

## **Разработка рецептуры средства для автоматического мытья посуды на основе применения калийных мыл жирных кислот растительных масел**

Сотникова Т. Г., Тарасов В. Е.

ГОУ ВПО Кубанский государственный технологический университет

Кафедра технологии жиров, косметики и экспертизы товаров

Моющие средства относятся к продуктам бытовой химии, и основная задача таких средств – удаление с поверхности загрязнений различного происхождения. Рынок средств для автоматического мытья посуды развивается весьма динамично. И если ранее в бытовых посудомоечных машинах использовались только порошкообразные средства, то современные посудомоечные машины, например ARDO LS 9209 X-2, оснащены дозирующими устройствами как для таблетированных, так и для жидких моющих средств. Таким образом, жидкие средства для автоматического мытья посуды – продукт новый и перспективный. В данном сегменте рынка моющих средств свои продукты представили пока только две компании – ООО «Флореаль» и ООО «Парфюм Лайт».

В качестве основы всех моющих средств выступают поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые подразделяются на анионные, катионные, амфотерные и неионогенные.

Существует ряд требований к ПАВам:

- безопасность по отношению к человеку (максимально возможная смываемость с посуды) и к окружающей среде (быстрая и полная биоразлагаемость);
- щадящее действие на кожу рук;
- хорошая моющая способность при различных температурах (от горячей до холодной) и в любом типе воды (в том числе и в жесткой).

К сожалению, не все эти требования выполняются в полном объеме. Каждый из представленных на рынке продуктов имеет свои недостатки, самые существенные из которых – низкая биоразлагаемость при попадании в

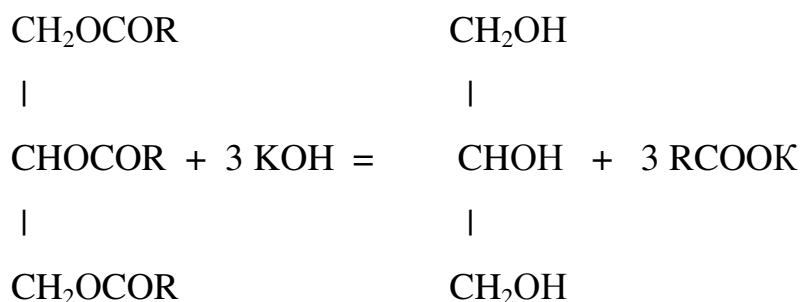
окружающую среду со сточными водами и неполная смываемость с посуды, что создает угрозу здоровью потребителя.

Таким образом основными задачами данной работы являются:

- изучение рынка средств для автоматического мытья посуды;
- обоснование целесообразности применения калийных мыл жирных кислот растительных масел в рецептурах моющих средств;
- подбор системы ПАВ для моющего средства;
- оптимизации соотношения активных компонентов в рецептуре на основе применения методов планирования эксперимента и методов статистики;
- изготовление и анализ органолептических и физико-химических свойств оптимизированного моющего средства.

Итак, перед нами стоит задача разработать новый продукт – средство для мытья посуды - с заданными свойствами на основе использования ПАВ, полученных из натуральных жирных кислот, безопасного и экологически чистого сырья. Но так как это мыла, и они имеют ограниченную способность растворяться в жесткой воде, плохо растворяются при низких температурах и имеют невысокое пенное число и небольшую по размеру пену, то для расширения их свойств необходимо введение в рецептуру и других, синтетических поверхностно-активных компонентов, которые позволят устранить некоторые недостатки. При этом массовая доля натурального ПАВ в новом продукте должна быть максимально возможной.

В качестве натурального ПАВ данной работе были использованы калийные мыла жирных кислот, полученные методом омыления растительных жиров:



Состав средств для мытья посуды в посудомоечной машине существенно отличается от рецептур для мытья посуды вручную. Если при ручном мытье необходимо наличие высокой и устойчивой пены, то здесь важно, чтобы ее было как можно меньше. Поэтому в моющих средствах для посудомоечных машин отсутствует сильные анионные ПАВ, в них выводят специальные поверхностно-активные вещества, способность которых к пенообразованию искусственно снижены. В частности, для этих целей используют низкопенные неионогенные ПАВ, например, Purafac LF фирмы BASF, представляющие собой алкоксилированные жирные спирты, в которых алкоксильная часть молекулы состоит из смеси этилена и окиси пропилена. Боковые метильные группы в молекуле такого вещества сильно снижают пенообразование без потери моющей способности.

Как правило, рецептуры могут содержать также следующие компоненты:

Lutensol XL (ON 70) – (этоксилаты разветвленного во 2-ом положении деканола) - НПАВ, смачиватели твердых поверхностей, диспергаторы и солюбилизаторы липофильных веществ технологичные и экологичные компоненты моющих средств.

Sokalan PA 25 CL - (полиакрилат) - снижает вязкость суспензий, диспергатор твердых частиц;

Sokalan CP 10 - (модифицированный поликрилат натрия) - используется в водоподготовке, в струйных ЧС высокого давления в средствах для мытья стеклотары;

Trilon A Liquid (или A 92 R, AS) - (хелатообразующие агенты, комплексообразователи на базе нитрилотриуксусной, этилендиаминтетрауксусной и других карбоновых и аминокислот) -используется для связывания тяжелых металлов, как стабилизаторы, активаторы моющего действия, ингибиторы солеотложения;

Гидроксид калия (натрия) – для создания щелочной среды;

Триполифосфаты – комплексообразователь; заменяет диспергаторы (Sokalan PA 25 CL) и другие комплексообразователи (Trilon).

Однако ни одна из представленных типичных рецептов не содержит ПАВ на натуральной основе и не может считаться полностью безопасной для человека и биосферы. Все это говорит об актуальности и целесообразности данной работы.

Итак, перечислим этапы исследования:

- создание и подбор системы ПАВ для моющего средства;
- планирование эксперимента по разработке системы ПАВ средства для автоматического мытья посуды на базе двух видов ПАВ;
- проведение эксперимента на основе матрицы планирования эксперимента;
- обработка результатов с получением математической модели;
- на основании полученной модели оптимизация рецептуры с максимально возможным вводом натуральных ПАВ;
- изготовление моющего средства в лабораторных условиях;
- анализ органолептических и физико-химических свойств нового продукта.

Выбор и обоснование рецептуры моющего средства

В качестве объекта исследования было выбрано средство для автоматического мытья посуды, примерный компонентный состав которого приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Примерный компонентный состав средства для автоматического мытья посуды

Перечень сырья	Возможный диапазон концентраций, %	Действие
Калийное мыло	0-20	ПАВ
Диэтаноламид жирных кислот кокосового масла	0-11	Вспомогательное ПАВ
Спирт этиловый	0-4	Консервант
Эфирное масло полыни	0,1-1	Антимикробный компонент
Трилон Б	0-10	Комплексообразователь
Kathon CG	0-0,1	Консервант
Вода питьевая	до 100	Растворитель

Рассмотрим влияние каждого компонента состава на формирование качества и свойств моющего средства:

- калийные мыла жирных кислот – вещество со слабым жирным запахом. АПАВ, используется как моющая основа в шампунях, гелях для душа и моющих средствах;
- диэтаноламид жирных кислот кокосового масла – НПАВ, загуститель моющих средств на основе АПАВ;
- спирт этиловый – консервант, повышает растворимость основного ПАВ;
- эфирное масло полыни – обладает выраженным антимикробным действием. В концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  подавляет развитие *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Staph. aureus*. Оказывает кровоостанавливающее действие.
- Kathon CG ( смесь метилхлоризотиазолинона и метилизотиазолинона ) – консервант широкого спектра действия – совместим со всеми видами ПАВ, устойчив в диапазоне pH 2-11, термически устойчив, обладает бактерицидным и фунгицидным действием.
- Трилон Б - комплексообразователь на базе этилендиаминтетрауксусной кислоты, используется для связывания тяжелых металлов,
- вода - основной и самый важный растворитель.

Итак мы рассмотрели возможный перечень компонентов моющего средства и теперь можем перейти к конкретному выбору сырья и концентраций. Для этого мы будем использовать метод планирования экспериментов, который не только сократит время, необходимое для проведения эксперимента, но и существенно снизит затраты на него. Для оптимизации содержания компонентов в рецептуре моющего средства в данной работе были использованы симплекс - решетчатые планы Шефе, отражающие связь состава со свойствами исследуемой системы и носящие название «состав-состояние».

При планировании эксперимента предполагается, что изучаемое свойство является непрерывной функцией аргументов и может быть представлено с достаточной точностью полиномами.

Далее получают матрицу эксперимента и с помощью стандартной программы «Статистика 6.0» находят уравнение регрессии, которое является математическим описанием зависимости «состав-состояние».

В исследуемом средстве для автоматического мытья посуды на моющие свойства, которые интересуют нас в первую очередь, больше всего оказывают влияние следующие компоненты: два вида ПАВ ( мыло и диэтаноламид ) и растворитель - спирт. Таким образом концентрации ПАВ и спирта примем в качестве исследуемых факторов (А, В, С). В качестве функций отклика ( $Y_1$ ,  $Y_2$ ), значения которых зависят от состава, мы должны принять наиболее важные функциональные свойства моющего средства ( например, моющая способность, смываемость с посуды, стабильность и высота пены и др.) В данном случае мы остановили свой выбор на следующих двух свойствах и на соответствующих им функциях отклика:

а) моющая способность, которую характеризует краевой угол смачивания ( $Y_1$ ), определяется по профилю капли с помощью прибора катетометра.

б) высота пены, которую характеризует пенное число ( $Y_2$ ).

Далее определяем уровни варьирования факторов (максимальное, минимальное, промежуточные (1/3 и 2/3) значения):

$$\text{Max} - \text{min} = \Delta$$

где: max – максимальное значение фактора,

min – минимальное значение фактора,

$\Delta$ - диапазон варьирования,

$\frac{\Delta}{3}$  - интервал варьирования.

Уровни варьирования факторов эксперимента приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Уровни варьирования компонентов

Обозначение	Исследуемые факторы	Уровни факторов			
		0	1/3	2/3	1
А	Спирт, %	0	1,3	2,7	4
В	Калийное мыло, %	0	6,7	13,3	20
С	Диэтаноламид, %	0	3,7	7,3	11

План эксперимента на основе матрицы планирования трехфакторного эксперимента на четырех уровнях включает 10 опытов. Матрица планирования представлена в таблице 3.

Таблица 3 – Матрица планирования эксперимента и результаты функций отклика

№ Опыта	Матрица планирования в кодированных значениях			Матрица планирования в натуральных значениях, %			Функции Отклика	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	А	В	С	Y <sub>1</sub> , °	Y <sub>2</sub> , мм
1	0	1	0	0	20	0	5,06	350
2	0	0	1	0	0	11	34,8	520
3	2/3	1/3	0	2,7	6,7	0	5,78	340
4	1/3	2/3	0	1,3	13,3	0	5,73	310
5	0	2/3	1/3	0	13,3	3,7	29,80	420
6	0	1/3	2/3	0	6,7	7,3	5,90	415
7	2/3	0	1/3	2,7	0	3,7	8,19	480
8	1/3	0	2/3	1,3	0	7,3	44,29	520
9	1/3	1/3	1/3	1,3	6,7	3,7	7,34	370

Y<sub>1</sub> – краевой угол смачивания, °; Y<sub>2</sub> – пенное число, мм.

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> – исследуемые факторы в кодируемых значениях.

А, В, С – исследуемые факторы в натуральной величине.

Для обработки результатов планирования эксперимента и получения зависимости функции отклика от входящих факторов применялась стандартная программа - “Статистика 6.0”.

Для описания зависимости «состав – свойства» и дальнейшей оптимизации соотношений увлажняющих компонентов в рецептуре применено уравнение 2-го порядка для трехкомпонентных смесей вида:

$$Y=b_1x_1+b_2x_2+b_3x_3+b_{12}x_1x_2+b_{13}x_1x_3+b_{23}x_2x_3+b_{123}x_1x_2x_3$$

где:  $y$  – функция отклика – функциональные свойства моющего средства;

$B$  – коэффициент значимости;

Уравнение регрессии для смеси имеет вид по:

- краевому углу смачивания:

$$Y_1=33.081x_1+8.10x_2+31.76x_3+82.53x_1x_2+121.68x_1x_3-9.41x_2x_3-447.19x_1x_2x_3$$

- пенному числу:

$$Y_2=420.29x_1+358.21x_2+511.79x_3-290.61x_1x_2+153.60x_1x_3-79.15x_2x_3-974.15x_1x_2x_3$$

Графические изображения уравнений регрессии на плоскости и в объеме для выбранных функций отклика – пенное число, краевой угол смачивания - приведены ниже.



### График зависимости краевого угла смачивания от концентраций ПАВ и спирта

$$Y_1 = -33,08X_1 + 8,10X_2 + 31,76X_3 + 82,53X_1X_2 + 121,68X_1X_3 - 9,41X_2X_3 - 447,19X_1X_2X_3$$

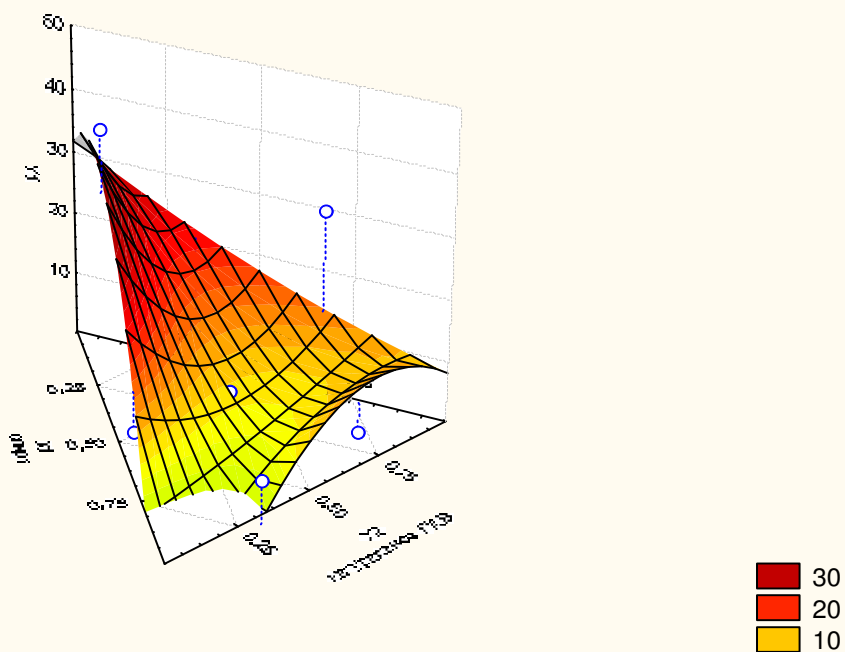


Рис 1 Объемное изображение, показывающее зависимость краевого угла смачивания от концентраций ПАВ и спирта

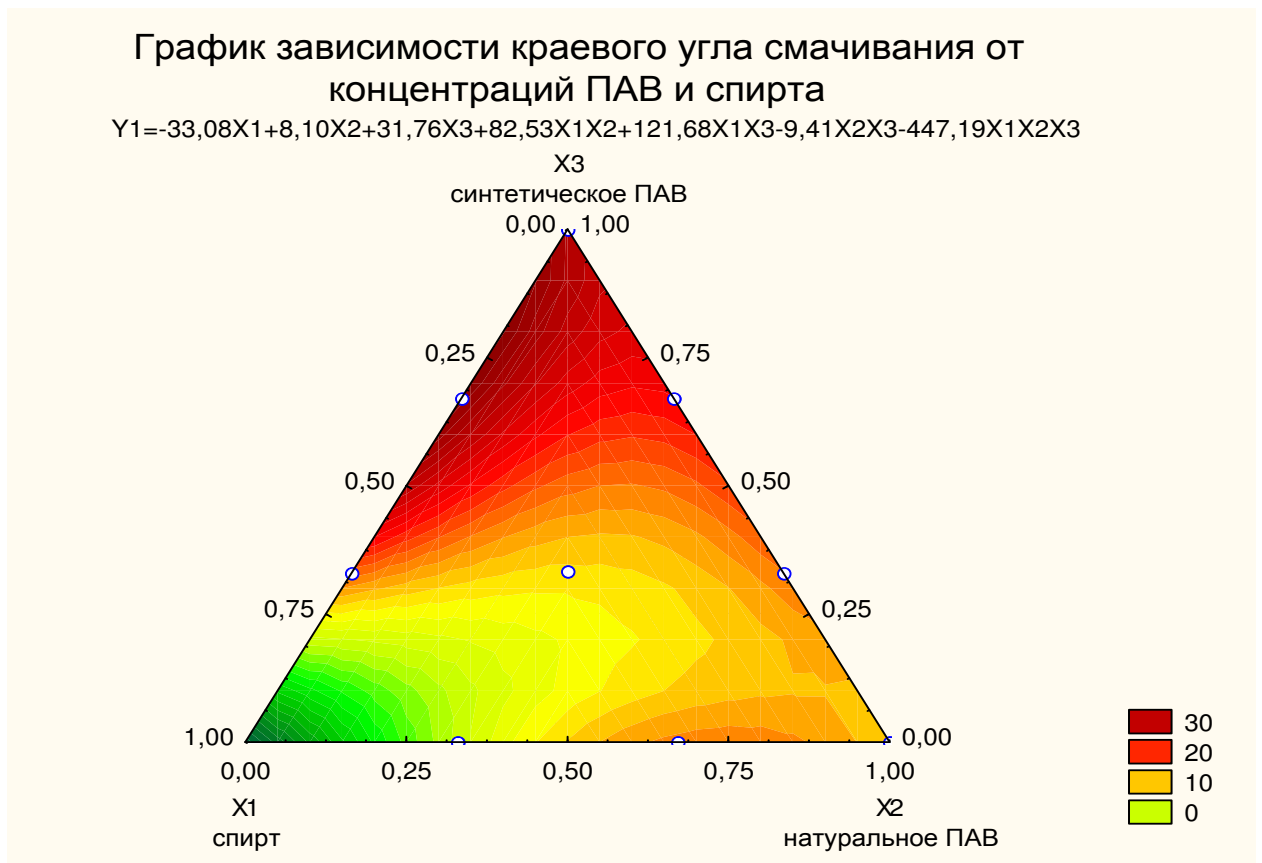


Рис 2 Линии торо, показывающие зависимость краевого угла смачивания от концентраций ПАВ и спирта

### График зависимости пенного числа от концентраций ПАВ и спирта

$$Y_2 = 420.29X_1 + 358.21X_2 + 511.79X_3 - 290.61X_1X_2 + 153.60X_1X_3 - 79.15X_2X_3 - 974.15X_1X_2X_3$$

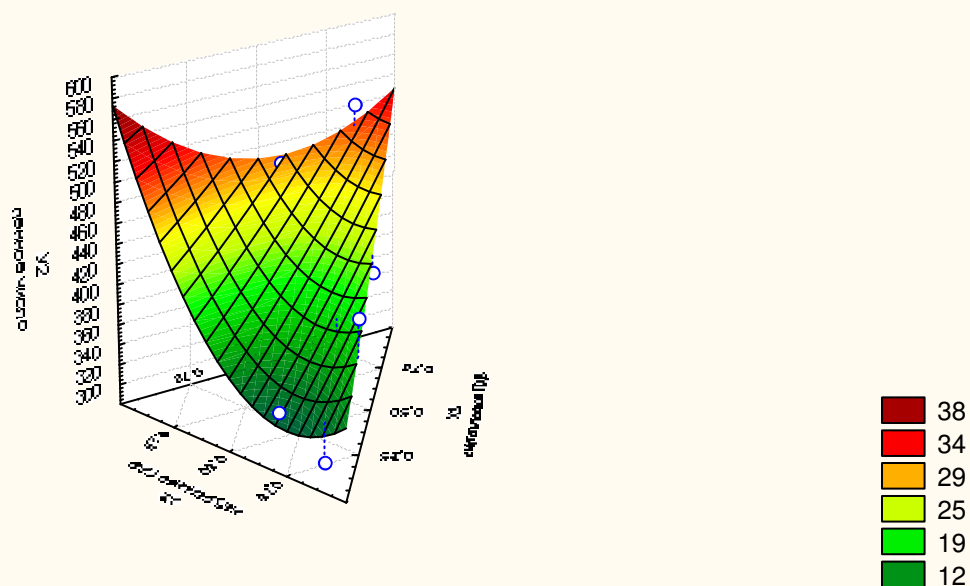


Рис 3 Объемное изображение, показывающее зависимость пенного числа от концентраций ПАВ и спирта

### График зависимости пенного числа от концентраций ПАВ и спирта

$$Y_2 = 420.29X_1 + 358.21X_2 + 511.79X_3 - 290.61X_1X_2 + 153.60X_1X_3 - 79.15X_2X_3 - 974.15X_1X_2X_3$$

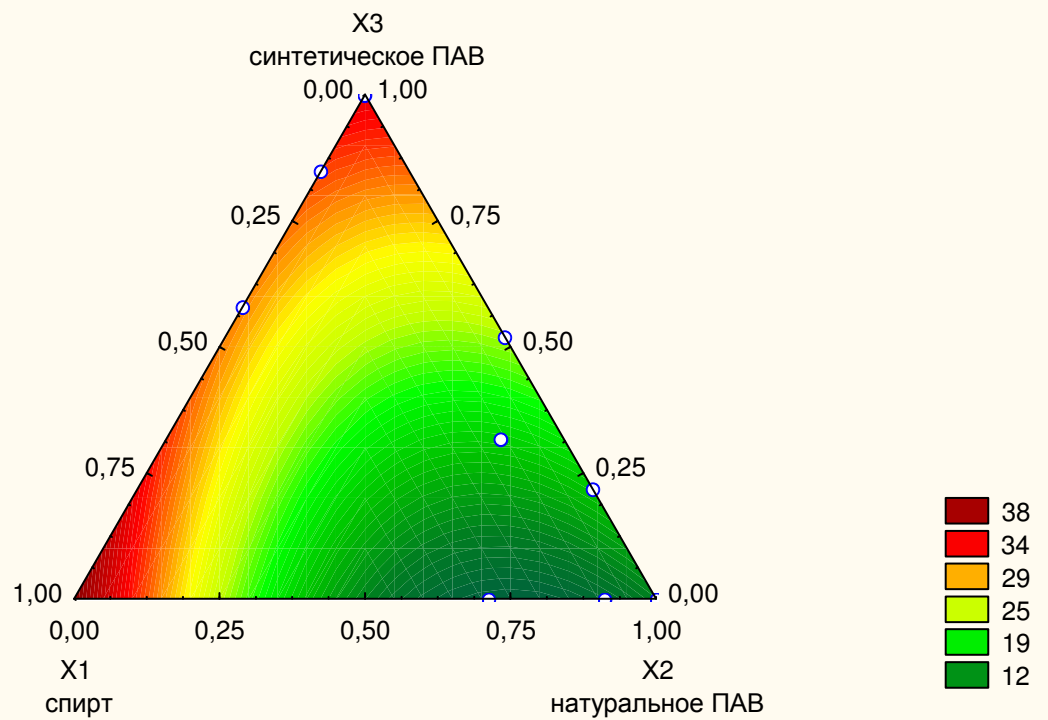


Рис 4 Линии торо, показывающие зависимость пенного числа от концентраций ПАВ и спирта

Зависимости влияния состава системы на ее свойства представлены в виде двух графических вариантов, каждый из которых несет определенную смысловую нагрузку:

- объемное изображение показывает наличие оптимума (рис.1,рис.3);
- изображение на плоскости позволяет определить границы оптимума (рис.2,рис.4).

Теперь на основании изучения графических изображений необходимо провести оптимизацию содержания компонентов в рецептуре моющего средства. Для этого нам необходимо выбрать диапазон концентраций ПАВ и спирта, при котором достигается минимум пенного числа (не более 30 мм) и минимум краевого угла смачивания, что соответствует максимальному моющему действию.

Визуально определенные с помощью графических изображений зависимости свойств системы от ее состава диапазоны оптимальных значений функций (концентраций ПАВ и спирта) и соответствующие им значения исследуемых факторов приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Диапазоны оптимальных значений функций и соответствующие им диапазоны значений исследуемых факторов

Диапазоны значений функции отклика	Диапазоны исследуемых факторов, %		
	А	В	С
Краевой угол смачивания, $y_1^{\min} = 0 - 10$	2.8 - 4	0 - 12	0 - 5
Пенное число, $y_2^{\min} = 12 - 25$ мм	0.8 - 4	5 - 20	0 – 6.6

Приведенные в таблице диапазоны концентраций по трем выбранным компонентам (спирт, диэтаноламид, калийное мыло) соответствуют минимальным проявлениям функциональных свойств (соответственно пенное число и краевой угол смачивания) в готовом продукте. Но так как диапазоны

ввода по большинству компонентов не совсем совпадают, величины концентраций поверхностно-активных веществ были определены исходя из цели данной работы – введения максимально возможного количества натурального ПАВ.

Также за оптимальную приняли максимальную концентрацию спирта, так как этот компонент выполняет важную функцию - способствует улучшению растворимости калийного мыла в воде.

Концентрация полыни 02% так же была принята в качестве оптимальной, так как при этом значении эфирное масло полыни обладает выраженным антимикробным действием и в то же время придает средству приятный и не слишком сильный аромат

Концентрация трилона Б была принята в значении 10% в связи с введением в рецептуру большого количества мыла и необходимостью предотвратить выпадение в осадок нерастворимых кальциевых и магниевых мыл при мытье посуды в жесткой воде.

Оптимизированная рецептура средства для мытья посуды приведена в таблице 5.

Таблица 5 - Оптимизированная рецептура средства для автоматического мытья посуды

Компонент	Концентрация, %
Калийное мыло	10
Диэтаноламид жирных кислот кокосового масла	5
Спирт	4
Эфирное масло полыни	0,2
Трилон Б	10
Kathon CG	0,1
Вода	до 100

Для подтверждения точности проведенных экспериментов и правильности сделанных выводов моющее средство с оптимизированной рецептурой было приготовлено в лабораторных условиях. Основные интересующие нас свойства представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Органолептические и физико-химические показатели оптимизированного средства для автоматического мытья посуды

Наименование показателя	Характеристики и численные значения
Внешний вид	однородная желеобразная масса
Цвет	светлый
Запах	соответствующий запаху эфирного масла полыни
Водородный показатель	8
Пенное число, мм	25
Краевой угол смачивания, °	8

Органолептические и физико-химические свойства полученного продукта, приведенные в таблице 6, соответствуют заданным и ожидаемым свойствам. Таким образом нами полностью выполнены поставленные задачи.

Выводы по работе:

1. На основании проделанной работы была предложена новая рецептура средства для автоматического мытья посуды, в состав которой входит натуральное ПАВ.

2. Было проведено исследование изменения качественных характеристик растворов ПАВ на основе изучения кривых краевого угла смачивания и пенного числа, и была получена математическая зависимость, по которой можно сделать расчеты, позволяющие прогнозировать и регулировать свойства ПАВ.

3. По результатам исследования была создана композиция и приготовлено средство для автоматического мытья посуды с улучшенной рецептурой.

4. Моющее средство было проанализировано, результаты признаны удовлетворительными.

#### Список использованной литературы

1. Толковый словарь по косметике и парфюмерии. Том 2. Сырье и биологически активные добавки. Изд. 2-е. Под редакцией Т.В. Пучковой, А.А. Родюнина.- М.: ООО «Топ-книга», 2002 г.-264 с.

2. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии: Учеб. пособие для химико-технологических вузов.-М.: Высш. школа, 1978 г. - 319 с.

3. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник./ Под ред. М. Ю. Плетнева. – М.: ООО «Фирма Кламель», 2002, 768с.

4. И. Горлов. Подходы к разработке пеномоющих средств// Sofw – Journal (русская версия) – 1/2000 – 44 – 52с.

5. Бытовая Химия. Информационно-аналитический журнал, №11, октябрь-декабрь 2002

6. Сырье и упаковка для парфюмерии, косметики и бытовой химии. Журнал издательского дома «Красота для профессионалов» №6(35), июль 2003

7. Методические указания к лабораторным работам по дисциплине «Технология производства парфюмерно-косметических продуктов» для студентов специальности 270700 – Технология жиров, эфирных масел парфюмерно-косметических продуктов, специализации 04 – Технология эфирных масел, фитопрепаратов, душистых веществ и парфюмерно-косметических продуктов / Сост. В.Е.Тарасов, А.П.Усов, Т.В.Пелипенко; Кубанский государственный университет. Кафедра технологии эфирных масел. Краснодар: Издательство КубГТУ, 2004. – 48с



8. Практикум по технологии косметических средств: коллоидная химия  
поверхностно-активных веществ и полимеров. – Под ред. В.Е.Кима и  
А.С.Гродского. – М.: Топ-Книга.2002