

**РОЗРОБКА СКЛАДІВ ЗВОРотної ЕМУЛЬСІЇ ДЛЯ ЗНЕЖИРЕННЯ ТА
ЗНЕЖИРЕННЯ-ВИБІЛЮВАННЯ ХУТРА**

В роботі наводяться результати досліджень впливу компонентів зворотних емульсій для знежирення та вибілювання хутрових шкур на показники ефективності знежирення вибілювання, а також на властивості хутрового напівфабрикату. За допомогою методу математичного планування експерименту визначено оптимальні склади зворотних емульсій для обробки хутра.

Ключові слова: хутровий напівфабрикат, емульсійні системи, математичне моделювання, знежирення, вибілювання, межа міцності, еластичність, оптимальний склад.

O.V. SMACHYLO, E.E. KASYAN
Kyiv National University of Technologies and Design

**DEVELOPMENT OF COMPOSITION OF INVERSE EMULSION FOR DEGREASING AND DEGREASING-
BLEACHING OF FUR**

Abstract – This paper presents the results of studies of the influence of components of inverse emulsion for degreasing and bleaching fur skins on the properties of half-finished products.

By using a method of mathematical planning of the experiment received the optimum compositions for the treatment of fur in inverse emulsions.

Rational structure for processing half-finished fur in emulsion systems should contain about 68-69% Perchloroethylene, 0,75-1,25% surfactant and 30% water or 3% solution of hydrogen peroxide. This will ensure receipt of quality skimmed, cleaned and bleached fur with high operational characteristics and good looks.

Keywords: Fur cake mix, emulsion systems, mathematical modelling, degreasing, bleaching, tensile strength, elasticity, optimal composition

Вступ

Оброблення хутрового напівфабрикату та одягу з хутра і відновлення його споживчих властивостей є найбільш трудомісткою і проблематичною задачею. Для знежирення хутрового напівфабрикату та хімічного чищення виробів із хутра ще досить активно використовують перхлоретилен (ПХЕ), який іноді замінюють "вологим" чищенням, що є екологічно більш безпечним у порівнянні із традиційним "сухим". Проте впровадження у виробництво "вологого" чищення стримується великою вартістю самої технології та обладнання [1].

Емульсійні системи дозволяють поєднати переваги "сухого" знежирення (легкість видалення жирових речовин) та позитивні якості "вологого" (видалення водорозчинних забруднень). У зв'язку з цим для підвищення ефективності процесів знежирення хутрової сировини й напівфабрикату та чищення хутрових виробів є актуальним застосування водних емульсійних систем зворотного типу, що також дає можливість використовувати існуюче обладнання.

Процеси знежирення хутрових шкур при підготовці до фарбування та чищення хутрових виробів часто супроводжуються процесом вибілювання. Поєднання процесів емульсійного знежирення та вибілювання хутра забезпечить оптимальне видалення жирових та інших забруднюючих речовин з волосяного покриву і шкірної тканини, а також при необхідності допоможе усунути натуральне забарвлення пігментованого волосу та жовтизну непігментованого волосу.

Експериментальна частина

Виконані дослідження дають змогу оцінити роль компонентів зворотних емульсійних систем (ЗЕ) на властивості емульсій та їх вплив на знежирення хутрової сировини і напівфабрикату. Як показано раніше [2], ПХЕ ефективно видаляє жирові компоненти хутрових шкур, але є зовсім інертними до забруднень нежирового характеру, тобто водорозчинних. Вода дозволяє перевести ці забруднення у розчин і разом з поверхнево-активною речовиною (ПАР) моноетаноламідом (МЕА) емульгувати їх та видалити з напівфабрикату.

При вивченні властивостей суміші, які залежать лише від співвідношення компонентів, факторний простір являє собою правильний симплекс. Для таких систем виконується співвідношення, коли сума відносних концентрацій усіх компонентів суміші дорівнює одиниці. При цьому відносна концентрація кожного компонента змінюється від 0 до 1, тобто в межах 0–100 %.

Виходячи з попередніх досліджень впливу МЕА на стабільність зворотних емульсій та ефективність знежирення, його відносна концентрація в системі має бути в межах 0–5 %. Отже, концентрації компонентів у досліджуваній композиції змінювались у межах: МЕА – (x_1) – 0–5 %, води – (x_2) – 0–100 %, ПХЕ – (x_3) – 0–100 %. В якості функцій відгуку вибрані наступні показники зворотної емульсії: Y_1 – стійкість ЗЕ до розшарування, хв; Y_2 – ефективність знежирення, %. Показник "ступінь знежирення" розраховується як сума відсотків видалення жирових та водорозчинних забруднень з хутрового напівфабрикату.

При наявності обмежень зміни концентрацій деяких компонентів емульсії (МЕА) локальна область на діаграмі являє собою неправильний симплекс. У цьому випадку проводиться перенормування і

склади в вершинах локального симплекса приймаються за псевдокомпоненти (z_1, z_2, z_3). План експерименту і значення функцій відгуку наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристика плану

№	План						Вихідні змінні			
	z_1	z_2	z_3	x_1	x_2	x_3	Y_{11}	Y_{12}	Y_{21}	Y_{22}
1	1	0	0	5	0	95	0	0	73,3	73,1
2	0	1	0	0	100	0	0	0	15,6	15,3
3	0	0	1	0	0	100	0	0	70,2	70,7
4	0,7236	0,2764	0	3,618	27,64	68,742	140,4	148,1	95,3	95,2
5	0,2764	0,7236	0	1,382	72,36	26,258	190,5	191,2	35,4	35,2
6	0,7236	0	0,2764	3,618	0	96,382	0	0	64,4	64,1
7	0,2764	0	0,7236	1,382	0	98,618	0	0	61,3	61,1
8	0	0,7236	0,2764	0	72,36	27,64	10,4	10,2	20,7	20,3
9	0	0,2764	0,7236	0	27,64	72,36	5,3	5,5	75,3	75,8
10	0,3333	0,3333	0,3334	1,6665	33,33	65,00	120,3	120,8	95,4	95,7
11	0,22	0,22	0,56	1,1	22	76,9	130,6	130,7	88,1	88,6
12	0,22	0,56	0,22	1,1	56	42,9	90,5	90,9	92,2	92,7
13	0,56	0,22	0,22	2,8	22	75,2	140,5	141,3	93,4	93,6
14	0,44	0,12	0,44	2,2	12	85,8	130,7	129,5	3,1	3,2
15	0,44	0,44	0,12	2,2	44	53,8	110,7	109,9	45,7	45,3

Планування експерименту і отримання його математичної моделі виконується в системі координат псевдокомпонентів. Для проведення експерименту здійснюють перехід від псевдокомпонентів z_1 до початкових компонентів x_1 . В якості моделі для трикомпонентної системи використано поліном третього порядку. Отримані моделі вихідних змінних мають вигляд:

$$Y_1 = 825,2z_1z_2 + 37,5z_2z_3 - 279,51z_1z_2(z_1 - z_2) + 27,95z_2z_3(z_2 - z_3) + 652,5z_1z_2z_3 \quad (1)$$

$$Y_2 = 73,2z_1 + 15,45z_2 + 70,45z_3 + 80,42z_1z_2 + 125,0z_2z_3 + 160,91z_1z_2(z_1 - z_2) + 1,91z_1z_3(z_1 - z_3) - 419,96z_2z_3(z_2 - z_3) + 1518,7z_1z_2z_3 \quad (2)$$

Адекватність отриманих рівнянь (1) і (2) перевіряли за допомогою t -критерію Стьюдента, використовуючи 5 контрольних точок (11–15) плану експерименту (табл. 1). При кількості дослідів $N=15$, числі паралельних дослідів $n=2$ і рівні значимості $p=0,05$ табличне значення критерію Стьюдента $t_r=2,13$. Для всіх контрольних точок t -співвідношення менше табличного, тобто моделі (1)–(2) є адекватними.

З метою вивчення впливу складу зворотної емульсійної системи на її властивості виконано відповідні розрахунки значень вихідних змінних та побудовано криві рівних значень показників Y_1 та Y_2 на площині правильного симплекса в системі координат псевдокомпонентів (рис. 1).

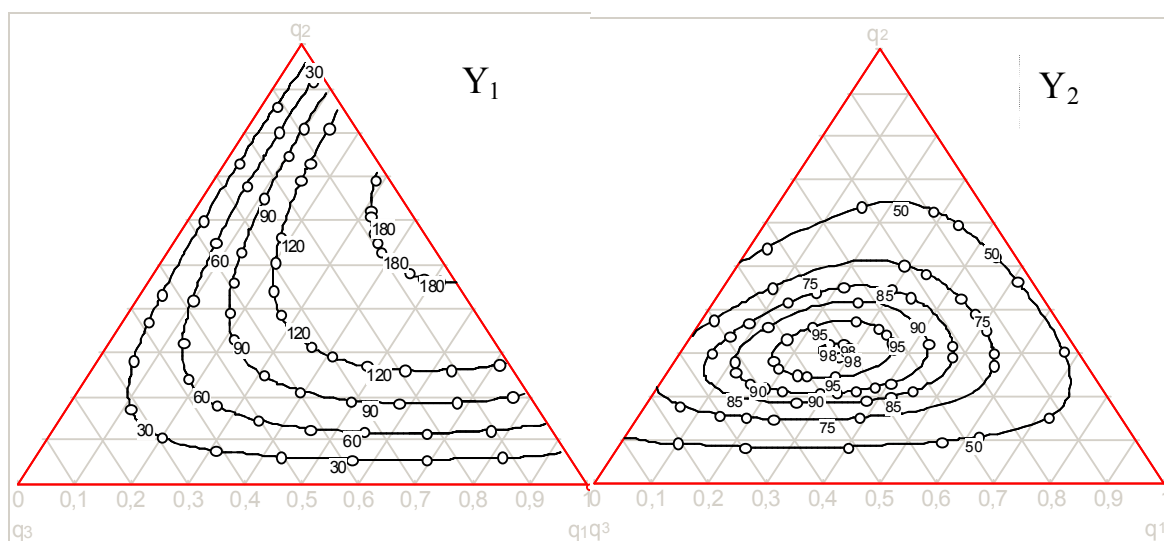


Рис. 1. Криві рівних значень показників емульсійних систем

Для практичного використання результатів аналізу регресійних моделей виконують перехід від псевдокоординат до натуральних змінних за допомогою формул переведення координат із однієї системи в іншу [3]. Використовуючи розраховані формули зв'язку між координатами z_i і x_i : $x_1 = 0,05 z_1$; $x_2 = z_2$; $x_3 = 1 - z_2 - 0,05 z_1 = 1 - x_1 - x_2$; можна визначити співвідношення зворотних емульсій в початкових (натуральних) координатах, при яких значення кожної вихідної змінної набувають максимальних значень Y_{max} (табл. 2).

Оптимальні співвідношення компонентів

Функція відгуку	Псевдокомпоненти			Компоненти			Y _{max}	Y _{optm}
	z ₁	z ₂	z ₃	x ₁	x ₂	x ₃		
Y ₁	0,4	0,6	0	2	60	38	211,4	75,5
Y ₂	0,25	0,3	0,45	1,25	30	68,75	99,0	97,3
Оптимальний варіант	0,15-0,25	0,3	0,55-0,45	0,75-1,25	30	69,25-68,75	–	–

Як видно з діаграм (рис. 1), найбільша стабільність зворотних емульсійних систем (близько 3,5 год) досягається при співвідношенні води і ПХЕ 60/38 та кількості МЕА 2 %. Найбільший вплив на стабільність ЗЕ спричиняють МЕА та вода; зростання частки ПХЕ в емульсії негативно впливає на її стійкість до розшарування.

Ступінь знежирення напівфабрикату також залежить від співвідношення компонентів ЗЕ. Однак, на цю вихідну змінну більш істотно впливають частка органічного розчинника та ПАР. Як видно з рис. 1, максимальна ефективність знежирення (99 %) досягається при співвідношенні компонентів ПХЕ:Н₂О:МЕА = 68,75:30:1,25 %. Для побудови узагальненої функції бажаності *D* перетворюють виміряні значення відгуків у безрозмірну шкалу бажаності *d* за допомогою методу кількісних оцінок з інтервалом значень бажаності від нуля до одиниці. Значення *d*=0 (або *D*=0) відповідає абсолютно неприйнятному значенню даного відгуку; 0,63-0,79 – хорошему; 0,80-0,99 – дуже хорошему значенню; а *d*=1 (або *D*=1) – найкращому значенню відгуку, причому подальше його покращання або неможливе, або не має рації. Для проведення ефективного процесу знежирення та подальшої регенерації відпрацьованого складу зворотної емульсії повинні бути стабільними протягом 60–90 хв. Цей час достатній для обробки напівфабрикату і наступного подавання відпрацьованого складу на регенерацію з метою повторного використання складових емульсії.

Необхідною умовою якісного знежирення хутрових шкур (як сировини, так і напівфабрикату) є незначний залишковий вміст жирних речовин у волоссі не менше 2%. Таким чином, вибрані наступні обмеження вихідних змінних для пошуку оптимального складу ЗЕ: Y₁ – 60–90 хв чи 1–1,5 год; Y₂ – 95–98 %.

Шляхом регресійного аналізу моделей (1)–(2) отримані оптимальні співвідношення компонентів ЗЕ та оптимальні функції відгуку Y_{optm}, що характеризують високу стабільність ЗЕ та ефективність знежирення хутрових шкур, а саме: вміст МЕА – 0,75–1,25 %, Н₂О – 30 %, ПХЕ – 69,25–68,75 % (табл. 2, рис. 2). При цьому, значення узагальненої функції бажаності *D* для даного варіанту оптимізації (з рухом до оптимального показника ступеня знежирення) становить 0,78–0,8, що є дуже хорошим значенням.

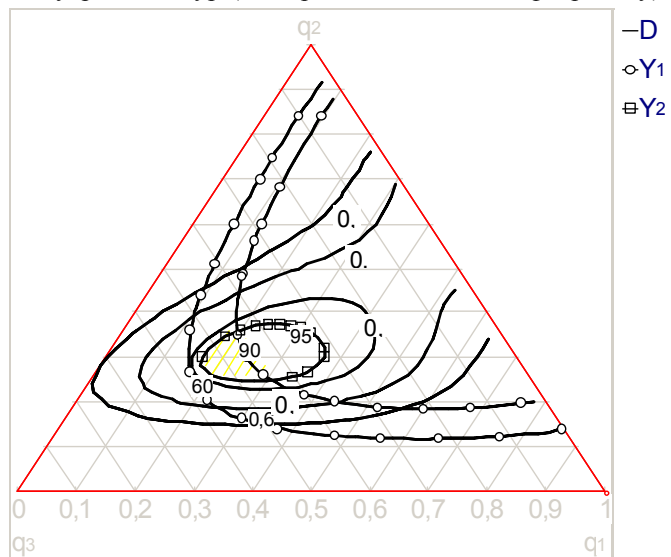


Рис. 2. Оптимальна область складу зворотної емульсії для знежирення

Аналогічно визначений оптимальний склад для знежирення та вибілювання (ЗЕВ) хутрового напівфабрикату, що містить пероксид водню: вміст МЕА 0,75–1,25 %, Н₂О₂ (30%) – 5–3 %, ПХЕ – 69,25–68,75 %, Н₂О – 25–27 %. У цьому випадку функціями відгуку були вибрані ступінь білизни волоссяного покриву та його міцність. Для дослідження впливу компонентів зворотних емульсійних систем на властивості хутрового напівфабрикату, використовуючи результати математичного планування, вибрані варіанти зворотних емульсій для знежирення (варіанти 1–3) та знежирення-вибілювання (варіанти 4–6), що характеризуються різним співвідношенням компонентів (табл. 3).

Таблиця 3

Склади зворотних емульсій ЗЕ та ЗЕВ

№ п/п	Показник	Варіанти					
		1	2	3	4	5	6
1	Перхлоретилен	49,5	69,0	88,5	49,5	69,0	88,5
2	Моноетаноламід	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5
3	Вода	50	30	10	44	26	9
4	Пероксид водню (30-відсотковий)	-	-	-	6	4	1

Співвідношення компонентів ЗЕ та ЗЕВ у варіантах 2 і 5 містяться в межах оптимальних областей, а у решті варіантів – за їх межами. Показники якості знежирення та вибілювання хутрового напівфабрикату, а також властивості обробленого хутра наведені в таблиці 4.

Таблиця 4

Вплив складу емульсійних систем на показники хутрового напівфабрикату

№ п/п	Показник	Варіанти					
		1	2	3	4	5	6
1	Кількість жирових забруднень, %: до/після обробки	<u>66,2</u> 9,3	<u>65,8</u> 1,8	<u>65,3</u> 0,9	<u>66,0</u> 8,8	<u>66,6</u> 1,6	<u>65,7</u> 0,6
2	Ступінь видалення жирових забруднень, %	85,9	97,3	98,6	86,7	97,6	99,1
3	Кількість водорозчинних забруднень, %: до/після обробки	<u>33,8</u> 0,8	<u>34,2</u> 1,2	<u>34,7</u> 9,9	<u>34,0</u> 0,6	<u>33,4</u> 0,9	<u>34,3</u> 8,5
4	Ступінь видалення водорозчинних забруднень, %	97,6	96,6	69,5	98,2	97,3	75,2
5	Межа міцності шкірної тканини при розтягуванні, МПа	7,2	6,9	5,6	6,9	6,0	5,2
6	Відносне видовження шкірної тканини при напруженні 4,9 МПа, %	46,0	43,7	33,6	34,0	38,6	41,7
7	Відносне видовження шкірної тканини при розриванні, %	54,0	45,3	37,7	36,6	40,8	44,0
8	Ступінь білизни волосу, %	-	-	-	85,3	79,8	54,2
9	Міцність волосу, 10 ⁻² Н	28,3	24,6	18,7	19,4	21,6	24,3
10	Стирання волосяного покриву, %	7,8	8,4	10,6	8,6	10,5	11,8
11	Стійкість волосу до дії лугу, %	17,5	14,0	12,3	10,3	8,8	7,7
12	Температура зварювання, °С	85	84	83	81	82	81

Висновки

Важливими характеристиками якості хутрового напівфабрикату є показники міцності та деформації шкірної тканини та волосу. Збільшення вмісту в системі органічного розчинника призводить до інтенсифікації процесу знежирення, внаслідок чого з волосу та шкірної тканини видаляються наявні жирові речовини. Подібна залежність спостерігається і при аналізі властивостей шкірної тканини, на що вказує зниження її міцності, деформації та температури зварювання.

Надмірне знежирення хутра призводить до деструкції білка, і як наслідок, погіршення якості напівфабрикату. Як видно з отриманих даних, ці властивості погіршуються при збільшенні частки розчинника та окислювача в системі. Ступінь білизни волосяного покриву зумовлена концентрацією пероксиду водню, збільшення якої зазвичай призводить до погіршення експлуатаційних характеристик хутрових шкур.

Отже, раціональним можна вважати наступні склади для знежирення хутрового напівфабрикату в емульсійних системах, що містять близько 68–69 % перхлоретилену, 0,75–1,25 % поверхнево-активної речовини та 30 % води або 3-відсоткового розчину пероксиду водню. Застосування саме таких складів для знежирення забезпечує отримання якісно знежиреного, очищеного та вибіленого хутра з високими експлуатаційними характеристиками і хорошим зовнішнім виглядом.

Література

1. Технология химической чистки и крашения / Федорова А.Ф. – М. : Легпромбытгиздат, 1990. – 320 с.
2. Смачило О.В. Вплив емульсійної обробки на характеристики міцності та деформації шкірної тканини / О.В. Смачило // Вісник Хмельницького національного університету. – 2006. – № 6. – С. 257–260.
3. Ахназарова С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М. : Высшая школа, 1985. – 327 с.

References

1. Fedorova A.F. Technology of dry cleaning and dyeing. – M. : Legprombytizdat, 1990. – 320 p. [in Russian]
2. Smachylo O. Influence of emulsion treatment on strength and deformation characteristics of skin tissue / Herald of Khmelnytsky National University. - 2006. - № 6. - P. 257-260. [in Ukrainian]
3. Ahnazarova S.L., Kafarov V.V. Methods of optimization of experiments in chemical technology. M: Higher School, 1985. - 327 p. [in Russian]