

УДК 661.185.6

**ОБЕЗЖИРИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СИНЕРГЕТИЧЕСКИХ
КОМПОЗИЦИЙ ПАВ****Убушуева И. Г., Чурсин В. И.**

Московский государственный университет дизайна и технологий, РФ, г. Москва

В статье показано, что регулирование свойств композиций ПАВ путем использования синергетических соотношений компонентов, введения в их состав вспомогательных добавок, в том числе ферментных препаратов, позволяет получить обезжиривающие составы с высокими технологическими характеристиками. Установлено, что многокомпонентные составы характеризуются высокой степенью удаления природных жиров.

Ключевые слова: обезжиривание, поверхностно-активные вещества, композиции, ферменты, природный жир

При разработке многокомпонентных обезжиривающих композиций, обладающих высокой эффективностью, большое значение имеет выбор оптимального соотношения основных компонентов и вспомогательных добавок [1-3]. Этот процесс трудно спрогнозировать заранее, а нахождение наиболее оптимального решения требует комплексных исследований физико-химических и технологических свойств таких композиций. В работе [4] показано, что обезжиривающее действие неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) в значительной степени зависит от природы натурального жира. Таким образом, основной задачей технолога является создание системы ПАВ, которая бы эмульгировала натуральный жир наиболее эффективно. Свойства композиций можно регулировать не только соотношением ПАВ, но и введением различных вспомогательных добавок (органических растворителей, ферментов, щелочных реагентов). Экспериментально показано, что многокомпонентные композиции целевого назначения, разработанные в соответствии с вышеизложенными принципами, характеризуются более высокой эффективностью удаления жировых загрязнений [2].

Постановка задания

Целью работы являлась оценка эффективности новых обезжиривающих композиций в производстве кож из свиного сырья.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали синергетические смеси НПАВ синтанол/неонол 9-6 (композиция 1) и синтанол/неонол 9-10 (композиция 2), а также

ферментный препарат липолитического действия Липекс (производства фирмы Novozymes Дания). Липекс представляет собой модифицированную липазу, полученную ферментацией генетически измененных микроорганизмов рода *Aspergillus*. Нами использован фермент в жидкой форме Липекс 100 L [5]. Относительную липолитическую активность фермента определяли по методу [6].

Результаты исследований и их обсуждение

Известно, что применение ферментов в процессе обезжиривания свиного сыра дает положительный эффект [7], однако без использования ПАВ не удастся достигнуть высокой степени удаления жира. Кроме того, ряд ферментов теряют свою активность в присутствии ПАВ. Для оптимизации состава многокомпонентной композиции, включающей ферментный препарат Липекс, необходимо оценить влияние компонентов на его ферментативную активность. В табл. 1 приведены результаты определения активности Липекса в композициях, в том числе в присутствии органического растворителя.

Таблица 1

Липолитическая активность фермента в различных композициях

Композиция	Липолитическая активность, ед.
Композиция 1 + Фермент	47,5
Композиция 1 + органический растворитель + Фермент	66,5
Композиция 2 + Фермент	23,8
Композиция 2 + органический растворитель + Фермент	9,5

Примечание: Липолитическая активность исходного фермента –33,3 ед.

Из представленных данных видно, что в композиции 1 активность Липекса возрастает, а в композиции 2 снижается. Можно констатировать, что в композиции 1, особенно в присутствии органического растворителя, наблюдается синергетический эффект. Существенный рост активности в составе, где присутствует более гидрофобный ПАВ, по всей видимости, объясняется взаимодействием неполярных олеофильных групп фермента с аналогичными группами неанола 9-6, что приводит к образованию смешанных мицелл или ассоциатов. В соответствии с литературными данными [8], стабилизация пространственной структуры глобулярных белков во многом определяется интенсивностью гидрофобных взаимодействий с молекулами

ПАВ, что способствует образованию в глобулах белков неполярных областей. Повышение активности Липекса в композиции 1 в присутствии органического растворителя возможно обусловлено не только стабилизацией пространственной структуры фермента, но и увеличением электростатического взаимодействия субстрата с полярными группами фермента в неполярной среде с низкой диэлектрической проницаемостью. Кроме того известно, что активность липолитических ферментов зависит от степени дисперсности субстрата. Органический растворитель способствует дополнительному диспергированию жира, что обеспечивает большую доступность для молекул фермента частиц, располагающихся на границе раздела фаз. В литературе этот эффект получил название микроэмульсионный катализ [9]. Результаты эксперимента позволили обосновать выбор композиции, в которую целесообразно вводить ферментный препарат для усиления моющего и обезжиривающего действия.

В ходе экспериментов отработывали оптимальные режимы обезжиривания на каждой стадии технологического процесса, а именно при отмоке, обезволаживании, золении. За основу принята методика производства кож для верха обуви из свиного сырья. Расход обезжиривающей композиции варьировали от 0,5 до 1,5 %, в пересчете на массу сырья, с интервалом 0,5 %. Влияние композиции на эффективность технологических процессов оценивали по степени обводненности сырья, степени ослабления связи волоса с дермой, степени набухания голя. Содержание жира определяли рефрактометрическим методом с использованием бромнафталина [7].

Известно, что применение ПАВ в кожевенном производстве способствует интенсификации технологических процессов. Использование ПАВ в процессе отмоки свиных шкур, кроме обезжиривающего действия, ускоряет обводнение. Как следует из рис.1, наибольшая степень обводненности шкур достигается при меньшей концентрации композиции 1. Причем приведенная зависимость имеет ступенчатый характер, который объясняется, тем, что композицию вводили в две стадии с промежуточным отстаиванием и сливом обрабатывающей жидкости. Таким образом, наглядно продемонстрирована эффективность применения незначительного расхода ПАВ в два приема, поскольку, как это следует из графика, через два часа отмоки рост влагосодержания шкуры прекращается.

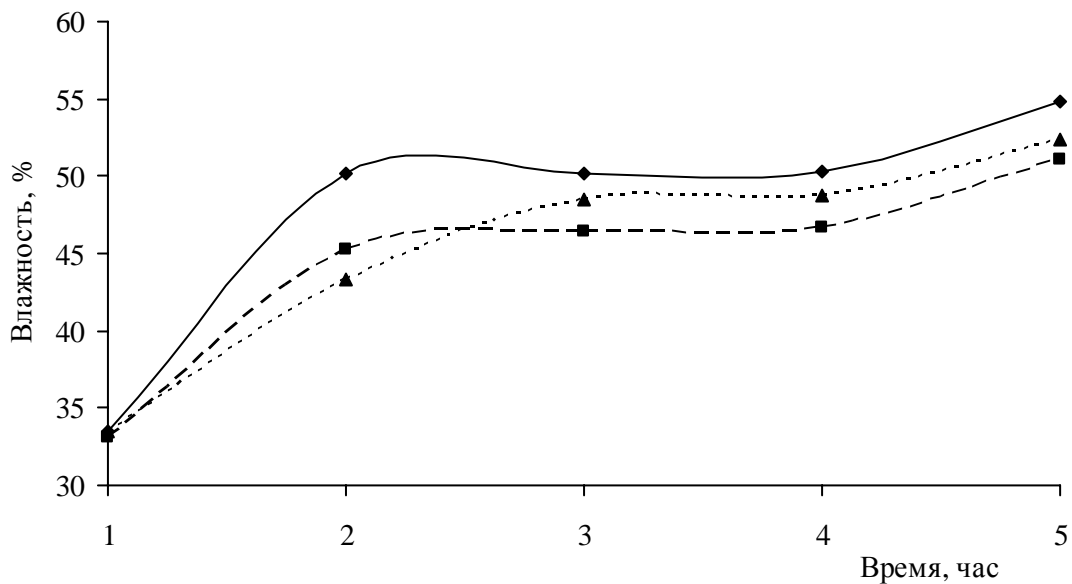


Рис.1 Изменение влажности сырья в процессе отмоки при расходе композиции 1, % : – 0,5; – 1; – 1,5

—◆— 0,5 —■— 1 ...▲... 1,5

В процессе отмоки, проводимой в щелочной среде, происходит частичное ослабления связи волоса с кожей. Это ослабление тем больше, чем более доступны для щелочных реагентов луковицы волоса, что в свою очередь определяется эффективностью применяемых ПАВ. Как следует из диаграммы, представленной на рис.2 наибольшее ослабление связи волоса с кожей наблюдается при расходе композиции 1,5 %, от массы сырья.

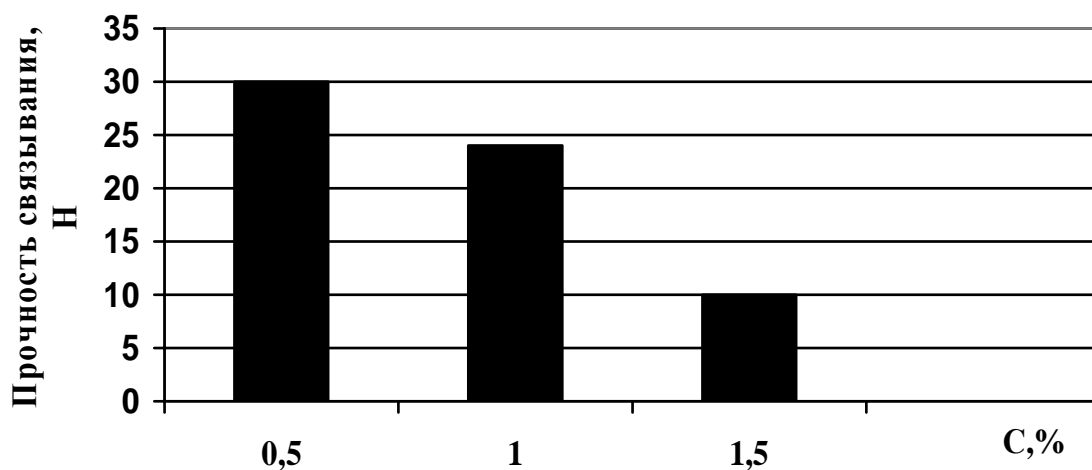


Рис.2. Влияние расхода композиции 1 на прочность связи волоса с кожей

Характерно, что при этом расходе отмечается и высокая обезжиривающая способность испытываемой композиции (рис. 3).

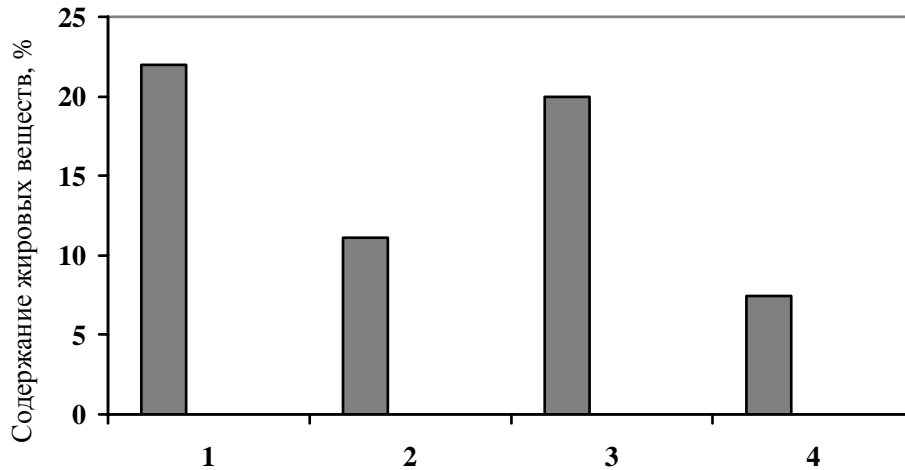


Рис.3. Влияние расхода композиции (% от массы сырья) на степень обезжиривания сырья:
1 - контрольный вариант; 2 - 0,5; 3 - 1,0; 4 - 1,5

В работе [10] было показано, что эффективность обезжиривающего действия различных препаратов можно оценивать по данным релаксационной спектроскопии. Положительной стороной этого метода неразрушающего контроля является то, что изменения, происходящие в структуре дермы, можно проследить на одних и тех же образцах в течение всего цикла обработки (рис.4).

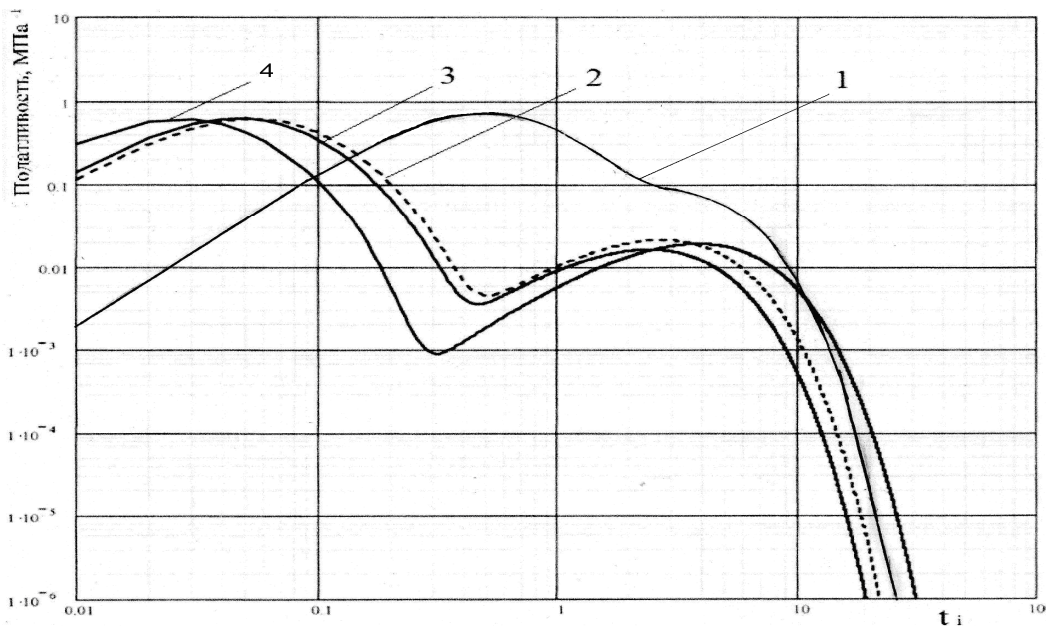


Рис. 4. Спектры релаксации образцов шкуры до (1) и после отмоки, совмещенной с обезжириванием, с расходом композиции 1 (%):
2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 1,5.

Как видно, основные изменения наблюдаются в области медленных релаксационных процессов с $T > 1$ сек, которые характеризуют надмолекулярный уровень структуры коллагена (волокна, пучки волокон), что свидетельствует об освобождении структуры дермы от жировых включений, которые в консервированной шкуре находятся в порах межволоконном пространстве, и существенно затрудняют ее способность к релаксации. При удалении жира межструктурные пространства освобождаются и волокна дермы (пучки волокон) релаксируют с большим периодом времени. Высокую эффективность обезжиривания показала композиция 1 при расходе 1,5 %. Таким образом, с учетом результатов определения степени обводненности кожи, связи волоса с кожей и обезжиривающей способности на стадии отмоки оптимальным расходом композиции 1 следует считать 1,5 % от массы сырья.

При переработке свиных шкур особое место отводится процессам зольения и обезволаживания, в результате которых обеспечивается удаление щетины и разволокнение структуры дермы. Ослабление связи волоса с кожей проводили по методике [11], предусматривающей применение карбоната натрия, сульфита натрия и незначительного количества сульфида натрия (0,1%). Обработку осуществляли при температуре 40 °С в присутствии композиции 1. Эффективность действия ПАВ в зависимости от концентрации приведена в табл 2.

Таблица 2

Эффективность действия обезжиривающей композиции на различных стадиях обработки в зависимости от концентрации

Наименование показателя	Расход, %		
	0,5	1	1,5
Прочность связи волоса с кожей, Н	30	24	10
Содержание жировых веществ, %	12,36	10,9	8,6
Степень набухания, % 2 часа зольения 4 часа зольения 24 часа	64	71	75
	75	82	86
	83	91	95
Температура сваривания дубленого полуфабриката, °С	93	95	98

Следует отметить хорошую корреляцию между обезжиривающей способностью композиции и ослаблением связи волоса с кожей. Установлено, что при расходе

композиции 1,5 %, от массы сырья, прочность связи волоса с дермой снижается в три раза, по сравнению с расходом 0,5 %. При этом обезжиривающая способность увеличивается в 1,5 раза.

Влияние обезжиривающей композиции на процесс зolenия оценивали по степени набухания образцов в течение 2-х, 4-х часов обработки и после завершения процесса (табл.2). Как видно наибольшая степень набухания соответствует расходу композиции 1,5 %.

Выводы

Присутствие ПАВ в зольной жидкости способствует дополнительному набуханию коллагеновых волокон за счет гидрофиллизации их поверхности, что интенсифицирует диффузию молекул воды и щелочных реагентов в тонкую структуру дермы. Такой эффект в сочетании с обезжиривающим действием композиции должен положительно сказаться на проникновении и связывании дубителя с функциональными группами коллагена при последующем дублировании. Результаты определения температуры сваривания образцов полностью подтвердили данное предположение. На основании полученных данных определены основные технологические режимы производства кож из свиного сырья с использованием новой обезжиривающей композиции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оценка и оптимизация соотношений активной основы для синтетических моющих средств с низкой экологической опасностью / Тихонова Ю.В., Ломакин С.П., Филатова Э.С. и др. / Башкирский химический журнал. – 2009. – Т.16. – № 4. – С.160-162.
2. Чурсин В.И. Обезжиривание свиного сырья органоводными ПАВ / В.И. Чурсин Ш.А. Маллашахбанов / Кожевенно-обувная промышленность. – 2005. – №2. – С. 43-46.
3. Петрунина Л.С. Влияние природы поверхностно-активных веществ на десорбцию жировых загрязнений с поверхности текстильных материалов / Л.С. Петрунина, Т.Е. Баланова, В.В. Сафонов / Известия Вузов. Технология текстильной промышленности. – 2009. – № 3 (316). – С.143-146.
4. Илькович В.П. Смачивание поверхности натуральных жиров растворами НПАВ / В.П. Илькович, В.И. Чурсин / Дизайн и технологии. – 2012. – № 27. – С. 41-46.

5. Препарат «Липекс» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.novozymes.com/en/Pages/default.aspx>
6. Данилкович А.Г. Практикум по химии и технологии кожи и меха: Учеб. пособие для вузов / А.Г. Данилкович, В.И. Чурсин – М.: ЦНИИКП, 2002. – 413 с.
7. Шестакова И.С. Ферменты в кожевенном и меховом производстве / И.С. Шестакова, Л.В. Моисеева, Т.Ф. Миронова. – М.: Легпромбытиздат, 1990. – 124 с.
8. Чешкова А.В. Изучение стабильности амилаз в присутствии неионогенных поверхностно-активных веществ / А.В.Чешкова, М.В.Панкова, В.А. Козлов / Известия Вузов. Химия и химическая технология. – 2001.– Т.44. – Вып.5. – С. 33-35.
9. Горохова И.В. Изучение каталитических свойств липаз, иммобилизованных в гидрофобных средах : автореф. дисс. на соискание степени канд. техн. наук : спец. 03.00.04 «Биохимия» / И.В. Горохова. – Москва, 2003. – 15 с.
10. Чурсин В.И. Новые ПАВ для обезжиривания овчин / В.И. Чурсин, И.Е. Богданова, Е.С. Клиндухова / Сб. тезисов и докладов VI Межрегиональной научно-практич. конференции «Развитие меховой промышленности России». – М.: Изд-во ИКАР, 2004. – С. 12-16.
11. Методика производства кож для верха обуви, подкладочных, галантерейных, одежных и перчаточных из свиного сырья. – М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1986.– 40 с.

Убушуєва І. Г., Чурсін В. І.

Знежирювальна здатність синергетичних композицій ПАВ

В статті показано, що регулювання властивостей композицій ПАВ шляхом використання синергетичних співвідношень компонентів, введення до складу композицій допоміжних домішок, в тому числі ферментних препаратів, дозволяє отримати знежирювальні склади з високими технологічними характеристиками. Встановлено, що багатоконпонентні склади характеризуються високим ступенем видалення природних жирів.

Ключові слова: *знежирювання, поверхнево-активні речовини, композиції, ферменти, природний жир*

Ubushueva I. G., Chursin V. I.

Degreasing ability for synergetic compositions of surfactants

Regulation of properties for surfactants compositions by use synergetic parities of components, introduction in their structure of auxiliary additives, including fermental preparations, allows receiving a degreasing structure with high technical characteristics. It is established, that multicomponent structures are characterised by high degree of removal for natural fats.

Keywords: *degreasing, surfactants, compositions, enzymes, natural fat*