



Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

Wydział Towaroznawstwa

Katedra Towaroznawstwa i Ekologii

Produktów Przemysłowych

ISO 9001:2000



Nr 2001-GDA-AQ-012

PRACA DOKTORSKA

mgr inż. Tomasz Kalak

Wpływ właściwości powierzchniowych roztworów proszków do prania na ich zdolności piorące

Promotor:

dr hab. inż. Ryszard Cierpiszewski, prof. nadzw. UEP

Poznań 2012



Poznań University of Economics
Faculty of Commodity Science
Department of Industrial Products
Quality and Ecology



DOCTORAL THESIS

Tomasz Kalak, M.Sc. Eng.

The influence of surface properties of washing powders solutions on their laundering effect

Supervisor:

Prof. Ryszard Cierpiszewski, Ph.D., D.Sc., Eng.

Poznań 2012

The word 'discovery' alone is not the most appropriate as it stands up for realizing something which has already existed for a long time; a proof is needed which is not a discovery in its nature, but specifies at most the way which led us to it. (...) Discovery in fact is not a creative act. (...) Dealing with the area of knowledge, which has not been fully explored yet, evokes feelings in the researcher similar to those a child experiences when trying to understand how adults use different objects so skillfully.

Albert Einstein

Składam serdeczne podziękowania:

*szczególnie Panu prof. dr hab. inż. Ryszardowi Cierpiszewskiemu za opiekę naukową,
zaangażowanie, życzliwość i cenne wskazówki udzielone podczas realizacji pracy doktorskiej,*

*Doktorantom i Pracownikom z Katedry Towaroznawstwa i Ekologii Produktów Przemysłowych
Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu
za serdeczną pomoc i interesujące uwagi podczas realizacji pracy badawczej,*

*Pani prof. dr hab. inż. Krystynie Prochaskiej z Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej
Politechniki Poznańskiej za życzliwość i umożliwienie skorzystania z aparatury pomiarowej,
a także dr inż. Monice Rojewskiej za uprzejmą pomoc w czasie realizacji badań,*

Moim Rodzicom za nieustanne wsparcie i trud jaki włożyli w moje wykształcenie,

Mojej Żonie za wielką cierpliwość, wyrozumiałość i wiarę we mnie.

1. WSTĘP	10
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	13
2.1. Surfaktanty – główne składniki detergentów i środków czystości.....	13
2.1.1. Struktura chemiczna surfaktantów	13
2.1.2. Klasyfikacja surfaktantów.....	14
2.1.2.1. Podział surfaktantów ze względu na budowę chemiczną	14
2.1.2.2. Inne kryteria podziału surfaktantów	19
2.1.3. Właściwości powierzchniowe wodnych roztworów surfaktantów	20
2.1.3.1. Rozpuszczalność surfaktantów	20
2.1.3.2. Napięcie powierzchniowe	21
2.1.3.3. Oddziaływania hydrofobowe	22
2.1.3.4. Pianotwórczość	23
2.1.3.5. Zwilżalność	23
2.1.3.6. Zdolność emulgowania	25
2.1.3.7. Zdolność piorąca	25
2.2. Środki piorące i ich właściwości.....	26
2.2.1. Charakterystyka i podział środków piorących	26
2.2.2. Skład proszków do prania	29
2.2.2.1. Związki powierzchniowo czynne.....	29
2.2.2.2. Wypełniacze aktywne	30
2.2.2.3. Środki bielące.....	30
2.2.2.4. Dodatki.....	31
2.2.2.5. Napelniacze.....	34
2.2.3. Kryteria oceny jakości proszków do prania.....	34
2.2.4. Charakterystyka, rodzaje i występowanie brudu	36
2.2.5. Fizyczne i chemiczne aspekty procesu prania	39
2.2.5.1. Proces usuwania brudu	39
2.2.5.2. Hydrodynamika.....	45
2.2.5.3. Rola włókien tekstylnych.....	46
2.2.5.4. Adsorpcja	47
2.2.5.5. Efekt odpychania i antyredpozycji brudu.....	47
2.3. Rynek chemii gospodarczej	48
2.3.1. Historia środków piorących	48
2.3.2. Analiza rynku środków chemii gospodarczej w Polsce.....	59
2.3.3. Analiza rynku środków chemii gospodarczej w Europie i na świecie.....	72
2.4. Aspekty ekologiczne i regulacje prawne.....	76
2.4.1. Aspekty ekologiczne środków piorących.....	76
2.4.2. Regulacje prawne dotyczące detergentów i środków czystości.....	78
3. HIPOTEZY BADAWCZE	82
4. CEL I ZAKRES PRACY	83

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	84
5.1. Surowce i odczynniki	84
5.2. Aparatura.....	86
5.3. Metodyka badań.....	88
5.3.1. Sprawdzanie rzeczywistej masy proszków do prania	88
5.3.2. Ocena barwy, postaci i zapachu	88
5.3.3. Oznaczanie gęstości nasypowej	88
5.3.4. Oznaczanie składu granulometrycznego.....	88
5.3.5. Oznaczanie pH roztworów wodnych proszków do prania.....	89
5.3.6. Oznaczanie rozpuszczalności proszków do prania w wodzie.....	89
5.3.7. Oznaczanie zawartości fosforanów metodą miareczkowania pehametrycznego	90
5.3.8. Oznaczanie zawartości aktywnego tlenu metodą miareczkowania redoksometrycznego	91
5.3.9. Analiza jakościowa proszków do prania i surfaktantów metodą spektroskopii całkowitego wewnętrznego odbicia w średniej podczerwieni (ATR/FT-IR)	92
5.3.10. Oznaczanie zawartości anionowych związków powierzchniowo czynnych w proszkach do prania metodą bezpośredniego dwufazowego miareczkowania ręcznego	93
5.3.11. Oznaczanie zawartości niejonowych związków powierzchniowo czynnych w proszkach do prania metodą Weibulla	94
5.3.12. Oznaczanie zdolności emulgowania roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów.....	96
5.3.13. Badanie kąta zwilżania roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów metodą kształtu kropli	97
5.3.14. Oznaczanie równowagowego napięcia powierzchniowego roztworów proszków do prania metodą oderwania pierścienia du Noüy'a	100
5.3.15. Oznaczanie dynamicznego napięcia powierzchniowego roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów metodą maksymalnego ciśnienia pęcherzyka powietrza.....	102
5.3.16. Oznaczanie zdolności piorącej roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów.....	104
6. WYNIKI BADAŃ.....	106
6.1. Składy wybranych proszków do prania	106
6.2. Sprawdzanie rzeczywistej masy proszków	108
6.3. Ocena barwy, postaci i zapachu	109
6.4. Oznaczanie gęstości nasypowej	109
6.5. Oznaczanie składu granulometrycznego.....	110
6.6. Oznaczanie pH roztworów wodnych proszków do prania.....	111
6.7. Oznaczanie rozpuszczalności proszków do prania w wodzie	111
6.8. Oznaczanie zawartości fosforanów	112
6.9. Oznaczanie zawartości aktywnego tlenu.....	113
6.10. Analiza widm w średniej podczerwieni proszków do prania i surfaktantów.....	113
6.11. Oznaczanie zawartości anionowego związku powierzchniowo czynnego w proszkach do prania	116
6.12. Oznaczanie zawartości niejonowego związku powierzchniowo czynnego w proszkach do prania	117

6.13. Badanie zdolności emulgowania roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów	119
6.14. Ocena zwilżalności roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów	126
6.15. Pomiary równowagowego napięcia powierzchniowego roztworów proszków do prania	132
6.16. Pomiary dynamicznego napięcia powierzchniowego roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów	133
6.17. Badanie zdolności piorącej roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów ..	141
6.18. Analiza współzależności pomiędzy właściwościami fizycznymi, chemicznymi i koloidalnymi a zdolnością piorącą roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów	151
6.19. Analiza statystyczna wyników badań	161
7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	162
8. STRESZCZENIE	172
9. LITERATURA	178
10. NETOGRAFIA	188
11. ANEKS	189
WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW	190
SPIS RYSUNKÓW	192
SPIS TABEL.....	193
SPIS WYKRESÓW	195
SPIS FOTOGRAFII.....	197

Contents

1. INTRODUCTION	10
2. LITERATURE PART	13
2.1. Surfactants – main components of detergents and cleaners	13
2.1.1. Chemical structure of surfactants	13
2.1.2. Classification of surfactants	14
2.1.2.1. Division of surfactants due to chemical structure	14
2.1.2.2. Other criteria for the division of surfactants	19
2.1.3. Surface properties of aqueous solutions of surfactants	20
2.1.3.1. Solubility of surfactants	20
2.1.3.2. Surface tension	21
2.1.3.3. Hydrophobic interactions	22
2.1.3.4. Foamability	23
2.1.3.5. Wettability	23
2.1.3.6. Emulsifiability	25
2.1.3.7. Detergency	25
2.2. Laundry detergents and their properties	26
2.2.1. Characteristics and division of laundry detergents	26
2.2.2. Composition of washing powders	29
2.2.2.1. Surfactants	29
2.2.2.2. Builders	30
2.2.2.3. Bleaching agents	30
2.2.2.4. Additives	31
2.2.2.5. Fillers	34
2.2.3. Criteria for quality assessment of laundry detergents	34
2.2.4. Characteristics, types and occurrence of dirt	36
2.2.5. Physical and chemical aspects of the washing process	39
2.2.5.1. The dirt removal process	39
2.2.5.2. Hydrodynamics	45
2.2.5.3. The role of textile fibers	46
2.2.5.4. Adsorption	47
2.2.5.5. Dirt antiredeposition and dirt repellent effect	47
2.3. Household market	48
2.3.1. History of laundry detergents	48
2.3.2. Analysis of household products market in Poland	59
2.3.3. Analysis of household products market in Europe and worldwide	72
2.4. Ecological aspects and legislation	76
2.4.1. Ecological aspects of laundry detergents	76
2.4.2. Legislation on detergents and cleaners	78
3. THE HYPOTHESIS	82
4. THE PURPOSE AND SCOPE OF THE THESIS	83
5. EXPERIMENTAL	84
5.1. Materials	84
5.2. Apparatus	86
5.3. The research methodology	88
5.3.1. Checking the actual weight of washing powders	88
5.3.2. Evaluation of colour, form and odour	88
5.3.3. Determination of bulk density	88
5.3.4. Determination of size distribution	88
5.3.5. Determination of pH of aqueous solutions of washing powders	89
5.3.6. Determination of water solubility of washing powders	89
5.3.7. Determination of phosphates by potentiometric titration	90

5.3.8. Determination of active oxygen by redox titration	91
5.3.9. Qualitative analysis of washing powders and surfactants by total internal reflection spectroscopy in the mid-infrared (ATR / FT-IR)	92
5.3.10. Determination of anionic surfactants in washing powders by direct manual two-phase titration	93
5.3.11. Determination of nonionic surfactants in washing powders using Weibull method	94
5.3.12. Determination of emulsifiability of washing powders and mixtures of surfactants solutions	96
5.3.13. Determination of contact angle of washing powders and mixtures of surfactants solutions using the droplet shape method	97
5.3.14. Determination of equilibrium surface tension of washing powders solutions using du Noüy ring method	100
5.3.15. Determination of dynamic surface tension of washing powders and mixtures of surfactants solutions using the maximum bubble pressure method	102
5.3.16. Determination of detergency of washing powders and mixtures of surfactants solutions	104
6. RESULTS	106
6.1. Compositions of selected washing powders	106
6.2. Checking the actual weight of powders	108
6.3. Evaluation of colour, form and odour	109
6.4. Determination of bulk density	109
6.5. Determination of size distribution	110
6.6. Determination of pH of aqueous solutions of washing powders	111
6.7. Determination of water solubility of washing powders	111
6.8. Determination of phosphates	112
6.9. Determination of active oxygen	113
6.10. Analysis of spectra of washing powders and surfactants made with mid-infrared spectroscopy	113
6.11. Determination of anionic surfactant in washing powders	116
6.12. Determination of nonionic surfactant in washing powders	117
6.13. Emulsifiability tests of washing powders and mixtures of surfactants solutions	119
6.14. Evaluation of wettability of washing powders and mixtures of surfactants solutions on the polytetrafluoroethylene surface	126
6.15. Measurements of equilibrium surface tension of washing powders solutions	132
6.16. Measurements of dynamic surface tension of washing powders and mixtures of surfactants solutions	133
6.17. Detergency tests of washing powders and mixtures of surfactants solutions	141
6.18. Analysis of the interaction between physical, chemical and colloidal properties and detergency ability of washing powders and mixtures of surfactants	151
6.19. Statistical analysis of results	161
7. CONCLUSIONS	162
8. SUMMARY	172
9. LITERATURE	178
10. NETOGRAPHY	188
11. ANNEX	189
LIST OF ABBREVIATIONS	190
LIST OF FIGURES	192
LIST OF TABLES	193
LIST OF GRAPHS	195
LIST OF PHOTOGRAPHS	197

1. WSTĘP

Brud towarzyszy człowiekowi od początku jego istnienia i jest nieodłączną częścią materii. Poglądy ludzkości na temat brudu ewoluowały na przestrzeni wieków. Miało to ścisły związek z koncepcjami prywatności, zdrowia i choroby czy nawet śmierci, z poglądami na religię i seksualność, a często z sensem ludzkiego życia. Brud z początku nie wywoływał emocji, najzwyczajniej był częścią codziennego życia, nawet niekiedy uważany za warstwę ochronną. W miarę rozwoju cywilizacji w czasach starożytnych zaczęto dostrzegać brud jako coś zbędnego, a jego usuwanie stało się częścią obyczajowości i wiązało się z różnymi obrzędami. Wznoszono łaźnie publiczne, które były miejscem higieny osobistej, ale przede wszystkim miejscem spotkań, rozmów, spędzania czasu, wspólnych kąpiei. Miały wymiar towarzyski i stały się częścią ówczesnej kulturowości. Znaczenie łaźni podkreślano wielokrotnie, umieszczając np. epitafium na grobowcu Titusa Klaudiusza: „Łaźnie, wino i miłość niszczą nasze życie, ale też łaźnie, wino i miłość składają się na nasze życie”. Pot, brud i oliwa zeszkrobane z ciał atletów i gladiatorów były wysoko cenione, dlatego sprzedawano je w małych flakonikach ich wielbicielom i wielbicielkom. Niektóre Rzymianki używały tego mazidła w charakterze kremu do twarzy.

Pierwszych chrześcijan muzułmanie postrzegali za brudnych i niechlujnych, a pewien arabski ogrodnik powiedział nawet: „nigdy się nie myją, ponieważ, w chwili narodzin, ponurzy mężczyźni w czarnych szatach oblewają im głowę wodą, i ta ablucja, której towarzyszą dziwaczne gesty, uwalnia ich od obowiązku mycia się do końca życia”. I faktycznie chrześcijanie uważali brud za grzech skalający duszę. Św. Hieronim twierdził nawet, że „ten, kogo chrzest oczyścił, nie musi się kąpać raz drugi”.

Era łaźni i kąpiei publicznych z powodzeniem dotrwała do połowy XIV w., kiedy to wybuchła katastrofalna w dziejach świata epidemia dżumy, nazywana też czarną śmiercią. Zaraza unicestwiła co najmniej jedną trzecią mieszkańców Europy. Jako jedną z przyczyn uznano korzystanie z łaźni i gorących kąpiei, które były szkodliwe i osłabiały organizm. Od tamtej pory lęk przed dżumą sprawiał, że unikano wody jak ognia i zaczęto zwracać większą uwagę na noszoną odzież. Musiała być ona czysta, gładka, gęsto tkana i dopasowana: najlepiej z tafty i satyny dla zamożnych, a z drelichu i woskowanego płótna dla biednych. Bielizna i odzież miała na celu nieprzepuszczanie brudu i być często zmieniana. Zaczęto wierzyć, że likwiduje ona brud, z kolei zapotrzebowanie na mydło stawało się małe, a nawet żadne. Dwa następne stulecia okazały się najbrudniejsze w dziejach Europy. Kąpiel praktykowano tylko z absolutnej konieczności ze wskazań medycznych.

W wieku XVII i XVIII woda wróciła do swych łask. Powszechne stawały się kąpiele i dbałość o higienę osobistą, a lekarze głosili o leczniczych właściwościach wody. Powstawały łaźienki, które stawały się luksusem i były coraz lepiej wyposażane. U schyłku XIX w. z powrotem

przekonano się do braku szkodliwości i właściwości czyszczących mydła. Brud zaczął być inspiracją dla chemików w opracowywaniu technologicznych innowacji związanych z ulepszaniem mydła i obniżaniem kosztów produkcji. W końcu zaczęła rozwijać się chemia gospodarcza, a w XX w. nastąpił rozwój detergentów na bazie związków powierzchniowo czynnych.

W ostatnich latach rynek chemii gospodarczej przechodzi dynamiczny rozwój. Charakteryzuje go szeroki i zasobny asortyment oraz duża różnorodność produktów. Wśród nich można wyróżnić m.in. płyny, proszki i tabletki do prania, płyny do płukania tkanin, mydła, płyny do mycia szyb i naczyń, środki do czyszczenia toalet, żele pod prysznic, domowe środki czystości. Występują one w takich formach jak: tabletki, proszki, pasty, mleczka, płyny, pianki czy aerozole. Tak wiele środków potrzebuje współczesny człowiek, aby utrzymać czystość własną i swojego otoczenia.

Największą grupę wyrobów chemii gospodarczej stanowią środki piorące. W Polsce obecnie ich udział kształtuje się na poziomie ok. 51% (w UE, Norwegii i Szwajcarii – ok. 49%, na świecie – ok. 31,8%), natomiast proszki do prania wciąż stanowią aż 86% wszystkich preparatów piorących. W tej kategorii do innych wyrobów należą również płyny, żele, tabletki, pasty, mydła i płatki mydlane. Z początku na rynku istniały tylko proszki uniwersalne, ale z czasem zaczęły pojawiać się proszki do tkanin białych, kolorowych czy proszki 2w1. Dokonano również podziału na trzy kategorie cenowe w zależności od zasobności portfela konsumenta: najtańsze, średniej klasy cenowej i najdroższe. Pomimo, iż te produkty (zwłaszcza najdroższe) charakteryzują się wysoką jakością, producenci ciągle udoskonalają ich receptury, oferując w sprzedaży coraz skuteczniejsze wyroby. Nieustanne prace badawcze są niezwykle ważne, gdyż trudne do usunięcia plamy (np. wina, owoców, tłuszczu, sadzy czy tuszu) są odporne na działanie proszków opartych na starszych technologiach.

Zabrudzenia usuwa się w roztworze piorącym podczas kompleksowego procesu obejmującego wzajemne oddziaływanie licznych zjawisk fizycznych i reakcji chemicznych, zwanego procesem prania. Z początku w procesie używano jedynie ciepłej wody i piasku, później poszukiwano innych specyfików m.in. składników roślin, ich korzeni czy nasion. Przełomem okazało się wynalezienie mydła, które służy ludziom od setek lat do tej pory. Dzisiaj trudno jest sobie wyobrazić proces prania bez udziału maszyny piorącej czy detergentu w postaci proszku lub płynu. Postęp techniczny w krajach rozwiniętych wyeliminował wyczerpującą pracę ludzkich rąk w procesie usuwania brudu i zastąpił ją w pełni automatycznymi maszynami piorącymi. Proces prania już nie kojarzy się z ciężkim mechanicznym tarciem, a z samoistnie przebiegającym procesem w domu bądź pralni publicznej.

Prawdziwy przełom i rozwój procesu prania nastąpił na początku XX w. wraz z wynalezieniem środków piorących w postaci proszku. Jego najważniejszymi składnikami stały się surfaktanty. Dzięki swoim właściwościom powierzchniowym są one odpowiedzialne za zmniejszanie napięcia międzyfazowego, zwilżanie i solubilizację zanieczyszczeń wykazujących

brak lub ograniczoną rozpuszczalność w wodzie, a także dyspergowanie cząstek brudu w roztworze wodnym. Skład proszków do prania dobierany jest z punktu widzenia skuteczności usuwania brudu. Aby efekt został osiągnięty konieczne jest poznanie przede wszystkim właściwości powierzchniowych surfaktantów i wykazanie zależności ze zdolnością piorącą. Kompleksowe badania nad właściwościami mogą pozwolić na wskazanie kluczowych parametrów wpływających na skuteczność usuwania brudu. Pozwoli to na prowadzenie efektywniejszej selekcji przy doborze surfaktantów, działających skutecznie na określone grupy zabrudzeń, mających pożądane właściwości fizykochemiczne i synergiczne, będących przyjaznymi dla człowieka i środowiska naturalnego.

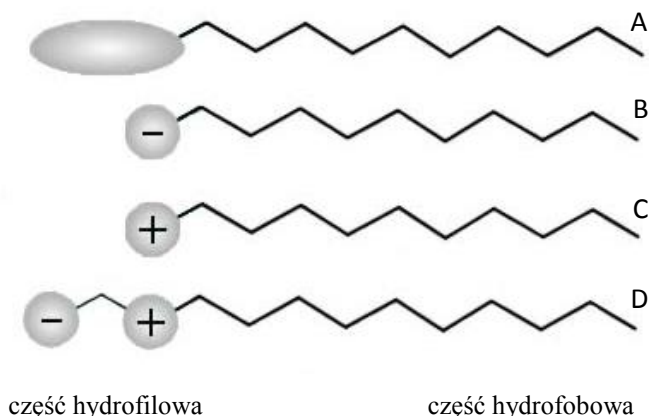
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Surfaktanty – główne składniki detergentów i środków czystości

2.1.1. Struktura chemiczna surfaktantów

W literaturze anglosaskiej można spotkać następujące terminy: „*surface active agent*”, „*surfactant*”, „*amphiphile product*”, „*detergent*”, a ostatnio również „*tenside*”, zaczerpnięty z literatury niemieckiej. W starszej literaturze znaleźć można także „*paraffin-chain salts*” [Schramm 2000]. Nazwa „surfaktant” pochodzi od angielskiego wyrażenia „*surface active agent*” - substancja powierzchniowo czynna. Natomiast środki powierzchniowo czynne są przeważnie złożonymi mieszaninami. Słowo „*detergent*” pochodzi od łacińskiego *dē-tergēre*, gdzie *dē-* oznacza ‘stąd’, a *tērgēre* oznacza ‘ścierać, czyścić, usuwać’. W języku angielskim „*detergent*” oznacza po prostu „*cleaning agent*”, czyli środek czyszczący. „*Detergent*” o takim samym polskim odpowiedniku, określa kompozycję przeznaczoną do prania. Detergent zawiera substancję powierzchniowo czynną, ale również dodatkowo aktywne i biernie wypełniacze oraz substancje pomocnicze [Szymanowski 1991].

Surfaktanty są to substancje chemiczne składające się z dwóch części: hydrofilowej oraz hydrofobowej (rys. 1). Część polarna (hydrofilowa, lipofobowa) jest rozpuszczalna w wodzie i rozpuszczalnikach polarnych. Jej obecność w cząsteczkach surfaktantów nadaje im zdolność do rozpuszczania się w tych cieczach. Budowa chemiczna tej części cząsteczki określa również zdolność surfaktantu do dysocjacji w roztworach wodnych. Grupą hydrofilową jest najczęściej reszta kwasowa lub zasadowa, której działanie rozpuszczające w wodzie i rozpuszczalnikach polarnych polega na tworzeniu soli [Schramm 2000].



Rys. 1. Schemat budowy cząsteczki surfaktantu: A) niejonowego, B) anionowego, C) kationowego, D) amfoterycznego

Źródło: opracowanie własne

Do najważniejszych grup kwasowych znajdujących się w cząsteczkach surfaktantów zalicza się grupy: karboksylową $-\text{COOH}$, sulfonową $-\text{SO}_3\text{H}$, siarczanową $-\text{OSO}_3\text{H}$, fosforanową $-\text{OPO}(\text{OH})_2$. Do najważniejszych grup zasadowych należą: pierwszorzędowa grupa aminowa $-\text{NH}_2$, drugorzędowa grupa aminowa $-\text{NHR}$, trzeciorzędowa grupa aminowa $[-\text{NR}_3]^+$, grupa pirydynowa $[-\text{NC}_5\text{H}_5]^+$.

Część niepolarna (hydrofobowa, lipofilowa) wykazuje duże powinowactwo do cieczy niepolarnych (np. oleje itp.), natomiast brak powinowactwa do wody. Grupa hydrofobowa zbudowana jest najczęściej z alifatycznego łańcucha węglowodorowego ($\text{C}_8 - \text{C}_{18}$), który może być nierozgałęziony, rozgałęziony lub składać się z węglowodoru aromatycznego z długim łańcuchem alkilowym.

Dzięki swej specyficznej budowie cząsteczki surfaktantów wykazują aktywność powierzchniową. Właściwość ta przejawia się zdolnością obniżania napięcia powierzchniowego roztworów wodnych i napięcia międzyfazowego w wyniku tworzenia błonek adsorpcyjnych na granicy faz, którym surfaktanty nadają wytrzymałość mechaniczną. Powoduje to zmiany we właściwościach warstw powierzchniowych roztworów, w których są rozpuszczone. Stężenie surfaktantów na granicy faz może być większe (adsorpcja dodatnia) lub mniejsze (adsorpcja ujemna) niż w głębi fazy. Zjawisko to ma szczególne znaczenie dla jakości licznych wyrobów dostępnych na rynku. Od rodzaju warstwy adsorpcyjnej zależy specyficzne działanie preparatów zawierających surfaktanty: piorące, myjące, zwilżające, pianotwórcze, emulgujące i dyspergujące [Anastasiu i Jelescu 1973].

Aktywność powierzchniowa jest konsekwencją asymetrycznej budowy cząsteczek surfaktantu, które w odmienny sposób zachowują się w stosunku do różnych faz tworzących dany układ. W układach zawierających dwie niemieszające się ze sobą fazy dodanie surfaktantu powoduje powstanie tzw. warstwy adsorpcyjnej, która stanowi pewnego rodzaju łącznik pomiędzy fazami wzajemnie nierozpuszczalnymi. Właściwości warstwy adsorpcyjnej zależą od: rodzaju grupy hydrofilowej i hydrofobowej, równowagi między właściwościami hydrofilowymi i hydrofobowymi, położenia grupy hydrofilowej w cząsteczce, stężenia roboczego, temperatury [Zieliński 2000].

2.1.2. Klasyfikacja surfaktantów

2.1.2.1. Podział surfaktantów ze względu na budowę chemiczną

W zależności od zdolności cząsteczek surfaktantów do dysocjacji w roztworze wodnym związki te można podzielić na:

- a) związki jonowe, które w wyniku dysocjacji w wodzie tworzą jony ujemne (anionowe), dodatnie (kationowe) lub gdy ich ładunek zależy od pH środowiska (amfoteryczne),

b) związki niejonowe, które posiadają ugrupowania polarne, niezdolne do dysocjacji [Salager 2002].

Anionowe związki powierzchniowo czynne (AZPC) są to substancje, w których częścią czynną cząsteczki jest anion połączony z łańcuchem hydrofobowym. Hydrofobową częścią cząsteczki jest grupa o charakterze kwasowym, która nadaje rozpuszczalność AZPC. Biorąc pod uwagę budowę chemiczną związku, Hetzer dokonał podziału anionowych surfaktantów na sześć podgrup. Położenie grup funkcyjnych w cząsteczce AZPC decyduje o określonych właściwościach użytkowych:

- a) związki o krótkim łańcuchu hydrofobowym i jednej grupie hydrofilowej na końcu cząsteczki; charakteryzują się dobrymi właściwościami zwilżającymi i pianotwórczymi, natomiast gorszymi piorącymi; zalicza się do nich: niższe kwasy tłuszczowe, niższe alkilosiarczany, alkilonaftalenosulfoniany,
- b) związki o długim łańcuchu hydrofobowym i jedną grupą hydrofilową na końcu cząsteczki; posiadają dobre właściwości piorące i pianotwórcze, natomiast słabe zwilżające; należą do nich: wyższe kwasy tłuszczowe (np. mydła), wyższe alkilosiarczany, produkty kondensacji kwasów tłuszczowych z aminokwasami, alkilopolioksyetylenosiarczany, alkenosulfoniany,
- c) związki o długim łańcuchu hydrofobowym i jednej grupie hydrofilowej położonej w środku cząsteczki; posiadają dobre właściwości zwilżające, słabsze piorące i pieniące; do tej grupy należą: produkty sulfonowania olejów z zablokowaną grupą karboksylową, sulfonowane estry nasycone kwasów tłuszczowych, alkanosulfoniany, drugorzędowe alkilosiarczany,
- d) związki zawierające długi łańcuch hydrofobowy i dwie grupy hydrofilowe, z których jedna występuje na końcu, a druga w środku cząsteczki; mają dobre właściwości dyspergujące i zwilżające, ale słabe piorące; są to: produkty sulfonowania olejów, produkty sulfonowania kwasu oleinowego itp., zawierające jedną grupę sulfoestrową i wolną grupę karboksylową,
- e) związki zawierające długi łańcuch hydrofobowy i dwie grupy hydrofilowe położone w środku cząsteczki; posiadają dobre właściwości dyspergujące,
- f) związki zawierające jeden długi łańcuch hydrofobowy oraz trzy grupy hydrofilowe, z których jedna znajduje się na końcu, a dwie w środku cząsteczki; charakteryzują się dobrymi właściwościami dyspergującymi [Kajl 1972].

Kationowe związki powierzchniowo czynne (KZPC) w większości zawierają trzecio- lub czwartorzędowy atom azotu, który stanowi centrum grupy polarnej. Podstawową grupą w tych surfaktantach są zasady organiczne, najczęściej zasady azotowe. Związki zawierające siarkę, fosfor lub arsen nie posiadają większego zastosowania. Grupę hydrofobową w cząsteczkach KZPC stanowi najczęściej łańcuch alkilowy, który może być bezpośrednio związany z atomem azotu lub poprzez grupę pośrednią, np. amidową, estrową, eterową. W związkach, w których azot występuje w pierścieniu heterocyklicznym, grupa hydrofobowa może być związana z azotem lub innym atomem pierścienia [Anastasiu i Jelescu 1973].

O właściwościach fizykochemicznych związków KZPC z grupy soli amoniowych decyduje liczba i właściwości podstawników przy atomie azotu. Ulegają dysocjacji w roztworach wodnych. Zachowują one swoje właściwości w środowiskach zasadowych. O ich skuteczności działania piorącego decydują często właściwości włókien poddawanych procesowi prania. Związki KZPC zachowują się najskuteczniej podczas prania włókien o ujemnym ładunku elektrycznym (czynnik kationowy jest przyciągany przez włókno i przez cząsteczki brudu). Mogą one też działać piorąco na włókna mające dodatni ładunek elektryczny, ale przy wartościach $\text{pH} < 3$. Podstawową cechą surfaktantów kationowych jest ich działanie antyelektrostatyczne, antykorozyjne oraz biobójcze w stosunku do szerokiego spektrum bakterii, grzybów, glonów i wirusów. Stosowane są głównie w płynach płuczaco - zmiękczających do tkanin, kwaśnych płynach myjąco - dezynfekujących, alkalicznych płynach typu *heavy duty*. Komponowanie czwartorzędowych soli amoniowych w preparatach *heavy duty* jest możliwe, ponieważ te związki wykazują bardzo dobre właściwości solubilizujące w stosunku do niejonowych ZPC w środowiskach alkalicznych.

Ze względu na budowę chemiczną związki KZPC można podzielić na aminy, sole i zasady z czwartorzędowym atomem azotu, sole sulfonowe, sole fosfonowe. Czwartorzędowe sole amoniowe można podzielić na dwie główne grupy: związki alifatyczne i związki heterocykliczne. W związkach alifatycznych centralny atom azotu jest podstawiony czterema podstawnikami alkilowymi. Do najbardziej znanych z tego typu związków należą: sole alkiloamoniowe, alkilomonometyloamoniowe, alkilodimetyloamoniowe, alkilotrimetyloamoniowe, alkilobenzylodimetyloamoniowe, dialkilodimetyloamoniowe, trialkilometyloamoniowe, bis-czwartorzędowe sole amoniowe, polimeryczne czwartorzędowe sole amoniowe. Do najbardziej znanych związków heterocyklicznych należą: sole pirydynowe, imidazoliniowe, imidazoliowe, benzimidazoliowe, chinoliniowe, izochinoliniowe, piperydyniowe i morfoliniowe [Urbanik i Pernak 1996].

Zaproponowano podział surfaktantów kationowych na: sole amin, sole zasad amoniowych, sole zasad azotowych (np. pochodne guanidyny, tiomocznika), sole zasad, które nie zawierają atomów azotu. Związki z pierwszych dwóch powyższych grup dzielą się na:

- a) sole zasad – łańcuch alkilowy związany jest bezpośrednio z centralnym atomem azotu,
- b) związki, w których część hydrofobowa związana jest z atomem azotu poprzez polarną grupę pośrednią (np. grupę estrową, amidową, eterową lub siarczkową) [Schwartz i Perry 1949].

Istnieją związki, których nie można zaklasyfikować do żadnych wymienionych wyżej podgrup, np. pochodne guanidyny, mocznika, tiomocznika. Solami zasad niezawierających atomu azotu są najczęściej sole sulfonowe i fosfoniowe. Sole sulfonowe w roztworach wodnych zachowują się podobnie jak inne KZPC, analogicznie jak sole amoniowe i pirydynowe. Sole fosfonowe wykazują z kolei bardzo dobre właściwości zwilżające.

Surfaktanty niejonowe posiadają w swych cząsteczkach grupy hydrofilowe (np. grupy eterowe i alkoholowe), które w roztworach wodnych nie ulegają dysocjacji. Ich właściwości są

praktycznie niezależne od wartości pH środowiska, w którym działają (z wyjątkiem roztworów silnie kwaśnych i zasadowych). Związki te są w niewielkim stopniu wrażliwe na zmiany pH (wyjątek stanowią związki z grupą estrową). Ich rozpuszczalność w wodzie jest odwrotnie proporcjonalna do temperatury. O właściwościach powierzchniowo czynnych decydują głównie rodzaj i właściwości grup hydrofilowych oraz hydrofobowych, a także wzajemny stosunek obu rodzajów grup zwany równowagą hydrofilowo - hydrofobową (HLB).

Surfaktanty niejonowe można podzielić na: związki rozpuszczalne w wodzie, związki tworzące dyspersje w wodzie (całkowicie nierozpuszczalne), a także nieulegające dyspergowaniu w wodzie (nierozpuszczalne w wodzie, ale często rozpuszczalne w tłuszczach). Produkty polioksyetylenowania alkilofenoli o zawartości grup etoksyłowych $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{3-6}$ są właściwie nierozpuszczalne w wodzie, o zawartości $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{7-15}$ są bardzo dobrymi środkami piorącymi. Związki posiadające w cząsteczce powyżej 15 grup etoksyłowych mają doskonałe właściwości zwilżające. Rozpuszczalność tych związków w wodzie zależy od liczby tych grup i temperatury. Związki niejonowe najskuteczniej, przy najniższym stężeniu obniżają napięcie powierzchniowe do wartości 25 - 35 mN/m. Niejonowe ZPC samodzielnie dobrze usuwają brud, a w kompozycji ze związkami anionowymi wykazują efekt synergizmu (tj. efekt działania dwóch czy więcej składników jest silniejszy od sumy cząstkowych oddziaływań poszczególnych składników). Związki niejonowe przyczyniają się do obniżenia właściwości pieniających anionowych ZPC oraz regulują stabilność piany [Zieliński 2000].

Ze względu na budowę chemiczną i sposób otrzymywania, niejonowe surfaktanty można podzielić na: naturalne związki niejonowe posiadające wysoką zdolność emulgującą (np. saponiny), estry kwasów tłuszczowych i alkoholi wielowodorotlenowych: monoglicerydy kwasów tłuszczowych, estry kwasów tłuszczowych i poligliceryn (posiadające dobre właściwości emulgujące), estry kwasów tłuszczowych z innymi alkoholami wielowodorotlenowymi.

Związki: $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ lub $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{OCR}$ powstałe w wyniku reakcji przyłączenia tlenu etylenu do kwasu tłuszczowego charakteryzują się dobrymi właściwościami emulgującymi. Natomiast związki powstałe w wyniku reakcji oksyetylowania amin tłuszczowych i etanoloamidów kwasów tłuszczowych takie jak: $\text{RNH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, $\text{RN}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]_2$, $\text{RCONH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ i $\text{RCON}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]_2$, mają dobre właściwości emulgujące, zwilżające, zmiękczające i antyelektrostatyczne.

Surfaktanty niejonowe w postaci pochodnych D-sorbitu są związkami typu Span (nazwa handlowa). Wykazują one dobrą rozpuszczalność w olejach, natomiast słabą w wodzie. Innymi pochodnymi D-sorbitu są związki typu Tween (nazwa handlowa), otrzymywane w wyniku oksyetylowania związków typu Span: Przykładowymi popularnymi preparatami będącymi emulgatorami są: Tween 80 oraz Tween 85. Związki tego typu dobrze rozpuszczają się w wodzie.

Surfaktanty amfoteryczne są związkami, w których cząsteczce część hydrofobowa związana jest przynajmniej z dwiema grupami funkcyjnymi, z których w zależności od pH

roztworu wodnego jedna może tworzyć anion, a druga kation. W zależności od pH roztworu amfoteryczne ZPC mogą tworzyć trzy rodzaje jonów:

- w wodnym roztworze o odczynie alkalicznym tworzą się jony typu $\text{RNH}(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$,
- w wodnym roztworze o odczynie kwaśnym powstają kationy typu $\text{RNH}_2^+(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$,
- w wodnym roztworze o odczynie obojętnym powstaje wewnętrzny jon obojnaczy, tzw. zwitterion $\text{RNH}_2^+(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$.

Ze względu na rodzaj grup kationotwórczych i anionotwórczych w cząsteczce, podzielono amfoteryczne ZPC na: związki zawierające grupę aminową i karboksylową (betainy), związki zawierające grupę aminową i siarczanową, związki zawierające grupę aminową i sulfonową (np. pochodne sulfobetain) [Zieliński 2000].

Do związków mających w cząsteczce inne grupy kwasowe lub zasadowe można zaliczyć pochodne aminofosforowe, które wykazują silne właściwości bakteriobójcze. Innymi związkami są pochodne imidazolin, w których cząsteczkach podstawienie atomu wodoru przez odpowiednio długi łańcuch alkilowy powoduje utworzenie amfoterycznych ZPC z grupy soli alkilimidazolinowych. Związki te są odporne na elektrolity, posiadają dobre właściwości myjące w wodzie miękkiej i twardej, dobrą zdolność zwilżania, możliwość tworzenia trwałych kompozycji z innymi ZPC, a także są trwałe w środowiskach kwaśnym i alkalicznym. Odznaczają się one bardzo dobrymi właściwościami pianotwórczymi, myjącymi oraz łagodnym działaniem na skórę. Dlatego znalazły zastosowanie w produkcji łagodnych szamponów i kosmetyków oraz intensywnie działających środków czyszczących [Ogonowski i Tomaszewicz-Potępa 1999].

Kolejnymi związkami wykazującymi dużą aktywność powierzchniową są N-tlenki amin. W zależności od wartości pH roztworu wodnego N-tlenki alkilodimetyloamin mogą zachowywać się jak surfaktanty anionowe i kationowe. Związki te znalazły szersze zastosowanie w produkcji szamponów. Istnieją również takie związki jak P-tlenki alkilodimetylofosfory oraz długołańcuchowe alkilometylosulfotlenki, które ze względu na małe i zwarte głowy polarne, w roztworach wodnych są odporne na efekty elektrostatyczne.

Surfaktanty amfoteryczne należące do grup alkilobetain i alkiloamidobetain są łagodnymi środkami myjącymi o właściwościach przeciwbakteryjnych. Dlatego często stosuje się je w preparatach do higieny osobistej [Zieliński 2000]. Alkilobetainy i alkiloamidobetainy są skuteczniejszymi regulatorami lepkości niż alkanoloamidy. Wykazują również lepsze właściwości kondycjonujące ze względu na ich charakter kationowy w środowisku kwaśnym. Alkiloamfoglucyniany i alkiloamfopropioniany są stosowane w środkach czyszczących typu *heavy duty* (np. do czyszczenia piekarników) oraz środkach kwaśnych do czyszczenia sanitariatów.

W wielu zastosowaniach praktycznych obniżenie napięcia powierzchniowego wody do wartości 26 - 28 mN/m jest niewystarczające. Niższych wartości napięcia powierzchniowego wymagają piany do gaszenia płonących plam olejowych oraz wodne preparaty do rozlewania na powierzchniach tworzyw sztucznych. Do surfaktantów, które spełniają takie wymagania należą

związki fluorowane oraz pochodne silikonowane. Fluorowane surfaktanty obniżają napięcie powierzchniowe wody do wartości poniżej 20 mN/m. Zamiast łańcucha węglowodorowego zawierają łańcuch fluorowęglowy [Przondo 2010].

Dzięki obecności atomu fluoru w cząsteczce surfaktanty wykazują cechy hydrofobowe oraz oleofobowe, co ogranicza wielkość oddziaływań pomiędzy łańcuchami fluorowęglowymi. Dzięki temu surfaktanty obniżają napięcie powierzchniowe wody znacznie silniej niż to czynią surfaktanty z łańcuchami węglowodorowymi. Budowa chemiczna ich łańcucha cząsteczek powoduje, że związki te są wysoce odporne na działanie kwasów, zasad, utleniaczy oraz twardej wody. Dzięki obecności też słabo polarnych podstawników w strukturze związki te wykazują także aktywność powierzchniową w rozpuszczalnikach organicznych. Surfaktanty fluorowane i silikonowe są jedynymi odpowiednimi związkami do zastosowania w układach niewodnych.

Surfaktanty silikonowe prawie zawsze zawierają jako ugrupowanie niepolarne pochodną polidimetylosiloksanu, który jest substancją hydrofobową i całkowicie nierozpuszczalną w wodzie. Surfaktanty silikonowe można stosować jako: substancje antypieniące w roztworach wodnych (np. niepodstawione polisilany), substancje zwilżające trudno zwilżalne powierzchnie ciał stałych (np. PTFE, poliolefin), substancje zwilżające w układach niewodnych (np. składników smarów), emulgatory do wytwarzania emulsji zawierających oleje silikonowe [Zieliński 2000].

2.1.2.2. Inne kryteria podziału surfaktantów

Zaproponowano podział anionowych surfaktantów, uwzględniając stosowane surowce oraz technologię ich wytwarzania. Stąd wyróżniono: siarczanowe oleje i tłuszcze, produkty kondensacji kwasów tłuszczowych z kwasami hydroksyalkanosulfonowymi, siarczany alkoholi tłuszczowych, alkiloarylosulfoniany, sulfoniany alkilowe, drugorzędowe siarczany alkilowe [Stüpel 1954].

Z punktu widzenia źródła surowców stosowanych do produkcji surfaktantów, związki te można podzielić na: produkty oparte na surowcach ze źródeł nieodnawialnych (np. ropa naftowa, węgiel kamienny, łupki bitumiczne, gaz ziemny), a także produkty oparte na surowcach ze źródeł odnawialnych (oleje roślinne, tłuszcze zwierzęce, cukry proste i złożone, hydrolizaty białkowe).

Przyjmując kryterium klasyfikacji surfaktantów jako oddziaływanie na środowisko, związki te można podzielić na: chemodegradowalne, biodegradowalne, trudno degradowalne i niedegradowalne. ZPC ulegają degradacji w środowisku naturalnym z większą lub mniejszą skutecznością. Rozkład ten prowadzi do powstawania prostszych fragmentów i jest często możliwy na drodze chemicznej (np. podatność pewnych wiązań na hydrolizę), fotolitycznej (np. podatność odpowiednich cząsteczek na fotodegradację) oraz biologicznej (przy pomocy niektórych enzymów).

Ze względu na właściwości użytkowe oraz główne kierunki ich zastosowań, surfaktanty można podzielić na: związki zwilżające, dyspergujące, pieniające, piorące, emulgatory, antyemulgatory i solubilizatory [Zieliński 2000].

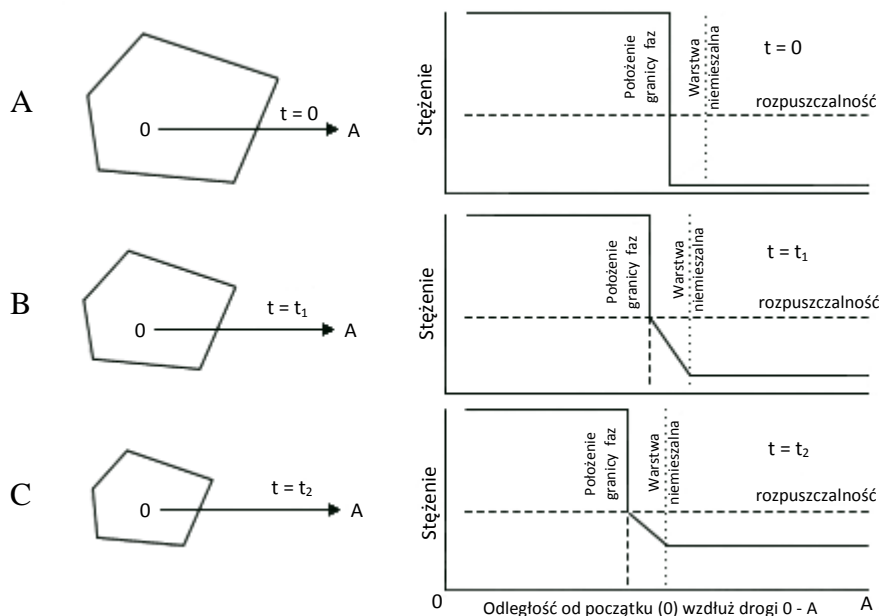
2.1.3. Właściwości powierzchniowe wodnych roztworów surfaktantów

2.1.3.1. Rozpuszczalność surfaktantów

Rozpuszczalność surfaktantu w odpowiednim medium często decyduje o właściwościach użytkowych produktu handlowego. Istotne znaczenie ma zdolność cząsteczek surfaktantów do rozpuszczania się w wodzie i wodnych roztworach elektrolitów, wynikająca z obecności w ich strukturze grup hydrofilowych, które ulegają hydratacji [Broze i Durbut 1999].

Proces rozpuszczania nieregularnej stałej cząstki surfaktantu w wodzie przedstawiono schematycznie na rys. 2. Oś y przedstawia stężenie surfaktantu, a oś x odległość przestrzenną od umownego początku 0 wewnątrz cząstki. Dystans $0 - A$ rozciąga się od środka cząstki 0 do punktu zewnętrznej fazy roztworu A . Na rysunku 2A pokazane jest stężenie cząstki surfaktantu wzdłuż odległości $0 - A$ w momencie kontaktu cząstki z roztworem (czas $t = 0$). Jest to faza początkowa procesu rozpuszczania. Jeśli surfaktant jest nierozpuszczalny w wodzie, ten etap osiągnie stan równowagi i będzie trwał w nieskończoność. Jeżeli cząstka surfaktantu jest rozpuszczalna w wodzie, sytuacja ta ($t = 0$) nie będzie stanem równowagi i dojdzie do procesu rozpuszczania. Na rysunku 2B przedstawione jest stężenie po krótkim czasie t_1 , natomiast na rysunku 2C widać stężenie po długim czasie t_2 (częściowe rozpuszczenie). Równowaga rozpuszczalności została wyznaczona przez poziome linie przerywane, powierzchnia międzyfazowa (która z czasem zniknie) przez pionowe linie przerywane i niemieszalna warstwa graniczna w fazie wodnej przez bardziej cienkie pionowe linie przerywane. W miarę upływu czasu rozpuszczania pozycje powierzchni międzyfazowej ulegają przesunięciu. Bardzo cienka warstwa wody w sąsiedztwie powierzchni międzyfazowej jest szybko nasycana. Maksymalne stężenie surfaktantu, które wytworzy się w tej warstwie jest równoważne jego rozpuszczalności w roztworze. Następnie zachodzi proces przepływu surfaktantu od tej cienkiej warstwy w kierunku roztworu. W pierwszym etapie dochodzi do transportu, gdy cienka warstwa wody nie jest poddana mieszaniu mechanicznemu. Cząstki zawieszony w ruchu z powodu działania sił mechanicznych poddane są stycznemu ścinaniu ich powierzchni, a grubość warstwy granicznej jest uzależniona od wielkości tego ścinania. Wewnątrz warstwy granicznej (w zakresie grubości od mikrometrów do milimetrów) transport odbywa się poprzez dyfuzję, podczas gdy w dalszej odległości od cząstki (centymetry, decymetry) poprzez konwekcję. Transport konwekcyjny może przemieszczać duże ilości cząsteczek na dalsze odległości w krótkim czasie.

Po krótkim czasie t_1 końcowa ilość surfaktantu ulega dyfuzji do warstwy niemieszalnej, w której istnieje liniowy gradient stężenia. Po dłuższym czasie t_2 cząstka jest mniejsza, stężenie surfaktantu w fazie wodnej jest większe, gradient w warstwie granicznej jest płytszy. Gradienty przestaną istnieć zarówno w warstwie granicznej jak i poza nią, ponieważ stężenia w fazie wodnej będą równe rozpuszczalności [Broze i Laughlin 1999].



Rys. 2 (A, B, C). Schemat procesów rozpuszczania cząstki surfaktantu zanurzonej w wodzie

Źródło: opracowanie własne na podstawie: Broze G. (ed.), Laughlin R.G., 1999, *Surfactant solubility, Handbook of Detergents, Part A: Properties*, Dekker, New York

Rozpuszczalność w wodzie surfaktantów niejonowych zawierających łańcuchy polioksyetylenowe jest spowodowana powstawaniem wiązań wodorowych między cząsteczkami wody i atomami tlenu eterowego. Dla hydratowanych cząsteczek tych surfaktantów część atomów tlenu w tych grupach powinna być przedstawiona w postaci soli oksoniowych. Tworzenie się w roztworach wodnych tego rodzaju form nadaje tej grupie ZPC częściowy charakter kationowy. Ze względu na to, że ugrupowanie oksyetylenowe wykazuje dużo mniejszą hydrofilowość niż klasyczne jony, zatem w cząsteczkach tego rodzaju niejonowych surfaktantów w celu zrównoważenia wpływu części hydrofobowej na ich rozpuszczalność konieczna jest obecność odpowiednio dużej liczby grup oksyetylenowych [Zieliński 2000].

2.1.3.2. Napięcie powierzchniowe

Zjawisko występowania napięcia powierzchniowego [mN/m] w cieczach lub roztworach wyjaśnia się tym, że cząsteczki znajdujące się wewnątrz cieczy podlegają jednakowemu ze wszystkich stron oddziaływaniu z sąsiadującymi z nimi cząsteczkami cieczy. Dla cząsteczki znajdującej się wewnątrz cieczy wypadkowa wielkość tych oddziaływań wynosi zero. Na cząsteczki położone na powierzchni lub w jej pobliżu działa tylko przyciąganie do wewnątrz, prostopadle do powierzchni, które dąży do tego, aby jak najwięcej cząsteczek tkwiło wewnątrz cieczy. Gdy rozpuści się w wodzie substancję, której dążenie do wzajemnego przyciągania się jest mniejsze niż dla cząsteczek wody, to wynikiem tego będzie gromadzenie się jej na powierzchni. Zachodzi tutaj tzw. „wyciskanie” cząsteczek surfaktantu z roztworu, a zarazem utworzenie powierzchni o niższym napięciu międzyfazowym. Napięcie powierzchniowe jest wielkością stałą

charakterystyczną dla każdej cieczy. Zależy ono od środowiska, z którym się ciecz styka oraz od temperatury [Broze i Durbut 1999].

Wśród sił działających pomiędzy cząsteczkami w roztworach można wyróżnić: siły elektrostatyczne pomiędzy jonami (przyciągające lub odpychające), siły elektrostatyczne pomiędzy podwójnymi warstwami elektrycznymi (odpychające), siły van der Waalsa: Keesoma, Debye'a, Londona (przyciągające), siły hydratacyjne (przyciągające lub odpychające), oddziaływania steryczne (przyciągające lub odpychające), siły osmotyczne (przyciągające lub odpychające), oddziaływania hydrofobowe (przyciągające) [Zieliński 2000].

Surfaktanty adsorbują się na powierzchni fazy ciekłej w ten sposób, że grupa hydrofilowa (polarna) orientuje się do wnętrza cieczy, natomiast grupa hydrofobowa na zewnątrz cieczy, w wyniku czego napięcie powierzchniowe obniża się.

Napięcie powierzchniowe posiada swoje minimum przy krytycznym stężeniu micelarnym (CMC). Stężenie krytyczne surfaktantu związane jest ze zmianą właściwości fizykochemicznych rozcieńczonych roztworów, a to się zbiega z początkiem tworzenia się w roztworze zagregowanych cząsteczek – miceli [Przondo 2010].

Dynamiczne napięcie powierzchniowe opisuje dynamikę adsorpcji surfaktantów w funkcji czasu. Właściwości adsorpcyjne surfaktantów mają ogromne znaczenie, zresztą szeroko opisane w literaturze [Bonfillon, Sicoli i Langevin 1994], z powodu licznych technologicznych zastosowań w przemyśle, np. pianotwórczość, stabilność piany, emulgowanie, detergencja, zwilżanie [Frese i in. 2004a, 2004b]. Adsorpcja surfaktantów zależy od czasu procesu, ale głównie od jego mechanizmu. Zakres tego procesu jest ilościową zmianą napięcia międzyfazowego [Urbina-Villalba i Garcí'a-Sucre 2000, 2001a, 2001b].

2.1.3.3. Oddziaływania hydrofobowe

Oddziaływania hydrofobowe obejmują procesy i zjawiska związane z oddziaływaniami pomiędzy cząsteczkami wody i substancji rozpuszczonych o charakterze hydrofobowym, np. zawierających długi łańcuch alkilowy. W przypadku występowania rozpuszczonej substancji hydrofobowej o stężeniu bliskim zeru, mówi się o hydratacji hydrofobowej. Natomiast gdy stężenie substancji rozpuszczonej jest o wiele wyższe, używa się pojęcia asocjacji hydrofobowej.

Hydratacja hydrofobowa jest to zjawisko oddziaływania pomiędzy cząsteczkami substancji rozpuszczonej o zewnętrznym charakterze niepolarnym z cząsteczkami wody, polegające na porządkowaniu struktury wody wokół przestrzeni hydrofobowej. Cząsteczki wody znajdują się w ciągłym ruchu, ale mają pewną średnią w czasie strukturę wewnętrzną. Żeby cząsteczka hydrofobowa wprowadzona do wody mogła zmieścić się w jej strukturze, musi zostać zerwana pewna ilość wiązań wodorowych tworzących strukturę przestrzenną ciekłej wody. Zjawisku temu towarzyszą zmiany entropii układu. Zerwanie wiązań wodorowych w strukturze ciekłej wody związane jest ze wzrostem jej stopnia nieuporządkowania (dodatnia zmiana entropii). Natomiast

wprowadzenie cząsteczki substancji hydrofobowej do wnętrza przestrzeni w strukturze rozpuszczalnika powoduje, że ruchliwość początkowo swobodnej cząsteczki surfaktantu zostaje w wyniku tego procesu ograniczona (ujemna zmiana entropii).

Siłą napędową procesu asocjacji hydrofobowej jest dążenie układu do minimalizacji wielkości kontaktu alkilowych lub hydrofobowych części cząsteczek umieszczonych w wodzie z cząsteczkami otaczającej je wody. Ta siła napędowa asocjacji hydrofobowej jest równoważna z minimalizacją liczby zrywanych wiązań wodorowych we wnękach struktury wody wywołanych obecnością w roztworze wodnym substancji hydrofobowej [Donaldson i in. 2011].

2.1.3.4. Pianotwórczość

Zdolność produktu do wytwarzania piany nazywa się pianotwórczością. Miarą zdolności pianotwórczych jest objętość piany wytworzonej w określonych warunkach. Sama woda nie wytworzy piany, dopiero po obniżeniu napięcia powierzchniowego poprzez dodanie surfaktantów możliwe jest jej wytworzenie. Piana powstaje, kiedy istnieje nieodwracalna dyspersja pęcherzyków gazu w stosunkowo małej objętości roztworu surfaktantów. Związki te adsorbują się na powierzchni międzyfazowej gaz/ciecz i odpowiadają za zdolność cieczy do pianotwórczości oraz za stabilność końcowej dyspersji [Amaral i in. 2008].

W wielu procesach przemysłu włókienniczego, przemysłowego czyszczenia, a także w domowych automatycznych maszynach piorących, pienienie stosowanych detergentów jest niepożądane, a nawet szkodliwe. Nadmierne pienienie zakłóca zwilżanie ciał stałych i proces usuwania brudu. Zjawisko pienienia można ograniczyć, stosując związki niejonowe o obniżonych właściwościach pianotwórczych.

Modyfikację surfaktantów niejonowych w kierunku obniżenia ich zdolności pianotwórczych można przeprowadzać np. tlenkiem propylenu. Przyłączenie kolejnych cząsteczek tlenu propylenu do etoksylatu powoduje obniżenie zdolności pianotwórczych z zachowaniem dobrych właściwości zwilżających. Grupami związków niejonowych nisko pieniących mogą być: addukty typu RPE, alkilofenole, alkohole tłuszczowe oksyalkilenowane mieszaniną tlenu etylenu i tlenu propylenu [Przondo 2010].

2.1.3.5. Zwilżalność

Zwilżalność określana jest jako zdolność badanego preparatu rozpuszczonego w wodzie do obniżania napięcia powierzchniowego między cieczą a ciałem stałym i do usuwania powietrza z ciał stałych i cieczy przez wodne roztwory. Mówiąc prościej, zwilżalność jest to zdolność roztworów surfaktantów do rozprzestrzeniania się po zwilżanej powierzchni. Surfaktanty obniżają energetyczną barierę między rozpuszczalnikiem a powierzchnią zwilżaną [Przondo 2010].

Zwilżalność jest funkcją wielu parametrów, włączając w to strukturę chemiczną surfaktantu, stężenie, strukturę zwilżanego podłoża. W wyniku tego zdolność do zwilżania jest czasami trudna do przewidzenia.

Zwilżalność może być oznaczona przez pomiar kąta zwilżania (kąta przylegania), który jest kątem między powierzchnią zwilżaną a kroplą zwilżającą (rys. 3):

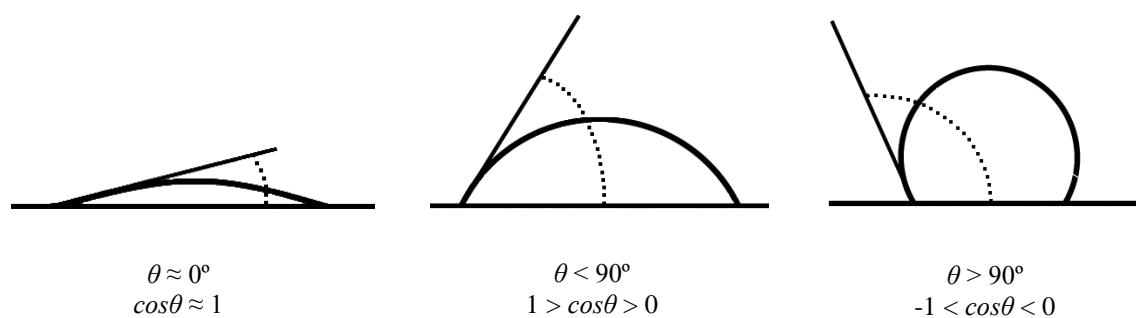
- ciecz nie zwilża powierzchni, gdy kąt zwilżania $\theta > 90^\circ$,
- częściowe zwilżanie następuje, gdy $90^\circ > \theta > 0^\circ$,
- pełne zwilżanie występuje przy $\theta = 0^\circ$.

Kąt zwilżania i napięcie powierzchniowe wiąże współczynnik rozlewności S w równaniu Young–Dupré’a:

$$S = \gamma_{L/A} (\cos \theta - 1) \quad (1)$$

w którym: $\gamma_{L/A}$ – napięcie powierzchniowe ciecz/gaz,

Gdy $S < 0$ mamy do czynienia z częściowym zwilżaniem, natomiast gdy $S = 0$ – z całkowitym zwilżaniem powierzchni ciała stałego [Sharma 1993; Smikalla i in. 2011].



Rys. 3. Kropla cieczy leżąca na powierzchni ciała stałego

Źródło: opracowanie własne

Zwilżanie ciał stałych przez surfaktanty jest istotne dla wielu technologicznych aplikacji takich jak: odzysk oleju, powlekanie, adhezja, flotacja rud, drukowanie czy detergencja [Jańczuk, Zdziennicka i Wójcik 1997]. Właściwość ta jest także istotna dla przemysłu tekstylnego. Włókna tekstylne bywają w częstym kontakcie z roztworami surfaktantów podczas ich procesu wytwarzania i mycia. Wyroby włókiennicze powinny mieć dobre właściwości zwilżające, ażeby związki chemiczne mogły jednolicie wnikać pomiędzy włókna tkaniny. Transport cieczy i absorbancja na powierzchni porowatej zależą od właściwości cieczy, geometrii porów, oddziaływania między cieczą i ciałem stałym. Obecność surfaktantów zmienia charakterystykę roztworu wodnego w kontakcie z materiałami włóknistymi [Kim i Hsich 2001]. Adsorpcja surfaktantów na powierzchni międzyfazowej ciało stałe/woda prowadzi do utworzenia warstwy lub filmu na powierzchni ciała stałego. Obecność filmu zmienia kąt zwilżania na powierzchni międzyfazowej ciało stałe/ciecz i kropla/powietrze, która jest miarą zwilżalności [Jańczuk, Zdziennicka i Wójcik 1997]. Kąt zwilżania cieczy na płaskiej powierzchni wyznacza właściwości

zwilżające, które są istotnym aspektem przepływu cieczy. Kąt zwilżania normalnie posiada dwie wartości w zależności od tego czy miejsce kontaktu ciecz - ciało stałe jest rosnące lub malejące. Średnia tych dwóch wartości stanowi właściwy kąt zwilżania [Gesser i Krause 2000].

Jednym z najpopularniejszych rodzajów brudu na tkaninach jest tłuszcz. Pojawia się on w przemyśle spożywczym, tekstylnym, cukierniczym, warsztatach samochodowych, przemyśle garbarniczym, piekarniach, zakładach tłuszczowych i gospodarstwach domowych. Tłuszcze typu smary czy oleje przemysłowe są trudne do usunięcia z tkanin. Zwilżalność jest kluczowym parametrem procesu usuwania tłuszczu [Serrano-Saldaña i in. 2004].

2.1.3.6. Zdolność emulgowania

Emulsję stanowi układ heterogeniczny, składający się z dwóch nie mieszających się ze sobą cieczy, z których jedną jest faza ciągła (faza zewnętrzna emulsji, ośrodek dyspersyjny), a drugą faza rozdrobniona (faza wewnętrzna emulsji), która jest rozproszona w fazie ciągłej w postaci drobnych kropelek [Oh i in. 2004].

W procesie emulgowania ważne są łatwość powstawania emulsji i trwałość powstałych emulsji. Emulgatory powinny wykazywać w większym stopniu jedną lub drugą własność albo przeciwstawiać się obydwu [Przondo 2010]. Emulgatorom stawia się różne wymagania w zależności od zastosowania docelowego. Jednak do najczęściej wymienianych należą: obniżanie napięcia powierzchniowego na granicy rozdziału faz, zapewnienie subtelnego rozdrobnienia cząstek fazy rozproszonej, sposób tworzenia emulsji oraz zapewnienie odpowiedniej jej lepkości, zapewnienie stabilności emulsji podczas jej stosowania i przechowywania, użyteczność w małych ilościach (nie więcej niż 5% całej masy emulsji), zapobieganie zjawisku inwersji (gdy zawartość fazy rozproszonej przekroczy 80%), brak reaktywności w stosunku do składników emulsji, brak toksyczności, brak zapachu, możliwie jasna barwa, niska cena.

Powyższa lista cech nie jest listą zamkniętą. Bardzo trudno jest znaleźć taki emulgator, który by odpowiadał wszystkim wyżej wymienionym wymaganiom. Dlatego w celu otrzymania odpowiednio stabilnej emulsji nie stosuje się najczęściej pojedynczego emulgatora, lecz odpowiednio dobraną mieszaninę kilku emulgatorów [Zieliński 2000].

2.1.3.7. Zdolność piorąca

Podstawowymi substancjami czynnymi wszystkich środków piorących są surfaktanty. Ocena jakości tych produktów jest bardzo złożona ze względu na wiele czynników określających zdolność piorącą. Rezultaty tej oceny zależą głównie od chemicznego składu środka piorącego (w tym stężenia surfaktantu i jego budowy chemicznej), rodzaju tkanin poddawanych jego działaniu, rodzaju zabrudzeń i warunków procesu prania (np. twardość wody, stężenie i temperatura, czas trwania i metoda procesu). Właściwości piorące surfaktantów określa się poprzez pomiar stopnia białości tkaniny testowej czystej i sztucznie zanieczyszczonej brudem

standardowym bez i po poddaniu procesowi prania przy użyciu badanego surfaktantu w określonych warunkach. Wynik pomiarów stanowi zdolność piorącą P [%] roztworu piorącego. Dla surfaktantu zdolność piorąca wzrasta w przybliżeniu liniowo ze wzrostem jego stężenia, a po osiągnięciu pewnej wartości krytycznej dalszy wzrost stężenia surfaktantu właściwie nie wpływa na wzrost zdolności piorącej [Makowska i in. 2001].

Aby uzyskać porównywalne wyniki oceny zdolności piorącej detergentów przeprowadza się badanie zdolności usuwania zabrudzeń tłuszczowo - pigmentowych, węglowodanowych i białkowych, badanie zmiany stopnia białości tkanin po wielokrotnym praniu, badanie skuteczności usuwania plam oraz badanie odporności wyblawień. Poza tym ocenie poddaje się również wpływ preparatu piorącego na zmiany wytrzymałości mechanicznej pranych tkanin [Zieliński 2000].

2.2. Środki piorące i ich właściwości

2.2.1. Charakterystyka i podział środków piorących

Środki piorące należą do jednej z największych grup produktów chemii gospodarczej. Wśród nich pod względem postaci fizycznej można wyróżnić: proszki do prania, płyny, żele, tabletki, pasty, mydła czy płatki i nitki mydlane. Największy udział ilościowy i wartościowy od wielu lat mają proszki do prania. Określa się je jako wieloskładnikową mieszaninę związków chemicznych, które wzajemnie współdziałając ze sobą w roztworze piorącym, przyczyniają się do usuwania zabrudzeń z tkanin.

Zgodnie z Polską Klasyfikacją Wyrobów i Usług detergenty i preparaty do prania należą do grupy chemikaliów i wyrobów chemicznych, podgrupy mydeł i detergentów, środków piorących, czyszczących i polerujących, a także kolejnej podgrupy mydeł, środków piorących i czyszczących [PKWiU 2012]. Są to wyroby wytwarzane przez przemysł chemiczny, przeznaczone do utrzymania czystości i higieny.

Nie można mówić o jednej uniwersalnej klasyfikacji proszków do prania. Wiąże się to ze sposobem podejścia do klasyfikacji, a także z celami, jakim mają służyć produkty. Do najważniejszych sposobów klasyfikacji należą:

1) Klasyfikacja ze względu na surowce stosowane przy produkcji:

- naturalne środki piorące pochodzenia roślinnego (saponiny) lub zwierzęcego (enzymatyczne koncentraty pochodzące z wydzielin gruczołów),
- mydła,
- syntetyczne środki piorące – detergenty oraz mydła syntetyczne [Nalepa 1986].

2) Klasyfikacja ze względu na rodzaj stosowanych substancji:

Różnice w składzie poszczególnych form produktów wynikają ze stosowania odmiennych składników, pozwalających osiągnąć pożądane korzyści. W tej grupie można wyróżnić takie

proszki jak: syntetyczne, enzymatyczne, mydlane, z lipo systemem, wybielające, bezfosforanowe lub z TAED [Korzeniowski 2005].

3) Klasyfikacja według spełnianych funkcji:

- proszki do prania energicznego HDPR (*heavy duty*, tradycyjne) oraz HDPC (*heavy duty*, kompaktowe), przeznaczone dla tkanin z włókien bawełnianych, lnianych i syntetycznych, np. z włókien poliestrowych oraz mieszanych; do tej grupy zaliczają się również proszki 2w1 (mające działanie piorące i zmiękczejące),
- proszki do prania delikatnego (tkaniny z wełny, jedwabiu itp.),
- proszki specjalne i pomocnicze (proszki do tkanin kolorowych, do prania firanek, do tkanin białych z wybielaczami chemicznymi i enzymami, dodawane do prania wraz z właściwym proszkiem piorącym, proszki stosowane do zamaczania itd.).

Wszystkie wyżej wymienione wyroby mogą być stosowane w wersji nisko pieniącej w pralkach bębnowych oraz jako wyroby pieniące się, przeznaczone do prania ręcznego i w pralkach wirnikowych [PN-C-04839-01:1988].

4) Klasyfikacja ze względu na właściwości fizykochemiczne:

- produkty o neutralnym pH, czyli najczęściej detergenty płynne o niskiej sile jonowej; nie zawierają wybielaczy, występują w postaci rozcieńczonej lub skoncentrowanej,
- produkty o niskim odczynie alkalicznym (pH ok. 9); charakteryzują się średnią siłą jonową, nie zawierają wybielacza; są typowymi proszkami stosowanymi głównie w Japonii i USA,
- detergenty o zdecydowanie alkalicznym odczynie roztworu (pH wynosi od 9,5 do 11); posiadają dużą siłę jonową, zawierają aktywny system wybielaczy i wypełniacz siarczan sodu; popularne głównie w Europie,
- środki o silnie alkalicznym odczynie roztworu (pH od 9,5 do 11); posiadają średnią siłę jonową, zawierają wybielacz, należą do kompaktowych proszków piorących, gdyż usunięto z ich składu znaczną ilość siarczanu sodu; popularne w Europie [Aehle 2007].

5) Klasyfikacja według stopnia koncentracji:

W ostatnich latach nastąpiło zróżnicowanie proszków ze względu na funkcje oraz stopień koncentracji. Producenci wprowadzili zmiany, dążąc do oszczędności energii, surowców i opakowań. W ich interesie jest także utrzymywanie mniejszych powierzchni magazynowych, niższych kosztów jednostkowych transportu oraz dbałość o środowisko. Dzięki większej koncentracji mniej związków chemicznych przedostaje się do środowiska. Wyróżnić można:

- proszki konwencjonalne; charakteryzują się gęstością nasypową do 800 g/l, nie zawierają dużo składników odpowiedzialnych za działanie piorące, a za to duże ilości nieaktywnych wypełniaczy (np. siarczan sodu), zaleca się ich dozowanie podczas procesu prania w ilości ok. 100 – 150 g w czasie jednego cyklu,

- proszki skoncentrowane i super skoncentrowane (kompakt i super kompakt); posiadają gęstość nasypową powyżej 800 g/l oraz wyższą koncentrację składników istotnych dla usunięcia brudu, zaleca się ich dozowanie w ilościach połowy dawki stosowanej w przypadku proszków konwencjonalnych [Kikolski 1997].

6) Klasyfikacja ze względu na zastosowanie:

Rozróżnia się następujące rodzaje proszków, w których substancją aktywną nie jest mydło:

- proszki do prania w temperaturze 60°C (P60); nie zawierają wybielaczy chemicznych oraz enzymów, należą do grupy najtańszych,
- proszki do prania w temperaturze 95°C (P95); zawierają wybielacz chemiczny dający właściwy efekt wybielenia,
- proszki do prania uniwersalne (PU); stosowane w szerokim zakresie temperatur (20 - 95°C), dzięki zawartości wybielacza chemicznego i TAED wybielają w temperaturze poniżej 70°C, dzięki enzymom usuwają więcej różnych zabrudzeń,
- proszki do prania wstępnego i do zamaczania (PE_n); ich działanie głównie opiera się na enzymach skutecznych w niskich temperaturach, stosowane do zamaczania i prania wstępnego [PN-C-77060:1994].

7) Klasyfikacja oparta o cenę produktu i związaną z nią jakość:

- proszki luksusowe, najwyższej jakości; wśród nich znajdują się proszki uniwersalne konwencjonalne, skoncentrowane oraz typu 2w1 lub do tkanin kolorowych,
- proszki wielofunkcyjne; oprócz działania piorącego posiadają także inne funkcje, np. zabezpieczenie przed przebarwianiem czy działanie zmiękczające,
- proszki ekonomiczne; charakteryzują się akceptowaną przez konsumenta relacją ceny do jakości, w tej kategorii cenowej produkty charakteryzują się stosunkowo wysoką jakością,
- proszki oszczędnościowe; charakteryzują się zarówno najniższą ceną jak i jakością.

8) Klasyfikacja ze względu na ochronę środowiska:

- proszki fosforanowe, zawierające fosforany, a więc mogące przyczynić się do eutrofizacji wód,
- proszki bezfosforanowe, nie zawierające fosforanów, a bazujące na zeolicie jako zamienniku [PN-C-04839-01:1988].

Oprócz środków piorących, w procesie prania stosowane są także odplamiacze, wybielacze oraz płyny do płukania tkanin. Odplamiacze i wybielacze występują w postaci płynów oraz proszków, a ich zadaniem jest usuwanie szczególnie uciążliwych plam. Ze względu na skład dzielą się na chlorowe i bezchlorkowe. Płyny zmiękczające do płukania tkanin nadają im miękkość oraz świeży i trwały zapach. Wypłukują również pozostałości proszku z pranej tkaniny. Płyny występują w postaci koncentratów oraz niewymagających rozcieńczenia [Piętka i Stępień 2004].

2.2.2. Skład proszków do prania

Składniki proszków i płynów do prania można sklasyfikować następująco:

- związki powierzchniowo czynne: anionowe, kationowe, amfoteryczne, niejonowe,
- wypełniacze aktywne: fosforany, zeolity, NTA, EDTA, EDTMP, kwas cytrynowy, węglan sodu, polikarboksylaty,
- środki bielące: nadboran sodu, nadwęglan sodu,
- dodatki: enzymy, KMC, rozjaśniacze aktywne, hydrotropy, inhibitory korozji, związki zapachowe, regulatory pienienia, polimery,
- napelniacze: siarczan sodu, chlorek sodu [Lang i in. 1994; Showell i Watson 2006].

2.2.2.1. Związki powierzchniowo czynne

Związki powierzchniowo czynne (surfaktanty) są najważniejszą grupą związków wchodzących w skład środków piorących. Odpowiedzialne są za zmniejszanie napięcia międzyfazowego, zwilżanie i solubilizację zanieczyszczeń wykazujących brak lub ograniczoną rozpuszczalność w wodzie, a także dyspergowanie cząstek brudu w roztworze wodnym [Davidsohn i Milwidsky 1987]. Surfaktanty, rodzaje i ich właściwości zostały opisane w rozdziale 2.1.

Ważnym zastosowaniem surfaktantów jest usuwanie różnych zabrudzeń [Batra i in. 2001; Carroll 1993, 1996; Miller i Raney 1993], ale posiadają również inne zastosowania, np.: odzysk minerałów i produktów petrochemicznych [Kao i in. 1988; Bai, Brusseau i Miller 1998], jako preparaty do farb i powłok oraz w wielu przemysłowych i komercyjnych aplikacjach [Abbott 2001].

Surfaktanty stosowane w środkach czystości powinny posiadać szereg dodatkowych cech, a mianowicie: odporność na twardą wodę, akceptowalne właściwości pianotwórcze (często niskie), neutralny zapach i kolor nie pogłębiający barwy preparatu, niska toksyczność lub jej brak, słaby stopień oddziaływania na środowisko, dobra stabilność podczas magazynowania, łatwa dostępność na rynku w cenach akceptowalnych przez konsumentów.

Najczęściej występującymi surfaktantami w środkach piorących są:

- anionowe:
 - LAS – liniowy alkilobenzenosulfonian – szeroko stosowany ze względu na dostępność, niską cenę, bezpieczeństwo środowiskowe; do proszków do prania polecane są alkilobenzenosulfoniany o wąskiej dystrybucji homologów i wysokiej masie cząsteczkowej; do środków płynnych poleca się alkilobenzenosulfoniany o niskiej masie cząsteczkowej z dużą zawartością 2-fenyloizomerów,
 - AS – siarczany alkoholi,
 - AES – siarczany oksyetylenowanych alkoholi,
 - AOS – sulfonowane α -olefiny,
 - SAS – drugorzędowe alkanosulfoniany,

- MES – sulfonowane estry metylowe; mydła kwasów tłuszczowych.
- niejonowe:
 - AE - oksyetylenowane alkohole tłuszczowe,
 - APE – oksyetylenowane alkilofenole,
 - APG – alkilopoliglukozydy.
- kationowe: alkilometyloamoniowe, alkilodimetylobenzyloamoniowe, pochodne imidazolinowe.
- amfoteryczne: alkiloamidobetainy, alkiloamfoglucyniany, alkiloamfopropioniany [Przondo 2010].

2.2.2.2. Wypełniacze aktywne

Związkami, które wspomagają działanie surfaktantów w procesie prania są tzw. wypełniacze aktywne. Do ich podstawowych funkcji należą: zmiękczenie wody (usuwanie jonów wapnia i magnezu), buforowanie roztworu piorącego, działanie antyredpozycyjne (antyinkrustacyjne), działanie antykorozyjne, wiązanie metali ciężkich, dyspergowanie brudu.

Typowym wypełniaczem aktywnym jest tripolifosforan sodu (TPP). Występuje on w postaci bezwodnej, częściowo uwodnionej i w postaci sześciowodnego hydratu. Posiada funkcje buforujące, polegające na utrzymywaniu pH w szerokim zakresie stężenia kwasów i zasad w roztworze piorącym. Do jego zadań należy także kompleksowanie jonów wapnia, antyredpozycja brudu, deflokulacja. W środkach piorących tripolifosforan stanowi 28 - 40%, jednak ze względu na koszty i środowisko naturalne zawartość TPP nie powinna przekraczać 20 - 25%.

Innymi związkami kompleksującymi jony metali są: NTA (nitrylotrioctan sodu), EDTA (sól sodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego), kwas cytrynowy, kwas winowy, EDTMP (kwas etylenodiaminotetrametylenofosfonowy), MGDA (kwas metyloglicynodiocowy), EDMS (kwas etylenodiaminomonobursztynowy), EDDS (kwas etylenodiaminodibursztynowy).

W składzie proszków do prania można znaleźć również wymiennicze jonowe w postaci glinokrzemianów (np. $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \times 27\text{H}_2\text{O}$). Niektóre kraje w Europie pozwalają na stosowanie związków fosforowych takich jak TPP, a jeszcze inne dopuszczają zeolity niesfosforowe. W celu zmiękczenia wody można również stosować węglan sodu [Przondo 2010].

2.2.2.3. Środki bielące

Ze względu na budowę chemiczną wybielacze można podzielić na nadtlencowe i podchlorynowe. Do związków nadtlencowych należą nadboran sodu ($\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \times \text{H}_2\text{O}$) lub nadwęglan sodu ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}_2$), które likwidują wrażliwe na utlenianie plamy takie jak: czerwone wino, herbata, soki owocowe, jarzyny, kawa. Są one źródłem nadtlenu wodoru, który powstaje podczas rozpuszczania nadtlenców w alkalicznym roztworze wodnym. Szybkość jego powstawania zależy od temperatury. Nadboran i nadwęglan sodu różnią się między sobą wpływem

na środowisko i stabilnością w produktach handlowych [Bolińska i Boliński 2008]. Nadwęglan nie jest szkodliwy dla środowiska, rozkłada się na węglan sodu, wodę i tlen. Wspomaga proces prania, a także nie niszczy tkanin i zapobiega ich zółknięciu [Wieczorek, Zemlak i Piątkowski 2003]. Posiada mniejszą stabilność, ponieważ wiąże się z wodą na drodze addycji. Jest względnie trwały w obecności fosforanów, natomiast rozkłada się w obecności zeolitów. Z kolei nadboran sodu zanieczyszcza środowisko związkami boru. Jest dosyć trwały i nie reaguje z innymi składnikami proszku, dzięki czemu zachowuje sypką konsystencję nawet w obecności zeolitów.

Efektywne wybielanie związkami nadtlenkowymi zachodzi w temperaturze powyżej 70°C, a efektywniejsze w bliższej 100°C. Wiele rodzajów włókien nie powinno być prane w temperaturze wyższej niż 60°C. Więc, aby stosować wybielacz nadboranowy, trzeba wprowadzić do proszku lub bezpośrednio do roztworu piorącego aktywator, powodujący efektywne działanie wybielacza w temperaturach < 60°C.

Powszechnie stosowanym aktywatorem jest tetraacetyloetylenodiamina (TAED). Reaguje on z nadtlenkiem wodoru, tworząc kwas nadoctowy, który jest efektywnym wybielaczem w temperaturach < 60°C. Efektywniejszymi aktywatorami są kompleksy manganooorganiczne, które powodują, że nadtlenek wodoru jest aktywnym wybielaczem w temperaturach poniżej 20°C [Przondo 2010].

Związki nadtlenkowe uwalniają w podwyższonej temperaturze aktywny tlen (tzw. atomowy), który rozjaśnia barwniki stanowiące zabrudzenie tkanin. Tlen aktywny niszczy bakterie, wirusy, grzyby, zapewniając czystość tkanin. Jego aktywność zależy od zawartości procentowej w proszku, innych składników receptury, a także czasu i temperatury procesu prania. Innym związkiem nadtlenkowym jest nadtlenek wodoru. W kontakcie z wodą posiada silne właściwości bielące, zależne od temperatury, czasu działania oraz pH roztworu piorącego. Gdy jest stosowany w niskich stężeniach nie stanowi zagrożenia dla zdrowia ludzkiego i środowiska naturalnego [Sikora 2005].

Podchloryny mają działanie bielące, czyszczące i dezynfekujące (niszczą odporne mikroorganizmy). Likwidują plamy już w niskich temperaturach i nie są uciążliwe dla środowiska. Stosuje je się do utrzymywania bieli tkanin szarzejących się po wielokrotnym praniu. Z uwagi na swoje silne właściwości utleniające stosuje się również podchloryny jako samodzielne odplamiacze do prania wstępnego. Jednakże posiadają działanie drażniące na skórę, osłabiają wytrzymałość tkanin i lepiej powinno się ograniczać ich stosowanie [Showell i Watson 2006].

2.2.2.4. Dodatki

Wśród dodatków stosowanych w proszkach do prania wyróżnia się różnorodne substancje wspomagające procesy prania w celu osiągnięcia lepszej wydajności, skuteczności i właściwości użytkowych. Należą do nich enzymy, rozjaśniacze optyczne, depresatory i regulatory pienienia, inhibitory korozji i przebarwień, antyredepozytory, związki zapachowe.

Niektóre zabrudzenia proteinowe lub tłuszczowe są odporne na działanie surfaktantów. Stąd też do składu proszków dodaje się enzymy, czyli organiczne biokatalizatory, będące wysokocząsteczkowymi substancjami białkowymi, rozkładające trwale zabrudzenia do form łatwych do usunięcia przez inne składniki w recepturze. Aby osiągnąć żądany efekt czystości w procesie prania niezbędne jest ich współdziałanie z surfaktantami. Obecnie właściwie każdy środek piorący zawiera enzymy. Coraz częściej w recepturach stosuje się mieszaniny kilku różnych enzymów, aby poszerzyć spektrum działania środków piorących. Rozróżnia się następujące rodzaje enzymów stosowanych w detergentach:

- proteazy (najliczniej stosowane), usuwające zabrudzenia typu białkowego takie jak: krew, żółtko, mleko, kakao,
- amylazy, usuwające zabrudzenia typu skrobiowego, np.: płyny mączne, kleiki,
- lipazy, usuwające zabrudzenia typu tłuszczowego takie jak: tłuszcze roślinne i zwierzęce, kremy, pasty do butów,
- celulazy, usuwające zmechacenia włókien celulozowych, pomagają w usuwaniu brudu pigmentowo - tłuszczowego,
- peroksydazy, pełniące funkcję wybielania, niestety są nieaktywne w środowisku alkalicznym,
- hydrolazy, wspomagają usuwanie plam białkowych, tłuszczowych i polisacharydowych.

Ważną cechą enzymów jest ich zdolność do działania w niskich temperaturach. Jako substancje białkowe mogą być stosowane w temperaturach do 60°C. Innymi zaletami enzymów są m.in. przyjazność dla środowiska, wpływ na skrócenie czasu procesu prania i obniżenie jego temperatury. W wyniku tego uzyskuje się oszczędność wody i energii elektrycznej [Aehle 2007].

W większości maszyny piorące wymagają używania proszków o niskich zdolnościach pianotwórczych. Stopień pianotwórczości reguluje się poprzez odpowiedni dobór składników aktywnych w recepturach, stosując depresatory piany i regulatory pienienia. Najczęściej do receptur dodaje się związki niejonowe o niskiej zdolności pianotwórczej (mieszane addukty tlenu etylenu i tlenu propylenu), mydła kwasów tłuszczowych. Wśród związków obniżających pienienie się stosowane są m.in. alkohole wyższych kwasów tłuszczowych o łańcuchach zawierających od 8 do 12 atomów węgla.

Inną grupą dodatków są rozjaśniacze optyczne, których zadaniem jest maskowanie lekko żółtego zabarwienia tkaniny pozostającego po procesie prania. Pochłaniają promieniowanie ultrafioletowe i emitują światło widzialne o odcieniu niebieskim, zielonym lub różowym, przez co osiąga się efekt wybielenia tkanin. Mechanizm działania polega na kompensowaniu barwy czerwonej i żółtej, kolorem fioletowym i niebieskim powstałym w wyniku zjawisk fluorescencji. Dobre rozjaśniacze optyczne są trwałe i skutecznie działają w środowisku suchym i wilgotnym, w podwyższonej temperaturze, a także w obecności innych składników. Do tej grupy zaliczyć

można ultramarynę (niebieski pigment), kumarynę, pirazolinę, benzoksazol, pochodne diaminowe stilbenu czy pochodne benzimidazolu [Sikora 2005].

Automatyczne maszyny piorące posiadają mnóstwo metalowych elementów w swojej budowie, jak również niektóre elementy odzieży są wykonane z metalu. Narazone są one na korozję w związku z kontaktem ze środowiskiem wodnym podczas procesów prania. Aby zapobiegać temu zjawisku i przedłużyć żywotność maszyn piorących stosuje się inhibitory korozji. Najbardziej efektywny jest krzemian sodu, działający antykorozyjnie w stosunku do aluminium, powierzchni lakierowanych, emaliowanych. Przeciwdziała również zbrylaniu się proszku poprzez oblepienie jego granulek [Nalepa 1986]. W celu zapobiegania powstawania osadów na elementach pralek stosuje się również fosfoniany należące do grupy ko-wypełniaczy [Korzeniowski 2005].

Składnikami proszków do prania są także polimery z ugrupowaniami karboksylowymi takie jak: homopolimery kwasu akrylowego, kopolimery kwasu akrylowego i bezwodnika maleinowego. Działają one modyfikująco na kryształy węgla wapnia i przeciwdziałają wzrostowi kryształów. W wyniku tego węgiel wapnia mniej osadza się na włóknie i na powierzchniach twardych. Polimery o masie cząsteczkowej około 4500 mają najlepsze zdolności ograniczenia inkrustacji na włóknie. W czasie procesu prania surfaktanty rozluźniają strukturę zanieczyszczeń na powierzchni włókna. Polimery pomagają w ten sposób, że adsorbują się na rozluźnionym zanieczyszczeniu i dyspergują je do roztworu wodnego. Podczas wzrostu masy cząsteczkowej polimeru pojawia się tzw. efekt flokulacji (aglomeracji małych cząsteczek w większe), oddziałujący na zanieczyszczenia na powierzchni włókna. Cząsteczki brudu ulegają aglomeracji i nie zostają już usunięte [Przondo 2010].

Zjawisku redepozycji brudu na tkaninie można w znacznym stopniu zapobiegać poprzez staranne dobieranie składników środków piorących (surfaktantów i wypełniaczy aktywnych o dobrej zdolności deflokulacji) oraz dodawanie specjalnych związków antyredpozycyjnych. Ich działanie polega na nieodwracalnej adsorpcji i zapobieganiu wtórnemu osadzaniu się brudu na pranej tkaninie. Klasycznymi przykładami antyredpozytorów są karboksymetyloceluloza i karboksymetyloskrobia. Są one skuteczne w stosunku do tkanin zawierających celulozę takich jak bawełna, jej mieszaniny oraz tkaniny syntetyczne. W związku z tym, że drogie tkaniny naturalne są wypierane przez tanie tkaniny syntetyczne, nie ma potrzeby szukania nowych skutecznych antyredpozytorów. Znalazły zastosowanie w tym kierunku również surfaktanty takie jak niejonowe etery celulozy [Smulders 2002].

W procesie prania dochodzi do uwolnienia barwników do roztworu. Istnieje niebezpieczeństwo, że te wolne cząsteczki zabarwią inne tkaniny biorące udział w tym samym procesie. Aby zapobiec temu zjawisku dodaje się inhibitory barwienia takie jak poliwinylpirolidony. Również tą funkcję pełnią środki bielące. Inhibitory muszą działać z odpowiednią szybkością i podczas całego przebiegu procesu, gdyż barwnik, który w dowolnym momencie osiądzie ponownie na materiał jest trudniejszy do usunięcia.

Innymi związkami pomocniczymi używanymi w układach ciekłych są hydrotrophy, które zwiększają rozpuszczalność związków organicznych w roztworach wodnych soli nieorganicznych. Przykładowymi związkami są sole sodowe sulfonowanych krótkołańcuchowych alkilobenzenów: toluenosulfonian sodu, ksylenosulfonian sodu, kumenosulfonian sodu, niskocząsteczkowe etery poliglikolowe i niskocząsteczkowe alkohole.

Ostatnimi substancjami z grupy dodatków są związki zapachowe. Ich zadaniem jest nadanie proszkom przyjemnego zapachu, maskowanie zapachu poszczególnych składników, a także wprowadzenie zapachu do roztworu piorącego (który przechodzi również na tkaniny) oraz do pomieszczenia, gdzie odbywa się cały proces prania [Showell i Watson 2006].

2.2.2.5. Napelnicze

Napelnicze są związkami nieaktywnymi, nieposiadającymi zdolności piorących. Najczęściej stosuje się je w celu uzyskania odpowiednich właściwości organoleptycznych proszków takich jak: płynność, wielkość cząstek proszku, ograniczenie pylenia, zwiększenie rozpuszczalności proszków w wodzie. Często stosowanym napełniaczem jest siarczan sodu, a rzadziej używa się chlorku sodu. Obecnie są tendencje do zmniejszania ilości stosowania tych związków z uwagi na dążenie do coraz większej koncentracji produktów [Shahidi i Lynn 2005].

2.2.3. Kryteria oceny jakości proszków do prania

Jakość wyrobów definiowana jest jako stopień, w jakim zespół nieodłącznych (inherentnych) cech spełnia wymagania. Cechami jakościowymi norma ISO określa nieodłączne cechy wyrobu, procesu lub systemu związane z wymaganiami [ISO 9000:2000].

O jakości proszków do prania decydują między innymi surowce stosowane przy wytwarzaniu, technologia produkcji, wiedza osób biorących udział w procesie wytwórczym, warunki przechowywania końcowych produktów (maksymalna wilgotność powinna wynosić 70%, a temperatura 35°C). Najważniejszą sprawą jest prawidłowe dobranie odpowiednich składników w odpowiednich proporcjach w taki sposób, aby w mieszaninie były stabilne, kompatybilne i wspomagające swoje działanie.

Wymagania jakościowe środków do prania można podzielić na te dotyczące opakowania oraz proszku. Niedostateczna szczelność opakowań wynika z ich złej konstrukcji, niestarannego zamknięcia lub mechanicznych uszkodzeń opakowań jednostkowych, powstałych w czasie transportu i magazynowania. Nieszczelności mogą powodować wysypywanie się części zawartości, a więc niedobór masy proszku w stosunku do masy deklarowanej. Mogą być także przyczyną zanieczyszczenia i zawilgocenia produktu. Obowiązkiem producenta jest umieszczenie na opakowaniu niezbędnych informacji o wytwórcy lub dostawcy, nazwie produktu i jego przeznaczeniu, masie nominalnej, numerze normy przedmiotowej, sposobie użycia

z uwzględnieniem dawkowania w zależności od stopnia twardości wody, dacie produkcji oraz okresie trwałości [PN-C-77060:1994].

Wymagania jakościowe samych proszków można podzielić na organoleptyczne i fizykochemiczne. Do tych pierwszych przynależy ocena wyglądu (postaci), barwy, zapachu, jednorodności, stopnia rozdrobnienia, zbrylenia, stopnia zanieczyszczenia ciałami obcymi, obecności twardych grudek. Proszek powinien być barwy białej lub o dopuszczalnym odcieniu kremowym. Mogą znajdować się w nim granulki o odmiennych kolorach, jeżeli wskazuje na to receptura środka. Produkt powinien być w postaci sypkiej, mogą w nim znajdować się grudki, które powinny rozpadać się pod wpływem nacisku palca. Zapach nie powinien być drażniący, lecz przyjemny, określony rodzajem użytej kompozycji zapachowej. Rzeczywista masa proszku powinna pokrywać się z wartością podawaną przez producenta.

Właściwości fizykochemiczne są ważnymi kryteriami oceny jakości proszków do prania. Przyczyniają się do określenia składu produktów oraz właściwych proporcji składników, decydujących o cechach użytkowych. Oznaczenia tych właściwości dokonuje się poprzez ocenę następujących parametrów:

- odczyn roztworu proszku (pH) powinien być alkaliczny i nie przekraczać wartości 11,
- zawartość surfaktantów [%], decydujących o własnościach piorących proszku,
- zawartość fosforanów [%] nie może przekraczać 6% (w przeliczeniu na fosfor) [Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z 23 lipca 2004], natomiast według przepisów UE od 30.06.2013 r. całkowita zawartość fosforu nie będzie mogła być równa lub większa niż 0,5 g w zalecanej ilości detergentu przeznaczony dla głównego cyklu prania przy standardowym wsadzie pralki [Rozporządzenie (UE) Nr 259/2012 z dnia 14 marca 2012],
- zawartość aktywnego tlenu [%] w przypadku proszku przeznaczonego do prania w temp. 95°C oraz proszku uniwersalnego powinna wynosić co najmniej 1%; w proszkach stosowanych w temp. prania do 65°C oraz w proszkach enzymatycznych nie wykonuje się tego oznaczenia,
- zdolność pianotwórcza – proszek posiada odpowiedni poziom tej zdolności w przypadku, gdy piana nie wycieka z przelewowego otworu pralki; obecnie dąży się do otrzymywania środków o małej pianistości, a dużej zdolności piorącej,
- zdolność proszku do ochrony materiału przed szarzeniem oznacza się dla tkaniny bawełnianej (powinna wynosić 85%) i elanobawełnianej (powinna wynosić 90%),
- osadzanie się na tkaninie nierozpuszczalnych związków organicznych i nieorganicznych [%] nie powinno przekraczać 2,5%,
- spadek wytrzymałości materiału na rozciąganie; dla proszku przeznaczonego do prania w temp. 95°C oraz proszku uniwersalnego spadek nie powinien przekraczać 25%, natomiast dla proszku do prania w temp. 65°C oraz proszku enzymatycznego spadek nie może przekroczyć 15%,

- zawartość krzemianów, karboksymetylocelulozy, rozjaśniaczy optycznych, węglanów, nadboranu sodu, enzymów [%] itp.,
- zdolność piorąca [%], czyli zdolność usuwania z tkaniny osadzonego na niej brudu, przeprowadzenie go do roztworu piorącego i niepozwolenie na powtórne jego osadzenie na tkaninie [PN-C-77060:1994].

W literaturze spotkać można jeszcze inny podział cech jakościowych proszków do prania, a mianowicie:

- cechy użytkowe: zdolność piorąca, inkrustacja tkaniny po praniu, spadek wytrzymałości tkaniny na rozciąganie, pH roztworu piorącego, rozpuszczalność w wodzie, zawartość aktywnego tlenu, zawartość fosforanów, działanie korozyjne na tworzywa konstrukcyjne pralek, działanie roztworu piorącego na skórę rąk, zdolność pianotwórcza, zdolność wybielania tkanin, zagrożenie dla środowiska, informacja użytkowa na opakowaniu,
- cechy techniczne: sypkosć, gęstość nasypowa, skład granulometryczny, zdolność splukiwania z zasobnika pralki, szybkość rozpuszczania się w wodzie, podatność na zbrylanie, funkcjonalność opakowania (szczelność, rzeczywista masa proszku),
- cechy estetyczne: barwa proszku, postać proszku, zapach proszku, zapach tkaniny po praniu, zapach roztworu piorącego, estetyka opakowania,
- cechy ekonomiczne: wydajność (koszt prania na 1kg wyrobu), okres trwałości [Uniwersytet Gdański 2012].

2.2.4. Charakterystyka, rodzaje i występowanie brudu

Rozważania na temat zabrudzeń powinny być uprzedzone wyjaśnieniem terminu „czysty”. Z fizykochemicznego punktu widzenia powierzchnia jest czysta, gdy nie zawiera cząstek molekularnych innych niż te znajdujące się w wewnętrznych stykających się fazach. Taki stan jest trudno osiągnąć nawet w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych. W znaczeniu praktycznym czysta powierzchnia zostanie osiągnięta, gdy doprowadzi się ją do pożądanego stanu z uwzględnieniem obecnych na niej cząstek obcych, a także gdy będzie wolna od niepożądanego obcej materii. Czystość według większości standardów oceniana jest wizualnie lub optycznie. Czystość takich powierzchni jak naczynia czy szkło określana jest często wizualnie i poprzez badanie zwilżalności powierzchni roztworami myjącymi. Czystość włókien tekstylnych ocenia się wizualnie oraz optycznie za pomocą leukometru lub kolorymetru [Johansson i Somasundaran 2007; Kohli i Mittal 2007].

Brudem określa się wieloskładnikową, niejednorodną mieszaninę substancji organicznych i nieorganicznych, pochodzenia zewnętrznego, gromadzącą się na powierzchni lub wewnątrz struktury różnych materiałów. Charakter zanieczyszczeń, ich skład i struktura zależą od warunków, w jakich powstało zabrudzenie.

Zabrudzenia można podzielić w zależności od różnego rodzaju kryteriów. Jednym z nich jest podział ze względu na właściwości fizyczne i przynależność do grupy związków chemicznych (tab. 1) [Przondo 2010].

Tab. 1. Rodzaje składników występujących w zabrudzeniach

Składniki zabrudzeń	Organiczne	Nieorganiczne
Rozpuszczalne w wodzie	<ul style="list-style-type: none"> - skrobia - węglowodany - białka – albuminy - kwasy organiczne i owocowe 	<ul style="list-style-type: none"> - sole nieorganiczne (chlorki, siarczany) - glinokrzemiany
Nierozpuszczalne w wodzie	<ul style="list-style-type: none"> - węglowodory - tłuszcze pochodzenia roślinnego i zwierzęcego - kwasy tłuszczowe pochodzące z wydzielin skóry - benzyna, nafta - smoły, asfalty - syntetyczne żywice, masy uszczelniające, tworzywa sztuczne - pył celulozowy pochodzący ze sproszkowanego drewna, papieru i pochodzenia wtórnego z ropy naftowej, węgla - smary, oleje - farby - lakiery 	<ul style="list-style-type: none"> - sadze - pył uliczny - pył przemysłowy, cement - pył i proszek krzemionkowy (piasek) - pigmenty mineralne

Źródło: Przondo J., 2010, Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie w produktach chemii gospodarczej, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom, 332 - 333

Innym kryterium podziału brudu jest źródło jego pochodzenia. Wyróżnić można pyły pochodzące z atmosfery, substancje wywodzące się z wydzielin skórnych i ciała ludzkiego czy zwierzęcego, a także zanieczyszczenia powstałe na skutek aktywności człowieka, np. plamy wywodzące się z żywności, wyrobów chemii gospodarczej lub przemysłu (smary, oleje). Wiedza dotycząca składników brudu i rodzaju oddziaływań jego cząsteczek z powierzchnią, do której przylega, może pozwolić na skuteczne jego usunięcie [Smulders 2002].

W skład pyłów atmosferycznych głównie wchodzi cząstki kwarcu i agregaty glinokrzemianowe zawierające zamiennie Fe, K, Ca, Ti, Na, Mg i C (od kilkunastu do kilkudziesięciu procent). Zaledwie kilka procent w składzie zajmują: skalenie, łuszczyki, amfibole, pirokseny, minerały ciężkie, sferule, cząstki o pokroju włóknistym (włókna azbestowe i szklane), miedź rodzima, gips, grafit, kaolinit, sadza, koksik i inne. Najczęściej spotykaną fazą krystaliczną występującą w pyłach atmosferycznych jest krzemionka w postaci kwarcu SiO_2 [Grafender 2010].

Plamami pochodzącymi z ciała ludzkiego lub zwierzęcego są mieszaniny potu, moczu i innych wydzielin. Składają się głównie z tłuszczu, białka, glikoprotein, składników krwi, soli i innych związków wydalanych przez organizm. Wydzieliny tłuszczowe zawierają głównie wielonienasycone kwasy tłuszczowe, triacyloglicerydy i nienasycone węglowodory, które będąc w kontakcie z ciepłem, powietrzem lub wilgocią ulegają autooksydacji. Końcowym efektem jest wyodrębnienie się wysokocząsteczkowej, lepkiej masy składającej się z tłuszczu, białek i węglowodorów, zbierającej wszelkie zanieczyszczenia z otoczenia i przenoszącej je na odzież.

Plamy pochodzące z napojów i żywności zawierają duże ilości tłuszczów roślinnych i zwierzęcych oraz białek. W produktach spożywczych obszernie stosowane są również barwniki i pigmenty (np. karoten, chlorofil), które są trudne do usunięcia z tkanin.

Skład brudu może być warunkowany geograficznie. Wiąże się to z naturalnym zróżnicowaniem pierwiastków w przyrodzie, zależnym od rejonu ziemi, a także z różnymi typami zachowań i zwyczajami ludzi zamieszkujących różne części świata. Dla przykładu Hiszpanie najczęściej pozostawiają plamy pochodzące z tłustych pokarmów, sosu pomidorowego i czekolady. Z kolei w Niemczech częściej można spotkać plamy pochodzące z błota, kawy, krwi, moczu czy też olejów i smarów używanych w przemyśle motoryzacyjnym [Aehle 2007].

Na właściwości brudu wpływają procesy fizyczne i chemiczne, przebiegające często samoistnie lub w wyniku działania czynników zewnętrznych (np. wysychanie). W czasie odparowywania wody, emulsja ulega rozbiciu, a zdyspergowane do tej pory cząstki brudu łączą się, w wyniku czego plamy stają się trudniejsze do usunięcia, ponieważ wymagają użycia dodatkowej energii niezbędnej do ich rozbicia. Pod wpływem temperatury i czynników chemicznych dochodzi do denaturacji białek, rozkładu tłuszczu, a także karmelizacji cukrów (przy $T > 100^{\circ}\text{C}$). Promieniowanie słoneczne i tlen z atmosfery wywołują polimeryzację tłuszczów. Pod wpływem tych procesów powstają plamy nierozpuszczalne w wodzie i trudniejsze do usunięcia.

Trudniejszym do pozbycia się jest brud przylegający, a nawet wnikający w strukturę materiałów szorstkich, np. tkanin. Zanieczyszczenia łączą się z niegładką powierzchnią przy pomocy kilku sił. Mając na uwadze włókna przędzalnicze, można wyróżnić następujące rodzaje sił:

- siły mechaniczne (słabe siły wiążące), cząsteczki przylegają mechanicznie i utrzymują się między włóknami tkaniny; siły te są słabsze na włóknach syntetycznych o gładziej powierzchni niż w przypadku naturalnych włókien celulozowych,
- siły chemiczne (występujące dosyć rzadko) dotyczą zabrudzeń barwnikami, np. plamy z owoców, wina, atramentu, rdzy, kosmetyków itd.; takie plamy są usuwane za pomocą specjalnych środków, które niszczą połączenia pomiędzy tkaniną a barwnikiem lub rozkładają sam barwnik na tkaninie,
- siły międzyfazowe (siły van der Waalsa w przypadku plam ciekłych); gdy zabrudzenie jest ciałem stałym lub cieczą polarną występuje proces adsorpcji, gdzie oddziałują siły wiązania chemicznego; siła przylegania brudu do powierzchni zależy od właściwości adsorpcyjnych, które zależą od właściwości chemicznych i rodzaju powierzchni włókna,
- siły Coulomba są znaczące podczas usuwania brudu; ładunek elektrostatyczny brudu i włókien jest przeważnie ujemny, więc ich powierzchnie powinny się odpychać, ale wartość ich potencjałów elektrokinetycznych jest zbyt mała i nie stanowi przeciwwagi dla oddziaływań międzyfazowych; siły te są znaczące wówczas, gdy w roztworze piorącym podczas procesu prania potencjał elektrokinetyczny obu powierzchni rośnie, dzięki czemu następuje ich wzajemne odpychanie i brud zostaje usunięty [Przondo 2010].

2.2.5. Fizyczne i chemiczne aspekty procesu prania

Pranie i mycie w roztworze piorącym jest kompleksowym procesem obejmującym wzajemne oddziaływania licznych zjawisk fizycznych i reakcji chemicznych. Proces prania może być również definiowany jako zjawisko usuwania trudno rozpuszczalnych substancji i zanieczyszczeń łatwo rozpuszczalnych w wodzie z powierzchni tkanin, za pomocą wodnego roztworu piorącego zawierającego surfaktanty i inne związki chemiczne.

Proces prania ogólnie można podzielić na dwa etapy. Pierwszym jest usunięcie zabrudzenia z włókien tkaniny, a drugim – stabilizacja w roztworze piorącym rozpuszczonego i zdyspergowanego zanieczyszczenia. Stabilizacja jest niezbędna, aby zapobiec powtórnemu osadzeniu się cząstek brudu (antyredpozycja). W procesie prania biorą udział takie elementy jak: woda, tkaniny, zabrudzenie, wyposażenie (maszyna piorąca, ludzkie ręce), środki piorące (proszki, żele, płyny do prania, odplamiacze, płyny do płukania itp.).

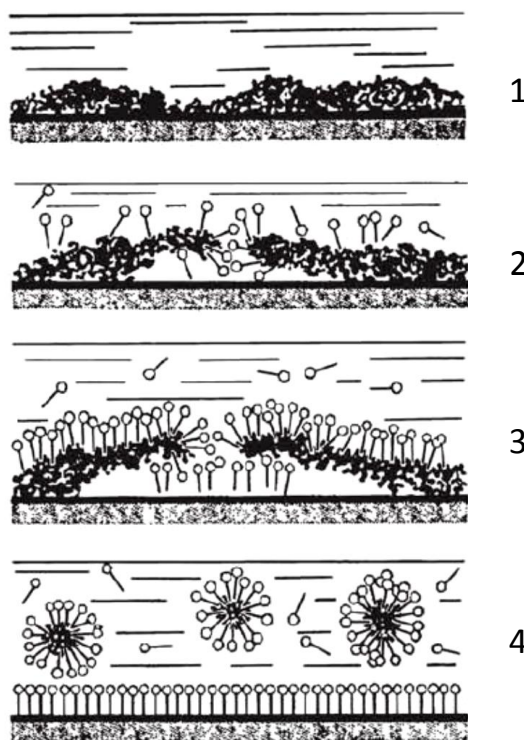
Wydajność procesu prania zależy od właściwości włókien tkaniny, rodzaju brudu, jakości wody (np. twardości), ilości oraz rodzaju tkanin, czasu i temperatury procesu, a także kompozycji środków piorących, która pełni rolę niemal najważniejszą [Smulders 2002].

2.2.5.1. Proces usuwania brudu

Z uwagi na różnorodność form zabrudzeń, usuwanie ich jest procesem złożonym. Najłatwiejszy do usunięcia jest brud rozpuszczalny w wodzie, nieprzylegający zbyt mocno do powierzchni. Niekiedy wystarczy tylko płukanie wodą i rozpuszczenie w niej brudu. Trudniejsze jest natomiast usuwanie zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w wodzie. Konieczne jest wówczas użycie środka piorącego umożliwiającego zajście procesu emulgowania. Usuwanie zabrudzeń mieszanych, tj. zlepionych tłuszczami cząstek stałych, jest procesem złożonym, podczas którego zachodzi wiele następujących po sobie zjawisk fizykochemicznych.

Główną metodą usuwania brudu jest poddanie go procesowi prania w wodnych roztworach detergentów lub czyszczenie w rozpuszczalnikach organicznych. Proces usuwania brudu w roztworze piorącym można podzielić na kilka etapów (rys. 4). Rozpoczyna się od zwilżania i penetracji materiału wraz ze znajdującymi się na nim zanieczyszczeniami roztworem detergentu, który dzięki swoim właściwościom obniża napięcie na granicy faz. Zwilżanie może przebiegać szybko i skutecznie, jeżeli napięcie międzyfazowe będzie zredukowane przez surfaktanty do wartości 30 mN/m lub niższej [Smulders 2002]. Dzięki surfaktantom warstwa brudu zostaje dobrze zwilżona i równomiernie pokryta roztworem wodnym. Penetrację zanieczyszczeń ułatwiają solubilizujące ZPC, sekwestrany, związki zasadowe lub kwasy poprzez selektywne wymywanie składników brudu, powodując erozję jego zbitą warstwy i ułatwiając wnikanie roztworu myjącego w głąb zabrudzenia. Woda, solubilizatory i rozpuszczalniki organiczne, współdziałając z zasadami, w wyniku penetracji struktury brudu powodują zwiększenie jego objętości i zmiękczenie

(pęcznienie), co ułatwia odrywanie zanieczyszczeń od powierzchni [Porter 1994]. W drugim etapie dochodzi do adsorpcji aktywnych składników na powierzchni włókien tkaniny oraz wnikanie w strukturę zanieczyszczeń. Aktywne składniki roztworu piorącego, mając duże powinowactwo do centrów aktywnych mytej powierzchni, adsorbują się silniej niż brud, ułatwiając jego odrywanie. W trzecim etapie płynny brud ulega zemulgowaniu lub rozpuszczeniu micelarnemu. Natomiast stały brud ulega dyspersji. Zanieczyszczenia są dokładnie otoczone przez surfaktanty i uwalniane z przylegającej powierzchni (*rolling-up*). Otoczka z brudem utrzymuje się cały czas w roztworze piorącym i zapobiega jego powtórnemu osadzeniu się na tkaninie. Powierzchnia materiału również jest pokrywana w całości przez związki powierzchniowo czynne. Zwiększa to ujemny ładunek elektrostatyczny brudu i tkaniny, dzięki czemu ulegają one silniejszemu odpychaniu. Wnikający w głąb zanieczyszczeń wodny roztwór zasad wywołuje reakcje alkalicznej hydrolizy. W wyniku tego następuje zmniejszenie spoistości i wzrost rozpuszczalności brudu. W rezultacie powstaje emulsja składająca się z wodnego roztworu i cząsteczek brudu otoczonych przez surfaktanty (ostatni etap). Roztwór jest następnie usuwany, a tkaniny wypłukiwane z resztek emulsji i składników detergentu [Kissa 1978, 1979; Smulders 2002].



Rys. 4. Etapy oddziaływania surfaktantów na cząstki zabrudzeń: 1 – zwilżanie i penetracja, 2 – adsorpcja, 3 – emulgowanie i solubilizacja (*rolling-up*), dyspergowanie, 4 - emulsja

Źródło: Zoller U. (ed.), 2009, *Handbook of detergents*, Part E: Applications, CRC Press, Taylor&Francis Group

Szczególną rolę w procesie prania pełni woda, która jest rozpuszczalnikiem dla detergentu i rozpuszczalnych soli zawartych w brudzie. Woda jest również medium transportującym zdyspergowane i związane koloidalnie zanieczyszczenia.

Twardość wody ma często znaczący wpływ na efektywność procesu prania. Twarda woda zwiększa zużycie środków piorących, pogarsza jakość tkanin oraz osadza kamień (w postaci węglanów wapnia i magnezu) na elementach maszyn piorących.

Wysoka zawartość wapnia utrudnia usuwanie cząstek brudu. Obecność śladowych ilości jonów żelaza, miedzi i manganu w wodzie może także pogorszyć działanie roztworu piorącego. Jony te mogą katalizować rozkład związków wybielających w procesie prania. W związku z tym w detergentach stosuje się związki kompleksujące lub wymiennicze jonowe, których zadaniem jest m. in. wiązanie jonów metali ciężkich poprzez chelatację lub wymianę jonową [Lai, Gambogi i Arvanitidou 2006].

Fizyczne usunięcie brudu następuje w wyniku adsorpcji surfaktantów na różnych powierzchniach międzyfazowych i specyficznej adsorpcji związków chelatujących na niektórych polarnych składnikach brudu. Dodatkowo dochodzi do wymiany jonowej wapnia, przy czym uwolnienie jonów wapnia z osadów brudu i włókien tkaniny wywołuje rozluźnienie struktury pozostałego brudu. Duże znaczenie ma również kompresja podwójnej warstwy elektrycznej na powierzchni międzyfazowej. Wszystkie te czynniki powodują usunięcie tłuszczu i cząstek brudu z włókien tkanin lub twardych powierzchni. W tabeli 2 przedstawiono procesy międzyfazowe, będące wynikiem adsorpcji składników detergentu na powierzchni międzyfazowej.

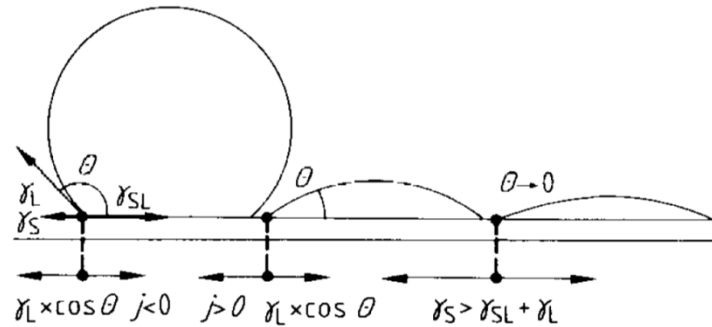
Tab. 2. Powierzchnie międzyfazowe i towarzyszące im procesy i zjawiska

Powierzchnia międzyfazowa	Zjawiska, procesy zachodzące na granicy faz
powietrze - woda	napięcie powierzchniowe, wytwarzanie piany, elastyczność warstwowa, lepkość warstwowa
ciecz - ciecz	napięcie międzyfazowe, lepkość międzyfazowa, emulgowanie, ładunek elektryczny, przenikanie aktywnego składnika
ciało stałe - ciecz	międzyfazowe ciśnienie, stabilność zawiesiny, ładunek elektryczny
ciało stałe - ciało stałe	adhezja, flokulacja, heterokoagulacja, sedimentacja
układ wieloskładnikowy	zwilżanie, proces <i>rolling-up</i>

Źródło: Lucassen-Reynders E.H. (ed.), Schwuger M.J., 1981, Anionic Surfactants, Marcel Dekker, New York

W czasie adsorpcji składników detergentów zmieniają się właściwości międzyfazowe, konieczne dla efektywnego usuwania brudu. Zachodzące zmiany mają różne znaczenie w stosunku do całego procesu. Generalnie im większa równowaga adsorpcji aktywnych składników i korzystniejsza kinetyka adsorpcji, tym lepsza będzie wydajność detergentacji [Anastasiu i Jelescu 1973].

Większość tłustych zanieczyszczeń zachowuje stan ciekły w roztworze piorącym w temperaturze $> 40^{\circ}\text{C}$. W pierwszym etapie procesu usuwania brudu następuje dokładne zwilżenie włókien tkaniny i cząstek brudu roztworem piorącym. Kąt zwilżania maleje wraz z obniżaniem się napięcia powierzchniowego (rys. 5).



Rys. 5. Schemat procesu zwilżania na twardej powierzchni
 Źródło: Smulders E., 2002, *Laundry detergents*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim

Zjawisko zwilżania może być opisane równaniem Younga [Lucassen-Reynders i Schwuger 1981]:

$$j = \gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta \quad (2)$$

w którym:

j – napięcie zwilżania [mN/m],

γ_S – napięcie międzyfazowe twarda powierzchnia/powietrze [mN/m],

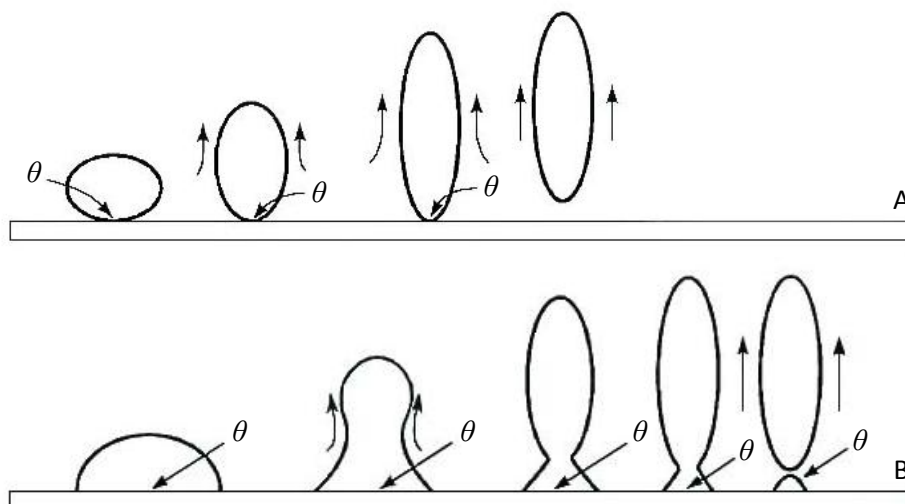
γ_{SL} – napięcie międzyfazowe twarda powierzchnia/ciecz [mN/m],

γ_L – napięcie międzyfazowe ciecz/powietrze [mN/m],

θ – kąt zwilżania [°].

Kąt zwilżania pomiędzy powierzchnią zabrudzenia a kroplą roztworu piorącego jest miarą zwilżalności. Całkowite zwilżenie ciała stałego jest możliwe, jeżeli kropla wnika w jego strukturę oraz kąt $\theta = 0^\circ$ i $\cos \theta = 1$. Minimalna wartość dla $\cos \theta = 1$ jest stałą danego ciała stałego i wyrażana jest jako krytyczne napięcie powierzchniowe. Oznacza to, że tylko te roztwory posiadające napięcie powierzchniowe równe lub mniejsze od krytycznego napięcia powierzchniowego danego ciała stałego, przenikają samorzutnie, powodując dokładne zwilżenie. Całkowite zwilżenie jest możliwe w przypadku, gdy napięcie międzyfazowe pomiędzy powierzchnią brudu a roztworem piorącym jest zredukowane przez adsorpcję i zbliża się do zera (równanie 2). W sytuacji typowego procesu prania, sytuacja jest bardziej skomplikowana w momencie, kiedy twarde powierzchnie są nieregularnie pokrywane zabrudzeniem z tłuszczu. Roztwór piorący musi konkurować z cząstkami brudu w procesie zwilżania twardej powierzchni [Smulders 2002].

Jeżeli dwie krople różnych cieczy (np. roztworu piorącego A i oleistego brudu B) zostaną umieszczone obok siebie na tej samej powierzchni ciała stałego, wówczas na to ciało działają dwa różne napięcia zwilżania j_A i j_B (rys. 6). W przypadku, gdy te dwie ciecze zetkną się ze sobą i utworzą wspólną powierzchnię międzyfazową, wtedy różnica pomiędzy ich wartościami napięcia zwilżania Δj (tzw. napięcie przemieszczenia oleju) jest efektywna wzdłuż całej długości linii kontaktu. Ponadto część napięcia międzyfazowego γ_{AB} pozostaje efektywna wzdłuż twardej



Rys. 7. Proces *rolling up* w przypadku, gdy kąt zwilżania kropli oleju: A) $\theta > 90^\circ$, B) $\theta < 90^\circ$

Źródło: opracowanie własne na podstawie: Shahidi F. (ed.), Lynn J.L. Jr., 2005, *Detergents and Detergency*, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6th Edition, Six Volume Set, John Wiley & Sons, Incorporated

Wszystkie opisane powyżej zależności potwierdzają założenie, że napięcie międzyfazowe jest podstawową siłą przeciwdziałającą usunięciu płynnego brudu i musi być na tyle obniżone, aby proces piorący był skuteczny. Jednym ze sposobów redukcji napięcia międzyfazowego jest stworzenie odpowiednich warstw adsorpcyjnych zawierających mieszaniny surfaktantów o różnym składzie.

Ważną rolę w procesie prania, obok procesu *rolling-up*, odgrywa emulgowanie cieczy oleistych i smarów. Układ musi posiadać odpowiednio wysoką aktywność międzyfazową, aby napięcie malało do wartości poniżej 10^{-2} - 10^{-3} mN/m. Jednakże takie warunki rzadko występują w praktyce. W związku z tym emulgowanie jest znaczącym czynnikiem w procesie prania. Powstawanie wysoko stabilnych emulsji hamuje redepozycję na włóknach tkaniny uprzednio usuniętych ciekłych zanieczyszczeń.

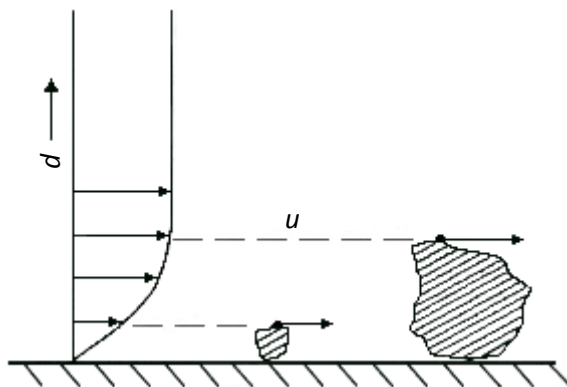
Zwiększanie stężenia surfaktantu prowadzi zarówno do obniżenia napięcia powierzchniowego jak i międzyfazowego aż do momentu, w którym zaczynają się tworzyć agregaty surfaktantów. Powyżej tego stężenia (CMC) zmiany w aktywności powierzchniowej i międzyfazowej są minimalne. Skuteczność detergencji nie będzie wynikać z właściwości powierzchniowych micel, lecz z właściwości poszczególnych jonów powierzchniowo czynnych. Jednakże to właśnie micelle są zdolne do rozpuszczania nierozpuszczalnych w wodzie związków, a tym samym zapobiegają redepozycji uprzednio usuniętych zanieczyszczeń w późniejszych etapach procesu prania. W literaturze podawane są wartości CMC roztworów czystych surfaktantów. Jednak w rzeczywistym procesie prania surfaktanty są adsorbowane na różnych powierzchniach, co oznacza, że faktyczne stężenie tych związków w roztworze myjącym jest odpowiednio zmniejszone [Smulders 2002; Mettananda i Crown 2010].

Wnikanie poszczególnych składników detergentu (głównie surfaktantów) do fazy olejowej i powstawanie nowych anizotropowych faz, mogą również powodować zmiany w napięciu na granicy fazy woda – olej. Tworzenie się ciekłokrystalicznych faz (np. oliwa z oliwek – kwas oleinowy – n-dodecylosiarczan sodu) prowadzi do sprawniejszego usuwania brudu z tkaniny. Obserwuje się większą wydajność procesu prania w rejonie fazy ciekłokrystalicznej niż fazy micelarnej [Schambil i Schwuger 1987].

W przypadku elektrolitów stwierdzono pośredni wpływ na proces prania występujący podczas adsorpcji anionowych surfaktantów na granicy faz. Dodanie elektrolitów powoduje kompresję podwójnej warstwy elektrycznej na wszystkich granicach faz, co zwiększa adsorpcję powierzchniową surfaktantów. Elektrolity zdolne do tworzenia kompleksów ułatwiają przenikanie kwasów tłuszczowych przez powierzchnię międzyfazową, obniżając napięcie na granicy fazy ciecz – ciecz. W konsekwencji te substancje są zdolne do aktywacji surfaktantów, wpływając na usuwanie kwasów tłuszczowych [Smulders 2002].

2.2.5.2. Hydrodynamika

Zjawiska fizykochemiczne zachodzące podczas procesu usuwania brudu wspomagane są efektami hydrodynamicznymi. Wpływ tych efektów zależy od wielkości cząstek brudu, a ich rola jest tym większa, im większy jest rozmiar zanieczyszczeń. Film laminarny o określonej grubości, w którym nie ma przepływu, obecny jest na każdej powierzchni, a gradient szybkości przepływu wzrasta wraz ze wzrostem odległości od powierzchni brudu (rys. 8).



Rys. 8. Schemat wpływu przepływu cieczy na przylegające cząstki brudu o różnych rozmiarach;
 u – szybkość przepływu, d – odległość od powierzchni cząstki brudu

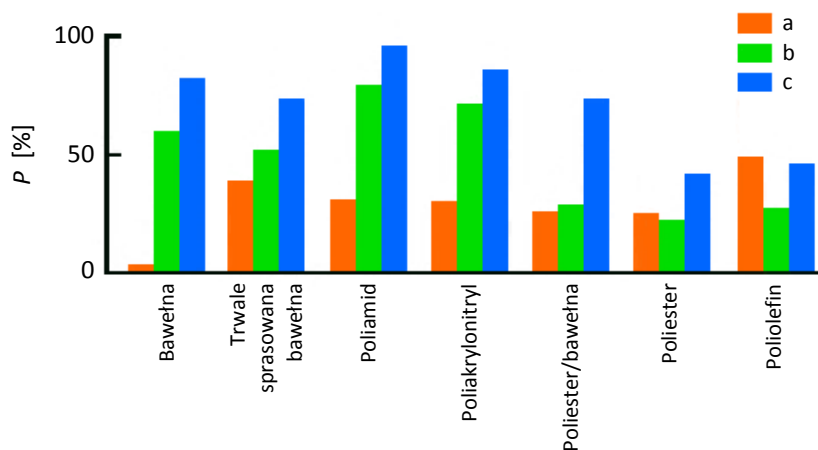
Źródło: opracowanie własne na podstawie: Smulders E., 2002, *Laundry detergents*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim

Wzrost siły mechanicznej ma znaczący wpływ na usuwanie większych zanieczyszczeń podczas procesu. Wysoki gradient szybkości przepływu w bezpośrednim sąsiedztwie z powierzchnią brudu nie ma związku z hydrodynamiką. Dlatego maszyny piorące powodują nagle zmiany kierunku obrotu bębna w celu osiągnięcia odpowiedniej turbulencji w pobliżu powierzchni brudu. Pomimo tego cząstki o rozmiarze mniejszym niż 0,1 mm nie mogą być usunięte w wyniku tylko działania mechanicznego [Shinoda i Lange 1967].

2.2.5.3. Rola włókien tekstylnych

Zdolność środków piorących do usuwania brudu zależy również od rodzaju włókien tekstylnych. Włókna, które posiadają wysoką zawartość wapnia na swojej powierzchni (np. bawełna), zachowują się inaczej niż włókna syntetyczne o niskiej zawartości wapnia. Rodzaj włókien ma ogromny wpływ na stopień hydrofobowości/hydrofilowości, zwilżalności oraz na stopień usuwania zabrudzeń. Rys. 9 pokazuje odmienne efekty usuwania brudu w wyniku działania związków kompleksujących i surfaktantów na różne rodzaje tkanin.

Anionowy surfaktant (alkilobenzenosulfonian sodu) nie wywiera właściwie żadnego wpływu na bawełnę, natomiast sam związek kompleksujący (trifosforan sodu) wyraźnie poprawia stopień usuwania brudu. Wpływ trifosforanu sodu jest szczególnie wyraźny w przypadku hydrofilowych syntetycznych włókien poliamidu i poliakrylonitrylu. Jego działanie zmienia się w stosunku do bardziej hydrofobowych materiałów. Wpływ jest widoczniejszy dla włókien mieszanych typu poliester/bawełna i samego poliestru, ale nie jest większy w przypadku zastosowania tylko surfaktantu. W przypadku bardzo hydrofobowych włókien poliolefinowych, zdolności myjące surfaktantu są większe niż związku kompleksującego. Wymienione przykłady pokazują, że surfaktanty i związki kompleksujące lub wymiennicze jonowe uzupełniają się wzajemnie, nie tylko w przypadku mieszanych typów zabrudzeń, ale także w odniesieniu do różnego rodzaju włókien tekstylnych [Smulders 2002].



Rys. 9. Wpływ rodzaju włókien tekstylnych na stopień usuwania brudu P [%]; detergenty:
 a) 1 g/l alkilobenzenosulfonianu + 2 g/l siarcznanu sodu, b) 2 g/l trifosforanu sodu,
 c) 1 g/l alkilobenzenosulfonianu + 2 g/l trifosforanu sodu

Źródło: opracowanie własne na podstawie: Smulders E., 2002, *Laundry detergents*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim

Polarność włókien materiałów tekstylnych głównie decyduje o mechanizmie wzajemnego ich oddziaływania z substancjami powierzchniowo czynnymi. Elektrostatyczne oddziaływanie kationowych surfaktantów z polarnymi grupami włókien powoduje ich adsorpcję przy niskim pokryciu powierzchni tkanin. Dodatkowo pomiędzy funkcjonalnymi grupami włókien poliamidowych a polarnymi grupami surfaktantu mogą tworzyć się wiązania wodorowe

$N-H \cdots O=C$ oraz $C-OH \cdots O=C$, które silniej wiążą ZPC z powierzchnią m.in. poprzez powstanie warstwy dwucząsteczkowej. Cząsteczki kationowego surfaktantu są również przyciągane na powierzchni włókien poliestrowych siłami Van der Waals'a. Tego typu oddziaływania (dyspersyjne) odpowiadają także za adsorpcję niejonowych surfaktantów na powierzchni włókien poliestrowych i poliamidowych. Mogą również występować oddziaływania grup hydrofilowych (polioksyetylenowych) z grupami polarnymi włókien [Karvan, Boyko i Daniv 2011].

2.2.5.4. Adsorpcja

Zjawiska adsorpcyjne odgrywają istotną rolę zwłaszcza w przypadku zastosowania zeolitów w składzie detergentów. Zjawisk tych nie obserwuje się, gdy stosuje się tylko związek kompleksujący trifosforan sodu. Zeolity mogą znacząco zwiększyć efektywność procesu prania, działając jako związki konkurencyjne przy adsorpcji związków rozpuszczonych oraz cząstek koloidalnych. Ich obecność jest szczególnie korzystna w przypadku dużej ilości cząstek stałych w roztworze. Adsorpcja i heterokoagulacja zabrudzeń przy udziale zeolitów zmniejszają ryzyko wystąpienia redepozycji brudu na tkaninie [Smulders 2002].

2.2.5.5. Efekt odpychania i antyredpozycji brudu

Zabrudzenia i detergenty zawierają oprócz związków niskocząsteczkowych także naturalne i syntetyczne makrocząsteczki. Na włóknach tkaniny mogą być adsorbowane białka z krwi i żywności, a następnie desorbowane podczas procesu prania. Detergenty często muszą zawierać związki antyredpozycyjne, których zadaniem jest adsorpcja na cząstkach zabrudzeń. W wyniku adsorpcji tworzy się warstwa ochronna hamująca redepozycję brudu na włóknach tkaniny [Smulders 2002].

W układzie wolnym od surfaktantów adsorpcja większości makrocząsteczek na twardej powierzchni jest procesem praktycznie nieodwracalnym. Powodem jest ogromna liczba punktów kontaktowych pomiędzy makrocząsteczką a cząstką brudu. Ilość wiązań pomiędzy nimi jest tak duża, że niezależnie od ich siły przyleganie jest zapewnione.

W układzie wieloskładnikowym zawierającym zarówno surfaktanty jak i makrocząsteczki, na powierzchni zabrudzeń dochodzi do konkurencji podczas adsorpcji, mającej ogromne znaczenie w procesie usuwania brudu. Najczęściej cząsteczki niejonowego surfaktantu sukcesywnie niszczą punkty kontaktowe wiążące makrocząsteczki, tym samym wypierając je z powierzchni międzyfazowej. Z kolei anionowe surfaktanty są zdolne do tworzenia kompleksów polimer - surfaktant, w wyniku czego konformacja makrocząsteczki zmienia się w taki sposób, aby zmniejszyć stopień przyciągania do powierzchni międzyfazowej. Obecność surfaktantów w układzie właściwie eliminuje zdolność adsorpcji makrocząsteczek.

Adsorpcja związków antyredpozycyjnych jest procesem selektywnym, zależnym od chemicznej struktury włókien tkaniny oraz brudu. Stosuje się mieszaniny kilku związków

antyredpozycyjnych, aby osiągnąć pożądany efekt w procesie usuwania różnych rodzajów zabrudzeń [Nickel, Speckmann i von Rybinski 1995].

2.3. Rynek chemii gospodarczej

2.3.1. Historia środków piorących

Czynności mycia i prania były już znane w czasach starożytnych. Dowodem są opisy życia codziennego Egipcjan, Fenicjan, Chaldejczyków, Rzymian czy Greków, którzy myli się, żeby poczuć się lepiej i zwiększyć swoją atrakcyjność. Kąpali się również z przyczyn zdrowotnych, gdyż moczenie się w wodzie stanowiło jeden z podstawowych zabiegów leczniczych w arsenale ówczesnych eskulapów. Czystość według starożytnych Rzymian oznaczała dwugodzinną kąpiel w łaźni, skrobanie całego ciała narzędziem zwanym strigilem, a na koniec namaszczenie go oliwą.

Pierwotnym środkiem czyszczącym i piorącym była woda. Pierwszym etapem w procesie usuwania brudu było zastosowanie gorącej wody i piasku. W basenie Morza Śródziemnego ludzie używali roślin bogatych w sole potasu, w celu uzyskania alkalicznego odczynu kąpeli piorącej. Pierwszym i najstarszym środkiem myjącym, jaki poznano, było mydło. Francuskie słowo „savon” (mydło) lub angielskie „soap” pochodzą od celtyckiego lub celtogermańskiego „sapo”, oznaczającego substancję do mycia. Gliniane cylindry pochodzące z 2800 r. p.n.e. (odkryte na wykopaliskach ze starożytnego Babilonu) zawierają substancję mydlaną, której opis umieszczony na pojemnikach potwierdza, że dla jej uzyskania gotowano razem łój i popiół. Była to metoda tworzenia substancji, która służyła do stylizowania włosów [American Cleaning Institute 2012; Ashenburg 2009]. Zapisy na ścianach świątyń egipskich informują, że około 3000 lat p.n.e. kapłani egipscy gotowali tłuszcze roślinne wraz z tzw. „nitrum”, czyli krystalicznym osadem zbieranym na brzegach „gorzkich jezior”. Zawierał on sól kuchenną oraz sodę. Prawdopodobnie stosowano go jako lekarstwo i maść na różne choroby skórne [Łunina 1971]. Jednakże wiadomo również, iż Egipcjanie używali popiołu sodowego jako dodatek myjący, który później był mieszany z krzemianem sodu w celu zmiękczenia wody [Smulders 2002].

Antyczni Fenicjanie stosowali do mycia mieszaninę tłuszczu koziego z popiołem uzyskiwanym ze spalania specjalnie dobranych roślin o właściwościach czyszczących. Według Pliniusza Starszego, rzymskiego uczonego (23 - 79 r. n.e.), ludy germańskie zamieszkujące Galię umiały już produkować mydło. Jego podstawowymi składnikami były: łój zwierzęcy, popiół, a także rośliny wydzielające pianę (wyciąg z korzenia mydlnicy). Był to jednak towar luksusowy, więc ubożsi zastępowali go mączką kasztanową, miodem, otrębami i zacierem jęczmiennym. Gotowali oni łój barani z wywarem uzyskanym przez ługowanie popiołu drzewnego (bukowego), a także z wapnem palonym. W wyniku ługowania popiołu drzewnego powstaje węglan potasu, który potraktowany wapnem palonym daje wodorotlenek potasu, będący odpowiednią substancją do produkcji mydła.

Po podbiciu Galii przez Rzym doszło do rozpowszechnienia produkcji mydła. Dokładny opis powstawania mydła podał rzymski lekarz Galen (130 - 200 r. n.e.). Imperium Rzymskie rozszerzało zasięg swojej cywilizacji, a zatem i zwyczaje związane z higieną. Oliwa z oliwek oraz różnego typu maści na kilka stuleci wyparły z użycia mydło. W Europie rozpowszechnili je ponownie Arabowie dzięki swym kontaktom handlowym. Znaczący wpływ na jego pozyskiwanie miały również wyprawy krzyżowe, które przyczyniły się do sprowadzania olejków wonnych i dodawania ich do mydeł. W VIII i IX w. mydło trafiło do bogatych miast śródziemnomorskich: Marsylii, Savon i Wenecji, gdzie powstały pierwsze zakłady mydlarskie w Europie. Hiszpania stała się natomiast na dłuższy czas mydłanym potentatem. Kraj ten zawdzięcza znajomość technologii produkcji mydła dzięki wieloletniemu panowaniu Arabów na Półwyspie Iberyjskim oraz położeniu geograficznemu, które zapewniało dostęp do surowców naturalnych (np. sody z roślin morskich).

Od starożytności aż do wieku XII n.e. stosowany był także sfermentowany mocz ludzki i zwierzęcy, w szczególności do prania jasno barwionych tkanin. W starożytnym Rzymie rzemiosło prania i spłóśniania z uwagi na stosowanie moczu było niestety cuchnące, ale za to dochodowe.

Przez długi czas produkcja mydła nie mogła rozwijać się w Europie z powodu braku taniego wodorotlenku sodu lub potasu, pomimo łatwej dostępności tłuszczów. Jedyną metodą otrzymywania mydła było w tym czasie działanie wapnem palonym na roztwory węglanów sodu lub potasu. Sodę przywożono z Egiptu, a węglan potasu otrzymywano z popiołu drzewnego, powstałego ze spalania drzew liściastych [Szymanowski 1991].

Największy krok w kierunku komercjalizacji wytwarzania mydła uczynił w 1791 r. francuski chemik Nicolas Leblanc. Wynałazł on metodę otrzymywania sody. Dzięki temu odkryciu mydło stało się tańsze i powszechniej dostępne [Wikipedia 2012].

Następny przełom nastąpił 20 lat później, kiedy to inny francuski chemik Michel Eugene Chevreul rozpracował chemiczną strukturę tłuszczów, co pozwoliło na wykorzystanie chemicznych substytutów zamiast naturalnych surowców w produkcji mydła. Metoda obniżyła koszty produkcji, co sprawiło, że pojawiły się odrębne gatunki mydła służące do mycia, prania i czyszczenia.

Ważnego odkrycia dokonał w 1861 r. belgijski chemik Ernest Solvay. Wynałazł przemysłową metodę otrzymywania sody (węglanu sodu), polegającą na karbonizacji amoniakalnej (czyli wysyceniu tlenkiem węgla(IV)) w specjalnych kolumnach. Proces Solvay'a obniżył koszt otrzymywania węglanu sodu oraz przyczynił się do zwiększenia ilości produkowanej sody i poprawy jej jakości [American Cleaning Institute 2012].

Historia środków piorących wiąże się niewątpliwie z Fritz'em Henklem, który swój późniejszy sukces zawdzięcza właśnie tym produktom. W 1876 r. wprowadził na rynek środek piorący do codziennego prania. Pierwszy markowy detergent, jakim był proszek otrzymany z połączenia sody i szkła wodnego (Henkel's Bleich - Soda, czyli soda wybielająca Henkla), szybko zdobył w 1878 r. rynek niemiecki (fot. 1). Popyt na produkt był tak duży, że w 1900 r. produkcja osiągnęła poziom 8225 ton, a sprzedaż przekraczała poziom 10 milionów

półkilogramowych opakowań. W 1906 r. dr Hugo Henkel (syn Fritz'a) rozpoczął badania chemiczne nad środkami do prania, nadtlenkami oraz procesem wybielania. Inny chemik Hermann Weber rozpoczął badania nad możliwościami zastosowania soli tlenowych jako środków wybielających w proszku do prania [Henkel 2012].



Fot. 1. Opakowanie sody wybielającej Henkla (a), plakat reklamujący jej zalety (b) oraz znak handlowy zarejestrowany jako „Henkel's Bleich - Soda” (c)

Źródło: http://www.henkel.pl/cps/rde/xchg/henkel_plp/hs.xsl/90_PLP_HTML.htm

W czerwcu 1907 r. Henkel wyprodukował Persil, pierwszy samoczynny proszek do prania na świecie (fot. 2). Nazwa wywodzi się od podstawowych składników: nadboranu sodu („per” - *perborate*) i krzemianu sodu („sil” - *silicate*). Głównymi składnikami Persilu były: mydło, soda oraz boraks (tetraboran sodu) jako środek wybielający. Persil zrewolucjonizował życie gospodyń domowych oraz położył kres tarom do prania i wybielaniu. W 1913 r. w niemieckiej prasie codziennej ukazał się po raz pierwszy slogan reklamy: „*Persil bleibt Persil*” (Persil pozostaje Persilem). Pojawienie się tego proszku wiąże się z początkiem procesu automatyzacji [Henkel 2012; Kikolski 1996].



Fot. 2. Pierwszy na świecie proszek do prania Persil wyprodukowany przez Henkel

Źródło: http://www.henkel.pl/cps/rde/xchg/henkel_plp/hs.xsl/90_PLP_HTML.htm

W 1921 r. Bleich - Soda została przemieniona na Henko. Nowe trzy detergenty Henkla spełniają wszystkie wymagania klasycznego procesu prania: Henko jest przeznaczony do namaczania, Persil do prania, a Sil do płukania tkanin.

Przełomem w historii tej marki okazało pojawienie się w 1922 r. *Weißer Dame* (Białej Damy), symbolu współczesnej kobiety, która przez lata będzie widniała w reklamach Persilu (fot. 3). Biała Dama była obecna na plakatach, emaliowanych szyldach, szczytach dachów i zegarach ulicznych. Można ją było zobaczyć wszędzie aż do lat 60. XX wieku [Henkel 2012].



Fot. 3. Reklama Persilu w formie plakatów ukazujących Białą Damę, będącą symbolem współczesnej kobiety

Źródło: http://www.henkel.at/cps/rde/xchg/henkel_atd/hs.xsl/113_ATD_HTML.htm

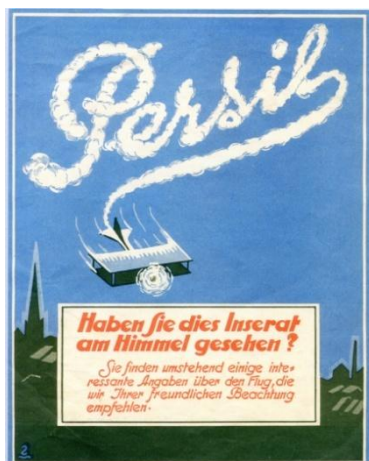
W 1924 r. na rynku pojawia się produkt Ata, środek do czyszczenia i szorowania, a w 1929 r. Imi - środek do mycia naczyń i utrzymania czystości w domu (fot. 4).



Fot. 4. Środki czystości firmy Henkel z lat 20. XX w.

Źródło: http://www.henkel.pl/cps/rde/xchg/henkel_plp/hs.xsl/90_PLP_HTML.htm

W latach 1927 - 1932 Henkel zaproponował nowe formy reklamy: radio, filmy dźwiękowe, napisy kreślone przez samoloty, neony i pokazy na nocnym niebie docierające do szerokiego grona odbiorców (fot. 5). W 1927 r. Henkel i grupa Lever podzielili świat na terytoria dystrybucji Persila. Lever przejął Anglię i Francję wraz z koloniami, a Henklowi przypadła w udziale reszta świata [Henkel 2012].



Fot. 5. Pierwsza reklama Persilu kreślona na niebie

Źródło: http://www.henkel.pl/cps/rde/xchg/henkel_plp/hs.xsl/90_PLP_HTML.htm

Początek XX wieku to czas wynalezienia pierwszego syntetycznego detergentu. Odkrycia dokonali Niemcy w czasie I wojny światowej (1918 r.), co spowodowane było deficytem tłuszczów naturalnych. Firma Tetralin GmbH wyprodukowała sulfonian tetraliny, pierwszy syntetyczny surfaktant (związek powierzchniowo czynny) [Henkel 2012]. Detergentami były produkty alkilowania naftalenu i neutralizacji do soli sodowych, zwane „Nekalami”. Nie posiadały one jednak dobrych właściwości piorących. Ich produkcja przetrwała do dzisiaj, ze względu na bardzo dobre właściwości zwilżające. Dlatego nadal stosuje się je jako środki pomocnicze we włókiennictwie.

Na przełomie lat dwudziestych i trzydziestych XX w. uruchomiono produkcję alkilosiarczanów sodowych. Na początku alkohole zawierające długi łańcuch węglowy otrzymywano w wyniku redukcji estrów (przeważnie butylowych) wodorem *in statu nascendi* zgodnie z metodą chemików Bouveaulta i Blanca z 1903 r. Alkohole przez katalityczną redukcję estrów (lub kwasów) wodorem rozpoczęto produkować w Niemczech w 1928 r., a w USA w 1933 r. Po dodaniu kwasu siarkowego, a później neutralizacji wodorotlenkiem sodu powstawały alkilosiarczany sodu [Szymanowski 1991]. W wyniku przeprowadzenia pierwszej reakcji sulfonowania alkoholi tłuszczowych w 1928 r. Böhme odkrył nowe związki wyjściowe o silnych właściwościach czyszczących. Również Henkel rozpoczął syntezę alkoholi z zastosowaniem metody Bouveaulta - Blanca oraz syntezę sulfonianów alkoholi tłuszczowych metodą redukcji estrów za pomocą sodu metalicznego w obecności alkoholu.

W 1932 r. Böhme w Chemnitz opracował pierwszy na świecie całkowicie syntetyczny detergent bez zawartości mydła o nazwie Fewa. Ten produkt przeznaczony do wełny i innych delikatnych tkanin, o neutralnym pH i właściwościach chroniących włókna wszedł na rynek w 1933 r. [Henkel 2012].

Na początku lat trzydziestych w USA (gdzie przemysł oparty jest na ropie naftowej) wynaleziono i zaczęto produkować alkilobenzenosulfonian sodu, sprzedawany także z dodatkiem

siarczanu sodu. Alkilosiarczany sodu oraz alkilobenzenosulfoniany sodu pełniły funkcję środków czyszczących, lecz ich udział w światowej produkcji był nieznaczny. W większości produkowano mydło. Pod koniec II wojny światowej alkilosiarzany sodu zostały zastąpione alkiloarylosulfonianami sodu w środkach czyszczących i piorących. Tylko w niektórych krajach alkilosiarzany sodu są wciąż używane w kompozycjach piorących, w tym w Wielkiej Brytanii. Alkilosiarczany sodu oraz alkilobenzenosulfoniany sodu są podstawowymi substancjami czynnymi stosowanymi w proszkach do prania w Polsce.

Zastosowanie karboksymetylocelulozy w środkach piorących zostało opatentowane w 1936 r. we Francji. Używano jej na większą skalę w czasie II wojny światowej w Niemczech jako wypełniacz mydła w celu zmniejszenia zużycia tłuszczu oraz jako wypełniacz syntetycznych detergentów zastępujących mydło. Podczas stosowania tych środków odkryto, że karboksymetyloceluloza zapobiega wtórnemu osadzaniu się brudu [Szymanowski 1991].

W 1942 r. Henkel rozpoczął intensywne badania nad właściwościami hipoalergicznymi swoich produktów. Na rynek wprowadzono Dixit, pierwszy syntetyczny detergent skierowany do tkanin delikatnych i kolorowych z przeznaczeniem dla klientów instytucjonalnych [Henkel 2012].

U schyłku II wojny światowej detergenty stosowano głównie do mycia naczyń oraz do łagodnego prania (*soft duty*), natomiast rzadko do prania tkanin bawełnianych. Te ostatnie z kolei były przeważnie prane mydłem zawierającym substancje alkaliczne (węglany, krzemiany, boraks oraz ortofosforany), które dodawane pojedynczo lub w kombinacji poprawiały własności piorące syntetycznych detergentów. Dużego postępu dokonano w 1947 r. po wprowadzeniu do receptury skondensowanego pirofosforanu sodu, a później tripolifosforanu sodu. Ten ostatni z dodatkiem karboksymetylocelulozy przyczynił się do rozwoju produkcji syntetycznych detergentów oraz do zmniejszenia produkcji mydła. Polifosforany wykazywały zdecydowanie lepsze właściwości użytkowe oraz „odporność” na twardą wodę. W wyniku ich sekwestrujących właściwości nie dochodziło już do wytrącania soli wapniowych i ich wtórnego osadzania wraz z brudem na tkaninie. Głównymi produktami użytecznymi w Europie stały się proszki do prania otrzymywane metodą rozpyłową [Przondo 2010].

Po II wojnie światowej po raz pierwszy w detergentach oprócz surfaktantów znalazły się również inne wypełniacze takie jak związki fosforanowe, które zwiększały efektywność działania surfaktantów. W tym okresie w związku z wystąpieniem dużej nadwyżki w zdolnościach produkcyjnych oligomerów propylenu, stosowanych w czasie wojny w celu wytwarzania benzyny lotniczej, nastąpił szybki rozwój produkcji tetrapropylenobenzenosulfonianu sodu (TPBS). Wyparł on z rynku pozostałe detergenty, a w latach 1950 - 65 ponad połowa tych produktów na świecie zawierała w swym składzie TPBS. Jednocześnie następował stopniowy proces wypierania mydła przez syntetyczne detergenty, przy czym tempo zmian było różne w poszczególnych krajach [Przondo 2010]. W 1949 r. Henkel zaczął produkować pierwsze syntetyczne detergenty: Perwoll

(środek do prania tkanin delikatnych) i Lasil. W 1956 r. niemiecka telewizja nadała pierwszą w historii reklamę środka piorącego, którym był Persil (fot. 6) [Henkel 2012].



Fot. 6. Pierwsza w historii reklama środka piorącego (Persil) nadana przez niemiecką telewizję (1956 r.)

Źródło: http://www.henkel.pl/cps/rde/xchg/henkel_plp/hs.xsl/90_PLP_HTML.htm

W latach 50. na rynku pojawiły się proszki do prania automatycznego i ręcznego (1957 - proszek Dixan Henkla (fot. 7), pierwszy detergent z systemem kontroli piany do pralek bębnowych), płyny do prania, uniwersalne środki czyszczące, zmiękczacze tkanin oraz detergenty z wybielaczami tlenowymi. W 1953 r. Henkel rozpoczął prace badawcze w zakresie ochrony środowiska [Henkel 2012]. W tym czasie rzeki oraz studnie w wielu krajach zaczęły pokrywać się pianą, a życie w rzekach zamierać. Spowodowała to obecność w wodach dużej ilości TPBS, który ze względu na zawartość trzeciorzędowych atomów węgla w grupie alkilowej bardzo wolno ulega biodegradacji. Nie zaobserwowano wcześniej tego zjawiska, ponieważ nadmiar mydła łatwo wytrącał się w wodach przeważnie w formie soli wapniowych, a łańcuch węglowodorowy ulegał szybkiej biodegradacji. W związku z tą sytuacją podjęto systematyczne badania nad surfaktantami o niskich właściwościach pieniących w wodach powierzchniowych. W 1965 r. producenci w Wielkiej Brytanii i USA dobrowolnie zrezygnowali z produkcji TPBS, a w ślad za nimi poszły wszystkie kraje europejskie i większość krajów świata. W tym czasie poznano już metody pozyskiwania n-parafin z frakcji ropy naftowej, przy zastosowaniu syntetycznych zeolitów, a także nowoczesne metody otrzymywania α -olefin oraz alkoholi I-rzędowych wytwarzanych z produktów petrochemicznych. Tetrapropylenobenzenosulfonian sodu zastąpiono liniowym dodecylbenzenosulfonianem sodu, odznaczającym się lepszą zdolnością piorącą.

Wzrost produkcji alkilosiarczanu sodu nastąpił na skutek pojawienia się możliwości produkcji tańszych syntetycznych alkoholi metodą okso lub metodą Zieglera. Posiada on lepszą biodegradowalność od liniowego SDBS. Głównie jednak alkohole te stosuje się do produkcji związków niejonowych, otrzymywanych w reakcji z oksiranem [Przondo 2010]. W 1966 r. Henkel

zainicjował prace badawcze nad zamiennikami fosforanów, a w 1973 r. złożył wniosek o patent dla pierwszego zamiennika (glinokrzemianu sodu o nazwie Sasil) fosforanów [Henkel 2012].



Fot. 7. Pierwszy proszek Dixan (Henkla) przeznaczony do prania w pralkach automatycznych

Źródło: http://www.henkel.pl/cps/rde/xchg/henkel_plp/hs.xsl/90_PLP_HTML.htm

W latach 70. pojawiły się mydła w płynie, zmiękczacze tkanin oraz produkty wielofunkcyjne (np. detergenty ze zmiękczaczem tkanin). Nastąpił rozwój produkcji tzw. sulfoalkanów, wytwarzanych przez firmę Hoechst w procesie sulfoutleniania alkanów. Z kolei w Japonii produkowano duże ilości α -olefin, otrzymywanych w wyniku sulfonowania. Są to złożone mieszaniny posiadające dobrą biodegradowalność oraz są lepiej tolerowane przez skórę w porównaniu z SDBS. Zaliczane są do detergentów ostatniej generacji: I generacja – tetrapropylenobenzenosulfonian sodu, II generacja – liniowy alkilobenzenosulfonian sodu, III generacja – pochodne alkoholi, IV generacja – sulfonowane α -olefiny.

Ze względu na zanieczyszczenie wód (głównie stojących) przemysł środków piorących w latach 70. zajął się ich neutralizacją. Zaczęto walczyć z fosforanami, dążąc do ich wyeliminowania z receptur lub zmniejszenia ich zawartości. Batalia („histeria fosforanowa”) w tym zakresie odbyła się w Ameryce Północnej oraz w Szwecji i Szwajcarii. Zakaz stosowania środków zawierających fosforany obowiązuje w niektórych stanach USA. W wielu krajach obniżono zawartość fosforanów do 5 - 6% (w przeliczeniu na fosfor).

Powstały problem spowodował podjęcie prac nad znalezieniem odpowiednich zamienników fosforanów. W Szwecji zaproponowano octanowe pochodne amin, a zwłaszcza kwasu nitrylotrioctowego. Proponowano także stosowanie kwasu etylenodiaminotetraoctowego oraz dietylenotriaminopentaoctowego. Ponadto wskazywano również różne kwasy hydroksykarboksylowe (np. cytrynowy) nie zawierające azotu w swojej cząsteczce, gdyż azot stanowi pożywkę dla alg. Niestety ceny tych zamienników są zbyt wysokie, a właściwości końcowych produktów gorsze. Proponowano jeszcze stosowanie kopolimerów oraz syntetycznych glinokrzemianów [Przondo 2010]. W 1983 r. Henkel wprowadził na rynek pierwszy bezfosforanowy proszek do prania o nazwie Dixan (fot. 8) [Henkel 2012].



Fot. 8. Pierwszy bezfosforanowy proszek do prania Dixan (Henkel)

Źródło: http://www.henkel.pl/cps/rde/xchg/henkel_plp/hs.xml/90_PLP_HTML.htm

Największą rewolucję w środkach piorących wywołało wprowadzenie do receptur enzymów. Pierwsze próby ich zastosowania podjęto w Niemczech w latach 20. oraz w Szwajcarii w latach 30. W późniejszych latach zastosowano enzymy wykazujące lepszą stabilność w szerokim zakresie pH oraz w obecności wybielacza nadboranu sodu. Dzięki temu Henkel w 1968 r. wprowadził na rynek detergent Fakt do codziennego prania z zawartością enzymów, a rok później bioaktywny Persil 70. W USA produkcję proszków enzymatycznych rozpoczęto także w 1968 r. Na rynku pojawiły się takie produkty jak: środki usuwające brud, odplamiacze, proszki do prania z enzymami i zmiękczacze enzymowe [Szymanowski 1991].

W 1976 r. Henkel wprowadził na rynek pierwszy detergent do prania w temperaturze 60°C o nazwie Mustang [Henkel 2012]. Natomiast w latach 80. XX w. pojawiły się detergenty do prania w zimnej wodzie, płyny do prania automatycznego, skoncentrowane proszki do prania. W latach 90. nasiliły się ruchy proekologiczne mające na celu ochronę środowiska przed detergentami. W związku z tym producenci zaczęli wycofywać konwencjonalne proszki, zastępując je bardziej skoncentrowanymi. W Polsce w 2006 r. najwięksi producenci rozpoczęli produkcję proszków kompaktowych, co było momentem przełomowym w zakresie składu receptur [Przondo 2010].

Proszki konwencjonalne odznaczają się dużą zawartością wypełniaczy. Producenci zalecają używanie tych proszków w ilości 150 g/cykl prania przy średnim zabrudzeniu tkanin i wodzie o średniej twardości. Produkcja i dystrybucja proszków konwencjonalnych ponosi za sobą następujące konsekwencje:

- większe zużycie energii wywołane koniecznością przepuszczania przez instalacje produkcyjne dużych ilości nieaktywnych składników,
- zużywanie większych ilości opakowań,
- powiększone koszty magazynowania i transportu,
- większe zanieczyszczenie środowiska na skutek odprowadzania proszków.

Pierwsze proszki kompaktowe wyprodukowane zostały metodą suszenia rozpyłowego. Nowe technologie pozwoliły dwukrotnie zwiększyć zawartość surfaktantów w składzie nawet do

50% (wag.) oraz związków aktywnie czynnych. Wzrost gęstości nasypowej oraz redukcję masy (o 30%) osiągnięto poprzez odpowietrzanie i zmniejszenie ilości lub eliminację składników (wypełniaczy), które nie poprawiały zdolności piorącej (np. siarczan sodu). Wykorzystano również związki wielofunkcyjne i zjawisko synergizmu składników. Obecnie stosowane metody produkcji umożliwiły całkowitą eliminację procesu suszenia rozpyłowego. Wysoką gęstość nasypową otrzymuje się w wyniku aglomeracji (w połączeniu z suszeniem w złożu fluidalnym), mieszania na zimno lub wytłaczania. Wzrost gęstości nasypowej, zachowanie dużej porowatości ziaren i zwiększenie zawartości surfaktantów i innych aktywnych składników dały możliwość trzykrotnego zmniejszenia ilości proszku używanego podczas procesu prania, zwiększyły jego wydajność i obniżyły cenę jednostkowego użycia w porównaniu z tradycyjnymi produktami o niskiej gęstości nasypowej. Działania takie spowodowały redukcję ilości dozowanego proszku na poziomie 100 g/cykl prania. Wprowadzenie proszków kompaktowych przyniosło wiele korzyści, np.: zmniejszenie wielkości opakowania produktu, obniżenie kosztów produkcji, magazynowania i transportu, lepszą ochronę środowiska [Showell i Watson 2006; Waldhoff i Spilker 2006; Zoller i Sosis 2009].

Proszki tradycyjne i kompaktowe zaczęto zastępować proszkami super skoncentrowanymi o ciężarach nasypowych w Europie 780 - 850 g/l (głównie 820 - 840 g/l), a w Japonii 850 - 900 g/l. W ich składzie zamiast alkilobenzenosulfonianów stosuje się alkilosiarczany i niejonowe związki powierzchniowo czynne, nadwęglany zamiast nadboranów, a głównym wypełniaczem aktywnym jest zeolit. Dodaje się inne wypełniacze jak krzemian, cytrynian sodu. Używa się powszechnie mieszaninę enzymów: proteazy, amylazy, celulazy, lipazy, które są trwałe w proszkach zawierających środki wybielające i aktywatory wybielaczy. Tradycyjne proszki zawierają zwykle dwa lub trzy rodzaje enzymów [Przondo 2010].

Intensywne badania nad bardziej aktywnymi i wielofunkcyjnymi związkami przyczyniły się do dalszej koncentracji receptury proszków do prania. Do nowych komponentów można zaliczyć wielofunkcyjne krzemiany wielowarstwowe, współdziałające z układami surfaktantów zawierających np. glukozoamid, a także z enzymami takimi jak oksydazy. Dzięki zastosowaniu tych związków otrzymano proszki super kompaktowe pozwalające na zmniejszenie dozowania o 25% w porównaniu ze standardowymi proszkami kompaktowymi. Uzyskano również 40% obniżenie zużycia materiałów opakowaniowych oraz zmniejszono koszty transportu i magazynowania [Kikolski 2006; Cechnicki i Podkowińska 1996].

W 1987 r. wprowadzono na rynek Persil w płynie. W 1991 r. pojawił się pierwszy proszek do tkanin kolorowych Persil Color, a już rok później zaczęła się produkcja proszku silnie skoncentrowanego Persil Megaperls, który dał początek nowej generacji środków do prania. W 1997 r. Persil w płynie przybrał postać żelu jako Persil Kraft-Gel i Persil Color Gel. W 1998 r. na rynku pojawił się światowy pionier w postaci tabletek do prania Persil Tabs. Późniejszych latach Henkel wykorzystywał nową technologię w produkcji detergentów. W 2002 r. wprowadził nowy

rodzaj środka piorącego w płynie Persil Liquits, dzięki któremu dozowanie stało się łatwiejsze. W 2009 r. powstał nowy Persil ActicPower, który jest szczególnie ekonomiczny, gdyż zapewnia wysoką wydajność prania już w temperaturze 15°C [Henkel 2012].

Jedną z najważniejszych innowacji ostatnich lat wynika z próby przewyciężenia konieczności stosowania ścisłej liniowości hydrofobowych łańcuchów węglowodorowych w strukturach związków powierzchniowo czynnych, narzucanej przez surowe wymagania biodegradowalności. Poprzez selektywne wprowadzenie rozgałęzienia w łańcuchu możliwe jest zwiększenie skuteczności oraz osiągnięcie zalet aplikacyjnych, bez pogorszenia biodegradowalności. Znalezione w ten sposób rozwiązanie dla zakazanych obecnie oksyetylenowanych alkilfenoli. Analiza oksyetylenowanych pochodnych alkilowych – alkoholi C₁₃ o różnym stopniu rozgałęzienia wykazała, że wymagania biodegradowalności spełnione są dla dimerów heksylenowych lub trimerów butylenowych zastosowanych jako surowce wyjściowe. W przypadku średniego stopnia rozgałęzienia, możliwe jest także uniknięcie żółknięcia produktu podczas procesu wytwarzania [Hauthal 2008].

Zwiększa się naciski na „zielone” i naturalne surfaktanty pochodzące z roślin lub olejów roślinnych. Niestety nie udało się zastąpić estrów glicerolu i poliglicerolu, estrów sorbitanu i estrów sacharozy. Natomiast następuje wzrost znaczenia drogich alkilopoliglukozydów. Po raz kolejny zyskują zainteresowanie pochodne aminokwasów takie jak: N-acyloglutaminian, N-acylosarkozynian i N-acylopirolidonokarboksylan. Surfaktanty mogą być otrzymywane z naturalnych aminokwasów, krótkich peptydów, a także z węglowodorów i steroidów. Znaczącym przełomem było zastosowanie związków strukturalnie zbliżonych do lipidów membranowych w pierwszej krystalizacji protein membranowych. Za to odkrycie Huber, Michel i Deisenhofer otrzymali Nagrodę Nobla w 1988 r. [Nobel 1988]. Innym ważnym odkryciem jest użycie liotropowej fazy ciekłokrystalicznej jako matrycy polimeryzacji lub strącania, przyspieszania transportu materiału genetycznego przez membrany biologiczne oraz jako nowego medium reakcyjnego. Innymi nowymi i obiecującymi niejonowymi surfaktantami są monoestry, estry i dietyry mioinozytolu, tlenki fosforowe cytronelolu lub wyższych terpenoidów z hydrofobowymi łańcuchami bocznymi. Ze względu na uniwersalne właściwości N-acylo glutaminian i N-acylo sarkozynian posiadają szerokie zastosowanie. Ich powinowactwo do związków białkowych oraz właściwości pianotwórcze w warunkach neutralnego i alkalicznego pH, dobra biodegradowalność powodują, iż mogą być obszernie stosowane w produktach chemii gospodarczej. Wartościowym emulgatorem w procesach emulgowania na zimno okazał się kokoyloglutaminian sodu.

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie obecnością perfluorowanych ZPC w środowisku oraz ich zdolnością bioakumulacji w organizmach. Niezbędne jest wytwarzanie nowych związków, bezpiecznych dla zdrowia i środowiska naturalnego, którymi będzie można zastąpić stosowane obecnie fluorowane surfaktanty. Takim przykładem może być sulfonian 10-(trifluorometoksy)1-dekanu, będący degradowany do poziomu 76% w teście Zahn'a - Wellensa.

Niejonowe pochodne glikozydów zawierające grupy perfluoroalkilowe i karbaminianowe są pomocniczymi związkami powierzchniowo czynnymi (ko-surfaktanty) do stabilizacji emulsji PFC z wprowadzonymi nośnikami tlenu, a także potencjalnymi związkami antytrombotycznymi.

Nowymi pożytecznymi substancjami są polimeryczne związki amfifilowe, które posiadają niską wartość krytycznego stężenia micelnego, stabilność miceli nawet w bardzo dużym rozcieńczeniu. Pozwalają na regulowanie rozmiarów agregatów poprzez makrocząsteczkowe projektowanie. Niektóre nowe związki amfifilowe są dostępne dzięki nowej metodzie wytwarzania bloków kopolimerowych, np. poprzez tzw. polimeryzację z odwracalnym addycyjno - fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (RAFT). Cechą tych związków jest niska zdolność pianotwórcza lub jej brak. Zmienne surfaktanty wykazują indukowaną temperaturą zmianę równowagi hydrofilowo - hydrofobowej. Wrażliwe tri-bloki kopolimerowe takie jak: bloki poli(siarczanu styrenu), bloki poli(betainy), bloki poli(kwasu winylobenzoowego) wykazują zmiany pH i „wysolenia” roztworów wodnych.

Poza badaniami nad właściwościami surfaktantów, takimi jak rozpuszczalność, aktywność powierzchniowa i synergizm, rośnie zainteresowanie dynamiką adsorpcji, większym zrozumieniem ich zdolności pianotwórczych oraz interakcjami między nimi a polimerami.

Prowadzi się intensywne badania nad właściwościami powierzchniowymi nowych związków typu gemini, np. anionowych dialkiloarylodisulfonianów. Dotychczas poznano związki typu gemini pochodnych glukozy, które posiadają wysoką aktywność powierzchniową, a także kationowe surfaktanty typu gemini z przestrzennie zróżnicowanymi grupami funkcyjnymi.

Spośród wszystkich aplikacji ZPC coraz częściej decydującą rolę pełni dynamika tworzenia nowych powierzchni międzyfazowych. Znajomość zmiennych dynamicznych właściwości ZPC pozwala na lepsze zrozumienie i optymalizację procesów czyszczenia, zwilżania, otrzymywania emulsji oraz zarządzania pianą [Hauthal 2008].

2.3.2. Analiza rynku środków chemii gospodarczej w Polsce

Już w XVIII w. na terenie Polski istniały manufaktury produkujące mydło. W 1896 r. powstała w Warszawie fabryka mydła założona przez Towarzystwo Akcyjne Produktów Chemicznych Praga. Po odzyskaniu niepodległości przez Polskę powstały lepsze możliwości rozwoju. Najpierw fabrykę przejęła Spółka Akcyjna Wotitz, później Saturnia, a w 1925 r. Schicht - Lever. W 1918 r. została założona spółka Towarzystwo Akcyjne - Mydło w Krakowie przez inż. chemika Rożnowskiego, pochodzącego z krakowskiej rodziny mydlarzy, Bronisława Różyckiego i dr. Padechowicza [Sikorski 2002]. W 1919 r. wybudowano fabrykę mydła pod nazwą Fabryka Przetworów Tłuszczowych S.A. w Trzebini. Fabryka została uruchomiona w 1921 r. i produkowała środki piorące Kometa, mydła FPT, a także wody kolońskie Kolodent na licencji Serga. Znanymi i cenionymi wyrobami fabryki były takie marki jak: proszek do prania Radion (fot. 9), Vim, Elida, Białe Jeleń, Lux [Unilever 2012].

W 1919 r. w Łodzi powstała Fabryka Mydła i Kosmetyków „Hugo Güttel” założona przez Hugo Güttel'a i Józefa Wójtowicza (nazwa Ewa pojawiła się po raz pierwszy w 1951 r., a Pollena Ewa w 1971 r.) [Pollena-Ewa 2012]. W 1924 roku w Krakowie dr Leon Luster utworzył fabrykę kosmetyków Miraculum, a w Katowicach powstał zakład o nazwie Savona. W Poznaniu w 1931 r. spółka Pebeco rozpoczęła wytwarzanie kosmetyków na licencji Beiersdorf [Sikorski 2002].



Fot. 9. Jeden z najlepszych polskich plakatów reklamowych proszku do prania Radion okresu międzywojennego "Radion sam pierze" autorstwa Tadeusza Gronowskiego (1925 r.)

Źródło: <http://gornolesne.pl/p17,radion-sam-pierze-1926.html>

W 1932 r. w Bydgoszczy powstała niemiecka fabryka Persil Polska S.A., produkująca głównie proszki mydlane Persil oraz proszki do zamaczania ATA. Do wybuchu wojny zakład uległ rozbudowie, powstały m.in. warzelnia mydła, wieża rozpyłowa, co zwiększyło wydajność produkcyjną [Unilever 2012a].

W 1926 r. fabryka FPT S.A. w Trzebini została przejęta przez koncern austriacki Schicht S.A., a rok później rozpoczęła się produkcja tłuszczów i olejów jadalnych takich jak: Kunerol, Minerwa, Ceres, Gloriol, Sfinks, Nelson. W 1929 r. powstała wspólnie z koncernem holendersko - angielskim firma Schicht - Lever S.A. w Warszawie, gdzie została przeniesiona produkcja środków piorących, mydła, kremów i wód toaletowych. W fabryce w Trzebini pozostawiono wyłącznie produkcję olejów jadalnych i tłuszczów. W wyniku wybuchu wojny w 1939 r. zaprzestano działalności produkcyjnej Schicht - Lever S.A. w Trzebini do czasu, kiedy w 1943 r. okupant niemiecki przymusowo zarządził wznowienie działalności fabryki produkcji proszków piorących dla swojej armii. Po zakończeniu wojny w 1945 r. fabryka z powrotem stała się własnością państwa polskiego i zmieniła nazwę na Zakłady Tłuszczowe im. J. Marchlewskiego w Trzebini. W późniejszym czasie została przemianowana na Zakłady Przemysłu Tłuszczowego im. Jana Marchlewskiego [Unilever 2012].

Po zakończeniu wojny Spółka Pebeco w Poznaniu przyjęła nazwę Lechia, a Schicht - Lever w Warszawie – nazwę Uroda (w 1944 r. została zniszczona, a w 1950 r. odbudowana) [Sikorski 2002]. W Bydgoszczy w 1948 r. ruszyła produkcja mydła i szkła wodnego. 10 lat później została wdrożona nowa technologia produkcji mydła AS (do prania w pralkach

mechanicznych) oraz rozpoczęto produkcję popularnego proszku o nazwie Radion. W 1959 r. uruchomiono produkcję perfumowanego proszku Pralux, przeznaczonego do prania białej bielizny [Unilever 2012a].

W latach 1945 - 1958 wszystkie większe zakłady kosmetyczne zostały upaństwowione i należały do Zjednoczenia Przemysłu Przetwórczo - Tłuszczowego. W 1958 r. powstało pierwsze branżowe Zjednoczenie Przemysłu Środków Piorących i Kosmetyków, które w 1964 r. przekształciło się w Zjednoczenie Przemysłu Chemii Gospodarczej, a w 1970 r. do nazwy dodano słowo „Pollena”. Z kolei w 1982 r. powstało zrzeszenie o nazwie Pollena [Mrukot 2006].

W 1945 r. zakład w Szopienicach wznawia działalność jako państwowa fabryka chemiczna "Strahl i S-ka" i produkuje mydła, proszki do prania i margaryny. W 1951 r. zakład przyjmuje nazwę: Szopienickie Zakłady Przemysłu Tłuszczowego, a w 1962 r. łączy się z Zakładami Przemysłu Tłuszczowego im. J. Marchlewskiego w Trzebini. Dalsza działalność prowadzona jest pod wspólną nazwą Śląskie Zakłady Przemysłu Tłuszczowego [Unilever 2012].

W 1969 r. zakład w Bydgoszczy przyjął nazwę Bydgoskie Zakłady Chemii Gospodarczej Pollena. Uruchomiona została produkcja pasty IXI, pasty do prania Komfort, pasty do rąk BHP oraz mydła w proszku Efekt. W Latach 1970 - 75 na rynku pojawiły się kolejne produkty - pasta do prania Miś i proszek do prania Cypisek. W 1976 r. powstały dwa nowe wydziały - sulfonacji i produkcji proszków detergentowych Bis, Pollena [Unilever 2012a].

W okresie do 1989 r. w grupie Pollena funkcjonowało 14 fabryk produkujących kosmetyki, mydła, wyroby chemii gospodarczej i kompozycje zapachowe. Należały do niej następujące firmy:

- Pollena - Aroma (Warszawa-Białoleka),
- Bydgoskie Zakłady Chemii Gospodarczej Pollena (obecnie Unilever) - producent kosmetyków i detergentów, proszków do prania Efekt, Cypisek, Bis, Pollena, past do prania Komfort, Miś,
- Pollena - Ewa - fabryka kosmetyków w Łodzi,
- Pollena - Helenówek (obecnie L'Oréal) - fabryka kosmetyków,
- Pollena - Lechia (obecnie Beiersdorf Manufacturing Poznań Sp. z o.o., NIVEA Polska Sp. z o.o.) - fabryka kosmetyków w Poznaniu, w tym proszków do prania IXI 65 (od 1965 r.),
- Pollena - Łaskarzew (obecnie Pollena S.A.) - fabryka opakowań kosmetycznych w Łaskarzewie,
- Pollena - Malwa w Świętochłowicach (obecnie Global Cosmed),
- Pollena - Nowy Dwór Mazowiecki (obecnie Reckitt Benckiser) - fabryka produktów chemii gospodarczej,
- Pollena - Ostrzeszów – fabryka produktów chemii gospodarczej,
- Pollena - Racibórz (obecnie Henkel) - fabryka produktów chemii gospodarczej,
- Pollena - Savona w Katowicach – producent chemii gospodarczej,
- Pollena - Ścinawa w Ścinawie - producent chemii gospodarczej,
- Pollena - Uroda (ostatnio PZ Cussons Polska S.A.) - fabryka kosmetyków w Warszawie, zlikwidowana,

- Pollena - Wrocław (obecnie PZ Cussons Polska S.A.) - producent chemii gospodarczej [Wikipedia 2012a].

W Polsce do 1990 r. były również sprzedawane produkty chemii gospodarczej firmy Procter & Gamble przez sieci sprzedaży za waluty wymienialne Pewex i Baltona. W tamtym okresie produkty P&G były nieosiągalne dla większości polskich konsumentów, ponieważ przeciętne zarobki kształtowały się na poziomie 25 USD [P&G 2012].

Na przełomie lat 80. i 90. nastąpił spadek produkcji środków chemii gospodarczej. Upadek komunizmu i zmiana ustroju na demokratyczny w Polsce (1989 r.) zapoczątkowały przejście na system gospodarki rynkowej, otworzyły rynek i umożliwiły powszechny dostęp do produktów z krajów Europy Zachodniej i innych kontynentów [Bładoszewska i Janowicz 1999]. Międzynarodowe korporacje zaczęły interesować się polskim rynkiem i planować ogromne inwestycje. Przede wszystkim rozpoczęła się „wielka bitwa” o udziały w rynku. W 1991 r. Unilever zakupił większość udziałów Bydgoskich Zakładów Chemii Gospodarczej Pollena, przyjmując nazwę Lever Polska S.A., w 1992 r. Reckitt Benckiser wykupił udziały w Pollenie Nowy Dwór Mazowiecki, Henkel wykupił Pollenę Racibórz. Później w 1993 r. również brytyjski Cussons International nabył większościowe udziały Polleny Wrocław, a w 1995 r. wykupił Pollenę Urodę w Warszawie. Procter & Gamble uruchomił w 1993 r. swoją fabrykę na warszawskim Targówku, inwestując w nią 93 mln USD. Szybko stała się ona największą fabryką P&G w Europie Środkowo - Wschodniej [Żurek 1997].

W latach 1991 - 1992 w polskiej telewizji pojawiły się reklamy proszków do prania firm zachodnioeuropejskich - Unilever, Procter & Gamble, Benckiser i Henkel. Reklamowa walka producentów od tamtej pory trwa nieustannie. Koncerny zmuszone były nie tylko do kosztownych udoskonaleń proszków, ale i do wyścigu o jak najniższą cenę jednostkową produktu, która ma decydujący wpływ na wybór dokonywany przez polskiego konsumenta. Ekspansję międzynarodowych koncernów chemicznych i kosmetycznych na polskim rynku ułatwiły zarówno ogromne środki wydane na reklamę w telewizji, radiu, prasie, kinie, jak również inwestycje w lokalną produkcję. Zwiększyło to konkurencję cenową i umożliwiło szybsze dostosowanie produktu do potrzeb polskiego konsumenta. W 1995 r. producenci szamponów, past do zębów, mydeł i żeli do kąpieli, dezodorantów, kosmetyków pielęgnacyjnych, środków do prania, płynów do zmywania i środków czyszczących (również toaletowych) na reklamę w mediach wydali 179 mln zł, a w 1996 r. o 57% więcej, czyli 282 mln zł (według Amer Nielsen Research). Przy czym najbardziej kosztowna była reklama środków piorących [Żurek 1997]. Największy wpływ na zużycie środków piorących, oprócz przyzwyczajień konsumentów, ma reklama. Z sondażu przeprowadzonego wśród kierowników/właścicieli sklepów chemiczno - kosmetycznych o powierzchni do 400 m² wynika, że najbardziej skutecznym działaniem marketingowym wspierającym sprzedaż produktów chemii gospodarczej jest reklama w mediach. Na drugim miejscu została wymieniona promocja cenowa, ponad połowa respondentów wskazała polecenie

produktu przez sprzedawcę, a niewiele mniej badanych handlowców uznało promowanie produktu za pomocą gratisu dołączonego do produktu. Mniejszym zainteresowaniem cieszą się pozostałe formy promocji (tab. 3) [Olejniczak 2005].

Tab. 3. Działania promocyjne powodujące w ocenie handlowców największy wzrost sprzedaży [%] produktów chemii gospodarczej (12.2004 r.)

Rodzaj promocji	Wzrost sprzedaży [%]
Reklama w telewizji, radiu, prasie, na billboardach	76
Promocja cenowa	58
Polecenie przez sprzedawcę	51
Promocja w postaci gratisu dołączonego do produktu	47
Degustacje, prezentacje produktu w punktach sprzedaży	8
Kupony promocyjne w prasie	4
Programy lojalnościowe, np. karta stałego klienta	4
Konkursy, loterie	2

Źródło: Instytut Badania Opinii i Rynku Pentor-Poznań, 12.2004

Zagraniczne firmy wydają na reklamę swoich produktów nawet do kilkunastu procent zysków. W 1997 r. na reklamę telewizyjną proszków do prania wydano ok. 150 mln zł, przy czym najwięcej na ten cel przeznaczyły Procter & Gamble i Unilever (tab. 4) [Janowicz i Schure 1998].

Wolnorynkowe przemiany lat 90. XX w. nie były zbyt korzystne dla większości polskich firm. Ich produkty do roku 1989 były zbrylone, szarawe, zawierające nieciekawie pachnące substancje i opakowane w nieestetyczne opakowania, które szybko i łatwo rozpadały się. W okresie ekspansji zagranicznych koncernów polskie firmy próbowały przystosować się do konkurencji z renomowanymi produktami. Staraly się dorównać jakością przy niższej cenie. Zaczęły inwestować w nowe maszyny, atrakcyjniejsze opakowania oraz zaczęto ulepszać receptury produktów. Polskie produkty po części uratowało również przywiązanie do nich społeczeństwa spowodowane dziesiątkami lat użytkowania (1945 – 1989) [Żurek 1997].

Tab. 4. Wydatki [PLN] na reklamę proszków do prania przez producentów w Polsce

Reklamodawcy	Marka proszku	Wydatki na reklamę [mln zł], 1999 ²	Wydatki na reklamę [mln zł], 2000 ²	Wydatki na reklamę TV [zł], 07.2008 - 06.2009 ¹	Wydatki na reklamę TV [zł], 07.2009 - 06.2010 ¹
Procter & Gamble	Vizir	83,3	43,8	16 392 904	15 434 959
	Ariel			14 537 663	18 934 174
	Bonux			8 086 540	9 294 359
Henkel	Persil	45,8	39,4	8 905 640	8 568 060
	Rex			5 063 470	7 813 970
	Perwoll			4 588 360	-
PZ Cussons	E	16,0	13,6	3 452 830	7 195 000
Reckitt Benckiser	wszystkie	51,9	56,9	-	-
Unilever	wszystkie	22,7	52,2	-	-
Dramers	Jelp	-	-	37 022	-
Suma wydatków		219,7	205,9	61 064 429	67 240 522

Źródło: 1) TNS-OBOP, 2) Expert Monitor, Media i Marketing Polska

W Europie Zachodniej najdroższe proszki (tzw. klasy *premium*) mają ok. 50% udział w rynku. W Polsce ten udział wynosi ok. 15%, gdyż konsumenci raczej wybierają proszki do prania o średniej i niskiej cenie (85% udziału). Producenci, walcząc o konsumenta, nie tylko rezygnują z ulepszających dodatków, ale również zmniejszają objętość opakowania do 450 g.

Według MEMRB, ogólna wartość rynku (wraz ze sprzedażą bazarową) szamponów, proszków do prania, mydeł, płynów do mycia naczyń, past do zębów i kremów pielęgnacyjnych do twarzy w 1996 r. osiągnęła ponad 8,6 mld zł. Należy również wspomnieć, że miesięczne wydatki na jedną osobę w gospodarstwie domowym wynosiły 351 zł, ale na higienę osobistą przeznaczono tylko 10,9 zł [Żurek 1997].

W 1992 r. Lever Polska S.A. w Bydgoszczy zlikwidował wydział produkcji proszków mydlanych. Dwa lata później obok już istniejących wydziałów produkcji proszków i sulfonacji powstał wydział produkcji płynnych detergentów (płyny detergentowe, pasty do zębów, szampony i odżywki). Oprócz pozostałych produktów (np. proszek Pollena 2000) zaczęto produkować nowe proszki do prania OMO i Coral, pasty do zębów Signal oraz szampony Clear. W maju 1996 r. firma Lever Polska S.A. przyjęła nazwę Unilever Polska S.A. Oddział Detergentów i Kosmetyków, która funkcjonuje do dzisiaj. W 1998 r. zaczęto produkować toaletowe kostki zapachowe, natomiast w 2002 r. zrestrukturyzowano fabrykę po zamknięciu wydziału produkcji proszków detergentowych. Dzięki wprowadzonym zmianom zwiększyły się zdolności produkcyjne wydziału produkcji kosmetyków [Unilever 2012a].

Pod koniec 1995 roku ponad 1/2 rynku proszków do prania była zdominowana przez marki takie jak: E, Vizir, Pollena 2000, Dosia i Bryza (według MEMRB). Wielka piątka, tj. Reckitt Benckiser, PZ Cussons, Henkel, Unilever i Procter & Gamble od początku lat 90. przejęła 90% polskiego rynku proszków i płynów do prania (według Amer Nielsen Research). Przewaga zarówno pod względem ilościowym jak i wartościowym utrzymuje się do dzisiaj, natomiast na skutek wzajemnej i nieustannej walki o każdego konsumenta zmieniają się tylko ich udziały w rynku (tab. 5 i 6) [Żurek 1997].

Tab. 5. Udziały ilościowe głównych producentów proszków do prania w polskim rynku w latach 1997 - 2010

Udział ilościowy w rynku [%] w okresie	Procter & Gamble	Reckitt Benckiser	Henkel	Unilever	PZ Cussons	Inne
1997	28	22	12	16	14	8
1999	35	22	12	11	11	9
2000	36	22	13	10	9	10
09.2002 – 08.2003	39	17	17	7	9	11
11.2004 – 10.2005	38,2	17,3	17,3	4,2	11,6	2
11/12.2005 – 09/10.2006	36	18	17	5	13	11
11.2007 – 10.2008	36	-	-	-	-	-
07.2008 – 06.2009	32	19	23	3	10	7
07.2009 – 06.2010	30,9	18,4	23,3		27,4	

Źródło: MEMRB, Benckiser

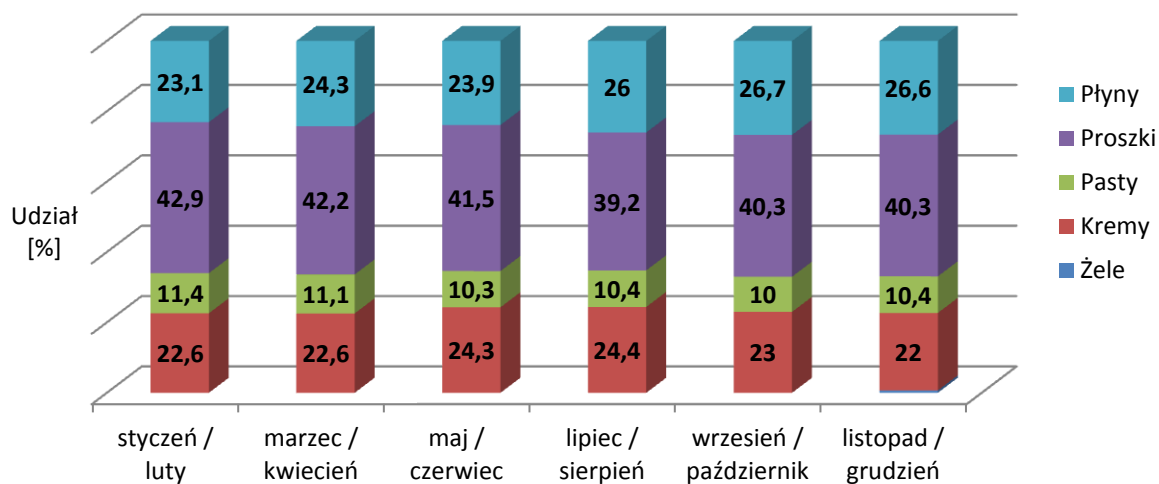
Tab. 6. Udziały wartościowe gł. producentów proszków do prania w polskim rynku w latach 1999 - 2010

Udział wartościowy w rynku [%] w okresie	Procter & Gamble	Reckitt Benckiser	Henkel	Unilever	PZ Cussons	Inne
1999	35	16	14	15	14	6
2000	40	19,3	13,4	12,3	8,8	6,2
09.2002 – 08.2003	39	17	18	9	8	9
11.2004 – 10.2005	40,5	16,8	19,4	3,8	10,5	2
11.2005 – 10.2006	40	16	20	-	11	-
01.2008 – 12.2008	40	18	21	20		
07.2008 – 06.2009	36	16	25	2	9	7
07.2009 – 06.2010	35,8	16,4	25,9	21,9		

Źródło: MEMRB, Benckiser

Pozycję lidera utrzymuje nieustannie największy amerykański koncern Procter & Gamble i żadna firma nie jest mu w stanie obecnie zagrozić. Na pozycję wicelidera w ostatnich latach wszedł Henkel i utrzymuje kilkuprocentową przewagę nad trzecim z kolei koncernem Reckitt Benckiser. O czwartą pozycję na rynku bez przerwy zmagają się Unilever i PZ Cussons.

W latach 90. systematycznie rosła podaż i sprzedaż środków do prania i mycia (według GUS). W 1993 r. sprzedaż wyniosła 305 tys. ton, a w 1997 r. wzrosła do ponad 380 tys. ton. Przeciętny Polak zużywał ok. 7 - 8 kg proszku do prania w 1997 r., podczas gdy mieszkaniec UE - ok. 20 kg. W wyniku kampanii promocyjnej rynek środków czyszczących podzielił się w sposób przedstawiony na rys. 10. Największy udział mają proszki (roczne zużycie ok. 7 tys. ton). Popularność proszków wyjaśnia się ich niską ceną w porównaniu do pozostałych produktów. Jednak intensywna reklama zwiększyła popyt na płyny do czyszczenia (27% udziału) przekonując, że mleczka i żele nie zarysowują powierzchni w przeciwieństwie do proszków [Janowicz i Schure 1998].



Rys. 10. Podział środków czyszczących na segmenty i udziały [%] w polskim rynku w 1996 r.

Źródło: Amer Nielsen Research, Poradnik handlowca, nr 8, 1997

Z danych GUS wynika, że od czasu zmian w polityce i gospodarce państwa najniższą podaż omawianych produktów odnotowano w 1995 r. Jednakże po okresie załamania na rynku

środków do prania i mycia, obserwuje się wzrost ich produkcji. W następnych latach oba te wskaźniki wzrastały i przewyższyły wartości z 1993 r. [Bładoszewska i Janowicz 1999].

Tab. 7. Produkcja, podaż i sprzedaż środków do prania i mycia w latach 1985 - 1999

Środki do prania i mycia: mydła, proszki i granulki do prania							
Produkcja [tys. ton]	1985	1990	1995	1996	1997	1998	1999
	301	243	277	278	319	341	300
Podaż [tys. ton]	1993	1994	1995	1996	-	-	-
	298	324	287	331	-	-	-
Sprzedaż [tys. ton]	1993	1994	1995	1996	-	-	-
	305	321	286	327	-	-	-

Źródło: GUS

Rok 1999 odznaczył się spadkiem produkcji środków do prania i mycia z 340 tys. ton (1998 r.) do 300 tys. ton (tab. 7). Zanotowano natomiast wzrost produkcji płynów do prania z 18,8 do 19,4 tys. ton. Wartość sprzedaży środków do prania i mycia nieznacznie wzrosła z 1,11 do 1,16 mld zł. Nieustanną walkę o konsumenta najlepiej obrazują wydatki na reklamę. W 1999 r. liderem w tym zakresie okazał się P&G, który wydał na reklamę 101,4 mln zł, na drugim miejscu uplasował się Benckiser (75,9 mln zł), a na trzecim Unilever (61,8 mln zł). W pierwszym półroczu 2000 r. na pierwszym miejscu znalazł się Unilever (82 mln zł), a na kolejnych P&G (75,2 mln zł) i Kosmeor (71,3 mln zł). Zdecydowanie największy ilościowy i wartościowy udział w rynku środków do prania miały proszki [Jabłoński i Lewandowska 2001].

Pod koniec XX wieku w Europie Zachodniej szybko rozwijał się segment proszków 2w1, dzięki którym uzyskano oszczędność czasu i zmniejszyły się koszty. W cenie proszku uzyskano produkt, który pełnił również funkcję płynu do zmiękczenia tkanin. W Polsce firma Cussons wprowadziła E 2w1, a P&G - Bold 2w1. Udział proszków do prania tkanin kolorowych i białych został podzielony niemal po równo, ale zaczął tracić na rzecz proszków 2w1, które z roku na rok zwiększyły swoje udziały (tab. 8). Potwierdziły to badania wskazujące, że ponad 50% badanych konsumentów akceptowało tego typu produkty, gdyż dobrze zastępują one osobny płyn zmiękczący [Janowicz i Schure 1998].

Tab. 8. Udziały ilościowe i wartościowe różnych rodzajów proszków do prania (11.2006 - 12.2011)

Rodzaje proszków do prania	Udział wartościowy [%], 11.2006 - 10.2007	Udział ilościowy [%], 11.2007 - 10.2008	Udział wartościowy [%], 11.2007 - 10.2008	Udział ilościowy [%], 11.2008 - 10.2009	Udział wartościowy [%], 11.2008 - 10.2009	Udział wartościowy [%], 01.2011 - 12.2011
Proszki do tkanin kolorowych	48	50,5	49,9	51	50	53,2
Proszki do tkanin białych	47	43,5	43,7	41	41	39,3
Proszki 2w1	5	8	9	10,1	11,4	7,5

Źródło: AC Nielsen

W 1999 r. polski rynek proszków do prania różnił się od standardów europejskich. W Europie Zachodniej produkowano więcej wyrobów skoncentrowanych. Polski rynek proszków

podzielony był na trzy grupy cenowe (tab. 9): *economy*, *value* i *premium*. W Polsce konsument najchętniej kupował proszki konwencjonalne z grupy *economy* i oprócz tego często stosował dodatkowe zabiegi zwiększające skuteczność prania (wielogodzinne moczenie przed praniem, traktowanie tłustych plam płynem do mycia naczyń) [Nowak 2000].

Tab. 9. Podział proszków do prania (mających udział > 1%) ze względu na kategorię cenową w 1999 r.

PREMIUM (najwyższa kategoria cenowa)		VALUE (średnia kategoria cenowa)	ECONOMY (najniższa kategoria cenowa)
Rok	Udział w rynku [%]	Udział w rynku [%]	Udział w rynku [%]
1996/97	21	55	24
1998/99	24	51	25
2000	28	49	23
Ariel (P&G) Persil (Henkel) Omo (Unilever) Lanza (Benckiser) Rafa (Cussons)		Vizir (P&G) Pollena 2000 (Unilever) Orion (Henkel) Bryza (Benckiser) E-kolor (Cussons) E-uniwiersal (Cussons) Perwoll (Henkel) Perła (Benckiser)	Bonus Tix (P&G) Dosia (Benckiser) Pollena Rex (Henkel) E-automat (Cussons) E-standard (Cussons)

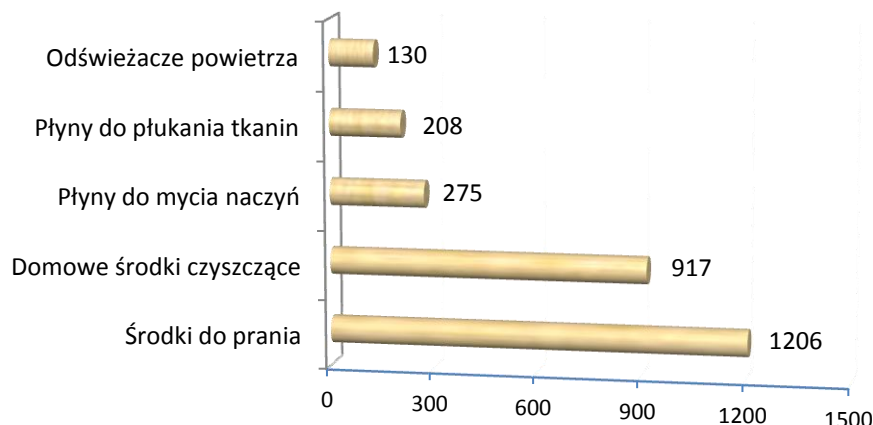
Źródło: Poradnik handlowca, nr 1, 2000

Należy jednak zaznaczyć, że w latach 1996 - 2000 udział wartościowy proszków do prania z kategorii *premium* miał tendencję wzrostową. Oznacza to, że Polscy konsumenci coraz częściej sięgali po najdroższe proszki. Producenci tych wyrobów wyższą cenę tłumaczyli wartościami dodatkowymi, np. dodatkiem składników uszlachetniających lub większym, ekonomicznym opakowaniem. W grupie *value for money* (dobra jakość za właściwą cenę) zmiany zapoczątkował P&G, wprowadzając na rynek w 1998 r. Bold 2w1, który dodatkowo zawierał składnik zmiękczający. Również Henkel zaproponował ten środek w Orionie oraz Perwollu. Kategorię *economy* reprezentowała największa liczba marek, ale ich udział w rynku powoli malał. Najszybciej traciły swoje udziały marki niereklamowane i coraz rzadsze marki lokalne. Malał udział proszków do prania ręcznego i w pralkach wirnikowych. Produkty specjalistyczne (proszki do prania wełny i tkanin delikatnych, odplamiacze, proszki do prania firanek) utrzymywały udział na poziomie 4% [Nowak 2000].

Wiosną 2000 r. trzy koncerny P&G, Unilever i Henkel zawarły porozumienie w sprawie standaryzacji opakowań proszków. Zdecydowano się na łatwiejsze w przeliczaniu opakowania 1,5 kg, 3 kg, 6 kg i 9 kg zamiast dotychczasowych 2,4 kg, 3,6 kg i 5,4 kg. Decyzja miała ułatwić konsumentom przeliczanie opłacalności danego opakowania, zwiększyć popyt na proszki danych producentów oraz przystosować się do wymogów Europy Zachodniej [Jabłoński i Lewandowska 2001].

Podobnie jak w latach poprzednich w okresie od 09.2002 r. do 08.2003 r. największą grupę wśród produktów chemii gospodarczej stanowiły środki do prania (rys. 11). Ich wartość wynosiła 1,2 mld zł (tab. 10). W okresie od 10.2001 r. do 09.2002 r. Polacy kupowali najwięcej środków przeznaczonych do prania w pralce (94%), a najmniej wydawali na środki do prania ręcznego (6%).

Wiąże się to z tym, iż ponad 97% gospodarstw domowych posiadało pralkę i zużywało średnio 15 kg środków piorących rocznie [Sztolcman, Puakowski i Janowicz 2003; Andrzejewska 2003].



Rys. 11. Wartość sprzedaży [mln zł] produktów chemii gospodarczej w Polsce (09.2002 – 08.2003)
Źródło: MEMRB

Statystyczny Polak zużył w 1999 r. 5,4 kg proszku do prania. Mimo wzrostu jest to ilość jednak wciąż mniejsza w porównaniu z krajami Europy Zachodniej. Należy pamiętać, że podawanie zużycia proszków w tonach z czasem przestaje być miarą poziomu czystości społeczeństwa, gdyż produkty te są zastępowane przez koncentraty w płynie lub tabletkach [Andrzejewska 2001]. Sprzedaż ilościowa środków do prania na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat oscyluje wokół ilości 200 mln kg. Sprzedaż wartościowa od 2002 do 2005 r. malała, a w następnych latach wzrastała do 2010 r. (tab. 10). W 2011 r. odnotowano 5% spadek i obecnie wartość sprzedaży wynosi ok. 1,4 mld zł [Chemia i biznes 2012b].

Tab. 10. Sprzedaż ilościowa i wartościowa środków do prania w Polsce (1996 – 2011)

Okres	Sprzedaż ilościowa środków do prania [mln kg]	Sprzedaż wartościowa środków do prania [mld zł]
1996 ¹	199	-
1997 ¹	201	-
1998 ¹	206	1,11
1999 ¹	209	1,16
2000 ¹	210	-
11.2000 – 10.2001 ³	-	1,3
11.2001 – 10.2002 ²	-	0,96
09.2002 – 08.2003 ²	-	1,206
01.2004 – 12.2004 ³	187,037	1,103
01.2005 – 12.2005 ³	190,05	1,098
11.2005 – 10.2006 ²	181	1,2
03.2006 – 02.2007 ²	174,8	1,1725
11.2008 – 10.2009 ²	199	1,454
07.2009 – 06.2010 ⁴	201,3	1,5
01.2011 – 12.2011 ³	208	1,4

Źródło: 1) GFK, Henkel, 2) MEMRB, 3) AC Nielsen, 4) Target Index Group MillwardBrown SMG/KRC

W 1996 r. najpopularniejszym proszkiem był E (PZ Cussons). Rok później E spadł na drugie miejsce, a najczęściej używanym produktem przez gospodarstwa domowe stał się Vizir (24,02% w 2011 r.) [Dawiec 2012], który obecnie posiada największy udział ilościowy i wartościowy w rynku. Za nim znajdują się Persil, Ariel, Bryza i inne proszki (tab. 11 i 12) [Piątek - Kaczmarek 2002; Rudzińska 2010].

Tab. 11. Udziały ilościowe i wartościowe [%] gł. marek proszków do prania w Polsce (01.2008 - 06.2010)

Proszek do prania	Udział wartościowy [%], 01.2008 - 12.2008 ¹	Udział ilościowy [%], 07.2008 - 06.2009 ¹	Udział wartościowy [%], 07.2008 - 06.2009 ¹	Udział ilościowy [%], 07.2009 - 06.2010 ¹	Udział wartościowy [%], 07.2009 - 06.2010 ²
Vizir	23,7	19,6	23,4	19,6	22,5
Persil	13,8	10,4	14,3	11,2	14,5
Ariel	8,9	-	7,6	-	-
Bryza	-	-	-	12,9	9,4
Inne	53,6	59	54,7	56,3	53,6

Źródło: 1) MEMRB, 2) Target Index Group MillwardBrown SMG/KRC

Tab. 12. Najczęściej używane proszki do prania wśród gospodarstw domowych w Polsce (12.1996 - 03.2010)

Proszek do prania	Wielkość sprzedaży [%], 11-12.1996 ¹	Udział w rynku [%], 1997 ³	Udział w rynku [%], 04.1998 ⁴	Udział w rynku [%], 2000 ²	Udział w rynku [%], 10.2001 - 09.2002 ²	Udział w rynku [%], 01.2005 - 12.2005 ²	Udział w rynku [%], 07.2008 - 06.2009 ²	Udział w rynku [%], 04.2009 - 03.2010 ²
Vizir (P&G)	12,7	23,51	18	26,8	26	27,3	27,7	26,5
Dosia (Benckiser)	8,9	11,82	-	16,6	18,7	16,1	8,2	6,9
Ariel (P&G)	6,8	11,82	-	11,7	10,3	10,7	13,2	12,7
Bryza (Benckiser)	7,5	9,85	7	11,1	9,2	9	9,5	10,5
Pollena 2000 (Unilever)	11,1	8,69	10	10,4	6,7	2,8	-	-
Persil (Henkel)	-	4,54	-	9,3	9,3	9,9	14	14,5
Tix Bonux (P&G)	6,3	5,4	-	6,4	-	-	-	-
Omo (Unilever)	3,7	8,05	-	6,3	5,2	-	2,6	-
Pollena Rex (Henkel)	4,1	-	-	6,3	-	-	-	-
E (Cussons)	14,8	13,49	-	5,8	3,7	5,5	-	4,1
E Automat (Cussons)	-	-	-	-	3,4	3,1	4	-
Bonux (P&G)	-	-	-	-	12,1	10,2	9,6	9,7
Rex (Henkel)	-	2,48	-	-	8	8,4	7,4	7,5
Orion (Henkel)	3,6	1,88	2	-	-	-	-	-
Tornado (Benckiser)	2,6	-	-	-	-	-	-	-
Lanza (Benckiser)	2,4	1,16	-	-	-	-	-	-
Inne	15,5	-	-	-	-	-	-	-

Źródło: 1) MEMRB, 2) Target Index Group MillwardBrown SMG/KRC, 3) Estymator, 4) Unilever

Głównym napędem rozwoju krajowej produkcji środków chemii gospodarczej jest od kilku lat dynamicznie rosnący eksport. Przystąpienie Polski do UE (1.05.2004 r.) nie zmieniło sytuacji na rynku środków piorących (udziałów poszczególnych firm) [Sikorski 2005], ale dało szanse rozwojowe przed segmentem chemii gospodarczej. Polska stała się na rynku europejskim jednym z nowych, dynamicznie rozwijających się regionów produkcji tych wyrobów. Nastąpiło bardzo

szybkie tempo wzrostu eksportu, które do momentu wybuchu globalnego kryzysu gospodarczego wynosiło przeciętnie ok. 15% rocznie. W latach 2009 – 2011 przyszło załamanie wzrostu większości gospodarek w Unii Europejskiej, a wraz z nim stagnacja w obszarze eksportu wyrobów chemii gospodarczej. W wyniku osłabienia złotówki w 2009 r. nastąpiło pogorszenie warunków importu (spadek o 15%), ale także częściowe poprawienie sytuacji eksporterów. W 2010 r. import zdołał powrócić do poziomu sprzed kryzysu. W okresie 2009 - 2011 eksport wzrósł o ok. 9,5%, co jednak w porównaniu z poprzednimi latami oznacza wyraźne spowolnienie [Chemia i biznes 2012].

W 2006 r. tradycyjne proszki do prania zastąpiono proszkami kompaktowymi. W związku z tym przeprowadzono szeroką kampanię w mediach, promującą produkty z logo „Euro Compact” oraz edukującą konsumentów na temat dozowania nowych proszków i korzyści płynących dla konsumentów oraz środowiska [Sylwiak 2007].

Na początku 2009 r. firma Procter & Gamble unowocześniła swoje proszki Vizir i Ariel. Wprowadzono do nich enzym powodujący, że włókna tkaniny są wygładzane w trakcie procesu prania. Dzięki temu uciążliwe cząsteczki brudu takie jak błoto, rdza czy kurz nie przywierają mocno do tkaniny i są łatwiejsze do usunięcia. Były to pierwsze tego typu produkty na rynku polskim [Orlik 2009].

Tab. 13. Udziały ilościowe i wartościowe [%] środków do prania w Polsce w latach 2000 - 2011

Środki do prania	Proszki	Płyny	Żele	Tabletki	Pasty	Mydła	Płatki mydlane
Udział ilościowy [%], 12.2000 ²	93,6	4,5	0,3	0,4	0,5	0,7	-
Udział wartościowy [%], 12.2000 ²	92,3	4,9	0,7	1,1	0,4	0,6	-
Udział wartościowy [%], 11.2002 – 10.2003 ³	85	12			3		-
Udział ilościowy [%], 01.2004 – 12.2004 ²	90,5	1,2	1,4		6,8		
Udział wartościowy [%], 01.2004 – 12.2004 ²	86,8	1,4	2,6		9,2		
Udział ilościowy [%], 01.2005 – 12.2005 ²	90,4	1,3	1,3		7		
Udział wartościowy [%], 01.2005 – 12.2005 ²	86,9	1,5	2,5		9,2		
Udział wartościowy [%], 11.2006 – 10.2007 ¹	88,1	9,6	1,4	-	-		0,8
Udział wartościowy [%], 11.2007 – 10.2008 ¹	85	11	2,4	-	-		1,2
Udział wartościowy [%], 07.2008 – 06.2009 ¹	85	11	2,5	-	-		1,5
Udział wartościowy [%], 07.2009 – 06.2010 ³	86	14		-	-	-	-
Udział wartościowy [%], 01.2011 – 12.2011 ²	79,3	15,8			5		

Źródło: 1) MEMRB, 2) AC Nielsen, 3) Poradnik handlowca, nr 1, 2004

W 2011 r. krajowa sprzedaż detaliczna wyrobów chemii gospodarczej ukształtowała się na poziomie ponad 3,7 mld zł. Środki piorące należą nadal do jednego z największych segmentów na rynku chemii gospodarczej (ponad 50% wartości sprzedaży w 2011 r.) [Chemia i biznes 2012b]. W tej grupie występuje wiele produktów, a ich udziały zmieniają się w różnym tempie. Sprzedaż

proszków do prania charakteryzuje się dużą stabilnością. Najczęściej wybierane są opakowania 2 - 3 kg, ale również rośnie zainteresowanie większymi. Według badań firmy Henkel polski konsument ceni sobie takie walory proszków jak: skuteczność usuwania plam, wybielanie oraz ładny, świeży zapach.

Oprócz proszków do prania coraz bardziej popularne stają się produkty innowacyjne takie jak środki do prania w postaci tabletek, płynu, mlecza, żelu czy pasty. Zwiększają się udziały w rynku płynów, które dzięki ulepszonej recepturze stały się równie skuteczne w usuwaniu brudu jak proszki (tab. 13). Dodatkowo niektóre z nich mają możliwość „ochrony” czarnych kolorów, a dzięki określonym enzymom likwidują efekt zmechacenia na tkaninie. Oprócz tego płyny do prania są łagodniejsze dla środowiska i skóry człowieka [Masal 2009].

Obecnie w Polsce istnieje wiele fabryk wytwarzających produkty chemii gospodarczej. Do najważniejszych z nich można zaliczyć:

- Fabryka Substancji Zapachowych Pollena – Aroma Sp. z o.o. (Warszawa - Białołęka),
- Unilever Polska Sp. z o.o. – producent kosmetyków i detergentów,
- Pollena - Ewa – fabryka kosmetyków w Łodzi,
- L'Oréal Polska Spółka z o.o. – fabryka kosmetyków,
- Beiersdorf Manufacturing Poznań Sp. z o.o., Nivea Polska Sp. z o.o. – fabryka kosmetyków i dział logistyki w Poznaniu,
- Global Cosmed Group – producent kosmetyków, płynów do prania Sofin, płynów i koncentratów do płukania tkanin, środków czystości Kret, Robot, Izo,
- Reckitt Benckiser (Poland) S.A. (Nowy Dwór Mazowiecki) – fabryka produktów chemii gospodarczej, w tym środków do prania Bryza, Dosia, Lovela, Woolite,
- Pollena Przedsiębiorstwo Chemii Gospodarczej Sp. z o.o. (Ostrzeszów) – fabryka produktów chemii gospodarczej, w tym proszków, płatków i płynów do prania Dwidzius, proszków Enzymat 83, Biały Jeleń, płynów do prania FF i Dr Reiner, Impet Professional, Meteor, past do prania Komfort Automat,
- Henkel Polska Sp. z o.o. (Racibórz) – fabryka produktów chemii gospodarczej, w tym proszków do prania Persil, Rex, Perwoll, Dato,
- Katowickie Zakłady Chemii Gospodarczej Pollena - Savona Sp. z o.o. – producent chemii gospodarczej, w tym płynów do prania Alga, Komfort, płynów do płukania K,
- Pollena - Ścinawa S.A. – przedsiębiorstwo chemii gospodarczej, w tym proszków do prania Pollena Samba, Pollena Gracja,
- PZ Cussons Polska S.A. (Wrocław) – producent chemii gospodarczej, w tym proszków do prania IXI, proszków i żeli do prania E, płynów do prania Kokosal,
- Procter & Gamble DS Polska Sp. z o.o. (Warszawa) – producent kosmetyków i akcesoriów dla urody i zdrowia, wyrobów chemii gospodarczej, w tym proszków i płynów do prania Ariel, Vizir, Bonux, Dreft, płynów do płukania Lenor,

- Zakłady Chemiczne Unia Spółdzielnia Pracy (Poznań) – producent środków czystości np. Tytan, Tajfun, Emu, Ligia,
- PCC Rokita S.A. (Brzeg Dolny) – producent i dystrybutor ponad 400 produktów, które wykorzystują takie branże jak: przemysł tworzyw sztucznych, kosmetyczny, budowlany, tekstylny oraz chemia gospodarcza i przemysłowa,
- Lakma Strefa Sp. z o.o. (Warszowice) – producent chemii profesjonalnej, budowlanej i gospodarczej, np.: proszków i płynów do prania, koncentratów do płukania Pollena Astra,
- Clovin S.A. (Czyżew) – producent środków do prania: Clever, Multi Color, Spiro, Praktik Color, Clovin II Septon,
- Gold Drop Sp. z o.o. (Limanowa) – producent płynów do prania i płukania Booster,
- Grupa Inco S.A. (Góra Kalwaria, Borów, Susz, Izabelin - Hornówek) – producent chemii gospodarczej, w tym płynów i żeli do prania Ludwik,
- Libella Sp. z o.o. (Warszawa, Kałuszyn, Kotuń) – producent chemii gospodarczej, w tym żeli, płynów i balsamów do prania Wezyr, Bil.

2.3.3. Analiza rynku środków chemii gospodarczej w Europie i na świecie

Wartość rynku artykułów chemii gospodarczej w Unii Europejskiej w 2007 r. oszacowano na ponad 35 mld euro i oznaczało to wzrost o ok. 4% w porównaniu z rokiem poprzednim. Taką wartość osiągnęły wszystkie obroty środkami chemii gospodarczej stosowanymi w gospodarstwach domowych (29 mld euro) oraz na skalę przemysłową w zakładach produkcyjnych i instytucjach (6,5 mld euro). Dodatkowo po uwzględnieniu rynków krajów spoza UE takich jak: Chorwacja, Serbia, Czarnogóra, Norwegia, Szwajcaria, Rosja i Turcja wartość europejskiego rynku wyrobów chemii gospodarczej wyniosła ok. 41 mld euro.

Prawie połowa wartości sprzedaży (49%) produktów stosowanych w gospodarstwach domowych krajów UE przypadła na środki piorące do tkanin. Na kolejnym miejscu (16%) znalazły się środki do ręcznego czyszczenia powierzchni, a na następnych - środki do mycia naczyń oraz artykuły do pielęgnacji i konserwacji. Wszystkie artykuły odnotowały wyraźny wzrost sprzedaży w 2007 r. (tab. 14).

W przypadku rynku wyrobów chemii gospodarczej dla zakładów produkcyjnych i instytucji największy udział (27%) mają środki do czyszczenia i sprzątania fabryk, zakładów, środków transportu itp. Na drugim miejscu (23%) znalazły się preparaty do utrzymania czystości w kuchniach: jadłodajni, restauracji, barów, cateringu itp. Trzecie miejsce (18%) przypadło środkom czystości używanym w przygotowywaniu oraz pakowaniu żywności i napojów. Również w tym sektorze zanotowano wzrost sprzedaży (tab. 15) [Brzozowski 2009].

Wartość produkcji artykułów chemii gospodarczej w krajach UE jest trudna do oszacowania ze względu na brak danych o niektórych towarach. Gdy liczba producentów

określonego towaru jest mała, wówczas istnieje konieczność zachowania tajemnicy statystycznej. Wartość produkcji w UE można oceniać na ok. 15 mld euro.

Tab. 14. Struktura towarowa i dynamika sprzedaży artykułów chemii gospodarczej domowego użytku w krajach UE, Norwegii i Szwajcarii w 2007 i 2008 r.

Produkty chemii gospodarczej	Udział [%] 2007 ¹	Udział [%] 2008 ²	Wartość obrotów [mln euro] ¹ 2007	Dynamika w 2007 r. (2006 r. = 100) ¹
Środki do prania tkanin	49	49	14404	102,9
Preparaty do ręcznego czyszczenia powierzchni	16	16	4541	103,7
Środki do mycia naczyń	13	14	3865	105,6
Artykuły do pielęgnacji i konserwacji mebli, podłóg, skóry itp.	13	13	3752	106,8
Mydła	5	5	1475	102,2
Środki wybielające i dezynfekujące	4	3	1375	105,2

Źródło: 1) AISE, 2) Euromonitor International

Tab. 15. Struktura towarowa i dynamika sprzedaży artykułów chemii gospodarczej dla zakładów produkcyjnych i instytucji w krajach UE, Norwegii i Szwajcarii w 2007 r.

Produkty chemii gospodarczej	Udział [%]	Wartość obrotów [mln euro]	Dynamika (2006 r. = 100)
Środki do czyszczenia i sprzątania urządzeń i obiektów technicznych	27	1770	102,0
Preparaty do utrzymania czystości w kuchniach zbiorowego żywienia, cateringu itp.	23	1510	102,7
Środki do przygotowywania i pakowania żywności i napojów	18	1175	102,6
Preparaty do utrzymania czystości budynków	14	920	102,8
Preparaty stosowane w pralniach	10	645	102,4
Pozostałe	8	535	102,9

Źródło: AISE

Największym producentem artykułów chemii gospodarczej w UE są Niemcy. Jednak ich udział w całej produkcji unijnej zmniejszył się z 25% (2005 r.) do 22% w 2006 r. Na kolejnych miejscach znajdują się: Włochy (17%), Wielka Brytania (15%), Hiszpania (14%). Polska znajduje się na szóstym miejscu z 4% udziałem w produkcji UE.

Unia Europejska jest większym konsumentem wyrobów chemii gospodarczej niż ich producentem. W 2007 r. łączna wartość konsumpcji wyniosła 28,5 mld euro. Największe zużycie tych produktów występuje w Wielkiej Brytanii, Włoszech, Francji, Niemczech (tab. 16) [Brzozowski 2009].

Unia Europejska należy do największych eksporterów produktów chemii gospodarczej na świecie. W 2007 r. wartość eksportu wynosiła ponad 13,5 mld euro. Pierwsze miejsce ze sprzedażą o wartości 3,3 mld euro zajmują Niemcy, co stanowiło 25% całego eksportu UE. Polska w tej klasyfikacji zajęła ósme miejsce z eksportem o wartości prawie 510 mln euro (4% w UE).

Całkowita wartość importu w krajach UE w 2007 r. wyniosła prawie 11 mld euro. Wśród importerów dominują Niemcy (1,6 mld euro) z 14,6% udziałem, natomiast Polska zajęła ósmą pozycję z udziałem 4% całego importu krajów UE (tab. 17) [Brzozowski 2009].

Tab. 16. Sprzedaż artykułów chemii gospodarczej dla gospodarstw domowych w krajach UE (2007 r.)

Kraj w UE	Sprzedaż w UE [mld euro]	Udział w sprzedaży UE [%]
Wielka Brytania	4,7	16,5
Włochy	4,0	14,0
Francja	3,8	13,3
Niemcy	3,8	13,3
Hiszpania	2,9	10,2
Polska	1,0	3,5
Holandia	0,8	2,8
Grecja	0,7	2,5
Belgia	0,6	2,1
Portugalia	0,6	2,1
Austria	0,5	1,8
Kraje powyżej	23,3	81,8
Pozostałe kraje	5,2	18,2
Razem	28,5	100,00

Źródło: Biuletyn Euro Info, nr 1, 2009

Tab. 17. Eksport i import artykułów chemii gospodarczej w krajach Unii Europejskiej w 2007 r.

Kraj w UE	Sprzedaż w eksporcie UE [mln euro]	Udział w eksporcie UE [%]	Sprzedaż w imporcie UE [mln euro]	Udział w imporcie UE [%]
Niemcy	3346,1	24,7	1603,8	14,6
Belgia	1510,9	11,2	1002,6	9,1
Wielka Brytania	1407,1	10,4	1299,1	11,9
Francja	1395,7	10,3	1498,4	13,7
Włochy	1225,0	9,1	725,7	6,6
Holandia	1097,5	8,1	705,6	6,4
Hiszpania	714,1	5,3	583,7	5,3
Polska	508,9	3,8	433,8	4,0
Czechy	508,8	3,8	269,2	2,5
Austria	287,9	2,1	385,0	3,5
Dania	358,6	2,7	-	-
Szwecja	272,3	2,0	319,8	2,9
Kraje powyżej	12632,9	93,4	8826,7	80,5
Pozostałe kraje	896,1	6,6	2130,9	19,5
Razem	13529,0	100,0	10957,6	100,0

Źródło: Eurostat, Biuletyn Euro Info, nr 1, 2009

Duże perspektywy wzrostu sprzedaży artykułów chemii gospodarczej stwarza rynek rosyjski, na którym zużycie tych produktów w dalszym ciągu jest o wiele niższe niż w UE czy Stanach Zjednoczonych. W 2007 r. wartość rosyjskiego rynku chemii gospodarczej wynosiła ok. 3,3 mld USD i była 3-krotnie większa od rynku ukraińskiego. Wartość rocznego importu Rosji osiągnęła ponad 400 mln USD (w tym z krajów UE prawie 350 mln USD), z czego ok. 20% przypada na import z Polski. Przeważająca część produktów, trafiająca do Rosji, to organiczne

środki powierzchniowo czynne oraz preparaty do prania i czyszczenia. Pozycję lidera utrzymują dostawcy z Polski, którzy dostarczają głównie środki do prania i czyszczenia (np. Dosia), stanowiące ponad 90% polskiego eksportu w tej grupie produktów. Właściwie jedynym konkurentem w tym obszarze są firmy niemieckie eksportujące organiczne niejonowe surfaktanty [Brzozowski 2009].

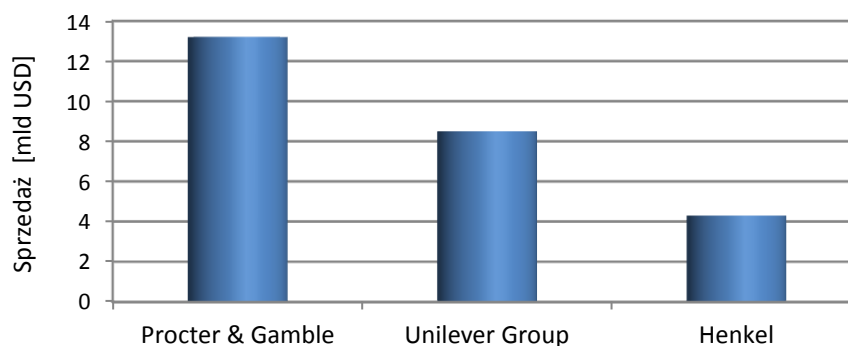
W 2011 r. całkowita wartość rynku chemii gospodarczej w Unii Europejskiej, Norwegii i Szwajcarii wyniosła 27,7 mld euro i wzrosła o 1% w porównaniu z rokiem poprzednim (27,4 mld euro). Z kolei całkowita produkcja osiągnęła 12 mln ton (11,6 mln ton w 2010 r.). Największy udział wciąż mają środki piorące (48%), posiadające dużą przewagę nad środkami do czyszczenia twardych powierzchni czy środkami do mycia naczyń (tab. 18) [A.I.S.E. 2011, 2012].

Tab. 18. Udział w rynku oraz sprzedaż wyrobów chemii gospodarczej w UE, Norwegii i Szwajcarii (2010 - 2011)

Produkty chemii gospodarczej	Udział w rynku [%], 2010	Sprzedaż [mln euro], 2010	Udział w rynku [%], 2011	Sprzedaż [mln euro], 2011
Środki piorące	51	14500	48	13313
Środki do czyszczenia twardych powierzchni	17	4893	21	5735
Środki do mycia naczyń	15	4183	15	4201
Środki do konserwacji	14	3987	14	3809
Wybielacze	3	896	2	666

Źródło: AISE, Activity and sustainability report 2010 - 2011, 2011 - 2012

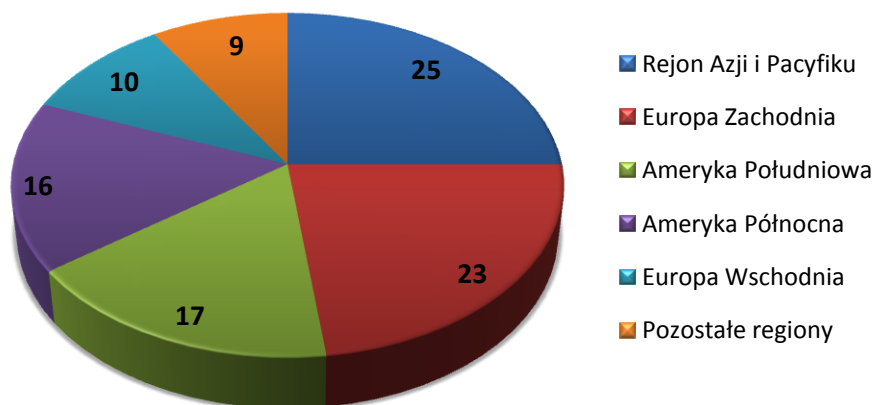
Wartość globalnego rynku środków do prania w 2007 r. kształtowała się na poziomie ok. 42 mld dol., co stanowiło ok. 34% wzrost w porównaniu z 2002 r. Silne tendencje wzrostowe obserwuje się w krajach rozwijających się, gdzie zużycie produktów chemii gospodarczej rośnie wraz ze wzrostem zamożności społeczeństwa. W Ameryce Północnej i Europie obserwuje się wyraźny wzrost popytu na płynne, silnie skoncentrowane preparaty, podczas gdy w krajach rozwijających się dominują proszki do prania ręcznego. Światowy rynek środków do prania osiągnął w 2007 r. obroty o wartości ponad 56 mld dol. Do największych międzynarodowych firm (rys. 12), które łącznie wprowadziły do obrotu handlowego ok. 61% środków do prania, należą Procter & Gamble (31%), Unilever Group (20%) oraz Henkel (10%) [Chemia i biznes 2012a].



Rys. 12. Sprzedaż środków do prania przez liderów na światowym rynku, 2007 r.

Źródło: Euromonitor International (Chicago)

Największe zapotrzebowanie na środki piorące występuje w Azji i rejonie Pacyfiku, gdzie udział w rynku wynosi ok. 25%. Na drugim miejscu znalazła się Europa Zachodnia, a na kolejnym Ameryka Południowa. Popyt na te produkty w Europie Wschodniej szacuje się na ok. 4,5 mld dol. (rys. 13) [Chemia i biznes 2012a].



Rys. 13. Regionalna struktura zapotrzebowania na środki do prania na świecie, 2007 r.

Źródło: Euromonitor International (Chicago)

W 2011 r. oszacowano, iż wartość światowego rynku artykułów chemii gospodarczej wynosi ponad 150 mld dol. rocznie. Skumulowany roczny wskaźnik wzrostu (CAGR) tego rynku w ostatnich 5 latach wyniósł 4%. Prognozy wskazują na to, że do 2014 r. wartość rynku może zwiększyć się do ok. 185 mld dol. Największy udział wśród całkowitych obrotów mają środki piorące (31,8%). Światowym liderem w produkcji tych wyrobów jest Procter & Gamble, którego udział wynosi 15,3%. Największa światowa sprzedaż występuje w USA (36%) [PBRZ 2012].

2.4. Aspekty ekologiczne i regulacje prawne

2.4.1. Aspekty ekologiczne środków piorących

Większość środków piorących jest trudnych do zneutralizowania lub usunięcia ze ścieków, stąd też są niekorzystne dla środowiska. W związku z tym coraz więcej krajów zaostrza normy ograniczające stosowanie detergentów. W przypadku środków zawierających fosforany wprowadza się stopniową redukcję ich zawartości w celu całkowitej eliminacji ze składu [Nalepa 1986].

W Unii Europejskiej w ostatnich latach wprowadzono wiele zmian w celu ograniczenia niekorzystnego wpływu produktów chemii gospodarczej na środowisko. Parlament Europejski i Rada w 2004 r. postanowiły, że na rynek UE nie mogą być wprowadzane detergenty, jeżeli zawarte w nich substancje powierzchniowo czynne mają średnią biodegradację niższą niż 80%. Rozporządzenie zaczęło obowiązywać od 8 października 2005 r. [Rozporządzenie (WE) z dnia 31 marca 2004 r.]. Mimo obowiązującego przepisu, wciąż nie do końca rozstrzygnięto sprawy ich

nieszkodliwości dla środowiska. Dotyczy to m.in. przyznawania znaków ekologicznych. Certyfikację uznaje się obecnie dla uniwersalnych środków czyszczących, środków do czyszczenia sanitariatów i szkła oraz ręcznego mycia naczyń.

Zapoczątkowano również nowy ogólnoeuropejski program – „Kartę na rzecz zrównoważonych środowiskowo środków i systemów czyszczących” (rys. 14). Jego celem jest promowanie zasady zrównoważonego rozwoju wśród producentów środków czystości przeznaczonych do użytku domowego i przemysłowego. Projekt ten powinien przyczynić się do ochrony środowiska naturalnego oraz zdrowia i bezpieczeństwa ludzi. Od końca 2005 r. konsumenci na opakowaniach środków czystości coraz częściej spotykają symbol oznaczający zaangażowanie producenta w tę inicjatywę.



Rys. 14. Symbol Karty na rzecz zrównoważonych środowiskowo środków i systemów czyszczących

Źródło: <http://www.dolceta.eu/polska/Mod5/Sprzatanie.html>

Przedsiębiorstwa wyrażające chęć przystąpienia do tej Karty zobligowane są do przedłożenia niezależnej weryfikacji potwierdzającej, że w opracowywaniu i wytwarzaniu swoich produktów uwzględniają zasadę zrównoważonego rozwoju. Przedsiębiorcy gwarantują, że wytwarzają produkty w sposób bezpieczny, dbając o środowisko naturalne poprzez bardziej wydajne wykorzystanie środków chemicznych i zasobów naturalnych.

Inną inicjatywą była kampania „Lżejsze pranie”, będąca częścią europejskiego projektu „Nowoczesne proszki do prania w zgodzie ze środowiskiem”, realizowanego przez Międzynarodowe Stowarzyszenie Mydeł, Detergentów i Środków Czystości (AISE). Jego celem jest ograniczenie wpływu środków piorących na środowisko naturalne w całej Europie poprzez zmniejszenie zużycia środków chemicznych, energii i opakowań w produkcji, transporcie i podczas samego stosowania proszków do prania. Staje się to możliwe dzięki wprowadzeniu nowych, o ok. 30% bardziej skoncentrowanych proszków do prania. Stosowanie skoncentrowanych produktów powinno ograniczyć ich zużycie w Polsce o ok. 64 tys. ton rocznie, a na wysypiska powinno trafić o ok. 3,5 tys. ton mniej odpadów z opakowań [Brzozowski 2009].

Polski Rząd wprowadził ograniczenie na mocy rozporządzenia Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 23 lipca 2004 r. w sprawie szczegółowych wymagań dla niektórych produktów ze względu na ich negatywne oddziaływanie na środowisko (Dz.U.04.179.1846). Zgodnie z §3 powyższego rozporządzenia dopuszczalna zawartość fosforanów to 6% w przeliczeniu na fosfor

w preparatach do prania, czyszczenia, przeznaczonych do sprzedaży detalicznej. Kwestia wycofania z rynku UE detergentów fosforanowych jest regulowana przez rozporządzenie (WE) 648/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie detergentów. Do tej pory kraje członkowskie UE decydowały we własnym zakresie o zawartości fosforanów w detergentach. Według nowego rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) Nr 259/2012 z dn. 14 marca 2012 r. (zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 648/2004) całkowita zawartość fosforu nie może być równa lub większa niż 0,5 g w zalecanej ilości detergentu przeznaczonej dla głównego cyklu prania przy standardowym wsadzie pralki. Ograniczenie zacznie obowiązywać od 30.06.2013 r. Natomiast od 1.01.2017 r. całkowita zawartość fosforu nie może być równa lub większa niż 0,3 g na standardowe dozowanie w automatycznych zmywarkach do naczyń [Dziennik Urzędowy UE 2012].

2.4.2. Regulacje prawne dotyczące detergentów i środków czystości

Poniżej przedstawiono aktualne ustawodawstwo Unii Europejskiej, dotyczące różnych etapów cyklu życia detergentów i środków czystości.

Dyrektywy Unii Europejskiej w sprawie bezpieczeństwa w pracy (dostawca):

- 1) Dyrektywa 98/24/WE z dnia 7 kwietnia 1998 r. w sprawie ochrony zdrowia i bezpieczeństwa pracowników przed ryzykiem związanym ze środkami chemicznymi w miejscu pracy (czternasta dyrektywa szczegółowa w rozumieniu art. 16 ust. 1 dyrektywy 89/391/EWG).
- 2) Dyrektywa 04/37/EW z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy.
- 3) Dyrektywa 92/85/ EWG z dnia 19 października 1992 r. w sprawie wprowadzenia środków służących wspieraniu poprawy w miejscu pracy bezpieczeństwa i zdrowia pracownic w ciąży, pracownic, które niedawno rodziły i pracownic karmiących piersią.
- 4) Dyrektywa 94/33/EW z dnia 22 czerwca 1994 r. o ochronie młodzieży w miejscu pracy.
- 5) Dyrektywa 89/656/EWG z dnia 30 listopada 1989 r. w sprawie minimalnych wymagań w dziedzinie bezpieczeństwa i ochrony zdrowia pracowników korzystających z wyposażenia ochrony osobistej.

Dyrektywy UE w sprawie bezpieczeństwa w miejscu pracy i wypadków (dostawca):

- 1) Dyrektywa 96/82/WE z dnia 9 grudnia 1996 r. w sprawie kontroli niebezpieczeństwa poważnych awarii związanych z substancjami niebezpiecznymi.
- 2) Dyrektywa 96/61/WE z dnia 24 września 1996 r. dotycząca zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli [Eur-lex 2012].

Dyrektywy UE w sprawie zdrowia ludzkiego i środowiska (dostawca):

- 1) Dyrektywa 67/548/EWG z dnia 27 czerwca 1967 r. w sprawie zbliżenia ustaw i innych aktów normatywnych oraz decyzji administracyjnych dotyczących klasyfikacji, pakowania i oznakowania substancji niebezpiecznych.
- 2) Dyrektywa 1999/45/WE z dnia 31 maja 1999 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych państw członkowskich odnoszących się do klasyfikacji, pakowania i etykietowania preparatów niebezpiecznych.
- 3) Dyrektywa 76/769/EWG z dnia 27 lipca 1976 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych państw członkowskich odnoszących się do ograniczeń we wprowadzaniu do obrotu i stosowaniu niektórych substancji i preparatów niebezpiecznych.
- 4) Dyrektywa 92/59/EWG z dnia 29 czerwca 1992 r. w sprawie ogólnego bezpieczeństwa produktów.
- 5) Rozporządzenie (WE) nr 648/2004 z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie detergentów.
- 6) Dyrektywa 98/8/WE dnia 16 lutego 1998 r. dotycząca wprowadzania do obrotu produktów biobójczych.
- 7) Dyrektywa 2000/60/WE z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej.
- 8) Dyrektywa 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów.
- 9) Dyrektywa 94/62/WE z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych.
- 10) Dyrektywa 96/62/WE z dnia 27 września 1996 r. w sprawie oceny i zarządzania jakością otaczającego powietrza.
- 11) Dyrektywa Komisji 2008/47/WE z dnia 8 kwietnia 2008 r. zmieniająca, w celu dostosowania do postępu technicznego, dyrektywę Rady 75/324/EWG w sprawie zbliżenia ustawodawstw państw członkowskich odnoszących się do dozwolników aerozoli.
- 12) Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 z 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH).

Prawodawstwo w sprawie transportu detergentów i środków czystości obowiązuje według zaleceń ONZ, dotyczących transportu towarów niebezpiecznych.

Dyrektywy UE w sprawie bezpieczeństwa w pracy na produkcji:

- 1) Dyrektywa 98/24/WE z dnia 7 kwietnia 1998 r. w sprawie ochrony zdrowia i bezpieczeństwa pracowników przed ryzykiem związanym ze środkami chemicznymi w miejscu pracy (czternasta dyrektywa szczegółowa w rozumieniu art. 16 ust.1 dyrektywy 89/391/EWG).
- 2) Dyrektywa 04/37/EW z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy [Eur-lex 2012].

- 3) Dyrektywa 92/85/ EWG z dnia 19 października 1992 r. w sprawie wprowadzenia środków służących wspieraniu poprawy w miejscu pracy bezpieczeństwa i zdrowia pracownic w ciąży, pracownic, które niedawno rodziły i pracownic karmiących piersią.
- 4) Dyrektywa 94/33/EW z dnia 22 czerwca 1994 r. o ochronie młodzieży w miejscu pracy.
- 5) Dyrektywa 89/656/EWG z dnia 30 listopada 1989 r. w sprawie minimalnych wymagań w dziedzinie bezpieczeństwa i ochrony zdrowia pracowników korzystających z wyposażenia ochrony osobistej.

Dyrektywy UE w sprawie bezpieczeństwa w miejscu pracy i wypadków na produkcji:

- 1) Dyrektywa 96/82/WE z dnia 9 grudnia 1996 r. w sprawie kontroli niebezpieczeństwa poważnych awarii związanych z substancjami niebezpiecznymi.
- 2) Dyrektywa 96/61/WE z dnia 24 września 1996 r. dotycząca zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom i ich kontroli.

Dyrektywy UE w sprawie zdrowia ludzkiego i środowiska na produkcji:

- 1) Dyrektywa 67/548/EWG z dnia 27 czerwca 1967 r. w sprawie zbliżenia ustaw i innych aktów normatywnych oraz decyzji administracyjnych dotyczących klasyfikacji, pakowania i oznakowania substancji niebezpiecznych.
- 2) Dyrektywa 1999/45/WE z dnia 31 maja 1999 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych państw członkowskich odnoszących się do klasyfikacji, pakowania i etykietowania preparatów niebezpiecznych.
- 3) Dyrektywa 76/769/EWG z dnia 27 lipca 1976 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych państw członkowskich odnoszących się do ograniczeń we wprowadzaniu do obrotu i stosowaniu niektórych substancji i preparatów niebezpiecznych.
- 4) Dyrektywa 92/59/EWG z dnia 29 czerwca 1992 r. w sprawie ogólnego bezpieczeństwa produktów.
- 5) Dyrektywa 98/8/WE dnia 16 lutego 1998 r. dotycząca wprowadzania do obrotu produktów biobójczych.
- 6) Dyrektywa 2000/60/WE z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej.
- 7) Dyrektywa 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów.
- 8) Dyrektywa 94/62/WE z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych.
- 9) Dyrektywa 96/62/WE z dnia 27 września 1996 r. w sprawie oceny i zarządzania jakością otaczającego powietrza.
- 10) Dyrektywa Komisji 2008/47/WE z dnia 8 kwietnia 2008 r. zmieniająca, w celu dostosowania do postępu technicznego, dyrektywę Rady 75/324/EWG w sprawie zbliżenia ustawodawstw państw członkowskich odnoszących się do dozwolników aerozoli [Eur-lex 2012].
- 11) Rozporządzenie (WE) nr 648/2004 z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie detergentów.

- 12) Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 z 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH).
- 13) Rozporządzenie (WE) nr 259/2012 z dnia 14 marca 2012 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 648/2004 w odniesieniu do stosowania fosforanów i innych związków fosforu w detergentach dla konsumentów przeznaczonych do prania i detergentach dla konsumentów przeznaczonych do automatycznych zmywarek do naczyń.

Dyrektywy UE w sprawie opakowań:

- 1) Dyrektywa 67/548/EWG z dnia 27 czerwca 1967 r. w sprawie zbliżenia ustaw i innych aktów normatywnych oraz decyzji administracyjnych dotyczących klasyfikacji, pakowania i oznakowania substancji niebezpiecznych.
- 2) Dyrektywa 1999/45/WE z dnia 31 maja 1999 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych państw członkowskich odnoszących się do klasyfikacji, pakowania i etykietowania preparatów niebezpiecznych.
- 3) Dyrektywa 76/769/EWG z dnia 27 lipca 1976 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych państw członkowskich odnoszących się do ograniczeń we wprowadzaniu do obrotu i stosowaniu niektórych substancji i preparatów niebezpiecznych.
- 4) Dyrektywa 98/6/WE z dnia 16 lutego 1998 r. w sprawie ochrony konsumenta przez podawanie cen produktów oferowanych konsumentom.
- 5) Dyrektywa 94/62/WE z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych.
- 6) Rozporządzenie (WE) nr 648/2004 z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie detergentów.

Dyrektywy UE w sprawie używania detergentów i środków czystości:

- 1) Dyrektywa 67/548/EWG z dnia 27 czerwca 1967 r. w sprawie zbliżenia ustaw i innych aktów normatywnych oraz decyzji administracyjnych dotyczących klasyfikacji, pakowania i oznakowania substancji niebezpiecznych.
- 2) Dyrektywa 1999/45/WE z dnia 31 maja 1999 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych państw członkowskich odnoszących się do klasyfikacji, pakowania i etykietowania preparatów niebezpiecznych.
- 3) Dyrektywa 92/59/EWG z dnia 29 czerwca 1992 r. w sprawie ogólnego bezpieczeństwa produktów.
- 4) Dyrektywa 76/769/EWG z dnia 27 lipca 1976 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawowych, wykonawczych i administracyjnych państw członkowskich odnoszących się do ograniczeń we wprowadzaniu do obrotu i stosowaniu niektórych substancji i preparatów niebezpiecznych.

Dyrektywy UE w sprawie odpadów po detergentach i środkach czystości:

- 1) Dyrektywa 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów.
- 2) Dyrektywa 94/62/WE z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych [Eur-lex 2012].

3. HIPOTEZY BADAWCZE

Środki piorące podlegają ocenie przy pomocy wielu wyróżników jakości, np. zawartość surfaktantów, zawartość aktywnego tlenu, zdolność pianotwórcza itp. Do najważniejszych składników zawartych w proszkach do prania należą surfaktanty, które pełnią nadrzędną rolę w procesie usuwania zanieczyszczeń. Dlatego istotne wydaje się określenie wpływu ich właściwości powierzchniowych na zdolności piorące.

Sformułowano następujące hipotezy badawcze:

Istnieje korelacja pomiędzy właściwościami powierzchniowymi takimi jak: rozpuszczalność w wodzie, zdolność emulgowania, napięcie powierzchniowe, zwilżalność a zdolnością piorącą roztworów proszków do prania.

Na podstawie analizy współzależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi a zdolnością piorącą możliwe jest określenie parametrów roztworów proszków do prania mających największy wpływ na zdolność do usuwania zabrudzeń.

Hipoteza dodatkowa:

Jednym z determinantów jakości określających stopień usuwania tłuszczu z tkanin może być zdolność emulgowania.

4. CEL I ZAKRES PRACY

Celem dysertacji jest określenie korelacji pomiędzy właściwościami powierzchniowymi takimi jak: rozpuszczalność, zdolność emulgowania, napięcie powierzchniowe, zwilżalność a zdolnością piorącą roztworów proszków do prania. Dodatkowym celem jest również określenie wpływu zawartości i właściwości powierzchniowych surfaktantów na zdolności piorące.

Skład detergentów jest dobierany na podstawie badań empirycznych nad surfaktantami z punktu widzenia ich zdolności piorących poprzez określenie ilości usuniętego brudu. Według dzisiejszego stanu wiedzy surfaktanty pełnią funkcję podstawowych i najważniejszych składników detergentów biorących udział w procesie usuwania zabrudzeń. Dlatego konieczne wydaje się zwrócenie uwagi na ich właściwości fizykochemiczne i podejmowanie kompleksowych badań nad zbiorem funkcji pełnionych przez środki powierzchniowo czynne takich jak: efektywne działanie rozpuszczające, zwilżające, emulgujące, dyspergujące, antystatyczne. Wykorzystanie zależności pomiędzy właściwościami koloidalnymi i chemicznymi mieszaniny surfaktantów a zdolnością piorącą pozwoli na wyselekcjonowanie tych właściwości, które uzasadnią wybór odpowiednich surfaktantów do pełnienia roli skutecznych detergentów.

Badania realizowane będą poprzez następujące cele szczegółowe:

- charakterystykę surfaktantów i ich właściwości powierzchniowych,
- charakterystykę środków piorących,
- dokonanie przeglądu wskaźników jakości środków piorących,
- charakterystykę fizycznych i chemicznych zjawisk występujących w procesie prania,
- analizę rynku produktów chemii gospodarczej,
- dobór środków piorących do badań oraz dokonanie ich oceny organoleptycznej,
- określenie zawartości surfaktantów obecnych w produktach handlowych,
- analizę właściwości powierzchniowych roztworów proszków do prania i modelowych mieszanin surfaktantów oraz wykazanie ich wpływu na zdolność piorącą jako ostateczny wynik świadczący o skuteczności działania w procesie usuwania brudu.

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

5.1. Surowce i odczynniki

Zastosowano następujące odczynniki:

- aceton, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie,
- chlorek sodu (5 mol/l), cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie,
- chloroform, cz.d.a., POCh S.A., Gliwice,
- dodecylobenzenosulfonian sodu (SDBS), cz.d.a., Fluka,
- eter nonaetylenoglikolomonodecyłowy (eter dodecyłnonaoksyetylenowy, NGME), cz.d.a., Fluka,
- eter naftowy, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie,
- fenoloftaleina, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie,
- Hyamine[®] 1622 (benzethonium chloride, chlorek benzetoniumowy, jednowodny chlorek benzylo-dimetylo-2-2-p-(1,1,3,3-tetrametylo-butylo-1)fenyleno-oksyetyleno-oksyetylenoamoniowy), roztwór mianowany C = 0,004 mol/l, cz.d.a., POCh S.A., Gliwice,
- jodek potasu, cz.d.a., POCh S.A., Gliwice,
- kwas siarkowy 96%, cz.d.a., Lach-Ner, s.r.o., Czechy,
- kwas solny stężony, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie,
- laurylosiarczan sodu, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie,
- metanol, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie,
- molibdenian amonu 3 hydrat, cz.d.a., POCh S.A., Gliwice,
- octan etylu, cz.d.a., POCh S.A., Gliwice,
- politetrafluoroetylen (PTFE), Konsil s.c., Przeźmierowo,
- roztwory buforowe do pehametru, pH 7 i 9, POCh S.A., Gliwice,
- skrobia rozpuszczalna, roztwór 0,5%, POCh S.A., Gliwice,
- tiosiarczan sodu 5 hydrat, cz.d.a., POCh S.A., Gliwice,
- tkanina Empa 101 (100% bawełna) zabrudzona sadzą i oliwą z oliwek, EMPA Testmaterialien AG, Szwajcaria,
- tkanina Empa 102 (100% bawełna) zabrudzona 15 rodzajami plam, EMPA Testmaterialien AG, Szwajcaria,
- tkanina Empa 210 (100% bawełna) standardowa, biała, niezabrudzona, EMPA Testmaterialien AG, Szwajcaria,
- uwodniony siarczan(VI) magnezu, cz.d.a., POCh S.A., Gliwice,
- uwodniony chlorek wapnia, cz.d.a., POCh S.A., Gliwice,

- woda dejonizowana, a także woda dejonizowana o twardości 5,35 mval/l,
- wskaźnik mieszany (roztwór dimidiowego bromku z błękitem disulfinowym), cz.d.a., POCh S.A., Gliwice,
- wodorotlenek sodu, cz.d.a., Chempur, Piekary Śląskie.

Tab. 19. Handlowe proszki do prania zastosowane do badań (P1 – P10)

Proszek do prania	Skład według producentów	Masa nominalna opakowania [g], cena [zł] - 12.2006 r.
P1	<5% fosforany, mydło, Kwas dodecylobenzenosulfonowy, NZPC, enzym, kompozycja zapachowa, CMC	600 g, 1,25 zł
P2	Siarczan sodu, węglan sodu, wodorowęglan sodu, tripolifosforan sodu, mieszanina oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych, nadboran sodu, metakrzemian disodu, kompozycja zapachowa Ariella 304-780	600 g, 1,64 zł
P3	<5% AZPC, NZPC; 5-15% środki wybielające na bazie tlenu; 15-30% zeolity; enzymy, rozjaśniacz optyczny	600 g, 1,79 zł
P4	Węglan sodu, zeolit 4A, siarczan sodu, dikrzemian sodu, chlorek sodu, monopodstawiony alkilobenzenosulfonian sodu, nadwęglan sodu, oksyetylenowany (EO 4-5) alkohol tłuszczowy (C ₁₂ -C ₁₈), polikarboksylan, przeciwpienny proszek, N,N'-etylenobis[N-acetyloacetamid], kompozycja zapachowa, proteaza, rozjaśniacz optyczny	400 g, 1,99 zł
P5	5-15% AZPC, fosforany, związek wybielający na bazie tlenu, zeolit; <5% NZPC, polikarboksylany, fosfoniany oraz rozjaśniacz optyczny, enzymy, kompozycja zapachowa, CMC	600 g, 3,19 zł
P6	Siarczan sodu, węglan sodu, wodorowęglan sodu, tripolifosforan sodu, dodecylobenzenosulfonian sodu, nadboran sodu, glinika bentonitowa, oksyetylenowany (EO 7) alkohol tłuszczowy (C ₁₂ -C ₁₅), polidimetylosiloksan, glinokrzemian sodu, poliakrylan sodu, tetraacetyloetylenodiamina, krzemian sodu, sól sodowa karboksymetylocelulozy, dietylenotriaminopentametylenofosfonian sodu, kompozycja zapachowa, proteaza, amylaza, sól disodowa kwasu triazinyloamino-stilbeno-disulfonowego, kopolimer 1-winylo-2-pirolidonu i 1-winyloimidazolu	380 g, 3,08 zł
P7	Siarczan sodu, trifosforan pentasodu, węglan sodu, dodecylobenzenosulfonian sodu, nadwęglan sodu, krzemian sodu, woda, oksyetylenowany (EO 7) alkohol tłuszczowy (C ₁₃ -C ₁₅), kwas cytrynowy, kopolimer soli sodowej kwasu akrylowego/maleinowego, tetraacetyloetylenodiamina, czwartorzędowa oksyetylenowana heksametylenodiamina, siarczan magnezu, kompozycja zapachowa, sól sodowa karboksymetylocelulozy, chlorek sodu, kwas dietylenotriaminopentaoctowy, glikozydoza, glinokrzemian sodu, proteaza, rozjaśniacz fluorescencyjny 260, eter fenylpropylowodorometylopolisiloksanowy, poliakrylan sodu, ftalocyjaninowysulfonian cynku, dwa barwniki, gliceryna, wodorotlenek sodu, geraniol	400 g, 3,59 zł
P8	Siarczan sodu, węglan sodu, dodecylobenzenosulfonian sodu, nadwęglan sodu, krzemian sodu, wodorowęglan sodu, oksyetylenowany (EO 6) alkohol tłuszczowy (C ₁₃ -C ₁₅), woda, poliakrylan sodu, tetraacetyloetylenodiamina, mydło sodowe C ₁₆ -C ₁₈ , etydronian tetrasodu, zeolit, sól sodowa karboksymetylocelulozy, parafina, kompozycja zapachowa, rozjaśniacz optyczny, proteaza, amylaza, salicylan benzylu, barwnik	300 g, 3,29 zł
P9	Węglan sodu, siarczan sodu, nadwęglan sodu, dodecylobenzenosulfonian sodu, wodorowęglan sodu, krzemian sodu, oksyetylenowany (EO 6) alkohol tłuszczowy (C ₁₃ -C ₁₅), tetraacetyloetylenodiamina, woda, poliakrylan sodu, zeolit, kwas cytrynowy, mydło sodowe C ₁₆ -C ₁₈ , etydronian tetrasodu, parafina, sól sodowa karboksymetylocelulozy, kompozycja zapachowa, tereftalan polietylenu, amylaza, rozjaśniacz optyczny, proteaza, 3-metylo-4-(2,6,6-trimetylo-2-cykloheksen-1-yl)-3-buten-2-on, aldehyd heksylocynamonowy, aldehyd butylofenylometylopropionowy, cellulaza, aldehyd amylocynamonowy, barwnik	400 g, 6,75 zł
P10	Trifosforan pentasodu, nadwęglan sodu, węglan sodu, dodecylobenzenosulfonian sodu, krzemian sodu, woda, glinokrzemian sodu, siarczan sodu, tetraacetyloetylenodiamina, kopolimer soli sodowej kwasu akrylowego/maleinowego, oksyetylenowany (EO 7) alkohol tłuszczowy (C ₁₃ -C ₁₅), siarczan magnezu, kwas cytrynowy, chlorek hydroksyetylo-laurylodiamoniowy, kwas dietylenotriaminopentaoctowy, czwartorzędowa oksyetylenowana heksametylenodiamina, palmitynian sodu, sól sodowa karboksymetylocelulozy, glikozydoza, kompozycja zapachowa, oksyetylenowany (EO 80) alkohol tłuszczowy (C ₁₅ lub C ₁₇), rozjaśniacz fluorescencyjny 260, sól sodowa oleju kakaowego, sól sodowa kwasów tłuszczowych z ziaren palmowych, poliakrylan sodu, eter fenylpropylowodorometylopolisiloksanowy, proteaza, kompozycja zapachowa, modyfikowana kompozycja zapachowa PEI, chlorek sodu, wodorotlenek sodu, sól sodowa oktenylobursztynianu skrobiowego, ftalocyjaninowysulfonian cynku, dichlorodimetylosiloksan, polidimetylosiloksan, trzy barwniki, distyrylobifenylodisulfonian disodu, butylohydroksytoluen, linalol	400 g, 6,79 zł

Źródło: opracowanie własne na podstawie informacji o produktach

Tab. 20. Handlowy płyn do mycia naczyń (N1) zastosowany do badań

Płyn do mycia naczyń	Skład według producenta	objętość opakowania [ml], cena [zł] – 01.2008 r.
N1	<5% AZPC, <5% NZPC, <5% amfoteryczne ZPC, <5% konserwanty (methylchloroisothiazolinone, methylisothiazolinone), <5% kompozycja zapachowa (limone, citral), gliceryna	1000 ml 1,70 zł

Źródło: opracowanie własne na podstawie informacji o produkcie

5.2. Aparatura

Zastosowano następujący sprzęt i aparaturę:

- bagietka szklana,
- biureta szklana 50 ml,
- cylinder miarowy 500 ml,
- goniometr PG3 (Fibro System AB),
- kolby miarowe 50, 100, 200, 1000 ml,
- kolby stożkowe 200, 300 ml,
- kolba ssawkowa z nasadką gumową,
- kolba okrągłodenna ze szlifem 500 ml,
- kolorometr Minolta CR-300 (Konica Minolta),
- lejki szklane $\phi = 7$ i 11 cm,
- magnetyczne mieszadło laboratoryjne,
- manualna prasa hydrauliczna Specac (Smiths Industries),
- mieszadło mechaniczne ER10 (VEB MLW Prüfgerate – Werk), składające się z silnika elektrycznego napędzającego szklany pręt zakończony łopatkami,
- mikroskop Amplival (Carl Zeiss Jena, Niemcy),
- moździerz porcelanowy,
- pehametr, typ HI 221 (Hanna Instruments),
- pędzel z miękkiego włosia,
- pipety szklane 2, 10, 25 ml,
- płytki szklane o wymiarach 11×7 cm,
- pompka próżniowa,
- rozdzielacz z korkiem szlifowanym,
- rozdzielacze z korkiem szlifowanym i płaszczem 250 ml,
- sączi średniej porowatości,
- sita kontrolne o wymiarach 0,2; 0,63; 0,8; 1,25; 1,6; 2,5 wraz z denkiem i przykrywką (VEB Metallweberei),
- spektrofotometr FT-IR ALPHA z przystawką odbiciową (Bruker Optics),

- suszarka laboratoryjna,
- szalki Petriego do odsiewu z sit,
- szkiełka zegarkowe $\phi = 9$ cm,
- tensjometr K12 (Krüss GmbH, Niemcy),
- tensjometr SITA t60 (SITA Messtechnik GmbH, Niemcy),
- termostat,
- tygle porcelanowe,
- tygle szklane typu Schotta z dnem porowatym 2G-2,
- uchwyt wspornika do lejka,
- ultratermostat F25MH, Merzet / Julabo (Julabo Labortechnik GmbH, Niemcy),
- waga analityczna,
- wstrząsarka elektryczna Spartan 3 (Fritsch Laborette, Niemcy),
- wyparka,
- zlewki 50, 100, 150, 200, 250, 400, 1000 ml.

5.3. Metodyka badań

5.3.1. Sprawdzanie rzeczywistej masy proszków do prania

Opakowanie jednostkowe proszku do prania wraz z zawartością zważono z dokładnością do 0,001 g. Następnie proszek przesypano do zlewki o pojemności 1000 ml i zważono puste opakowanie. Różnica naważen stanowiła rzeczywistą masę proszku. Oznaczenia wykonano dla trzech różnych opakowań poszczególnych produktów [PN-C-77060:1994].

5.3.2. Ocena barwy, postaci i zapachu

Wysypany proszek do prania oceniono własnymi zmysłami. Obejrzano, określono jego barwę, oceniono postać i zapach.

5.3.3. Oznaczanie gęstości nasypowej

Metoda oznaczania gęstości nasypowej proszków do prania polega na wyznaczeniu masy proszku swobodnie nasypanego do pojemnika o ustalonych wymiarach [PN-C-04829:1992].

Lejek umocowano w uchwycie i ustawiono nad dobrze wysuszonym cylindrem pomiarowym, uprzednio zważonym. Zamknięto otwór wypływowy lejka płytką szklaną, umieszczając ją na górnej krawędzi cylindra pomiarowego. Lejek napełniono proszkiem do prania do górnej krawędzi, przy czym usunięto jego nadmiar znajdujący się powyżej krawędzi lejka. Potem energicznym ruchem wyjęto płytkę szklaną, powodując przesypanie proszku do cylindra. Odczytano poziom proszku w cylindrze, stanowiący jego objętość. Cylinder z proszkiem zważono z dokładnością do 0,001 g. Pomiary powtarzano sześciokrotnie. Gęstość nasypową badanego proszku G [g/cm^3] obliczano według wzoru:

$$G = \frac{m_1 - m_0}{V} \quad (4)$$

w którym:

m_1 – masa cylindra z badanym proszkiem [g],

m_0 – masa pustego cylindra [g],

V – objętość nasypanego proszku [cm^3].

5.3.4. Oznaczanie składu granulometrycznego

Metoda oznaczania składu ziarnowego proszków do prania polega na mechanicznym przesiewaniu odważki proszku przez zestaw sit kontrolnych o określonych wymiarach [PN-86/M-94001] oraz odważaniu uzyskanych frakcji ziarnowych [PN-91/C-04828].

Suche i czyste sita ustawiono kolejno na sobie, zaczynając od góry od sita o największych oczkach do sita o najmniejszych oczkach. Na samym dole umieszczono denko. Odważono 100 g

proszku do prania z dokładnością do 0,001 g i przeniesiono ilościowo na górne sito. Zestaw sit umieszczono na wytrząsarce, którą uruchomiono na ok. 5 min. Po tym czasie poszczególne frakcje proszku przeniesiono na wytarowane szalki Petriego i zważono z dokładnością do 0,001 g. Oznaczenia wykonano dla trzech różnych opakowań poszczególnych produktów. Frakcję ziarnową X [%] obliczano według wzoru:

$$X = \frac{m_1 \cdot 100\%}{m_2} \quad (5)$$

w którym:

m_1 – masa przesiewu [g],

m_2 – masa wyjściowa próbki proszku [g].

5.3.5. Oznaczanie pH roztworów wodnych proszków do prania

Metoda oznaczania pH wyciągu wodnego proszków do prania polega na pomiarze siły elektromotorycznej elementu galwanicznego w temperaturze 23°C w roztworach proszków do prania [PN-EN 1262:2004].

Sporządzono 100 ml 1% roztworu badanego proszku do prania w wodzie dejonizowanej. Przed pomiarami sprawdzano działanie pehametru i wyskalowywano na bufor o pH najbardziej zbliżonym do przewidywanego pH roztworu badanego. Roztwór proszku do prania przelano do zlewki o pojemności 100 ml. Elektrody przemywano wodą dejonizowaną, zanurzano w roztworze i odczytywano wartość pH. Pomiary powtarzano sześciokrotnie.

5.3.6. Oznaczanie rozpuszczalności proszków do prania w wodzie

Metoda oznaczania rozpuszczalności proszków do prania w wodzie polega na wagowym zważeniu proszków, które nie rozpuściły się w wodzie dejonizowanej w określonych warunkach badania [PN-C-04823:1982; PN-EN 13955:2005].

Odważono ok. 1 g proszku do prania z dokładnością do 0,001 g, przeniesiono do zlewki o pojemności 150 ml i dodano 100 ml wody dejonizowanej o temperaturze 95°C. Następnie mieszano mieszadłem magnetycznym przez 10 min. Po tym czasie roztwór pozostawiono na 10 min. w celu sedymentacji osadu. Zważony tygiel umieszczono w nasadce gumowej i przesączono badany roztwór za pomocą próżniowej pompki wodnej. Pozostałość przeniesiono do tygla w zlewce za pomocą 50 ml wody dejonizowanej. Tygiel z pozostałością wysuszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105°C do stałej masy, a po ostygnięciu zważono. Różnica naważen stanowiła masę pozostałości. Dla każdego produktu oznaczenia wykonywano sześciokrotnie. Zawartość substancji nierozpuszczonych w wodzie X_1 [%] obliczano według wzoru:

$$X_1 = \frac{b \cdot 100\%}{a} \quad (6)$$

w którym:

b – sucha pozostałość w tyglu [g],

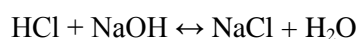
a – odważka badanego proszku do prania [g].

Rozpuszczalność proszku do prania w wodzie X_2 [%] obliczano według wzoru:

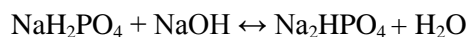
$$X_2 = 100\% - X_1 \quad (7)$$

5.3.7. Oznaczanie zawartości fosforanów metodą miareczkowania pehametrycznego

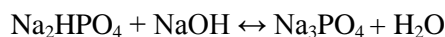
Oznaczanie zawartości fosforanów w proszkach do prania wykonywano, korzystając metodyki opisanej w literaturze [Szczepaniak 2002; Cygański 1995; PN-C-04824:1983]. Metoda polega na oznaczeniu zawartości P_2O_5 przy pomocy miareczkowania pehametrycznego, używając wodorotlenku sodu w zakresie pH od 4,3 do 8,8. Zawartość fosforanów jest oznaczana na podstawie wydzielonego kwasu ortofosforowego(V) w próbce rozpuszczonej w kwasie solnym. Kwas ortofosforowy(V) w roztworach wodnych dysocjuje w trzech etapach. Różnice w wartościach kolejnych stałych dysocjacji kwasu powodują, że podczas miareczkowania roztworem wodorotlenku sodu na krzywej miareczkowania widać trzy wyraźne skoki SEM. Pierwszy skok potencjału odpowiada reakcji:



drugi skok odpowiada reakcji:



trzeci skok SEM odpowiada reakcji:



Tworząca się sól Na_3PO_4 ulega silnej hydrolizie i jej roztwór ma pH prawie takie jak mocna zasada. Oznaczenie zawartości kwasu ortofosforowego(V) przeprowadza się na podstawie wyznaczonych punktów końcowych PK_1 (pierwszy skok SEM) lub PK_2 (drugi skok SEM). Wartości mierzonej SEM odczytuje się ze skali w pH [Jarosz i Malinowska 1999].

Odważono ok. 1 g proszku do prania z dokładnością do 0,001 g i powoli zwęglano w tyglu na palniku. Po całkowitym zwęglaniu próbki (i zakończeniu wydzielania dymów) przeniesiono ją do zlewki o pojemności 250 ml. Tygiel splukiwano gorącą wodą dejonizowaną (25 ml). Dodano 10 ml stężonego HCl i ogrzewano pod przykryciem przez 30 min. Gorący roztwór odsączono przez średni sączek bibułowy. Osad i zlewkę przemyto za pomocą gorącej wody dejonizowanej (80 ml). Roztwór ochłodzono i doprowadzono do pH 4,3, dodając odpowiednio roztwory NaOH o stężeniu 10 M i 0,1 M. Potem roztwór miareczkowano pehametrycznie roztworem 0,1 M NaOH o do pH 8,8.

W przypadku proszków do prania zawierających nadboran sodu próbkę po przesączeniu odparowano do sucha na łaźni wodnej. Dodano ok. 100 ml metanolu i 10 ml stężonego HCl. Zlewkę przykryto szkiełkiem zegarkowym i utrzymywano roztwór w stanie wrzenia przez

co najmniej 30 min, aż do uzyskania objętości ok. 20 ml. Otrzymany roztwór rozcieńczono wodą dejonizowaną (100 ml). Zobojętnienie roztworu i miareczkowanie od pH 4,3 do 8,8 wykonywano jak powyżej. Oznaczenia wykonano sześciokrotnie dla każdego proszku. Zawartość P_2O_5 X [%] obliczano według wzoru:

$$X = \frac{7,098 \cdot V \cdot C}{m} \quad (8)$$

w którym:

V – objętość roztworu NaOH zużytego podczas miareczkowania [ml],

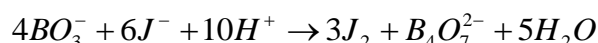
C – stężenie molowe NaOH [mol/l],

m – masa badanej próbki [g],

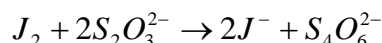
7,098 – współczynnik przeliczeniowy.

5.3.8. Oznaczanie zawartości aktywnego tlenu metodą miareczkowania redoksymetrycznego

Metoda oznaczania zawartości aktywnego tlenu w proszkach do prania przy pomocy miareczkowania redoksymetrycznego polega na redukcji związków zawierających aktywny tlen (np. nadboran sodu) jodkiem potasu zgodnie z reakcją [PN-C-04816:1992]:



i odmiareczkowaniu wydzielonego jodu roztworem tiosiarczanu sodu zgodnie z reakcją:



Utarty uprzednio proszek do prania w miedzianym odważono w ilości 1,5 - 2,0 g przy zawartości tlenu poniżej 15% lub 0,2 - 1,2 g przy zawartości powyżej 15% (z dokładnością do 0,001 g). Próbkę przeniesiono do kolby stożkowej, dodano 100 ml wody dejonizowanej, zamknięto korkiem i wymieszano do całkowitego rozpuszczenia. Następnie dodano 10 ml roztworu H_2SO_4 (1:4), 1 ml 3% roztworu $(NH_4)_2MoO_4$ i ok. 2 g KJ. Kolbę zamknięto korkiem, wymieszano zawartość i pozostawiono na 10 min. w zaciemnionym miejscu. Odmiareczkowano wydzielony jod roztworem tiosiarczanu sodu do całkowitego odbarwienia, dodając skrobię pod koniec miareczkowania. Oznaczenia wykonywano sześciokrotnie. Zawartość aktywnego tlenu X [%] obliczano według wzoru:

$$X = \frac{V \cdot C \cdot 0,08 \cdot 100\%}{m} \quad (9)$$

w którym:

V – objętość tiosiarczanu sodu [ml],

C – stężenie molowe tiosiarczanu sodu [mol/l],

0,08 – ilość tlenu równoważna 1 ml roztworu $Na_2S_2O_3$ o stężeniu 0,1 mol/l.

5.3.9. Analiza jakościowa proszków do prania i surfaktantów metodą spektroskopii całkowitego wewnętrznego odbicia w średniej podczerwieni (ATR/FT-IR)

W spektroskopii średniej podczerwieni ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) próbka jest naświetlana promieniowaniem elektromagnetycznym. Gdy energia promieniowania odpowiada różnicy energii pomiędzy stanem podstawowym a stanem wzbudzonym cząsteczki, foton ulega absorpcji, a cząsteczka przechodzi w stan wzbudzony o wyższej energii. Ta różnica energii jest mierzona poprzez rejestrację spadku energii wiązki przechodzącej przez próbkę.

Technika ATR wykorzystuje zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia promieniowania. W układzie pomiarowym składającym się z kryształu diamentowego oraz ułożonej na jego powierzchni próbki, wiązka światła podczerwonego, wielokrotnie odbijając się wewnątrz kryształu, penetruje na niewielką głębokość próbkę proszku. Otrzymane widmo odbiciowe dostarcza informacji o obecności grup funkcyjnych [Silverstein 2008].

Analizy proszków do prania i surfaktantów (SDBS, NGME) za pomocą spektroskopii w średniej podczerwieni wykonano, korzystając z opublikowanej na ten temat literatury [Khanmohammadi i in. 2007, 2011; Khanmohammadi i Kargosha 2005; Wang i in. 2006; Schuttlefield, Larsen i Grassian Vicki 2008; Schuttlefield i Grassian Vicki 2008; Odlyha i in. 2009; Kargosha i in. 2008]. W celu przygotowania próbki odważono kilka gramów proszku do prania, a następnie rozdrabniano zbrylone granulki przy użyciu moździerza. Widma badanych preparatów wykonano zgodnie z instrukcją obsługi spektrofotometru ALPHA FT-IR (fot. 10). Przed każdym pomiarem kryształ przystawki ATR przemywano acetonem.



Fot. 10. Spektrofotometr ALPHA FT-IR firmy Bruker Optics

Źródło: <http://www.brukeroptics.com/alpha.html>

5.3.10. Oznaczanie zawartości anionowych związków powierzchniowo czynnych w proszkach do prania metodą bezpośredniego dwufazowego miareczkowania ręcznego

Oznaczenia zawartości anionowych związków powierzchniowo czynnych w układzie dwufazowym, składającym się z fazy wodnej i chloroformowej, wykonywano metodą bezpośredniego dwufazowego miareczkowania ręcznego, szeroko opisaną i opublikowaną w literaturze [Bian Yu 2010; Madunić-Čačić i in. 2012; Matesic-Puac i in. 2005; Galović i in. 2012; Metrohm 2001; Sak-Bosnar, Samardžić i Galović 2011; PN-ISO 2271:2000]. Metoda polega na miareczkowaniu mianowanym roztworem związku kationowo czynnego (Hyamine[®]1622, chlorek benzetoniowy) w obecności wskaźnika składającego się z mieszaniny barwnika kationowego (bromku dimidiowego) i barwnika anionowego (błękitu kwasowego).

Mechanizm reakcji jest następujący: substancja anionowo czynna tworzy z barwnikiem kationowym sól rozpuszczającą się w chloroformie, nadając tej warstwie różowoczerwone zabarwienie. Podczas miareczkowania chlorkiem benzetoniowym zastępuje w tej soli bromek dimidiowy i różowe zabarwienie znika z warstwy chloroformowej, a barwnik przechodzi do warstwy wodnej. Nadmiar chlorku benzetoniowego tworzy sól z barwnikiem anionowym, rozpuszczającą się w warstwie chloroformowej i zabarwia się na niebiesko.

W celu przygotowania próbki odważono 10 g proszku do prania z dokładnością do 0,001 g, a następnie rozpuszczono naważkę w zlewce z wodą dejonizowaną o pojemności 200 ml i dobrze wymieszano. Dodano kilka kropli fenoloftaleiny i zobojętniono roztwór kilkoma kroplami stężonego 96% kwasu siarkowego do odczynu obojętnego. Próbkę przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 1000 ml i uzupełniono wodą dejonizowaną do kreski.

W celu przygotowania roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu $c = 245$ g/l ostrożnie dodano 134 ml stężonego kwasu siarkowego(VI) o gęstości $d = 1,83$ g/ml do 300 ml wody dejonizowanej i wymieszano. Przygotowany w ten sposób roztwór przeniesiono do kolby miarowej na 1000 ml i uzupełniono wodą dejonizowaną do kreski.

W celu przygotowania kwaśnego roztworu podstawowego wskaźnika mieszanego do kolby miarowej o pojemności 500 ml odmierzone 20 ml roztworu podstawowego i dodano 200 ml wody dejonizowanej. Następnie dodano 20 ml roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu $c = 245$ g/l, wymieszano i rozcieńczono wodą do kreski.

Roztwór podstawowy stanowi mieszanina bromku dimidiowego (bromku 3,8-diamino-6-fenilo-N-metylo-fenantrydyniowego) i błękitu kwasowego [soli sodowej (p-dietyloamino) fenilo (2,4-disulfofenylometanu)] w stosunku wagowym 2:1.

W celu oznaczenia zawartości anionowego związku powierzchniowo czynnego w proszku do prania pobrano 25 ml roztworu próbki do kolby stożkowej na 200 ml, dodano 10 ml wody, 15 ml chloroformu i 10 ml kwaśnego roztworu wskaźnika mieszanego. Dolna faza chloroformowa zabarwi się na różowo. Miareczkowano roztworem chlorku benzetoniowego, każdorazowo mocno

wstrząsając roztwór. Punktem końcowym miareczkowania jest zabarwienie się dolnej warstwy chloroformowej na kolor jasno szaroniebieski. Oznaczenia wykonywano sześciokrotnie. Zawartość substancji powierzchniowo czynnej C_p [% , m/m] obliczano według wzoru:

$$C_p = \frac{V_3 C_1 M_r \cdot 1000 \cdot 100}{m_0 \cdot 25 \cdot 1000} = \frac{4V_3 C_1 M_r}{m_0} \quad (10)$$

w którym:

V_3 – objętość roztworu chlorku benzetonowego zużytego do miareczkowania 25 ml roztworu substancji anionowo czynnej [ml],

M_r – masa cząsteczkowa substancji anionowo czynnej [g/mol],

m_0 – masa badanej próbki [g],

C_1 – stężenie roztworu chlorku benzetonowego [mol/l].

5.3.11. Oznaczanie zawartości niejonowych związków powierzchniowo czynnych w proszkach do prania metodą Weibulla

Oznaczenia zawartości niejonowych związków powierzchniowo czynnych wykonywano metodą Weibulla, korzystając z opublikowanej literatury [Sallay i in. 2002; Jia-Heng Lei i in. 2012; Barakat, Gendy i Ibrahim 2008; PN-86/C-04834]. Metoda polega na rozdzieleniu glikoli polioksyetylenowych od niejonowej substancji czynnej (adduktów) przez selektywną ekstrakcję dwufazowym układem, jakim jest octan etylu i roztwór chlorku sodowego w temperaturze $35 \pm 1^\circ\text{C}$.

W warunkach temperatury $35 \pm 1^\circ\text{C}$ do fazy organicznej (octan etylu) przechodzą addukty, a do fazy wodnej (roztwór chlorku sodowego) – wolne glikole polioksyetylenowe, które wyodrębnione w roztworze chlorku sodowego ekstrahuje się chloroformem. Następnie po odparowaniu rozpuszczalnika oznacza się glikole polioksyetylenowe wagowo. Addukty niejonowe znajdujące się w roztworze octanu etylu oznacza się również wagowo, po odparowaniu rozpuszczalnika.

W celu przygotowania próbki odważono 5 g proszku do prania z dokładnością do 0,001 g, a następnie rozpuszczono naważkę w zlewce o pojemności 200 ml z octanem etylu. Próbkę ogrzano do temperatury 45°C i dobrze wymieszano. Przygotowany roztwór przeniesiono ilościowo do rozdzielacza A, doprowadzając ostateczną objętość do 75 ml.

W celu przygotowania roztworu chlorku sodowego o stężeniu $c = 5 \text{ mol/l}$ zważono 292,2 g czystego chlorku sodowego z dokładnością do 0,001 g i przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 1000 ml. Następnie dodano 800 ml wody dejonizowanej i całość wymieszano. Uzupełniono wodą dejonizowaną do kreski.

W celu oznaczenia zawartości niejonowego związku powierzchniowo czynnego w proszku do prania przygotowaną próbkę przeniesiono ilościowo do rozdzielacza A, doprowadzając ostateczną objętość do 75 ml. Dodano 50 ml roztworu chlorku sodowego, wstrząsano energicznie kilka minut i pozostawiono dla rozdzielenia się faz na 30 min. Warstwę roztworu chlorku

sodowego przeniesiono do rozdzielacza B. Do warstwy octanu etylu, znajdującego się w rozdzielaczu A, dodano 50 ml roztworu chlorku sodowego i ponownie ekstrahowano, zbierając roztwór chlorku sodowego w rozdzielaczu B. Ekstrakcję w rozdzielaczu A powtórzono po raz trzeci, używając również 50 ml roztworu chlorku sodowego, zbierając go w rozdzielaczu B. Po zakończeniu tych operacji do rozdzielacza B dodano 25 ml octanu etylu, wstrząśnięto energicznie, pozostawiono na 30 min. dla rozdzielania się faz. Roztwór chlorku sodowego przeniesiono do trzeciego rozdzielacza C, dodano 25 ml octanu etylu i przemyto analogicznie jak poprzednio. Przemyty roztwór chlorku sodowego przeniesiono do rozdzielacza D o pojemności 500 ml. Warstwę octanu etylu z rozdzielacza C przeniesiono do rozdzielacza B. Do rozdzielacza B dodano 25 ml roztworu chlorku sodowego, wstrząśnięto jego zawartość energicznie i pozostawiono dla rozdzielania się faz. Roztworem chlorku sodu z rozdzielacza B przemyto rozdzielacz C i przeniesiono go do rozdzielacza D. Przemyto rozdzielacz C, stosując dalsze 10 ml roztworu chlorku sodu i zbierając roztwór płuczący w rozdzielaczu D.

W celu oznaczenia niejonowych adduktów roztwór octanu etylu znajdujący się w rozdzielaczu A przeniesiono do kolby okrągłodennej o pojemności 250 ml i odparowano rozpuszczalnik. Rozdzielacz A przepłukano roztworem octanu etylu z rozdzielacza B i przeniesiono go do tej samej kolby okrągłodennej. 25 ml octanu etylu najpierw przepłukano rozdzielacz B, a następnie rozdzielacz A. Roztwór płuczący przeniesiono do kolby okrągłodennej o pojemności 250 ml. Ponownie przepłukano w ten sam sposób rozdzielacz A i rozdzielacz B, stosując 25 ml octanu etylu i zebrano roztwór z przemycia w kolbie o pojemności 250 ml. Odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość zawartą w kolbie rozpuszczono w 75 ml octanu etylu, ogrzano do temperatury 45°C i natychmiast przesączono przez sączek o średnicy 9 cm, zbierając przesącz w wytarowanej kolbie o pojemności 250 ml z korkiem szlifowanym. Pierwszą kolbę oraz sączek przemyto sześć razy za pomocą 10 ml porcji ciepłego octanu etylu, zbierając za każdym razem przesącz w tej samej wytarowanej kolbie o pojemności 250 ml. Odparowano rozpuszczalnik i przedmuchano kolbę suchym, zimnym powietrzem. Pozostałość osuszono, dodając 10 ml acetonu, który następnie odparowano, a resztki usunięto, przepuszczając strumień zimnego, suchego powietrza. Powtórzono te czynności, używając najpierw 10 ml acetonu, a następnie 10 ml eteru naftowego. Zamknięto kolbę korkiem, ochłodzono i zważono po usunięciu korka. Ogrzewano otwartą kolbę w suszarce w temperaturze 100°C przez 10 min., przedmuchano strumieniem zimnego, suchego powietrza, zamknięto korkiem i pozostawiono do ochłodzenia, a następnie zważono. Operacje ogrzewania i ważenia powtarzano, aż różnica między kolejnymi ważeniami nie przekraczała 0,1% masy aktywnej substancji.

W celu oznaczenia zawartości glikoli polioksyetylenowych do rozdzielacza D zawierającego roztwór chlorku sodu dodano 100 ml chloroformu, wytrząśnięto energicznie i pozostawiono na ok. 15 min. Fazę chloroformową przeniesiono do kolby okrągłodennej o pojemności 500 ml. Czynność wymywania chloroformem powtórzono jeszcze dwa razy, stosując

każdorzazowo po 100 ml chloroformu. Odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuszczono w 50 ml chloroformu, przesączono przez sącdek bibułowy o średnicy 9 cm i zebrano przesącz w wytarowanej kolbie z korkiem szlifowanym. Kolbę i sącdek przemyto sześciokrotnie 10 ml porcjami ciepłego chloroformu, zbierając przesącz w wytarowanej kolbie, a następnie odparowano rozpuszczalnik. Pozostałość osuszono, dodając najpierw 30 ml acetonu, a potem eteru naftowego. Za każdym razem odparowywano rozpuszczalnik. Kolbę z pozostałością suszono w suszarce w temperaturze 105°C do momentu, gdy różnica między kolejnymi ważeniami nie przekraczała 0,2% masy glikoli polioksyetylenowych. Oznaczenia wykonywano trzykrotnie. Zawartość glikoli polioksyetylenowych X_1 [%] obliczano według wzoru:

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100\%}{m_0} \quad (11)$$

w którym:

m_1 – masa glikoli polioksyetylenowych po analizie [g],

m_0 – masa próbki użyta do analizy [g].

Zawartość niejonowych adduktów X_2 [%] obliczano według wzoru:

$$X_2 = \frac{m_2 \cdot 100\%}{m_0} \quad (12)$$

w którym:

m_2 – masa niejonowych adduktów po analizie [g],

m_0 – masa próbki użyta do analizy [g].

Nie oznaczano zawartości substancji kationowo czynnej w próbkach proszków do prania zawierających surfaktanty anionowe, które mogły zakłócić tok analizy.

5.3.12. Oznaczanie zdolności emulgowania roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów

Oznaczenia zdolności emulgowania proszków do prania oraz roztworów mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME zostały przeprowadzone według metod opisanych w literaturze [Lobo 2002; Vivek i Demond 2002; Srivastava, Kini i Rout 2006; Uson, Garcia i Solans 2004; Sis i Chander 2004; Akiyama i in. 2006; Chul Oh i in. 2004; Jin-Chul Kim i in. 2002; Engels, Förster i von Rybinski 1995; Izquierdo i in. 2005; Goloub i Pugh 2003, 2005; PN-C-77003]. Metoda polega na procesie przeprowadzania tłuszczu w stan emulsji. Tłuszcz w roztworze wodnym nie rozpuszcza się i stanowi odrębną fazę. Natomiast gdy w roztworze obecne są surfaktanty, następuje obniżenie napięcia międzyfazowego, tłuszcz jest rozbijany na mniejsze cząsteczki, tworząc z surfaktantami agregaty zwane micelami, które przechodzą do roztworu. Procesowi sprzyja wprowadzenie energii mechanicznej do układu (mieszanie) oraz podwyższona temperatura.

Wodę o twardości 5,35 mval/l przygotowano według normy PN-C-77003. W tym celu odważono 40 g uwodnionego chlorku wapnia $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i rozpuszczono w 1 litrze wody dejonizowanej (roztwór A), a następnie odważono 44 g uwodnionego siarczanu(VI) magnezu $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i rozpuszczono również w 1 litrze wody dejonizowanej (roztwór B). Następnie z przygotowanych w ten sposób roztworów pobrano pipetą 12,7 ml roztworu A i 2,2 ml roztworu B, a potem rozcieńczono je osobno w ok. 450 ml wody dejonizowanej, przelano do kolby miarowej pojemności 1 litra, dopełniono do kreski wodą dejonizowaną i wymieszano. Woda dejonizowana zastosowana do wyżej wymienionych roztworów była świeżo przygotowana.

W celu oznaczenia zdolności emulgowania roztworu proszku do prania do zlewki pojemności 50 ml dodano odpowiednią ilość produktu oraz 1,4 g oleju rzepakowego niskoerukowego, zabarwionego uprzednio na czerwono Sudanem IV (1-(2-metylo-4-(2-metylofenylazo)fenylazo)-2-naftyl). Rozcierano bagietką przez około 10 min. Następnie rozpuszczono w niewielkiej ilości wody o twardości 5,35 mval/l i temperaturze 40°C i przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 200 ml, którą uzupełniono wodą (5,35 mval/l i temp. 40°C) do kreski. Roztwór przeniesiono do zlewki o pojemności 300 ml i mieszano przez ok. 30 min. mieszadłem poruszonym przez silnik elektryczny z prędkością obrotową równą 200 rpm. Roztwór ponownie przelano do kolby miarowej o pojemności 200 ml, którą wstawiono do termostatu z wodą o temperaturze 45°C na 30 min. Po tym czasie w szyjce kolby wydzielił się olej o zabarwieniu różowym, co świadczy o wyniku negatywnym analizy. Pomiar dla każdej próbki powtarzano trzykrotnie, a wynikiem jest wartość średnia. Zastosowano również inne ilości oleju takie jak: 1,2; 0,6; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1 g. Wynikiem końcowym analizy będzie grubość warstwy oleju [mm] wydzielona w szyjce kolby miarowej o pojemności 200 ml (w przypadku mniejszych ilości do ok. 2 - 3 mm) lub objętość oleju obliczona ze wzoru (na objętość walca):

$$V = \pi R^2 H \quad (13)$$

w którym:

V – objętość wydzielonego oleju [ml],

$\pi = 3,14$,

R – promień szyjki kolby miarowej 200 ml ($R = 0,775 \pm 0,15$ cm),

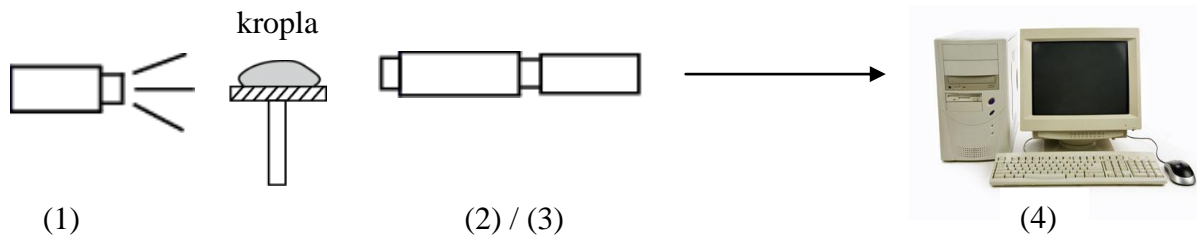
H – wysokość (grubość) wydzielonego oleju [cm].

Przeprowadzono również testy zdolności emulgowania dla roztworów modelowych mieszanin surfaktantów SDBS i NGME.

5.3.13. Badanie kąta zwilżania roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów metodą kształtu kropli

Metoda zwana Aksisymetryczną Analizą Kształtu Kropli (ADSA), polega na pomiarze niektórych wymiarów geometrii lub określeniu profilu wytworzonej kropli. Dokonuje się tego za pomocą rzutu profilu na ekran przy pomocy odpowiedniego układu optycznego (rys. 15). Metoda

posłużyła do określenia międzyfazowych właściwości kropli takich jak kąt zwilżania czy napięcie powierzchniowe. Na podstawie fotografii lub zapisu video i dzięki odpowiedniemu oprogramowaniu uzyskuje się dokładny opis współrzędnych kształtu kropli. Opis ten dopasowuje się do rozwiązania równania Younga i Laplace'a.



Rys. 15. Schematyczny diagram układu pomiarowego analizy kształtu kropli: 1) źródło światła, 2) soczewki mikroskopowe, 3) monochromatyczna kamera Charge - Coupled Device (CCD), moduł sterujący, 4) komputer z odpowiednim oprogramowaniem

Źródło: opracowanie własne

Kropla najczęściej ma kształt miedzki o wysokości h i promieniu powierzchni kontaktu r (rys. 16). Kąt zwilżania θ jest tworzony pomiędzy powierzchnią ciała stałego a styczną powierzchni kropli wyprowadzoną z punktu kontaktu trzech faz ciało stałe/ciecz/powietrze.

Wysokość kropli jest opisana równaniem:

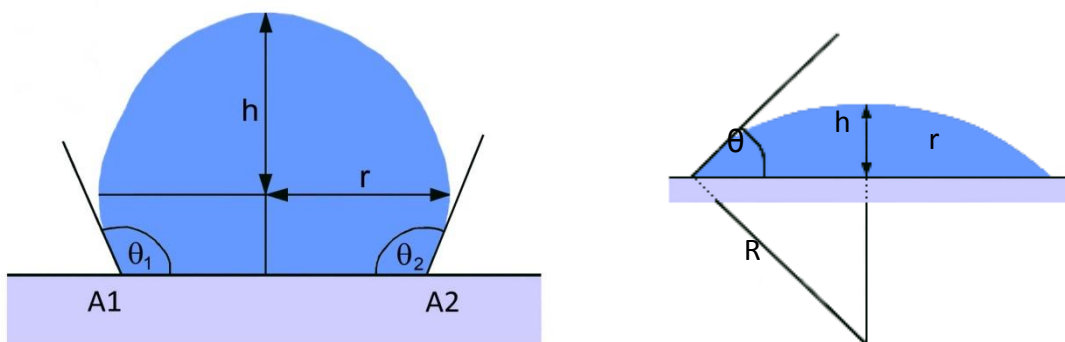
$$h = R(1 - \cos \theta) \quad (14)$$

a promień powierzchni kontaktu:

$$r = R \sin \theta \quad (15)$$

Z powyższych zależności powstaje wzór na kąt zwilżania:

$$\theta = \frac{2h}{r} \quad (16)$$



Rys. 16. Pomiar kąta zwilżania z wykorzystaniem geometrii kropli

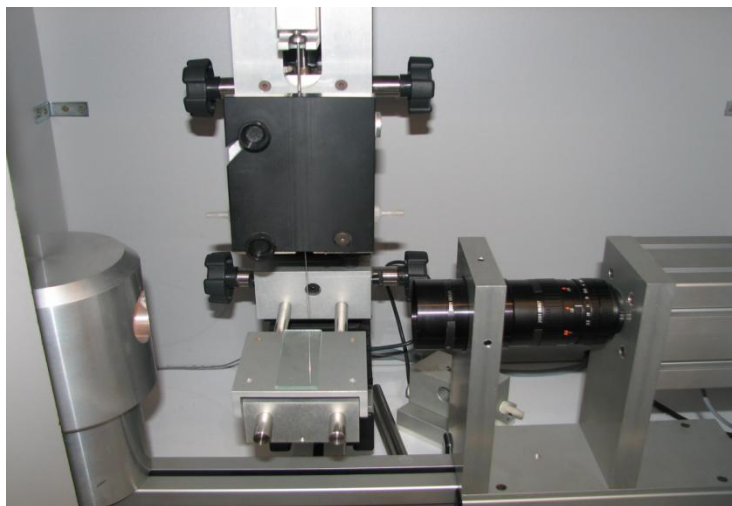
Źródło: opracowanie własne

Na rys. 16 przedstawiona jest kropla cieczy leżąca na powierzchni ciała stałego z mierzonymi parametrami geometrycznymi, które oznaczają:

r, h – geometryczne parametry kropli [m],

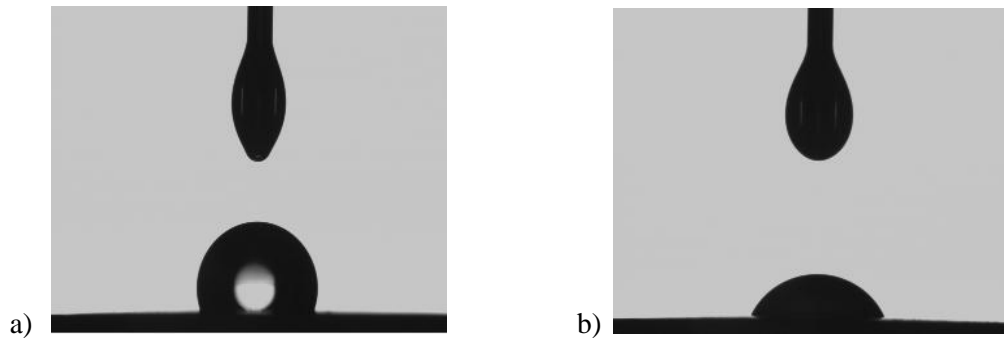
$A1, A2$ – miejsca kontaktu trzech faz ze styczną do powierzchni kropli,
 $\theta1, \theta2$ – „prawy” i „lewy” kąt zwilżania [°].

Oznaczenia kąta zwilżania roztworów proszków do prania oraz roztworów mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME zostały przeprowadzone według metod wykorzystywanych i opublikowanych w pracach A.W. Neumann'a i współpracowników [Hoorfar i Neumann 2004; Hoorfar, Kurz i Neumann 2005; Ali Kalantarian i in. 2009; Bateni i in. 2004; Cabezas i in. 2004, 2006; Kwok i in. 1997] oraz innych [Gesser i Krause 2000; Davis i in. 2003; Taylor i in. 2007; Yasuda i Okuno 1994; Sobolewska i in. 2009; Salaün i in. 2009; Navaneetha Pandiyaraj i Selvarajan 2008; Simončič i Rozman 2007]. Wodę o twardości 5,35 mval/l [PN-C-77003] używano do sporządzania wszystkich roztworów wodnych proszków do prania i mieszanin surfaktantów anionowego SDBS oraz niejonowego NGME.



Fot. 11. Budowa aparatu mierzącego dynamikę kąta zwilżania
Źródło: fotografia własna

Przy pomocy manualnej prasy hydraulicznej okrągłe płytki PTFE (ϕ 2 - 3 cm) prasowano siłą nacisku 10 ton w temperaturze 264°C w celu wyeliminowania nierówności i wygładzenia powierzchni. Następnie płytki PTFE były kilkakrotnie przemywane wodą destylowaną, a potem płukane analitycznie czystym acetonem w celu usunięcia resztek brudu czy tłuszczu z ludzkich palców. Po tych czynnościach suszono je w temperaturze pokojowej. Przygotowane w ten sposób płytki PTFE umieszczano w goniometrze (fot. 11) i uruchamiano program komputerowy Windrop, który inicjował osadzenie kropli (2 μ l) na powierzchni za pomocą strzykawki (fot. 12). Pomiary wykonywano w temperaturze $23 \pm 0,1^\circ\text{C}$.



Fot. 12. Zdjęcia wykonane podczas pomiaru kąta zwilżania: a) wody dejonizowanej, b) roztworu mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME

Źródło: badania własne

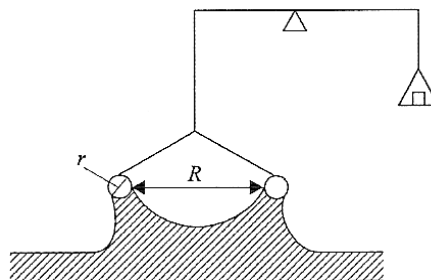
Pomiar trwa ok. 300 s, a w tym czasie kropla zwilża powierzchnię PTFE i ulega powolnemu spłaszczaniu. Monochromatyczna kamera rejestruje cały czas zachowanie się kropli, a moduł sterujący rejestruje zmieniające się parametry kształtu kropli, z których wylicza automatycznie napięcie powierzchniowe γ oraz kąt zwilżania θ . Dane z pomiarów są zapisywane przez program komputerowy.

5.3.14. Oznaczanie równowagowego napięcia powierzchniowego roztworów proszków do prania metodą oderwania pierścienia du Noüy'a

Równowagowe napięcie powierzchniowe mierzono metodą oderwania pierścienia du Noüy'a, korzystając z opublikowanej literatury [Muherei i Junin 2009; Hubbard i in. 2002; Lee i in. 2012; Dopierala i Prochaska 2008; Tucker i in. 2008; Shin i Abbott 1999]. Metoda polega na zmierzeniu siły potrzebnej do oderwania pierścienia od powierzchni cieczy (rys. 17). Napięcie powierzchniowe wyznacza się ze wzoru:

$$W = W_p + \gamma 4\pi R \quad (17)$$

w którym: W – ciężar całkowity, W_p – ciężar pierścienia, γ – napięcie powierzchniowe, R – promień pierścienia, $\pi = 3,14$.



Rys. 17. Pomiar napięcia powierzchniowego metodą oderwania pierścienia du Noüy'a

Źródło: opracowanie własne

Siły działające na pierścień o obwodzie $4\pi R$ nie są równe wprost napięciu powierzchniowemu i dlatego wprowadzono współczynnik korygujący, który uwzględnia odchylenie. Współczynnik f jest funkcją promienia pierścienia R , promienia przekroju drutu r ,

objętości cieczy V podniesionej ponad powierzchnię cieczy na wysokość h . Wobec tego $f = f(R^3/V, R/r)$. Uwzględniając współczynnik korygujący, wzór (17) można zapisać:

$$W = W_p + \gamma 4\pi R \frac{1}{f} \quad (18)$$

a zatem napięcie powierzchniowe wylicza się ze wzoru:

$$\gamma = \frac{W - W_p}{4\pi R} f \quad (19)$$

Pomiary równowagowego napięcia powierzchniowego wykonywano na tensjometrze K12 niemieckiej firmy Krüss (fot. 13). Aparat składa się z dwóch sprzężonych ze sobą jednostek: mierzącej i rejestrującej. Integralną częścią jest mikroprocesor, który przelicza wartość zmierzonej siły na wartość napięcia powierzchniowego z uwzględnieniem współczynnika korygującego f . Jednostka sterująca aparatu wyposażona jest w wyświetlacz, z którego bezpośrednio odczytuje się wartość zmierzonego napięcia powierzchniowego.



Fot. 13. Tensjometr K12 służący do pomiaru równowagowego napięcia powierzchniowego metodą oderwania pierścienia du Noüy'a: A – jednostka mierząca, B – jednostka rejestrująca

Źródło: <http://www.kruss.de/en/products/tensiometer/predecessors.html>

W celu wykonania pomiarów napięcia powierzchniowego metodą oderwania pierścienia du Noüy'a sporządzono roztwory proszków do prania P1, P6, P9 i P10, używając do tego celu wody dejonizowanej o twardości 5,35 mval/l [PN-C-77003].

W pierwszej kolejności wykonywano pomiar napięcia powierzchniowego wody. W tym celu umieszczano pierścień tuż nad powierzchnią 15 ml wody. Urządzenie zanurzało pierścień w wodzie, a następnie wyciągało go z niej z maksymalną siłą niedopuszczającą do zerwania styczności pierścienia z wodą. Gdy uzyskiwano wartość $\gamma \geq 70$ mN/m, oznaczało to, że woda pozbawiona jest zanieczyszczeń, które mogłyby obniżyć napięcie i pomiar byłby nieprecyzyjny. Po tej procedurze przystępowano do pomiaru napięcia powierzchniowego badanych roztworów, który wykonywano metodą „pull”. Polega ona na tym, że umieszcza się pierścień nad roztworem (15 ml) i „zeruje” przyrząd, a następnie oczyszcza się go (poprzez wypalenie w płomieniu palnika). Potem zanurza się pierścień w roztworze wodnym i uruchamia pomiar, w czasie którego pierścień

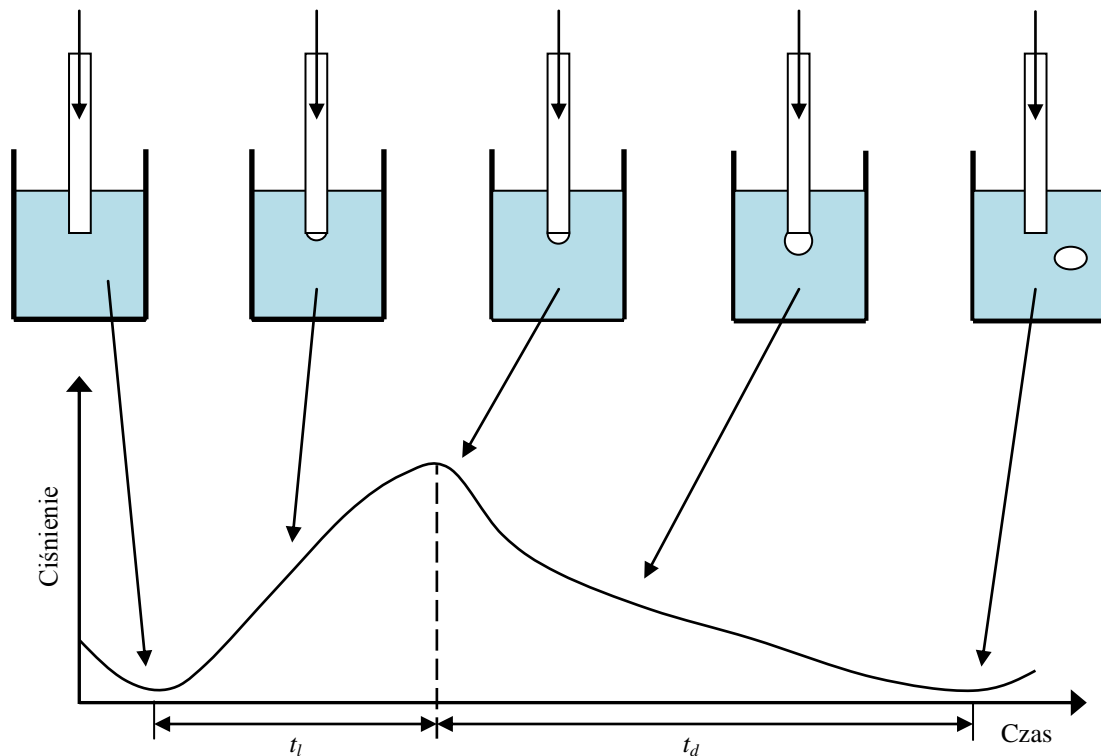
wynurza się z roztworu i zatrzymuje się na wysokości, na której zaistnieje równowaga działających sił, nie dopuszczając jednocześnie do zerwania styczności pierścienia z fazą wodną. W tym punkcie odczytywano wartość napięcia. Pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej.

5.3.15. Oznaczanie dynamicznego napięcia powierzchniowego roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów metodą maksymalnego ciśnienia pęcherzyka powietrza

W czasie pomiaru dynamicznego napięcia powierzchniowego γ_d metodą maksymalnego ciśnienia pęcherzyka powietrza na granicy faz roztwór wodny/powietrze na końcu kapilary (o średnicy wewnętrznej d_w zanurzonej w badanej cieczy na określoną głębokość) tworzą się z określoną częstotliwością pęcherzyki powietrza. Pęcherzyk powstały w pierwszym etapie jest kształtu płaskiego, a mierzone ciśnienie ma wartość minimalną. Promień tworzonego pęcherzyka stopniowo rośnie i w momencie, gdy osiąga wartość równą promieniowi kapilary, ciśnienie powietrza osiąga wartość maksymalną p_{max} . Według równania Laplace'a maksymalne ciśnienie (p_{max}) i dynamiczne napięcie powierzchniowe (γ_d) są ze sobą skorelowane zgodnie z równaniem:

$$\gamma_d = \frac{(p_{max} - p_0) \cdot d_w}{2} \quad (20)$$

w którym p_0 oznacza ciśnienie hydrostatyczne zależne od głębokości zanurzenia kapilary oraz gęstości badanej cieczy.



Rys. 18. Zmiany ciśnienia podczas tworzenia się pęcherzyka powietrza na końcu kapilary w momencie pomiaru dynamicznego napięcia powierzchniowego

Źródło: opracowanie własne na podstawie: Prochaska K., Bielska M., Dopierała K., 2009, Wybrane fizykochemiczne aspekty filtracji membranowej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Membrany, teoria i praktyka, Zeszyt III, Toruń

Czas obejmujący okres od momentu pojawienia się minimalnego ciśnienia w pęcherzyku powietrza do osiągnięcia maksimum stanowi efektywny czas życia pęcherzyka $t_{ef} = 3t/7$. Czas życia pęcherzyka powietrza t_l (zwany także czasem życia powierzchni granicy faz) rozpoczyna się od tworzenia nowego pęcherzyka, a kończy w chwili osiągnięcia przez pęcherzyk promienia równego promieniowi kapilary. W dalszym etapie powierzchnia pęcherzyka gwałtownie rośnie, natomiast ciśnienie maleje (rys. 18). Czas rozpoczynający się od momentu uzyskania wartości p_{max} do ponownego spadku ciśnienia do wartości minimalnej, nazywany jest czasem martwym t_d [Prochaska, Bielska i Dopierała 2009].

Oznaczenia dynamicznego napięcia powierzchniowego roztworów proszków do prania oraz roztworów mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME zostały przeprowadzone według metod wykorzystywanych i opublikowanych w literaturze [Buzzacchi, Schmiedel i von Rybinski 2006; Czichocki i in. 1997; Frese i in. 2003, 2004a, 2004b; Fainerman i Miller 1995, 1997, 2004; Kovalchuk i Dukhin 2001; Aksenenko i in. 1998, 2010; Kim i Wasan 1997; Eastoe i in. 1997; Bergink-Martens i Frens 1997]. Wodę o twardości 5,35 mval/l [PN-C-77003] używano do sporządzania wszystkich roztworów wodnych proszków do prania i mieszanin surfaktantów anionowego SDBS oraz niejonowego NGME. Roztwory przygotowywano w kolbach miarowych (50 ml), z których pobierano pipetą 20 ml roztworu, wlewano do małej zlewki (25 ml) i zanurzano w niej końcówkę kapilary ($d_w = 0,25$ mm, $l = 57$ mm) oraz czujnika temperatury. Pomiar wykonywano w temperaturze pokojowej $23 \pm 0,1^\circ\text{C}$ za pomocą tensjometru SITA t60 (fot. 14), który był sterowany programem SITA-online V3.0 zainstalowanym w komputerze. Jeden pomiar trwał do ok. 9 min., a wynikiem była krzywa zależności napięcia powierzchniowego [mN/m] od czasu życia pęcherzyka powietrza [ms].



Fot. 14. Tensjometr SITA t60 do pomiaru dynamicznego napięcia powierzchniowego
Źródło: http://www.online-tensiometer.com/produkte/t60/science_line_t60.html

5.3.16. Oznaczanie zdolności piorącej roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów

Metoda polega na poddaniu procesowi prania w określonych warunkach standardowo zabrudzonych tkanin testowych w roztworach badanych proszków do prania i mieszanin surfaktantów SDBS i NGME, wypłukaniu ich w wodzie dejonizowanej, wysuszeniu, określeniu stopnia jasności i obliczeniu zdolności piorącej. Fizyczne i chemiczne aspekty procesu prania zostały opisane w rozdziale 2.2.5.

Stopień jasności badanych próbek mierzy się za pomocą kolorymetru. Zmiany barwy opisują trzy cechy, które ułożone są w układzie przestrzennym $L^*a^*b^*$ o kształcie nieregularnej bryły (L - jasność, a - zakres od czerwieni do zieleni, b – zakres od żółtego do niebieskiego), zwanym przestrzenią barw [Mielicki 1997; Flehowski i Taniach 1973].

Różnicę pomiędzy dwiema dowolnymi barwami można wyznaczyć za pomocą parametru ΔE według wzoru:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (21)$$

W zależności od parametru ΔE widoczne różnice w zmianie barwy opisuje tabela 21 [Olejnik 2012].

Tab. 21. Stopnie zmiany barwy w zależności od wartości ΔE

Wartości parametru ΔE	Ocena zmiany barwy przez standardowego obserwatora
$0 < \Delta E < 1$	Zmiana niezauważalna
$1 < \Delta E < 2$	Zmiana niezauważalna przez doświadczonego obserwatora
$2 < \Delta E < 3,5$	Zmiana niezauważalna przez niedoświadczonego obserwatora
$3,5 < \Delta E < 5$	Wyraźna różnica barw
$5 < \Delta E$	Wrażenie dwóch różnych barw

Źródło: <http://olejnik.no-ip.org/>

Ocena zdolności piorącej poszczególnych proszków do prania (P1 - P10) oraz roztworów mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME została przeprowadzona według metod opisanych w literaturze [Lopez-Montilla i in. 2005; Koci 2000; van der Brekel 1987; Makowska i in. 2001; Tovey i in. 2001; Lau i Fan 2002; Higgins i in. 2003; Banik i Prakash 2004; Lee i in. 2009; Simončič i Hladnik 2009; PN-76/C-04810; PN-87/C-04810/03; PN-93/C-04810/01]. Do badań zastosowano tkaniny ze szwajcarskiej firmy EMPA Testmaterialien AG:

- Empa 101 (100% bawełna), standardowo zabrudzona sadzą i oliwą z oliwek,
- Empa 102 (100% bawełna), standardowo zabrudzona 15 rodzajami plam,
- Empa 210 (100% bawełna) standardowa, biała, niezabrudzona, będąca wzorcem odniesienia.

Do zlewki o pojemności 1000 ml nalewano 400 ml wody dejonizowanej o twardości 5,35 mval/l i umieszczano ją w ultratermostacie utrzymującym stałą temperaturę 40°C. Po osiągnięciu wymaganej temperatury do zlewki dodawano określoną ilość proszku do prania lub surfaktantów SDBS i NGME, a następnie 3 próbki zabrudzonej tkaniny EMPA 101 (5×5 cm) lub

1 próbkę EMPA 102 (23×19 cm). Po czym w roztworze zanurzano mieszadło łopatkowe, które wprawiało roztwór w ruch obrotowy. Proces prania przeprowadzano w ciągu 30 min., zachowując przez cały czas jego trwania temperaturę 40°C oraz prędkość obrotową równą 200 rpm. Po zakończeniu procesu prania próbki tkaniny dwukrotnie płukano przez 2 min. w 400 ml wody dejonizowanej. Próbki tkaniny pozostawiano do wyschnięcia w temperaturze pokojowej na okres 24 godzin.

Pomiarów stopnia jasności badanych próbek dokonywano za pomocą kolorymetru Minolta CR-300 i poprzedzano kalibracją przyrządu (fot. 15). Pomiary jasności przeprowadzano dla trzech próbek tkaniny testowej EMPA 101 (lub jednej EMPA 102), jednej próbki tkaniny zabrudzonej – niepranej oraz jednej próbki niezabrudzonej – wzorcowej. Dla każdej próbki wykonywano 10 pomiarów. Obliczone wartości średnie arytmetyczne z otrzymanych wyników podstawiano do wzoru:

$$P = \frac{E - E_1}{E_0 - E_1} \cdot 100\% \quad (22)$$

w którym:

E – stopień jasności tkaniny testowej po procesie prania i wysuszeniu,

E_0 - stopień jasności tkaniny niezabrudzonej – wzorcowej,

E_1 - stopień jasności tkaniny testowej zabrudzonej przed procesem prania.

Otrzymana wartość liczbową jest zdolnością piorącą P [%], oznaczającą skuteczność usuwania brudu (stopień usunięcia brudu z tkaniny).

Pomiary barwy wykonywano w układzie oświetlenia D65, który odpowiada średniemu oświetleniu dziennemu. Układ eliminuje błędy w odczycie barwy powstałe wskutek dużego połysku badanych materiałów [Konica Minolta 2012].



Fot. 15. Kolorymetr Minolta CR-300

Źródło: <http://www.severnsaleslabequip.com/>

6. WYNIKI BADAŃ

Punktem wyjściowym do podjęcia pracy badawczej były właściwości powierzchniowe wodnych roztworów surfaktantów. Dzięki nim związki te znalazły bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle, stając się głównymi składnikami produktów chemii gospodarczej.

Wśród wyrobów chemii gospodarczej największe udziały na rynku polskim mają środki piorące, a w szczególności proszki do prania. Stąd stały się one przedmiotem badań niniejszej pracy. W grudniu 2006 r. dokonano wyboru 10 produktów różnych kategorii cenowych dostępnych na polskim rynku (Poznań) w sieci hiper- i supermarketów: a) najtańsze: P1, P2, P3, b) średniej kategorii cenowej: P4, P5, P6, P7, P8, c) najdroższe: P9, P10. We wstępnych badaniach oceniono właściwości organoleptyczne wybranych produktów.

W badanych proszkach do prania producenci najczęściej stosują anionowy surfaktant dodecylobenzenosulfonian sodu (SDBS) oraz oksyetylenowane alkohole tłuszczowe o stopniu oksyetylenowania od 4 do 7 i długości łańcucha węglowodorowego $C_{12} - C_{18}$ (surfaktanty niejonowe). Stąd wykorzystano SDBS i eter dodecylnonaoksyetylenowy (NGME) w celu sporządzania mieszanin modelowych.

6.1. Składy wybranych proszków do prania

Na podstawie informacji uzyskanych od producentów przedstawiono składy wybranych proszków do prania (tab. 22 i 23).

Tab. 22. Składy handlowych proszków do prania (P1 – P5)

Informacja o produkcie	Proszek do prania				
	P1	P2	P3	P4	P5
Kategoria cenowa	Najniższa (<i>economy</i>)			Średnia (<i>value</i>)	
Przeznaczenie	Uniwersalny	Uniwersalny	Uniwersalny	Uniwersalny	Do białego
Dozowanie	144 g / 4 - 5 kg prania	160 ml	125 g / 4 - 5 kg prania	83 g / 4 - 5 kg prania	150 g / 4 - 5 kg prania
Średnia cena za 1 kg [zł], 12.2006 r.	2,08	2,73	2,98	4,98	5,32
Składniki	Deklarowana zawartość [%]				
AZPC	< 5	–	< 5	5 – 15	5 – 15
NZPC	< 5	5 – 15	< 5	< 5	< 5
KZPC	–	–	–	–	–
Mydło	< 5	–	–	–	–
Wybielacze na bazie tlenu	–	+	5 – 15	5 – 15	5 – 15
Polikarboksylany	–	–	< 5	< 5	< 5
Fosfoniany	–	–	–	–	< 5
Inhibitory korozji krzemiany	–	+	–	+	–
Siarczany	–	+	–	+	–
Wypełniacze aktywne	–	+	–	+	–
Wodorowęglany	–	+	–	–	–
Zeolity	–	–	15 – 30	+	5 – 15
Fosforany	< 5	5 – 15	–	–	5 – 15
Enzymy	< 5	–	+	+	+
CMC	+	–	–	–	+
TAED	–	–	–	–	–
Rozjaśniacz optyczny stilbeny, imidazole	–	–	+	+	< 5
Kompozycja zapachowa	+	+	+	+	+
Barwniki	–	–	–	–	–

„+” oznacza obecność substancji w składzie proszku do prania, natomiast „–” oznacza brak substancji

Źródło: opracowanie własne na podstawie informacji zamieszczonych przez producentów na opakowaniach proszków

Tab. 23. Składy handlowych proszków do prania (P6 – P10)

Informacja o produkcie	Proszek do prania				
	P6	P7	P8	P9	P10
Kategoria cenowa	Średnia (<i>value</i>)			Najwyższa (<i>premium</i>)	
Przeznaczenie	Uniwersalny	Uniwersalny	Uniwersalny	Do koloru	Uniwersalny
Dozowanie	145 ml	100 g / 4 - 5 kg prania	100 g / 4 - 5 kg prania	100 g / 4 - 5 kg prania	100 g / 4 - 5 kg prania
Średnia cena za 1 kg [zł], 12.2006 r.	8,11	8,98	10,97	16,88	16,98
Składniki	Deklarowana zawartość [%]				
AZPC	5 < 15	5 – 15	5 – 15	5 – 15	5 – 15
NZPC	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
KZPC	–	+	–	–	< 5
Mydło	–	–	< 5	< 5	< 5
Wybielacze na bazie tlenu	5 – 15	5 – 15	5 – 15	+	5 – 30
Polikarboksylany	–	< 5	< 5	< 5	< 5
Fosfoniany	+	–	< 5	< 5	–
Inhibitory korozji Krzemiany	+	+	+	+	+
Siarczany	+	+	+	+	+
węglan sodu	+	+	+	+	+
Wodorowęglany	+	–	+	+	–
Zeolity	–	+	< 5	< 5	5 – 15
Fosforany	15 < 30	15 – 30	–	–	5 – 30
Enzymy	+	+	+	+	+
CMC	+	+	+	+	+
TAED	+	+	+	+	+
Rozjaśniacz optyczny stilbeny, imidazole	+	+	+	+	+
Kompozycja zapachowa	+	+	+	+	+
Barwniki	5 < 15	+	+	+	+

„+” oznacza obecność substancji w składzie proszku do prania, natomiast „–” oznacza brak substancji

Źródło: opracowanie własne na podstawie informacji zamieszczonych przez producentów na opakowaniach proszków

6.2. Sprawdzanie rzeczywistej masy proszków

W tabeli 24 zestawiono rzeczywiste masy badanych proszków do prania. Sprawdzono trzy różne oferowane w handlu opakowania każdego rodzaju proszku. Masy nominalne produktów wahają się w granicach od 300 do 600 g. Zgodnie z normą PN-C-77060:1994 dla proszków o masie od 161 do 400 g odchylenie od masy nominalnej nie może przekraczać 3,7%, a dla proszków o masie od 401 do 1000 g – 3%. W przypadku większości produktów odchylenia od masy nominalnej są niewielkie i mniejsze niż 3%. Jedynie produkt P6 nie spełnił wymagań normy i zawierał więcej proszku na korzyść konsumenta o 26,6 g, co stanowi 7% odchylenia od masy nominalnej.

Tab. 24. Wyniki oznaczenia rzeczywistej masy [g] proszków do prania (P1 – P10)

Proszek do prania	Masa nominalna opakowania [g]	Średnia masa rzeczywista [g]
P1	600	584,6
P2	600	596,7
P3	600	603,5
P4	400	406,9
P5	600	584,4
P6	380	406,6
P7	400	394,3
P8	300	303,5
P9	400	411,3
P10	400	398,2

Źródło: badania własne

6.3. Ocena barwy, postaci i zapachu

W tabeli 25 zestawiono opisy barwy, postaci i zapachu badanych proszków do prania. Wszystkie proszki posiadają białą barwę i zawierają kolorowe granulki: niebieskie, czerwone, zielone, różowe, żółte i szare.

Tab. 25. Wyniki oceny barwy, postaci i zapachu proszków do prania (P1 – P10)

Proszek do prania	Barwa	Postać	Zapach
P1	biała, obecność niebieskich i czerwonych granulek	sypki proszek	przyjemny
P2	biała, obecność niebieskich granulek	sypki proszek	słabo wyczuwalny
P3	biała, obecność niebieskich granulek	drobne granulki	przyjemny
P4	biała, obecność niebieskich granulek	drobne granulki	przyjemny
P5	biała, obecność niebieskich i zielonych granulek	drobne granulki	przyjemny
P6	biała, obecność niebieskich i zielonych granulek	drobne granulki	przyjemny
P7	biała, obecność niebieskich, zielonych i różowych granulek	drobne granulki	przyjemny
P8	biała, obecność niebieskich i szarych granulek	drobne granulki	przyjemny
P9	biała, obecność niebieskich i różowych granulek	drobne granulki	przyjemny
P10	biała, obecność niebieskich, zielonych i żółtych granulek	drobne granulki	przyjemny

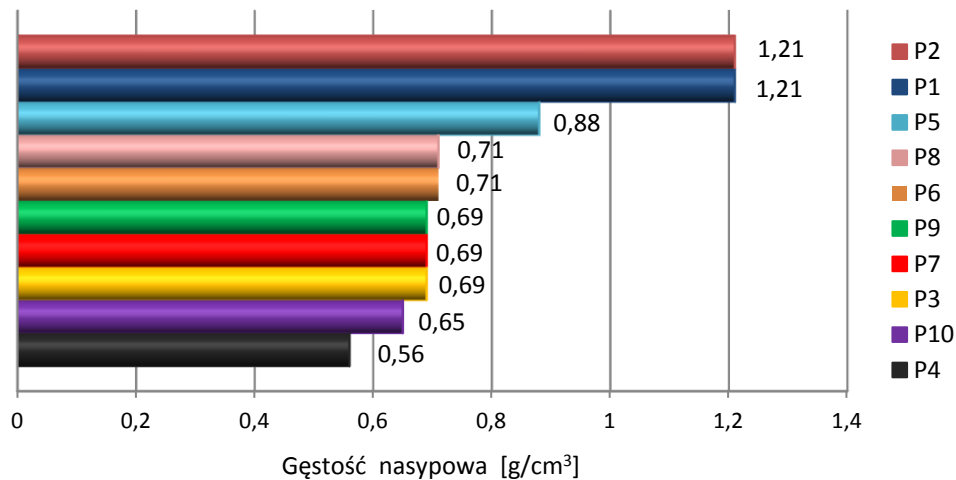
Źródło: badania własne

Osiem proszków występuje w postaci drobnych granulek, a dwa najtańsze produkty P1 i P2 w postaci sypkiego proszku. Dziewięć proszków charakteryzuje się przyjemnym zapachem. Jedynie proszek P2 wykazuje zapach słabo wyczuwalny.

6.4. Oznaczanie gęstości nasypowej

Na wykresie 1 przedstawiono rezultaty oznaczania gęstości nasypowej badanych proszków do prania. Wyniki zawierają się w zakresie od 0,56 do 1,21 g/cm³. Siedem proszków kompaktowych odznaczało się gęstością nasypową mniejszą niż 0,71 g/cm³. Proszek P5 posiada nieco wyższą wartość równą 0,88 g/cm³, natomiast dwa najtańsze proszki P1 i P2 wykazują najwyższe wartości gęstości nasypowej równe 1,21 g/cm³. Produkty P1, P2 i P5 są proszkami

konwencjonalnymi otrzymanymi metodą suszenia rozpyłowego. Ich gęstość może świadczyć o obecności w składzie znacznych ilości nieaktywnych składników – wypełniaczy typu siarczan sodu czy węglan sodu, które nie mają wpływu na zdolności piorące produktów.



Wykres 1. Gęstość nasypowa [g/cm³] proszków do prania (P1 – P10)

Źródło: badania własne

6.5. Oznaczanie składu granulometrycznego

Producenci zwykle regulują wielkość granulek proszków do prania poprzez procesy przesiewania. W większości przypadków wielkość granulek powinna zawierać się w przedziale 0,2 – 0,8 mm. Większe i bardziej zagęszczone cząstki mogą opóźnić rozpuszczanie produktu gotowego w roztworze piorącym [Smulders 2002].

Tab. 26. Skład granulometryczny proszków do prania P1 – P10

Wymiary oczek sita [mm]	Proszek do prania									
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
	Średnia frakcja [%]									
2,50	0,41	0,65	0,38	0,42	0,30	5,68	0,04	3,20	0,27	0,02
1,60	0,62	0,88	0,98	1,49	2,46	3,32	0,28	2,19	1,01	0,21
1,25	0,57	1,16	1,62	4,43	5,31	15,79	5,11	2,63	3,43	1,94
0,80	1,69	1,26	7,66	33,96	17,85	21,69	18,39	7,87	12,87	51,86
0,63	2,47	1,2	10,79	8,47	10,32	12,10	17,54	8,59	7,83	11,53
0,20	82,69	86,12	70,59	48,11	59,20	40,72	52,96	71,46	71,88	32,94
	11,45	8,52	7,91	2,91	4,42	0,56	5,58	3,96	2,58	1,30

Źródło: badania własne

W tabeli 26 umieszczono wyniki oznaczania składu granulometrycznego w badanych proszkach do prania. Biorąc pod uwagę sita o największych oczkach (2,50 i 1,60 mm), większość produktów zawiera największe frakcje w ilości mniejszej niż 3% całej naważki. Analizując sita o średnich oczkach (1,25 i 0,80 mm), najdrobniejszą strukturę wykazują tanie proszki P1 i P2 (< 3%), natomiast najgrubszą strukturą odznaczają się wyroby P4 (38,4%), P6 (37,5%) i P10 (53,8%). W przypadku sit o najmniejszych oczkach (0,63 i 0,20 mm) najdrobniejszą strukturę

posiadają proszki P1 (85,16%), P2 (87,32%), P3 (81,38%), P8 (80%) i P9 (79,71%), a najgrubszą – P10 (44,5%). Najwięcej proszku o $\phi < 0,2$ mm zawiera produkt najtańszy P1 (11,45%). Mając na uwadze zalecaną wielkość ziaren proszku (0,2 – 0,8 mm), badane produkty można uszeregować według malejącej zawartości tej grupy ziaren w składach: P2 > P1 > P3 > P8 > P9 > P7 > P5 > P4 > P6 > P10.

6.6. Oznaczanie pH roztworów wodnych proszków do prania

Wzrost alkaliczności roztworu umożliwia korzystne działanie wielu aktywnych związków w procesie prania, przyczynia się do zwiększenia ujemnego ładunku włókien tkanin i cząstek brudu, co skutkuje wzrostem ich wzajemnego odpychania się. Związki alkaliczne wytrącają z roztworu również jony powodujące twardość wody.

W tabeli 27 zestawiono wyniki pomiarów pH wodnych roztworów proszków do prania. Wszystkie wyroby spełniają wymagania normy PN-C-77060:1994, gdyż ich pH jest niższe niż 11. Różnice w wartościach są niewielkie i przeważnie pH zawiera się w granicach od 10,22 do 10,44. Jedynie proszki P6 i P10 posiadają wartości pH odbiegające od pozostałych (9,93 i 9,82).

Tab. 27. Wartości pH wodnych roztworów proszków do prania (P1 – P10)

Proszek do prania	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
pH _{sr}	10,32	10,36	10,25	10,44	10,22	9,93	10,30	10,30	10,24	9,82

Źródło: badania własne

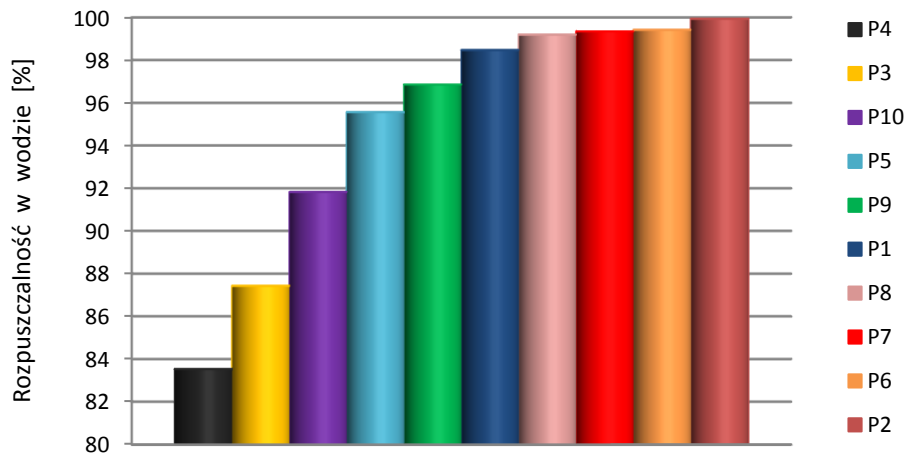
6.7. Oznaczanie rozpuszczalności proszków do prania w wodzie

Rozpuszczalność badanych proszków do prania w wodzie przedstawiono w tabeli 28. Najwyższą rozpuszczalność posiada tani proszek P2 (99,93%), a najniższą P4 (83,53%). Na podstawie uzyskanych rezultatów wszystkie produkty można uszeregować w kolejności zgodnej ze spadkiem rozpuszczalności w wodzie: P2 > P6 > P7 > P8 > P1 > P9 > P5 > P10 > P3 > P4 (wykres 2).

Tab. 28. Rozpuszczalność [%] proszków do prania (P1 – P10) w wodzie

Proszek do prania	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
X _{sr} [%]	98,47	99,90	87,43	83,53	95,56	99,41	99,34	99,19	96,85	91,82

Źródło: badania własne



Wykres 2. Rozpuszczalność [%] proszków do prania (P1 – P10) w wodzie
Źródło: badania własne

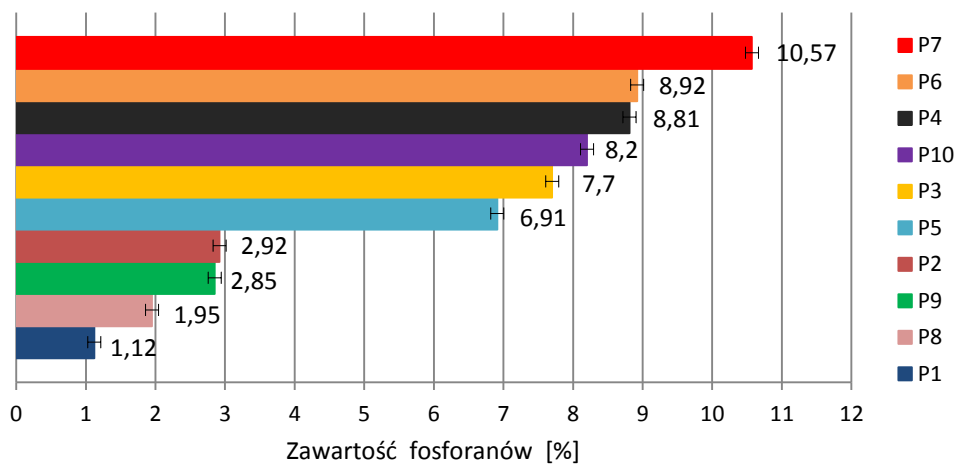
6.8. Oznaczanie zawartości fosforanów

Rezultaty oznaczania zawartości fosforanów w badanych proszkach do prania przedstawiono w tabeli 29. Wyniki zawarte są w granicach od 1,12 do 10,57% (wykres 3). Należy zaznaczyć, że wszystkie produkty spełniają wymagania mówiące o dopuszczalnej zawartości fosforanów (< 6%) w przeliczeniu na fosfor w preparatach do prania [Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z 23 lipca 2004].

Tab. 29. Zawartość fosforanów [%] w proszkach do prania (P1 – P10)

Proszek do prania	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
$X_{sr} P_2O_5$ [%]	1,12	2,92	7,70	8,81	6,91	8,92	10,57	1,95	2,85	8,20
$X P_2$ [%]	0,49	1,27	3,36	3,84	3,02	3,89	4,61	0,85	1,24	3,58

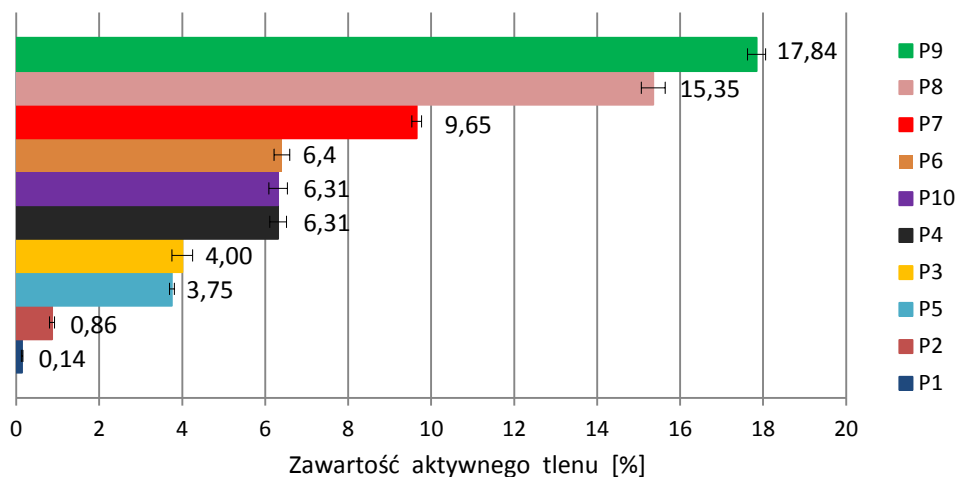
Źródło: badania własne



Wykres 3. Zawartość fosforanów (P₂O₅) [%] w proszkach do prania (P1 – P10)
Źródło: badania własne

6.9. Oznaczanie zawartości aktywnego tlenu

Zawartości aktywnego tlenu w badanych proszkach do prania przedstawiono na wykresie 4. Wyniki zawierają się w przedziale od 0,14 do 17,84%. Na ich podstawie można stwierdzić, że wzrost ceny produktów przekłada się na zawartość aktywnego tlenu. Większość produktów spełnia wymagania normy PN-C-77060:1994, mówiącej o minimalnej zawartości aktywnego tlenu (> 1%) w preparatach piorących. Jedynie dwa najtańsze proszki P1 i P2 nie spełniają wymogów normy.



Wykres 4. Zawartość aktywnego tlenu [%] w proszkach do prania (P1 – P10)

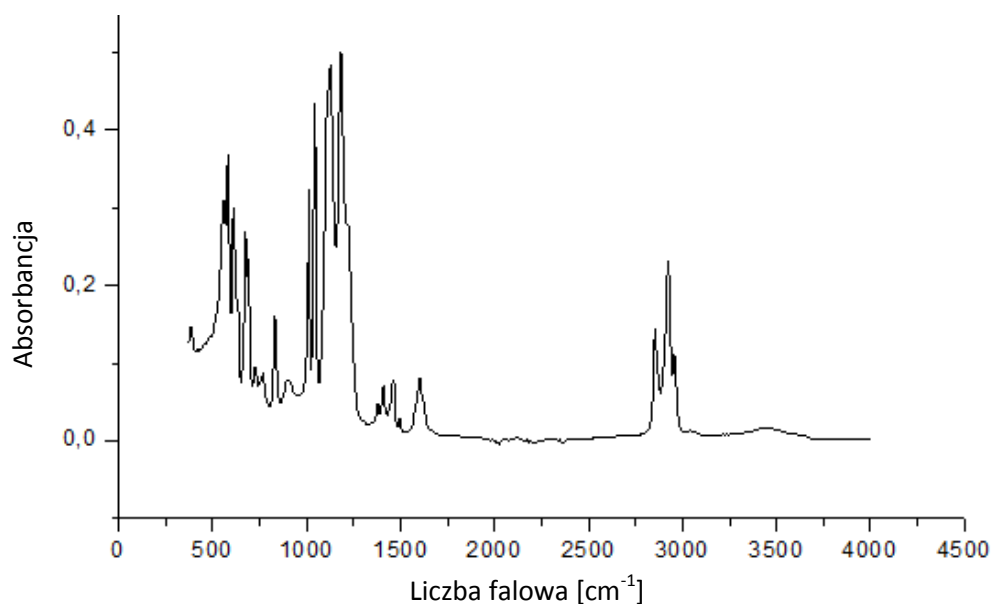
Źródło: badania własne

6.10. Analiza widm w średniej podczerwieni proszków do prania i surfaktantów

Za pomocą spektrofotometru Alpha FT-IR z przystawką odbiciową ATR wykonano widma (w średniej podczerwieni) próbek proszków do prania, znajdujących się w nich granulek różnego koloru, a także dodecylobenzenosulfonianu sodu (wykres 5) oraz eteru nonaetylenoglikolomonodecyłowego. Widma IR poddano analizie na obecność pasm związanych z grupami funkcyjnymi zawierającymi określone wiązania. Podjęto próbę identyfikacji związków powierzchniowo czynnych obecnych w złożonych mieszaninach badanych proszków do prania, porównując ich widma z pasmami absorpcji surfaktantów SDBS i NGME.

Widma IR są bardzo złożone i rzadko zdarza się, aby dwa różne związki chemiczne miały w całym zakresie długości fali identyczne widma. Częstości określonych pasm obecnych w danych związkach chemicznych pozwalają na identyfikację substancji w badanej próbce. Jednakże w przypadku złożonych mieszanin analiza jakościowa jest utrudniona.

Na podstawie zidentyfikowanych pasm (tab. 30 i 31) związanych z grupami funkcyjnymi odpowiadającymi grupom dodecylobenzenosulfonianu sodu i niejonowych surfaktantów w postaci oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych, stwierdzono, iż związki te są zawarte w recepturach badanych proszków do prania.



Wykres 5. Widmo absorpcyjne IR dodecylobenzenosulfonianu sodu (SDBS)

Źródło: badania własne

Identyfikacja pozostałych związków zawartych w proszkach do prania jest trudniejsza ze względu na złożoność mieszanin. Prowadzone są prace badawcze nad opracowaniem metody analizy ilościowej substancji w proszkach do prania [Khanmohammadi i in. 2007, 2011; Khanmohammadi i Kargosha 2005]. Ogromną zaletą tej metody analitycznej jest szybkość wykonania analizy próbki (kilka – kilkanaście sekund), oszczędność czasu i zużycia materiałów, a zatem obniżenie kosztów.

Tab. 30. Położenie pasm absorpcyjnych IR próbek proszków do prania (P1 – P3) świadczących o obecności SDBS i NZPC

Proszek do prania	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj wiązania, intensywność pasm (s – silna, m – średnia, w – słaba)	Typ drgania
P1	857	C–H (w), aromatyczne, podstawienie <i>para</i>	zginające
	1130	O–H (s)	zginające
	1130	C–O–C (s), gr. eterowa	rozciągające
	1130	C–S, S=O (s), gr. sulfonowa	rozciągające
	1442	C–H (s), gr. alkilowa	zginające
P2	1442	C–C (s), aromatyczne	rozciągające
	1129	O–H (s)	zginające
	1129	C–O–C (s), gr. eterowa	rozciągające
	1432	C–H (s), gr. alkilowa	zginające
P3	2923	C–H (s), gr. alkilowa	rozciągające
	630	C–H (w)	zginające
	665	pierścień aromatyczny	deformacyjne
	878	C–H (s), aromatyczne, podstawienie <i>para</i>	zginające
	1131	C–S, S=O (s), gr. sulfonowa	rozciągające
	1131	O–H (s)	zginające
	1131	C–O–C (s), gr. eterowa	rozciągające
	1434	C–C (s), aromatyczne	rozciągające
	1434	C–H (s), gr. alkilowa	zginające
	1575 – 1700	C=C (w), aromatyczne	rozciągające
2830 – 2970	C–H (w), gr. alkilowa	rozciągające	

Źródło: opracowanie własne

Tab. 31. Położenie pasm absorpcyjnych IR próbek proszków do prania (P4 – P10) świadczących o obecności SDBS i NZPC

Proszek do prania	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj wiązania, intensywność (s – silna, m – średnia, w – słaba)	Typ drgania
P4	610	C–H (s)	zginające
	878	C–H (s), aromatyczne, podstawienie <i>para</i>	zginające
	1130	O–H (s)	zginające
	1130	C–O–C (s), gr. eterowa	rozciągające
	1430	C–S, S=O (s), gr. sulfonowa	rozciągające
	1430	C–C (s), aromatyczne	rozciągające
	1430	C–H (s), gr. alkilowa	zginające
	1575 – 1700 2830 – 2970	C=C (w), aromatyczne C–H (w), gr. alkilowa	rozciągające rozciągające
P5	610	C–H (s)	zginające
	878	C–H (s), aromatyczne, podstawienie <i>para</i>	zginające
	1130	O–H (s)	zginające
	1130	C–O–C (s), gr. eterowa	rozciągające
	1430	C–S, S=O (s), gr. sulfonowa	rozciągające
	1430	C–C (s), aromatyczne	rozciągające
	1430	C–H (s), gr. alkilowa	zginające
	1575 – 1700 2830 – 2970	C=C (w), aromatyczne C–H (w), gr. alkilowa	rozciągające rozciągające
P6	613	C–H (s)	zginające
	662	pierścień aromatyczny	deformacyjne
	740, 830, 875	C–H (m, s), aromatyczne, podstawienie <i>para</i>	zginające
	1042, 1100, 1200	O–H (s)	zginające
	1042, 1100, 1200	C–O–C (s), gr. eterowa, C–S, S=O (s)	rozciągające
	1432	S=O (m), C–C (s), aromatyczne	rozciągające
	1432	C–H (s), gr. alkilowa	zginające
	1646 2855, 2923	C=C (w), aromatyczne C–H (s), gr. alkilowa	rozciągające rozciągające
P7	660	pierścień aromatyczny	deformacyjne
	833, 878	C–H (s), aromatyczne, podstawienie <i>para</i>	zginające
	1009	C–H (s)	zginające
	1045	C–S (s)	rozciągające
	1110, 1186	O–H (s)	zginające
	1110	C–O–C (s), gr. eterowa	rozciągające
	1186	C–S–O, gr. sulfonowa	rozciągające
	1434	S=O (s), gr. sulfonowa	rozciągające
	1434	C–H (s), gr. alkilowa	zginające
	1575 – 1700	C=C (w), aromatyczne	rozciągające
	2830 – 2970	C–H (w), gr. alkilowa	rozciągające
P8	610	C–H (s)	zginające
	670	pierścień aromatyczny	deformacyjne
	878	C–H (s), aromatyczne, podstawienie <i>para</i>	zginające
	1125	O–H (s)	zginające
	1125	C–O–C (s), gr. eterowa, C–S (s)	rozciągające
	1434	S=O (s), gr. sulfonowa	rozciągające
	1434	C–C (s), aromatyczne	rozciągające
	1434	C–H (s), gr. alkilowa	zginające
	1575 – 1700	C=C (w), aromatyczne	rozciągające
	2830 – 2970	C–H (w), gr. alkilowa	rozciągające
P9	875	C–H (s), aromatyczne, podstawienie <i>para</i>	zginające
	1132	O–H (s)	zginające
	1132	C–O–C (s), gr. eterowa, C–S (s)	rozciągające
	1432	S=O (s), gr. sulfonowa	rozciągające
	1432	C–C (s), aromatyczne	rozciągające
	1432	C–H (s), gr. alkilowa	zginające
	1673 2921	C=C (w), aromatyczne C–H (w), gr. alkilowa	rozciągające rozciągające
P10	876	C–H (s), aromatyczne, podstawienie <i>para</i>	zginające
	1129	O–H (s)	zginające
	1129	C–O–C (s), gr. eterowa, C–S (s)	rozciągające
	1435	S=O (s), gr. sulfonowa	rozciągające
	1435	C–C (s), aromatyczne	rozciągające
	1435	C–H (s), gr. alkilowa	zginające
	1675	C=C (w), aromatyczne	rozciągające
	2830 – 2970	C–H (w), gr. alkilowa	rozciągające

Źródło: opracowanie własne

6.11. Oznaczanie zawartości anionowego związku powierzchniowo czynnego w proszkach do prania

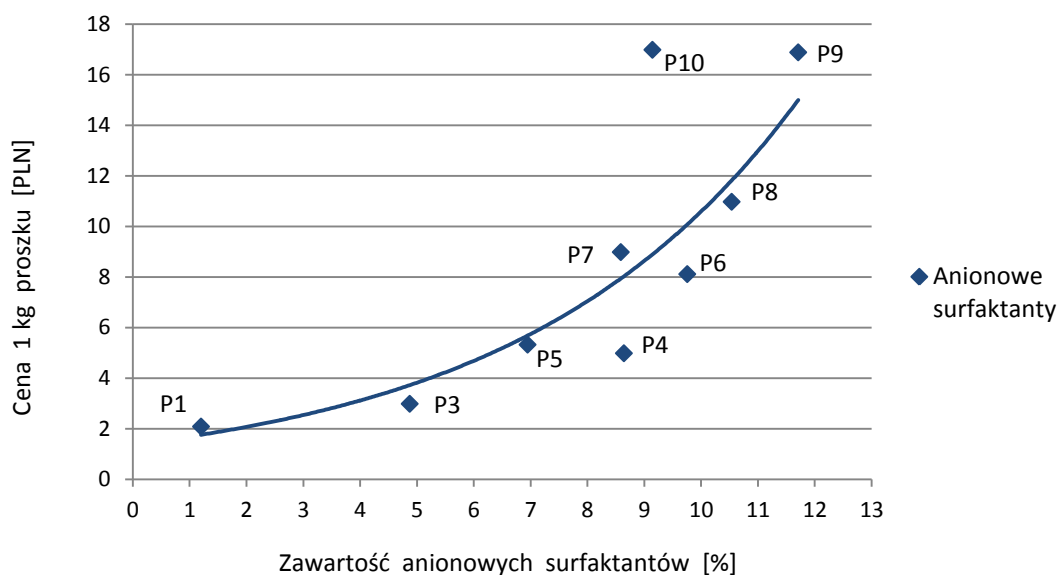
Oznaczenia zawartości anionowych ZPC w proszkach do prania (z wyjątkiem P2, który nie zawierał AZPC) dokonano metodą bezpośredniego dwufazowego miareczkowania ręcznego [PN-ISO 2271:2000]. Pomiar wykonywano sześciokrotnie, a końcowa wartość jest średnią ze wszystkich oznaczeń. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 32.

W badanych proszkach do prania producenci stosują przeważnie anionowy dodecylobenzenosulfonian sodu. W większości produktów zadeklarowana przez producenta zawartość AZPC waha się w granicach od 5 do 15%. Jedynie producenci proszków P1 i P3 deklarują zawartość niższą od 5%.

Tab. 32. Zawartość anionowych surfaktantów w badanych proszkach do prania

Proszek do prania	Rodzaj anionowego surfaktantu w proszku do prania	Zawartość anionowego surfaktantu [%, m/m]
P1	Kwas dodecylobenzenosulfonowy	1,20
P3	dodecylobenzenosulfonian sodu	4,87
P4	dodecylobenzenosulfonian sodu	8,64
P5	dodecylobenzenosulfonian sodu	6,95
P6	dodecylobenzenosulfonian sodu	9,76
P7	dodecylobenzenosulfonian sodu	8,58
P8	dodecylobenzenosulfonian sodu	10,54
P9	dodecylobenzenosulfonian sodu	11,71
P10	dodecylobenzenosulfonian sodu	9,14

Źródło: badania własne



Wykres 6. Zależność pomiędzy oznaczoną zawartością anionowych surfaktantów w proszkach do prania (P1 – P10) a ceną 1 kg tych produktów

Źródło: badania własne

Otrzymane rezultaty pozwalają stwierdzić, że zastosowana metoda charakteryzuje się dużą precyzją, krótkim czasem wykonania i niewielkimi wymaganiami dotyczącymi sprzętu. Szacowany

błąd pomiaru wynosi $\sigma = 0,041$. Ufność tej metody wynosi 0,033 przy poziomie $p = 95\%$. Otrzymane zawartości AZPC pokrywają się z zakresem zawartości deklarowanym przez producentów. Metoda jest zatem odpowiednia dla towaroznawczych analiz środków piorących dostępnych na rynku pod kątem zawartości anionowych surfaktantów. Na wykresie 6 porównano zawartość AZPC w badanych proszkach z ich ceną detaliczną. Otrzymana zależność jednoznacznie wskazuje na wzrost ceny produktów wraz ze wzrostem zawartości AZPC.

6.12. Oznaczanie zawartości niejonowego związku powierzchniowo czynnego w proszkach do prania

Producenci w Polsce z reguły stosują w detergentach surfaktanty niejonowe w postaci oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych o różnym stopniu oksyetylenowania i różnej długości łańcucha węglowodorowego (np. C₁₂-C₁₅ pareth-7).

Oznaczenia zawartości niejonowych ZPC w proszkach do prania (P1 – P10) wykonywano metodą Weibulla [PN-86/C-04834]. Zawartość glikoli polioksyetylenowych (X_1) oraz niejonowych adduktów (X_2) obliczono według metody opisanej w punkcie 5.3.11. Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 33.

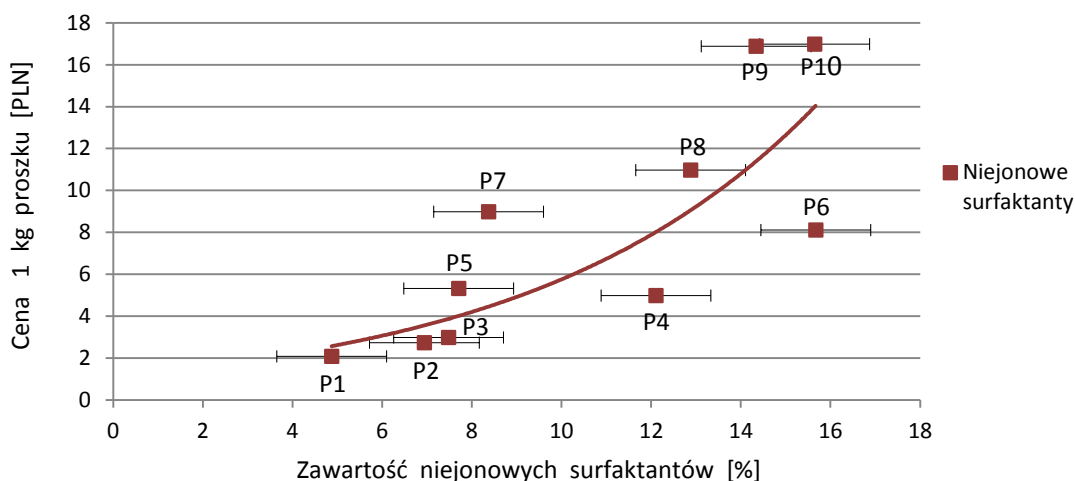
Analiza ilościowa niejonowych surfaktantów metodą Weibulla jest bardziej czasochłonna (trwa ok. 6 h) w porównaniu do analizy anionowych ZPC. Błąd systematyczny metody wynosi $\sigma = 3,13\%$, natomiast ufność wynosi 2,25% przy poziomie $p = 95\%$. Rozrzut wyników pomiarów mieści się w przedziale $x_{\bar{s}} \pm \sigma$.

Z wykresu 7 wynika, że im więcej jest niejonowego surfaktantu w produkcie tym wyższa jest jego cena. Zależność jest podobna do otrzymanej dla AZPC. Natomiast wyniki analiz nie pokrywają się z ilościami deklarowanymi przez producentów, zwłaszcza droższych proszków do prania. W celu wyjaśnienia tych odstępstw najpierw sprawdzono jednorodność produktów zgodnie z normą PN-67/C-04500. Otrzymane rezultaty wskazują na dużą jednorodność proszków.

Tab. 33. Zawartość niejonowych surfaktantów w badanych proszkach do prania

Proszek do prania	Rodzaj niejonowego surfaktantu w proszku do prania	Zawartość adduktów niejonowych X_2 [%]	Zawartość glikoli polioksyetylenowych X_1 [%]	Zawartość niejonowego ZPC [%]
P1	Brak informacji	3,05	1,82	4,87
P2	Mieszanina oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych	2,69	4,25	6,94
P3	Brak informacji	6,8	0,68	7,48
P4	C ₁₂ -C ₁₈ pareth-(4-5)	10,21	1,9	12,11
P5	Brak informacji	7,03	0,68	7,71
P6	C ₁₂ -C ₁₅ pareth-7	10,78	4,89	15,67
P7	C ₁₃ -C ₁₅ pareth-7	7,66	0,71	8,37
P8	C ₁₃ -C ₁₅ pareth-6	11,99	0,89	12,88
P9	C ₁₃ -C ₁₅ pareth-6	13,25	1,09	14,34
P10	C ₁₃ -C ₁₅ pareth-7	14,33	1,31	15,64

Źródło: badania własne



Wykres 7. Zależność pomiędzy oznaczoną zawartością niejonowych surfaktantów w proszkach do prania (P1 – P10) a ceną 1 kg tych produktów
Źródło: badania własne

Następnie sprawdzono poprawność wykonanej analizy. W tym celu wykonano oznaczenie zawartości niejonowego ZPC w płynie do mycia naczyń N1 o zdefiniowanym składzie, którego producent deklaruje zawartość NZPC < 5% (wyniki w tabeli 34).

Analiza ilościowa została wykonana trzykrotnie. Otrzymana średnia zawartość (6,17%) przekracza nieznacznie deklarowaną przez producenta (<5%). Zatem w badanym produkcie znajdowało się o 1,17% więcej NZPC niż powinno.

Tab. 34. Wyniki oznaczenia zawartości niejonowego surfaktantu [%] w płynie do mycia naczyń N1

L.p.	Zawartość adduktów niejonowych [%]	Zawartość glikoli polioksyetylenowych [%]	Zawartość niejonowego ZPC w płynie do mycia naczyń N1 [%]
1	6,12	0,82	6,94
2	5,32	0,90	6,22
3	4,88	0,48	5,36
Średnia arytmetyczna	5,44	0,73	6,17
Odchylenie standardowe	0,63	0,22	1,64
Ufność	0,71	0,25	1,86
Przedział ufności +	6,15	0,99	8,03
Przedział ufności -	4,73	0,48	4,31

Źródło: badania własne

W celu sprawdzenia dokładności metody Weibulla wykonano oznaczenie ciekłego surfaktantu niejonowego (tab. 35). Otrzymany wynik (99,2%), porównywalny ze specyfikacją produktu handlowego, wskazuje na poprawność przeprowadzonych wcześniej badań i potwierdza, że zastosowana metoda oznaczania jest odpowiednia do analizy ilościowej niejonowych ZPC.

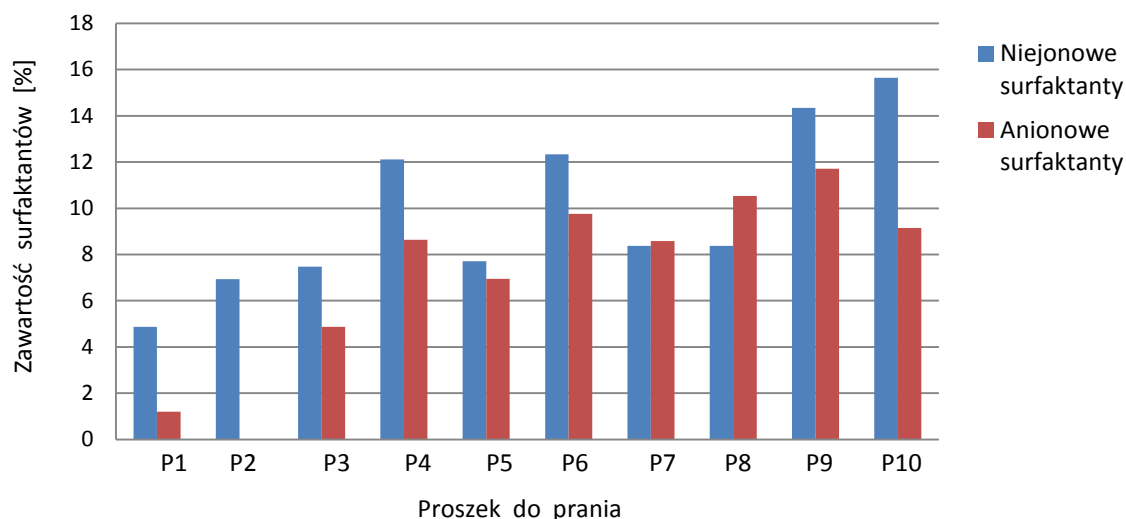
Podsumowując wydaje się, że na zawyżone wartości zawartości związków niejonowych w produktach handlowych wpływają dodatkowe substancje znajdujące się w ich kompozycjach. Dlatego w literaturze spotyka się szereg metod proponowanych do oznaczania ZPC.

Tab. 35. Wyniki analizy ilościowej eteru dodecylo-naoaksyetylenowego (NGME) metodą Weibulla

L.p.	Zawartość adduktów niejonowych [%]	Zawartość glikoli polioksyetylenowych [%]	Zawartość niejonowego NGME [%]
1	96,7	1,6	98,3
2	95,8	3,7	99,5
3	97,9	1,8	99,7
Średnia arytmetyczna	96,8	2,37	99,17
Odchylenie standardowe	1,054	1,16	2,97
Ufność	1,19	1,31	3,36
Przedział ufności +	97,99	3,68	102,53
Przedział ufności -	95,61	1,06	95,81

Źródło: badania własne

Zgodnie z deklaracjami producentów potwierdzonymi wynikami analizy ilościowej zawartość niejonowych surfaktantów jest znacznie wyższa w porównaniu z zawartością anionowych surfaktantów (wykres 8). Jednocześnie wyraźnie widać, że im droższy jest proszek do prania, tym więcej zawiera zarówno anionowych, jak i niejonowych ZPC.



Wykres 8. Porównanie zawartości anionowych i niejonowych surfaktantów [%] w proszkach do prania

Źródło: badania własne

6.13. Badanie zdolności emulgowania roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów

Badania zdolności emulgowania przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 5.3.12. W pierwszej kolejności sprawdzono doświadczalnie, jakie roztwory badanych proszków do prania są w stanie zemulgować od 0,1 do 1,4 g oleju rzepakowego. Eksperyment pozwolił na wybór stężeń roztworów proszków oraz mieszanin surfaktantów SDBS i NGME do dalszych badań. Bezpośrednim wynikiem testów zdolności emulgowania jest grubość warstwy oleju [mm] wydzielonego w szyjce kolby miarowej (fot. 16). W przypadku gdy wydzielony olej tworzył warstwę o dużej grubości, możliwe było przeliczenie wysokości warstwy na objętość oleju [ml].

Wartości równe zero oznaczają pozytywny wynik testu, czyli brak wydzielonego oleju w szycie kolby miarowej (tab. 36).

Tab. 36. Średnie wartości objętości [ml] oraz grubości [mm] oleju rzepakowego wydzielonego po procesie emulgowania w roztworach proszków do prania (P1 – P10) i mieszanin surfaktantów SDBS i NGME

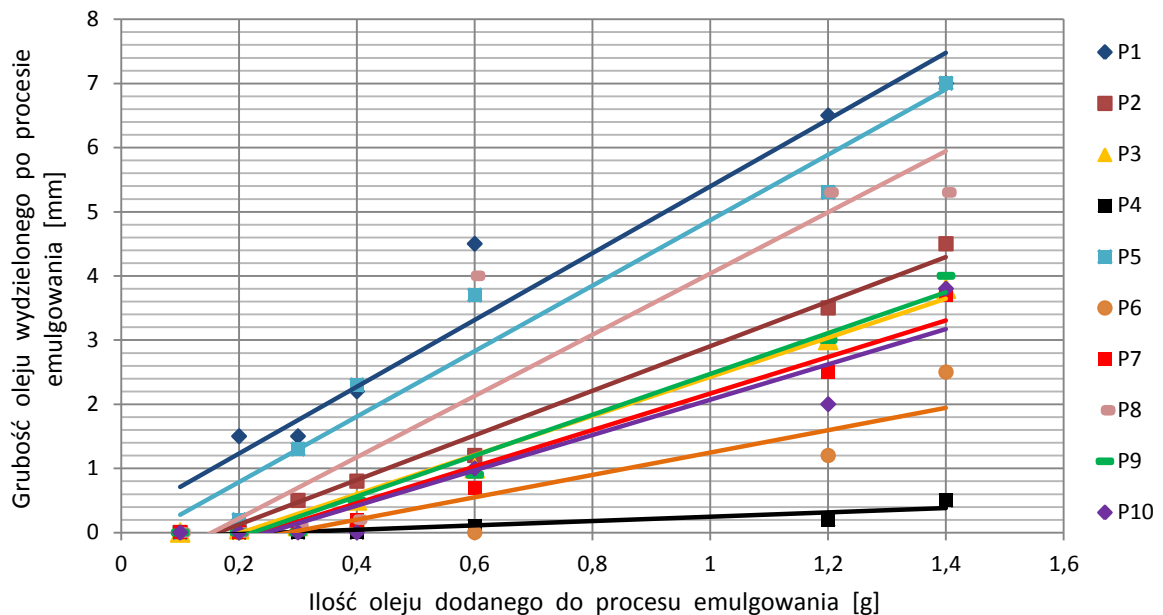
L.p.	Roztwory proszków do prania [g/l] / mieszaniny surfaktantów	Ilość oleju dodanego przed emulgowaniem [g]							
		V / H	1,4	1,2	0,6	0,4	0,3	0,2	0,1
		Ilość oleju wydzielonego w szycie kolby miarowej (200 ml) po emulgowaniu							
1	P1 39 g/l	V [ml]	1,32	1,23	0,85	-	-	-	0
		H [mm]	7	6,5	4,5	2,2	1,5	1,5	0
	0,05% SDBS + 0,19% NGME	V [ml]	1,51	1,13	0,51	-	-	-	-
		H [mm]	8	6	2,7	2	1,5	1	0,5
2	P2 72 g/l	V [ml]	0,85	0,66	-	-	-	-	0
		H [mm]	4,5	3,5	1,2	0,8	0,5	0,1	0
	0,5% NGME	V [ml]	0,98	0,79	-	-	-	0	0
		H [mm]	5,2	4,2	1,2	0,8	0,6	0	0
3	P3 51 g/l	V [ml]	0,72	0,57	-	-	-	-	0
		H [mm]	3,8	3	1	0,5	0,1	0,05	0
	0,25% SDBS + 0,38% NGME	V [ml]	1,26	1,04	-	-	-	-	-
		H [mm]	6,7	5,5	2	1,5	1,1	0,5	0,1
4	P4 58 g/l	V [ml]	-	-	-	0	0	0	0
		H [mm]	0,5	0,2	0,1	0	0	0	0
	0,5% SDBS + 0,7% NGME	V [ml]	1,32	1,04	-	-	-	-	-
		H [mm]	7	5,5	2,2	1,8	1,5	1	0,5
5	P5 36 g/l	V [ml]	1,32	0,99	0,7	-	-	-	0
		H [mm]	7	5,3	3,7	2,3	1,3	0,2	0
	0,25% SDBS + 0,28% NGME	V [ml]	1,26	0,98	-	-	-	-	-
		H [mm]	6,7	5,2	2,2	1,2	0,7	0,2	0,1
6	P6 51 g/l	V [ml]	0,47	-	-	-	-	0	0
		H [mm]	2,5	1,2	0,27	0,1	0,05	0	0
	0,5% SDBS + 0,63% NGME	V [ml]	1,32	1,13	0,51	-	-	-	-
		H [mm]	7	6	2,7	1,5	1,2	0,7	0,2
7	P7 58 g/l	V [ml]	0,70	0,47	-	-	-	0	0
		H [mm]	3,7	2,5	0,7	0,2	0,1	0	0
	0,5% SDBS + 0,49% NGME	V [ml]	1,32	1,17	0,47	-	-	-	-
		H [mm]	7	6,2	2,5	1,5	1	0,8	0,2
8	P8 48 g/l	V [ml]	0,99	0,99	0,75	-	-	0	0
		H [mm]	5,3	5,3	4	0,2	0,1	0	0
	0,5% SDBS + 0,61% NGME	V [ml]	1,32	1,13	-	-	-	-	-
		H [mm]	7	6	2	1,5	1,4	1	0,5
9	P9 43 g/l	V [ml]	0,75	0,57	-	-	0	0	0
		H [mm]	4	3	0,9	0,5	0	0	0
	0,5% SDBS + 0,61% NGME	V [ml]	1,26	1,07	0,51	-	-	-	-
		H [mm]	6,7	5,7	2,7	1,5	1	0,5	0,2
10	P10 55 g/l	V [ml]	0,72	0,38	-	0	0	0	0
		H [mm]	3,8	2	1	0	0	0	0
	0,5% SDBS + 0,85% NGME	V [ml]	1,13	0,94	-	-	-	-	-
		H [mm]	6	5	2,2	1	0,5	0,4	0,2

Źródło: badania własne

Porównanie wyników zdolności emulgowania dla wszystkich badanych proszków do prania przedstawiono na wykresie 9. Im punkty pomiarowe leżą bliżej osi X, tym zdolność emulgowania jest wyższa. Najlepszy wynik testu uzyskał proszek P4, należący do średniej kategorii cenowej, natomiast najgorszy wynik osiągnął proszek P1, który należy do proszków najtańszych. Oznacza to, że droższe proszki do prania posiadają lepsze zdolności emulgujące.



Fot. 16. Roztwór proszku do prania w kolbie miarowej (200 ml) po procesie emulgowania
Źródło: badania własne



Wykres 9. Zależność ilości oleju [mm] wydzielonego w szyjce kolby miarowej po procesie emulgowania do ilości oleju [g] dodanego do procesu emulgowania w roztworach proszków do prania o podobnej zawartości ZPC: P1 (39 g/l), P2 (72 g/l), P3 (51 g/l), P4 (58 g/l), P5 (36 g/l), P6 (51 g/l), P7 (58 g/l), P8 (48 g/l), P9 (43 g/l), P10 (55 g/l)

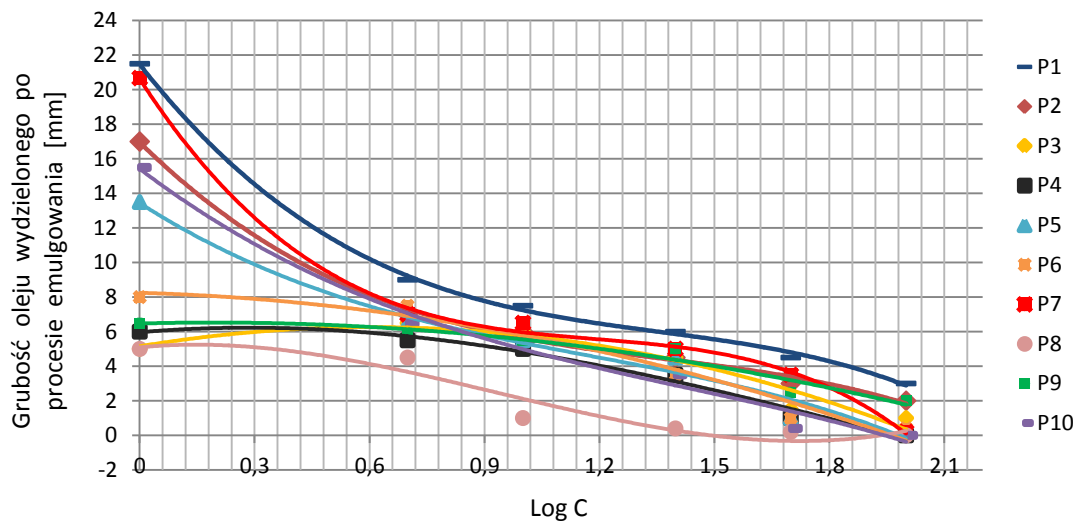
Źródło: badania własne

Następnie wykonano badania zdolności emulgowania przy identycznych stężeniach badanych proszków do prania. Badania wykonywano dla 1,4 g oleju rzepakowego. Wyniki przedstawiono graficznie na wykresie 10. Największe różnice zaobserwowano przy najmniejszym stężeniu równym 1 g/l. Biorąc pod uwagę wyniki uzyskane dla wszystkich stężeń, badane proszki uszeregowano pod kątem najlepszych właściwości emulgujących (tab. 37).

Tab. 37. Porównanie proszków do prania (P1 – P10) ze względu na najlepsze właściwości emulgujące

Stężenie proszku do prania C [g/l]	Uszeregowanie proszków do prania pod kątem najlepszej zdolności emulgowania
1	P3, P8 > P4 > P9 > P6 > P5 > P10 > P2 > P7 > P1
5	P8 > P4 > P9 > P3, P5, P10 > P2 > P7 > P6 > P1
10	P8 > P4 > P5, P9, P10 > P2, P3, P6 > P7 > P1
25	P8 > P4, P6, P10 > P2, P3, P5 > P7, P9 > P1
50	P8 > P10 > P4, P5, P6 > P3 > P9 > P2 > P7 > P1
100	P4, P8, P10 > P5, P7 > P6 > P3 > P2, P9 > P1
Szereg uwzględniający wszystkie stężenia	P8 > P4 > P3 > P6 > P9 > P5 > P10 > P2 > P7 > P1

Źródło: opracowanie własne

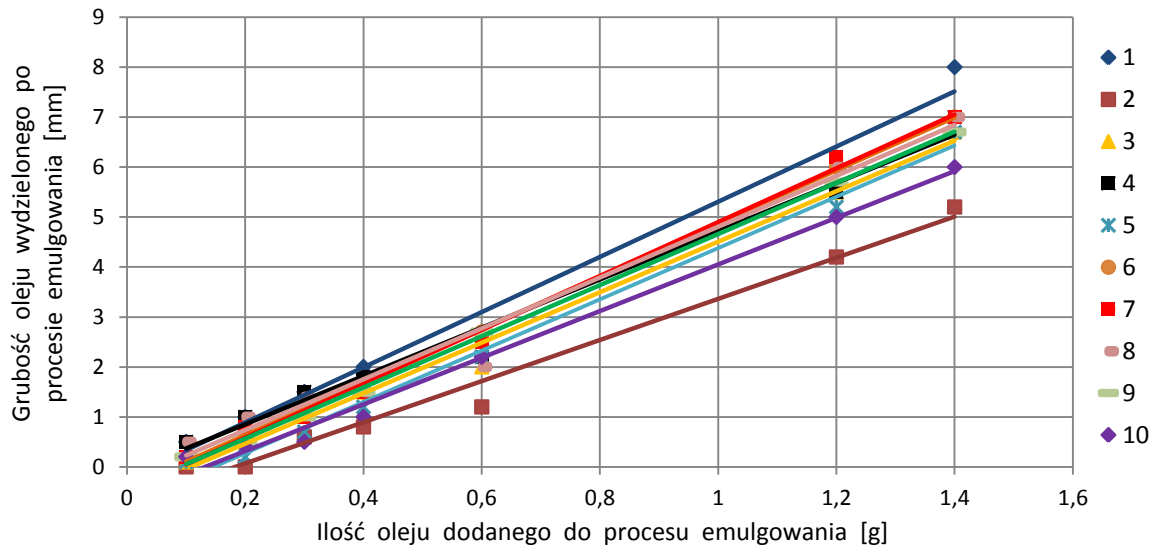


Wykres 10. Zależność ilości oleju [mm] wydzielonego po procesie emulgowania do Log C w roztworach badanych proszków do prania

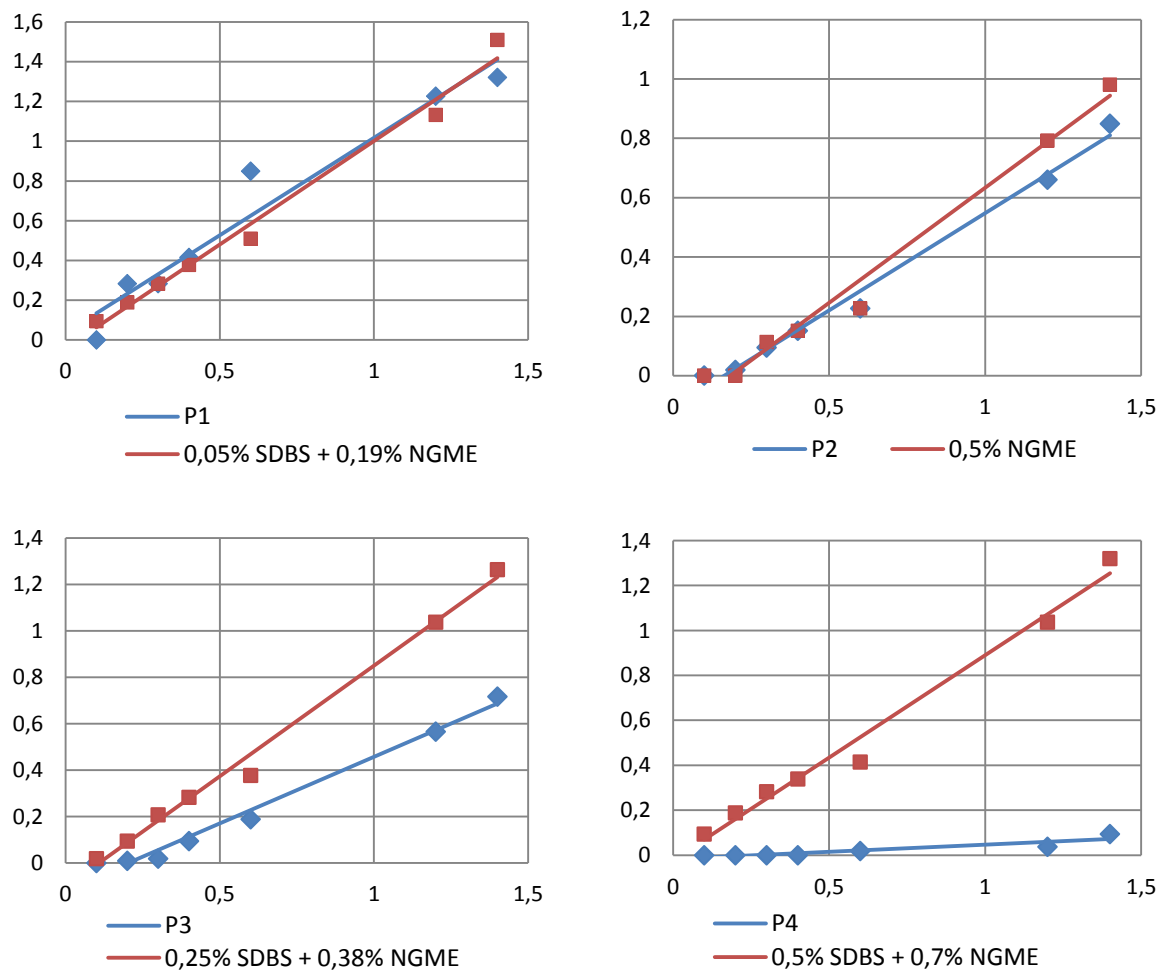
Źródło: badania własne

W dalszej kolejności sporządzano roztwory surfaktantów SDBS i NGME. Stężenia roztworów odpowiadały zawartości tych związków w środkach piorących na podstawie wykonanych wcześniej analiz ilościowych. Otrzymane rezultaty zdolności emulgowania roztworów surfaktantów przedstawiono na wykresie 11. Najlepsze zdolności emulgujące wykazał 0,5% roztwór NGME (2). Wynika to prawdopodobnie z jego bardzo dobrych zdolności do solubilizacji.

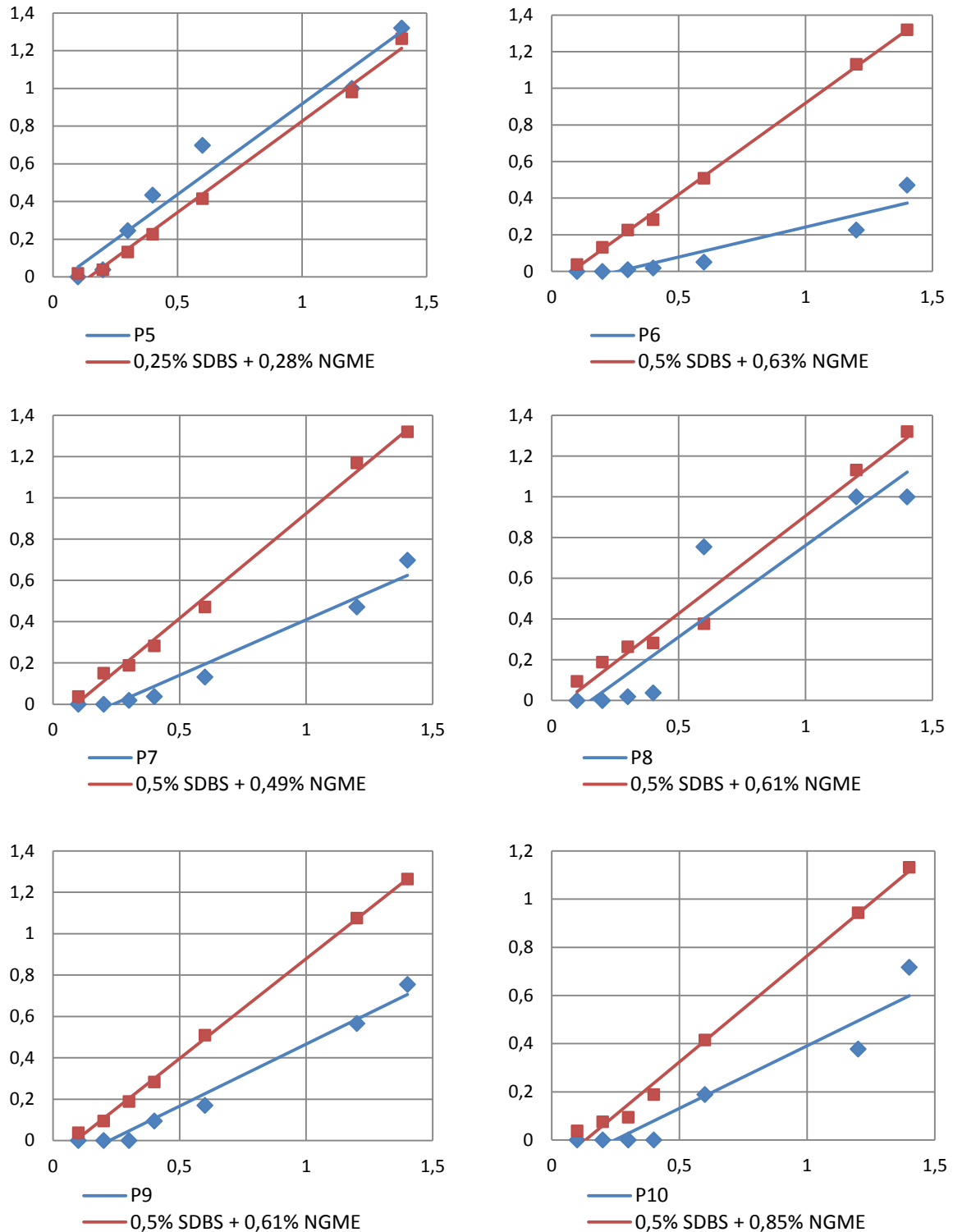
Porównano również zdolność emulgowania roztworów proszków do prania z wynikami odpowiadających im modelowych roztworów mieszanin surfaktantów SDBS i NGME. Porównanie w postaci graficznej przedstawiono na wykresach 12 i 13. W rezultacie można było ocenić wpływ innych związków obecnych w recepturze proszków na zdolność emulgowania. W niektórych przypadkach zaobserwowano działanie synergiczne pozostałych składników, wzmacniające właściwości emulgujące produktów. Na podstawie wykonanych porównań można uszeregować proszki do prania zgodnie ze spadającym wpływem innych niż surfaktanty substancji na zdolność emulgowania tłuszczów: P4 > P6 > P7 > P9 > P10 > P8 > P3 > P1 > P5 > P2.



Wykres 11. Zależność ilości oleju [mm] wydzielonego w szyjce kolby miarowej po procesie emulgowania do ilości oleju [g] dodanego do procesu emulgowania w roztworach mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME
Źródło: badania własne



Wykres 12. Zależności grubości oleju wydzielonego po emulgowaniu [mm] do ilości oleju dodanego do procesu emulgowania [g] w roztworach proszków do prania (P1 – P4) i odpowiadających im mieszaninach surfaktantów SDBS i NGME
Źródło: badania własne



Wykres 13. Zależności grubości oleju wydzielonego po emulgowaniu [mm] do ilości oleju dodanego do procesu emulgowania [g] w roztworach proszków do prania (P5 – P10) i odpowiadających im mieszaninach surfaktantów SDBS i NGME

Źródło: badania własne

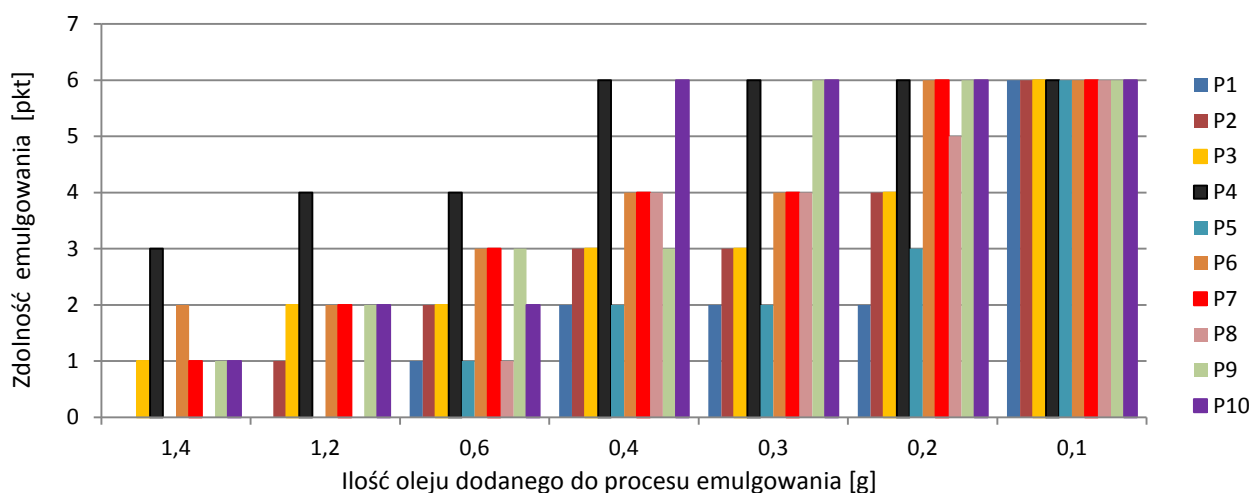
W wielu pozycjach literaturowych proponuje się klasyfikację punktową do oceny zdolności emulgowania [Wasilewski 2005; Klimaszewska 2011]. W tabeli 38 przedstawiono propozycję klasyfikacji opartej na przypisaniu określonego wyglądu roztworu punktów w zakresie od 0

do 6. Przy czym wyższa wartość punktów określa lepsze zdolności emulgujące. Biorąc pod uwagę powyższą klasyfikację punktową, oceniono wszystkie badane proszki do prania pod kątem właściwości emulgujących, a wyniki przedstawiono na wykresie 14. Rezultaty uzyskane dla poszczególnych proszków różniły się znacznie, zwłaszcza przy zastosowaniu większej ilości oleju dodawanego do procesu emulgowania. Odnotowano wartości od 0 do 6 punktów. Najwięcej punktów otrzymał proszek P4, a najmniej tanie proszki P1 i P5.

Tab. 38. Klasyfikacja punktowa emulsji wytworzonych przez roztwory proszków do prania (P1 – P10)

Ilość punktów	Zmiany w wyglądzie emulsji w szycie kolby miarowej (200 ml) po badaniu zdolności emulgowania, po 30 minutach w temperaturze 45°C
0	Wyraźna (o grubości powyżej 5 mm) obwódka zemułgowanego oleju
1	Wyraźna (o grubości w granicach 3 - 5 mm) obwódka zemułgowanego oleju
2	Wyraźna (o grubości w granicach 1 - 3 mm) obwódka zemułgowanego oleju
3	Wyraźna (o grubości poniżej 1 mm) obwódka zemułgowanego oleju
4	Wydzielenie się wyraźnych kropelek lub warstwy klarownego oleju
5	Słabo dostrzegalna obwódka w szycie kolby miarowej, emulsja niejednorodna w fazie emulsji (widoczny początek śmietanowania emulsji)
6	Brak obwódki oleju, emulsja jednorodna

Źródło: opracowanie własne



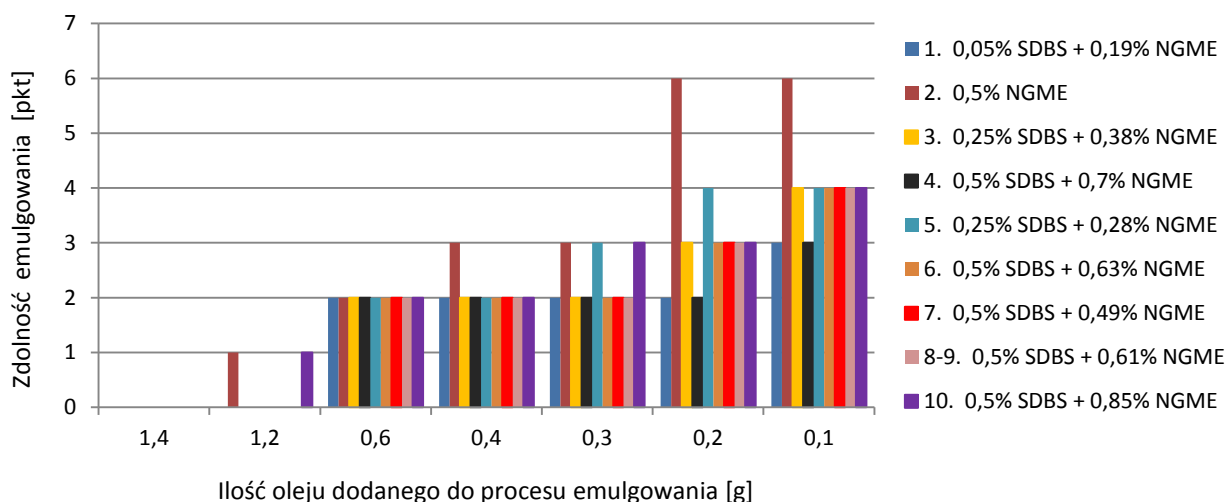
Wykres 14. Ocena punktowa zdolności emulgowania roztworów proszków do prania: P1 (39 g/l; 0,05% SDBS, 0,19% NZPC), P2 (72 g/l; 0,5% NZPC), P3 (51 g/l; 0,25% SDBS, 0,38% NZPC), P4 (58 g/l; 0,5% SDBS, 0,7% NZPC), P5 (36 g/l; 0,25% SDBS, 0,28% NZPC), P6 (51 g/l; 0,5% SDBS, 0,63% NZPC), P7 (58 g/l; 0,5% SDBS, 0,49% NZPC), P8 (48 g/l; 0,5% SDBS, 0,61% NZPC), P9 (43 g/l; 0,5% SDBS, 0,61% NZPC), P10 (55 g/l; 0,5% SDBS, 0,85% NZPC)

Źródło: opracowanie własne

Ocenie punktowej poddano również modelowe roztwory surfaktantów SDBS i NGME (wykres 15) o stężeniu równoważnym w produktach handlowych. Najwięcej punktów uzyskał 0,5% roztwór NGME. Najmniej punktów uzyskały roztwory 0,5% SDBS + 0,19% NGME oraz 0,5% SDBS + 0,7% NGME.

Analizując ocenę punktową zobrazowaną graficznie na wykresach 14 i 15, można stwierdzić, że proszki P1, P2 i P5 uzyskały podobną ilość punktów, co odpowiadające im roztwory

surfaktantów. Świadczy to o słabym działaniu emulgującym pozostałych składników w recepturach tych produktów. Pozostałe roztwory proszków do prania, dzięki synergicznemu działaniu wielu składników, wykazały dużo lepsze właściwości emulgujące od modelowych roztworów surfaktantów (SDBS i NGME) i uzyskały lepszą punktację końcową.



Wykres 15. Ocena punktowa zdolności emulgowania roztworów surfaktantów SDBS i NGME

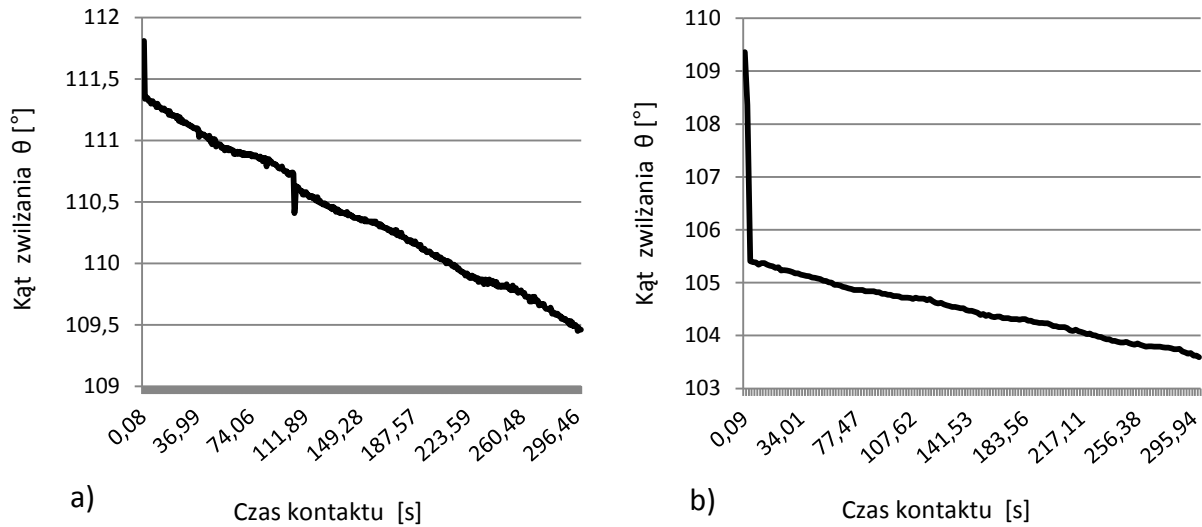
Źródło: opracowanie własne

6.14. Ocena zwilżalności roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów

Oceny zwilżalności roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów na powierzchni politetrafluoroetyleny dokonano poprzez pomiary kąta zwilżania.

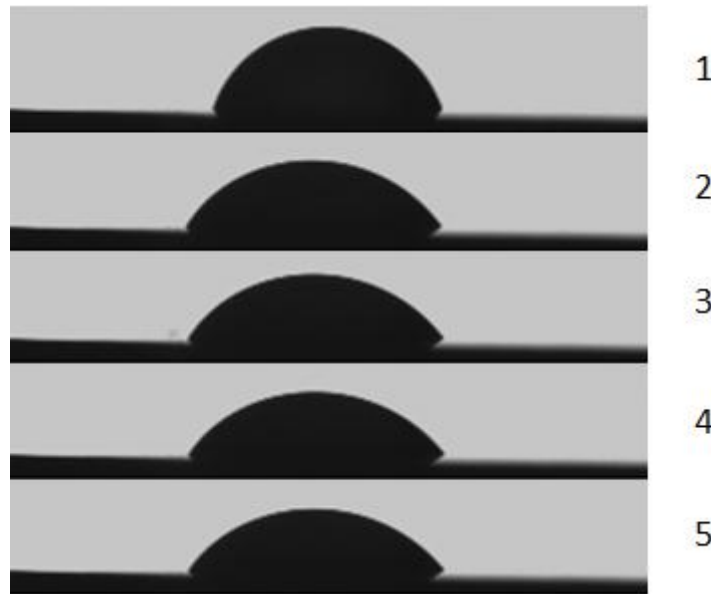
Kąt zwilżania mierzono w czasie od 0 do 300 s i był to okres wystarczający do uzyskania najważniejszych informacji. Odczytywano go jako pierwszą wyliczoną wartość wskazaną przez aparat. W pierwszej kolejności zmierzono kąt zwilżania wody dejonizowanej. Wartość kąta wyniosła $111,93^\circ$ ($\gamma = 59,95$ mN/m, $S = -82,3$). Dodanie jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} w celu uzyskania twardości 5,35 mval/l, spowodowało obniżenie kąta do wartości $109,36^\circ$ ($\gamma = 41,28$ mN/m, $S = -55$). W obu przypadkach na początku pomiaru kąt spadał gwałtownie aż do momentu, w którym nastąpiło stabilne, stałe i stopniowe obniżanie jego wartości. Eksperymenty z wykorzystaniem wody dejonizowanej wykazały hydrofobowy charakter powierzchni PTFE ($\theta > 90^\circ$) (rys. 19).

Zmiany kształtu kropli odbywają się w dwóch etapach. W pierwszym wartości kąta spadają gwałtownie. Następnie (drugi etap) po bardzo krótkim okresie następuje zdecydowane zmniejszenie szybkości zmiany kształtu kropli, a zależność kąta zwilżania od czasu zmienia się praktycznie prostoliniowo. Zmiany kąta zwilżania związane ze zmianą kształtu kropli spowodowane są wpływem siły ciężkości i oddziaływania międzyfazowego. Promień kropli staje się większy, a jej wysokość mniejsza. Zmianę kształtu kropli w trakcie kontaktu z powierzchnią PTFE przedstawiono na przykładzie roztworów proszku P3 na fot. 17.



Rys. 19. Wartości kąta zwilżania θ [°] w zależności od czasu kontaktu [s] z powierzchnią PTFE: (a) wody dejonizowanej, (b) wody dejonizowanej o twardości 5,35 mval/l

Źródło: badania własne

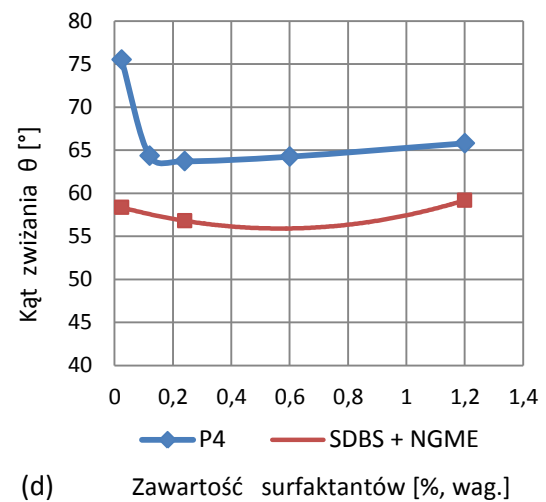
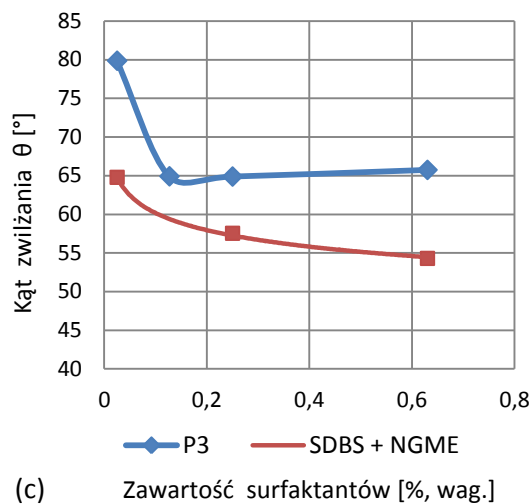
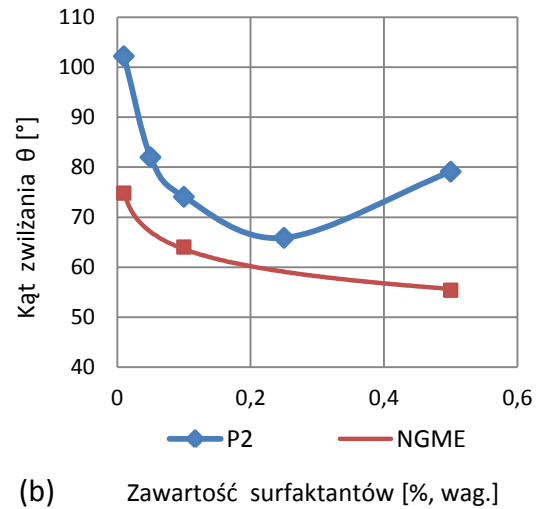
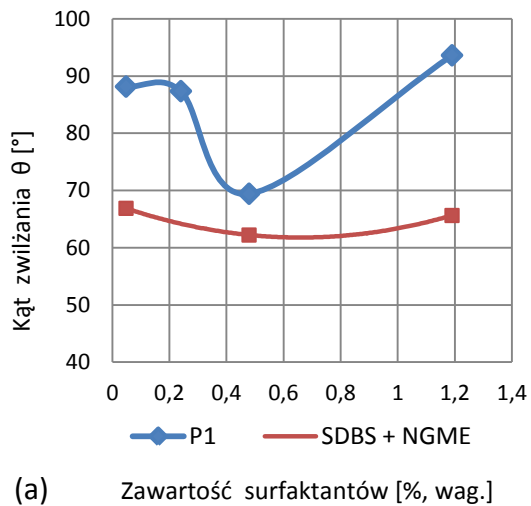


Fot. 17. Zmieniające się wymiary kropli roztworu proszku do prania P3 (50 g/l) w czasie pomiaru kąta zwilżania: 1) 0,12 s (średnica $d = 3,21$ mm, wysokość $h = 1,26$ mm); 2) 100,31 s ($d = 3,53$ mm, $h = 1$ mm); 3) 200,08 s ($d = 3,87$ mm, $h = 1$ mm); 4) 300,36 s ($d = 3,51$ mm, $h = 0,93$ mm); 5) 356,51 s ($d = 3,51$ mm, $h = 0,92$ mm)

Źródło: badania własne

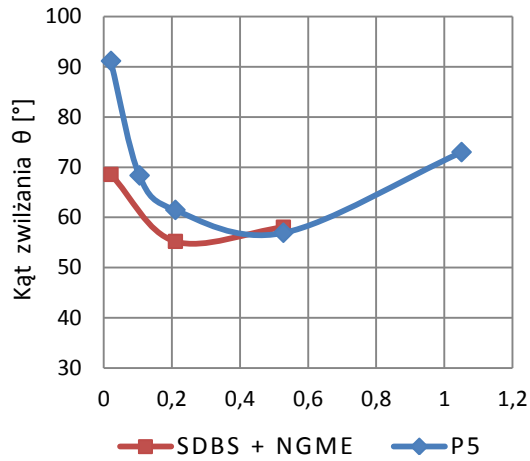
Dla roztworów zawierających niewielkie ilości proszku (0,8 – 7 g/l) w wodzie dejonizowanej obserwowano obniżenie kąta zwilżania o ok. 30°. Oznacza to, że nastąpiło zwilżenie powierzchni PTFE. Analizując wyniki pomiarów kąta zwilżania, zaobserwowano, że kąt obniżał się w przypadku stężeń roztworów proszków do prania w zakresie od 7,8 do 85 g/l. Na wykresach 16 i 17 przedstawiono zmiany kąta zwilżania w zależności od zawartości surfaktantów w roztworze. Po początkowym szybkim spadku, wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu i osiągnięciu wartości

minimalnej, następuje stabilizacja lub ponowny wzrost. Uzyskanie przez roztwory minimalnego napięcia powierzchniowego świadczy o osiągnięciu krytycznego stężenia micelnarnego (CMC). Od tego momentu kąt zwilżania przestaje maleć, co wskazuje na to, że zwilżalność wykazuje ścisły związek z napięciem powierzchniowym roztworów.

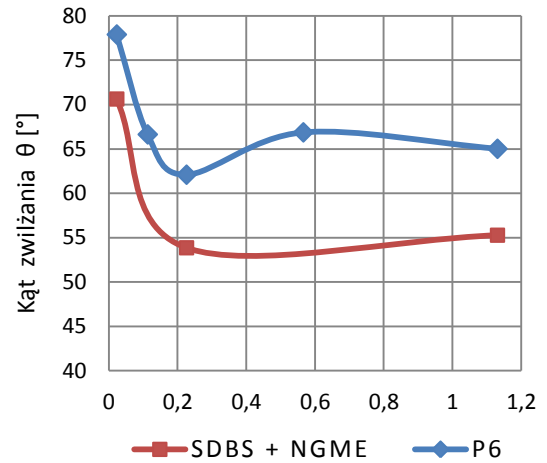


Wykres 16. Wartości kąta zwilżania θ [°] roztworów proszków do prania i roztworów o równoważnej zawartości surfaktantów [% wag.]: a) proszek P1; SDBS:NGME = 1:3,8; b) proszek P2; NGME; c) proszek P3; SDBS:NGME = 1:1,5; d) proszek P4; SDBS:NGME = 1:1,4

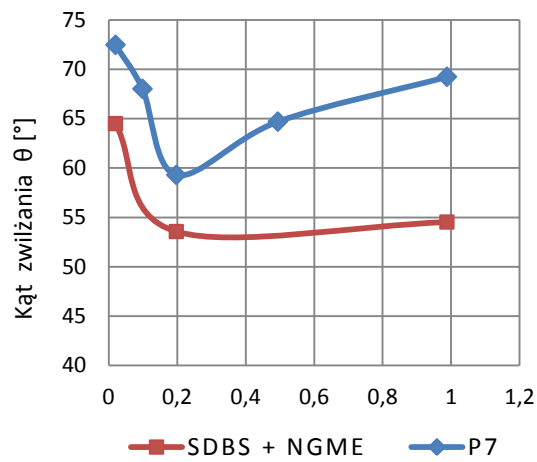
Źródło: badania własne



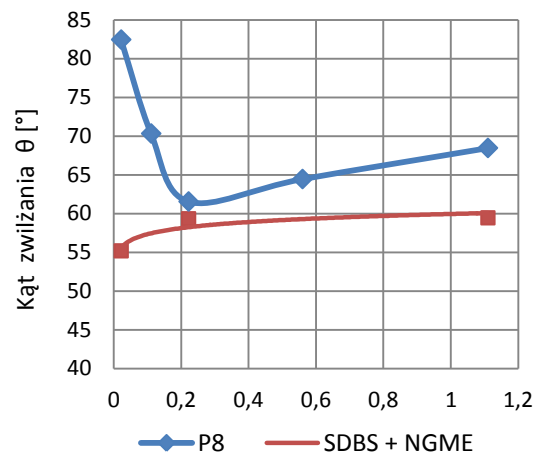
(e) Zawartość surfaktantów [% wag.]



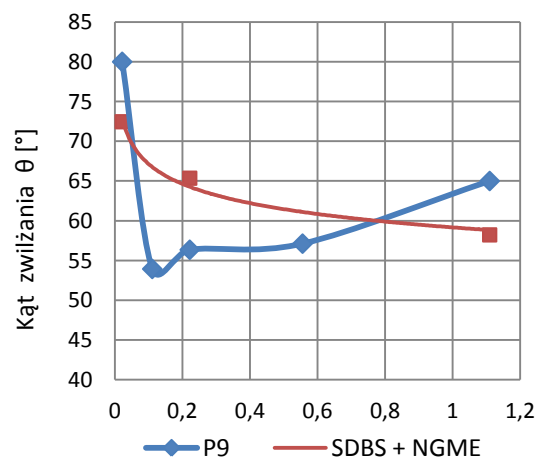
(f) Zawartość surfaktantów [% wag.]



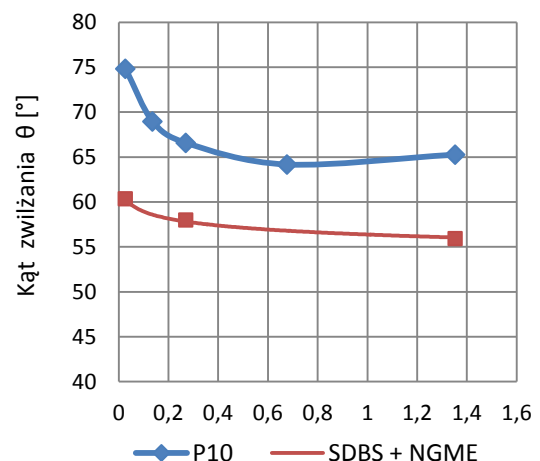
(g) Zawartość surfaktantów [% wag.]



(h) Zawartość surfaktantów [% wag.]



(i) Zawartość surfaktantów [% wag.]



(j) Zawartość surfaktantów [% wag.]

Wykres 17. Wartości kąta zwilżania θ [°] roztworów proszków do prania i roztworów o równoważnej zawartości surfaktantów [% wag.]: e) proszek P5; SDBS:NGME = 1:1,1; f) proszek P6; SDBS:NGME = 1:1,3; g) proszek P7; SDBS:NGME = 1:1; h) proszek P8; SDBS:NGME = 1:1,2; i) proszek P9; SDBS:NGME = 1:1; j) proszek P10; SDBS:NGME = 1:1,2

Źródło: badania własne

Opierając się na wynikach analizy zawartości AZPC i NZPC sporządzono modelowe roztwory mieszanin surfaktantów SDBS i NGME o identycznym stężeniu jak w detergentach. Umożliwiło to sprawdzenie wpływu innych związków niż surfaktanty obecnych w badanych produktach na wartości kąta zwilżania.

We wszystkich przypadkach (z wyjątkiem P9) modelowe roztwory surfaktantów (SDBS, NGME) powodowały większe obniżenie kąta zwilżania o ok. 5 – 10° w porównaniu do roztworów proszków do prania o równoważnej zawartości anionowych i niejonowych surfaktantów. Widoczny jest zatem negatywny wpływ innych związków niż surfaktanty zawartych w produkcie na obniżanie kąta zwilżania. Z drugiej strony większość tych związków jest niezbędna ze względu na pełnione przez nie funkcje w procesie prania.

Wyniki pomiarów kąta zwilżania i napięcia powierzchniowego roztworów proszków do prania zestawiono w tabeli 39. Z danych wynika, że najsilniej kąt zwilżania obniżają roztwory droższych proszków do prania P4, P6, P7, P9 i P10, natomiast roztwory proszków tanich P1, P2, P5 wywierają mniejszy wpływ.

Analizując dane zebrane w tabelach 39 i 40, można stwierdzić liniową zależność pomiędzy wartością $\cos\theta$ a napięciem powierzchniowym γ roztworów. Na wykresie 18 przedstawiono zależność $\cos\theta$ od γ dla wybranych układów. W przypadku roztworów proszku P10 widać, że gdy maleje $\cos\theta$, maleje również napięcie γ . Natomiast dla roztworów mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME (1:1,2) obserwuje się nieznaczny wzrost $\cos\theta$ oraz napięcia γ .

Wyniki pomiarów kąta zwilżania i napięcia powierzchniowego modelowych roztworów surfaktantów SDBS i NGME zestawiono w tabeli 40. Na ich podstawie można stwierdzić, że dodanie już niewielkiej ilości anionowych i niejonowych surfaktantów (ok. 0,01%) do wody dejonizowanej wystarczyło, aby obniżyć niemal dwukrotnie wartość kąta zwilżania. Na powierzchni PTFE adsorpcji ulegały zarówno SDBS (CMC = 0,0016 M) jak i NGME (CMC = 0,00008 M). W wyniku wzajemnego oddziaływania pomiędzy powierzchnią hydrofilową a częścią polarną surfaktantów łańcuchy alkilowe zostały zorientowane w kierunku fazy wodnej. W konsekwencji wartość napięcia powierzchniowego spadała, gdy C_{SDBS} i C_{NGME} rosło. Utworzenie takiej warstwy było wystarczające, aby uczynić powierzchnię PTFE bardziej hydrofilową. PTFE jest polimerem, który posiada niskie krytyczne napięcie powierzchniowe γ_c równe 18 mN/m (20°C), co oznacza, że jego powierzchnia jest trudno zwilżalna. Tylko te roztwory, których napięcie powierzchniowe jest równe lub niższe od krytycznego napięcia powierzchniowego γ_c ciała stałego, mogą dokładnie zwilżyć jego powierzchnię. Według informacji literaturowych tylko niektóre surfaktanty fluorowane są w stanie dokładnie zwilżyć powierzchnię PTFE.

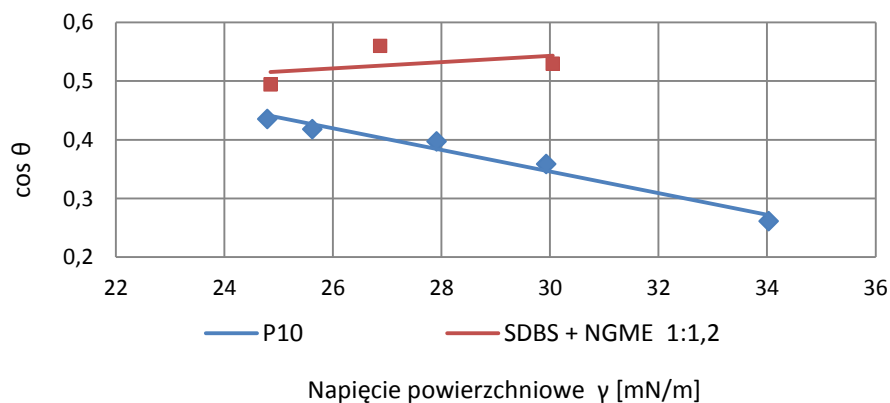
Roztwory mieszanin SDBS i NGME o stężeniach 0,01% (wag.) są roztworami poniżej wartości CMC_{SDBS} . Z kolei roztwory o stężeniu 0,1% (wag.) są roztworami micelarnymi. Powodują one nieznaczne obniżenie kąta zwilżania w porównaniu z roztworami premicelarnymi. Dalsze

zwiększanie stężenia roztworów micelarnych do wartości 0,25 – 0,5% nie wpływa na obniżenie kąta zwilżania. Zjawisko to można wytłumaczyć ustaleniem się stanu równowagi procesu zwilżania powierzchni PTFE.

Tab. 39. Wartości kąta zwilżania θ [°] i napięcia powierzchniowego γ [mN/m] roztworów proszków do prania (P1 – P10) na powierzchni PTFE

Proszek do prania	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
Stężenie roztworu proszku do prania C [g/l]	7,78	1,44	2,05	1,16	1,44	1,02	1,16	0,93	0,85	1,09
	38,9	7,19	10,24	5,77	7,18	5,11	5,81	4,74	04,26	5,46
	77,8	14,38	20,48	11,55	14,37	10,23	11,62	9,47	8,53	10,92
	194,9	36	52,8	28,92	35,97	25,61	29,1	23,72	21,34	27,33
	-	72,2	-	57,98	72,12	51,35	58,35	47,55	42,79	54,8
Zawartość SDBS w roztworze [%]	0,01		0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	0,05		0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	0,25		0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	-		-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zawartość NZPC w roztworze [%]	0,038	0,01	0,015	0,014	0,011	0,013	0,01	0,012	0,012	0,017
	0,19	0,05	0,077	0,07	0,055	0,063	0,049	0,061	0,061	0,086
	0,38	0,1	0,15	0,14	0,11	0,126	0,0975	0,122	0,122	0,17
	0,94	0,25	0,38	0,35	0,28	0,316	0,244	0,31	0,306	0,427
	-	0,5	-	0,7	0,55	0,631	0,49	0,61	0,61	0,853
Napięcie powierzchniowe γ [mN/m]	35,81	35,68	29,24	30,76	35,77	34,55	35,37	35,92	35,96	34,03
	12,52	39,16	31,6	26,46	31,52	25,14	25,3	30,64	26,63	29,93
	29,15	29,62	24,38	25,97	24,84	25,15	29,21	24,01	24,99	27,91
	38,25	27,12	33,2	27,52	27,86	23,07	29,28	28,21	24,09	24,79
	-	28,59	-	24,61	29,85	26,1	28,25	24,08	28,16	25,62
Kąt zwilżania θ [°]	88,18	102,22	79,85	75,52	91,16	77,89	72,47	82,45	80,01	74,84
	87,38	82,0	64,9	64,36	68,36	66,63	68,01	70,33	53,96	68,97
	69,45	74,1	64,87	63,73	61,49	62,09	59,29	61,56	56,37	66,59
	93,64	65,9	65,73	64,26	56,94	66,86	64,69	64,46	57,14	64,18
	-	79,13	-	65,81	73,01	65,01	69,23	68,47	65,02	65,28
$\cos\theta$	0,0318	-0,212	0,176	0,25	-0,02	0,210	0,301	0,131	0,173	0,262
	0,0457	0,139	0,424	0,433	0,369	0,397	0,374	0,337	0,588	0,359
	0,351	0,274	0,425	0,443	0,477	0,468	0,511	0,476	0,554	0,397
	-0,064	0,408	0,411	0,434	0,546	0,393	0,428	0,431	0,543	0,436
	-	0,189	-	0,410	0,292	0,422	0,355	0,367	0,422	0,418
Współczynnik rozlewności S	-34,7	-43,2	-24,1	-23,1	-36,5	-27,3	-24,7	-31,2	-29,7	-25,1
	-11,9	-33,7	-18,2	-15,0	-19,9	-15,2	-15,8	-20,3	-11,0	-19,2
	-18,9	-21,5	-14,0	-14,5	-13,0	-13,4	-14,3	-12,6	-11,1	-16,8
	-40,7	-16,0	-19,6	-15,6	-12,7	-14,0	-16,8	-16,0	-11,1	-14,0
		-23,2		-14,5	-21,1	-15,1	-18,2	-15,2	-16,3	-14,9

Źródło: badania własne



Wykres 18. Zależność $\cos\theta$ od napięcia powierzchniowego γ [mN/m] roztworów proszku do prania P10 i mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME

Źródło: badania własne

W tabelach 39 i 40 przedstawiono również obliczone współczynniki rozlewności S badanych roztworów. Im S jest bliższy zero, tym następuje większe zwilżenie PTFE. Wszystkie współczynniki rozlewności roztworów proszków do prania są mniejsze od zera, co świadczy o częściowym zwilżeniu powierzchni PTFE. Również wszystkie współczynniki rozlewności S roztworów surfaktantów mają wartości ujemne, jednak większe niż w przypadku roztworów proszków do prania.

Tab. 40. Wartości kąta zwilżania θ [°] i napięcia powierzchniowego γ [mN/m] modelowych roztworów mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME na powierzchni PTFE

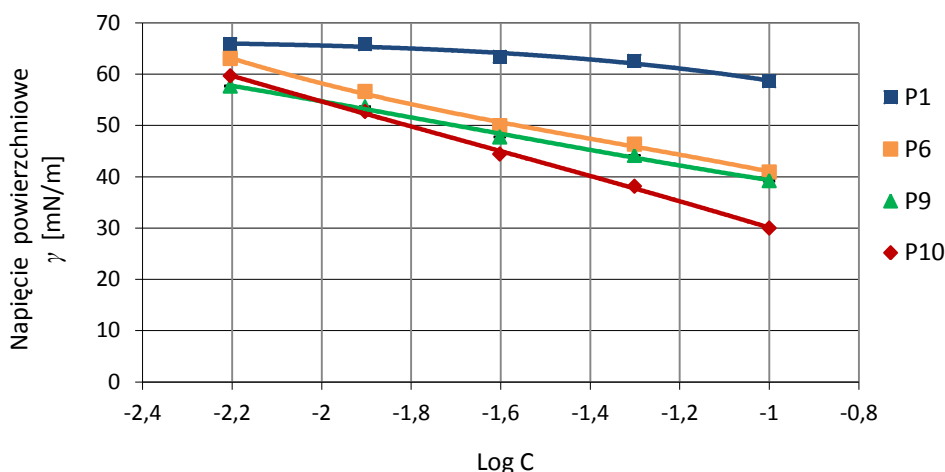
L.p.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Stężenie roztworu mieszaniny surfaktantów [%],	1	0,01	0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	2	0,038	0,01	0,015	0,014	0,011	0,013	0,01	0,012	0,012	0,017
1 – SDBS,	1	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	2	0,379	0,1	0,15	0,14	0,11	0,13	0,098	0,122	0,122	0,17
2 – NGME	1	0,25	0	0,25	0,5	0,25	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	2	0,94	0,5	0,38	0,7	0,28	0,63	0,49	0,61	0,61	0,85
Napięcie powierzchniowe γ [mN/m]		26,14	20,48	27,11	58,37	27,6	22,66	27,03	29,45	26,26	24,85
		27,96	30,68	26,39	33,35	23,9	28,03	26,34	27,34	22,71	30,05
		26,47	26,81	31,68	22,1	23,4	26,08	27,56	25,09	27,7	26,87
Kąt zwilżania θ [°]		66,9	74,84	64,74	58,37	68,56	70,62	64,49	55,19	72,47	60,37
		62,23	64,05	57,53	56,81	55,22	53,85	53,56	59,33	65,37	58,01
		65,65	55,42	54,28	59,19	58,05	55,27	54,52	62,03	58,24	55,94
$\cos\theta$		0,392	0,262	0,427	0,524	0,366	0,332	0,431	0,571	0,301	0,494
		0,466	0,438	0,537	0,547	0,570	0,590	0,594	0,510	0,417	0,530
		0,412	0,568	0,584	0,512	0,529	0,570	0,580	0,469	0,526	0,560
Współczynnik rozlewności S		-15,88	-15,1	-15,54	-27,76	-17,5	-15,1	-15,4	-12,6	-18,4	-12,6
		-14,93	-17,6	-12,22	-15,09	-10,3	-11,5	-10,7	-13,4	-13,2	-14,1
		-15,56	-11,6	-13,18	-10,78	-11,0	-11,2	-11,6	-13,3	-13,1	-11,8

Źródło: badania własne

6.15. Pomiary równowagowego napięcia powierzchniowego roztworów proszków do prania

Dokonano pomiarów równowagowego napięcia powierzchniowego roztworów wybranych proszków do prania: P1 (najtańszy), P6 (średnia klasa cenowa), P9 i P10 (najdroższe) o stężeniach $6,25 \times 10^{-3}$, $1,25 \times 10^{-2}$, $2,5 \times 10^{-2}$, 5×10^{-2} i 1×10^{-1} [%]. Na ich podstawie wyznaczono izotermie równowagowego napięcia powierzchniowego (wykres 19).

Otrzymane rezultaty wskazują, że zgodnie z oczekiwaniem wraz ze wzrostem stężenia roztworów maleje ich napięcie powierzchniowe. W wyniku porównania izoterm napięcia powierzchniowego roztworów proszków do prania można stwierdzić, że najslabsze obniżenie napięcia powierzchniowego zaobserwowano w przypadku najtańszego proszku P1. Największy spadek napięcia odnotowano w przypadku najdroższego proszku P10. Zakładając duże znaczenie obniżenia napięcia powierzchniowego podczas procesu usuwania brudu, otrzymane wyniki sugerują, że w procesie prania można zużyć mniej proszków droższych w porównaniu do ich tańszych konkurentów.

Wykres 19. Izotermy napięcia powierzchniowego γ roztworów proszków do prania P1, P6, P9, P10

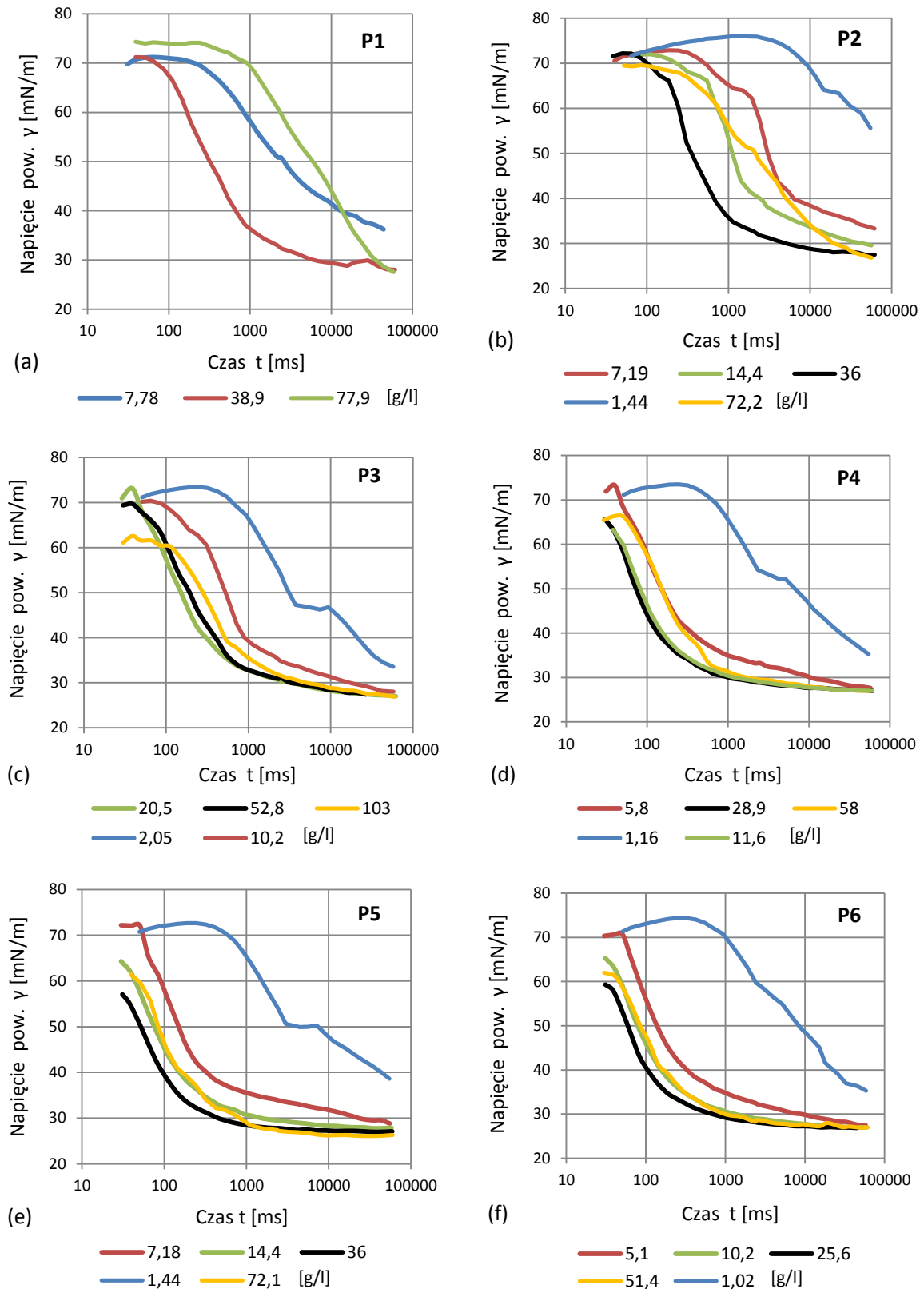
Źródło: badania własne

6.16. Pomiary dynamicznego napięcia powierzchniowego roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów

Wykonano pomiary dynamicznego napięcia powierzchniowego badanych roztworów proszków do prania (P1 - P10), modelowych roztworów mieszanin surfaktantów SDBS i NGME w ilościach odpowiadających zawartości w środkach piorących, a także mieszanin SDBS i NGME w stosunkach wagowych 3:1, 1:1, 1:3. Pomiary napięcia powierzchniowego [mN/m] wykonywano w czasie od 30 do ok. 60000 ms.

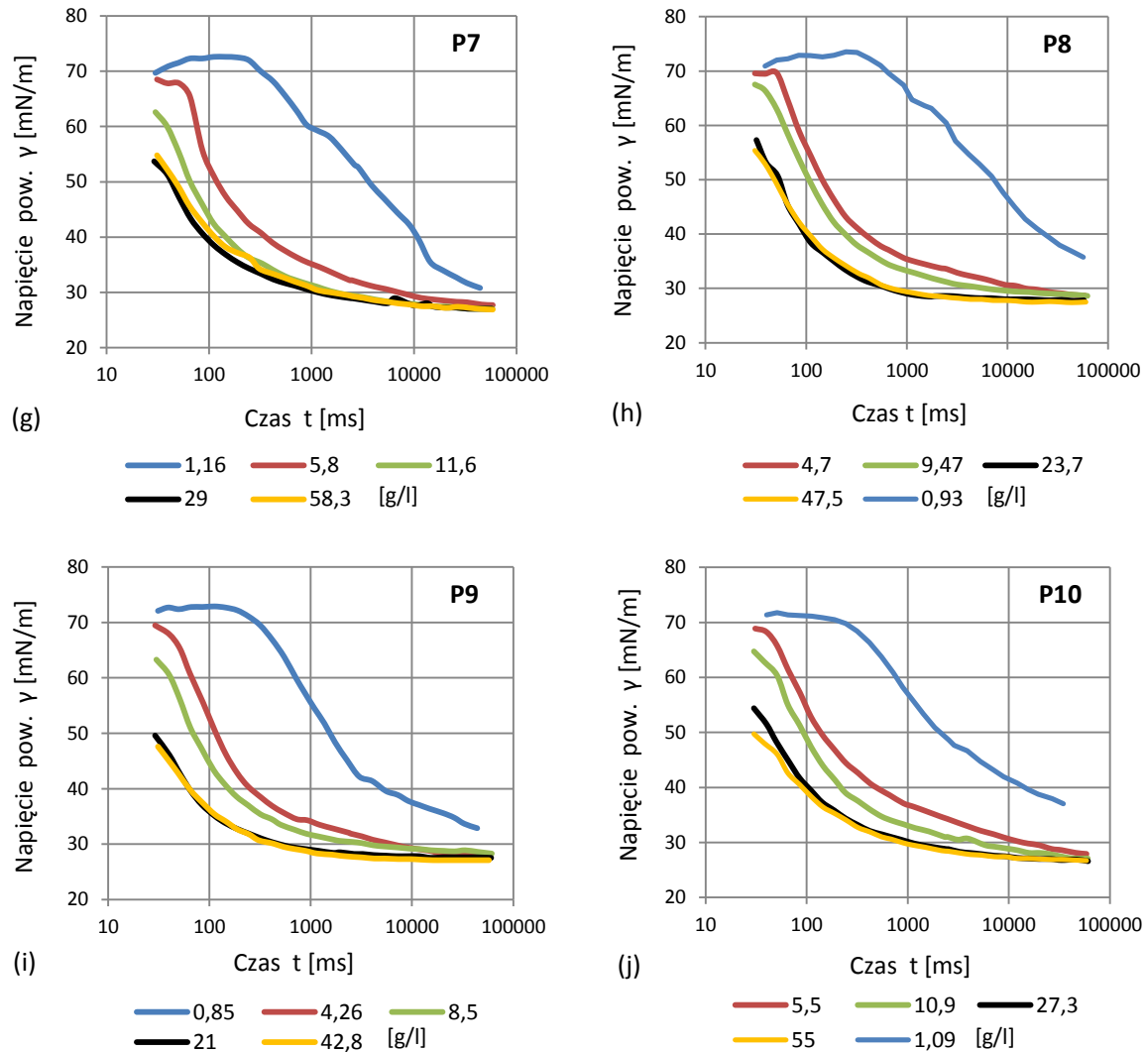
Na wykresach 20 i 21 przedstawiono wyniki pomiarów dynamicznego napięcia powierzchniowego roztworów proszków do prania. Z danych wynika, że wszystkie wartości napięcia powierzchniowego maleją w miarę upływu czasu pomiaru. Można również zauważyć, że im większe stężenie proszku do prania, tym uzyskano niższe wartości napięcia powierzchniowego. W przypadku najtańszych proszków P1 i P2 wyznaczone krzywe adsorpcji różnią się od siebie w całym badanym zakresie stężeń od 7 do 80 g/l. W początkowej fazie adsorpcji wartości napięcia są bardzo zbliżone do siebie, natomiast po upływie ok. 100 ms pojawiają się znaczne różnice. Gdy wartości napięcia wyniosą ok. 30 mN/m, ustala się równowaga adsorpcji.

Roztwory proszków droższych (P3 – P10) o najmniejszym stężeniu równym 1 g/l wykazują niską aktywność powierzchniową. Wraz ze wzrostem stężenia (powyżej 10 g/l) rośnie ich aktywność powierzchniowa. Krzywe mają podobny przebieg i adsorpcja powierzchniowa przebiega szybciej. Zależności uzyskane dla roztworów o stężeniach powyżej 20 g/l mają taki sam kształt jak w przypadku roztworów o nieco niższych stężeniach. Wydaje się więc, że dalsze zwiększanie stężenia nie jest konieczne.



Wykres 20. Zależność napięcia powierzchniowego γ [mN/m] od czasu życia pęcherzyka powietrza t [ms] roztworów proszków do prania: a) P1, b) P2, c) P3, d) P4, e) P5, f) P6

Źródło: badania własne



Wykres 21. Zależność napięcia powierzchniowego γ [mN/m] od czasu życia pęcherzyka powietrza t [ms] roztworów proszków do prania: g) P7, h) P8, i) P9, j) P10

Źródło: badania własne

W kolejnym etapie badań wykonano pomiary dynamicznego napięcia powierzchniowego modelowych roztworów mieszanin surfaktantów anionowego SDBS i niejonowego NGME w ilościach odpowiadających zawartości w środkach piorących (wykres 22 i 23). Największe różnice w wartościach napięcia powierzchniowego można zaobserwować w początkowej fazie adsorpcji. W pierwszych milisekundach pomiaru widać najwyraźniej wpływ stężenia surfaktantów na obniżenie napięcia. Wszystkie roztwory osiągają równowagę adsorpcyjną przy napięciu o wartości ok. 29 mN/m.

W wyniku porównania wyników dynamicznego napięcia powierzchniowego roztworów proszków do prania i modelowych roztworów surfaktantów SDBS i NGME, można stwierdzić, że w początkowej fazie adsorpcji niższe wartości napięcia posiadały roztwory surfaktantów. Wynika to prawdopodobnie z właściwości adsorpcyjnych SDBS i NGME, których aktywność powierzchniowa jest większa niż w przypadku mieszaniny wielu związków chemicznych. Jak się

okazuje, obecność w recepturach proszków do prania innych komponentów zakłóca proces obniżenia napięcia powierzchniowego. W przypadku roztworów o niskich stężeniach może dojść do częściowego wzrostu dynamicznego napięcia powierzchniowego. Wyjaśnieniem może być spowolnienie procesu adsorpcji spowodowane barierą adsorpcyjną. W przypadku bardziej stężonych roztworów surfaktantów proces adsorpcji może przebiegać wolniej niż oczekuje się po modelu dyfuzji, co może być spowodowane występowaniem sferycznych przeszkód, odpychaniem elektrostatycznym lub zmianami konformacyjnymi towarzyszącymi adsorpcji cząsteczek [Broze i in. 1999]. Jonowe surfaktanty wykazują odchylenia od adsorpcji kontrolowanej dyfuzją w wyniku powstawania i wzrostu gęstości odpychającego ładunku powierzchniowego. Dodanie do układu niejonowego surfaktantu zwiększa aktywność powierzchniową roztworu. W konsekwencji mieszanina składa się z anionowych i niejonowych surfaktantów. Nasuwa się również pytanie: czy mogły dodatkowo tworzyć się kompleksy cząsteczek SDBS/NGME? Nie przeprowadzono badań na ich obecność, więc nie można jednoznacznie stwierdzić, lecz jedynie wysunąć hipotezę. W każdym razie adsorpcja powinna zostać przyspieszona poprzez zastąpienie części cząsteczek anionowych surfaktantów niejonowymi związkami i hipotetycznymi kompleksami. Innym wyjaśnieniem dla wzrostu dynamicznego napięcia powierzchniowego może być częściowa solubilizacja wolnych cząsteczek SDBS w micelle utworzone prawdopodobnie przez hipotetyczne kompleksy SDBS/NGME.

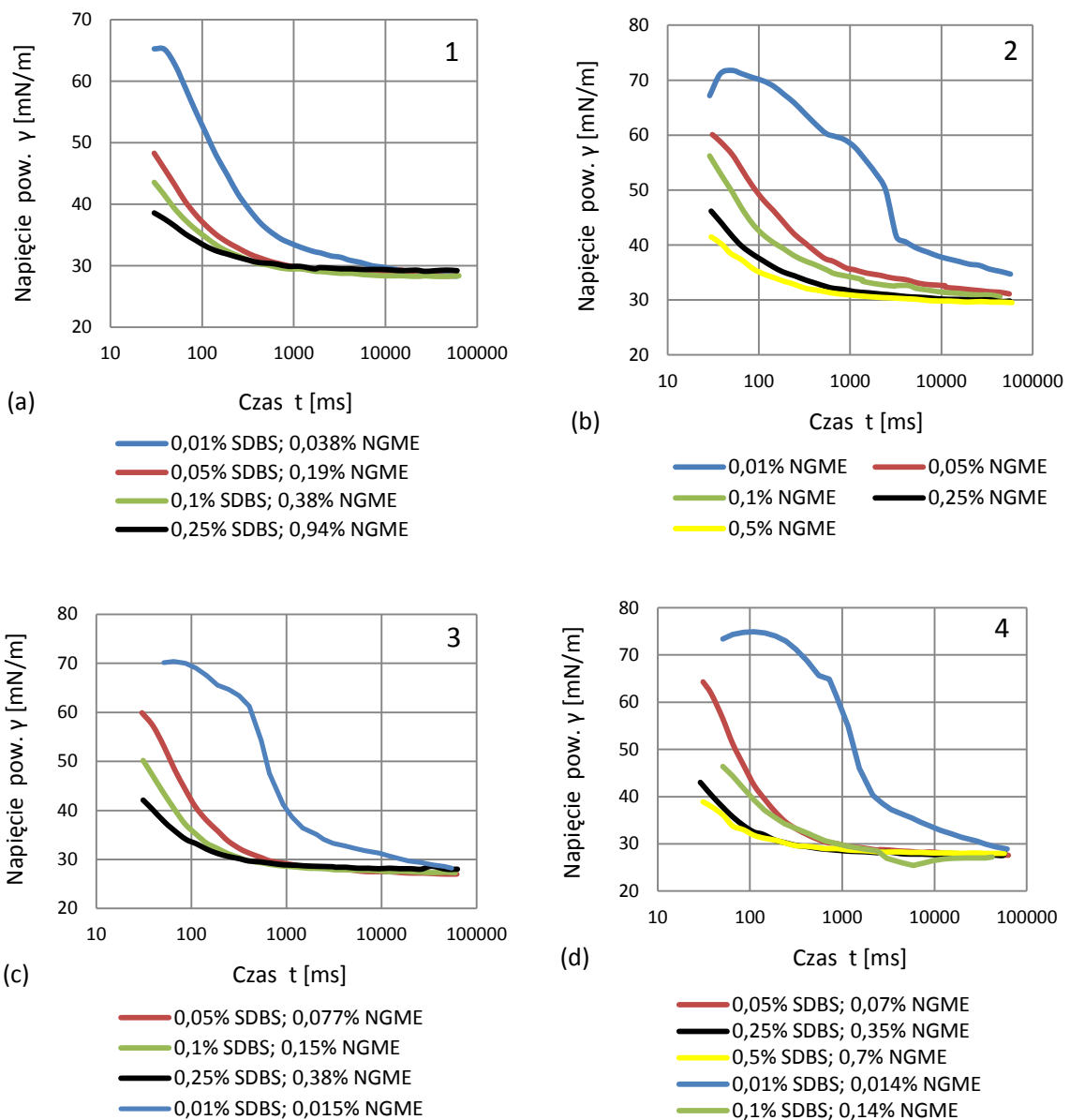
W roztworach micelarnych obecność micel może znacznie wpływać na transfer cząsteczek z objętości roztworu do powierzchni międzyfazowej, a tym samym przyspieszać obniżenie dynamicznego napięcia powierzchniowego ze względu na rozpad miceli, będący dodatkowym źródłem monomerów [Miller 1981]. Określa to wysoka stała rozpadu micel [Joos i van Hunsel 1988]. Z badań nad stabilnością micel i procesami relaksacyjnymi wynika, iż dodatek ko-surfaktantów może znacząco zwiększyć stabilność micel. W fazie początkowej pomiarów dynamicznego napięcia powierzchniowego, kiedy szybko powstają pęcherzyki powietrza, stężenie SDBS prawdopodobnie zmniejsza się w wyniku adsorpcji, a micelle musiałyby się rozpaść w celu dostarczenia dodatkowych monomerów. Stabilne micelle nie dostarczają monomerów wystarczająco szybko. Z kolei stosunkowo niestabilne micelle w wyniku rozpadu mogą wesprzeć proces adsorpcji, dlatego odnotowuje się wzrost dynamicznego napięcia powierzchniowego [Oh i Shah 1993].

Wartości współczynnika dyfuzji [m^2/s] według modelu krótkiego czasu wyznaczono na podstawie równania adsorpcji [Dopierala i Prochaska 2010]:

$$\Gamma = 2c \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (23)$$

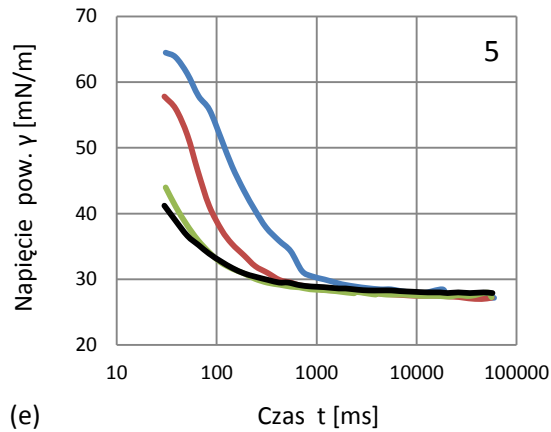
w którym: D – współczynnik dyfuzji, t – czas, c – stężenie, Γ – adsorpcja surfaktantu, $\pi = 3.14$.

Wartości współczynników dyfuzji D surfaktantów SDBS i NGME w roztworze wodnym zestawiono w tabeli 41. Stwierdzono, że wartości D są niższe niż typowe wartości współczynników dyfuzji dla adsorpcji kontrolowanej przez dyfuzję. Rozważania na ten temat zostały opisane w literaturze [Fainerman i in. 2000]. Wykazano, że ten efekt może być szczególnie widoczny w przypadku alkilosiarczanów, wyższych kwasów i alkoholi tłuszczowych. Aby w pełni opisać takie układy surfaktantów należy wziąć pod uwagę bariery adsorpcyjne. Adsorpcja kontrolowana tylko przez dyfuzję może prowadzić do obniżenia wartości D . Należy również wspomnieć, że na otrzymane wartości może mieć również wpływ specyfika pomiarów metodą maksymalnego ciśnienia pęcherzyka.



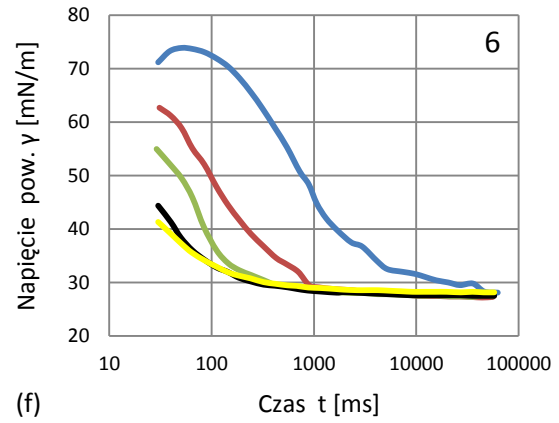
Wykres 22 (a – d). Zależność napięcia powierzchniowego γ [mN/m] od czasu życia pęcherzyka powietrza t [ms] roztworów surfaktantów SDBS i NGME

Źródło: badania własne



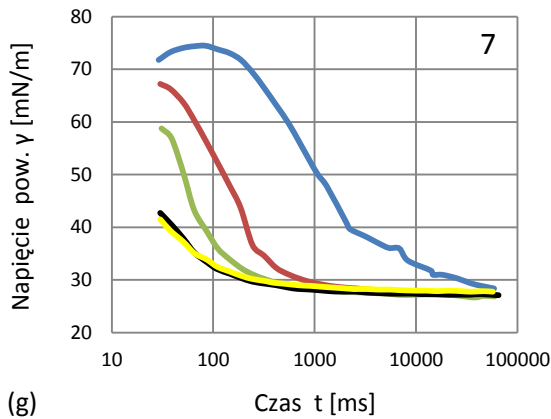
(e)

- 0,05% SDBS; 0,055% NGME
- 0,1% SDBS; 0,11% NGME
- 0,25% SDBS; 0,277% NGME
- 0,5% SDBS; 0,55% NGME



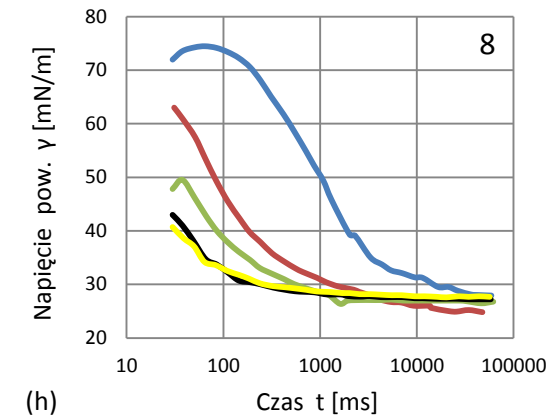
(f)

- 0,01% SDBS; 0,013% NGME
- 0,05% SDBS; 0,063% NGME
- 0,1% SDBS; 0,126% NGME
- 0,25% SDBS; 0,316% NGME
- 0,5% SDBS; 0,63% NGME



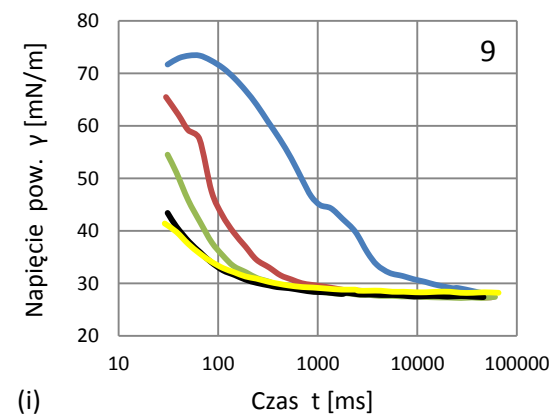
(g)

- 0,01% SDBS; 0,01% NGME
- 0,05% SDBS; 0,0488% NGME
- 0,1% SDBS; 0,09% NGME
- 0,25% SDBS; 0,244% NGME
- 0,5% SDBS; 0,488% NGME



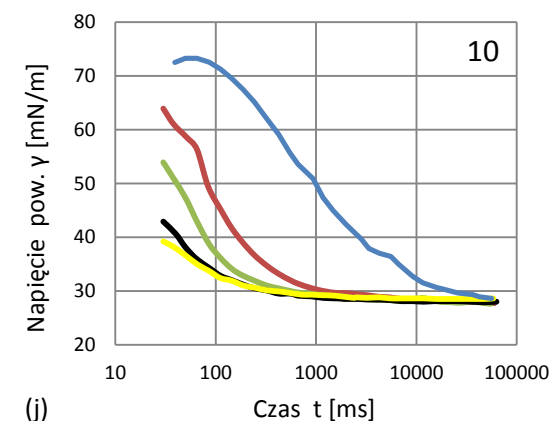
(h)

- 0,01% SDBS; 0,012% NGME
- 0,05% SDBS; 0,012% NGME
- 0,1% SDBS; 0,122% NGME
- 0,25% SDBS; 0,31% NGME
- 0,5% SDBS; 0,61% NGME



(i)

- 0,01% SDBS; 0,012% NGME
- 0,05% SDBS; 0,069% NGME
- 0,1% SDBS; 0,122% NGME
- 0,25% SDBS; 0,306% NGME
- 0,5% SDBS; 0,61% NGME



(j)

- 0,05% SDBS; 0,086% NGME
- 0,1% SDBS; 0,17% NGME
- 0,25% SDBS; 0,427% NGME
- 0,5% SDBS; 0,853% NGME
- 0,01% SDBS; 0,017% NGME

Wykres 23 (e – j). Zależność napięcia powierzchniowego γ [mN/m] od czasu życia pęcherzyka powietrza t [ms] roztworów surfaktantów SDBS i NGME

Źródło: badania własne

Liniowy charakter zależności $f = \gamma(t)$ w początkowej fazie sugeruje, iż adsorpcja jest kontrolowana przez dyfuzję. Wraz z upływem czasu pomiaru dynamicznego napięcia powierzchniowego adsorpcja surfaktantów przyjmuje charakter dyfuzyjny. Oszacowanie wartości współczynnika dyfuzji D dla stężeń $c > \text{CMC}$ na podstawie równania modelu krótkiego czasu jest trudne, gdyż warunek $\Gamma = 0$ dla $t = 0$ nie jest satysfakcjonujący. Otrzymane wartości D wskazują spadek wraz ze wzrostem stężenia surfaktantów. Można jednak założyć, że przedstawione zależności potwierdzają wpływ micel na transport cząsteczek surfaktantów w kierunku powierzchni międzyfazowej.

Tab. 41. Współczynniki dyfuzji D wg modelu krótkiego czasu [m^2/s] surfaktantów SDBS i NGME w roztworze wodnym

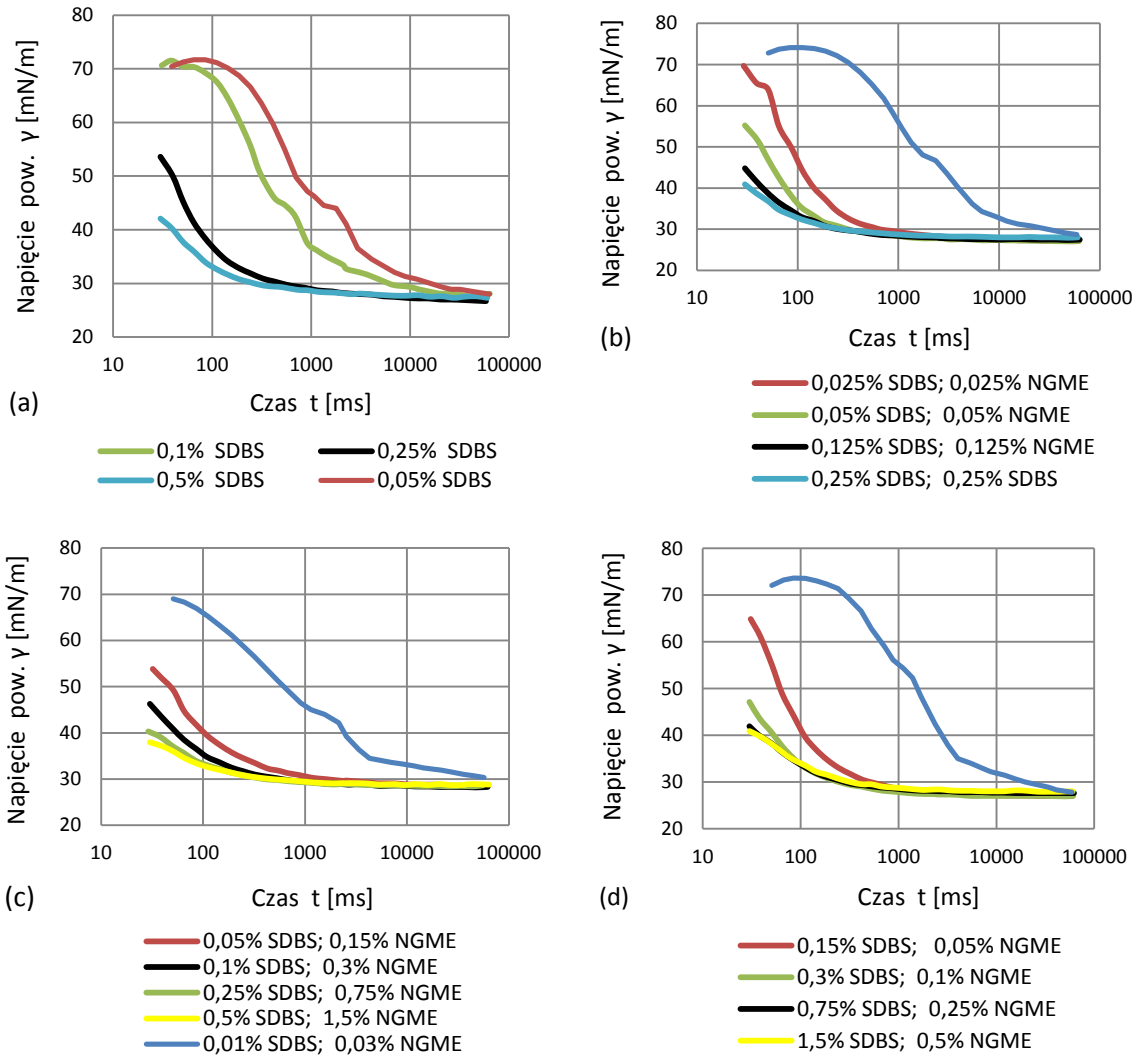
L.p.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Stężenie roztworu mieszaniny surfaktantów [%, wag.], 1 – SDBS, 2 – NGME	1	0,01	0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	2	0,038	0,01	0,015	0,014	0,011	0,013	0,01	0,012	0,012	0,017
	1	0,05	0	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	2	0,19	0,05	0,077	0,07	0,055	0,063	0,049	0,061	0,061	0,086
	1	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	2	0,379	0,1	0,15	0,14	0,11	0,13	0,098	0,122	0,122	0,17
	1	0,25	0	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	2	0,94	0,25	0,38	0,35	0,28	0,316	0,244	0,31	0,306	0,43
	1	–	0	–	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	2	–	0,5	–	0,7	0,55	0,63	0,49	0,61	0,61	0,85
Współczynnik dyfuzji wg modelu krótkiego czasu $D \times 10^{-12}$ [m^2/s]		0,01	0,952	0,0192	753,6	–	0,14	2,696	4,954	0,231	0,0018
		8,005	0,013	0,201	0,205	0,169	0,172	0,206	0,195	0,22	0,146
		2,258	0,441	6,439	6,296	7,441	7,047	8,653	6,971	7,531	5,306
		36,92	9,151	1,121	1,21	1,454	1,308	1,68	0,0135	1,404	96,98
		–	2,542	–	943,7	37,42	32,48	0,42	34,3	34,33	25,11

Źródło: opracowanie własne

W następnym etapie badań wykonano pomiary dynamicznego napięcia powierzchniowego modelowych mieszanin SDBS i NGME w stosunkach wagowych 3:1, 1:1, 1:3. Wyniki przedstawiono na wykresie 24. Roztwory SDBS o stężeniach 0,05 i 0,1% (wag.) posiadają podobną dynamikę adsorpcji. Zwiększenie stężenia do 0,25% (0,0087 M), które tworzy roztwór micelarny ($\text{CMC} = 0,0016 \text{ M}$), już znacznie obniża przebieg napięcia w czasie. Dalsze zwiększanie stężenia nie przyczynia się do większego obniżenia napięcia. Dodanie do roztworu SDBS surfaktantu niejonowego NGME ($\text{CMC}_{\text{NGME}} = 0,00008 \text{ M}$) w stosunku wagowym 1:1 powoduje silniejsze obniżenie napięcia w stosunku do roztworu SDBS. Roztwory SDBS/NGME o stosunku wagowym 1:3 charakteryzują się najwyższą aktywnością powierzchniową.

Wyniki badań wykazują, iż większe obniżenie napięcia powierzchniowego następuje w mieszaninach, w których istnieje przewaga ilościowa surfaktantów niejonowych NGME nad anionowymi SDBS. Niniejsze rezultaty znajdują potwierdzenie w recepturach proszków do prania, w których najczęściej jest przewaga ilościowa surfaktantów niejonowych nad anionowymi.

Otrzymane wartości współczynników dyfuzji D zestawiono w tabeli 42. Wartości D zmniejszają się wraz ze wzrostem stężenia surfaktantów SDBS i NGME.



Wykres 24. Zależność napięcia powierzchniowego γ [mN/m] od czasu życia pęcherzyka powietrza t [ms] roztworów surfaktantów: a) SDBS, b) SDBS:NGME = 1:1, c) SDBS:NGME = 1:3, d) SDBS:NGME = 3:1
 Źródło: badania własne

Tab. 42. Współczynniki dyfuzji wg modelu krótkiego czasu [m^2/s] surfaktantów SDBS i NGME w roztworze wodnym w stasunkach wagowych 3:1, 1:1, 1:3

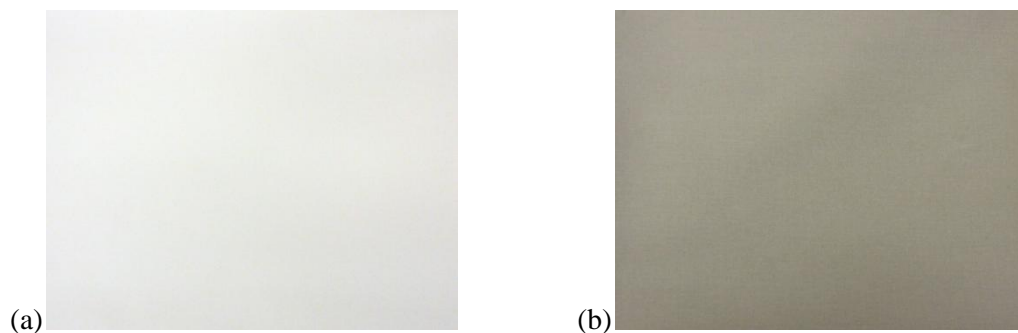
L.p.		1	2	3	4	5	
Stężenie roztworu mieszaniny surfaktantów [% wag.], 1 – SDBS, 2 – NGME	1	0,01	0	0,03	0,01	0,01	
	2	0	0,01	0,01	0,01	0,03	
	1	0,05	0	0,15	0,025	0,05	
	2	0	0,05	0,05	0,025	0,15	
	1	0,1	0	0,3	0,05	0,1	
	2	0	0,1	0,1	0,05	0,3	
	1	0,25	0	0,75	0,125	0,25	
	2	0	0,25	0,25	0,125	0,75	
	1	0,5	0	1,5	0,25	0,5	
	2	0	0,5	0,5	0,25	1,5	
	Współczynnik dyfuzji wg modelu krótkiego czasu $D \times 10^{-12}$ [m^2/s]		0	0,952	74,95	58,36	0,361
			2,875	0,013	5,841	0,01	9,6
		3,054	0,441	1,975	0,356	2,972	
		3,518	9,151	30,78	6,514	51,74	
		1,036	2,542	778,5	1,64	12,9	

Źródło: badania własne

Wykorzystana w pracy metoda maksymalnego ciśnienia pęcherzyka jest precyzyjna i umożliwia odczytywanie wyników w milisekundowych czasach adsorpcji. Dzięki niej można również wyznaczać napięcie powierzchniowe w mikroobjętościach roztworu. Metoda umożliwia badanie właściwości dynamicznych roztworów w szerokim zakresie czasu z możliwością łatwego kontrolowania temperatury. W stosunku do innych metoda jest także mniej wrażliwa na obecność zanieczyszczeń aktywnych powierzchniowo.

6.17. Badanie zdolności piorącej roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów

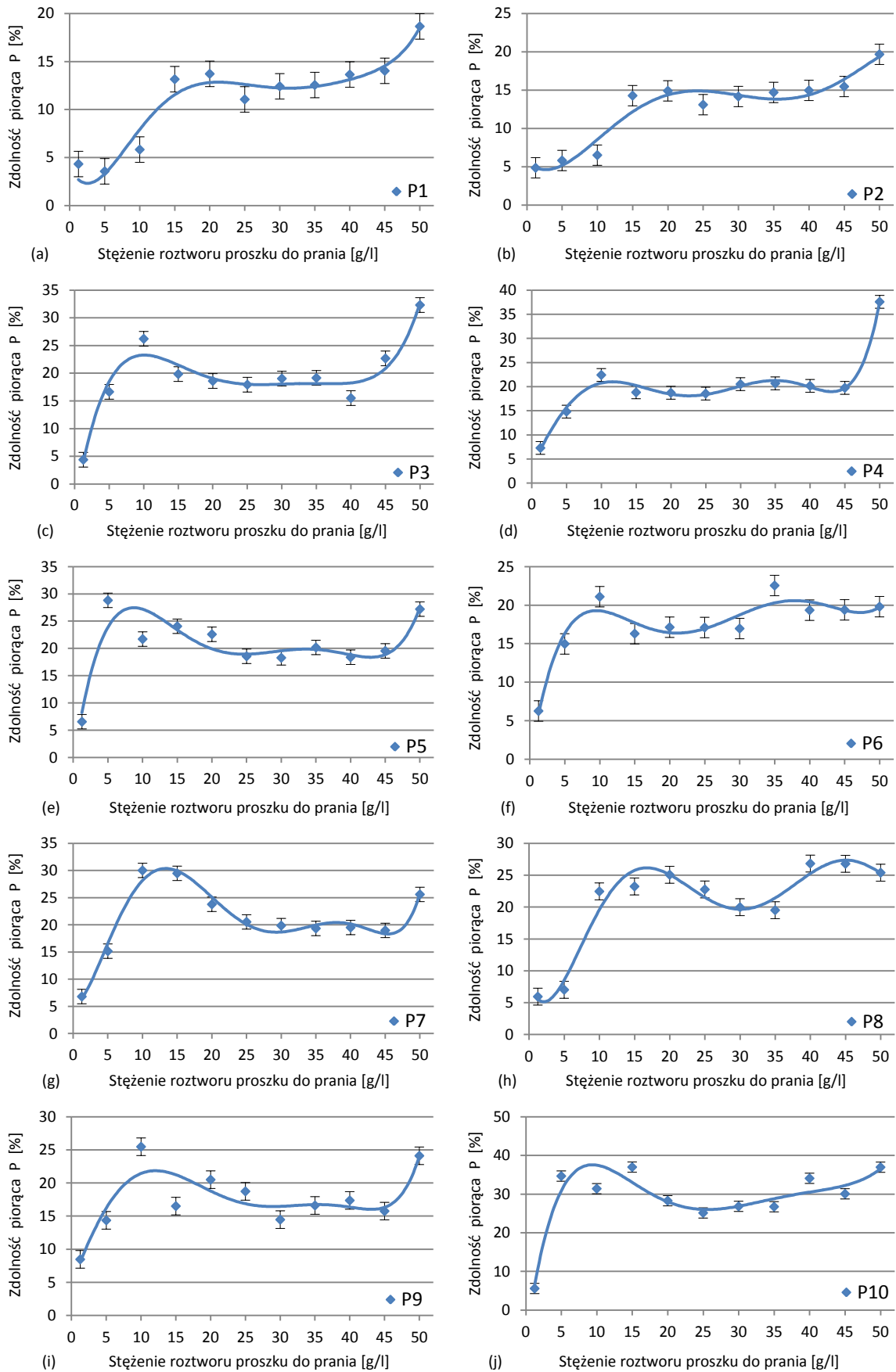
Badania zdolności piorącej przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną w rozdziale 5.3.16. W pierwszym etapie wykorzystano tkaniny bawełniane EMPA 210 i EMPA 101 wyprodukowane przez szwajcarską firmę EMPA Testmaterialien AG. EMPA 210 jest biała i niezabrudzona, została użyta jako wzorzec. EMPA 101 jest tkaniną zabrudzoną sadzą i oliwą z oliwek (fot. 18).



Fot. 18. Tkaniny bawełniane: a) Empa 210, b) Empa 101

Źródło: fotografie własne

Tkaniny EMPA 101 w ilości 3 sztuk (5×5 cm, każda próbka o średniej masie równej 0,231 g) poddawane były procesom prania z udziałem roztworów proszków do prania P1 – P10 o stężeniach od 1,25 do 50 g/l, z zachowaniem stałych warunków procesu: temperatury 40°C, czasu 30 min. i prędkości obrotowej roztworu 200 rpm. Wyniki zdolności piorącej P [%] zostały zobrazowane na wykresie 25. Z uwagi na trudne do usunięcia zabrudzenie w postaci sadzy, żadnemu produktowi nie udało się nawet w 50% usunąć brudu z tkaniny w badanym zakresie stężeń i w danych warunkach procesu. W celu zwiększenia efektywności prawdopodobnie konieczne jest podwyższenie temperatury. Z rezultatów przedstawionych na wykresie wynika, że najtańsze proszki P1 i P2 charakteryzują się najniższą detergencją. Maksimum ich detergencji zanotowano już przy stężeniach 10 – 15 g/l (13 – 15%). Dalsze zwiększanie stężenia nie poprawiało wyników aż do wartości 50 g/l, kiedy to zdolność piorąca zaczęła wzrastać do 20%. Roztwory droższych proszków do prania P3 – P9 osiągnęły maksimum detergencji (20 – 30%) już przy stężeniach równych 10 – 15 g/l.



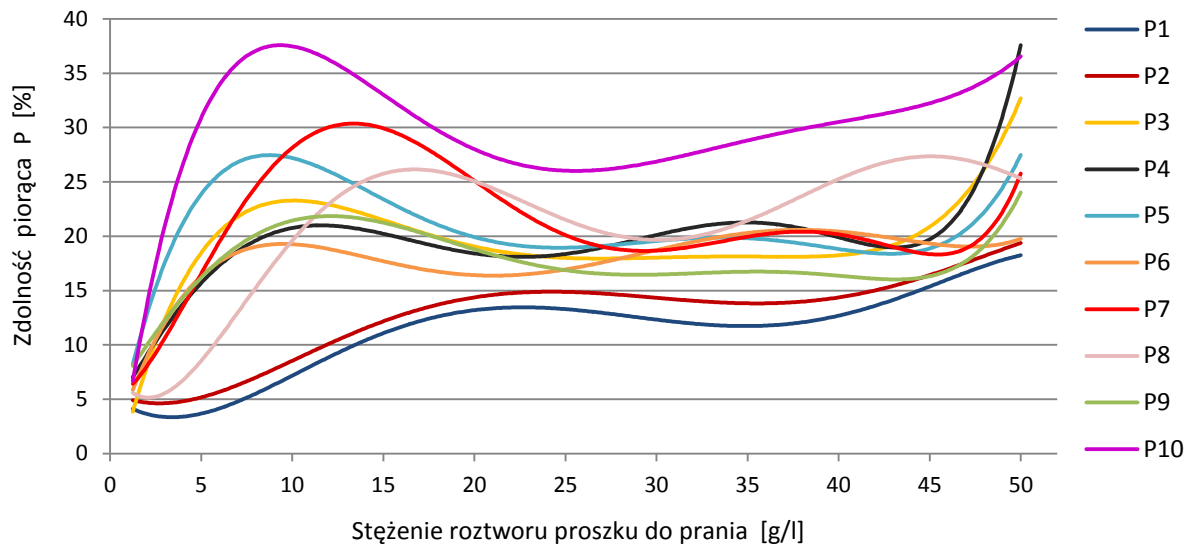
Wykres 25 (a – j). Zdolność piorąca [%] roztworów proszków do prania P1 – P10 wyznaczona w wyniku procesów prania tkaniny bawełnianej EMPA 101 zabrudzonej sadzą i oliwą z oliwek

Źródło: badania własne

Potem następował nieznaczny spadek zdolności piorącej i jej stabilizacja aż do stężenia 45 g/l, po którym stwierdzono ponowny wzrost detergencji. Wszystkie krzywe mają charakterystyczny przebieg. Proszek P10 uzyskał najlepszą zdolność piorącą równą 34,7 – 37% przy stężeniu 5 – 15 g/l. Po spadku wartości do 25% (25 g/l) następował powolny i stopniowy wzrost detergencji, by ponownie uzyskać wartość 37% przy 50 g/l.

Charakterystyczny przebieg krzywych detergencji niewątpliwie wiąże się z zawartością surfaktantów w recepturach produktów. Maksimum zdolności piorącej roztworów proszków do prania występuje przy stężeniu 10 – 15 g/l. W tym zakresie zawarte są takie ilości surfaktantów anionowych (0,5 – 1,75 g/l), które w roztworze wodnym osiągają krytyczne stężenie micelarne ($CMC_{SDBS} = 0,5576$ g/l). Z kolei zawartość niejonowych ZPC mieści się w zakresie 0,75 – 2,25 g/l, co przekracza ich wartości CMC. Z przeprowadzonych badań wynika zatem, że osiągnięcie maksimum detergencji ma związek z wartościami CMC zastosowanych w recepturach surfaktantów. Zgodnie z mechanizmem procesu prania w roztworze piorącym najpierw następuje zwilżanie i penetracja brudu, następnie surfaktanty adsorbują się na jego powierzchni i wnikają w strukturę. W kolejnym etapie płynny brud jest emulgowany lub rozpuszczany micelarnie, natomiast stały brud jest dyspergowany. Zanieczyszczenia są dokładnie otaczane przez surfaktanty i uwalniane z przylegającej powierzchni (*rolling-up*). Powstaje emulsja, w której znajdują się zabrudzenia związane przez surfaktanty. Przy stężeniu surfaktantów równym CMC mogą być usunięte ilości cząstek brudu bliskie maksimum z uwagi na nasycenie roztworu micelnego. Potwierdza to charakter uzyskanych zależności detergencji od stężenia substancji czynnych w proszku. Na wartość CMC mają wpływ również inne związki obecne w roztworze. Dalsze zwiększanie ilości surfaktantów nie poprawia znacząco detergencji. Dodatkowo działanie ZPC wspomagają inne komponenty obecne w recepturze, które w synergiczny sposób zwiększają efektywność usuwania brudu. Przy stężeniach 50 g/l stwierdzono ponowny wzrost zdolności piorącej. Prawdopodobnie związane jest to z synergicznym działaniem dużej ilości pozostałych składników, które wspomagają proces.

Rezultaty badań wyraźnie wskazują, iż wystarczy zużyć 10 – 15 g/l proszku ze średniej i najwyższej półki cenowej, aby osiągnąć maksimum zdolności piorącej. Jeżeli przeciętna domowa maszyna piorąca zużywa średnio 40 l wody w czasie jednego standardowego cyklu prania, wystarczy dodać 40 – 60 g proszku do prania, a nie ok. 100 – 150 g jak podają producenci na opakowaniach. Oczywiście dawka detergentu zależy również od ilości wsadu oraz rodzaju i stopnia zabrudzeń.



Wykres 26. Porównanie zdolności piorącej [%] roztworów proszków do prania P1 – P10 (tkanina EMPA 101)
Źródło: badania własne

Porównując wyniki testów zdolności piorącej przeprowadzonych na tkaninie EMPA 101, badane proszki do prania można uszeregować następująco: P10 > P7 > P5 > P8 > P4 > P3 > P9 > P6 > P2 > P1 (wykres 26).

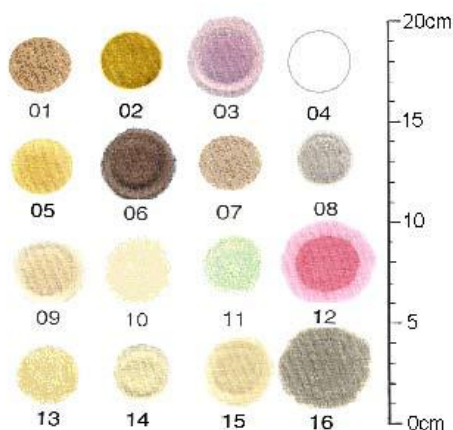
Tab. 43. Zdolność piorąca [%] roztworów proszków do prania P1 – P10 i roztworów surfaktantów SDBS i NGME wyznaczona w wyniku procesów prania tkaniny bawełnianej EMPA 101 zabrudzonej sadzą i oliwą z oliwek

Tkanina EMPA 101 (100% bawełna), T = 40°C, t = 30 min., V = 200 rpm			
Roztwór proszku do prania (1000 ml)	Zdolność piorąca [%]	Roztwór surfaktantów (1000 ml)	Zdolność piorąca [%]
P1 – 38,905 g (0,05% SDBS + 0,19% NZPC)	25,96	0,05% SDBS + 0,19% NGME	4,23
P2 – 72,195 g (0,5% NZPC)	31,02	0,5% NGME	8,04
P3 – 51,28 g (0,25% SDBS + 0,38% NZPC)	29,10	0,25% SDBS + 0,38% NGME	8,63
P4 – 57,975 g (0,5% SDBS + 0,7% NZPC)	33,14	0,5% SDBS + 0,7% NGME	7,09
P5 – 35,97 g (0,25% SDBS + 0,28% NZPC)	26,26	0,25% SDBS + 0,28% NGME	5,34
P6 – 51,35 g (0,5% SDBS + 0,63% NZPC)	29,33	0,5% SDBS + 0,63% NGME	5,75
P7 – 58,345 g (0,5% SDBS + 0,49% NZPC)	28,95	0,5% SDBS + 0,49% NGME	5,29
P8 – 47,545 g (0,5% SDBS + 0,61% NZPC)	16,96	0,5% SDBS + 0,61% NGME	8,25
P9 – 42,79 g (0,5% SDBS + 0,61% NZPC)	20,86	0,5% SDBS + 0,61% NGME	8,25
P10 – 54,795 g (0,5% SDBS + 0,85% NZPC)	33,64	0,5% SDBS + 0,85% NGME	5,85
Współczynnik korelacji R między zdolnością piorącą proszków do prania a zdolnością piorącą surfaktantów = - 0,27			
Współczynnik korelacji R między masą proszków do prania a ich zdolnością piorącą = 0,55			
Współczynnik korelacji R między masą proszków do prania a zdolnością piorącą surfaktantów = 0,33			
Roztwór surfaktantów (1000 ml)		Zdolność piorąca [%]	
0,5% SDBS		10,32	
0,5% NGME		8,04	
0,5% SDBS + 0,5% NGME (1:1)		5,28	
1,5% SDBS + 0,5% NGME (3:1)		9,91	
0,5% SDBS + 1,5% NGME (1:3)		4,18	

Źródło: badania własne

Dla porównania wykonano również badania zdolności piorącej roztworów proszków do prania oraz roztworów surfaktantów SDBS i NGME o stężeniach równoważnych do ZPC zawartych w produktach. Współczynnik korelacji R pomiędzy wartościami zdolności piorącej w obu przypadkach roztworów wynosi 0,27, co wskazuje na dodatni związek między nimi, ale o niezbyt dużej sile. Obecność tylko surfaktantów w roztworze powodowała detergencję w zakresie wartości od 4,23 do 8,63%, a zatem kilkakrotnie niższą niż w przypadku wieloskładnikowych mieszanin produktów. Roztwór 0,5% SDBS charakteryzował się minimalnie lepszą zdolnością piorącą (o ok. 2%) niż roztwór 0,5% NGME. Również przewaga ilościowa SDBS nad NGME w roztworze powodowała lepszą detergencję (tab. 43).

W kolejnym etapie badań przetestowano proszki do prania pod kątem usuwania 15 różnych rodzajów zabrudzeń. Do tych badań użyto tkaniny bawełniane EMPA 102 z naniesionymi plamami (rys. 20). Zastosowano jednakowe stężenie wszystkich badanych produktów równe 10 g/l, które w poprzednich testach charakteryzowało się maksymalną detergencją. Procesy prania przeprowadzono w takich samych warunkach jak dla tkaniny EMPA 101 (temperatura 40°C, czas trwania procesu 30 min., prędkość obrotowa 200 rpm).



Rys. 20. Tkanina EMPA 102 (100% bawełna) zabrudzona 15 rodzajami plam: 1 – makijaż, 2 – curry, 3 – czerwone wino, 4 – brak plamy, 5 – sos spaghetti (pomidorowy), 6 – krew, 7 – deser (czekolada), 8 – torf, 9 – herbata, 10 – β -karoten, 11 – trawa, 12 – tłuszcz zwierzęcy/czerwony barwnik, 13 – żywność dla dzieci, 14 – glina, 15 – masło, 16 – zużyty olej silnikowy

Źródło: Empa Test Materials for Wash Performance Testing

Otrzymane rezultaty wskazują, iż w temperaturze 40°C najlepiej usuwane są zabrudzenia typu krew, sos spaghetti (pomidorowy), masło, β -karoten, deser (czekolada), torf, trawa, herbata i czerwone wino. Najtrudniejszy do usunięcia okazał się taki brud jak: tłuszcz zwierzęcy/czerwony barwnik, makijaż, żywność dla dzieci, curry i zużyty olej silnikowy (tab. 44). Najgorszą zdolnością piorącą charakteryzowały się proszki najtańsze P1 i P2, natomiast najlepszą produkty średniej klasy cenowej i najdroższe takie jak: P4, P7, P8, P9 i P10 (tab. 45). Biorąc pod uwagę skuteczność usuwania wszystkich 15 zabrudzeń (EMPA 102) oraz sadzy i oliwy z oliwek (EMPA 101), badane

proszki do prania można uszeregować następująco: P10 > P7 > P4 > P9 > P8 > P3 > P6 > P5 > P1 > P2.

Tab. 44. Zdolność piorąca [%] roztworów proszków do prania P1 – P10 (10 g/l) wyznaczona w wyniku procesów prania tkaniny EMPA 102 (100% bawełna) zawierającej 15 różnych plam

Rodzaj zabrudzenia	Zdolność piorąca [%] roztworów proszków do prania, tkanina EMPA 102, c = 10 g/l, T = 40°C, t = 30 min., V = 200 rpm									
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
1 – makijaż	1,43	2,40	8,77	6,82	7,61	5,49	9,88	8,40	5,58	10,87
2 – curry	7,09	8,35	28,71	33,95	43,75	18,71	47,34	65,98	65,85	58,30
3 – czerwone wino	5,25	8,21	58,22	72,81	46,18	46,41	62,40	39,98	35,38	83,16
5 – sos spaghetti (pomidorowy)	49,31	32,07	81,81	78,12	79,73	78,71	82,21	81,40	81,82	83,83
6 – krew	68,88	69,55	92,39	94,65	91,96	91,96	91,40	87,05	88,0	96,33
7 – deser (czekolada)	45,47	43,14	56,68	62,22	36,32	27,14	74,82	73,56	68,14	81,93
8 – torf	40,49	43,87	52,84	46,58	52,70	42,81	54,30	54,12	62,20	63,67
9 – herbata	5,62	4,39	51,99	71,16	22,30	47,23	45,56	47,46	77,06	86,18
10 – β-karoten	29,20	24,69	73,93	83,55	70,65	74,38	67,08	38,45	53,85	63,53
11 – trawa	24,23	23,19	27,91	48,57	18,28	51,73	73,28	75,09	76,86	82,92
12 – tłuszcz zwierzęcy/czerwony barwnik	2,40	2,91	11,59	9,20	7,39	6,97	3,93	6,56	6,81	5,77
13 – żywność dla dzieci	1,79	1,88	13,30	8,55	7,70	12,22	15,55	14,16	11,79	78,37
14 – glina	28,78	26,52	44,57	38,55	41,27	58,45	58,52	35,23	30,79	56,58
15 – masło	49,33	46,19	70,03	79,42	71,52	69,85	80,80	69,46	71,36	87,55
16 – zużyty olej silnikowy	29,81	33,35	42,99	38,89	25,33	40,05	40,84	44,42	41,38	47,57

Źródło: badania własne

Tab. 45. Porównanie skuteczności usuwania 15 różnych zabrudzeń przez proszki do prania P1 – P10

Rodzaj zabrudzenia, tkanina EMPA 102	Uszeregowanie proszków do prania pod kątem najlepszej zdolności piorącej wobec poszczególnego brudu
1 – makijaż	P10 > P7 > P3 > P8 > P5 > P4 > P9 > P6 > P2 > P1
2 – curry	P8 > P9 > P10 > P7 > P5 > P4 > P3 > P6 > P2 > P1
3 – czerwone wino	P10 > P4 > P7 > P3 > P6 > P5 > P8 > P9 > P2 > P1
5 – sos spaghetti (pomidorowy)	P10 > P7 > P9 > P3 > P8 > P5 > P6 > P4 > P1 > P2
6 – krew	P10 > P4 > P3 > P5 > P6 > P7 > P9 > P8 > P2 > P1
7 – deser (czekolada)	P10 > P7 > P8 > P9 > P4 > P3 > P2 > P1 > P5 > P6
8 – torf	P10 > P9 > P7 > P8 > P3 > P5 > P4 > P2 > P6 > P1
9 – herbata	P10 > P9 > P4 > P3 > P8 > P6 > P7 > P5 > P1 > P2
10 – β-karoten	P4 > P6 > P3 > P5 > P7 > P10 > P9 > P8 > P1 > P2
11 – trawa	P10 > P9 > P8 > P7 > P6 > P4 > P3 > P1 > P2 > P5
12 – tłuszcz zwierzęcy/czerwony barwnik	P3 > P4 > P5 > P6 > P9 > P8 > P10 > P7 > P2 > P1
13 – żywność dla dzieci	P10 > P7 > P8 > P3 > P6 > P9 > P4 > P5 > P2 > P1
14 – glina	P7 > P6 > P10 > P3 > P5 > P4 > P8 > P9 > P1 > P2
15 – masło	P10 > P7 > P4 > P5 > P9 > P3 > P6 > P8 > P1 > P2
16 – zużyty olej silnikowy	P10 > P8 > P3 > P9 > P7 > P6 > P4 > P2 > P1 > P5
Suma wszystkich zabrudzeń EMPA 102	P10 > P7 > P9 > P4 > P8 > P3 > P6 > P5 > P1 > P2

Źródło: opracowanie własne

W celu uproszczenia interpretacji wyników badań zdolności piorącej zaproponowano punktową ocenę jakości proszków do prania. Metoda oceny jakości proszków obejmuje metodę analizy opisaną w rozdziale 5.3.16 oraz interpretację wyników badań opisanych w rozdziale 6.17.

W tabeli 46 przedstawiono klasyfikację punktową, zgodnie z którą oceniano wyniki testów zdolności piorącej badanych produktów.

Tab. 46. Klasyfikacja punktowa zdolności piorącej roztworów proszków do prania

Przedział zdolności piorącej [%]	0	0 - 10	10 - 20	20 - 30	30 - 40	40 - 50	50 - 60	60 - 70	70 - 80	80 - 90	90 - 100
Ilość punktów [pkt]	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Źródło: badania własne

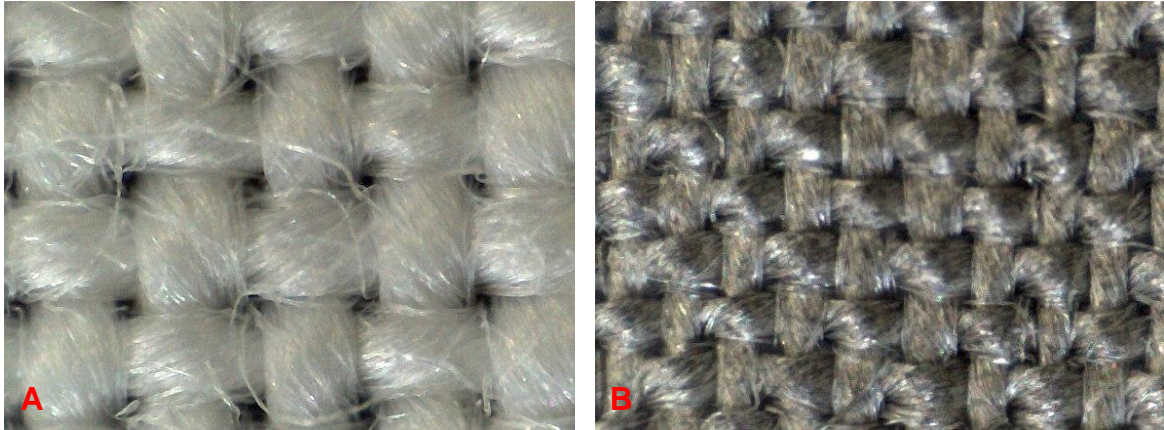
Biorąc pod uwagę powyższą klasyfikację punktową, oceniono wszystkie badane proszki do prania pod kątem zdolności piorących, a wyniki oceny przedstawiono w tabeli 47. Uzyskane rezultaty różnią się między sobą w zależności od rodzaju zabrudzenia. Najwięcej punktów otrzymały proszki P3, P4, P5, P6, P7 i P10 za skuteczne usunięcie krwi, natomiast najmniej punktów produkty uzyskały za mało efektywne usuwanie makijażu, żywności dla dzieci oraz tłuszczu i barwnika zwierzęcego. Najmniejszą ilość punktów otrzymały produkty P1 i P2, a największą – proszek P10.

Tab. 47. Ocena punktowa zdolności piorącej [pkt] roztworów proszków do prania P1 – P10

Rodzaj zabrudzenia	Ocena punktowa zdolności piorącej [pkt] roztworów proszków do prania, tkanina EMPA 102, c = 10 g/l, T = 40°C, t = 30 min., V = 200 rpm									
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
1 – makijaż	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2
2 – curry	1	1	3	4	5	2	5	7	7	6
3 – czerwone wino	1	1	6	8	5	5	7	4	4	9
5 – sos spaghetti (pomidorowy)	5	4	9	8	8	8	9	9	9	9
6 – krew	7	7	10	10	10	10	10	9	9	10
7 – deser (czekolada)	5	5	6	7	4	3	8	8	7	9
8 – torf	5	5	6	5	6	5	6	6	7	7
9 – herbata	1	1	6	8	3	5	5	5	8	9
10 – β -karoten	3	3	8	9	8	8	7	4	6	7
11 – trawa	3	3	3	5	2	6	8	8	8	9
12 – tłuszcz zwierzęcy/czerwony barwnik	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1
13 – żywność dla dzieci	1	1	2	1	1	2	2	2	2	8
14 – glina	3	3	5	4	5	6	6	4	4	6
15 – masło	5	5	8	8	8	7	9	7	8	9
16 – zużyty olej silnikowy	3	4	5	4	3	5	5	5	5	5
Suma punktów	45	45	80	83	70	74	89	80	86	106

Źródło: opracowanie własne

W kolejnym etapie badań oceniono przy pomocy mikroskopu optycznego wpływ procesów prania na badane tkaniny. Na fot. 19 zaprezentowano strukturę włókien tkanin EMPA 210 i EMPA 101 przed procesem prania.



Fot. 19. Struktura włókien tkanin (100% bawełna) przed procesem prania: A) EMPA 210 – biała i niezabrudzona, B) EMPA 101 – zabrudzona sadzą i oliwą z oliwek

Źródło: fotografie własne

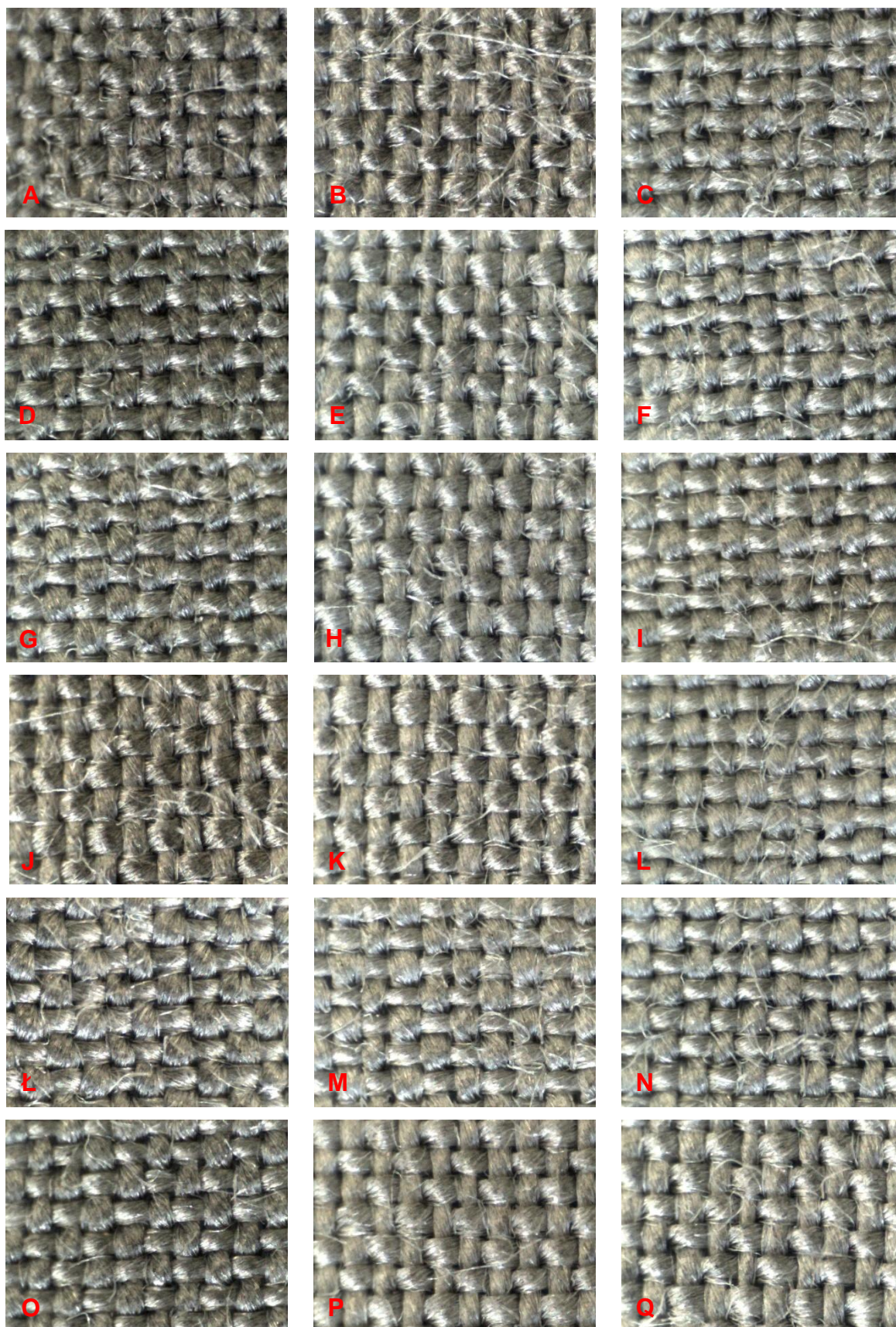
Na fot. 20 przedstawiono tkaniny EMPA 101 po procesie prania w wodzie dejonizowanej o twardości 5,35 mval/l. Zauważono delikatne zmechanienie tkaniny, które prawdopodobnie mogło być spowodowane otarciami o łopatkę miesządła w czasie ruchu obrotowego.



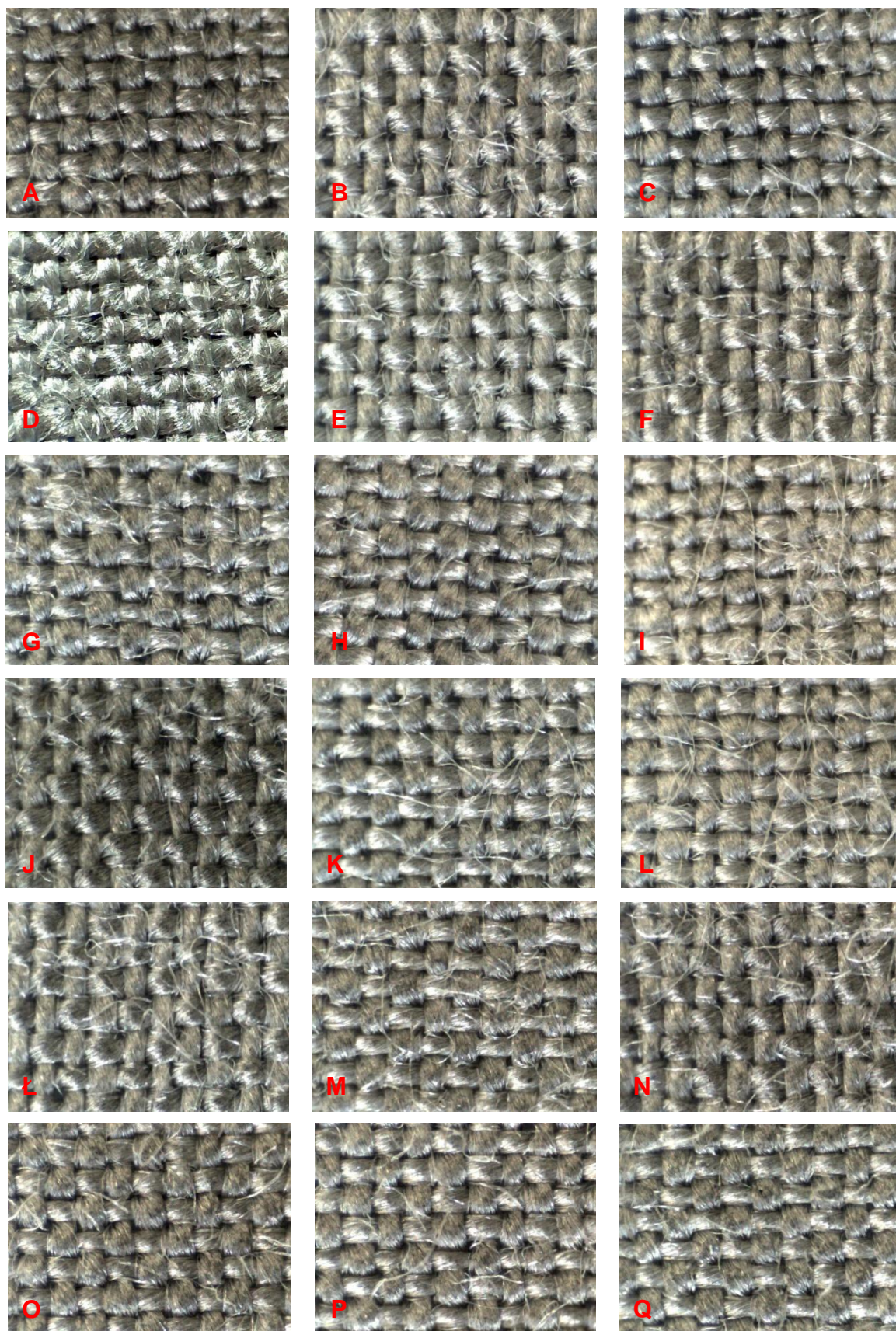
Fot. 20. Struktura włókien tkanin EMPA 101 (100% bawełna) po procesie prania w wodzie dejonizowanej o twardości 5,35 mval/l (3 próbki)

Źródło: fotografie własne

Na fot. 21 i 22 przedstawiono zdjęcia struktur tkanin bawełnianych EMPA 101 poddanych procesom prania roztworami proszków do prania P1 – P10 o stężeniach 1,25, 25 i 50 g/l, a także modelowymi roztworami surfaktantów SDBS (0,5%) i NGME (0,5%) oraz ich mieszanin. Nie stwierdzono poważnego naruszenia splotu nitek osnowy i wątku lub też ich degradacji. Natomiast widoczne są ślady zmechanienia. Działanie detergentów powodowało uwolnienie pojedynczych włókien na całych obszarach tkanin. Należy jednak zaznaczyć, że pochodzą one z zewnętrznych fragmentów splotu, będących najsłabszymi punktami struktury. Liczne wolne włókna pojawiają się już przy stężeniu 25 g/l, lecz najwięcej ich zaobserwowano przy stężeniach równych 50 g/l (np. P9, P10). Widoczne są również zmechanienia w przypadku ingerencji roztworów surfaktantów SDBS i NGME oraz ich mieszanin. Nie należy jednak wykluczać wpływu miesządła na uszkodzenia tkanin, co uwzględniano także w przypadku procesu prania w wodzie dejonizowanej o twardości 5,35 mval/l.



Fot. 21. Struktura włókien tkanin EMPA 101 (100% bawełna) po procesie prania w roztworach (1000 ml) proszków do prania: A) 1,25 g P1, B) 25 g P1, C) 50 g P1, D) 1,25 g P2, E) 25 g P2, F) 50 g P2, G) 1,25 g P3, H) 25 g P3, I) 50 g P3, J) 1,25 g P4, K) 25 g P4, L) 50 g P4, Ł) 1,25 g P5, M) 25 g P5, N) 50 g P5, O) 1,25 g P6, P) 25 g P6, Q) 50 g P6
Źródło: fotografie własne

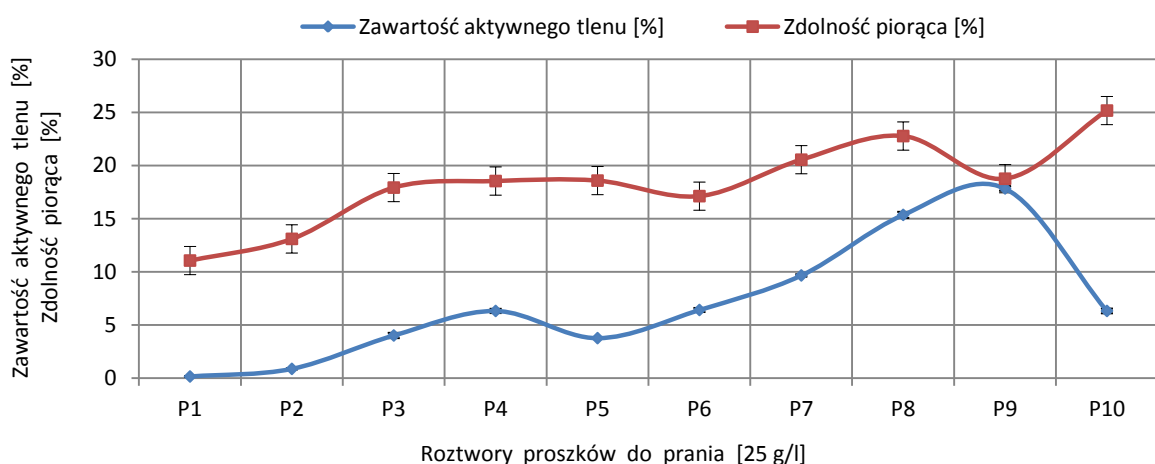


Fot. 22. Struktura włókien tkanin EMPA 101 (100% bawełna) po procesie prania w roztworach (1000 ml) proszków do prania: A) 1,25 g P7, B) 25 g P7, C) 50 g P7, D) 1,25 g P8, E) 25 g P8, F) 50 g P8, G) 1,25 g P9, H) 25 g P9, I) 50 g P9, J) 1,25 g P10, K) 25 g P10, L) 50 g P10, M) 0,5% SDBS, N) 0,25% SDBS + 0,28% NGME, O) 0,5% SDBS + 0,5% NGME (1:1), P) 1,5% SDBS + 0,5% NGME (3:1), Q) 0,5% SDBS + 1,5% NGME (1:3)
 Źródło: fotografie własne

6.18. Analiza współzależności pomiędzy właściwościami fizycznymi, chemicznymi i koloidalnymi a zdolnością piorącą roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów

W literaturze zaproponowano i omówiono wiele metod oceny właściwości fizykochemicznych surfaktantów. Rozpuszczalność, zdolność do emulgowania, zdolność do zwilżania, właściwości powierzchniowe lub zdolności piorące są określane doświadczalnie i niezależnie. W większości preferowane są metody oceny efektywności surfaktantów na podstawie ich bezpośredniego działania w danym procesie. Jednoznaczne rezultaty są jedynie możliwe do otrzymania, kiedy stosowane są kryteria oparte na określonych parametrach. Efektywność procesu prania może być zmierzona poprzez wyznaczenie określonych wskaźników. Należą do nich ilość usuniętego brudu i czystość tkaniny określone najczęściej stopniem jasności tkaniny. W literaturze brak jest natomiast publikacji wskazujących korelacje pomiędzy efektywnością prania a właściwościami powierzchniowymi detergentów. Końcowy efekt skuteczności prania jest możliwy do osiągnięcia poprzez wykorzystanie zależności pomiędzy zdolnością piorącą a właściwościami powierzchniowymi mieszaniny użytych surfaktantów, czyli ich zdolnością do rozpuszczania, emulgowania, zwilżania czy obniżania napięcia powierzchniowego. Uwzględniając powyższe założenia, w dalszej części pracy podjęto próbę skorelowania właściwości powierzchniowych badanych detergentów z ich zdolnością do usuwania zabrudzenia z tkaniny bawełnianej.

W pierwszej kolejności porównano zdolność piorącą z zawartością fosforanów i aktywnego tlenu, rozpuszczalnością w wodzie oraz składem granulometrycznym. Między zawartością fosforanów i aktywnego tlenu a detergencją zaobserwowano dodatnią zależność. Jedynie proszek P10 zachowuje się w odmienny sposób (wykres 27).



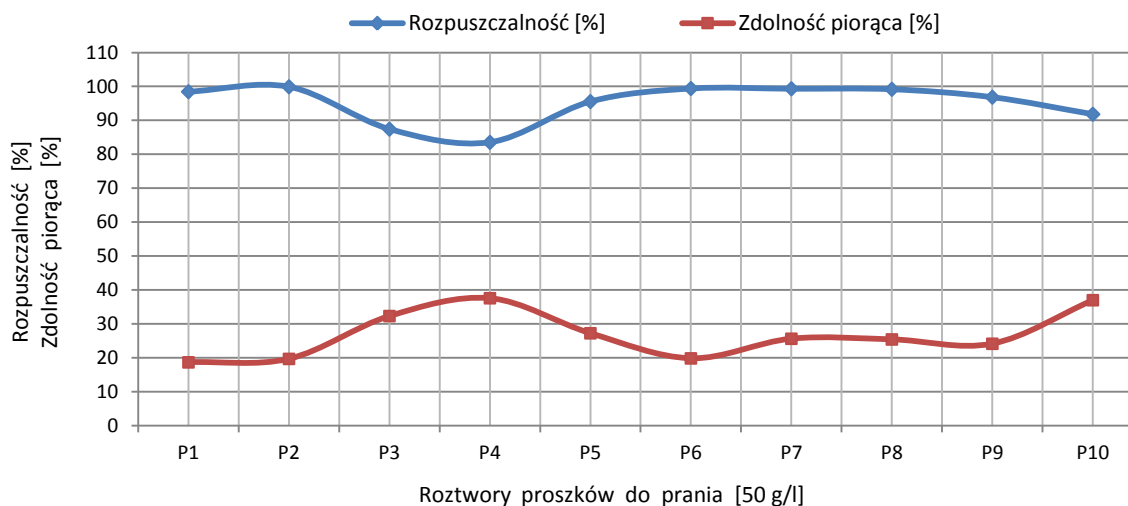
Wykres 27. Wpływ zawartości aktywnego tlenu [%] w proszkach do prania na ich zdolność piorącą [%]

Źródło: badania własne

Wzrost zawartości tych składników w recepturach przyczynia się do poprawy skuteczności usuwania brudu. Z uwagi na środowisko naturalne wycofuje się fosforany z użycia. Jednakże

wyniki badań nad ich wpływem na detergencję mogą być źródłem informacji dla celów porównawczych z wynikami badań właściwości zamienników fosforanów.

Graficznym odzwierciedleniem wpływu rozpuszczalności proszków w wodzie na detergencję jest wykres 28.



Wykres 28. Wpływ rozpuszczalności [%] proszków do prania w wodzie na ich zdolność piorącą [%]

Źródło: badania własne

Maksymalną zdolność piorącą zaobserwowano, gdy proszki do prania były rozpuszczalne w wodzie w granicach od 87 do 92% (tabela 48).

Tab. 48. Wpływ rozpuszczalności proszków do prania w wodzie na ich maksymalne zdolności piorące

Właściwości powierzchniowe	Roztwory proszków do prania (50 g/l)			
	P3	P4	P5	P10
Rozpuszczalność w wodzie [%]	87,43	83,53	95,56	91,82
Maksymalna zdolność piorąca [%]	32,30	37,56	27,22	36,98

Źródło: opracowanie własne

Dodatkowo analizie poddano współzależność pomiędzy składem granulometrycznym badanych proszków do prania a ich zdolnością piorącą (tab. 49). Dodatni związek wykazały frakcje granulek o wielkości od 0,63 do 1,25 mm. Rezultaty korelacji potwierdzają zalecenia normy określające korzystne wielkości granulek proszków do prania.

Tab. 49. Korelacja pomiędzy wielkością granulek proszków do prania a zdolnością piorącą

Współczynniki korelacji R między wielkością granulek [mm] proszków do prania a zdolnością piorącą P	Masa proszku do prania P1 – P10 [g] użyta w roztworze (1000 ml) do procesu prania tkaniny EMPA 101 (100% bawełna) zabrudzonej sadzą i oliwą z oliwek										
	1,25	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
(2,5 – ∞) – P	0,008	-0,23	-0,06	-0,25	-0,12	0,01	-0,09	0,22	0,1	0,12	-0,39
(1,6 – 2,5) – P	0,2	-0,02	-0,06	-0,30	-0,11	-0,02	-0,13	0,20	-0,06	0,01	-0,24
(1,25 – 1,6) – P	0,34	0,13	0,19	-0,09	-0,07	0,05	-0,002	0,4	-0,0005	-0,05	-0,22
(0,8 – 1,25) – P	0,32	0,78	0,64	0,71	0,62	0,68	0,83	0,87	0,76	0,61	0,74
(0,63 – 0,8) – P	0,37	0,54	0,87	0,66	0,63	0,67	0,61	0,67	0,39	0,45	0,38
(0,2 – 0,63) – P	-0,35	-0,72	-0,69	-0,65	-0,56	-0,65	-0,76	-0,92	-0,65	-0,56	-0,56
(0 – 0,2) – P	-0,68	-0,56	-0,68	-0,43	-0,58	-0,71	-0,57	-0,80	-0,63	-0,49	-0,39

Źródło: opracowanie własne

Na podstawie wyników oznaczeń gęstości nasypowej [g/cm^3], rozpuszczalności w wodzie [%], zawartości fosforanów i aktywnego tlenu [%] oraz zdolności piorącej [%] proszków do prania określono korelację pomiędzy tymi właściwościami (tab. 50). Wyznaczone współczynniki korelacji wskazują na ujemny związek między gęstością nasypową i rozpuszczalnością w wodzie a zdolnością piorącą. Stwierdzono korzystny wpływ proszków o gęstości nasypowej w przedziale $0,56 - 0,69 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Tab. 50. Korelacja pomiędzy gęstością nasypową, rozpuszczalnością w wodzie, zawartością fosforanów i aktywnego tlenu a zdolnością piorącą proszków do prania P1 – P10

Współczynniki korelacji R pomiędzy właściwością proszków do prania a zdolnością piorącą P	Masa proszku do prania P1 – P10 [g] użyta w roztworze (1000 ml) do procesu prania tkaniny EMPA 101 (100% bawełna) zabrudzonej sadzą i oliwą z oliwek										
	1,25	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Gęstość nasypowa – P	-0,57	-0,48	-0,90	-0,50	-0,62	-0,79	-0,68	-0,73	-0,52	-0,58	-0,69
Rozpuszczalność – P	-0,04	-0,37	-0,35	-0,15	-0,09	-0,23	-0,46	-0,36	-0,13	-0,30	-0,87
Zawartość fosforanów – P	0,22	0,59	0,66	0,52	0,33	0,42	0,60	0,69	0,24	0,31	0,53
Zawartość aktywnego tlenu – P	0,72	-0,003	0,56	0,193	0,52	0,59	0,16	0,18	0,35	0,24	0,08

Źródło: opracowanie własne

Przeprowadzona analiza ilościowa anionowych i niejonowych surfaktantów w proszkach do prania umożliwiła wyliczenie korelacji pomiędzy ich zawartością a zdolnością piorącą produktów. Wyznaczone współczynniki korelacji informują o ścisłym dodatnim związku między tymi parametrami. Przy rosnących zawartościach surfaktantów w detergentach rośnie również ich zdolność piorąca. Należy jednak pamiętać, że wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu w roztworze zmianie ulega również stopień jego agregacji. Prawdopodobnie dlatego najlepszy stosunek ilości surfaktantów zawartych w proszkach do zdolności piorącej uzyskano przy stężeniu proszku równym 10 g/l. Przy stężeniach równych 45 – 50 g/l wykazano wprawdzie najslabszy związek ilości ZPC z właściwościami piorącymi. Jednakże przy tych stężeniach zaobserwowano wzrost zdolności piorącej nawet powyżej uzyskanego wcześniej maksimum, co oznacza znaczny wpływ innych składników niż surfaktanty na usuwanie brudu z tkaniny. Maksymalną zdolność piorącą obserwuje się, gdy w roztworach proszków do prania znajduje się od 0,5 do 1,5 g/l anionowego SDBS, w zakresie występowania jego $\text{CMC}_{\text{SDBS}} = 0,5576 \text{ g}/\text{l}$, a także od 0,75 do 2,25 g/l niejonowego ZPC, czyli stężeń znacznie przekraczających jego CMC (tab. 51).

Następnie określono korelację pomiędzy zdolnością emulgowania badanych substancji a ich zdolnościami piorącymi. Wyznaczone współczynniki korelacji mają znak ujemny (tab. 52). Gdy wartości zdolności emulgowania maleją (niższe wartości oznaczają lepszą zdolność emulgowania), to wartości zdolności piorącej rosną. Najściślejszy związek zaobserwowano przy zastosowaniu 1,2; 1,4 i 0,6 g oleju w 200 ml roztworu w procesie emulgowania. Zastosowano roztwory proszków do prania w granicach przeważnie od 42,5 do 57,5 g/l, w których ilość SDBS wynosiła od 2,5 do 5 g (0,25 – 0,5%), a NZPC – od 2,75 do 8,5 g (0,28 – 0,85%).

Tab. 51. Zdolność piorąca [%] roztworów proszków do prania P1 – P10 (10 g/l) wyznaczona w wyniku procesów prania tkaniny bawełnianej EMPA 101, z uwzględnieniem ilości zawartych w nich surfaktantów; współczynniki korelacji R między zdolnością piorącą a ilością surfaktantów w detergentach

Masa proszku [g]	Masa ZPC, zdolność piorąca	Ilość surfaktantów SDBS i NZPC w proszkach do prania M [g] / zdolność piorąca P [%]										Współczynnik korelacji R zdolności piorącej do ilości ZPC
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	
1,25	M _{SDBS} [g]	0,015	0	0,061	0,108	0,087	0,122	0,107	0,132	0,146	0,114	0,77
	M _{NZPC} [g]	0,061	0,087	0,093	0,151	0,096	0,196	0,105	0,161	0,179	0,196	0,55
	Suma M [g]	0,076	0,087	0,154	0,259	0,183	0,227	0,212	0,293	0,325	0,310	0,72
	P [%]	4,3	4,8	4,4	7,3	6,6	6,3	6,8	6,0	8,5	5,6	-
5	M _{SDBS} [g]	0,06	0	0,244	0,432	0,347	0,488	0,429	0,527	0,585	0,457	0,39
	M _{NZPC} [g]	0,244	0,347	0,374	0,605	0,385	0,784	0,419	0,644	0,717	0,782	0,38
	Suma M [g]	0,304	0,347	0,618	1,037	0,732	1,272	0,848	1,171	1,302	1,239	0,40
	P [%]	3,6	5,8	16,6	14,8	28,8	15,0	15,2	7,0	14,4	34,7	-
10	M _{SDBS} [g]	0,120	0	0,487	0,864	0,695	0,976	0,859	1,054	1,171	0,914	0,79
	M _{NZPC} [g]	0,487	0,694	0,748	1,211	0,771	1,567	0,837	1,288	1,434	1,565	0,57
	Suma M [g]	0,607	0,694	1,235	2,075	1,466	2,543	1,696	2,342	2,605	2,479	0,71
	P [%]	5,8	6,5	26,2	22,4	21,7	21,1	30,0	22,5	25,5	31,4	-
15	M _{SDBS} [g]	0,180	0	0,731	1,296	1,042	1,464	1,288	1,581	1,756	1,372	0,43
	M _{NZPC} [g]	0,731	1,041	1,122	1,816	1,156	2,351	1,256	1,932	2,151	2,347	0,34
	Suma M [g]	0,911	1,041	1,853	3,112	2,198	3,815	2,544	3,513	3,907	3,719	0,40
	P [%]	13,1	14,3	19,8	18,8	24,1	16,3	28,5	23,2	16,5	37,0	-
20	M _{SDBS} [g]	0,240	0	0,975	1,728	1,389	1,951	1,717	2,108	2,342	1,829	0,66
	M _{NZPC} [g]	0,975	1,388	1,496	2,421	1,541	3,134	1,675	2,576	2,868	3,129	0,50
	Suma M [g]	1,215	1,388	2,471	4,149	2,930	5,085	3,392	4,684	5,210	4,958	0,61
	P [%]	13,7	14,9	18,6	18,7	22,6	17,1	23,8	25,1	20,5	28,3	-
25	M _{SDBS} [g]	0,300	0	1,218	2,160	1,737	2,439	2,147	2,634	2,927	2,286	0,77
	M _{NZPC} [g]	1,218	1,735	1,870	3,026	1,926	3,918	2,093	3,220	3,585	3,911	0,66
	Suma M [g]	1,518	1,735	3,088	5,186	3,663	6,357	4,24	5,854	6,512	6,197	0,75
	P [%]	11,1	13,1	17,9	18,5	18,6	17,1	20,5	22,8	18,7	25,2	-
30	M _{SDBS} [g]	0,360	0	1,462	2,593	2,084	2,927	2,576	3,161	3,513	2,743	0,48
	M _{NZPC} [g]	1,462	2,082	2,244	3,632	2,312	4,702	2,512	3,864	4,302	4,694	0,49
	Suma M [g]	1,822	2,082	3,706	6,225	4,396	7,629	5,088	7,025	7,815	7,437	0,51
	P [%]	12,4	14,2	19,0	20,5	18,3	17,1	19,9	20,0	14,5	26,9	-
35	M _{SDBS} [g]	0,420	0	1,706	3,025	2,431	3,415	3,005	3,688	4,098	3,200	0,62
	M _{NZPC} [g]	1,706	2,429	2,618	4,237	2,697	5,485	2,931	4,508	5,019	5,476	0,70
	Suma M [g]	2,126	2,429	4,324	7,262	5,128	8,900	5,936	8,196	9,117	8,676	0,69
	P [%]	12,5	14,7	19,1	20,7	20,2	22,6	19,3	19,5	16,6	26,8	-
40	M _{SDBS} [g]	0,480	0	1,949	3,457	2,779	3,903	3,435	4,215	4,684	3,658	0,56
	M _{NZPC} [g]	1,949	2,776	2,992	4,842	3,082	6,269	3,349	5,152	5,736	6,258	0,67
	Suma M [g]	2,429	2,776	4,941	8,299	5,861	10,172	6,784	9,367	10,42	9,916	0,65
	P [%]	13,6	15,0	15,5	20,1	18,4	19,4	19,5	26,8	17,4	34,1	-
45	M _{SDBS} [g]	0,540	0	2,193	3,889	3,126	4,391	3,864	4,742	5,269	4,115	0,46
	M _{NZPC} [g]	2,193	3,123	3,366	5,448	3,468	7,052	3,768	5,796	6,453	7,041	0,52
	Suma M [g]	2,733	3,123	5,559	9,337	6,594	11,443	7,632	10,538	11,722	11,156	0,51
	P [%]	14,0	15,5	22,7	19,7	19,6	19,4	19,0	26,8	15,8	30,1	-
50	M _{SDBS} [g]	0,600	0	2,436	4,321	3,473	4,878	4,293	5,269	5,854	4,572	0,35
	M _{NZPC} [g]	2,436	3,47	3,74	6,053	3,853	7,836	4,186	6,44	7,17	7,823	0,31
	Suma M [g]	3,036	3,47	6,176	10,374	7,326	12,714	8,479	11,709	13,024	12,395	0,35
	P [%]	18,6	19,7	32,3	37,6	27,2	19,8	25,6	25,3	24,1	37,0	-

Źródło: opracowanie własne

Wyznaczone współczynniki korelacji między zdolnością emulgowania a zdolnością piorącą roztworów proszków do prania w różnych stężeniach wskazują, iż roztwory produktów o bardzo dobrych właściwościach emulgujących (P4, P8, P10) odznaczają się również dobrymi właściwościami piorącymi (tab. 53). Najściślejszy związek występuje przy stężeniu 25 g/l.

Tab. 52. Korelacja pomiędzy zdolnością emulgowania proszków do prania P1 – P10 i mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME a ich zdolnością piorącą

Korelacja pomiędzy zdolnością emulgowania (<i>E</i>) a zdolnością piorącą (<i>P</i>)	Ilość oleju dodanego do procesu emulgowania [g]						
	1,4	1,2	0,6	0,4	0,3	0,2	0,1
Współczynnik korelacji <i>R</i> proszków do prania (<i>E</i> i <i>P</i>)	-0,49	-0,61	-0,59	-0,19	-0,11	-0,10	-
Współczynnik korelacji <i>R</i> mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME (<i>E</i> i <i>P</i>)	-0,46	-0,29	-0,52	-0,25	-0,02	-0,21	-0,18
Współczynnik korelacji <i>R</i> między <i>P</i> proszków do prania a <i>E</i> surfaktantów SDBS i NGME	-0,35	-0,44	-0,21	-0,25	-0,33	-0,27	-0,31
Współczynnik korelacji <i>R</i> między <i>E</i> proszków do prania a <i>P</i> surfaktantów SDBS i NGME	-0,31	-0,19	-0,28	-0,46	-0,57	-0,56	-

Źródło: opracowanie własne

Tab. 53. Korelacja pomiędzy zdolnością emulgowania a zdolnością piorącą proszków do prania P1 – P10

Stężenie proszku do prania <i>c</i> [g/l]	Zdolność emulgowania <i>E</i> [mm], zdolność piorąca <i>P</i> [%]	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	Współ. korelacji <i>E</i> do <i>P</i> proszków
1	<i>E</i> [mm]	21,5	17	5	6	13,5	8	20,7	5	6,5	15,5	-0,33
	<i>P</i> [%]	4,33	4,85	4,37	7,26	6,57	6,28	6,81	5,96	8,49	5,62	
5	<i>E</i> [mm]	9	7	6,5	5,5	6,5	7,5	7	4,5	6	6,5	-0,16
	<i>P</i> [%]	3,57	5,81	16,63	14,8	28,83	14,98	15,17	7,03	14,38	34,69	
10	<i>E</i> [mm]	7,5	6	6	5	5,5	6	6,5	1	5,5	5,5	-0,25
	<i>P</i> [%]	5,83	6,51	26,2	22,4	21,73	21,11	30,02	22,46	25,49	31,44	
25	<i>E</i> [mm]	6	4,5	4,5	3,5	4,5	3,5	5	0,4	5	3,5	-0,60
	<i>P</i> [%]	11,05	13,09	17,92	18,54	18,58	17,12	20,54	22,77	18,75	25,17	
50	<i>E</i> [mm]	4,5	3	1,5	1	1	1	3,5	0,2	2,5	0,4	-0,58
	<i>P</i> [%]	18,65	19,67	32,3	37,56	27,22	19,81	25,61	25,4	24,13	36,98	
Współczynnik korelacji <i>R</i> między zdolnością emulgowania <i>E</i> a zdolnością piorącą <i>P</i>		-0,60	-0,68	-0,50	-0,91	-0,81	-0,63	-0,85	-0,99	-0,68	-0,88	

Źródło: opracowanie własne

Wyznaczono korelację pomiędzy zwilżalnością roztworów proszków do prania i ich zdolnością piorącą. Stwierdzono ścisły ujemny związek między kątem zwilżania i napięciem powierzchniowym a zdolnością piorącą. Wykazano również dodatni związek między $\cos\theta$ i współczynnikiem rozlewności a właściwościami piorącymi roztworów detergentów (tab. 54 i 55). Gdy wartość kąta zwilżania i napięcia powierzchniowego maleje, zdolność piorąca rośnie.

Tab. 54. Korelacja parametrów zwilżalności i zdolności piorącej roztworów proszków do prania P2 – P8

Proszek do prania	Masa proszku do prania w roztworze [g/l]	Kąt zwilżania θ [°]	$\cos\theta$	Napięcie powierzchniowe γ [mN/m]	Współczynnik rozlewności $\gamma(\cos\theta-1)$	Zdolność piorąca P [%]
P2	1,25	102,22	-0,21	35,68	-43,23	4,85
	5	82	0,14	39,16	-33,71	5,81
	15	74,1	0,27	29,62	-21,50	14,27
	35	65,9	0,41	27,12	-16,05	14,69
	72,195	79,13	0,19	28,59	-23,20	31,02
	-	Wsp. korelacji R kąta θ i P	Wsp. korelacji R $\cos\theta$ i P	Wsp. korelacji R napięcia γ i P	Wsp. korelacji R $\gamma(\cos\theta-1)$ i P	-
	-	-0,43	0,44	-0,71	0,61	-
P3	1,25	79,85	0,18	29,24	-24,09	4,37
	10	64,9	0,42	31,6	-18,19	26,20
	20	64,87	0,42	24,38	-14,03	18,58
	52,8	65,73	0,41	33,2	-19,55	29,10
	-	Wsp. korelacji R kąta θ i P	Wsp. korelacji R $\cos\theta$ i P	Wsp. korelacji R napięcia γ i P	Wsp. korelacji R $\gamma(\cos\theta-1)$ i P	-
	-	-0,90	0,90	0,46	0,53	-
	-	-	-	-	-	-
P4	1,25	75,52	0,25	30,76	-23,07	7,26
	5	64,36	0,43	26,46	-15,01	14,80
	10	63,73	0,44	25,97	-14,48	22,40
	30	64,26	0,43	27,52	-15,57	20,50
	57,975	65,81	0,41	24,61	-14,53	33,14
	-	Wsp. korelacji R kąta θ i P	Wsp. korelacji R $\cos\theta$ i P	Wsp. korelacji R napięcia γ i P	Wsp. korelacji R $\gamma(\cos\theta-1)$ i P	-
	-	-0,63	0,63	-0,88	0,76	-
P5	1,25	91,16	-0,02	35,77	-36,49	6,57
	5	68,36	0,37	31,52	-19,90	28,83
	15	61,49	0,48	24,84	-12,98	24,08
	35,97	56,94	0,55	27,86	-12,66	26,26
	-	Wsp. korelacji R kąta θ i P	Wsp. korelacji R $\cos\theta$ i P	Wsp. korelacji R napięcia γ i P	Wsp. korelacji R $\gamma(\cos\theta-1)$ i P	-
	-	-0,89	0,90	-0,69	0,89	-
	-	-	-	-	-	-
P6	1,25	77,89	0,21	34,55	-27,30	6,28
	5	66,63	0,40	25,14	-15,17	14,98
	10	62,09	0,47	25,15	-13,38	21,10
	25	66,86	0,39	23,07	-14,00	17,11
	51,35	65,01	0,42	26,1	-15,07	29,33
	-	Wsp. korelacji R kąta θ i P	Wsp. korelacji R $\cos\theta$ i P	Wsp. korelacji R napięcia γ i P	Wsp. korelacji R $\gamma(\cos\theta-1)$ i P	-
	-	-0,80	0,81	-0,63	0,74	-
P7	1,25	72,47	0,30	35,37	-24,72	6,81
	5	68,01	0,37	25,3	-15,83	15,17
	10	59,29	0,51	29,21	-14,29	30,02
	30	64,69	0,43	29,28	-16,76	19,87
	58,345	69,23	0,35	28,25	-18,23	28,95
	-	Wsp. korelacji R kąta θ i P	Wsp. korelacji R $\cos\theta$ i P	Wsp. korelacji R napięcia γ i P	Wsp. korelacji R $\gamma(\cos\theta-1)$ i P	-
	-	-0,69	0,69	-0,50	0,72	-
P8	1,25	82,45	0,13	35,92	-31,20	5,96
	5	70,33	0,34	30,64	-20,33	7,03
	10	61,56	0,48	24,01	-12,58	22,46
	25	64,46	0,43	28,21	-16,05	22,77
	47,545	68,47	0,37	24,08	-15,24	16,96
	-	Wsp. korelacji R kąta θ i P	Wsp. korelacji R $\cos\theta$ i P	Wsp. korelacji R napięcia γ i P	Wsp. korelacji R $\gamma(\cos\theta-1)$ i P	-
	--	-0,86	0,85	-0,79	0,83	-

Źródło: opracowanie własne

Tab. 55. Korelacja parametrów zwilżalności i zdolności piorącej roztworów proszków do prania P9 – P10

Proszek do prania	Masa proszku do prania w roztworze [g/l]	Kąt zwilżania θ [°]	$\cos\theta$	Napięcie powierzchniowe γ [mN/m]	Współczynnik rozlewności $\gamma(\cos\theta-1)$	Zdolność piorąca P [%]
P9	1,25	80,01	0,17	35,96	-29,72	8,49
	5	53,96	0,59	26,63	-10,96	14,38
	10	56,37	0,55	24,99	-11,15	25,49
	20	57,14	0,54	24,09	-11,02	20,52
	42,79	65,02	0,42	28,16	-16,27	20,86
	-	Wsp. korelacji R kąta θ i P	Wsp. korelacji R $\cos\theta$ i P	Wsp. korelacji R napięcia γ i P	Wsp. korelacji R $\gamma(\cos\theta-1)$ i P	-
	-	-0,67	0,68	-0,82	0,75	-
P10	1,25	74,84	0,26	34,03	-25,13	5,62
	5	68,97	0,36	29,93	-19,19	34,69
	10	66,59	0,40	27,91	-16,82	31,44
	25	64,18	0,43	24,79	-13,99	25,17
	54,795	65,28	0,42	25,62	-14,91	33,52
	-	Wsp. korelacji R kąta θ i P	Wsp. korelacji R $\cos\theta$ i P	Wsp. korelacji R napięcia γ i P	Wsp. korelacji R $\gamma(\cos\theta-1)$ i P	-
	-	-0,77	0,77	-0,68	0,75	-

Źródło: opracowanie własne

W przypadku roztworów surfaktantów SDBS i NGME również wykazano ujemny związek między kątem zwilżania a zdolnością piorącą (tab. 56). Natomiast między $\cos\theta$ i współczynnikiem rozlewności a detergencją występuje związek dodatni. Współczynniki korelacji są niskie.

Tab. 56. Korelacja parametrów zwilżalności i zdolności piorącej roztworów surfaktantów SDBS i NGME

Roztwory surfaktantów SDBS + NGME	Kąt zwilżania θ [°]	$\cos\theta$	Napięcie powierzchniowe γ [mN/m]	Współczynnik rozlewności $\gamma(\cos\theta-1)$	Zdolność piorąca P [%]
0,05% SDBS + 0,19% NGME	62,23	0,47	27,96	-14,93	4,23
0,5% NGME	55,42	0,57	26,81	-11,59	8,04
0,25% SDBS + 0,38% NGME	54,28	0,58	31,68	-13,18	8,63
0,5% SDBS + 0,7% NGME	59,19	0,51	22,1	-10,78	7,09
0,25% SDBS + 0,28% NGME	58,05	0,53	23,4	-11,02	5,34
0,5% SDBS + 0,63% NGME	55,27	0,57	26,08	-11,22	5,75
0,5% SDBS + 0,49% NGME	54,52	0,58	27,56	-11,56	5,28
0,5% SDBS + 0,61% NGME	58,24	0,53	27,7	-13,12	8,25
0,5% SDBS + 0,85% NGME	55,94	0,56	26,87	-11,82	5,85
-	Wsp. korelacji R kąta θ i P	Wsp. korelacji R $\cos\theta$ i P	Wsp. korelacji R napięcia γ i P	Wsp. korelacji R $\gamma(\cos\theta-1)$ i P	-
-	-0,39	0,40	0,29	0,07	-

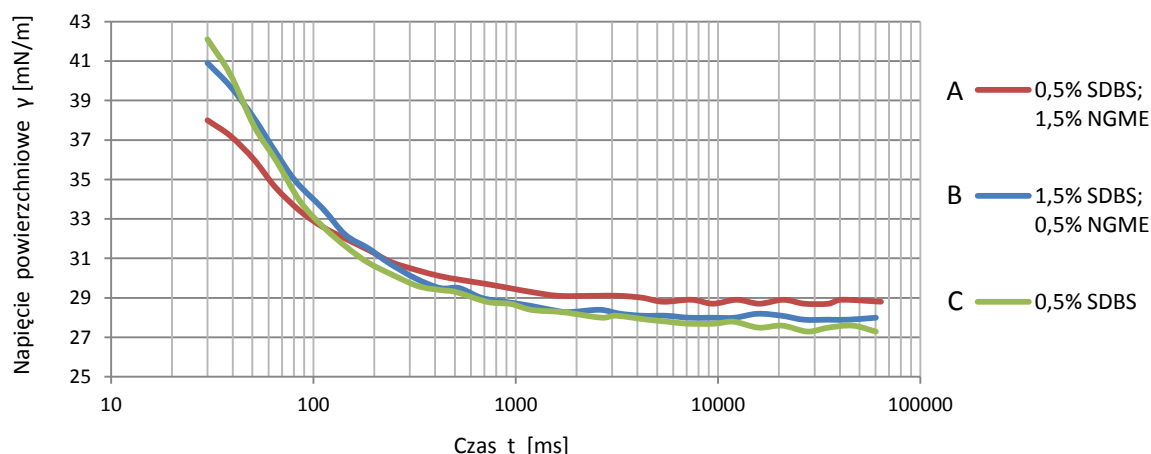
Źródło: opracowanie własne

Współczynnik korelacji pomiędzy dynamicznym napięciem powierzchniowym (pierwsza wartość pomiarowa) roztworów surfaktantów SDBS i NGME a ich zdolnością piorącą ma niewielką wartość. Dodatkowo wykazano dodatnią zależność pomiędzy współczynnikiem dyfuzji roztworów a właściwościami piorącymi (tab. 57). Spośród badanych roztworów surfaktantów najlepszą zdolność piorącą uzyskał 0,5% roztwór SDBS ($P = 10,32\%$), a także mieszanina 1,5% SDBS + 0,5% NGME (3:1 wag.; $P = 9,91\%$), natomiast najniższą – mieszanina 0,5% SDBS + 1,5% NGME (1:3 wag.; $P = 4,18\%$). Porównanie przebiegu dynamicznego napięcia powierzchniowego tych roztworów przedstawiono na wykresie 29.

Tab. 57. Korelacja pomiędzy dynamicznym napięciem powierzchniowym, współczynnikiem dyfuzji a zdolnością piorącą roztworów surfaktantów SDBS i NGME

Roztwór surfaktantów SDBS i NGME	Dynamiczne napięcie powierzchniowe γ [mN/m]	Zdolność piorąca P [%]	Współczynnik dyfuzji wg modelu krótkiego czasu $D \times 10^{-12}$ [m ² /s]
0,05% SDBS + 0,19% NGME	48,3	4,23	8,00
0,25% SDBS + 0,38% NGME	42,1	8,63	1,12
0,25% SDBS + 0,28% NGME	44	5,34	1,45
0,5% SDBS + 0,63% NGME	41,3	5,75	32,48
0,5% SDBS + 0,61% NGME	41,4	8,25	34,33
0,5% SDBS + 0,85% NGME	39,2	5,85	25,11
0,5% SDBS	42,1	10,32	1,036
0,5% NGME	41,5	8,04	2,54
0,25% SDBS + 0,25% NGME (1:1)	40,9	5,28	1,64
0,5% SDBS + 0,5% NGME (1:1)	41,5	5,28	0,42
1,5% SDBS + 0,5% NGME (3:1)	40,9	9,91	778,5
0,5% SDBS + 1,5% NGME (1:3)	38	4,18	12,9
Współczynnik korelacji R między dynamicznym napięciem powierzchniowym a zdolnością piorącą surfaktantów	-0,12	Współczynnik korelacji R między współczynnikiem dyfuzji a zdolnością piorącą surfaktantów	0,46

Źródło: opracowanie własne

Wykres 29. Dynamiczne napięcie powierzchniowe roztworów surfaktantów: A) 0,5% SDBS + 1,5% NGME, $P = 4,18\%$, $D = 12,9 \times 10^{-12}$ m²/s; B) 1,5% SDBS + 0,5% NGME, $P = 9,91\%$, $D = 778,5 \times 10^{-12}$ m²/s; C) 0,5% SDBS, $P = 10,32\%$, $D = 1,04 \times 10^{-12}$ m²/s

Źródło: badania własne

Współczynniki korelacji między dynamicznym napięciem powierzchniowym roztworów proszków do prania (pierwsza wartość napięcia podczas pomiaru dynamiki) a ich zdolnością piorącą wskazują na ścisły ujemny związek tych właściwości (tab. 58). Prawdopodobnie z uwagi na niską zawartość surfaktantów w proszku P2 współczynnik korelacji przybrał znak dodatni. Zdolność piorąca roztworów rośnie, gdy napięcie powierzchniowe maleje.

Tab. 58. Korelacja dynamicznego napięcia powierzchniowego i zdolności piorącej roztworów proszków do prania

Proszek do prania	Ilość proszku do prania [g] w roztworze 1000 ml	Dynamiczne napięcie powierzchniowe γ [mN/m]	Zdolność piorąca P [%]	Współczynnik korelacji R dynamicznego napięcia powierzchniowego do zdolności piorącej
P2	1,44 (0,01% NZPC)	70,4	4,85	0,40
	7,19 (0,05% NZPC)	69,9	5,81	
	14,4 (0,1% NZPC)	70,3	14,27	
	36 (0,25% NZPC)	71,2	14,69	
	72,2 (0,5% NZPC)	70,6	31,02	
P3	10,235 (0,05% SDBS + 0,077% NZPC)	69,4	26,20	-0,96
	20,5 (0,1% SDBS + 0,15% NZPC)	71	18,58	
	52,8 (0,25% SDBS + 0,38% NZPC)	69,4	29,10	
P4	1,16 (0,01% SDBS + 0,014% NZPC)	70,2	7,26	-0,73
	5,8 (0,05% SDBS + 0,07% NZPC)	71,9	14,80	
	11,6 (0,1% SDBS + 0,14% NZPC)	64,4	22,40	
	28,9 (0,25% SDBS + 0,35% NZPC)	65,7	20,50	
	58 (0,5% SDBS + 0,7% NZPC)	65,4	33,14	
P5	1,425 (0,01% SDBS + 0,011% NZPC)	69,9	6,57	-0,03
	7,18 (0,05% SDBS + 0,055% NZPC)	72,2	28,83	
	14,4 (0,1% SDBS + 0,11% NZPC)	64,3	24,08	
	36 (0,25% SDBS + 0,28% NZPC)	57,1	20,19	
P6	1,02 (0,01% SDBS + 0,013% NZPC)	70,2	6,28	-0,63
	5,1 (0,05% SDBS + 0,063% NZPC)	70,3	14,98	
	10,2 (0,1% SDBS + 0,126% NZPC)	65,3	21,10	
	25,6 (0,25% SDBS + 0,316% NZPC)	59,3	17,11	
	51,4 (0,5% SDBS + 0,63% NZPC)	62	19,81	
P7	1,16 (0,01% SDBS + 0,01% NZPC)	69,7	6,81	-0,66
	5,81 (0,05% SDBS + 0,049% NZPC)	68,5	15,17	
	11,6 (0,1% SDBS + 0,098% NZPC)	62,6	30,02	
	29,1 (0,25% SDBS + 0,244% NZPC)	53,7	19,87	
	58,3 (0,5% SDBS + 0,49% NZPC)	54,8	28,95	
P8	0,93 (0,01% SDBS + 0,012% NZPC)	69,7	5,96	-0,80
	4,7 (0,05% SDBS + 0,061% NZPC)	69,6	7,03	
	9,475 (0,1% SDBS + 0,122% NZPC)	67,5	22,46	
	23,7 (0,25% SDBS + 0,31% NZPC)	57,3	22,77	
	47,5 (0,5% SDBS + 0,61% NZPC)	55,4	25,40	
P9	0,85 (0,01% SDBS + 0,012% NZPC)	72,1	8,49	-0,63
	4,26 (0,05% SDBS + 0,061% NZPC)	69,5	14,38	
	8,5 (0,1% SDBS + 0,122% NZPC)	63,3	25,49	
	21 (0,25% SDBS + 0,306% NZPC)	49,6	20,52	
	42,8 (0,5% SDBS + 0,61% NZPC)	47,6	20,86	
P10	1,09 (0,01% SDBS + 0,017% NZPC)	70,6	5,62	-0,42
	5,455 (0,05% SDBS + 0,086% NZPC)	68,9	34,69	
	10,915 (0,1% SDBS + 0,17% NZPC)	64,7	31,44	
	27,33 (0,25% SDBS + 0,427% NZPC)	54,4	25,17	
	54,795 (0,5% SDBS + 0,853% NZPC)	49,7	33,64	

Źródło: opracowanie własne

W celu określenia właściwości powierzchniowych, które wywierają znaczący wpływ na usuwanie zabrudzeń przez roztwory proszków do prania, zastosowano analizę współzależności pomiędzy właściwościami fizycznymi, chemicznymi i koloidalnymi a zdolnością piorącą na podstawie obliczonych współczynników korelacji. Na podstawie analizy określono parametry roztworów badanych proszków do prania mające największy wpływ na detergencję (tab. 59).

Tab. 59. Parametry roztworów proszków do prania mające największy wpływ na ich zdolność do usuwania zabrudzeń

Właściwości powierzchniowe	Roztwory proszków do prania									
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
Stężenie roztworu [g/l]	20	20	10	10	5	10	10	20	10	15
M_{SDBS} [g]	0,240	0	0,487	0,864	0,347	0,976	0,859	2,108	1,171	1,372
M_{NZPC} [g]	0,975	1,388	0,748	1,211	0,385	1,567	0,837	2,576	1,434	2,347
Suma M_{zpc} [g]	1,215	1,388	1,235	2,075	0,732	2,543	1,696	4,684	2,605	3,719
Zdolność emulgowania E , grubość oleju [mm]	6	4,5	6	5	6,5	6	6,5	0,4	5,5	6,5
Napięcie powierzchniowe $\Delta\gamma$ [mN/m]	12 – 36	35 – 39	24 – 31	25 – 26	24 – 31	23 – 25	25 – 27	24 – 28	24 – 25	24 – 28
Kąt zwilżania $\Delta\theta$ [°]	62 – 67	64 – 75	64 – 65	63 – 64	61 – 68	62 – 67	59 – 68	61 – 64	56 – 57	66 – 69
$\Delta\cos\theta$	0,39 – 0,47	0,26 – 0,44	0,423 – 0,438	0,438 – 0,454	0,375 – 0,485	0,39 – 0,47	0,375 – 0,515	0,44 – 0,48	0,54 – 0,56	0,36 – 0,41
$\Delta\cos\theta/\Delta\gamma$	0,01 – 0,039	0,0066 – 0,012	0,014 – 0,018	0,017 – 0,018	0,012 – 0,02	0,016 – 0,02	0,014 – 0,02	0,016 – 0,02	0,022 – 0,023	0,013 – 0,017
$\Delta\cos\theta/CMC_{SDBS}$	0,7 – 0,84	–	0,76 – 0,79	0,79 – 0,81	0,67 – 0,87	0,7 – 0,84	0,67 – 0,92	0,79 – 0,86	0,97 – 1,004	0,65 – 0,74
Współczynnik rozlewności S	(-6,4) – (-21,9)	(-19,7) – (-28,9)	(-13,5) – (-18)	(-13,6) – (-14,6)	(-12,4) – (-19,4)	(-12,2) – (-15,2)	(-12) – (-16)	(-12,4) – (-16)	(-11) – (-12)	(-14) – (-18)
Dynamiczne napięcie powierzchniowe $\Delta\gamma$ [mN/m]	69,8 – 36,2	70,3 – 29	71 – 27	64,4 – 27	72,2 – 28,8	65,3 – 27	62,6 – 27	57,3 – 27,8	63,3 – 28,3	64,7 – 27,1
Zdolność piorąca P [%]	13,71	14,9	26,2	22,4	28,84	21,1	30,02	25,1	25,5	37,02

Źródło: opracowanie własne

6.19. Analiza statystyczna wyników badań

Dokonano analizy statystycznej następujących wartości pomiarowych:

- 1) gęstości nasypowej proszków do prania (P1 – P10) w oparciu o wyniki sześciokrotnego ważenia pustego cylindra i cylindra z proszkiem (z dokładnością do 0,001 g) oraz obliczeń wyniku końcowego,
- 2) pH roztworów proszków do prania w oparciu o wyniki sześciokrotnego pomiaru pH,
- 3) rozpuszczalności [%] proszków do prania w wodzie w oparciu o wyniki sześciokrotnie powtórzonej analizy (ważenia dokonywano z dokładnością do 0,001 g),
- 4) zawartości fosforanów w proszkach do prania w oparciu o wartości objętości titranta NaOH [ml] zużytego podczas sześciokrotnie powtórzonego miareczkowania pehametrycznego roztworów proszków do prania,
- 5) zawartości aktywnego tlenu w proszkach do prania w oparciu o wartości objętości titranta tiosiarczanu sodu [ml] zużytego podczas sześciokrotnie powtórzonego miareczkowania redoksymetrycznego roztworów detergentów,
- 6) zawartości anionowego związku powierzchniowo czynnego w proszkach do prania w oparciu o wartości objętości titranta chlorku benzetoniowego [ml] zużytego podczas sześciokrotnie powtórzonego miareczkowania układów dwufazowych zawierających roztwory proszków do prania,
- 7) zawartości niejonowego związku powierzchniowo czynnego w proszkach do prania w oparciu o sześciokrotnie powtórzoną analizę ilościową próbki roztworu proszku do prania P6,
- 8) zdolności emulgowania roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME w oparciu o sześciokrotnie powtórzone badanie roztworu proszku do prania P1,
- 9) równowagowego napięcia powierzchniowego roztworów proszków do prania w oparciu o sześciokrotnie powtórzony pomiar napięcia roztworów proszku do prania P10,
- 10) zdolności piorącej roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME w oparciu o dwudziestokrotnie powtórzony pomiar stopnia jasności tkaniny EMPA 101 przed procesem prania oraz o pomiary stopnia jasności tkanin EMPA 101 poddanych sześciokrotnie powtórzonemu procesowi prania roztworem proszku do prania P4 o stężeniu 10 g/l.

Analiza statystyczna wyników badań została zapisana w programie Microsoft Office Word (w wersji 1997 – 2003 i 2007), a także w programie Adobe Acrobat Reader i nagrana na płycie DVD dołączonej do niniejszej pracy.

7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Celem dysertacji było określenie korelacji pomiędzy właściwościami powierzchniowymi takimi jak: rozpuszczalność, zdolność emulgowania, napięcie powierzchniowe, zwilżalność a zdolnością piorącą roztworów proszków do prania. Dodatkowym celem było również określenie wpływu zawartości i właściwości powierzchniowych surfaktantów na zdolności piorące.

Na podstawie analizy rynku wyrobów chemii gospodarczej, preferencji konsumenckich wytypowano produkty handlowe w postaci proszków do prania. Wybrano produkty należące do trzech podstawowych kategorii cenowych: *economy* (najniższa), *value* (średnia), *premium* (najwyższa). Najliczniejszą grupę stanowią proszki z najniższej i średniej kategorii cenowej ze względu na to, iż charakteryzują się największą popularnością wśród polskich konsumentów. Jednakże badania rynkowe donoszą, że konsumenci w Polsce coraz częściej zwracają uwagę na jakość i sięgają po droższe artykuły.

Rynek produktów chemii gospodarczej stanowi istotną część polskiej gospodarki. Środki piorące nadal pełnią dominującą rolę zarówno w ujęciu ilościowym jak i wartościowym. Producenci nieustannie toczą walkę o każdego konsumenta, prowadząc wielobudżetowe kampanie reklamowe. Umieszczone w nich deklaracje o właściwościach i skuteczności działania są trudne do zweryfikowania. Niestety brakuje wciąż przepisów prawnych, podobnych do istniejących wśród kosmetyków [Ustawa z 30 marca 2001], z zakresu wymagań dotyczących składu produktów. Istnieje jedynie ustawodawstwo określające oznakowanie dotyczące zawartości składników, informacji o dozowaniu, informacji na opakowaniu czy dotyczące ochrony środowiska [Ustawa z 25 lutego 2011]. Niemożliwe jest więc oszacowanie działania detergentu na podstawie danych umieszczonych w kartach charakterystyk. Z tego względu istotne znaczenie ma odpowiedni dobór kryteriów i metod oceny jakości. W Polsce i innych krajach Unii Europejskiej sytuacja w tym zakresie jest bardzo zróżnicowana i nie wygląda korzystnie. Najwięcej metod oceny środków piorących jest opracowywanych w Niemczech. Jednym z celów postawionych przed niniejszą pracą jest weryfikacja wybranych istniejących wyróżników jakości środków piorących i ewentualne zaproponowanie nowych determinantów pozwalających na pełniejszą ocenę badanej grupy wyrobów chemii gospodarczej.

W początkowym etapie pracy dokonano oceny organoleptycznej wybranych proszków do prania dostępnych na polskim rynku. Na jej podstawie wysunięto następujące wnioski:

- W wyniku wyznaczenia rzeczywistej masy proszków do prania stwierdzono, że w przypadku większości produktów odchylenia od masy nominalnej były mniejsze niż 3%, co spełniło wymagania normy PN-C-77060:1994.
- Wszystkie proszki posiadały białą barwę i zawierały kolorowe granulki. Dwa najtańsze produkty P1 i P2 występowały w postaci sypkiego proszku, a pozostałe w formie drobnych

granulek. Jedynie proszek P2 wykazywał zapach słabo wyczuwalny, natomiast pozostałe proszki charakteryzowały się przyjemnym zapachem.

- Większość proszków kompaktowych odznaczała się gęstością nasypową mniejszą niż $0,71 \text{ g/cm}^3$. Proszki konwencjonalne P1 i P2 miały najwyższe wartości równe $1,21 \text{ g/cm}^3$. Taki wynik może świadczyć o obecności w składzie znacznych ilości wypełniaczy będących nieaktywnymi składnikami, które nie mają wpływu na zdolności piorące produktów.
- Większość proszków do prania zawierała największe frakcje w ilości mniejszej niż 3%, biorąc pod uwagę sита o największych oczkach (2,50 i 1,60 mm). Najwięcej najgrubszych granulek posiadały wyroby P5, P6, P7 i P8. W przypadku sit o najmniejszych oczkach (0,63 i 0,20 mm) najwięcej proszku o najdrobniejszej strukturze posiadały produkty konwencjonalne P1, P2, P3. Mając na uwadze zalecenia wielkości ziaren proszku (0,2 – 0,8 mm), wszystkie produkty uszeregowano według malejącej zawartości tej grupy ziaren w składach: $P2 > P1 > P3 > P8 > P9 > P7 > P5 > P4 > P6 > P10$.
- Wszystkie roztwory wodne proszków do prania posiadały pH alkaliczne, ale niższe od 11, a zatem spełniły wymagania normy PN-C-77060:1994.
- Większość proszków charakteryzowała się dobrą rozpuszczalnością w wodzie. Jedynie proszki P3, P4 i P10 odstawały od pozostałych z powodu słabszej rozpuszczalności.
- Wszystkie produkty spełniły wymagania rozporządzenia Ministra Gospodarki i Pracy Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 23 lipca 2004 r. (Dz.U.04.179.1846), mówiącego o dopuszczalnej zawartości fosforanów (< 6%) w przeliczeniu na fosfor.
- Proszki P1 i P2 nie spełniły wymagań normy PN-C-77060:1994, mówiącej o minimalnej zawartości aktywnego tlenu (> 1%) w preparatach piorących. Pozostałe produkty (P3 – P10) spełniły minimalne wymagania.

Wykonano widma (w średniej podczerwieni FT-IR) próbek badanych proszków do prania (P1 – P10), znajdujących się w nich granulek różnego koloru, a także surfaktantów w postaci dodecylobenzenosulfonianu sodu (SDBS) oraz eteru nonaetylenoglikolomonodecyłowego (NGME). Na podstawie zidentyfikowanych pasm związanych z grupami funkcyjnymi odpowiadającymi grupom SDBS i niejonowych surfaktantów w postaci oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych, stwierdzono, iż związki te były zawarte w recepturach badanych proszków do prania. Identyfikacji pozostałych związków nie przeprowadzono ze względu na złożoność mieszanin.

Oznaczenia zawartości anionowych ZPC w proszkach do prania dokonano metodą bezpośredniego dwufazowego miareczkowania ręcznego zgodnie z metodyką opisaną w normie PN-ISO 2271:2000. W badanych proszkach do prania producenci przeważnie wykorzystują tylko jeden rodzaj anionowego surfaktantu (dodecylobenzenosulfonian sodu, SDBS). W większości proszków do prania zadeklarowana przez producenta zawartość AZPC wahała się w granicach od 5 do 15%. Jedynie producenci proszków P1 i P3 deklarowali zawartość niższą niż 5%. Wyniki

przeprowadzonych analiz AZPC potwierdziły deklarowane ilości podane przez producentów na opakowaniach. W przypadku większości proszków wykazano dodatnią zależność między ilością anionowego surfaktantu w produkcie a jego ceną handlową. Metoda analizy ilościowej AZPC według normy PN-ISO 2271:2000 jest bardzo dokładna, posiada mały błąd statystyczny i daje dużą powtarzalność otrzymywanych wyników. Wydaje się, że jest ona jak najbardziej odpowiednia do towaroznawczych analiz środków piorących dostępnych na rynku pod kątem zawartości anionowych surfaktantów.

Oznaczenia zawartości niejonowych ZPC wykonywano metodą Weibulla zgodnie z normą PN-86/C-04834. Producenci użyli w badanych produktach surfaktanty niejonowe w postaci oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych o różnym stopniu oksyetylenowania i różnej długości łańcucha węglowodorowego (np. C₁₂-C₁₅ pareth-7). Porównując zawartość surfaktantów z ceną detaliczną produktów stwierdzono, że im więcej jest niejonowego surfaktantu w produkcie tym wyższa jest jego cena. Tylko proszki P1 i P2 posiadały zawartość NZPC zgodną z zakresem ilościowym deklarowanym przez producentów. Pozostałe produkty zawierały NZPC w ilościach wyższych niż deklarowana (< 5%). Metodę oznaczania sprawdzono wykonując analizę czystego eteru nonaetylenoglikolomonodecyłowego (NGME). Otrzymany wynik (99,2%), porównywalny ze specyfikacją produktu handlowego, wskazał na poprawność przeprowadzonych wcześniej badań. Różnica pomiędzy wartością deklarowaną a zmierzoną wynika prawdopodobnie z wpływu innych niż surfaktanty substancji zawartych w proszku.

W badanych produktach przeważnie występowała przewaga ilościowa surfaktantów niejonowych nad anionowymi. Jednocześnie wykazano wzrost ceny handlowej badanych proszków do prania wraz ze wzrostem ilości obu rodzajów ZPC w składzie.

Wyniki badań zdolności emulgowania zabrudzeń tłuszczowych wskazują, że z reguły droższe proszki do prania posiadają lepsze zdolności emulgujące od swych tańszych konkurentów na rynku. Najlepszy wynik uzyskały proszki P4 i P8, należące do średniej kategorii cenowej, a najslabszy, zgodnie z przewidywaniem, osiągnęły proszki tańsze P1, P2 i P7. Biorąc pod uwagę najlepsze właściwości emulgujące, wszystkie produkty uszeregowano następująco: P8 > P4 > P3 > P6 > P9 > P5 > P10 > P2 > P7 > P1.

Badaniom zdolności emulgowania poddano również modelowe roztwory surfaktantów anionowego SDBS i niejonowego NGME o stężeniach równoważnych ich zawartości w proszkach do prania. Oceniono wpływ grupy innych związków niż surfaktanty obecnych w recepturze proszków na zdolność emulgowania. Stwierdzono, że działanie synergiczne pozostałych składników wzmacnia właściwości emulgujące produktów. Reasumując, uszeregowano detergenty zgodnie ze spadającym wpływem innych niż surfaktanty substancji na zdolność emulgowania tłuszczów: P4 > P6 > P7 > P9 > P10 > P8 > P3 > P1 > P5 > P2.

Na podstawie weryfikacji istniejących determinantów jakości proszków do prania oraz w wyniku badań własnych zaproponowano wprowadzenie nieużywanego do tej pory wskaźnika

jakości, jakim jest zdolność emulgowania, do kryteriów oceny jakości tych produktów. Zaproponowano klasyfikację punktową, według której oceniono badane produkty oraz modelowe roztwory surfaktantów SDBS i NGME na podstawie wyników badań zdolności emulgowania. Najwięcej punktów uzyskał proszek P4 oraz 0,5% roztwór NGME, co świadczy o bardzo dobrej zdolności do solubilizacji. Najmniej punktów uzyskał proszek P1 i roztwory: 0,5% SDBS + 0,19% NGME oraz 0,5% SDBS + 0,7% NGME. Proszki P1, P2 i P5 uzyskały podobną ilość punktów jak odpowiadające im roztwory surfaktantów. Świadczy to o słabym działaniu emulgującym pozostałych składników w recepturach produktów. Pozostałe roztwory produktów, dzięki synergicznemu działaniu wielu składników, wykazały dużo lepsze właściwości emulgujące od modelowych roztworów surfaktantów i uzyskały lepszą punktację końcową.

Tłuszcz różnego pochodzenia jest jednym z najczęstszych zabrudzeń pojawiających się na tkaninach. Należy on do zanieczyszczeń trudnych do usunięcia, stąd problem ten powinien inicjować do podejmowania szeregu badań i poszukiwać nowe rozwiązania. Badania zdolności emulgowania środków piorących udowodniły, iż słuszne wydaje się stosowanie determinanta jakości określającego stopień usuwania tłuszczu z tkanin. Postawiona hipoteza została potwierdzona.

Dokonano oceny zwilżalności roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów na powierzchni politetrafluoroetyleny (PTFE). Stwierdzono, że roztwory droższych produktów P4, P6, P7, P9 i P10 najbardziej obniżają kąt zwilżania, natomiast roztwory proszków tanich P1, P2, P5, P8 wywierają mniejszy wpływ na jego obniżenie. Wszystkie współczynniki rozlewności S roztworów proszków do prania są mniejsze od zera, co świadczy o częściowym zwilżeniu powierzchni PTFE.

Wzrost stężenia surfaktantów powoduje obniżenie wartości napięcia powierzchniowego γ i kąta zwilżania θ . Zarówno roztwory proszków do prania jak i surfaktantów czynią powierzchnię PTFE bardziej hydrofilową. We wszystkich przypadkach (z wyjątkiem P9) modelowe roztwory surfaktantów (SDBS, NGME) powodowały większe obniżenie kąta zwilżania o ok. 5 – 10° niż roztwory proszków do prania o równoważnej zawartości SDBS i NZPC. Inne związki niż ZPC zawarte w produktach zakłócają obniżanie kąta zwilżania i napięcia powierzchniowego. Jednakże większość tych związków jest niezbędna ze względu na pełnione przez nie funkcje w procesie prania, wpływające na poprawę skuteczności usuwania zabrudzeń.

Wyznaczone izotermy równowagowego napięcia powierzchniowego roztworów proszków do prania wskazały różnice w wartościach napięcia produktów różnej klasy cenowej o tych samych stężeniach. Najniższe wartości napięcia powierzchniowego posiadały roztwory proszków najdroższych (P9, P10), średnie wartości – roztwory proszku średniej klasy cenowej (P6), a najwyższe wartości – roztwory proszku najtańszego (P1).

Wzrost stężenia proszku do prania w roztworze powoduje obniżenie wartości dynamicznego napięcia powierzchniowego. W początkowej fazie adsorpcji wartości napięcia były

bardzo zbliżone do siebie, natomiast po 100 ms pojawiały się znaczne różnice. W końcowej fazie adsorpcji ustalała się równowaga, gdy wartości napięcia wynosiły ok. 30 mN/m. W przypadku proszków P3 – P10 roztwory o najmniejszym stężeniu równym 1 g/l wykazywały niską aktywność powierzchniową. Roztwory o większym stężeniu wykazywały większą aktywność powierzchniową (adsorpcja powierzchniowa przebiega szybciej) i jednocześnie niższe wartości napięcia. Roztwory o stężeniu powyżej 20 g/l wydawały się być odpowiednio nasycone, posiadały podobny przebieg dynamicznego napięcia powierzchniowego i dalsze zwiększanie stężenia nie było konieczne.

Największe różnice w wartościach dynamicznego napięcia powierzchniowego między roztworami proszków do prania i surfaktantów zaobserwowano w początkowej fazie adsorpcji. Niższe wartości napięcia posiadały roztwory surfaktantów. Obecność w recepturach proszków do prania innych komponentów zakłóca proces obniżenia dynamicznego napięcia powierzchniowego.

W roztworach micelarnych micelle mogą znacznie wpływać na transfer cząsteczek z objętości roztworu do powierzchni międzyfazowej, a także przyspieszać obniżenie dynamicznego napięcia powierzchniowego z uwagi na rozpad micel, będący dodatkowym źródłem monomerów. W fazie początkowej pomiarów dynamicznego napięcia powierzchniowego stężenie SDBS prawdopodobnie zmniejsza się w wyniku adsorpcji.

Stwierdzono, że obliczone wartości współczynników dyfuzji D są niższe niż typowe wartości współczynników dyfuzji dla adsorpcji kontrolowanej przez dyfuzję. Efekt jest szczególnie widoczny w przypadku alkilosiarczanów, wyższych kwasów i alkoholi tłuszczowych. Aby w pełni opisać takie układy surfaktantów należy wziąć pod uwagę bariery adsorpcyjne.

Liniowy charakter zależności $f = \gamma(t)$ w początkowej fazie sugeruje, iż adsorpcja jest kontrolowana przez dyfuzję. Otrzymane wartości współczynnika dyfuzji D wskazują spadek wraz ze wzrostem stężenia surfaktantów. Agregacja surfaktantów na powierzchni międzyfazowej oraz obecność barier adsorpcyjnych mają wpływ na otrzymane wyniki. Rezultaty wskazują na istotne różnice w tworzeniu się agregatów pomiędzy analizowanymi SDBS i NGME. Roztwory micelarne mieszanin SDBS i NGME posiadają inne właściwości w porównaniu z roztworami o stężeniach $c < CMC$. Przedstawione zależności potwierdzają wpływ micel na transport cząsteczek surfaktantów w kierunku powierzchni międzyfazowej. Obecność micel zmienia dyfuzyjność układu i w związku z tym wpływa na dynamikę adsorpcji.

Wykonano pomiary dynamicznego napięcia powierzchniowego modelowych mieszanin SDBS i NGME w stosunkach wagowych 3:1, 1:1, 1:3. Roztwory SDBS o stężeniach 0,05 i 0,1% (wag.) posiadają podobną dynamikę adsorpcji. Zwiększenie stężenia do 0,25% (wag.), które tworzy roztwór micelarny, znacznie obniża przebieg napięcia w czasie. Dalsze zwiększanie stężenia nie przyczynia się do większego obniżenia napięcia. Natomiast dodanie do roztworu NGME w stosunku 1:1 powoduje jego większe obniżenie. Największą aktywnością powierzchniową charakteryzują się roztwory SDBS/NGME (1:3), w których istnieje przewaga ilościowa surfaktantów niejonowych NGME nad anionowymi SDBS.

Badania zdolności piorącej proszków do prania przeprowadzone na tkaninie bawełnianej EMPA 101 (zabrudzonej sadzą i oliwą z oliwek) w temperaturze 40°C wykazały, iż maksimum detergencji zanotowano już przy stężeniach 15 – 20 g/l (13 – 15%) w przypadku najtańszych proszków P1 i P2. Roztwory droższych proszków P3 – P10 osiągnęły maksimum detergencji (20 – 37%) przy stężeniach równych 10 – 15 g/l. Dalsze zwiększanie stężenia nie powodowało pozytywnych zmian aż do wartości 45 – 50 g/l, po których zauważono ponowny wzrost detergencji. Proszek P10 uzyskał najlepszą zdolność piorącą równą 34,7 – 37% przy stężeniu 5 – 15 g/l. Porównując wyniki testów zdolności piorącej przeprowadzonych na tkaninie EMPA 101, badane proszki do prania uszeregowano pod kątem największej skuteczności usuwania brudu: P10 > P7 > P5 > P8 > P4 > P3 > P9 > P6 > P2 > P1.

W zakresie stężenia 5 – 15 g/l zawarte są takie ilości surfaktantów anionowych (0,5 – 1,75 g/l), które w roztworze osiągają krytyczne stężenie micelarne CMC. Z kolei zawartość niejonowych ZPC mieści się w zakresie 0,75 – 2,25 g/l, co przekracza ich wartości CMC. A zatem osiągnięcie maksimum detergencji ma związek z wartościami CMC zastosowanych w recepturach surfaktantów. Przy stężeniu surfaktantów równym CMC mogą być usunięte ilości cząstek brudu bliskie maksimum z uwagi na nasycenie roztworu micelnego. Dalsze zwiększanie ilości surfaktantów nie poprawia znacząco detergencji. Ponowny wzrost zdolności piorącej przy stężeniu 50 g/l prawdopodobnie związany jest z synergicznym działaniem dużej ilości pozostałych składników proszków, które wspomagają proces usuwania brudu.

Roztwory surfaktantów o stężeniach równoważnych w proszkach do prania uzyskały zdolność piorącą kilkukrotnie niższą wynoszącą od 4,23 do 8,63%. Korelacja z roztworami produktów wykazała dodatni związek. Anionowy SDBS charakteryzował się lepszą detergencją niż niejonowy NGME. Również przewaga ilościowa SDBS w mieszaninie z NGME wpływała na poprawę detergencji.

Badaniom zdolności piorącej poddano tkaninę bawełnianą EMPA 102 zawierającą 15 różnych rodzajów zabrudzeń przy użyciu badanych proszków do prania o stężeniu 10 g/l (w temperaturze 40°C). Najlepiej usuwanymi plamami były: krew, sos spaghetti (pomidorowy), masło, β -karoten, deser (czekolada), torf, trawa, herbata i czerwone wino. Najtrudniejszy do usunięcia okazał się taki brud jak: tłuszcz zwierzęcy/czerwony barwnik, makijaż, żywność dla dzieci, curry i zużyty olej silnikowy. Najgorszą zdolnością piorącą charakteryzowały się proszki najtańsze P1 i P2, natomiast najlepszą produkty średniej klasy cenowej i najdroższe takie jak: P4, P7, P8, P9 i P10. Biorąc pod uwagę skuteczność usuwania wszystkich 15 zabrudzeń (EMPA 102) oraz sadzy i oliwy z oliwek (EMPA 101), badane proszki do prania uszeregowano następująco: P10 > P7 > P4 > P9 > P8 > P3 > P6 > P5 > P1 > P2.

Zaproponowano metodę wyznaczania zdolności piorącej stanowiącą ocenę jakości proszków do prania. Opracowano klasyfikację punktową, według której oceniano produkty na podstawie badań zdolności piorącej. Najwięcej punktów otrzymały proszki P3, P4, P5, P6, P7

i P10 za skuteczne usunięcie krwi, natomiast najmniej punktów produkty uzyskały za mało efektowne usuwanie makijażu, żywności dla dzieci oraz tłuszczu zwierzęcego/czerwonego barwnika. Najmniejszą ilość punktów otrzymały produkty P1 i P2, a największą – proszek P10.

Tkaniny EMPA 101 po procesach prania poddano obserwacjom przy użyciu mikroskopu. W przypadku tkanin wypranych w wodzie dejonizowanej o twardości 5,35 mval/l zauważono delikatne ich zmechanienie, którego jedną z przyczyn prawdopodobnie mogło być ocieranie tkaniny o łopatkę mieszadła w czasie ruchu obrotowego. Zarówno w przypadku roztworów proszków do prania jak i surfaktantów nie stwierdzono poważnego naruszenia spłotu nitki osnowy i wątku lub też ich degradacji. Natomiast widoczne były ślady zmechanienia. Ingerencja detergentów powodowała uwolnienie pojedynczych włókien na całych obszarach tkanin. Najwięcej uwolnionych włókien zaobserwowano przy stężeniach produktów równych 50 g/l. Nie wykluczono również wpływu mieszadła na uszkodzenia tkanin.

Głównym celem badań nad skutecznością detergentów jest opracowanie ich odpowiedniego składu, w tym wykorzystanie stosownych mieszanin surfaktantów o synergicznym działaniu. Aby to osiągnąć należy wziąć pod uwagę właściwości fizyczne i chemiczne, technologiczne aspekty poszczególnych surfaktantów i ich współdziałanie z innymi komponentami, a także sposób oddziaływania na włókna tekstylne. W celu określenia właściwości, od których zależy wybór związków powierzchniowo czynnych mających znaczący wpływ na usuwanie zabrudzeń, zastosowano analizę współzależności, opierając się na wyznaczonych współczynnikach korelacji.

Wyznaczone współczynniki korelacji wskazują na ujemny związek między gęstością nasypową, rozpuszczalnością w wodzie a zdolnością piorącą proszków do prania. Natomiast pomiędzy zawartością fosforanów i aktywnego tlenu a detergencją występuje dodatnia zależność. Wzrost tych składników w recepturach przyczynia się do poprawy skuteczności usuwania brudu. Jednakże z uwagi na środowisko naturalne fosforany są wycofywane z użycia i poszukuje się innych związków o podobnej wielofunkcyjności. Wyniki badań nad wpływem fosforanów na detergencję mogą być źródłem informacji dla celów porównawczych z wynikami badań właściwości zamienników fosforanów. Maksymalna zdolność piorąca jest obserwowana, gdy badane proszki do prania są rozpuszczalne w wodzie w granicach od 87 do 92%.

Wykazano ścisły dodatni związek pomiędzy zawartością anionowych i niejonowych surfaktantów w proszkach do prania a ich zdolnością piorącą. Największą korelację wykazano przy stężeniu równym 10 g/l, które powodowało maksimum zdolności piorącej. Przy stężeniach równych 45 – 50 g/l zauważono najsłabszy związek ilości ZPC z właściwościami piorącymi. Jednakże przy tych stężeniach zaobserwowano wzrost zdolności piorącej nawet powyżej uzyskanego wcześniej maksimum, co oznacza znaczny synergiczny wpływ innych składników niż surfaktanty na usuwanie brudu z tkaniny. Maksymalną zdolność piorącą zaobserwowano, gdy w roztworach proszków do prania znajdowało się od 0,5 do 1,5 g/l anionowego SDBS, w zakresie

występowania jego $CMC_{SDBS} = 0,5576$ g/l, a także od 0,75 do 2,25 g/l niejonowego ZPC, czyli stężeń znacznie przekraczających jego CMC.

Pomiędzy zdolnością emulgowania proszków do prania i czystych surfaktantów SDBS i NGME oraz ich zdolnością piorącą stwierdzono dodatnią współzależność. Im roztwory posiadały lepsze właściwości emulgujące, tym obserwowano większą skuteczność usuwania brudu. Na podstawie korelacji wykazano, iż roztwory proszków o bardzo dobrych właściwościach emulgujących (P4, P8, P10) odznaczają się również dobrymi właściwościami piorącymi. Najściślejszy związek wystąpił przy stężeniu 25 g/l roztworów.

Udowodniono ścisły ujemny związek między kątem zwilżania i napięciem powierzchniowym a zdolnością piorącą roztworów proszków do prania i surfaktantów SDBS i NGME. Wykazano również dodatni związek między $\cos\theta$ i współczynnikiem rozlewności a właściwościami piorącymi roztworów detergentów. Zdolność piorąca roztworów rośnie, gdy kąt zwilżania i napięcie powierzchniowe maleją.

Obliczone współczynniki korelacji pomiędzy dynamicznym napięciem powierzchniowym roztworów proszków do prania i surfaktantów SDBS i NGME a ich zdolnością piorącą wskazują na ujemny związek. Dodatkowo stwierdzono dodatnią zależność w przypadku wyznaczonych współczynników dyfuzji roztworów surfaktantów. Spośród badanych roztworów ZPC najlepszą zdolność piorącą uzyskał roztwór 0,5% SDBS, a także mieszanina 1,5% SDBS + 0,5% NGME (3:1 wag.), natomiast najniższą – mieszanina 0,5% SDBS + 1,5% NGME (1:3 wag.).

Rezultaty badań jednoznacznie wskazują, iż skład środków piorących powinien być przede wszystkim oparty na zdolności surfaktantów do rozpuszczania, emulgowania, dyspergowania, zwilżania, obniżania napięcia powierzchniowego. Postawiona hipoteza, która zakładała, że istnieje korelacja pomiędzy badanymi właściwościami powierzchniowymi a zdolnością piorącą roztworów proszków do prania, została potwierdzona.

Przy odpowiednich wartościach parametrów aktywności powierzchniowej oraz wytrzymałości powierzchniowej filmów surfaktantów w roztworze wodnym następuje zainicjowanie działania czyszczącego środków powierzchniowo czynnych w początkowym etapie zwilżania włókien tekstylnych oraz adsorpcji poszczególnych związków chemicznych środków piorących na powierzchni brudu i tkaniny. Na podstawie analizy współzależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi a zdolnością piorącą określono parametry roztworów proszków do prania mające największy wpływ na zdolność do usuwania zabrudzeń. W związku z tym postawioną hipotezę badawczą uznano za prawdziwą. Tymi parametrami są:

1. Rozpuszczalność w wodzie – w zakresie 87 – 92%.
2. Zawartość aktywnego tlenu – w zakresie 9,65 – 17,84%.
3. Stężenie roztworu – maksymalna zdolność piorąca (21 – 37%) była obserwowana przy 5 – 20 g/l, najczęściej przy 10 g/l.

4. Zawartość surfaktantów – w zakresie 0,5 – 1,75 g/l SDBS i 0,75 – 2,25 g/l NZPC w roztworach proszków do prania (1000 ml).
5. Zdolność emulgowania – maksymalna zdolność piorąca była obserwowana dla roztworów, które wydzielały od 0,4 do 6,5 mm grubości oleju po procesie emulgowania.
6. Napięcie powierzchniowe $\Delta\gamma = 23 - 31$ mN/m.
7. Zdolności zwilżające, związane ze zmianą w stanie równowagi wartości $\cos\theta$ zwilżania hydrofobowej powierzchni, odpowiadają następującym wartościom: kąt zwilżania $\Delta\theta = 56 - 69^\circ$; $\Delta\cos\theta = 0,36 - 0,56$; $\Delta\cos\theta/\Delta\gamma = 0,012 - 0,023$; $\Delta\cos\theta/CMC_{SDBS} = 0,65 - 1,004$.
8. Współczynnik rozlewności $\Delta S = (-11) - (-19,4)$.
9. Dynamiczne napięcie powierzchniowe $\Delta\gamma = (57,3 - 72,2) - (27 - 28,8)$ mN/m.

Niezwykle istotną sprawą jest wykorzystanie zależności pomiędzy właściwościami koloidalnymi i chemicznymi roztworów mieszaniny środków powierzchniowo czynnych a zdolnością piorącą. Na podstawie określonych i pożądaných parametrów korelacji między właściwościami powierzchniowymi można zaproponować takie surfaktanty i inne związki, które współdziałając synergicznie będą pełnić rolę skutecznych detergentów w procesie usuwania brudu.

W wyniku przeprowadzonych prac badawczych można wysunąć następujące wnioski:

1. Badania organoleptyczne proszków do prania wykazały, że wyznaczone masy rzeczywiste proszków, skład granulometryczny, pH roztworów wodnych, gęstość nasypowa i zawartość aktywnego tlenu w większości spełniają wymagania polskich norm. Zawartość fosforanów była zgodna z obowiązującymi przepisami prawnymi.
2. Analizy produktów metodą spektrofotometrii w średniej podczerwieni potwierdziły obecność w recepturach anionowego dodecylobenzenosulfonianu sodu oraz niejonowych surfaktantów w postaci oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych.
3. Metody analizy ilościowej anionowych surfaktantów według normy PN-ISO 2271:2000 oraz analizy ilościowej niejonowych surfaktantów metodą Weibulla według normy PN-86/C-04834 są odpowiednie do towaroznawczych analiz środków piorących.
4. W badanych produktach stwierdzono przewagę ilościową surfaktantów niejonowych nad anionowymi. Wykazano również wpływ ich zawartości na cenę handlową wyrobów.
5. Zastosowana metoda zdolności emulgowania umożliwia ocenę właściwości emulgujących roztworów proszków do prania i modelowych mieszanin surfaktantów. Wykorzystana metoda jest znormalizowana, ale przeznaczona do oceny jakości innych wyrobów chemii gospodarczej. Jednakże na podstawie wyników eksperymentów stwierdzono, że metoda może być również wykorzystana do oceny jakości środków piorących. Może być pomocna przy opracowywaniu

receptur preparatów mających skutecznie usuwać zabrudzenia tłuszczowe. Badania nad zdolnością emulgowania mogą stanowić podstawę do uregulowań prawnych oraz czynniki normalizowania tej metody oceny środków piorących.

6. Wykorzystana w pracy metoda oceny zdolności piorącej roztworów proszków do prania i modelowych mieszanin surfaktantów daje powtarzalne wyniki charakteryzujące się niewielkim błędem. Metoda może być wykorzystywana do oceny środków piorących. Można ją stosować w celu sprawdzania właściwości piorących nowych związków powierzchniowo czynnych.
7. Na podstawie przeprowadzonych badań fizykochemicznych wykazano, że istnieją korelacje pomiędzy właściwościami powierzchniowymi a zdolnością piorącą roztworów proszków do prania. Wykazano ujemną zależność pomiędzy rozpuszczalnością w wodzie, zwilżalnością, równowagowym i dynamicznym napięciem powierzchniowym roztworów proszków do prania a zdolnością piorącą. Wyznaczono parametry mające największy wpływ na zdolność do usuwania zabrudzeń.
8. Wzrost zawartości fosforanów, aktywnego tlenu, anionowych i niejonowych surfaktantów w proszkach do prania oraz lepsze właściwości emulgujące wpływają pozytywnie na zdolność piorącą.
9. Przedstawione w pracy metody oceny jakości mogą stanowić wkład do kompleksowej oceny środków piorących oraz mogą być przydatne dla konsumentów i producentów wyrobów chemii gospodarczej. Rezultaty badań własnych oraz dane literaturowe mogą stanowić podstawę do dalszych prac, mających na celu opracowanie innowacyjnych i skutecznych mieszanin detergentów.

8. STRESZCZENIE

W pracy zaprezentowano wyniki badań właściwości powierzchniowych wodnych roztworów proszków do prania i surfaktantów dodecylobenzenosulfonianu sodu (SDBS) i eteru nonaetylenoglikolomonodecyłowego (NGME). Badano: rozpuszczalność, zdolność emulgowania, zwilżalność oraz napięcie powierzchniowe. Otrzymane rezultaty pozwoliły ocenić wpływ właściwości na zdolność piorącą proszków do prania.

W początkowym etapie pracy dokonano oceny organoleptycznej wybranych proszków do prania dostępnych na polskim rynku: najtańszych (P1, P2, P3), średniej kategorii cenowej (P4, P5, P6, P7, P8) oraz najdroższych (P9, P10). Większość z nich spełniła wymagania normy PN-C-77060:1994 ze względu na ich rzeczywistą masę. Produkty charakteryzowały się przyjemnym zapachem, posiadały białą barwę, zawierały kolorowe granulki i większość z nich była w postaci drobnych granulek o odpowiednich wymiarach. P1 i P2 wykazały najwyższą gęstość nasypową, co świadczyło o obecności w składzie znacznych ilości nieaktywnych wypełniaczy. Wszystkie roztwory wodne posiadały wymagane pH alkaliczne. Proszki odznaczały się dobrą rozpuszczalnością w wodzie, zawierały aktywny tlen w ilościach zgodnych z normą. Jedynie produkty P1 i P2 zawierały za mało aktywnego tlenu. Zawartość fosforanów była zgodna z przepisami prawnymi. Na podstawie analizy wykonanych widm w średniej podczerwieni proszków do prania stwierdzono, że w ich recepturach obecne były anionowy SDBS oraz niejonowe surfaktanty w postaci oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych.

Przeprowadzone analizy ilościowe anionowych związków powierzchniowo czynnych (AZPC) w produktach potwierdziły deklarowane ilości przez producentów. Rezultaty analiz ilościowych niejonowych związków powierzchniowo czynnych (NZPC) wykazały, że większość proszków zawierała ich więcej. Zawyżone wartości analizy wynikają prawdopodobnie z obecności znacznych ilości różnych substancji w proszkach do prania. Przeważnie w recepturach więcej było NZPC niż AZPC. Wykazano wpływ zawartości zarówno AZPC, jak i NZPC w składzie na wzrost ceny handlowej produktów.

Badania zdolności emulgowania zabrudzeń tłuszczowych pozwoliły na uszeregowanie proszków do prania pod kątem najlepiej uzyskanego wyniku: $P8 > P4 > P3 > P6 > P9 > P5 > P10 > P2 > P7 > P1$. Zaproponowano wprowadzenie wskaźnika jakości, jakim jest zdolność emulgowania, do kryteriów oceny jakości proszków do prania. Opracowano klasyfikację punktową służącą do oceny produktów oraz metodę analizy w warunkach laboratoryjnych.

Pomiary kąta zwilżania roztworów proszków do prania na powierzchni politetrafluoroetyleny (PTFE) wykazały, że roztwory droższych produktów mają lepsze właściwości zwilżające od roztworów proszków tańszych. Wzrost stężenia proszków w roztworach czyniło powierzchnię PTFE bardziej hydrofilową.

Wyznaczone izotermy równowagowego napięcia powierzchniowego roztworów proszków do prania wskazały różnice w wartościach napięcia produktów różnej klasy cenowej: $P_{10} > P_9 > P_6 > P_1$. Pomiary dynamicznego napięcia powierzchniowego roztworów umożliwiły poznanie procesów dynamiki adsorpcji w zależności od stężenia. Obecność micel zmienia dyfuzyjność układu i w związku z tym wpływa na dynamikę adsorpcji.

Analogiczne badania wykonano z udziałem modelowych roztworów surfaktantów SDBS i NGME w ilościach odpowiadających zawartości w proszkach do prania. Z badań zdolności emulgowania wynika, że niekiedy obecność pozostałych składników wzmacnia właściwości emulgujące produktów. Wykazano wpływ związków innych niż surfaktanty na zdolność emulgowania środków piorących. Roztwory czystych SDBS i NGME posiadały lepsze właściwości zwilżające na powierzchni PTFE i niższe wartości napięcia powierzchniowego. Oznacza to, że ich aktywność powierzchniowa była większa niż w mieszaninie wielu związków chemicznych w proszkach do prania, spowalniających proces adsorpcji na skutek powstawania bariery adsorpcyjnej i występowania sferycznych przeszkód. Największe różnice w wartościach napięcia powierzchniowego zaobserwowano w początkowej fazie adsorpcji.

Badania zdolności piorącej proszków do prania przeprowadzone w temperaturze 40°C na tkaninie EMPA 101 (zabrudzonej sadzą i oliwą z oliwek, 100% bawełna) wykazały, iż maksimum detergencji zanotowano już przy stężeniach 15 – 20 g/l w przypadku najtańszych P1 i P2, a przy stężeniach 10 – 15 g/l w przypadku droższych proszków P3 – P10. Dalsze zwiększanie stężenia nie wprowadzało pozytywnych zmian aż do wartości 45 – 50 g/l, po których stwierdzono ponowny wzrost detergencji spowodowany synergicznym działaniem pozostałych składników. Anionowy SDBS charakteryzował się lepszą detergencją niż niejonowy NGME. Najlepiej usuwanymi plamami okazały się: krew, sos spaghetti (pomidorowy), masło, β -karoten, deser (czekolada), torf, trawa, herbata i czerwone wino. Brudem najtrudniejszym do usunięcia okazał się: tłuszcz zwierzęcy/czerwony barwnik, makijaż, żywność dla dzieci, curry i zużyty olej silnikowy. Biorąc pod uwagę skuteczność usuwania zabrudzeń, badane detergenty uszeregowano według kolejności: $P_{10} > P_7 > P_4 > P_9 > P_8 > P_3 > P_6 > P_5 > P_1 > P_2$. Opracowano klasyfikację punktową, według której oceniano produkty pod kątem skuteczności usuwania brudu. W wyniku obserwacji tkanin po procesie prania pod mikroskopem zauważono jedynie ślady zmechanienia włókien.

Nadrzędnym celem badań nad skutecznymi detergentami jest opracowanie ich odpowiedniego składu, w tym wykorzystanie stosownych mieszanin surfaktantów o synergicznym działaniu. Aby to osiągnąć należy wziąć pod uwagę właściwości fizyczne i chemiczne, technologiczne aspekty poszczególnych surfaktantów i ich współdziałanie z innymi komponentami, a także sposób oddziaływania na włókna tekstylne. W celu określenia właściwości, od których zależy wybór związków powierzchniowo czynnych mających znaczący wpływ na usuwanie zabrudzeń, zastosowano analizę współzależności, opierając się na wyznaczonych współczynnikach korelacji.

Wykonano analizę współzależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi roztworów proszków do prania i modelowych surfaktantów a zdolnością piorącą. Pozwoliło to określić rodzaj korelacji występującej między tymi parametrami. Dzięki temu wyznaczono najkorzystniejszy zakres wielkości granulek proszków. Wykazano ujemny związek między gęstością nasypową, rozpuszczalnością w wodzie a zdolnością piorącą. W przypadku zawartości fosforanów i aktywnego tlenu wystąpiła dodatnia zależność z detergencją. Jednakże z uwagi na środowisko naturalne fosforany są wycofywane z użycia i poszukuje się innych związków o podobnej wielofunkcyjności. Wykazano wpływ ilości surfaktantów w proszkach na zdolność piorącą, a także wpływ micelizacji roztworów na usuwanie cząstek brudu. Największą korelację z zawartością surfaktantów zauważono przy stężeniu równym 10 g/l, przy którym osiągnano maksimum zdolności piorącej. Im roztwory posiadały lepsze właściwości emulgujące, tym uzyskiwano większą skuteczność usuwania hydrofobowego brudu. Udowodniono ścisły ujemny związek między kątem zwilżania i napięciem powierzchniowym a detergencją. Wykazano również dodatni związek między $\cos\theta$, współczynnikiem rozlewności i współczynnikiem dyfuzji a właściwościami piorącymi. Ujemną korelację uzyskano z wynikami badań dynamicznego napięcia powierzchniowego. Na podstawie przeprowadzonych analiz współzależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi a zdolnością piorącą określono charakterystykę roztworów badanych proszków do prania mającą największy wpływ na zdolność do usuwania zabrudzeń.

Rezultaty badań niniejszej pracy jednoznacznie wskazują, iż skład środków piorących powinien być przede wszystkim oparty na zdolności surfaktantów do rozpuszczania, emulgowania, dyspergowania, zwilżania, obniżania napięcia powierzchniowego i nie degradowania włókien tkanin tekstylnych. Istotną sprawą jest wykorzystanie zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi roztworów mieszaniny środków powierzchniowo czynnych a zdolnością piorącą.

SUMMARY

In this work results of the study on the surface properties of aqueous solutions of laundry detergents and surfactants sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) and nonaethyleneglycolmonodecyl ether (NGME) were presented. Solubility, emulsifiability, wettability and surface tension were studied. The results allowed to determine the influence of those properties on detergency of laundry detergents.

In the initial stage of the work organoleptic evaluation of selected washing powders available on the Polish market: the cheapest (P1, P2, P3), the average price (P4, P5, P6, P7, P8) and the most expensive (P9, P10), was carried out. Most of them met the requirements of PN-C-77060:1994 due to their actual weight. The products were characterized by pleasant smell, had white colour, contained coloured granules and most of them were in the form of small granules of appropriate dimensions. P1 and P2 had the highest bulk density, which indicated the presence of significant amounts of inactive fillers in the compositions. All aqueous solutions had the required alkaline pH. The powders were characterized by good solubility in water, included active oxygen in amounts consistent with the standard. Only P1 and P2 contained insufficient amount of active oxygen. Phosphate content was consistent with legislative requirements. Based on the mid-infrared spectra analysis of washing powders, it was found that anionic SDBS and nonionic surfactants in the form of ethoxylated fatty alcohols were presented in their formulations.

The quantitative analysis of anionic active surface compounds (AASC) of the products confirmed the quantities declared by the manufacturers. The results of the quantitative analysis of nonionic active surface compounds (NASC) indicated that most powders contained more NASC. The inflated analysis values probably are consequence of presence of considerable quantities of various substances in washing powders. There was usually more NASC than AASC in the washing powder formulations. The influence of both AASC and NASC content on the increase in the market price of products was pointed out.

Emulsifiability tests of fat stains allowed to rank laundry detergents: $P8 > P4 > P3 > P6 > P9 > P5 > P10 > P2 > P7 > P1$. Quality indicator, which is emulsifiability, was proposed to join the criteria for assessing washing powders quality. Point classification to evaluate products and analysis method in laboratory conditions were developed.

Measurements of the contact angle of washing powder solutions on the surface of polytetrafluoroethylene (PTFE) showed that the solutions of more expensive products had better wetting properties than cheaper product solutions. Increasing concentration of powders in solutions made PTFE surface more hydrophilic.

Equilibrium surface tension isotherms of laundry detergents solutions showed differences in the tension values of products of different price class: $P10 > P9 > P6 > P1$. Measurements of the dynamic surface tension of solutions made it possible to know the dynamic adsorption processes,

depending on the concentration. The presence of micelles changed the system diffusivity and thus influenced adsorption dynamics.

The same research was performed with model solutions of surfactants SDBS and NGME in amounts corresponding to their content in washing powders. The emulsifiability tests showed that presence of other ingredients strengthens emulsifying properties of products. The influence of other compounds than surfactants on emulsifiability of laundry detergents was revealed. Pure SDBS and NGME solutions had better wetting properties on the PTFE surface and lower surface tension. This means that their surface activity was higher than in a mixture of many chemical compounds in washing powders, slowing down the adsorption process due to formation of the adsorption barrier and the occurrence of spherical obstacles. The greatest difference in the values of surface tension was observed in the initial stage of adsorption.

Detergency tests of washing powders performed at 40°C on the fabric EMPA 101 (cotton soiled with carbon black and olive oil) showed that the detergency maximum was observed at concentrations of 15 – 20 g/l for the cheapest P1 and P2, and concentrations of 10 – 15 g/l for the more expensive powders P3 – P10. Further concentration increase did not make positive changes up to the values of 45 – 50 g/l, after which a second increase of detergency was observed due to the synergistic effect of other ingredients. Anionic SDBS had better detergency than nonionic NGME. The easiest stains to remove were blood, spaghetti sauce (tomato), butter, β -carotene, dessert (chocolate), peat, grass, tea and red wine. The most difficult dirt to remove was animal fat/red dye, make-up, baby food, curry and used engine oil. Taking dirt removal efficiency into account, tested detergents were ranked in the order: P10 > P7 > P4 > P9 > P8 > P3 > P6 > P5 > P1 > P2. Point classification was developed according to which the products were evaluated for stain removal performance. Textiles after washing process were observed using microscope and only traces of fiber teasing were found.

The superior aim of the research on effective detergents is to develop the appropriate composition, including the use of suitable mixtures of surfactants with synergistic effect. To this purpose, physical and chemical properties, technological aspects of various surfactants and their interaction with other components, as well as the impact on textile fibers should be considered. In order to establish the properties that determine the choice of surfactants having a significant effect on the dirt removal, correlation analysis was applied, based on calculated correlation coefficients.

Correlation analysis between physicochemical properties of solutions of laundry detergents, model surfactants and detergency was performed. This allowed to determine the type of correlation that exists between these parameters. Thus it was possible to identify the most favorable size range of powder granules. Negative correlation between bulk density, solubility in water and detergency was demonstrated. In the case of phosphate and active oxygen content, positive relationship with detergency appeared. However, due to natural environment issues, phosphates are phased out and there is need for other compounds of similar multifunctionality. The influence of surfactants

content in laundry detergents on detergency, and the effect of micellization of solutions to remove dirt particles were noticed. The closest correlation with the content of surfactants was observed at concentration equal to 10 g/l, which resulted in a maximum detergency. The better emulsifying properties had the solutions, the greater soil removal efficiency they had. Close negative correlation between contact angle, surface tension and detergency was proven. Positive correlation between $\cos\theta$, spreading coefficient, diffusion coefficient and washing properties was also shown. Negative correlation with the results of the dynamic surface tension was found. Based on the analysis of the correlation between physicochemical properties and detergency, the characteristics of the tested washing powders solutions, having the greatest impact on the ability to remove dirt, was described.

The results of this research clearly show that the laundry detergent composition should be based primarily on the ability of surfactants to dissolve, emulsify, disperse, wet, decrease surface tension and not to degrade textile fibers. It is important to use the relationship between physicochemical properties of solutions of surfactants mixture and detergency.

9. LITERATURA

- Abbott N.L., 2001, *New horizons for surfactant science in chemical engineering*, American Institute of Chemical Engineers Journal, 47, 2634 - 2639.
- Aehle W., 2007, *Enzymes in industry. Production and applications*, 3rd ed., Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- A.I.S.E., 2011, *Activity and sustainability report 2010 - 2011*, Bruksela, Belgia.
- A.I.S.E., 2012, *Activity and sustainability report 2011 - 2012*, Bruksela, Belgia.
- Akiyama E., Kashimoto A., Hotta H., Kitsuki T., 2006, *Mechanism of oil-in-water emulsification using a water-soluble amphiphilic polymer and lipophilic surfactant*, Journal of Colloid and Interface Science, 300, 141 - 148.
- Aksenenko E.V., Fainerman V.B., Petkov J.T., Miller R., 2010, *Dynamic surface tension of mixed oxyethylated surfactant solutions*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 365, 210 - 214.
- Aksenenko E.V., Makievski A.V., Miller R., Fainerman V.B., 1998, *Dynamic surface tension of aqueous alkyl dimethyl phosphine oxide solutions. Effect of the alkyl chain length*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 143, 311 - 321.
- Ali Kalantarian, Hiromasa Ninomiya, Sameh M.I. Saad, Robert David, Rudolf Winklbauer, A.W. Neumann, 2009, *Axisymmetric Drop Shape Analysis for Estimating the Surface Tension of Cell Aggregates by Centrifugation*, Biophysical Journal, vol. 96, 1606 - 1616.
- Amaral M.H., Jose das Neves, Oliveira A.Z., Bahia M.F., 2008, *Foamability of Detergent Solutions Prepared with Different Types of Surfactants and Waters*, Journal of Surfactants and Detergents, 11, 275 - 278.
- Anastasiu S., Jelescu E., 1973, *Środki powierzchniowo czynne*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Andrzejewska O., 2001, *Rynek chemii gospodarczej*, Boss Gospodarka, nr 13, 1 - 11.
- Andrzejewska O., 2003, *Rynek chemii gospodarczej*, Boss Gospodarka, nr 11, 83 - 96.
- Ashenburg K., 2009, *Historia brudu*, Wydawnictwo Bellona S.A., Warszawa.
- Bai G.Y., Brusseau M.L., Miller R.M., 1998, *Influence of cation type, ionic strength, and pH on solubilization and mobilization of residual hydrocarbon by a biosurfactant*, The Journal of Contaminant Hydrology, 30, 265 - 279.
- Banik R.M., Prakash M., 2004, *Laundry detergent compatibility of the alkaline protease from Bacillus cereus*, Microbiological Research, 159, 135 - 140.
- Barakat Y., Gendy T.S., Ibrahim V., 2008, *Surfactants with Natural Hydrophobic Tails HLB-CMC Relationship of Polyoxyethylenated Cholesterol*, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 2 (3), 372 - 380.
- Batani A., Susnar S.S., Amirfazli A., Neumann A.W., 2004, *Development of a New Methodology To Study Drop Shape and Surface Tension in Electric Fields*, Langmuir, 20, 7589 - 7597.
- Batra A., Paria S., Manohar C., Khilar K.C., 2001, *Removal of surface adhered particles by surfactants and fluid motions*, Am. Inst. Chem. Eng. Journal, vol. 47, 11, 2557 - 2565.
- Bergink-Martens D.J.M., Frens, G., 1997, *Dynamic surface tension of a detergent solution in its relation to washing performance*, Tenside Surfactants Detergents, vol. 34, no. 4, 263 - 266.
- Bian Yu, 2010, *Manual for Surfactant Titration*, Manual 2, Rice University.
- Bładoszewska M., Janowicz R., 1999, *Raport: Rynek chemii gospodarczej i kosmetyków*, Pentor-Poznań, Instytut Badania Opinii i Rynku, Poradnik handlowca, nr 1, 8-20.
- Bolińska A., Boliński L., 2008, *Wybielacze chemiczne w wyrobach chemii gospodarczej*, Rynek chemii gospodarczej i kosmetyków.
- Bonfillon A., Sicoli F., Langevin D., 1994, *Dynamic surface-tension of ionic surfactant solutions*, Journal of Colloid and Interface Science, 168, 497 - 504.

- Broze G. (ed.), Danov K.D., Kralchevsky P.A., Ivanov I.B., 1999, *Equilibrium and dynamics of surfactant adsorption monolayers and thin liquid films*, *Handbook of Detergents, Part A: Properties*, Dekker, New York, p. 303.
- Broze G. (ed.), Durbut P., 1999, *Surfactant solubility*, *Handbook of Detergents, Part A: Properties*, Dekker, New York.
- Broze G. (ed.), Laughlin R.G., 1999, *Surfactant solubility*, *Handbook of Detergents, Part A: Properties*, Dekker, New York.
- Brzozowski J., 2009, *Europejski rynek artykułów chemii gospodarczej*, Biuletyn Euro Info, nr 1.
- Buzzacchi M., Schmiedel P., von Rybinski W., 2006, *Dynamic surface tension of surfactant systems and its relation to foam formation and liquid film drainage on solid surfaces*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 273, 47 - 54.
- Cabezas M.G., Bateni A., Montanero J.M., Neumann A.W., 2004, *A new drop-shape methodology for surface tension measurement*, *Applied Surface Science*, 238, 480 - 484.
- Cabezas M.G., Bateni A., Montanero J.M., Neumann A.W., 2006, *Determination of Surface Tension and Contact Angle from the Shapes of Axisymmetric Fluid Interfaces without Use of Apex Coordinates*, *Langmuir*, 22, 10053 - 10060.
- Carroll B.J., 1993, *Physical aspects of detergency*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 74, 131 - 167.
- Carroll B.J., 1996, *The direct study of oily soil removal from solid substrates in detergency*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 114, 161 - 164.
- Cechnicki J., Podkowińska H., 1996, *Przemysł chemiczny*, nr 9.
- Chul Oh, Jae-Hyung Park, Seung-il Shin, Seong-Geun Oh, 2004, *O/W/O Multiple Emulsions via One-Step Emulsification Process*, *Journal of dispersion science and technology*, vol. 25, no. 1, 53 - 62.
- Cygański A., 1995, *Metody elektroanalityczne*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Czichocki G., Makievski A.V., Fainerman V.B., Miller R., 1997, *Adsorption behavior of oxyethylated anionic surfactants. Part 1. Adsorption equilibrium*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 122, 189 - 198.
- Davidsohn A.S., Milwidsky B., 1987, *Synthetic Detergents*, Longman Scientific and Technical, England.
- Davis A.N., Morton S.A., Counce R.M., DePaoli D.W., Hu M.Z.-C., 2003, *Ionic strength effects on hexadecane contact angles on a goldcoated glass surface in ionic surfactant solutions*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 221, 69 - 80.
- Dawiec M., 2012, *Pranie idealne*, *Hurt&Detal*, nr 7 (77), 24 - 29.
- Donaldson S.H., Lee C.T., Chmelka B.F., Israelachvili J.N., 2011, *General hydrophobic interaction potential for surfactant/lipid bilayers from direct force measurements between light-modulated bilayers*, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 108, no. 38, 15699 - 15704.
- Dopierala K., Prochaska K., 2008, *The effect of molecular structure on the surface properties of selected quaternary ammonium salts*, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 321, 220 - 226.
- Dopierala K., Prochaska K., 2010, *Dynamics of adsorption in micellar and non micellar solutions of derivatives of lysosomotropic substances*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 156, 62 - 69.
- Eastoe J., Dalton J.S., Rogueda P.G.A., Crooks E.R., Pitt A.R., Simister E.A., 1997, *Dynamic Surface Tensions of Nonionic Surfactant Solutions*, *Journal of colloid and interface science*, 188, 423 - 430.
- Engels T., Förster T., von Rybinski W., 1995, *The influence of coemulsifier type on the stability of oil-in-water emulsions*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 99, 141-149.
- Fainerman V.B., Miller R., 1995, *Dynamic surface tension of surfactant mixtures at the water-air interface*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 97, 65 - 82.
- Fainerman V. B., Miller R., 1997, *Anomalous Dynamic Surface Tension of Mixtures of Nonionic Surfactants with Different Partial Molar Areas at the Water-Air Interface*, *Langmuir*, 13, 409 - 413.
- Fainerman V.B., Miller R., 2004, *Maximum bubble pressure tensiometry - an analysis of experimental constraints*, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 108-109, 287 - 301.
- Fainerman V.B., Miller R., Aksenenko E.V., Makievski A.V., Krägel J., Loglio G., Liggieri L., 2000, *Effect of surfactant interfacial orientation/aggregation on adsorption dynamics*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 86, 83 - 101.

- Flehorski W., Tanioch W., 1973, *Kolorymetria trójkromatyczna*, WNT, Warszawa.
- Frese Ch., Ruppert S., Schmidt-Lewerkühne H., Wittern K.P., Eggers R., Fainerman V.B., Miller R., 2004a, *Adsorption dynamics of micellar solutions of a mixed anionic-cationic surfactant system*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 239, 33 - 40.
- Frese Ch., Ruppert S., Schmidt-Lewerkühne H., Wittern K.P., Eggers R., Fainerman V.B., Miller R., 2004b, *Analysis of dynamic surface tension data for SDS-DTAB mixed solutions*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 1592 - 1596.
- Frese Ch., Ruppert S., Sugár M., Schmidt-Lewerkühne H., Wittern K.P., Fainerman V.B., Eggers R., Miller R., 2003, *Adsorption kinetics of surfactant mixtures from micellar solutions as studied by maximum bubble pressure technique*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 475 - 482.
- Galović O., Samardžić M., Derežić D., Madunić-Čačić D., Sak-Bosnar M., 2012, *Potentiometric Titration of Micromolar Levels of Anionic Surfactants in Model Effluents Using a Sensitive Potentiometric Sensor*, *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 1522 - 1531.
- Gesser H.D., Krause P., 2000, *A Demonstration of Surface Tension and Contact Angle*, *Journal of Chemical Education*, vol. 77, no. 1, 58 - 59.
- Goloub T., Pugh R.J., 2003, *The role of the surfactant head group in the emulsification process: Single surfactant systems*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 257, 337 - 343.
- Goloub T.P., Pugh R.J., 2005, *The role of the surfactant head group in the emulsification process: Binary (nonionic-ionic) surfactant mixtures*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, 256 - 262.
- Grafender A.M., 2010, *Pyły atmosferyczne pod mikroskopem*, *Energetyka ciepła i zawodowa*, nr 2, 22 - 25.
- Hauthal H.G., 2008, *Postęp w środkach powierzchniowo czynnych - ostatnie pięć lat innowacji*, *Surowce, Produkty, Procesy*, SÖFW-Journal Wydanie Polskie, nr 3.
- Higgins L., Anand S.C., Holmes D.A., Hall M.E., 2003, *Effects of Various Home Laundering Practices on the Dimensional Stability Wrinkling, and Other Properties of Plain Woven Cotton Fabrics. Part I: Experimental Overview, Reproducibility of Results, and Effect of Detergent*, *Textile Research Journal*, 73 (4), 357 - 366.
- Hoorfar M., Neumann A.W., 2004, *Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA) for the determination of surface tension and contact angle*, *The Journal of Adhesion*, 80, 727 - 743.
- Hoorfar M., Kurz M.A., Neumann A.W., 2005, *Evaluation of the surface tension measurement of axisymmetric drop shape analysis (ADSA) using a shape parameter*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 260, 277 - 285.
- Hubbard A.T. (ed.), Drelich J., Fang Ch., White C.L., 2002, *Measurement of Interfacial Tension in Fluid-Fluid Systems*, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, New York, 3152 - 3166.
- ISO 9000:2000, *Systemy Zarządzania Jakością - Podstawy i terminologia*.
- Izquierdo P., Feng J., Esquena J., Tadros T.F., Dederen J.C., Garcia M.J., Azemar N., Solans C., 2005, *The influence of surfactant mixing ratio on nano-emulsion formation by the pit method*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, 388 - 394.
- Jabłoński M., Lewandowska A., 2001, *Raport: Rynek chemii gospodarczej, kosmetyków i artykułów higienicznych*, Pentor-Poznań, Instytut Badania Opinii i Rynku, Poradnik handlowca, nr 1, 34 - 47.
- Janowicz R., Schure M., 1998, *Raport: Rynek chemii gospodarczej i kosmetyków*, Poradnik handlowca, nr 8, 8 - 20.
- Jańczuk B., Zdziennicka A., Wójcik W., 1997, *Relationship between wetting of teflon by cetyltrimethylammonium bromide solution and adsorption*, *European Polymer Journal*, vol. 33, no. 7.
- Jarosz M., Malinowska E., 1999, *Pracownia chemiczna. Analiza instrumentalna*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne S.A., Warszawa.
- Jia-Heng Lei, Hui Li, An-Fu Zhang, Xiao-Di Du, Qian Lu, 2012, *Separation of Monoester and Diester in the Esterification Product of Polyethylene Glycol and Acrylic Acid by the Weibull Method*, *Journal of Surfactants and Detergents*, 15, 117 - 121.
- Jin-Chul Kim, Myeong-Eun Song, Eun-Joo Lee, Seung-Kyu Park, Moon-Jeong Rang, Ho-Jeong Ahn, 2002, *Preparation of Microspheres by an Emulsification-Complexation Method*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 248, 1 - 4.
- Johansson I., Somasundaran P. (eds.), 2007, *Handbook for cleaning/decontamination of surfaces*, Elsevier.

- Joos P., van Hunsel J., 1988, *Adsorption kinetics of micellar Brij 58 solutions*, Colloids and Surfaces. A, 33, 99.
- Kajl M., 1972, Pollena. Tłuszcze. Środki piorące. Kosmetyki, tom 16, nr 3.
- Kao R.L., Wasan D.T., Nikolov A.D., Edwards D., 1988, *Mechanisms of Oil Removal from a Solid Surface in the Presence of Anionic Micellar Solutions*, Colloids and Surfaces, 34, 389 - 398.
- Kargosha K., Ahmadi S.H., Mansourian M., Azad J., 2008, *Simultaneous determination of one nonionic and two anionic surfactants using Fourier transform infrared spectrometry and multivariate analysis*, Talanta 75, 589 - 593.
- Karvan S.A., Boyko O.G., Daniv L.M., 2011, *Skuteczność działania niejonowych i kationowych surfaktantów w procesie prania*, SÖFW – Journal Wydanie Polskie, nr 4, 42 - 48.
- Khanmohammadi M., Ashori A., Kargosha K., Bagheri Garमारudi A., 2007, *Simultaneous Determination of Sodium Tripolyphosphate, Sodium Sulfate and Linear Alkylbenzenesulfonate in Washing Powder by Attenuated Total Reflectance: Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Journal of Surfactants and Detergents, 10, 81 - 86.
- Khanmohammadi M., Bagheri Garमारudi A., Rouchi M.B., Khoddami N., 2011, *Simultaneous Determination of Some Components in Detergent Washing Powder by Mid Infrared Spectrometry and Artificial Neural Network*, Journal of AOA C International, vol. 94, no. 1.
- Khanmohammadi M., Kargosha K., 2005, *Application of attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectrometry to the determination of sodium percarbonate in washing powder detergent*, Talanta, 65, 824 - 827.
- Kikolski P., 1996, *Wiadomości Drogistowskie*, nr 3.
- Kikolski P., 1997, *Nowoczesne rozwiązania w dziedzinie receptur i technologii produkcji proszków piorących*, Pollena – tłuszcze, środki piorące, kosmetyki, nr 41, 203 - 208.
- Kikolski P., 2006, *Rynek chemii gospodarczej i kosmetyków*, nr 7 - 8.
- Kim Chunhee, Hsich You-Lo, 2001, *Wetting and absorbency of nonionic surfactant solutions on cotton fabrics*, Colloids and Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 187 - 188, 385 - 397.
- Kim Young H., Wasan Darsh T., 1997, *Dynamic surface tension of ionic surfactant solution*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 3, no. 2, 119 - 127.
- Kissa E., 1978, *Kinetics and mechanisms of detergency. Part II: Particulate soil*, Textile Research Journal, vol. 48, 395 - 399.
- Kissa E., 1979, *Kinetics and mechanisms of detergency. Part III: Effect of soiling conditions on particulate soil detergency*, Textile Research Journal, vol. 49, no. 7, 384 - 389.
- Klimaszewska E., 2011, *Kształtowanie i ocena jakości preparatów do czyszczenia z udziałem surowców wtórnych*, praca doktorska, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu.
- Koci V., 2000, *Toxicity of zeolite containing detergents*, IUAPPA, Section B, Praha, 182 - 185.
- Kohli R., Mittal K.L., 2007, *Developments in surface contamination and cleaning*, William Andrew Inc.
- Korzeniowski A., 2005, *Towaroznawstwo artykułów przemysłowych, cz. 1, Badanie jakości wyrobów*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań, 327 - 329.
- Kovalchuk V.I., Dukhin S.S., 2001, *Dynamic effects in maximum bubble pressure experiments*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 192, 131 - 155.
- Kwok D.Y., Gietzelt T., Grundke K., Jacobasch H.-J., Neumann A.W., 1997, *Contact Angle Measurements and Contact Angle Interpretation. 1. Contact Angle Measurements by Axisymmetric Drop Shape Analysis and a Goniometer Sessile Drop Technique*, Langmuir, 13, 2880 - 2894.
- Lai K.-Y. (ed.), Gambogi J., Arvanitidou E.S., 2006, *Liquid Detergents, 2nd ed., Light-Duty Liquid Detergents*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA.
- Lai K.-Y. (ed.), Tarnag J.J., Reich C., 2006, *Liquid Detergents, 2nd ed., Shampoos and Conditioners*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA.
- Lang K.R. (ed.), Christ T., Morgenthaler W.W., Pacholec F., 1994, *Laundry products. Detergents and Cleaners. A Handbook for Formulators*, 134 - 164, Carl Hanser Verlag GmbH & Co, Niemcy.
- Lau L., Fan J., 2002, *Effects of Repeated Laundering on the Performance of Garments with Wrinkle-Free Treatment*, Textile Research Journal, 72 (10), 931 - 937.
- Lee B.-B., Chan E.-S., Ravindra P., Khan T.A., 2012, *Surface tension of viscous biopolymer solutions measured using the du Noüy ring method and the drop weight methods*, Polymer Bulletin, 69, 471 - 489.

- Lee Sumin, D. Kimura, A. Yokoyama, KeunHyung Lee, J.C. Park, IckSoo Kim, 2009, *The Effects of Laundering on the Mechanical Properties of Mass-produced Nanofiber Web for Use in Wear*, Textile Research Journal, vol. 79 (12), 1085 - 1090.
- Lobo L., 2002, *Coalescence during Emulsification. 3. Effect of Gelatin on Rupture and Coalescence*, Journal of Colloid and Interface Science, 254, 165 - 174.
- Lopez-Montilla J.C., James M.A., Crisalle O.D., Shah D.O., 2005, *Surfactants and protocols to induce spontaneous emulsification and enhance detergency*, Journal of Surfactants and Detergents, vol. 8, no. 1, 45 - 53.
- Lucassen-Reynders E.H. (ed.), Schwuger M.J., 1981, *Anionic Surfactants*, Marcel Dekker, New York, USA.
- Łunina M.A., 1971, *Nie tylko mydło pierze*, PZWS, Warszawa.
- Madunić-Čačić D., Sak-Bosnar M., Matešić-Puač R., Samardžić M., 2012, *Potentiometric Determination of Anionic Surfactants in Formulations Containing Cocoamidopropyl Betaine*, International Journal of Electrochemical Science, 7, 875 - 885.
- Makowska D., Hreczuch W., Zimoch J., Bogacki M.B., Szymanowski J., 2001, *Surface Activity of Mixtures of Oxyethylated Methyl Dodecanoate and Sodium Dodecylbenzenesulfonate*, Journal of Surfactants and Detergents, vol. 4, no. 2.
- Masal T., 2009, *Środki do prania*, Hurt & Detal, nr 7 (41), 30 - 33.
- Matesic-Puac R., Sak-Bosnar M., Bilic M., Grabaric B.S., 2005, *Potentiometric determination of anionic surfactants using a new ion-pair-based all-solid-state surfactant sensitive electrode*, Sensors and Actuators B, 106, 221 - 228.
- Metrohm, 2001, *Potentiometric two-phase titration of anionic surfactants in washing powders and liquid washing agents*, Application Bulletin, no. 275/1 e.
- Mettananda C.V.R., Crown E.M., 2010, *Quantity and Distribution of Oily Contaminants Present in Flame-resistant Thermal-protective Textiles*, Textile Research Journal, vol. 80, no. 9, 803 - 813.
- Mielicki J., 1997, *Zarys wiadomości o barwie*, Fundacja rozwoju Polskiej Kolorystyki, Łódź.
- Miller C.A., Raney K.H., 1993, *Solubilization-emulsification mechanisms of detergency*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 74, 169 - 215.
- Miller R., 1981, *Adsorption kinetics of surfactants from micellar solutions*, Colloid and Polymer Science, 259, 1124.
- Mrukot M., 2006, *Kosmetologia. Receptariusz*, Kraków, s. 128.
- Muherei M.A., Junin R., 2009, *Equilibrium Adsorption Isotherms of Anionic, Nonionic Surfactants and Their Mixtures to Shale and Sandstone*, Modern Applied Science, vol. 3, no. 2, 158 - 167.
- Nalepa W., 1986, *Artykuły przemysłowe*, Państwowe Wydawnictwo Przemysłowe, Warszawa, 169 - 170.
- Navaneetha Pandiyaraj K., Selvarajan V., 2008, *Non-thermal plasma treatment for hydrophilicity improvement of grey cotton fabrics*, Journal of Materials Processing Technology, 199, 130 - 139.
- Nickel D., Speckmann H.D., W. von Rybinski, 1995, *Tenside Surfactants Detergents*, 32, 470 - 474.
- Nowak L., 2000, *Raport: Rynek chemii gospodarczej i kosmetyków*, Akademia Ekonomiczna w Poznaniu, Poradnik handlowca, Poznań, nr 1, 8 - 23.
- Odlyha M., Theodorakopoulos Ch., Jaco de Groot, Bozec L., Horton M., 2009, *Fourier transform infra-red spectroscopy (ATR/FTIR) and scanning probe microscopy of parchment*, FTIR and AFM of parchment, 6, 138 - 144.
- Ogonowski J., Tomaszewicz-Potępa A., 1999, *Związki powierzchniowo czynne*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków.
- Oh Ch., Park J.-H., Shin S.-il, Oh S.-G., 2004, *O/W/O Multiple Emulsions via One-Step Emulsification Process*, Journal of Dispersion Science and Technology, vol. 25, no. 1, 53 - 62.
- Oh S.G., Shah D.O., 1993, *The effect of micellar lifetime on the rate of solubilization and detergency in sodium dodecyl sulfate solutions*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 70, 673.
- Olejniczak R., 2005, *Rynek chemii gospodarczej i artykułów higienicznych*, Pentor-Poznań, Instytut Badania Opinii i Rynku, Poradnik handlowca, nr 1, 36 - 55.
- Orlik A., 2009, *Rynek chemii gospodarczej i artykułów higienicznych*, Poradnik handlowca, nr 3, 66 - 87.
- Patent DE19813652, *Tensidsystem zum Einsatz in pulverförmigen bis granularen oder flüssigen Wasch und Reinigungsmitteln*.
- Patent AU2004290023, *Cleaning compositions in the form of a tablet*.

- Patent EP0008591, *Detergent additives for lubricants and fuels, compositions and use thereof.*
- Patent EP0034275, *Butoxylated oxyethylene adducts to higher alcohols as low foaming tensides in rinsing and cleaning detergents.*
- Patent EP0186473, *Compounds containing amide linkages from mono- and polycarboxylic acids in the same molecule and lubricants and fuels containing same.*
- Patent EP1058722, WO9943772, *Tenside combination containing special anionic tensides.*
- Patent EP1141468, *Dry cleaning compositions containing hydrofluoroether.*
- Patent GB1368532, *Gasoline compositions and cleanliness additives therefor.*
- Patent GB1378709, *Gasoline additive.*
- Patent GB2247457, *(Keto) diacid amides.*
- Patent PL123102, *Micellar agent.*
- Patent SU755830, *Multifunctional gasoline additive.*
- Patent US2004077516, *Detergent composition and method for removing soil.*
- Patent US2005187134, *Compositions and methods for treating surfaces.*
- Patent US2003148905, *Cleaning surfaces.*
- Patent US3227532, *Polymer-containing motor fuel composition.*
- Patent US3328138, *Motor fuel.*
- Patent US3524904, *Graft copolymer preparation via peroxidation by high energy irradiation.*
- Patent US3762889, *Detergent motor fuel containing the salt reaction product of a paraffinic oil oxidate and a substituted urea.*
- Patent US3764281, *Motor fuel composition.*
- Patent US3773479, *Motor fuel containing a substituted asparagine.*
- Patent US3782912, *Detergent motor fuel.*
- Patent US3826633, *Fuel additives.*
- Patent US3846089, *Motor fuel composition.*
- Patent US3844732, *Additives for fuels.*
- Patent US5846339, *Machine dishwashing process.*
- Patent US3849083, *Gasoline additive.*
- Patent US3907518, *Detergent motor fuel.*
- Patent US3923474, *Alkyldiaminoamids of fatty acids as gasoline additives.*
- Patent US3926578, *Hydrocarbyl amine substituted propionic ester and motor fuel composition containing same.*
- Patent US3944397, *Motor fuel composition containing mannich condensation products.*
- Patent US3951614, *Fuel detergents.*
- Patent US3994698, *Gasoline additive concentrate composition.*
- Patent US4024083, *Substituted phenoxy propanol diamines and amino alcohol detergent additives for fuels and mineral oils.*
- Patent US4038043, *Gasoline additive compositions comprising a combination of monoamine and polyamine mannich bases.*
- Patent US4039300, *Gasoline fuel composition and method of using.*
- Patent US4054422, *Mannich bases containing tertiary amines and fuel compositions containing said mannich bases.*
- Patent US4059414, *Ashless fuel detergent additives.*
- Patent US4105417, *Fuel additive.*
- Patent US4125382, *Fuels containing polyoxyalkylene ether demulsifiers.*
- Patent US4125383, *Ashless fuel detergent additives.*
- Patent US4132531, *Detergent additive and motor fuel composition.*
- Patent US4173456, *Polyolefin/acylated poly(alkyleneamine) two component fuel additive.*
- Patent US4179271, *Amine oxide polymers and use thereof as fuel detergent.*
- Patent US4191537, *Fuel compositions of poly(oxyalkylene) aminocarbamate.*
- Patent US4203730, *Polyamine derivatives of oxidized olefinic substituted dicarboxylic acid compounds.*
- Patent US4204841, *Detergent gasoline composition.*
- Patent US4240803, *Fuel containing novel detergent.*

- Patent US4240804, *Alkyl acrylate adducts of polyamines, ether amines and ether polyamines.*
- Patent US4247300, *Imidazoline fuel detergents.*
- Patent US4249912, *Aminoamide fuel detergents.*
- Patent US4251233, *Liquid hydrocarbon-soluble rare earth chelates prepared from the novel ligand 2,2,7-trimethyl-3,5-octanedione and fuels containing same.*
- Patent US4269606, *Fuel and lubricant additives from acid treated mixtures of vegetable oil derived amides and esters.*
- Patent US4292046, *Detergent compositions.*
- Patent US4295860, *Multifunctional gasoline additives.*
- Patent US433030, *Detergent fuel composition.*
- Patent US4394135, *Liquid hydrocarbon fuel composition.*
- Patent US4400178, *Liquid fuels containing polyamine dispersants.*
- Patent US4505725, *Fuel additives from borated, acid-treated mixtures of vegetable oil derived amides and esters.*
- Patent US4508541, *Mannich reaction product and a motor fuel composition containing same.*
- Patent US4624682, *Motor fuel detergent additives.*
- Patent US4639255, *Solid form additives and method of forming same.*
- Patent US4729769, *Gasoline compositions containing reaction products of fatty acid esters and amines as carburetor detergents.*
- Patent US5103041, *Carbamates, their production and use as fuels additives.*
- Patent WO0068348, *Detergent composition and method for removing soil.*
- Patent WO2005080542, *Active containing delivery particle.*
- Patent WO2006020608, *Non-chlorinated concentrated all-in-one acid detergent and method for using the same.*
- Patent WO2006029453, *Acylated saccharides and process for production thereof.*
- Patent WO9213047, *Fuel composition.*
- Patent WO9904898, *Treatment of fluids.*
- Piątek - Kaczmarek K., 2002, *Rynek chemii gospodarczej, kosmetyków i artykułów higienicznych*, Pentor-Poznań, Instytut Badania Opinii i Rynku, Poradnik handlowca, nr 1, 26 - 41.
- Piętka M., Stępień K., 2004, *Rozwój rynku chemii gospodarczej*, Rynek chemii gospodarczej i kosmetyków, 8 - 10.
- PN-C-04816:1992, *Środki do prania i mycia. Proszki do prania. Oznaczanie zawartości aktywnego tlenu.*
- PN-C-04823:1982, *Środki do prania i mycia - Metody badań - Oznaczanie rozpuszczalności w wodzie środków piorących.*
- PN-C-04824:1983, *Środki do prania i mycia - Proszki do prania - Oznaczanie zawartości fosforanów.*
- PN-C-04829:1992, *Środki do prania i mycia - Proszki do prania - Oznaczanie gęstości nasypowej - Metoda oznaczania masy określonej objętości proszku.*
- PN-C-04839-01:1988, *Środki do prania i mycia. Środki piorące. Klasyfikacja. Postanowienia ogólne, zakres normy, zasady klasyfikacji.*
- PN-C-77060:1994, *Środki do prania i mycia - Proszki do prania - Wymagania i badania.*
- PN-C-77003, *Wyroby chemii gospodarczej - Płynne środki do ręcznego mycia naczyń - Wymagania i badania.*
- PN-EN 1262:2004, *Środki powierzchniowo czynne - Oznaczanie pH roztworów i dyspersji środków powierzchniowo czynnych.*
- PN-EN 13955:2005, *Środki powierzchniowo czynne - Oznaczanie punktu Kraffta i rozpuszczalności jonowych środków powierzchniowo czynnych.*
- PN-ISO 2271:2000, *Detergenty. Oznaczanie zawartości substancji anionowo czynnych metodą bezpośredniego dwufazowego miareczkowania ręcznego lub mechanicznego.*
- PN-67/C-04500, *Produkty chemiczne. Wytyczne pobierania i przygotowywania próbek.*
- PN-76/C-04810, *Środki do prania i mycia. Oznaczanie zdolności piorącej proszków enzymatycznych.*
- PN-86/C-04834, *Środki powierzchniowo czynne - Związki niejonowe - Pochodne polioksyetylenowe - Oznaczanie zawartości glikoli polioksyetylenowych i niejonowej substancji czynnej.*
- PN-86/M-94001, *Sita tkane kontrolne o oczkach kwadratowych.*

- PN-87/C-04810/03, *Środki do prania i mycia. Oznaczanie zdolności piorącej środków do prania delikatnych tkanin i dzianin.*
- PN-91/C-04828, *Środki do prania i mycia - Proszki i granulki do prania - Metody badań - Oznaczanie składu ziarnowego.*
- PN-93/C-04810/01, *Środki do prania i mycia. Oznaczanie zdolności piorącej środków do prania tkanin bawełnianych.*
- Porter M.R., 1994, *Handbook of surfactants*, Blackie A&P, Devon.
- Prochaska K., Bielska M., Dopierała K., 2009, *Wybrane fizykochemiczne aspekty filtracji membranowej, Membrany, Teoria i praktyka, Wykłady monograficzne i specjalistyczne*, Toruń.
- Przondo J., 2010, *Związki powierzchniowo czynne i ich zastosowanie w produktach chemii gospodarczej*, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej.
- Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 23 lipca 2004 r. w sprawie szczegółowych wymagań dla niektórych produktów ze względu na ich negatywne oddziaływanie na środowisko (Dz.U.04.179.1846).
- Rozporządzenie (WE) nr 259/2012 Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) z dnia 14 marca 2012 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 648/2004 w odniesieniu do stosowania fosforanów i innych związków fosforu w detergentach dla konsumentów przeznaczonych do prania i detergentach dla konsumentów przeznaczonych do automatycznych zmywarek do naczyń.
- Rozporządzenie (WE) nr 648/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004 r. sprawie detergentów.
- Rudzińska K., 2010, *Rynki produktów - Niepodzielne rządy dwóch producentów*, Detal dzisiaj, nr 18.
- Sak-Bosnar M., Samardžić M., Galović O., 2011, *The Influence of Ethoxylated Nonionic Surfactants on the Potentiometric Determination of Anionic Surfactants*, International Journal of Electrochemical Science, 6, 561 - 572.
- Salager J.-L., 2002, *Surfactants. Types and Uses*, FIRP Booklet, Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Los Andes, Venezuela.
- Salaün F., Devaux E., Bourbigot S., Rumeau P., 2009, *Application of Contact Angle Measurement to the Manufacture of Textiles Containing Microcapsules*, Textile Research Journal, vol. 79 (13), 1202 - 1212.
- Sallay P., Farkas L., Szlovák Z., Rusznák I., Bakó P., Ahmed M., Tungler A., Fogassy G., 2002, *Novel General Procedure for the Preparation of Homogeneous Nonionic Surfactants*, Journal of Surfactants and Detergents, vol. 5, no. 4.
- Schambil F., Schwuger M.J., 1987, *CPS LG 315 Correlation between the phase behavior of ternary systems and removal of oil in the washing process*, Colloid Polymer Science, vol. 265, no. 11, 1009 - 1017.
- Schramm L.L., 2000, *Surfactants: Fundamentals and applications in the petroleum industry*, Cambridge University Press.
- Schuttlefield J.D., Larsen S.C., Grassian Vicki H., 2008, *ATR-FTIR Spectroscopy in the Undergraduate Chemistry Laboratory. Part II: A Physical Chemistry Laboratory Experiment on Surface Adsorption*, Journal of Chemical Education, vol. 85, no. 2.
- Schuttlefield J.D., Grassian Vicki H., 2008, *ATR-FTIR Spectroscopy in the Undergraduate Chemistry Laboratory. Part I: Fundamentals and Examples*, Journal of Chemical Education, vol. 85, no. 2.
- Schwartz A.M., Perry J.W., 1949, *Surface active agents*, Interscience Publishers, Inc., New York - London.
- Serrano-Saldaña E., Domínguez-Ortiz A., Pérez-Aguilar H., Kornhauser-Strauss I., Rojas-González F., 2004, *Wettability of solid/brine/n-dodecane systems: experimental study of the effects of ionic strength and surfactant concentration*, Colloids and Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects, 241.
- Shahidi F. (ed.), Lynn J.L. Jr., 2005, *Detergents and Detergency*, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6th Edition, Six Volume Set, John Wiley & Sons, Incorporated, USA.
- Sharma A., 1993, *Equilibrium Contact Angles and Film Thicknesses in the Apolar and Polar Systems: Role of Intermolecular Interactions in Coexistence of Drops with Thin Films*, Langmuir, vol. 9, no. 12, 3580 - 3586.
- Shin J.Y., Abbott N.L., 1999, *Using Light to Control Dynamic Surface Tensions of Aqueous Solutions of Water Soluble Surfactants*, Langmuir, vol. 15, no. 13, 4404 - 4410.
- Shinoda K. (ed.), Lange H., 1967, *Solvent Properties of Surfactant Solutions*, Marcel Dekker, New York.
- Showell M.S. (ed.), Watson R.A., 2006, *Handbook of detergents, Part D: Formulation*, CRC Press.
- Sikora M., 2005, *Środki wybielające i odplamiacze w środkach do prania*, Chemical Review.

- Sikorski A., 2002, *Przemysł kosmetyczny w Polsce 1989 - 2001*, Wiadomości PTK, nr 1, vol. 5.
- Sikorski A., 2005, *Rynek chemii gospodarczej*, AS Cosmetics Service.
- Silverstein R.M., 2008, *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, PWN, Warszawa.
- Simončič B., Hladnik A., 2009, *Evaluation of Surfactant Detergency using Statistical Analysis*, Textile Research Journal, vol. 79, 318 - 325.
- Simončič B., Rozman V., 2007, *Wettability of cotton fabric by aqueous solutions of surfactants with different structures*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 292, 236 - 245.
- Sis H., Chander S., 2004, *Kinetics of emulsification of dodecane in the absence and presence of nonionic surfactants*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 235, 113 - 120.
- Smikalla M., Mescher A., Walzel P., Urbanetz N.A., 2011, *Impact of excipients on coating efficiency in dry powder coating*, International Journal of Pharmaceutics, vol. 405, 122 - 131.
- Smulders E., 2002, *Laundry detergents*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.
- Sobolewska E., Frączak B., Błażewicz S., Seńko K., Lipski M., 2009, *Porównanie kąta zwilżalności podstawowych materiałów protetycznych stosowanych w wykonawstwie protez ruchomych w badaniach in vitro*, Protetyka Stomatologiczna, 6, 401 - 406.
- Srivastava V.K., Kini G., Rout D., 2006, *Detergency in spontaneously formed emulsions*, Journal of Colloid and Interface Science, 304, 214 - 221.
- Stüpel H., 1954, *Synthetische Wasch- und Reinigungsmittel; Chemie, Klassifikation, Technologie, Komposition, Anwendung, Untersuchungsmethoden und wirtschaftliche Bedeutung*, Konradin-Verlag, Stuttgart.
- Sylwiak A., 2007, *Środki do prania*, Hurt & Detal, nr 7 (17), 24 - 26.
- Szczepaniak W., 2002, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN S.A., Warszawa.
- Sztolcman T., Puakowski R., Janowicz R., 2003, *Rynek chemii gospodarczej i kosmetyków*, Pentor-Poznań, Instytut Badania Opinii i Rynku, Poradnik handlowca, nr 1, 26 - 41.
- Szymanowski J., 1991, *Rozwój technologii wytwarzania proszków do prania*, Wiadomości chemiczne, 45, 617 - 630.
- Taylor M., Urquhart A.J., Zelzer M., Davies M.C., Alexander M.R., 2007, *Picoliter Water Contact Angle Measurement on Polymers*, Langmuir, 23, 6875 - 6878.
- Tovey E.R., Taylor D.J., Mitakakis T.Z., De Lucca S.D., 2001, *Effectiveness of laundry washing agents and conditions in the removal of cat and dust mite allergen from bedding dust*, Journal of Allergy and Clinical Immunology, vol. 108, no. 3, 369 - 374.
- Tucker I., Penfold J., Thomas R.K., Grillo I., Barker J.G., Mildner D.F.R., 2008, *The Surface and Solution Properties of Dihexadecyl Dimethylammonium Bromide*, Langmuir, vol. 24, no. 13, 6509 - 6520.
- Urbanik E. (red.), Pernak J., 1996, *Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania w gospodarce*, Materiały II Sympozjum, Wydawnictwo Instytutu Technologii Drewna, Poznań, s. 61.
- Urbina-Villalba G., Garcí'a-Sucre M., 2000, *Effect of non-homogenous spatial distributions of surfactants on the stability of high-content bitumen-in-water emulsions*, Interiencia, 25, 415.
- Urbina-Villalba G., Garcí'a-Sucre M., 2001a, *A Simple Computational Technique for the Systematic Study of Adsorption Effects in Emulsified Systems. Influence of Inhomogeneous Surfactant Distributions on the Coalescence Rate of a Bitumen-in-water Emulsion*, Molecular Simulation, 27, 75.
- Urbina-Villalba G., Garcí'a-Sucre M., 2001b, *Influence of surfactant distribution on the stability of oil/water emulsions towards flocculation and coalescence*, Colloids and Surfaces, A, 190, 111.
- Uson N., Garcia M.J., Solans C., 2004, *Formation of water-in-oil (W/O) nano-emulsions in a water/mixed non-ionic surfactant/oil systems prepared by a low-energy emulsification method*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 250, 415 - 421.
- Ustawa z dnia 30 marca 2001 r. o kosmetykach z późniejszymi zmianami (Dz. U. z 2001 r., Nr 42, poz. 473).
- Ustawa z dnia 25 lutego 2011 r. o substancjach chemicznych i ich mieszaninach (Dz. U. z 2011 r. nr 63, poz. 322, na podstawie rozporządzenia komisji (WE) Nr 648/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie detergentów z późniejszymi zmianami).
- van der Brekel L.D.M., 1987, *Hydrodynamics and mass transfer in domestic drum-type fabric washing machines*, Delft University of Technology.

- Vivek J., Demond A.H., 2002, *Conductivity Reduction Due to Emulsification during Surfactant Enhanced-Aquifer Remediation. I. Emulsion Transport*, Environmental Science. Technology, 36, 5426 - 5433.
- Waldhoff H., Spilker R. (eds.), 2006, *Handbook of detergents, Part C: Analysis*, CRC Press.
- Wang Qiang, Fan Xuerong, Gao Weidong, Chen Jian, 2006, *Characterization of bioscoured cotton fabrics using FT-IR ATR spectroscopy and microscopy techniques*, Carbohydrate Research, 341, 2170 - 2175.
- Wasilewski T., 2005, *Kształtowanie jakości płynów do ręcznego mycia naczyń poprzez dobór stężenia niejonowych związków powierzchniowo czynnych*, Towaroznawcze Problemy Jakości, nr 4, 28 - 37.
- Wieczorek M., Zemlak M., Piątkowski B., 2003, *Nowe dodatki w środkach piorących*, Rynek chemii gospodarczej i kosmetyków.
- Yasuda T., Okuno T., 1994, *Contact Angle of Water on Polymer Surfaces*, Langmuir, 10, 2435 - 2439.
- Zieliński R., 2000, *Surfaktanty: towaroznawcze i ekologiczne aspekty ich stosowania*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań.
- Zoller U., Sosis P. (eds.), 2009, *Handbook of detergents, Part F: Production*, CRC Press.
- Żurek S., 1997, *Raport: Chemia gospodarcza, środki higieniczne i kosmetyki powszechnego użytku*, Poradnik handlowca, nr 8, 8 - 15.

10. NETOGRAFIA

- American Cleaning Institute 2012, *Soaps & Detergent: History (1200s-1850)*,
http://www.cleaninginstitute.org/clean_living/soaps__detergent_history_2.aspx [dostęp: 26.04.2012].
- Chemia i biznes 2012, *Chemia gospodarcza - sektor o wciąż rosnącym znaczeniu*,
http://www.chemiaibiznes.com.pl/artykuly/pokaz/84-Chemia_gospodarcza_-_sektor_o_wciaz_rosnacym_znaczeniu.html [dostęp: 2.03.2012].
- Chemia i biznes 2012a, *Rynek produktów chemii gospodarczej*,
http://www.chemiaibiznes.com.pl/artykuly/pokaz/9-Rynek_produkow_chemii_gospodarczej_osiagnie_w_2012_r_64_mld_dol_RAPORT.html
[dostęp: 16.03.2012].
- Chemia i biznes 2012b, *Branża chemii gospodarczej w chwilowym odwróceniu*,
<http://www.chemiaibiznes.com.pl/artykuly/pokaz/131.html>, [dostęp: 08.09.2012].
- Dziennik Urzędowy UE 2012, *Rozporządzenia*, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:094:SOM:pl:HTML> [dostęp: 30.03.2012].
- Eur-lex 2012, *Akty prawne Unii Europejskiej*, <http://eur-lex.europa.eu/pl/index.htm> [dostęp: 26.08.2012].
- Henkel 2012, *Historia firmy*, http://www.henkel.pl/cps/rde/xchg/henkel_plp/hs.xsl/90_PLP_HTML.htm
[dostęp: 19.02.2012].
- Konica Minolta 2012, *Kolorymetry*, <http://www.konicaminolta.pl/> [dostęp: 18.04.2012].
- Nobel 1988, *All Nobel Prizes in Chemistry*, <http://www.nobelprize.org/> [dostęp: 31.08.2012].
- Olejniki 2012, *Modele barw w technice*, <http://olejnik.no-ip.org/> [dostęp: 6.04.2012].
- P&G 2012, *Company history*, http://www.pg.com/pl_PL/company/history.shtml [dostęp: 20.02.2012].
- PBRZ 2012, *Światowy rynek artykułów chemii gospodarczej*, <http://www.pbrz.pl/artykul/swiatowy-rynek-artykulow-chemii-gospodarczej> [dostęp: 19.03.2012].
- PKWiU 2012, *Klasyfikacja – chemikalia i wyroby chemiczne*, <http://pkwiu.pl/> [dostęp: 23.01.2012].
- Pollena-Ewa 2012, *Historia*, <http://www.pollenaewa.com.pl/pl/index/html/id:890> [dostęp: 24.01.2012].
- Unilever 2012, *Historia w Polsce*, <http://www.unilever.pl/o-nas/historia/wpolsce/> [dostęp: 15.01.2012].
- Unilever 2012a, *Bydgoszcz*, <http://www.unilever.pl/o-nas/historia/wpolsce/bydgoszcz/>
[dostęp: 8.02.2012].
- Uniwersytet Gdański 2012, *Cechy wyznaczające jakość proszków do prania*, <http://ztt.wzr.pl/doki/17.doc>
[dostęp: 24.03.2012].
- Wikipedia 2012, *Nicolas Leblanc*, http://en.wikipedia.org/wiki/Nicolas_Leblanc [dostęp: 28.01.2012].
- Wikipedia 2012a, *Pollena*, <http://pl.wikipedia.org/wiki/Pollena> [dostęp: 4.02.2012].
- Wikipedia 2012b, *Pralka*, <http://pl.wikipedia.org/wiki/Pralka> [dostęp: 14.07.2012].

11. ANEKS

Wyniki badań zostały zapisane w programie Microsoft Office Word (w wersji 1997 – 2003 i 2007), a także w programie Adobe Acrobat Reader i nagrane na płycie DVD dołączonej do niniejszej pracy. Należą do nich:

- 1) Przykłady surfaktantów stosowanych w detergentach na podstawie patentów.
- 2) Wyniki oznaczania rzeczywistej masy proszków do prania (P1 – P10).
- 3) Wyniki oznaczania gęstości nasypowej proszków do prania.
- 4) Wyniki oznaczania składu granulometrycznego proszków do prania.
- 5) Wyniki oznaczania pH wodnych roztworów proszków do prania.
- 6) Wyniki oznaczania rozpuszczalności proszków do prania w wodzie.
- 7) Wyniki oznaczania zawartości fosforanów w proszkach do prania.
- 8) Wyniki oznaczania zawartości aktywnego tlenu w proszkach do prania.
- 9) Widma absorpcyjne w średniej podczerwieni (FT-IR) proszków do prania i zawartych w nich granulatach, a także surfaktantów SDBS i NGME.
- 10) Wartości objętości roztworu titranta zużytego podczas miareczkowania w czasie oznaczania anionowych surfaktantów w proszkach do prania.
- 11) Wartości zawartości niejonowych surfaktantów w proszkach do prania.
- 12) Wyniki badań zdolności emulgowania roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME.
- 13) Wyniki pomiarów kąta zwilżania roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME.
- 14) Wyniki pomiarów równowagowego napięcia powierzchniowego roztworów proszków do prania.
- 15) Wyniki pomiarów dynamicznego napięcia powierzchniowego roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME.
- 16) Wyniki badań zdolności piorącej roztworów proszków do prania i mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME.

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

AASC	anionic active surface compounds
ADSA	Axisymmetric Drop Shape Analysis (Aksisymetryczna Analiza Kształtu Kropli)
AE	oksyetylenowane alkohole tłuszczowe
AES	siarczany oksyetylenowanych alkoholi
A.I.S.E.	The International Association for Soaps, Detergents and Maintenance Products
APE	oksyetylenowane alkilofenole
APG	alkilopoliglukozydy
AOS	sulfonowane α -olefiny
AS	siarczany alkoholi
AZPC	anionowe związki powierzchniowo czynne
CAGR	Compound Annual Growth Rate (skumulowany roczny wskaźnik wzrostu)
CMC	critical micelle concentration (krytyczne stężenie micelarne) [mol/dm ³]
EDDS	ethylenediaminedisuccinate (kwas etylenodiaminodibursztynowy)
EDMS	ethylenediaminemonosuccinate (kwas etylenodiaminomonobursztynowy)
EDTA	ethylenediaminetetraacetic acid (etylenodiaminotetraoctowy kwas)
EDTMP	ethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid (etylenodiaminotetrametyleno kwas fosfonowy)
EO	ethylene oxide (tlenek etylenu)
GUS	Główny Urząd Statystyczny
HDPC	Heavy Duty Powders Compact (kompaktowe proszki do prania energicznego)
HDPR	Heavy Duty Powders Regular (tradycyjne proszki do prania energicznego)
HLB	hydrophilic-lipophilic balance (równowaga hydrofilowo-hydrofobowa)
KMC	karboksymetyloceluloza
KZPC	kationowe związki powierzchniowo czynne
LAS	liniowy alkilobenzenosulfonian
MEMRB	The Middle East Market Research Bureau
MES	sulfonowane estry metylowe
MGDA	methylglycinediacetic acid (metyloglicynodioctowy kwas)
NASC	nonionic active surface compounds
NGME	nonaethylene glycol monodecyl ether (eter nonaetylenoglikolomonodecylowy)
NTA	nitryltriacetate (nitrylotrioctan)
NZPC	niejonowe związki powierzchniowo czynne
ONZ	Organizacja Narodów Zjednoczonych
P&G	Procter & Gamble
PFC	perfluorocarbon (tetrafluoroweglan)

PTFE	politetrafluoroetylen
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (odwracalne addycyjno-fragmentacyjne przeniesienie łańcucha)
REACH	zintegrowany system rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów
S.A.	spółka akcyjna
SAS	drugorzędowe alkanosulfoniany
SDBS	sodium dodecylbenzenesulphonate (dodecylobenzenosulfonian sodu)
Sp. z o.o.	spółka z ograniczoną odpowiedzialnością
TAED	tetraacetyloetylenodiamina
TPBS	tetrapropylenobenzenosulfonian sodu
TPP	tripolyphosphate (tripolifosforan)
UE	Unia Europejska
USA	United States of America (Stany Zjednoczone Ameryki)
USD	United States dollar (dolar amerykański)
ZPC	związki powierzchniowo czynne

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1. Schemat budowy cząsteczki surfaktantu: A) niejonowego, B) anionowego, C) kationowego, D) amfoterycznego.....	13
Rys. 2 (A, B, C). Schemat procesów rozpuszczania cząstki surfaktantu zanurzonej w wodzie	21
Rys. 3. Kropla cieczy leżąca na powierzchni ciała stałego.....	24
Rys. 4. Etapy oddziaływania surfaktantów na cząstki zabrudzeń: 1 – zwilżanie i penetracja, 2 – adsorpcja, 3 – emulgowanie i solubilizacja (<i>rolling-up</i>), dyspergowanie, 4 - emulsja.....	40
Rys. 5. Schemat procesu zwilżania na twardej powierzchni	42
Rys. 6. Dwa rodzaje cieczy na powierzchni ciała stałego: 1) oddzielone, 2) nakładające się, A) roztwór piorący, B) kropla brudu tłustego.....	43
Rys. 7. Proces <i>rolling up</i> w przypadku, gdy kąt zwilżania kropli oleju: A) $\theta > 90^\circ$, B) $\theta < 90^\circ$	44
Rys. 8. Schemat wpływu przepływu cieczy na przylegające cząstki brudu o różnych rozmiarach; u – szybkość przepływu, d – odległość od powierzchni cząstki brudu	45
Rys. 9. Wpływ rodzaju włókien tekstylnych na stopień usuwania brudu P [%]; detergenty: a) 1 g/l alkilobenzenosulfonianu + 2 g/l siarczanu sodu, b) 2 g/l trifosforanu sodu, c) 1 g/l alkilobenzenosulfonianu + 2 g/l trifosforanu sodu	46
Rys. 10. Podział środków czyszczących na segmenty i udziały [%] w polskim rynku w 1996 r.	65
Rys. 11. Wartość sprzedaży [mln zł] produktów chemii gospodarczej w Polsce (09.2002 – 08.2003)	68
Rys. 12. Sprzedaż środków do prania przez liderów na światowym rynku, 2007 r.	75
Rys. 13. Regionalna struktura zapotrzebowania na środki do prania na świecie, 2007 r.	76
Rys. 14. Symbol Karty na rzecz zrównoważonych środowiskowo środków i systemów czyszczących	77
Rys. 15. Schematyczny diagram układu pomiarowego analizy kształtu kropli: 1) źródło światła, 2) soczewki mikroskopowe, 3) monochromatyczna kamera Charge - Coupled Device (CCD), moduł sterujący, 4) komputer z odpowiednim oprogramowaniem.....	98
Rys. 16. Pomiar kąta zwilżania z wykorzystaniem geometrii kropli.....	98
Rys. 17. Pomiar napięcia powierzchniowego metodą oderwania pierścienia du Noüy'a.....	100
Rys. 18. Zmiany ciśnienia podczas tworzenia się pęcherzyka powietrza na końcu kapilary w momencie pomiaru dynamicznego napięcia powierzchniowego	102
Rys. 19. Wartości kąta zwilżania θ [°] w zależności od czasu kontaktu [s] z powierzchnią PTFE: (a) wody dejonizowanej, (b) wody dejonizowanej o twardości 5,35 mval/l.....	127
Rys. 20. Tkanina EMPA 102 (100% bawełna) zabrudzona 15 rodzajami plam: 1 – makijaż, 2 – curry, 3 – czerwone wino, 4 – brak plamy, 5 – sos spaghetti (pomidorowy), 6 – krew, 7 – deser (czekolada), 8 – torf, 9 – herbata, 10 – β -karoten, 11 – trawa, 12 – tłuszcz zwierzęcy/czerwony barwnik, 13 – żywność dla dzieci, 14 – glina, 15 – masło, 16 – zużyty olej silnikowy	145

SPIS TABEL

Tab. 1. Rodzaje składników występujących w zabrudzeniach	37
Tab. 2. Powierzchnie międzyfazowe i towarzyszące im procesy i zjawiska	41
Tab. 3. Działania promocyjne powodujące w ocenie handlowców największy wzrost sprzedaży [%] produktów chemii gospodarczej (12.2004 r.).....	63
Tab. 4. Wydatki [PLN] na reklamę proszków do prania przez producentów w Polsce.....	63
Tab. 5. Udziały ilościowe głównych producentów proszków do prania w polskim rynku w latach 1997 - 2010	64
Tab. 6. Udziały wartościowe gł. producentów proszków do prania w polskim rynku w latach 1999 - 2010..	65
Tab. 7. Produkcja, podaż i sprzedaż środków do prania i mycia w latach 1985 - 1999	66
Tab. 8. Udziały ilościowe i wartościowe różnych rodzajów proszków do prania (11.2006 - 12.2011)	66
Tab. 9. Podział proszków do prania (mających udział > 1%) ze względu na kategorię cenową w 1999 r.	67
Tab. 10. Sprzedaż ilościowa i wartościowa środków do prania w Polsce (1996 – 2011).....	68
Tab. 11. Udziały ilościowe i wartościowe [%] gł. marek proszków do prania w Polsce (01.2008 - 06.2010)	69
Tab. 12. Najczęściej używane proszki do prania wśród gospodarstw domowych w Polsce (12.1996 - 03.2010).....	69
Tab. 13. Udziały ilościowe i wartościowe [%] środków do prania w Polsce w latach 2000 - 2011.....	70
Tab. 14. Struktura towarowa i dynamika sprzedaży artykułów chemii gospodarczej domowego użytku w krajach UE, Norwegii i Szwajcarii w 2007 i 2008 r.	73
Tab. 15. Struktura towarowa i dynamika sprzedaży artykułów chemii gospodarczej dla zakładów produkcyjnych i instytucji w krajach UE, Norwegii i Szwajcarii w 2007 r.	73
Tab. 16. Sprzedaż artykułów chemii gospodarczej dla gospodarstw domowych w krajach UE (2007 r.)	74
Tab. 17. Eksport i import artykułów chemii gospodarczej w krajach Unii Europejskiej w 2007 r.	74
Tab. 18. Udział w rynku oraz sprzedaż wyrobów chemii gospodarczej w UE, Norwegii i Szwajcarii (2010 - 2011).....	75
Tab. 19. Handlowe proszki do prania zastosowane do badań (P1 – P10)	85
Tab. 20. Handlowy płyn do mycia naczyń (N1) zastosowany do badań	86
Tab. 21. Stopnie zmiany barwy w zależności od wartości ΔE	104
Tab. 22. Składy handlowych proszków do prania (P1 – P5).....	107
Tab. 23. Składy handlowych proszków do prania (P6 – P10).....	108
Tab. 24. Wyniki oznaczenia rzeczywistej masy [g] proszków do prania (P1 – P10).....	109
Tab. 25. Wyniki oceny barwy, postaci i zapachu proszków do prania (P1 – P10).....	109
Tab. 26. Skład granulometryczny proszków do prania P1 – P10	110
Tab. 27. Wartości pH wodnych roztworów proszków do prania (P1 – P10).....	111
Tab. 28. Rozpuszczalność [%] proszków do prania (P1 – P10) w wodzie.....	111
Tab. 29. Zawartość fosforanów [%] w proszkach do prania (P1 – P10)	112
Tab. 30. Położenie pasm absorpcyjnych IR próbek proszków do prania (P1 – P3) świadczących o obecności SDBS i NZPC.....	114
Tab. 31. Położenie pasm absorpcyjnych IR próbek proszków do prania (P4 – P10) świadczących o obecności SDBS i NZPC.....	115
Tab. 32. Zawartość anionowych surfaktantów w badanych proszkach do prania	116
Tab. 33. Zawartość niejonowych surfaktantów w badanych proszkach do prania	117
Tab. 34. Wyniki oznaczenia zawartości niejonowego surfaktantu [%] w płynie do mycia naczyń N1	118
Tab. 35. Wyniki analizy ilościowej eteru dodecylononaoksyetylenowego (NGME) metodą Weibulla.....	119
Tab. 36. Średnie wartości objętości [ml] oraz grubości [mm] oleju rzepakowego wydzielonego po procesie emulgowania w roztworach proszków do prania (P1 – P10) i mieszanin surfaktantów SDBS i NGME	120
Tab. 37. Porównanie proszków do prania (P1 – P10) ze względu na najlepsze właściwości emulgujące	122
Tab. 38. Klasyfikacja punktowa emulsji wytworzonych przez roztwory proszków do prania (P1 – P10) ...	125

Tab. 39. Wartości kąta zwilżania θ [°] i napięcia powierzchniowego γ [mN/m] roztworów proszków do prania (P1 – P10) na powierzchni PTFE	131
Tab. 40. Wartości kąta zwilżania θ [°] i napięcia powierzchniowego γ [mN/m] modelowych roztworów mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME na powierzchni PTFE.....	132
Tab. 41. Współczynniki dyfuzji D wg modelu krótkiego czasu [m^2/s] surfaktantów SDBS i NGME w roztworze wodnym	139
Tab. 42. Współczynniki dyfuzji wg modelu krótkiego czasu [m^2/s] surfaktantów SDBS i NGME w roztworze wodnym w stasunkach wagowych 3:1, 1:1, 1:3	140
Tab. 43. Zdolność piorąca [%] roztworów proszków do prania P1 – P10 i roztworów surfaktantów SDBS i NGME wyznaczona w wyniku procesów prania tkaniny bawełnianej EMPA 101 zabrudzonej sadzą i oliwą z oliwek	144
Tab. 44. Zdolność piorąca [%] roztworów proszków do prania P1 – P10 (10 g/l) wyznaczona w wyniku procesów prania tkaniny EMPA 102 (100% bawełna) zawierającej 15 różnych plam	146
Tab. 45. Porównanie skuteczności usuwania 15 różnych zabrudzeń przez proszki do prania P1 – P10.....	146
Tab. 46. Klasyfikacja punktowa zdolności piorącej roztworów proszków do prania	147
Tab. 47. Ocena punktowa zdolności piorącej [pkt] roztworów proszków do prania P1 – P10	147
Tab. 48. Wpływ rozpuszczalności proszków do prania w wodzie na ich maksymalne zdolności piorące....	152
Tab. 49. Korelacja pomiędzy wielkością granulek proszków do prania a zdolnością piorącą	152
Tab. 50. Korelacja pomiędzy gęstością nasypową, rozpuszczalnością w wodzie, zawartością fosforanów i aktywnego tlenu a zdolnością piorącą proszków do prania P1 – P10	153
Tab. 51. Zdolność piorąca [%] roztworów proszków do prania P1 – P10 (10 g/l) wyznaczona w wyniku procesów prania tkaniny bawełnianej EMPA 101, z uwzględnieniem ilości zawartych w nich surfaktantów; współczynniki korelacji R między zdolnością piorącą a ilością surfaktantów w detergentach.....	154
Tab. 52. Korelacja pomiędzy zdolnością emulgowania proszków do prania P1 – P10 i mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME a ich zdolnością piorącą	155
Tab. 53. Korelacja pomiędzy zdolnością emulgowania a zdolnością piorącą proszków do prania P1 – P10	155
Tab. 54. Korelacja parametrów zwilżalności i zdolności piorącej roztworów proszków do prania P2 – P8	156
Tab. 55. Korelacja parametrów zwilżalności i zdolności piorącej roztworów proszków do prania P9 – P10	157
Tab. 56. Korelacja parametrów zwilżalności i zdolności piorącej roztworów surfaktantów SDBS i NGME	157
Tab. 57. Korelacja pomiędzy dynamicznym napięciem powierzchniowym, współczynnikiem dyfuzji a zdolnością piorącą roztworów surfaktantów SDBS i NGME.....	158
Tab. 58. Korelacja dynamicznego napięcia powierzchniowego i zdolności piorącej roztworów proszków do prania.....	159
Tab. 59. Parametry roztworów proszków do prania mające największy wpływ na ich zdolność do usuwania zabrudzeń	160

Tabele (60 – 315) z aneksu (pkt. 11) zostały zapisane w programie Microsoft Office Word (w wersji 1997 - 2003 i 2007), a także w programie Adobe Acrobat Reader i nagrane na płycie DVD dołączonej do niniejszej pracy.

SPIS WYKRESÓW

Wykres 1. Gęstość nasypowa [g/cm^3] proszków do prania (P1 – P10).....	110
Wykres 2. Rozpuszczalność [%] proszków do prania (P1 – P10) w wodzie.....	112
Wykres 3. Zawartość fosforanów (P_2O_5) [%] w proszkach do prania (P1 – P10).....	112
Wykres 4. Zawartość aktywnego tlenu [%] w proszkach do prania (P1 – P10).....	113
Wykres 5. Widmo absorpcyjne IR dodecylobenzenosulfonianu sodu (SDBS).....	114
Wykres 6. Zależność pomiędzy oznaczoną zawartością anionowych surfaktantów w proszkach do prania (P1 – P10) a ceną 1 kg tych produktów.....	116
Wykres 7. Zależność pomiędzy oznaczoną zawartością niejonowych surfaktantów w proszkach do prania (P1 – P10) a ceną 1 kg tych produktów.....	118
Wykres 8. Porównanie zawartości anionowych i niejonowych surfaktantów [%] w proszkach do prania ...	119
Wykres 9. Zależność ilości oleju [mm] wydzielonego w szyjce kolby miarowej po procesie emulgowania do ilości oleju [g] dodanego do procesu emulgowania w roztworach proszków do prania o podobnej zawartości ZPC: P1 (39 g/l), P2 (72 g/l), P3 (51 g/l), P4 (58 g/l), P5 (36 g/l), P6 (51 g/l), P7 (58 g/l), P8 (48 g/l), P9 (43 g/l), P10 (55 g/l).....	121
Wykres 10. Zależność ilości oleju [mm] wydzielonego po procesie emulgowania do Log C w roztworach badanych proszków do prania.....	122
Wykres 11. Zależność ilości oleju [mm] wydzielonego w szyjce kolby miarowej po procesie emulgowania do ilości oleju [g] dodanego do procesu emulgowania w roztworach mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME.....	123
Wykres 12. Zależności grubości oleju wydzielonego po emulgowaniu [mm] do ilości oleju dodanego do procesu emulgowania [g] w roztworach proszków do prania (P1 – P4) i odpowiadających im mieszaninach surfaktantów SDBS i NGME.....	123
Wykres 13. Zależności grubości oleju wydzielonego po emulgowaniu [mm] do ilości oleju dodanego do procesu emulgowania [g] w roztworach proszków do prania (P5 – P10) i odpowiadających im mieszaninach surfaktantów SDBS i NGME.....	124
Wykres 14. Ocena punktowa zdolności emulgowania roztworów proszków do prania: P1 (39 g/l; 0,05% SDBS, 0,19% NZPC), P2 (72 g/l; 0,5% NZPC), P3 (51 g/l; 0,25% SDBS, 0,38% NZPC), P4 (58 g/l; 0,5% SDBS, 0,7% NZPC), P5 (36 g/l; 0,25% SDBS, 0,28% NZPC), P6 (51 g/l; 0,5% SDBS, 0,63% NZPC), P7 (58 g/l; 0,5% SDBS, 0,49% NZPC), P8 (48 g/l; 0,5% SDBS, 0,61% NZPC), P9 (43 g/l; 0,5% SDBS, 0,61% NZPC), P10 (55 g/l; 0,5% SDBS, 0,85% NZPC).....	125
Wykres 15. Ocena punktowa zdolności emulgowania roztworów surfaktantów SDBS i NGME.....	126
Wykres 16. Wartości kąta zwilżania θ [°] roztworów proszków do prania i roztworów o równoważnej zawartości surfaktantów [%, wag.]: a) proszek P1; SDBS:NGME = 1:3,8; b) proszek P2; NGME; c) proszek P3; SDBS:NGME = 1:1,5; d) proszek P4; SDBS:NGME = 1:1,4.....	128
Wykres 17. Wartości kąta zwilżania θ [°] roztworów proszków do prania i roztworów o równoważnej zawartości surfaktantów [%, wag.]: e) proszek P5; SDBS:NGME = 1:1,1; f) proszek P6; SDBS:NGME = 1:1,3; g) proszek P7; SDBS:NGME = 1:1; h) proszek P8; SDBS:NGME = 1:1,2; i) proszek P9; SDBS:NGME = 1:1; j) proszek P10; SDBS:NGME = 1:1,2.....	129
Wykres 18. Zależność $\cos\theta$ od napięcia powierzchniowego γ [mN/m] roztworów proszku do prania P10 i mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME.....	131
Wykres 19. Izotermy napięcia powierzchniowego γ roztworów proszków do prania P1, P6, P9, P10.....	133
Wykres 20. Zależność napięcia powierzchniowego γ [mN/m] od czasu życia pęcherzyka powietrza t [ms] roztworów proszków do prania: a) P1, b) P2, c) P3, d) P4, e) P5, f) P6.....	134
Wykres 21. Zależność napięcia powierzchniowego γ [mN/m] od czasu życia pęcherzyka powietrza t [ms] roztworów proszków do prania: g) P7, h) P8, i) P9, j) P10.....	135
Wykres 22 (a – d). Zależność napięcia powierzchniowego γ [mN/m] od czasu życia pęcherzyka powietrza t [ms] roztworów surfaktantów SDBS i NGME.....	137
Wykres 23 (e – j). Zależność napięcia powierzchniowego γ [mN/m] od czasu życia pęcherzyka powietrza t [ms] roztworów surfaktantów SDBS i NGME.....	138

Wykres 24. Zależność napięcia powierzchniowego γ [mN/m] od czasu życia pęcherzyka powietrza t [ms] roztworów surfaktantów: a) SDBS, b) SDBS:NGME = 1:1, c) SDBS:NGME = 1:3, d) SDBS:NGME = 3:1	140
Wykres 25 (a – j). Zdolność piorąca [%] roztworów proszków do prania P1 – P10 wyznaczona w wyniku procesów prania tkaniny bawełnianej EMPA 101 zabrudzonej sadzą i oliwą z oliwek	142
Wykres 26. Porównanie zdolności piorącej [%] roztworów proszków do prania P1 – P10 (tkanina EMPA 101).....	144
Wykres 27. Wpływ zawartości aktywnego tlenu [%] w proszkach do prania na ich zdolność piorącą [%]..	151
Wykres 28. Wpływ rozpuszczalności [%] proszków do prania w wodzie na ich zdolność piorącą [%].....	152
Wykres 29. Dynamiczne napięcie powierzchniowe roztworów surfaktantów: A) 0,5% SDBS + 1,5% NGME, $P = 4,18\%$, $D = 12,9 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; B) 1,5% SDBS + 0,5% NGME, $P = 9,91\%$, $D = 778,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; C) 0,5% SDBS, $P = 10,32\%$, $D = 1,04 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	158

Wykresy (30 – 58) z aneksu (pkt. 11) zostały zapisane w programie Microsoft Office Word (w wersji 1997 - 2003 i 2007), a także w programie Adobe Acrobat Reader i nagrane na płycie DVD dołączonej do niniejszej pracy.

SPIS FOTOGRAFII

Fot. 1. Opakowanie sody wybielającej Henkla (a), plakat reklamujący jej zalety (b) oraz znak handlowy zarejestrowany jako „Henkel's Bleich - Soda” (c)	50
Fot. 2. Pierwszy na świecie proszek do prania Persil wyprodukowany przez Henkel	50
Fot. 3. Reklama Persilu w formie plakatów ukazujących Białą Damę, będącą symbolem współczesnej kobiety.....	51
Fot. 4. Środki czystości firmy Henkel z lat 20. XX w.	51
Fot. 5. Pierwsza reklama Persilu kreślona na niebie.....	52
Fot. 6. Pierwsza w historii reklama środka piorącego (Persil) nadana przez niemiecką telewizję (1956 r.) ...	54
Fot. 7. Pierwszy proszek Dixan (Henkla) przeznaczony do prania w pralkach automatycznych	55
Fot. 8. Pierwszy bezfosforanowy proszek do prania Dixan (Henkel)	56
Fot. 9. Jeden z najlepszych polskich plakatów reklamowych proszku do prania Radion okresu międzywojennego "Radion sam pierze" autorstwa Tadeusza Gronowskiego (1925 r.).....	60
Fot. 10. Spektrofotometr ALPHA FT-IR firmy Bruker Optics	92
Fot. 11. Budowa aparatu mierzącego dynamikę kąta zwilżania	99
Fot. 12. Zdjęcia wykonane podczas pomiaru kąta zwilżania: a) wody dejonizowanej, b) roztworu mieszaniny surfaktantów SDBS i NGME	100
Fot. 13. Tensjometr K12 służący do pomiaru równowagowego napięcia powierzchniowego metodą oderwania pierścienia du Nouÿ'a: A – jednostka mierząca, B – jednostka rejestrująca.....	101
Fot. 14. Tensjometr SITA t60 do pomiaru dynamicznego napięcia powierzchniowego	103
Fot. 15. Kolorymetr Minolta CR-300	105
Fot. 16. Roztwór proszku do prania w kolbie miarowej (200 ml) po procesie emulgowania	121
Fot. 17. Zmieniające się wymiary kropli roztworu proszku do prania P3 (50 g/l) w czasie pomiaru kąta zwilżania: 1) 0,12 s (średnica d = 3,21 mm, wysokość h = 1,26 mm; 2) 100,31 s (d = 3,53 mm, h = 1 mm); 3) 200,08 s (d = 3,87 mm, h = 1 mm; 4) 300,36 s (d = 3,51 mm, h = 0,93 mm), 5) 356,51 s (d = 3,51 mm, h = 0,92 mm)	127
Fot. 18. Tkaniny bawełniane: a) Empa 210, b) Empa 101	141
Fot. 19. Struktura włókien tkanin (100% bawełna) przed procesem prania: A) EMPA 210 – biała i niezabrudzona, B) EMPA 101 – zabrudzona sadzą i oliwą z oliwek	148
Fot. 20. Struktura włókien tkanin EMPA 101 (100% bawełna) po procesie prania w wodzie dejonizowanej o twardości 5,35 mval/l (3 próbki)	148
Fot. 21. Struktura włókien tkanin EMPA 101 (100% bawełna) po procesie prania w roztworach (1000 ml) proszków do prania: A) 1,25 g P1, B) 25 g P1, C) 50 g P1, D) 1,25 g P2, E) 25 g P2, F) 50 g P2, G) 1,25 g P3, H) 25 g P3, I) 50 g P3, J) 1,25 g P4, K) 25 g P4, L) 50 g P4, Ł) 1,25 g P5, M) 25 g P5, N) 50 g P5, O) 1,25 g P6, P) 25 g P6, Q) 50 g P6	149
Fot. 22. Struktura włókien tkanin EMPA 101 (100% bawełna) po procesie prania w roztworach (1000 ml) proszków do prania: A) 1,25 g P7, B) 25 g P7, C) 50 g P7, D) 1,25 g P8, E) 25 g P8, F) 50 g P8, G) 1,25 g P9, H) 25 g P9, I) 50 g P9, J) 1,25 g P10, K) 25 g P10, L) 50 g P10, Ł) 0,5% SDBS, M) 0,5% NGME, N) 0,25% SDBS + 0,28% NGME, O) 0,5% SDBS + 0,5% NGME (1:1), P) 1,5% SDBS + 0,5% NGME (3:1), Q) 0,5% SDBS + 1,5% NGME (1:3)	150