смесь таких сильных загрязнителей как сажа, подсолнечное и вазелиновое масла, казеин проникает в структуру текстильных волокон и закрепляется там механически (возможно и химически). Бытовое загрязнение, с которым потребитель сталкивается ежедневно, является менее сильным и ложится на волокно в местах соприкосновения с кожей (постельное, нательное белье, сорочки, блузы и др.) [10-А].

Таким образом, загрязняющая смесь, имитирующая ежедневное загрязнение должна быть близкой по составу к продуктам выделения тела человека (пот, кожный жир). В состав пота входит вода (98,5÷99,5%) и растворённые в ней органические вещества (0,5%) и неорганические вещества (1,5%). Органические вещества представлены белками (альбумин, α -1-антитрипсин, глобулины, гликопротеиды, ферменты, рениноподобные вещества, антитела) и небелковыми веществами (глюкоза, лактат, аминокислоты и др.). Неорганические вещества представлены анионами (натрий, калий, кальций, магний, аммоний и др.) и катионами (бикарбонаты, хлориды, фосфаты, сульфаты, нитраты и др.) [102].

Таблица 3.6 – Состав загрязняющей смеси согласно
ГОСТ 22567.15-95 Средства моющие синтетические.
Метод определения моющей способности

Вид ткани	Масса компонентов						Водный раствор с массовой долей аммиака, см ³
	Сажа, г	Синтанол ДС-10 или синтанол АЛМ-10, г	Олеиновая кислота, г	Оливковое, подсолнечное масло, г	Вазелиновое масло, г	Казеин, г	
Плательная шерстяная, трикотажное шерстяное полотно	6,0 \pm 0,5	0,10 \pm 0,02	96,0 \pm 0,5	120,0 \pm 0,5	65,0 \pm 0,5	2,40 \pm 0,0 3	48,0 \pm 1,0
Крепдешин натуральный по ГОСТ 28253	8,0 \pm 0,5	0,10 \pm 0,02	96,0 \pm 0,5	120,0 \pm 0,5	65,0 \pm 0,5	2,40 \pm 0,0 3	48,0 \pm 1,0
Хлопчатобумажная	10,0 \pm 0,5	0,1 \pm 0,02	96,0 \pm 0,5	120,0 \pm 0,5	65,0 \pm 0,5	2,40 \pm 0,0 3	48,0 \pm 1,0

В связи с изменениями в структуре текстильного сырья, наблюдаемыми в последние десятилетия, выделяется основное хлопчатобумажное направление (хлопок в смеси с вискозными, полиэфирными и капроновым волокнами). Отмечается увеличение использования химических волокон в общем производстве текстильного волокна [64]. Так же используются для производства текстиля и натуральные волокна животного происхождения (шерсть, шелк). Перечисленные виды текстильного сырья отличаются строением и свойствами волокнистых составляющих, что отражено в соотношении компонентов предлагаемой загрязняющей смеси (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Состав предлагаемой загрязняющей смеси

Вид волокна	Компоненты, %							
	Сажа	Казеин	Подсолнечное масло	Глюкоза	Хлорид на- трия	ПАВ	Водный рас- твор аммиака, 25%, см ³	Вода
Хлопчатобумажное	2	19	7	7	4,9	0,1	10	50
Синтетическое	3	20	6	6	4,9	0,1	10	50
Шерсть, шелк	2	19	7	7	3,4	0,1	6	55,5

Основные компоненты предлагаемой загрязняющей смеси: сажа, белок (казеин), жир (подсолнечное масло), углеводы (глюкоза), хлорид натрия, водный раствор аммиака, поверхностно-активные вещества (сульфонол).

Масса компонентов смеси рассчитывается исходя из площади ткани, которую необходимо обработать. Для загрязнения 60 м², необходимо 337,5 г загрязняющей смеси.

Смесь готовится в стеклянной посуде и после добавления последнего компонента тщательно перемешивается [73]. Далее полученную густую смесь необходимо разбавить водой: для того чтобы загрязнить 60 м² необходимо добавить 1 дм³ воды.

Нанесение смеси на чистую белую ткань осуществляется путем многократного погружения в полученный раствор, до тех пор, пока загрязнение не распределится максимально равномерно. После этого ткань необходимо высушить.

Проведено сравнение образцов загрязненных предлагаемым составом и пигментно-масляной смесью изготовленной в соответствии с ГОСТ 22567.15-95, с измерением коэффициента отражения на спектрофотометре Спекол-11. Результаты сравнения, которые представлены в таблице 3.8, показывают, что предлагаемый состав обеспечивает уровень загрязнения в среднем на 20% меньше, чем состав, приготовленный по ГОСТ 22567.15-95.

Таблица 3.8 – Результаты измерения коэффициента отражения образцов текстиля, загрязненного предлагаемым составом и пигментно-масляной смесью изготовленной в соответствии с ГОСТ 22567.15-95

Вид ткани	Коэффициент отражения, %	
	Предлагаемый способ	ГОСТ 22567.15-95
Хлопчатобумажная, бязь	48,11	25,72
Синтетическая, лавсан	64,35	31,12
Шерсть, шелк	52,76	28,68

3.2.3 Обоснование выбора оптического метода измерения

Показателем моющей способности синтетического моющего средства является значение коэффициента отражения, значение которого по стандарту [88] предлагается измерять при помощи электрофотометра типа «Ф0-1» или «Лейкометр Цейса», или другого прибора, позволяющего определять коэффициенты отражения от 0 до 100% в области длины волн 520-540 нм. В настоящее время данные приборы являются устаревшими и не могут быть использованы для определения коэффициента отражения. Определение белизны на фотоэлектрическом фотометре типа «Лейкометр Цейса» с дополнительно установленным светофильтром из стекла марки БС-8, так же предусмотрено в источниках [31] и [107]. Последний стандарт [36] предусматривает возможность определения показателя белизны бумаги с помощью спектрофотометров марки «Спекол-10», «Спекол-11», аналогом которого является современный спектрофотометр марки «Сару 5000». Государственный стандарт [36] предусматривает использование спектрофотометра типа «СФ-18» («Спекол-11») с измерительной приставкой, а измерение показателя белизны бумаги и картона, рекомендуется проводить при помощи фотометрического прибора, требования к которому определены в стандарте [15, 16].

В работе В.А. Волкова «Роль поверхностно-активных веществ в удалении пятен машинного масла с суровых тканей» [21] изложены закономерности влияния природы и состава синергетических смешанных

растворов ПАВ на удаление масляных загрязнений с хлопчатобумажных тканей. Контроль удаления загрязнения осуществлялся по изменению окраски поверхности ткани, что позволяет исследовать удаление загрязнения только с поверхности текстиля, и не учитывает проникновения масла в капилляры ткани, образующиеся между волокнами. Поэтому авторы-исследователи [23] разработали метод оценки качества удаления масляных загрязнений из капилляров тканей по величине динамического краевого угла смачивания очищенной от загрязнений ткани. В работе О.С.Егоровой [34] также указано, что нельзя интерпретировать данные, полученные оптическим методом и методом микрофотографии как характеристику моющей способности синтетического моющего средства, определяющую степень удаления пигментного и масляного загрязнения. В связи с этим в работе [34] был разработан новый метод определения моющего (очищающего) действия, который позволил бы количественно оценить степень чистоты поверхности волокон после удаления масла из ткани по величине краевого угла смачивания.

Определив косинус краевого угла смачивания чистой ткани $\cos\Theta_1$ и косинус краевого угла смачивания замасленной ткани $\cos\Theta_2$, можно рассчитать степень очистки ткани φ от масляного загрязнения по величине текущего краевого угла смачивания. Автор работы [34] приводит теоретические расчеты.

Определение краевого угла смачивания можно проводить методом измерения давления пенетрации воды через загрязненную ткань по величине водоупорности [23]. Для прохождения воды через капилляры ткани, имеющей масляное или пигментное загрязнение, требуется повышенное давление, необходимое для преодоления отрицательного давления капилляров. Частный случай уравнения Лапласа позволяет рассчитать косинус угла смачивания:

$$\cos\Theta = -\frac{rP}{2\sigma}, \quad (3.6)$$

где p – давление столба воды, высотой h , необходимое для продавливания воды через ткань $p = 9,8 \cdot 10^3 \cdot h(\text{Па})$;

r – радиус капилляров в ткани, равный $5 \cdot 10^{-6}$ м [34].

Поскольку размер капилляров, много больше средней длины углеводородной цепи $l=3 \cdot 10^{-9}$, то очевидно, что $r \gg l$. При таком подходе проявляется невозможность применения указанного метода к нашей проблеме.

При анализе, предложенного в работе [34], метода оценки качества удаления масляных загрязнений из капилляров тканей по величине динамического краевого угла смачивания имеет место большое число условностей: поверхность текстильного материала имеет воронки, неровности, бугристости, впадины, которые по нашему мнению, будут искажать результаты измерения краевого угла смачивания; применение операций любого рода для выравнивания поверхностей так же не может гарантировать точность измерений. Таким образом, из всех перечисленных выше методов оценки качества удаления загрязнений, наиболее достоверным, на наш взгляд является оптический метод с использованием спектрофотометра и измерением коэффициента отражения исследуемых текстильных материалов.

3.2.4 Анализ результатов эксперимента проведенного с использованием разработанной загрязняющей смеси. Определение возможности сокращения использования ПАВ

Нами проведена серия экспериментов по определению моющей способности синтетических моющих средств. Методика стирки предполагает адаптацию к современным условиям: применение измененного состава загрязняющей смеси, изменения процедуры загрязнения (без использования специальной машины, с применением многократного полоскания в загрязняющем растворе), использование стиральной машины-автомата [10-А].

Измерение коэффициента отражения ткани проводились на спектрофотометре Спекол-11. Измерена отражательная способность обработанного и необработанного синтетическими моющими

средствами текстильного материала. Материалы, использованные для исследования, представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Результаты исследования отражающей способности загрязненных образцов

Вид ткани	Вид переплетения	Коэффициент отражения исходной ткани, %	Коэффициент отражения, загрязненного образца, %
бязь (хлопок 100%)	полотняное	82,60	48,11
полотно простынное (лен 100%)	полотняное	76,42	67,13
плательная (лавсан 80%, хлопок 20%)	креповое	78,46	64,35

Была проведена серия стирок загрязненных образцов (размером 5x5см в стиральной машине-автомате, с фронтальной загрузкой, марки LG WD-8049(0-9)S, вместимость 3,5 кг. Образцы в количестве пяти размещались (пришивались) по центру и в каждом углу хлопчатобумажного полотна, длина которого 2,2 м, ширина 1,8 м. Условия стирки: температура воды 60°C, время – 2 ч. 54 мин., объем использованной воды 50 дм³, масса стираемого текстиля 3,5 кг.

Каждая последующая стирка проводилась с уменьшением объемов синтетического моющего средства. Начальная доза СМС бралась из расчета объема СМС рекомендованного для стирки слабозагрязненной хлопчатобумажной ткани: 1 мерный стаканчик (150 г, 215 см³) – 1 доза, далее ступенчато снижалась концентрация моющего средства: 1/2, 1/4, 1/6, 1/8 дозы (рекомендованного расхода на одну стирку).

Для стирки были использованы синтетические моющие средства низкой ценовой категории «Дени», производства ООО «Интерфилл» для ООО «Хенкель Рус» (Россия), средней ценовой категории «Tide», производитель ООО «Проктер энд Гембл» (Россия), «Ушастый нянь» производитель ОАО «Невская косметика» (Россия).

После стирок у каждого образца измерялся коэффициент отражения при помощи фотометра Spesol-11, при длине волны 540 нм (зеленый).

Для проверки полученных результатов были проведены две серии стирок, в ходе которых получены образцы для измерения коэффициента отражения. Исследуемый образец представляет собой систему, состоящую из четырех кусков текстильного материала размером 5x5 см. Измерения коэффициента отражения выбранных для исследования видов текстильных материалов проводились с обеих сторон каждого их четырех кусков, таким образом, в ходе двух серий стирок были получены результаты измерений (Приложение Б, В, Г), которые являются вычисленными среднеарифметическими значениями (\bar{x}) восьми измерений. По полученным значениям \bar{x} были рассчитаны средние арифметические значения для каждого типа ткани, которые сведены в таблицы 3.10, 3.11, 3.12.

Результаты точечных измерений и математически-статистической обработки данных (среднеквадратического отклонения (σ_x), границы доверительного интервала (Δx), относительной погрешности (δ), максимального относительного отклонения ($t_{\text{рас}}$)) представлены в Приложении 2,3,4 [70].

Результаты измерения коэффициента отражения загрязненных образцов хлопчатобумажной ткани приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Результаты измерения коэффициента отражения загрязненных образцов хлопчатобумажной ткани, %

Рекомендованная доза Торговая марка СМС	1	1/2	1/4	1/6	1/8	Загрязненный материал	Исходный эталон
«Дени»	89,59	87,59	89,29	84,15	84,71		
«Ушастый нянь»	79,50	80,19	75,91	69,39	70,39		
«Tide»	90,30	92,83	93,40	71,56	70,56	48,11	82,60

Полученные данные свидетельствуют о возможности сокращения объемов использования синтетических моющих средств в быту, с со-

хранением необходимого качества стирки. Стирка хлопчатобумажного белья предназначенного для использования взрослым, осуществляемая такими гранулированными синтетическими моющими средствами, как «Денни» и «Tide» может проводиться объемом средства равным $\frac{1}{4}$ рекомендуемой дозы. Стирка детского ассортимента хлопчатобумажных текстильных изделий может осуществляться объемом моющего средства (например «Ушастый нянь») равным $\frac{1}{5}$ рекомендуемой производителем дозы, что подтверждается результатами исследования [З-А].

Анализ результатов стирки льняных изделий дал следующие результаты: возможно сокращение объемов использования синтетических моющих средств, но выявлено закономерное снижение качества стирки, при снижении объемов синтетических моющих («Ушастый нянь», «Дени») средств ниже, чем $\frac{1}{2}$ рекомендуемого расхода, а после снижения до $\frac{1}{6}$ ($\frac{1}{8}$) рекомендуемого объема качество стирки несколько увеличивается, что можно объяснить снижением адсорбированного на текстильных изделиях СМС.

Таблица 3.11 – Результаты измерения коэффициента отражения загрязненных образцов льняной ткани, %

Рекомендованная доза Торговая марка СМС	1	1/2	1/4	1/6	1/8	Загрязненный материал	Исходный эталон
«Дени»	90,89	93,24	79,96	81,48	87,61	67,13	76,42
«Ушастый нянь»	92,75	93,08	89,55	92,63	86,03		
«Tide»	85,28	85,23	87,85	81,35	82,08		

Анализ результатов измерения коэффициента отражения загрязненных образцов лавсана, показывает возможности снижения объемов использования исследованных моющих средств до $\frac{1}{6}$ рекомендованной производителем дозы.

Таблица 3.12 – Результаты измерения коэффициента отражения
загрязненных образцов лавсана, %

Рекомендованная доза Торговая марка СМС	1	1/2	1/4	1/6	1/8	Загрязненный материал	Исходный эталон
«Дени»	86,05	85,90	83,24	82,75	82,75		
«Ушастый нянь»	86,60	86,24	82,96	82,70	81,46		
«Tide»	87,39	87,34	84,75	82,88	81,24		

Таким образом, полученные данные, приведенные в таблицах 3.10, 3.11, 3.12 позволяют сделать вывод о сохранении качества моющего процесса, при сокращении количества СМС. Сокращение используемых для стирки объемов синтетических моющих средств на 30 %, позволит значительно снизить химическое давление, оказываемое моющими средствами на окружающую среду, и позволит сохранить качество стирки на необходимом уровне, обеспечивая удовлетворение желаний потребителей.

3.2.5 Зависимость отстирываемости от массы синтетического моющего средства, используемого для стирки

ГОСТ [88] определяет отстирываемость C (моющую способность) загрязнения по аналитическому выражению:

$$C = \frac{K_o - K_z}{K_u - K_s}, \quad (3.7)$$

где K_u – коэффициент отражения исходной ткани, не подвергнутой стирке;

K_z – коэффициент отражения загрязненной ткани;

K_o – коэффициент отражения текстильного материала после загрязнения и стирки с использованием СМС.

Нами проведен расчет отстирываемости (моющей способности) выбранных для исследования синтетических моющих средств, на основании данных полученных в экспериментах с применением

предлагаемой методики. Полученные расчетные данные значения отстирываемости сведены в таблицах 3.13, 3.14, 3.15.

Таблица 3.13 – Зависимость моющей способности (отстирываемости) синтетического моющего средства торговой марки «Дени», от количества использованного моющего средства

Наименование текстильного материала	1 доза	1/2 дозы	1/4 дозы	1/6 дозы	1/8 дозы
Хлопчатобумажная ткань	120,27	114,47	119,40	104,49	106,12
Лен	255,76	281,05	138,11	158,34	220,45
Лавсан	153,79	152,73	133,88	130,40	130,40

Таблица 3.14 – Зависимость моющей способности (отстирываемости) синтетического моющего средства торговой марки «Ушастый нянь», от количества использованного моющего средства

Наименование текстильного материала	1 доза	1/2 дозы	1/4 дозы	1/6 дозы	1/8 дозы
Хлопчатобумажная ткань	275,78	279,33	241,33	274,49	203,44
Лен	129,43	130,39	120,15	129,08	109,94
Лавсан	157,69	155,14	131,89	130,05	121,26

Таблица 3.15 – Зависимость моющей способности (отстирываемости) синтетического моющего средства торговой марки «Tide», от количества использованного моющего средства

Наименование текстильного материала	1 доза	1/2 дозы	1/4 дозы	1/6 дозы	1/8 дозы
Хлопчатобумажная ткань	122,33	129,66	131,31	67,99	65,09
Лен	195,37	194,83	223,04	153,07	160,93
Лавсан	163,29	162,93	144,58	131,33	119,70

3.2.6 Определение эффективности предложенной методики

Запасы сырья, используемые для производства синтетических моющих средств, являются стратегическим резервом основных средств производства интенсивного типа. Проведенная нами серия эксперимен-

тов по исследованию остаточной концентрации и моющей способности синтетических моющих средств позволила выявить скрытый резерв сырья, кроющийся в возможности получить хороший результат стирки, при использовании меньшего объема СМС, или поверхностно-активных веществ в составе моющих средств. Выявленная закономерность позволяет определить две возможности более эффективного использования ресурсов:

- сократить рекомендуемую дозу СМС, на 30%, что позволит экономить средства потребителей, более эффективно использовать производимые моющие средства, а так же снизить химическую нагрузку на окружающую среду;
- сократить объемы поверхностно-активных веществ как основных компонентов, обеспечивающих моющее действие, а, следовательно, снизить себестоимость моющих средств.

Применение данных мероприятий может способствовать повышению эффективности использования ресурсов.

Возможность увеличения выпуска продукции ($P \uparrow VBP$) определяется отношением произведения выявленного резерва уменьшения затрат ресурсов на единицу продукции ($P \downarrow UP$) и планируемого объема производства продукции (VBP_B) к планируемому расходу ресурсов на единицу продукции с учетом выявленных резервов его снижения (UP_B) [79]:

$$P \uparrow VBP = \frac{P \downarrow UP \cdot VBP_B}{UP_B} \quad (3.8)$$

Данные экспериментальных исследований показывают возможность сокращения объемов использования синтетических моющих средств до 60%. Но, необходимо помнить о том, что моющая способность средства зависит не только от использованного объема СМС, но и от интенсивности и характера загрязнения, типа стираемого волокна, температуры стирки и др. Таким образом, сокращение объемов использования моющих средств на 60%, при определенном стечении факторов, может не дать ожидаемого качества стирки. В свою очередь, сокращение объемов

использования на 30% и более, согласно полученным данным, обеспечит сохранение качества стирки, получение экономической выгоды в связи с экономией ресурсов, снизит негативное воздействие компонентов моющих средств на окружающую среду.

Определим величину резервов способом сравнения как возможную экономию в сравнении с установленными нормами расхода поверхностно-активных веществ. В составе синтетических моющих средств производитель указывает от 5 до 15 % анионоактивных поверхностно-активных веществ. Для производства единицы продукции массой 3 кг фактически используется 0,15-0,45 кг аПАВ, с учетом возможности сокращения затрат на 30% может использоваться 0,105-0,315 кг. При планируемом объеме производства 10 000 кг СМС (3333 единиц упаковки) что за счет недопущения перерасхода ресурсов можно сэкономить 150-450 кг сырья ($0,045 \cdot 3333$; $0,135 \cdot 3333$) и получить дополнительно 1428 ед. продукции ($150 \text{ кг} / 0,105 \text{ кг}$; $450 \text{ кг} / 0,315$) [94, 116].

Ориентируясь на потребности потребителя определим снижение финансовых затрат на осуществление одинарного моющего процесса, при уменьшении рекомендуемого производителем объема синтетического моющего средства на 30%.

Среднестатистическая семья использует СМС еженедельно, один раз. При соблюдении рекомендаций производителя расходует 150 г СМС. Таким образом, коробка гранулированного СМС, массой 450 г будет израсходована за 3 ($450/150$) недели. Стоимость коробки СМС 55 руб. Следовательно, за 1 мес. будет израсходовано 1,3 коробки (70 руб.), за 1 год – 16 коробок (880 руб.).

При уменьшении рекомендуемой дозы на 30% расчет будет следующий:

Масса СМС израсходованная за 1 нед. – 100 г

Время использования 1 коробки массой 450 г. – 4,5 нед.

Количество коробок (450 г), израсходованное за 1 мес. – 1,125

Количество коробок (450 г), израсходованное за 1 год – 13,5

Финансовые затраты на СМС, за 1 мес. – 62 руб.

Финансовые затраты на СМС, за 1 год – 742 руб.

Таким образом, сокращение финансовых затрат на гранулированное синтетическое моющее средство составит:

1 мес. – 8 руб. (70-62)

1 год – 138 руб. (880-742)

В масштабах города Вологды (300 000 жителей, 100 000 семей) экономия по снижению расхода синтетических моющих средств составит 13 800 000 руб. ежегодно.

Экологическая эффективность предлагаемых мероприятий может быть оценена для предприятия-производителя согласно методики, предлагаемой ГОСТ Р ИСО 14031-2001 Управление окружающей средой. Оценивание экологической эффективности. Общие требования [103]. Если экологическая эффективность связана с материалами, используемыми при производстве синтетических моющих средств, в качестве показателей для оценки экологической эффективности могут быть предложены:

- количество используемых материалов, приходящихся на единицу продукции; - количество опасных материалов, используемых в производственном процессе.

Таким образом, сокращение объемов поверхностно-активных веществ при производстве и потреблении СМС повысит экологическую эффективность их использования.

Выводы по главе 3

На основе исследований, представленных в данной главе можно сделать следующие выводы:

1. Разработана и апробирована методика определения остаточных концентраций поверхностно-активных веществ на текстильных изделиях, включающая: определение отстирываемости с ткани анионных поверхностно-активных веществ (аПАВ) в пересчете на додецилсульфат натрия; или определение отстирываемости с ткани неионогенных поверхностно-активных веществ (нПАВ) в пересчете на неонол АФ Б-12 или неонол АФ 9-12, что позволило ввести показатель эффективности моющего процесса – моющую способность, позволяющую определять количество расходуемого синтетического моющего средства.

2. Адаптирована методика определения моющей к современным условиям стирки: модифицирован компонентный и количественный состав загрязняющей смеси, позволяющий обеспечить степень «среднего» загрязнения образцов; процедура загрязнения текстильного материала осуществляется, с применением многократного полоскания в загрязняющем растворе, без использования специальной машины; моющий процесс осуществляется с использованием стиральной машины-автомата барабанного типа.

3. Проведенные исследования позволяют утверждать, о необходимости сокращения используемых объемов синтетических моющих средств, в связи с сохранением качества стирки при использовании меньшего объема моющего средства. Сокращение объемов использования СМС в быту не только позволят экономить денежные средства потребителя и производителя, более эффективно использовать моющие средства, но и позволят снизить химическую нагрузку на окружающую среду.

4. На основании сделанных выводов сформулировано предложение: обязать производителей синтетических моющих средств предоставлять потребителям конкретные и полные сведения по их составу.

5. Полученные данные показали возможность сокращения количества гранулированного моющего средства, то есть повышения эффективности его использования более чем на ~ 30%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, определено основное свойство синтетических моющих средств – обеспечение безопасности, характеризуемое остаточной концентрацией ПАВ (смываемостью), эффективностью (моющей способностью), однако в нормативной документации по данным показателям СМС имеются недостаточные сведения. Существующая сложность изучения свойств и, в частности, безопасности современного ассортимента СМС заключается в отсутствии информации производителей по конкретизированному составу.

Анализ научной литературы показал, что методы оценки моющей способности синтетических моющих средств по анализу физико-химических свойств моющих растворов или комбинации этих свойств недостаточны. В частности не определена зависимость моющей способности синтетических моющих средств от их количества. Кроме того, вопрос использования СМС в моющем процессе текстильных материалов практически не исследован. Не подвергался изучению и вопрос остаточной концентрации ПАВ на текстильных изделиях, подвергнутых воздействию синтетических моющих средств.

Исследование количественных рекомендаций производителей по использованию синтетических моющих средств, вызывают сомнения. Есть основания утверждать, что производители, как правило, увеличивают норму расхода СМС в моющем процессе. Не является исключением увеличение СМС в моющем процессе и для потребителя, что способствует возрастанию химической нагрузки, как на окружающую среду, так и на человека (потребителя). Исследования данной проблемы весьма скудны. Маркетинговые исследования, выполненные нами, позволили оценить уровень и качество загрязнения текстильных материалов, которые должны определять норму расхода СМС.

Анализ национальных стандартов по исследованию синтетических моющих средств указал на отсутствие стандартной методики определения остаточной концентрации поверхностно-активных веществ

на текстильных материалах, подвергнутых воздействию СМС (стирке). Имеющиеся методики, необходимо совершенствовать в связи с меняющимися технологиями и условиями быта.

Проведенные исследования позволяют утверждать, о необходимости сокращения используемых объемов синтетических моющих средств, в связи с сохранением качества стирки при использовании меньшего объема моющего средства. Сокращение объемов использования СМС в быту не только позволят экономить денежные средства потребителя и производителя, более эффективно использовать моющие средства, но и позволят снизить химическую нагрузку на окружающую среду. Сокращение количества синтетического моющего средства, то есть повышения эффективности его использования возможно более чем на ~ 30%.

Анкета

Уважаемые дамы и господа!

Кафедра Коммерции и Товароведения НОУ ВПО Вологодского института бизнеса в целях выявления потребительских предпочтений на стиральные порошки, проводит маркетинговое исследование. Отметьте любым знаком наиболее привлекательный для Вас вариант ответа. (конфиденциальность гарантируется)

1. Ваш пол?

- М
- Ж

2. Ваш возраст?

- до 18 лет
- 18-25 лет
- 26-40 лет
- 41-55 лет
- старше 56 лет

3. Сколько человек в семье (проживает вместе с Вами)?**4. Из них детей _____.****5. Уровень дохода семьи:**

- Есть возможность делать крупные покупки;
- Есть возможность приобрести бытовую технику мебель и др. товары одновременно (не в кредит);
- Деньги в основном расходуются на питание, квартплату и оплату коммунальных услуг;
- Часто денег не хватает на самое необходимое.

6. Ваше образование:

- Неполное общее
- Среднее;
- Начальное профессиональное;

- Среднее профессиональное;
- Высшее профессиональное;
- Незаконченное высшее.

7. Укажите Ваш род занятий:

- студент/учащийся
- домохозяйка
- работник государственных структур
- работник коммерческих структур
- прочие

8. Какой тип стирки вы используете:

- В основном ручную стирку;
- В основном стирку в машине-автомате;
- Комбинированную (замачивание и застирывание при сильном загрязнении).

9. Вы приобретаете порошок для:

- неавтоматической стиральной машины;
- полуавтоматической стиральной машины;
- автоматической стиральной машины;

10. Какого типа стиральную машину Вы используете?

- стиральная машина без отжима;
- стиральная машина с ручным отжимным устройством;
- стиральная машина полуавтоматическая, у которой управление отдельными процессами обработки тканей выполняется оператором;
- стиральная машина автоматическая, у которой управление процессами обработки тканей выполняется в соответствии с заданной программой.
- Стиральные машины пузырькового типа

11. Какой объем белья можно загрузить в Вашу стиральную машину?

- Менее 3,5 кг;
- 3,5 кг

- 5 кг;
- Более 5 кг.

12. Какой объем белья Вы обычно стираете?

- Полная загрузка стиральной машины;
- Меньше, чем можно загрузить

13. Какие текстильные изделия вы стираете чаще всего?

- Слабозагрязненные текстильные изделия (необходимо лишь освежить);
- Среднезагрязненные текстильные изделия;
- Сильнозагрязненные текстильные изделия.

14. Сортируете ли Вы белье при стирке?

- Белое-цветное;
- По степени загрязнения;
- По типу волокна;
- По температуре стирки;
- По необходимости отжима;
- Свой вариант _____
- Не сортирую.

15. Пользуетесь ли Вы стиральными порошками?

- да
- нет

16. Считаете ли Вы, что чем дороже определенный вид стирального порошка, тем он более качественный?

- да
- нет

17. Наиболее часто Вы приобретаете порошки:

- универсальные;
- с биодобавками;
- с отбеливателем;
- для машины-автомата.

18. Используете ли вы дополнительные средства для стирки? Какие?:

- Умягчитель для воды;
- Отбеливатель;
- Анитстатик;
- Пятновыводитель;
- Краситель;
- Соду;
- Лимонную кислоту;
- Силикатный клей;
- Свой вариант _____

19. Вы отдаете предпочтение стиральным порошкам расфасовкой, г (отметить не более 3):

450	900	1000	1500	2500	св.2500

20. Как часто Вы используете стиральный порошок?

- более 2-х раз в неделю
- 1 раз в неделю
- реже 1 раза в неделю

21. Как Вы дозируете стиральный порошок?

- Использую мерный стаканчик;
- Сыплю примерно;
- Использую таблетированное средство;
- Свой вариант _____

22. Руководствуетесь ли Вы рекомендациями производителя (указанными в маркировке) при дозировании порошка?

- Да, сыплю строго по рекомендации;
- Да, но использую больше чем рекомендовано, чтобы лучше отстиралось;
- Да, но использую меньше, чтобы лучше выполаскивалось;
- Нет, не руководствуюсь, уже знаю примерную дозу средства.

23. На какой срок Вам обычно хватает стирального порошка?

- до 2 недель
- до 1 месяца
- от 1-3 месяцев
- св. 3 месяцев

24. При каких температурах обычно стираете?

- Ниже 40°C
- 40°C
- 60 °C
- Выше 60 °C

25. Обращаете ли Вы внимание на состав компонентов входящих в стиральный порошок?

- да
- нет

26. Обращаете ли вы внимание на указание производителем дополнительного эффекта стирального порошка на упаковке?

- да
- нет

27. Если да, то, с каким дополнительным эффектом, Вы предпочитаете порошки?

- для замачивания и стирки
- для стирки и дезинфекции
- для стирки и отбеливания
- для стирки сильно загрязненных изделий
- для стирки и придания тканям несминаемости, антистатических свойств

28. Вы отдаете предпочтение порошкам (поставьте галочку):

Лотос		Ласка		Миф	
Лотос-автомат		Бимакс		Тайд	
Лотос-М		Денни		Персил	
Дрэфт		Е		Пемос	
Лоск		Био-С		Дося	

Ворсинка		Ариэль		Аист	
Биолан		Сарма		Обычный	
Сорти		Био		Универсал	
Свой вариант ответа					

29. Вызывал ли у Вас используемый порошок раздражение кожи?

- да
- нет

30. Если «да», то укажите какой именно порошок вызвал раздражение кожи _____.

31. Моющее средство какой консистенции вы предпочитаете?

- гранулированное
- пастообразное
- жидкое

32. Запах используемого вами порошка вызывает у вас:

- приятное ощущение
- неприятное ощущение
- запах не имеет значения

33. Оцените наиболее часто используемый вами порошок по критериям:

3 – полностью удовлетворяет, 2 частично удовлетворяет, 1 вызывает неудовлетворенность, 0 – вообще не удовлетворяет (укажите используемый вами стиральный порошок)

Наименование стирального порошка	Удобство открывания	Наличие мерной ложки, стаканчика	Запах	Возможность использования в воде любой температуры	Отстирывающая способность

34. Что для Вас является наиболее важным при выборе стирального порошка? (выберите не более 3 факторов):

- реклама

- стоимость
- имидж производителя
- собственный опыт
- отсутствие вредных веществ (аллергенов)
- удобная упаковка
- специальные добавки

свой вариант ответа _____

35. Укажите примерную стоимость стирального порошка, который Вы используете (поставьте галочку):

до 50 руб	50-100 руб	100-150 руб	св. 150 руб

Благодарим Вас за участие в нашем исследовании!

Результаты измерения коэффициента отражения
хлопчатобумажной ткани

Количество СМС Наименование СМС	1 до- за	1/2 дозы	1/4 дозы	1/6 дозы	1/8 дозы	Загрязненный материал
	Дени	89,59	87,59	89,29	84,15	
Ушастый нянь	79,50	80,19	75,91	69,39	70,39	48,11
Tide	90,30	92,83	93,40	71,56	70,56	48,11

1 доза

Наименование СМС № измерения	Дени	Ушастый нянь	Tide	загрязненный образец
	1	91,80	77,90	94,20
2	89,50	79,20	93,70	46,20
3	82,90	81,30	92,90	48,90
4	85,60	79,60	93,70	48,80
5	88,70	75,90	89,60	47,90
6	92,30	82,10	90,70	49,60
7	93,40	78,90	85,20	49,90
8	92,50	81,10	82,40	47,20
Среднеарифметиче- ское значение	89,59	79,50	90,30	48,11
Среднеквадратиче- ское отклонение σ_x	3,72	2,02	4,38	1,41
Граница доверитель- ного интервала (абсо- лютная погрешность)	3,11	1,69	3,66	1,18
Относительная по- грешность	0,03	0,02	0,04	0,02

$\frac{1}{2}$ дозы

№ измерения \ Наименование СМС	Дени	Ушастый нянь	Tide	загрязненный образец
1	86,50	83,00	93,70	46,40
2	88,30	82,10	93,10	46,20
3	89,10	79,50	89,90	48,90
4	87,40	76,50	89,00	48,80
5	81,30	83,70	95,80	47,90
6	90,80	78,40	94,10	49,60
7	89,20	72,90	91,80	49,90
8	88,10	85,40	95,20	47,20
Среднеарифметическое значение	87,59	80,19	92,83	48,11
Среднеквадратическое отклонение σ_x	2,85	4,17	2,43	1,41
Граница доверительного интервала (абсолютная погрешность)	2,38	3,48	2,03	1,18
Относительная погрешность	0,03	0,04	0,02	0,02

 $\frac{1}{4}$ дозы

№ измерения \ Наименование СМС	Дени	Ушастый нянь	Tide	загрязненный образец
1	91,90	75,50	94,20	46,40
2	90,60	74,40	95,20	46,20
3	86,90	74,70	93,90	48,90
4	87,20	78,00	92,10	48,80
5	89,60	78,40	91,40	47,90
6	86,80	74,70	91,80	49,60
7	91,70	76,60	94,60	49,90
8	89,60	75,00	94,00	47,20
Среднеарифметическое значение	89,29	75,91	93,40	48,11
Среднеквадратич. отклонение σ_x	2,10	1,57	1,42	1,41
Граница доверительного интервала (абсолютная погрешность)	1,75	1,31	1,19	1,18
Относительная погрешность	0,02	0,02	0,01	0,02

Продолжение приложения Б

1/6 дозы

№ измерения \ Наименование СМС	Дени	Ушастый нянь	Tide	загрязненный образец
1	88,30	67,90	81,10	46,40
2	87,70	69,90	62,40	46,20
3	86,40	72,20	65,90	48,90
4	78,30	59,60	78,10	48,80
5	81,50	68,30	67,60	47,90
6	86,30	71,20	76,20	49,60
7	81,20	72,60	61,70	49,90
8	83,50	73,40	79,50	47,20
Среднеарифметическое значение	84,15	69,39	71,56	48,11
Среднеквадратич. отклонение σ_x	3,58	4,43	7,99	1,41
Граница доверительного интервала (абсолютная погрешность)	3,00	3,70	6,68	1,18
Относительная погрешность	0,04	0,05	0,09	0,02

1/8 дозы

№ измерения \ Наименование СМС	Дени	Ушастый нянь	Tide	загрязненный образец
1	88,90	61,30	73,10	46,40
2	88,70	63,20	61,40	46,20
3	86,10	68,20	66,60	48,90
4	78,30	70,40	77,90	48,80
5	82,50	76,10	67,60	47,90
6	86,30	75,00	76,90	49,60
7	83,20	73,40	60,70	49,90
8	83,70	75,50	80,30	47,20
Среднеарифметическое значение	84,71	70,39	70,56	48,11
Среднеквадратич. отклонение σ_x	3,53	5,71	7,57	1,41
Граница доверительного интервала (абсолютная погрешность)	2,95	4,77	6,33	1,18
Относительная погрешность	0,03	0,07	0,09	0,02

Результаты измерения коэффициента отражения
льняной ткани

Количество СМС Наименование СМС	Количество СМС					Загрязненный материал
	1 до- за	1/2 дозы	1/4 до- зы	1/6 до- зы	1/8 дозы	
Дени	90,89	93,24	79,96	81,48	87,61	67,13
Ушастый нянь	92,75	93,08	89,55	92,63	86,03	67,13
Tide	85,28	85,23	87,85	81,35	82,08	67,13

1 доза

№ измерения	Наименование СМС	Количество СМС			
		Дени	Уша- стый нянь	Tide	загрязнен- ный обра- зец
1		91,10	91,40	86,40	70,40
2		91,40	92,30	86,10	62,50
3		91,50	91,80	85,90	67,60
4		91,10	93,00	86,40	69,30
5		90,50	93,80	87,10	66,20
6		90,70	95,20	82,20	66,80
7		90,90	91,60	83,90	66,30
8		89,90	92,90	84,20	67,90
Среднеарифметическое значение		90,89	92,75	85,28	67,13
Среднеквадратическое отклонение σ_x		0,52	1,28	1,67	2,37
Граница доверительного интервала (абсолютная погрешность)		0,43	1,07	1,39	1,98
Относительная погрешность		0,00	0,01	0,02	0,03

Продолжение приложения В

½ дозы

№ измерения \ Наименование СМС	Дени	Ушастый нянь	Tide	загрязненный образец
1	94,10	92,50	87,60	70,40
2	93,70	91,20	85,20	62,50
3	93,50	92,40	87,30	67,60
4	93,10	93,00	85,30	69,30
5	92,20	94,70	87,20	66,20
6	93,60	94,40	81,80	66,80
7	93,10	93,20	84,30	66,30
8	92,60	93,20	83,10	67,90
Среднеарифметическое значение	93,24	93,08	85,23	67,13
Среднеквадратическое отклонение σ_x	0,62	1,12	2,10	2,37
Граница доверительного интервала (абсолютная погрешность)	0,52	0,93	1,76	1,98
Относительная погрешность	0,01	0,01	0,02	0,03

1/4 дозы

№ измерения \ Наименование СМС	Дени	Ушастый нянь	Tide	загрязненный образец
1	83,10	86,70	89,20	70,40
2	78,70	82,80	87,60	62,50
3	78,50	89,10	87,90	67,60
4	79,80	89,80	90,60	69,30
5	80,70	93,40	88,50	66,20
6	82,30	92,60	87,30	66,80
7	78,01	92,10	85,40	66,30
8	78,60	89,90	86,30	67,90
Среднеарифметическое значение	79,96	89,55	87,85	67,13
Среднеквадратическое отклонение σ_x	1,90	3,48	1,63	2,37
Граница доверительного интервала (абсолютная погрешность)	1,59	2,91	1,36	1,98
Относительная погрешность	0,02	0,03	0,02	0,03

Продолжение приложения В

1/6 дозы

№ измерения \ Наименование СМС	Дени	Ушастый нянь	Tide	загрязненный образец
1	81,40	92,10	78,90	70,40
2	83,90	89,80	83,60	62,50
3	81,00	88,70	84,30	67,60
4	81,10	93,10	82,20	69,30
5	81,90	94,10	82,20	66,20
6	80,40	94,60	83,20	66,80
7	82,60	94,50	81,60	66,30
8	79,50	94,10	74,80	67,90
Среднеарифметическое значение	81,48	92,63	81,35	67,13
Среднеквадратическое отклонение σ_x	1,35	2,26	3,11	2,37
Граница доверительного интервала (абсолютная погрешность)	1,13	1,89	2,60	1,98
Относительная погрешность	0,01	0,02	0,03	0,03

1/8 дозы

№ измерения \ Наименование СМС	Дени	Ушастый нянь	Tide	загрязненный образец
1	86,00	91,30	81,90	70,40
2	89,90	87,30	81,70	62,50
3	86,60	72,60	79,60	67,60
4	82,30	82,50	81,50	69,30
5	88,20	91,20	83,70	66,20
6	89,30	92,30	82,70	66,80
7	89,50	87,40	82,30	66,30
8	89,10	83,60	83,20	67,90
Среднеарифметическое значение	87,61	86,03	82,08	67,13
Среднеквадратическое отклонение σ_x	2,56	6,50	1,25	2,37
Граница доверительного интервала (абсолютная погрешность)	2,14	5,44	1,05	1,98
Относительная погрешность	0,02	0,06	0,01	0,03

Результаты измерения коэффициента отражения
лавсана

Наименование СМС	Количество СМС					Загрязненный материал
	1 до- за	1/2 дозы	1/4 дозы	1/6 дозы	1/8 дозы	
Дени	86,05	85,90	83,24	82,75	82,75	64,35
Ушастый нянь	86,60	86,24	82,96	82,70	81,46	64,35
Tide	87,39	87,34	84,75	82,88	81,24	64,35

1 доза

№ измерения	Наименование СМС	Дени	Ушастый нянь	Tide	Загряз- ненный образец
2	86,70	87,70	88,70	64,30	
3	84,90	85,30	86,90	62,00	
4	85,90	86,90	87,20	63,20	
5	86,10	87,10	88,10	66,50	
6	86,40	87,40	88,40	68,10	
7	86,70	86,70	86,10	62,90	
8	86,60	85,60	86,60	62,30	
Среднеарифметическое значение		86,05	86,60	87,39	64,35
Среднеквадратическое отклонение σ_x		0,71	0,86	0,92	2,18
Граница доверительного интервала (абсолютная погрешность)		0,59	0,72	0,77	1,82
Относительная погрешность		0,01	0,01	0,01	0,03

1/2 дозы

№ измерения \ Наименование СМС	Дени	Ушастый нянь	Tide	Загряз- ненный образец
1	85,2	86,1	86,2	65,5
2	85,6	86,6	87,3	64,3
3	86,1	87,1	88,1	62
4	85,0	85,7	86,8	63,2
5	86,1	87,1	88,1	66,5
6	86,4	87,4	87,4	68,1
7	86,2	82,3	88,3	62,9
8	86,6	87,6	86,5	62,3
Среднефметическое значение	85,9	86,23	87,33	64,35
среднеквадратические отклонение σ	0,57	1,71	0,79	2,17
Граница доверительного интервала (абсолютная погрешность)	0,47	1,44	0,66	1,82
Относительная погрешность	0,01	0,02	0,01	0,03

1/4 дозы

№ измерения \ Наименование СМС	Дени	Ушас- тый нянь	Tide	Загряз- ненный образец
1	81,5	82,3	83,3	65,5
2	85,1	85,1	85,1	64,3
3	84,9	85,7	86,2	62
4	86,7	85,7	88,7	63,2
5	83,9	84,2	85,9	66,5
6	84,4	85,4	86,4	68,1
7	80,7	82,6	81,7	62,9
8	78,7	72,7	80,7	62,3
Среднефметическое значение	83,23	82,9625	84,75	64,35
среднеквадратические отклонение σ	2,67	4,36	2,66	2,18
Граница доверительного интервала (абсолютная погрешность)	2,23	3,64	2,23	1,82
Относительная погрешность	0,02	0,04	0,03	0,03

1/6 дозы

Наименование СМС № измерения	Дени	Ушастый нянь	Tide	Загрязнен- ный образец
1	82,5	81,5	81,5	65,5
2	79,2	79,6	80,6	64,3
3	84,8	85,2	82,6	62
4	82,3	81,3	81,9	63,2
5	83,2	84,2	86,1	66,5
6	85,9	86,2	86,9	68,1
7	81,5	81,4	81,3	62,9
8	82,6	82,2	82,1	62,3
Среднефметическое значение	82,75	82,7	82,87	64,35
среднеквадратические отклонение σ_x	2,02	2,26	2,32	2,18
Граница доверительного интервала (абсолютная погрешность)	1,69	1,89	1,94	1,82
Относительная погрешность	0,02	0,02	0,02	0,03

1/8 дозы

Наименование СМС № измерения	Дени	Ушастый нянь	Tide	Загрязнен- ный образец
1	82,5	82,6	82,3	65,5
2	79,2	81,2	81,7	64,3
3	84,8	79,3	85,3	62
4	82,3	72,6	82,6	63,2
5	83,2	82,9	84,1	66,5
6	85,9	85,4	82,6	68,1
7	81,5	83,2	79,2	62,9
8	82,6	84,5	72,1	62,3
Среднефметическое значение	82,75	81,46	81,24	64,35
среднеквадратические отклонение σ_x	2,03	4,04	4,09	2,17
Граница доверительного интервала (абсолютная погрешность)	1,69	3,38	3,42	1,82
Относительная погрешность	0,02	0,04	0,04	0,03

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Список использованных источников

1. Абрамзон, А.А. Влияние поверхностно-активных веществ на процесс моющего действия// Журнал прикладной химии. – 1993. – Т.66; № 4. – С. 822-828.
2. Абрамзон, А.А. Межфазное натяжение как разность межмолекулярных сил граничащих фаз// Журнал прикладной химии. – 1991. – Т.64; № 12. – С. 2533-2537.
3. Абрамзон, А.А. Механизм моющего действия поверхностно-активными веществами// Журнал прикладной химии. – 1993. – Т.66; № 12. – С. 2794-2798.
4. Абрамзон, А.А. Мицеллообразующие свойства поверхностно-активных веществ// Журнал прикладной химии. – 1992. – Т.65; №2. – С. 332-335.
5. Абрамзон, А.А. О влиянии слабого химического взаимодействия между компонентами фаз на работу вытеснения одной жидкости другой в присутствии поверхностно-активных веществ/ А.А. Абрамзон, Л.В. Торопина, Н.Л. Головина // Журнал прикладной химии. – 1987. – Т.60; № 2. – С. 377-381.
6. Абрамзон, А.А. Что нужно знать о моющих средствах/А.А. Абрамзон – СПб.: Химиздат, 1999.-71 с.
7. Агеев, А.А. Теоретические основы технологии применения химических препаратов в процессах химической чистки, стирки, клининга и заключительных отделок текстильных изделий : диссертация на соискание научной степени доктора технических наук : 05.17.08 / А.А. Агеев. – Москва, 2004. – 424 л.
8. Агеев, А.А. Адсорбция поверхностно-активных веществ / А.А. Агеев, В.А. Волков. – Москва : 2011. – 200с.
9. Агранат, Б.А. Основы физики и техники ультразвука / Б.А. Агранат, М.Н. Дубровин, Н.Н. Хавский. – Москва : Высшая школа, 1987. – 352 с.
10. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – Москва: Мир, 1979. – 568 с.
11. Айвазян, С.А. Прикладная статистика и основы эконометрики / С.А. Айвазян, В.С. Мхитарян. – Москва: ЮНИТИ, 1998. – 1022 с.
12. Березовский, В.А. Поверхностно-активные вещества легкого / В.А. Березовский, В.Ю. Горчаков. – Киев: Наук. думка, 1982. –178 с.

13. Бородин, В.А., Бытовые стиральные машины / В.А Бородин, С.А. Лихачев. – СПб.: ВНУ, 2001. – 224 с.
14. Булатов, М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Малинкин. – Ленинград: Химия, 1986. –432 с.
15. Бумага и картон. Метод определения белизны: ГОСТ 30113-94 (ИСО 2470-77). – Введ. 01.01.97. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1996. – 11 с.
16. Бумага, картон, целлюлоза. Измерение коэффициента диффузного отражения: ГОСТ 30116-94 (ИСО 2469-77). – Введ. 01.01.97. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1997. – 11 с.
17. Бухштаб, З.И. Технология синтетических моющих средств / З.И. Бухштаб, А.П. Мельник, В.М. Ковалев – Москва: Легкая промышленность, 1988. – 272 с.
18. Вилкова, С.А. Методология товароведных экспертиз (на примере парфюмерно-косметических и бытовых гигиенических товаров): диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.19.08 / С.А. Вилкова. – Москва, 2004. – 370 с.
19. Вода питьевая. Методы определения содержания поверхностно-активных веществ : ГОСТ Р 51211-98. – Введ. 27.10.98. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 17 с.
20. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств: ГОСТ Р 27384-2002. – Введ. 01.01.04. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2004. – 8 с.
21. Волков, В.А. Адсорбция и моющее действие поверхностно-активных веществ в процессе стирки / В.А. Волков [и др.] // Вестник Хмельницкого национального университета – 2011. – № 4. – С 147-154.
22. Волков, В.А. Капиллярные свойства текстильных материалов / В.А. Волков, Е.Л. Щукина, О.С. Егорова // Химическая технология. – 2011. – Т.12. – № 2. – С. 84-99.
23. Волков, В.А. Определение краевого угла смачивания модифицированной ткани по водоупорности / В.А. Волков, Б.А. Измайлов, В.С. Скрипникова // Современные технологии и оборудование текстильной промышленности (Текстиль-2005): сб. тез. докладов научно-технической конференции. – Москва : МГТУ, 2005. – 168 с.
24. Волков, В.А. Поверхностно-активные вещества в моющих средах и усилителях химической чистки / В.А. Волков – Москва: Легпромиздат, 1985. – 201 с.

25. Волков, В.А. Роль поверхностно-активных веществ в удалении пятен машинного масла с суровых тканей /В.А. Волков, М.Е. Кузнецова, В.Н. Ордин // Известия ВУЗ Сер. Технология текстильной промышленности. – 1994. – № 2.—С. 54-58.
26. Волкова, С.Б. Математическая статистика и планирование эксперимента – Череповец: Череповецкий государственный университет, 2009. – 150 с.
27. Вологодская область в цифрах (1980-1990 гг.) // Статистический сборник. – Вологда: Вологодское областное управление статистики. –1991. – 157 с.
28. Волощенко, О.И. О механизме аллергенного действия поверхностно-активных веществ при различных путях их поступления в организм / О.И. Волощенко, И.В. Мудрый // Врачебное дело. – 1986. - №7 – С. 108-112.
29. Волощенко, О.И. Сенсибилизирующее действие детергентов при комбинированном перкутанном поступлении в организм / О.И. Волощенко, И.В. Мудрый, Г.И. Виноградов // Врачебное дело – 1985. - №6 – С. 90-92.
30. Волощенко, О.И., Поверхностно-активные вещества в окружающей среде и здоровье человека / О.И. Волощенко, И.В. Мудрый, // Гигиена и санитария. – 1988. - №11 – С. 58-61
31. Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов: справ. изд. / А.Л. Бандман, Г.А. Войтенко, Н.В. Волкова и др.; под. ред. В.А. Филова и др. – Л.: Химия, 1990. – 732 с.
32. Гельфман, М.И. Коллоидная химия / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов – СПб.: Издательство «Лань», 2003. – 336 с.
33. Дмитриев, С.А. Мыла и новые моющие средства / С.А. Дмитриев. – Москва: Изд-во Академии наук СССР. – 1953 г. – 152 с.
34. Егорова, О.С. Влияние природы волокон и их поверхностной модификации на смачивание и капиллярность текстильных материалов: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.19.02 / О.С. Егорова. – Москва, 2010. – 160 л.
35. Егоршин, А. П. Товароведение хозяйственных товаров / А.П. Егоршин. – Москва : Экономика, 1989. – 207 с.
36. Изделия фарфоровые метод определения белизны: ГОСТ 24768-2000. – Введ. 01.09.01. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 16 с.
37. Каспаров, Г.Н. Метрология, стандартизация и сертификация / Г.Н. Каспаров. – Москва : Юнити, 2000. – 368 с.
38. Коляда, В.В. Все о стиральных машинах/ В.В. Коляда // Наука и жизнь. Ирвис. – 2005. – № 9. – С. 37-43

39. Корецкий, А.Ф. К энергетике моющего действия / А.Ф. Корецкий // Коллоидный журнал. – 1972 г. – т. 34, вып. 5. – С. 803-804.
40. Корецкий, А.Ф. О механизме моющего действия / А.Ф. Корецкий, В.А. Колосанова, А.В. Смирнова, Т.А. Корецкая // Изв. Сиб. отделения АН СССР, сер. Хим. Наук. – 1972. – Вып. 2. – № 4. – С. 32-37
41. Корецкий, А.Ф. О механизме моющего действия /А.Ф. Корецкий, В.А. Колосанова // Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. Ташкент: ФАН. – 1977. – С. 238-252.
42. Кофанов, В.И. Адсорбция из растворов и мицеллообразование поверхностно-активных веществ / В.И. Кофанов, Е.Ф. Жельвис // Украинский химический журнал. – 1976. – Т.42; № 10. – С. 1041-1043.
43. Кривоносов, М.В. Изучение механизмов повреждающего действия синтетического моющего средства «Лотос» / М.В. Кривоносов, А.А. Халанский, В.Г. Шамрай // Гигиена и санитария – 1989. – №4. – С.88-90.
44. Лебедев, В.С. Технологические процессы машин и аппаратов в производствах бытового обслуживания / В.С. Лебедев: Учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Легпромбытиздат, 1991. – 336 с.
45. Литтл, Р. Дж. А. Статистический анализ данных с пропусками / Р. Дж. А. Литтл, Д.Б. Рубин. – Москва : Финансы и статистика, 1991.
46. Лифиц, И.М. Синтетические моющие средства / И.М. Лифиц; под ред. Г.И. Кутянин. – Москва – 1967, 40 с.
47. Лобачев, А.Л. Идентификация и количественное определение приоритетных анионных поверхностно-активных веществ в моющих средствах методами ТСХ и ВЭЖХ / А.Л. Лобачев, А.А. Колотвин // Сорбционные и хроматографические процессы – 2006. – Т.6, вып.1. – С.89-98.
48. Лысенко Я.А. Разработка и исследование стиральной машины с вертикальным барабаном-активатором : иссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук : 05.02.13 / Я.А Лысенко. – Шахты, 2009 г. – 172 л.
49. Максимов, В.Н. Полиномиальные модели при решении задач экологической физиологии и биохимии / В.Н. Максимов // сб. статей / Математическое планирование эксперимента в биологических исследованиях. – Свердловск, 1975. – 129 с.
50. Материалы текстильные. Методы определения белизны: ГОСТ 18054-72. – Введ. 01.01.74. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1974. – 14 с.
51. Машины стиральные бытовые Общие технические условия: ГОСТ 8051-83. – Введ. 01.07.84. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1984. – 35 с.

52. Межлумова, Р.П. К вопросу о методах оценки качества отстирывания белья / Р.П. Межлумова. науч. тр. /Академия коммун. хоз-ва. – М., 1981, вып. 186, С. 12-88
53. Мукерджи, П. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / П. Мукерджи. – Москва : Мир, 1980. – 122 с.
54. Набережных, А.И. Бытовые стиральные машины : учебное пособие / А.И. Набережных, Л.В. Сумзина Л.В. – Москва : МГУС, 2005. – 176 с.
55. Николаева, М.А. Теоретические основы товароведения: учебник для вузов / М.А. Николаева – Москва : НОРМА, 2006. – 448 с.
56. Николаева, М.А. Товароведение потребительских товаров. Теоретические основы: учебник для вузов / М.А. Николаева. – Москва : Издательство НОРМА, 2003. – 283с.
57. Новиков, Ю.В. Методы исследования качества воды водоемов / Ю.В. Новиков, К.О. Ласточкина, З.Н. Болдина ; под ред. А.П.Шицковой – Москва : Медицина, 1990 –394 с.
58. О безопасности : Закон РФ от 28 декабря 2010 г. N 390-ФЗ : с изм. и доп.: текст по состоянию на 12 ноября 2012 г. // [Электронный ресурс] // Справочно-правовая система «Консультант Плюс». - Режим доступа: локальный. - Дата обновления 12.11.2012.
59. О безопасности синтетических моющих средств и товаров бытовой химии : проект Технического регламента Таможенного союза (ТР 201_/00_/ТС) [Электронный ресурс] /Правительство РФ. – Москва: 2011 – Режим доступа: [http:// docs.cntd.ru/document/1200083877](http://docs.cntd.ru/document/1200083877). – Дата доступа 27.04.2014.
60. Обзор рынка синтетических и моющих средств (СМС) в СНГ и странах Балтии / ИнфоМайн: исследовательская группа. Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности. Москва : ИнфоМайн. – 2012. – 153 с.
61. Онищенко, Г.Г. Критерии опасности загрязнения окружающей среды / Г.Г. Онищенко // Гигиена и санитария. – 2003. - №6 – С. 3-5.
62. Орлова, А.О. Ионселективные электроды на основе жидкостных мембран для определения оксигенированных неионных и анионных поверхностно-активных веществ: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.02 / О.А. Орлова. – Н. Новгород, 2004 152 с.
63. Основы проектирования химических производств: учебник для вузов / А.И. Михайличенко; под ред. А.И. Михайличенко. – Москва: ИКЦ «Академкнига», 2008. – 332 с.
64. Отделка хлопчатобумажных тканей : справочник / Б.Н. Мельникова; под ред. Б.Н. Мельникова. – Иваново: изд-во «Талка», 2003. – 484с.

65. Петрище, Ф.А. Совершенствование классификации потребительских свойств бытовой обуви и оценка её дефектности / Ф.А. Петрище, А.Ю. Петров, Н.В. Еремеева и др. // Актуальные вопросы товароведения сырья животного происхождения, продуктов животноводства, промышленных и продовольственных товаров. Межведомственный сборник научных трудов /ФГОУ ВПО МГАВМ и Б им К.И.Скрябина . – Москва, 2007 – С.129-135.
66. Петрище, Ф.А. Теоретические основы товароведения и экспертизы/ Ф.А. Петрище. Издание 5-ое. – Москва: ИТК «Дашков и Ко», 2012. – 508 с.
67. Петров, А.Ю. Клееная фанера с повышенной биологической безопасностью/ А.Ю. Петров, Ф.А. Петрище ; под общ. Ред. Ф.А. Петрище // Строительные материалы. – 2008. – № 7. – С. 60-61.
68. Поверхностно-активные вещества и моющие средства: справочник / под редакцией Плетнева М.Ю.– Москва : ООО «Фирма Кламель», 2002.– 780 с.
69. Поверхностно-активные вещества: Справочник/ Под редакцией Абрамзона А.А.– Москва : Гиперокс, 1993.– 270 с.
70. Построение эмпирических зависимостей по результатам пассивных и активных экспериментов: пособие для студентов специальностей 1-25 01 09 «Товароведение и экспертиза товаров», / авт.-сост.: В.Е. Сыцко, Т.М. Моисеева. – Гомель: БТЭУ, 2006. – 48 с.
71. Потемкина, О.Л. Токсиколого-гигиеническая оценка современных средств бытовой химии на этапах производства и применения (на примере синтетических моющих, чистящих средств и клеев): автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата мед. наук. : 14.00.07; 14.00.20 / О.Л. Потемкина; ГОУВПО «Санкт-Петербургская государственная медицинская академия им. И.И.Мечникова» и ГУ «Северо-западный научный центр гигиены и общественного здоровья» МЗ и СР РФ – СПб, 2005. – 23 с.
72. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования : ГН 2.1.5.1315-03. –Введ. 15.06.03. – // [Электронный ресурс] // Справочно-правовая система «Консультант Плюс». - Режим доступа: локальный. - Дата обновления 12.11.2012.
73. Реактивы. Метод приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования : ГОСТ 25794.1-83. Введ. 01.07.84. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1984. –12 с.
74. Реактивы. Методика приготовления растворов для колориметрического, нефелометрического и других видов анализа : ГОСТ 4212–76. – Введ. 01.01.77. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1977. – 22 с.

75. Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах / П.А. Ребиндер. // Коллоидн. Химия, Избр. Труды. – Москва: Наука. –1978 г. – С. 201-222.
76. Ребиндер, П.А. Физико-химия моющего действия / П.А. Ребиндер. – Москва : Пищепромиздат, 1975. – С. 115-129
77. Российский статистический ежегодник. 2012: Стат. сб./Росстат. – Вологда: Росстат, 2012. – 786 с.
78. Савин, С.Б. Поверхностно-активные вещества / С.Б. Савин. – Москва: Наука, 1991. – 251 с.
79. Савицкая, Г.В. Анализ хозяйственной деятельности предприятия: учебник / Г.В. Савицкая. – 4-е изд., испр. и доп. – Москва : ИНФРА-М, 2007 – 345 с.
80. Самойлов, А. Ю. Некоторые аспекты российского рынка синтетических моющих средств / А.Ю. Самойлов // Маркетинг в России и за рубежом. — 1998. — № 6. — С.81-93.
81. Сизова, Л.А. Потребительские свойства бытовых стиральных машин с гидродинамическим способом активации : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.19.08: Москва, 2003 – 150 с.
82. Система показателей качества продукции. Средства моющие синтетические. Номенклатура показателей качества: ГОСТ 4.381-85– Введ. 01.01.87. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1986. –11 с.
83. Скоробогатов, Н.А. Современные стиральные машины и моющие средства / Н.А. Скоробогатов. – СПб.: БХВ-Петербург, Арлит,2001. – 240 с.
84. Современные стиральные машины и моющие средства / под ред. А.В. Родина, Н.А. Тюнина. – Москва: СОЛОН-Пресс, 2007. – 136 с.
85. Средства для стирки. Общие технические условия: ГОСТ Р 52488-2005. – Введ. 01. 07. 07. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2007. – 12 с.
86. Средства моющие синтетические порошковые. Общие технические условия: ГОСТ 25644-96. – Введ. 01.07.00. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 8 с.
87. Средства моющие синтетические. Метод определения массовой доли поверхностно-активных веществ: ГОСТ 22567.6-87. – Введ. 01.01.83. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1987. – 7 с.
88. Средства моющие синтетические. Метод определения моющей способности: ГОСТ 22567.15-95.– Введ. 01.07.99. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1999 – 11 с.
89. Средства моющие синтетические. Метод определения отбеливающей способности: ГОСТ 22567.11-82. – Введ. 01.01.83. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1987. – 8 с.

90. Средства моющие синтетические. Метод определения пенообразующей способности: ГОСТ 22567.1-77.– Введ. 30.06.78. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1978. – 6 с.
91. Средства пеномоющие. Технические условия: ГОСТ 23361-78Е. – Введ. 01.01.80. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1991. – 8 с.
92. Статистический ежегодник Вологодской области 2011: Стат. сб. / Вологдастат. С 78 – Вологда, 2012 – 374 с.
93. Статистический ежегодник Вологодской области 2012: Стат. сб. / Вологдастат. С 78 – Вологда, 2013 – 371 с.
94. Сумм, Б.Д. Гистерезис смачивания / Б.Д. Сумм // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 7. – С. 98-102.
95. Сумм, Б.Д. О применении правила Антонова в межфазной поверхности / Б.Д. Сумм, А.А. Абрамзон, Н.Л. Головина Н.Л. // Коллоидный журнал. – 1990. – Т.63; № 5. – С. 916-920.
96. Сыцко, В.Е. Товароведение непродовольственных товаров / В.Е. Сыцко. – Минск : Вышэйшая школа, 2005 – 669 с.
97. Товары бытовой химии. Метод определения анионогенного поверхностно-активного вещества: ГОСТ Р 51022-97. – Введ. 29.01.98. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2007. – 15 с.
98. Товары бытовой химии. Метод определения неионогенного поверхностно-активного вещества : ГОСТ Р 51018-97. – Введ. 01.01.97. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1997. – 12 с.
99. Товары бытовой химии. Метод определения смываемости с посуды: ГОСТ Р 51021-97. – Введ. 01.01.98. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1998. – 16 с.
100. Товары бытовой химии. Общие технические требования: ГОСТ Р 51696-2000– Введ. 2002-01-01. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2003. – 15 с.
101. Товары непродовольственные. Информация для потребителя. Общие требования: ГОСТ Р 176820. – Введ. 30.12.1997. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1998. – 13 с.
102. Трифонов, Е.В. Пневмапсихосоматология человека [Электронный ресурс] /Е.В. Трифонов // Русско-англо-русская энциклопедия, 15-е изд., 2012. – Режим доступа: <http://www.tryphonov.ru/tryphonov2/terms2/sweat.htm>. – Дата доступа : 14.03. 2013
103. Управление окружающей средой. Оценивание экологической эффективности. Общие требования : ГОСТ Р ИСО 14031-2001. – Введ. 2001-10-01. –Москва : ИПК Издательство стандартов, 2001. – 58 с.

104. Федоров, В.В. Теоретические основы оптимального эксперимента / В.В. Федоров. – Москва : ЮНИТИ. – 1999. – 312 с.
105. Фотометры фотоэлектрические КФК-3. Руководство по эксплуатации. – Москва : ГУП МО «Загорская типография», 2004. – 40 с.
106. Фторопласт – 4. Технические условия : ГОСТ 10007-80. – Введ. 01.07.81. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2005. – 16 с.
107. Целлюлоза. Метод определения белизны : ГОСТ 30437-96 (ИСО 3688-77). – Введ. 01.07.01. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2001. – 9 с.
108. Черная, М.А. Безопасность и сохраняемость хлопчатобумажной ткани при специальной обработке : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук : 05.19.08 / М.А Черная. – Москва, 2007. – 153 с.
109. Чирков, И.Н. Структурообразование в концентрированных водных дисперсиях синтетических моющих средств : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : 02.00.11. / И.Н. Чирков – Киев. – 1985. – 162 с.
110. Шварц, А. Поверхностноактивные вещества и моющие средства / А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берч – Москва: Изд-во иностранной лит-ры, 1960. – 556 с.
111. Шенфельд, Н. Неионогенные моющие средства / Н. Шенфельд. – Москва: Химия. – 1965. – 487 с.
112. Шенфельд, Н. Поверхностно-активные вещества на основе этиленоксида / Н. Шенфельд. – Москва: Химия, 1982. – 749 с.
113. Шепелев, А.Ф. Товароведение и экспертиза химических товаров и горюче-смазочных материалов / А.Ф.Шепелев, И.А. Печенежская, А.С. Туров. – серия «Учебники, учебные пособия» – Ростов-на-Дону: «Феникс», 2002. – 224с.
114. Штюпель, Г.А. Синтетические моющие и очищающие средства / Г.А. Штюпель. – Москва : Госхимиздат, 1960. – 80 с.
115. Шукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е.Д. Шукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – Москва : Высшая школа, 2006. – 444 с.
116. Экономика предприятий: учеб. пособие / В.П. Волков, А.И. Ильин, В.И. Станкевич и др.; под общ. редакцией А.И. Ильина, В.П. Волкова. – Москва : Новое знание, 2003. – 667 с.
117. Якимчук, О.Д. Исследование моющего действия композиций на основе алкилбензосульфоната натрия : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук : 02.00.11 / О.Д. Якимчук. – С.-Петербург., 2004. – 156 с.

118. Arild, Anne-Helene (Ed.) An investigation of domestic laundry in Europe – Habits, hygiene and technical performance / Anne-Helene (Ed.)Arild, Brusdal Ragnhild, Jan Tore Halvorsen Gunnarsen, Paul M. J. Terpstra & Inge A. C. van Kessel // Professional Report No. 1 – 2003. – P. 19-45.
119. Block, C. et al., Determination of the microbicidal effect of laundry detergents, Tenside Surfactants and Detergents / C. Block. – 2001, P. 140-146.
120. Dutch Soap Association: Towards reduced environmental burden. Ziest, the Netherlands. – 1994.
121. Eastoe J., Dalton J.S. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air – water interface // Adv. Colloid and Interface Sci. – 2000. – V.85; №2. – P.103-144.
122. Feijtel TCJ, Struijs JE, Matthijs Exposure modelling of detergent surfactant – Prediction of 90th percentile concentrations in the Netherlands. Environ Toxicol Chem 18. – 1999. – P. 2645-2652.
123. Griebhammer R, Bunke D, Gensch CO Ecological assessment of washing agents and cleaning agents - comprehensive product assessment washing and washing agents. UBA-FB 97009. Umweltbundesamt, Berlin. Freiburg. – 1996.
124. Hagenfors S Changes in household detergents. A statistical comparison between 1988 and 1996. The Swedish Society for Nature Conservation. Goteborg. – 1999.
125. Hsu C., Berger P.D. The dynamic surface properties of surfactants // J.Oil and Colour Chem. Assoc. – 1990. – V.73; №9. – P.360-365.
126. Saouter, E. The effects of compact formulations on the environmental profile of north European granular laundry detergents [Electronic resource]/ Saouter E, Van Hoof G, Feijtel TCJ, Owens JW. Part II: Life Cycle Assessment. Int J LCA-OnlineFirst [DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/lca2001.06.057.2>]. – Date of access: 22/05/2010.
127. Scott, E/ Investigations of the effectiveness of detergent washing, drying and chemical disinfection on contamination of cleaning cloths / E. Scott, S.F. Bloomfield // Journal of Applied Bacteriology. – 1990. – P. 279-283.
128. Shilling, Y. Quantitative structure-property relationships of surfactants: critical micelle concentration of anionic surfactants / Y.Shilling, C. Zhengting // J. Dispers. Sci. and Tehnol. – 2002. – V.23; №7. – P.465-472.
129. Smulders, E Recent developments in the field of laundry detergents and cleaning agents / E. Smulders, P. Krings, H.Verbeek/ // Tenside Surf Det 34. – 1997. –P. 386-392.

130. Soljadic, I. Detergents for laundering textiles / I. Soljadic, L. Cavara. // Tekstil 48. – 1999. – P. 498-504.
131. Van De Plassche EJ. Predicted noeffect concentrations and risk characterization of four surfactants: Linear alkyl benzene sulfonate, Alcohol ethoxylates, Alcohol ethoxylated sulfates and Soap / Van De Plassche EJ, De Bruijn JHM, Stephenson RR, Marshall SJ, Feijtel TCJ, Scott E, Belanger, SE (1999)// Environ Toxicol Chem 18. – 1999. – P. 2653-2663.

Список публикаций автора

- 1-А. Мальцева, М.Н. Анализ покупательских предпочтений при выборе синтетических моющих средств / М.Н. Мальцева / Материалы III Международной конференции в области товароведения и экспертизы товаров «Проблемы идентификации, качества и конкурентоспособности потребительских товаров»: сборник статей / под. ред. А.В. Киричек – Курск: Юго-Зап. Гос. Ун-т., 2013. – С. 155-160.
- 2-А. Мальцева, М.Н. Анализ результатов маркетинговых исследований факторов использования синтетических моющих средств / М. Н. Мальцева // Вестник Череповецкого государственного университета. Научный журнал № 1 (54).– Череповец: 2014. – С. 45-48.
- 3-А. Мальцева, М.Н. Возможности снижения объемов употребления синтетических моющих средств в быту с сохранением качества моющего процесса / М.Н. Мальцева / Материалы III международной научно-практической конференции «Леденцовские чтения. Бизнес. Наука. Образование» / под. ред. д.э.н., проф. Ю.А. Дмитриева. – Вологда: Вологодский институт бизнеса, 2013 – С. 333-339.
- 4-А. Мальцева, М.Н. Моющий процесс и его влияние на эффективность синтетических моющих средств / М.Н. Мальцева/ Материалы седьмой всероссийской научно-технической конференции «Вузовская наука – региону». В 2-х т. – Вологда: ВоГТУ, 2009. – Т.1. – С. 286-288.
- 5-А. Мальцева, М.Н. Некоторые проблемы исследования синтетических моющих средств / М.Н. Мальцева/ Сборник научных трудов «Экономика и эффективность организации производства». Выпуск 9. – Брянск: БГИТА, 2008. – С. 88-90.
- 6-А. Мальцева, М.Н. О возможности сокращения затрат синтетических моющих средств в процессе стирки / М.Н. Мальцева/ Материалы V ежегодной научной сессии аспирантов и молодых ученых по отраслям

наук. Технические науки. Экономические науки. – Вологда: ВоГТУ., 2011 г. – С. 163-168.

- 7-А. Мальцева, М.Н. О возможности уменьшения давления синтетических моющих средств на организм человека и окружающую среду / М.Н. Мальцева / Материалы всероссийской научной конференции «Молодые исследователи – регионам». В 2-х т. – Вологда: ВоГТУ, 2010. – Т.1. – С. 11-13.
- 8-А. Мальцева, М.Н. Обеспечение биологической и экологической безопасности в моющем процессе / М.Н.Мальцева // Товаровед продовольственных товаров. № 3. Москва: Издательство «Внешторгиздат», 2011 г. – С. 50-53.
- 9-А. Мальцева, М.Н. Поверхностно-активные вещества, их свойства и методы определения / М.Н. Мальцева / Развитие потребительского рынка: социальные и экономические аспекты. Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции (8-9апреля 2010 года) / Министерство труда, занятости и социальной защиты РТ, Набережночелнинский государственный торгово-технологический институт; под ред. д-ра пед. наук В.С. Суворова. – Набережные Челны: 2010. – С. 72-76.
- 10-А. Мальцева, М.Н. Повышение эффективности использования синтетических моющих средств / М.Н. Мальцева / Материалы международной научно-практической очно-заочной конференции (24-25 мая 2013 года) «Экономика и управление в XXI веке: тенденции развития» / отв. ред. С.В. Бойко. – Череповец: Филиал СПбГЭУ в г. Череповце, 2013. – С. 140-143.
- 11-А. Мальцева, М.Н. Расход синтетических моющих средств в процессе стирки и необходимость его нормирования / М.Н. Мальцева / Молодая наука стран СНГ: вопросы теории и практики: Сборник научных статей по итогам международной научно-практической конференции, г. Волгоград, 25-26 октября 2010 г./ Под ред. д.э.н., проф. И.Е. Бельских и д.ф.н., проф. В.Н. Гуляихина. – Волгоград: Волгоградское научное издательство, 2010. – С. 118-119.
- 12-А. Мальцева, М.Н. Синтетические моющие средства: потребительские свойства и безопасность использования / М.Н. Мальцева / Материалы международной научно-практической конференции «Торговля и сфера услуг: традиции и инновации» / под. общ. ред. М.А.Николаева [и др.], – Вологда: ВИБ, 2012. – С. 125-130.
- 13-А. Мальцева, М.Н., О возможности сокращения затрат синтетического моющего средства в процессе стирки / М.Н. Мальцева, Ф.А. Петрище /

Материалы Международной научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и аспирантов Российского университета кооперации «Кооперативная наука и образование на службе общества и государства: проблемы международного взаимодействия» – Ярославль-Москва: Издательство «Канцлер», 2012. – С.347-351.

- 14-А. Мальцева, М.Н. Определение времени экстракции водой образцов, подвергнутых стирке (эксперимент) / М.Н. Мальцева, Ф.А. Петрище / Материалы Международной научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и аспирантов Российского университета кооперации «Кооперативная наука и образование на службе общества и государства: проблемы международного взаимодействия» – Ярославль-Москва: Издательство «Канцлер», 2012. – С. 360-362.
- 15-А. Мальцева, М.Н. Особенности построения градуировочного графика для оценки остаточного количества моющих средств на объектах прошедших стирку / М.Н. Мальцева, Ф.А. Петрище / Материалы Международной научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и аспирантов Российского университета кооперации «Кооперативная наука и образование на службе общества и государства: проблемы международного взаимодействия» – Ярославль-Москва: Издательство «Канцлер», 2012. – С.357-360.
- 16-А. Мальцева, М.Н. Сущность разработанной методики оценки качества полоскания стираемых в быту изделий для оптимизации расхода синтетических моющих средств современного ассортимента / М.Н. Мальцева, Ф.А. Петрище / Материалы Международной научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и аспирантов Российского университета кооперации «Кооперативная наука и образование на службе общества и государства: проблемы международного взаимодействия» – Ярославль-Москва: Издательство «Канцлер», 2012. – С. 351-357.
- 17-А. Петрище, Ф.А. Структура и содержание разработанной методики оценки качества полоскания стираемых в быту изделий различного волокнистого состава/ Ф.А. Петрище, М.Н. Мальцева //Фундаментальные и прикладные исследования кооперативного сектора экономики. Научно-теоретический журнал № 4.– Ярославль: Издательство «ПКФ СО-ЮЗ – ПРЕСС», 2012. – С. 152-156.

Научное издание

**Петрище Франц Антонович,
Мальцева Маргарита Николаевна**

Синтетические моющие средства:
потребительские свойства, нормирование,
безопасность и эффективность использования

Монография издана в авторской редакции

Санитарно-эпидемиологическое заключение
№ 77.99.60.953.Д.007399.06.09 от 26.06.2009 г.

Подписано в печать 22.10.2014. Формат 60х90 1/16.
Печать цифровая. Бумага «Performer». Печ. л. 9,5.
Тираж 500 экз. Заказ № 742

Издательско-торговая корпорация «Дашков и К^о»
129347, Москва, Ярославское шоссе, д. 142, к. 732.
Для писем: 129347, Москва, п/о И-347;
Тел./факс: 8 (499) 182-01-58, 182-11-79, 183-93-01.
E-mail: sales@dashkov.ru — отдел продаж;
office@dashkov.ru — офис; http://www.dashkov.ru

Отпечатано цифровым способом,
по технологии печать по требованию.
ООО «Аполлон принт».
127282, Москва, ул. Полярная, д. 31В, стр. 1.
www.apolloprint.ru



9 785394 025037 1