

Rozšírená možnosť objektívnej optimalizácie násad a vlastností mydiel

VÁCLAV KOMAN

Súhrn. Mydlo — sodné soli mastných kyselín ((počet C > 8) je najrozšírenejší zo súčasných detergentov, ktoré slúžia na očistu ľudského tela. Vlastnosti mydiel determinuje zloženie tukovej nášady, resp. jej mastných kyselín. V práci sa uvádzajú všetky spôsoby, ktoré môžu mydlársku násadu charakterizovať. Ťažisková je hodnota čísla tvrdosti a spôsoby jeho určenia. K spôsobom ručného výpočtu čísla tvrdosti sa pridružujú možnosti jeho určovania na podklade výsledkov z jedinej analýzy mastných kyselín plynovou chromatografiou a potom v spoločnom použití pomôcok: nomogramov, programovateľných minipočítačov až samočinných počítačov s vyššími programovacími jazykmi. Uvádza sa aj konkrétny program a spôsob jeho použitia pri určovaní mydlárskych charakteristík v strojovom kóde programovateľného minipočítača HP-65.

Teoretická časť

Mydlá — soli alkalických kovov mastných kyselín s počtom uhlíkových atómov C > 8 — sú najstarším známym tenzidom s detergentným účinkom, ktoré sú ešte aj v súčasnosti najrozšírenejším prostriedkom na očistu — hygienu ľudského tela. Ich výroba je v rámci tukového priemyslu pričlenená rezortu MPVŽ. Všetky hlavné vlastnosti (povrchová aktivita, micelárne a elektrické vlastnosti), ako aj úžitkové (zmáčavosť, penivosť, antiredepozícia, emulgácia, suspenzácia a vlastná detergentia) sú funkciou zloženia, resp. pomerov MK, t. j. zvolenej zmesi tukov a olejov, tzv. nášady (MTN). To platí pre mydlá vyrobené kontinuálnym, polodiskontinuálnym a diskontinuálnym spôsobom, resp. pre mydlá vyrobené „teplou, poloteplou i studenou cestou“.

K vlastnostiam mydiel, podmienených zložením nášady, patria z technologického hľadiska ešte rozpustnosť, tvrdosť, stálosť peny, mycia účinnosť a vysoliteľnosť.

Doc. Ing. Václav Koman, DrSc., Katedra technickej mikrobiológie a biochémie, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Jánska 1, 812 37 Bratislava.

Triacylglycerolové tuky a oleje, ktoré možno kombinovať v násade na výrobu mydla, možno zhruba rozdeliť na:

- glejové tuky: kokosový tuk, palmojadrový tuk, palmový olej,
- jadrové tuky: hovädzí a baraní loj, stužené rastlinné oleje a rybie trány,
- mäkké oleje: rastlinné oleje a rafinačné masťné kyseliny,
- iné suroviny: tálový olej, syntetické povrchovoaktívne látky (merzoláty), nafténové kyseliny a iné.

Glejové tuky zvyšujú rozpustnosť, penivosť a tvrdosť mydla. Ťažko sa vysolujú.

Jadrové tuky znižujú rozpustnosť a penivosť, ale zvyšujú práciu účinnosť a tuhosť. Lahko sa vysolujú.

Mäkké oleje zvyšujú rozpustnosť. Zvyšujú práciu schopnosť, vysoliteľnosť, rozpustnosť a vláčnosť mydiel.

Vhodnou skladbou tukovej násady (MTN) možno pripraviť mydlá zodpovedajúcich vlastností. Za objektívnu mieru závislosti medzi zložením tukovej násady a vlastnosťami z nej pripraveného mydla sa pokladá: a) vzájomný pomer niektorých MK, b) číslo tvrdosti (ČTv).

Pokiaľ ide o vzájomné pomery niektorých masťných kyselín v mydlárskych násadách, rozlišuje sa celkový pomer nasýtených MK k nenasýteným MK a pomer nasýtených MK, konkrétne pomer kyseliny palmitovej ku kyseline stearovej. Pomer 1 : 1 je v oboch prípadoch optimálny. Mydlá sú vtedy plastické, dajú sa dobre opracovať (pilírovanie, lisovanie), majú pekný vzhľad a neдрáždia pokožku. Typy násady s pomerom NaMK : NeMK = 1 : 1,5 je vhodný pre jadrové — pracie mydlá.

Vzhľadom na jednotlivé nasýtené masťné kyseliny sa berú do úvahy predovšetkým kyselina palmitová a kyselina stearová. Ich optimálny pomer v MNT vzhľadom na konečné vlastnosti vyrobeného mydla je 1 : 1.

Ďalším kritériom pre objektívne posudzovanie tukových surovín v mydlárskej násade vo vzťahu k reprodukovateľnosti konečných vlastností vyrobeného mydla je tzv. číslo tvrdosti (ČTv). Číslo tvrdosti (zaviedol ho Webb roku 1927) [1], v podstate vyjadruje závislosť takých základných fyzikálno chemických konštant, akými sú JČ, ČZ a titer MK. Možno ho vypočítať zo vzťahu

$$\text{ČTv} = 3,7T + JZF, \quad (1)$$

kde JZF je jódzmydelňovací faktor daný rozdielom JČ a ČZ a T je titer MK v °C.

Praktické poznatky, z ktorých sa pri tvorbe a optimalizácii MTN zvyčajne vychádza, sú tieto:

Za ideálny JZF sa berie hodnota 195. To znamená taký tuk, ktorého ČZ je 195 a ktorý neobsahuje nijakú dvojité väzbu, t. j. jeho JČ = 0. Najvyšší titer

MK, ktorý možno pri nejakej tukovej násade očakávať, je 52,7 °C (čínsky rastlinný loj).

Ako základné číslo tvrdosti pre jadrové (pracie) mydlá sa prijala hodnota $\check{C}Tv = 263$. To prislúcha takej násade, ktorá neobsahuje nijaký kokosový tuk.

Za základ toaletného mydla sa ako optimálna a základná hodnota berie $\check{C}Tv$, ktoré je v porovnaní s jadrovým mydlom minimálne o 12 jednotiek vyššie, t. j. $\check{C}Tv = 275$. To znamená, že každé percento pridaného kokosového tuku k mydlárskej násade má za dôsledok zvýšenie jej $\check{C}Tv$ o jednu jednotku.

Kokosový tuk možno v mydlárskych násadách nahrádzať palmojadrovým tukom. V takom prípade sa vyžadované $\check{C}Tv$ vypočíta pomocou vzťahu

$$\check{C}Tv_v = \check{C}Tv_z + 1x + 0,8y, \quad (2)$$

kde x sú diely kokosu, y — diely palmojadra, z — základné, v — vyžadované.

Doteraz uvedené poznatky o $\check{C}Tv$ a MTN vyplývajú v podstate iba z práce [1]. V inej odbornej literatúre týkajúcej sa tenzidov, detergentov, resp. pracích a čistiacich prostriedkov, ktorá je u nás dostupná, charakterizácia a optimalizácia tvorby mydlárskych násad sa v tukovom zameraní neuvádza [2—8].

Základnými otázkami pri skladbe MTN — jej optimalizácie, sú: 1. či sa tvorí násada pre jadrové — pracie mydlo, 2. alebo pre základ toaletného mydla, 3. či MTN je vzhľadom na množstvá jednotlivých tukov daná a treba vypočítavať iba pomery jednotlivých MK a číslo tvrdosti, 4. alebo či z tukových surovín, ktoré sú k dispozícii, treba pomer jednotlivých tukov pre násadu zostaviť tak, aby pomer jednotlivých MK v nej i číslo tvrdosti boli optimálne.

Vo všetkých uvedených prípadoch charakterizácie MTN sú nevyhnutné ako experimentálne podklady: JČ, ČZ, titer MK, resp. poznatok o zložení MK. Tie sa v klasickom prípade experimentálne stanovujú podľa [9], resp. odčítajú z tabuliek [10].

Pokiaľ ide o zastúpenia MK v tukovej násade v súčasnosti najpresnejšie určenie sa získa metódou rozdeľovacej plynovej chromatografie (GLC) za využitia náplňovej kolóny s polárnou stacionárnou fázou dietylglykoljantarátom (DEGJ). Spôsoby, ako možno zo zloženia MK veľmi efektívne spätne určiť JČ, ČZ a iné, boli už opísané [10].

Rýchly spôsob určenia JČ z GLC záznamu zmesi MK mydlárskej násady a pomocou kombinovaného nomogramu, zostrojeného na tento účel, podrobne opisuje práca [11].

Ďalší rýchly spôsob určenia JČ, ČZ i $\check{C}Tv$ a navyše ešte NČ, spaľovacieho tepla, mernej hmotnosti a indexu lomu na podklade jednej GLC analýzy MK

tukovej násady za pomoci združeného priesečníkového nomogramu skonštruovaného na tento účel, podrobne uvádza práca [13].

Príklady výpočtov „v ruke“ pre všetky prípady vyznačené v uvedených bodoch 1—4, názorne dokumentuje práca [13]. Táto práca sa zameriava na spôsoby určovania celého komplexu fyzikálnochemických údajov v MTN na expe-

Tabuľka 1. Priemerné hodnoty jódzmydelňovacích faktorov, titrov a čísiel tvrdosti niektorých olejov a tukov
Table 1. Average values of iodine-saponifying factors, titres and hardness numbers of some oils and fats

Olej — tuk ¹	JZF (ČZ·JČ) ²	Titer ³	ČTv (3,7·Titer + + JZF) ⁴
Stužený rybí tuk ⁵	187,7	49,6	371,2
Čínsky rastlinný olej ⁶	168,0	52,7	363,0
Dhupový tuk ⁷	151,0	54,0	350,8
Borneovský loj ⁸	161,0	49,0	342,0
Kokosové maslo ⁹	158,0	49,0	339,3
Kokosový tuk ¹⁰	250,0	22,5	333,2
Baraní loj (N. Zéland) ¹¹	155,0	47,5	330,7
Hovädzí loj ¹²	150,0	48,0	327,6
Baraní loj (Austrália) ¹³	157,0	46,0	327,2
Kusumový olej ¹⁴	158,0	46,5	330,0
Živica ¹⁵	50,0	72,0	316,4
Palmojadrový tuk ¹⁶	230,0	22,5	313,2
Maslo Shea ¹⁷	120,7	52,0	313,1
Palmový olej ¹⁸	146,0	40,0	294,0
Bravčová masť ¹⁹	137,0	42,0	292,4
Mowahový olej ²⁰	128,0	40,0	276,0
Neemový olej ²¹	128,0	35,7	260,0
Punnalový olej ²²	105,0	33,0	227,0
Raynaový olej ²³	72,0	37,5	210,7
Bavlníkový olej ²⁴	85,0	32,6	205,6
Kurkasový olej ²⁵	91,5	28,0	205,1
Nahorový olej ²⁶	117,0	22,0	198,4
Podzemnicový olej ²⁷	102,0	25,5	196,3
Olivový olej ²⁸	107,3	22,5	190,5
Rybí olej ²⁹	68,3	28,2	172,6
Sezamový olej ³⁰	85,0	23,0	170,1
Veľrybí olej ³¹	66,0	23,0	151,1
Sójový olej ³²	54,0	21,3	132,8
Klíčkový olej ³³	64,5	17,0	127,4
Riečnový olej ³⁴	96,5	3,0	107,6
Horčicový olej (čierna) ³⁵	61,0	7,0	86,9
Ľanový olej ³⁶	15,0	15,0	70,5

¹Oil — fat; ²Iodine-saponifying factor (saponification number — iodine number); ³Titre; ⁴Hardness number (3.7 titre + iodine-saponifying factor); ⁵Hardened fish fat; ⁶Chinese vegetable oil; ⁷Dhupe fat; ⁸Borneo tallow; ⁹Coco-butter; ¹⁰Coco-fat; ¹¹Ram suet (N. Zealand); ¹²Beef suet; ¹³Ram suet (Australia); ¹⁴Cusume oil; ¹⁵Bitumen; ¹⁶Palm-kernel fat; ¹⁷Shea butter; ¹⁸Palm oil; ¹⁹Lard; ²⁰Mowaha oil; ²¹Neeme oil; ²²Punnala oil; ²³Rayna oil; ²⁴Cotton oil; ²⁵Curcas oil; ²⁶Nahora oil; ²⁷Peanut oil; ²⁸Olive oil; ²⁹Fish oil; ³⁰Sesame oil; ³¹Whale oil; ³²Soya bean oil; ³³Sprout oil; ³⁴Caster oil; ³⁵Mustard oil (black); ³⁶Linseed oil.

rimentálnom podklade iba jedinej GLC analýzy MK a potom ich spracovaní za využitia špecifických programov a adekvátnych pracovných jazykov s malou a veľkou výpočtovou technikou. Základnou prácou je [14].

Experimentálna časť

Zrýchlený klasický spôsob určovania ČT_v mydiel — mydlovej násady, vhodný pre bežné podmienky priemyselnej praxe, vyplýva z možnosti použitia tabuľky 1. V nej sú zhrnuté hodnoty JZF, titulov i tomu zodpovedajúce hodnoty ČT_v niektorých tukov a olejov, ktoré sú potenciálne možnými zložkami MTN.

Hľadané ČT_v sa v praktických podmienkach určí metódou váženého priemeru, t. j. pomocou vzťahu

$$\text{ČT}_v = (\Sigma \% \text{tuku} \cdot \text{ČT}_{v_t}) / 10^2 \quad (3)$$

(t — tabuľkové ČT_v z tab. 1).

Oveľa informatívnejší, pritom exaktnejší a takmer univerzálny spôsob charakterizácie tukov ako takých či zložiek mydlových násad sa získa aplikáciami výpočtovej techniky, resp. výpočtových programov zostavených na tento účel.

Použili sa dva typy počítačov:

a) Programovateľný minipočítač HP-65 Pocket Calculator s možnosťou 100 programových krokov s 10 pamäťovými registrami a možnosťou uloženia, resp. vstupovania programu na magnetickej páske. Programovacím jazykom je strojový kód HP-65.

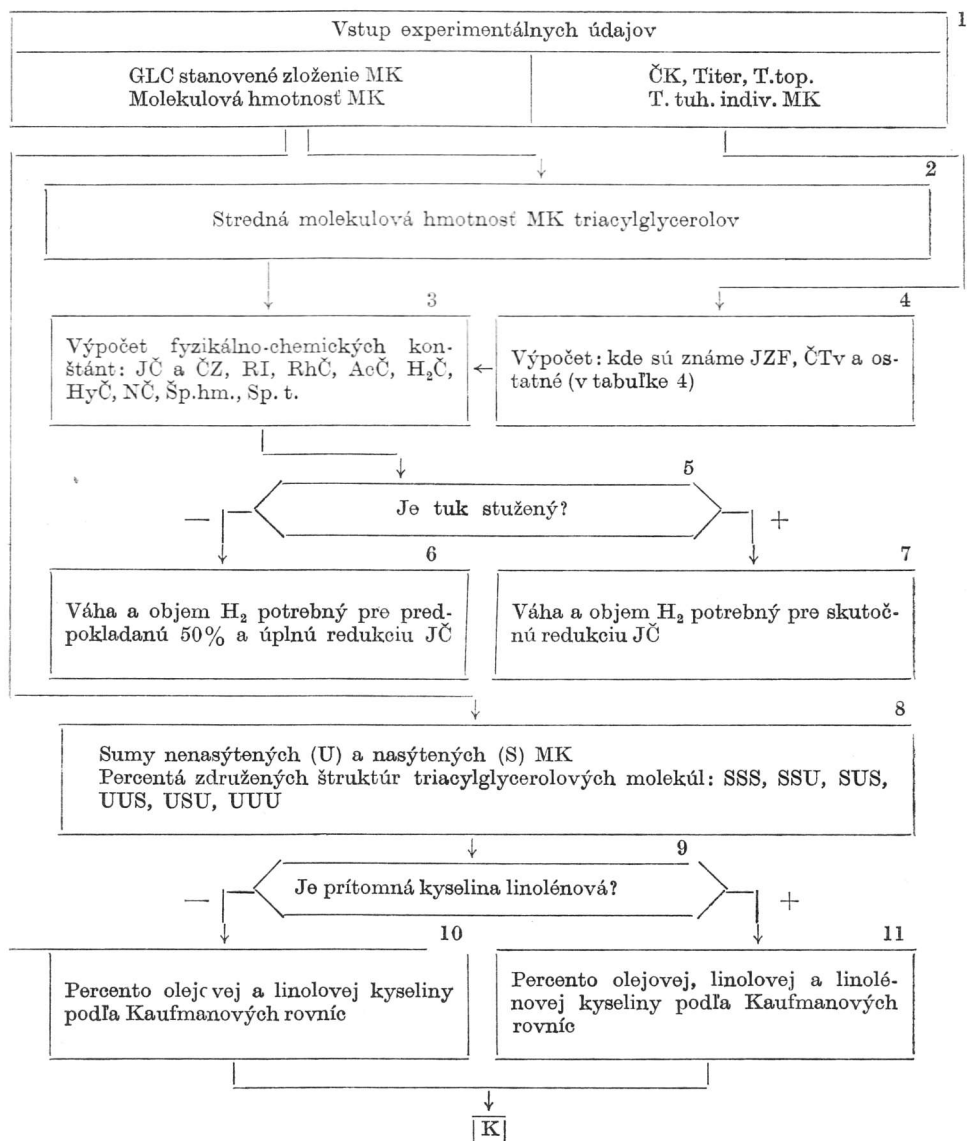
b) Veľký počítač Siemens 4004/150 s operačnou pamäťou 90 kB a rýchlosťou $3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ a s výstupom na širokolíniový zapisovač s použiteľnosťou vyšších programovacích jazykov, v danom prípade konkrétne FORTRAN IV.

Hrubý vývojový diagram výpočtu všetkých údajov potrebných na výpočet ČT_v mydiel a mydlárskych násad i ďalších, ktorý je spoločný pre obidva typy použitých počítačov, uvádza schéma 1.

Jedinými požadovanými experimentálnymi údajmi na výpočtové určenie ČT_v i ďalších fyzikálnochemických veličín sú iba GLC analýzy MK danej tukovej násady, jej ČK a titer MK. Všetky matematické notácie a vzťahy, ktoré sú na tieto výpočty potrebné, resp. ktoré programy realizujú, zhŕňa práca [11].

Schéma 1. Hrubý vývojový diagram výpočtového programu pre určovanie fyzikálnochemických veličín tukov a mydiel.

Scheme 1. Rough developmental diagram of the computing program for determination of physico-chemical constants of fats and soaps.



Tabuľka 2a. Program na výpočet fyzikálnochemických konštánt (I): molekulárna hmotnosť TAG, číslo zmydelnenia, jódové číslo MK, jódové číslo TAG v strojovom kóde programovateľného kalkulátora HP-65

Table 2a. Program for computing the physical and chemical constants (I): molecular weight of triacylglycerols, saponifying number, iodine number of fatty acids, iodine number of triacylglycerols in machine code of the programmable calculator HP-65

Krok ¹	Symbol ²	Kód ³	Krok ¹	Symbol ²	Kód ³	Krok ¹	Symbol ²	Kód ³
001	LBL	23	031	1	01	061	R/S	84
002	A	11	032	0	00	062	R/S	84
003	↑	41	033	RCL	34	063	X	71
004	3	03	034	[2]	02	064	.	61
005	X	71	035	DIV	81	065	1	01
006	3	03	036	STO	33	066	0	00
007	8	08	037	[3]	03	067	0	00
008	+	61	038	RTN	24	068	DIV	81
009	STO	33	039	LBL	23	069	STO	33
010	[1]	01	040	D	14	070	[4]	04
011	RTN	24	041	8	08	071	RTN	24
012	LBL	23	042	9	09	072	LBL	23
013	B	12	043	.	83	073	E	15
014	1	01	044	9	09	074	9	09
015	6	06	045	↑	41	075	4	04
016	8	08	046	R/S	84	076	.	83
017	3	03	047	R/S	84	077	5	05
018	2	02	048	X	71	078	RCL	34
019	4	04	049	1	01	079	[4]	04
020	RCL	34	050	8	08	080	X	71
021	[1]	01	051	1	01	081	1,	01
022	DIV	81	052	↑	41	082	0	00
023	STO	33	053	R/S	84	083	0	00
024	[2]	02	054	R/S	84	084	DIV	81
025	RTN	24	055	X	71	085	RTN	24
026	LBL	23	056	+	61			
027	C	13	057	2	02			
028	4	04	058	7	07			
029	0	00	059	3	03			
030	0	00	060	↑	41			

¹Step; ²Symbol; ³Code.

Výsledky a diskusia

Záznam výpočtového programu umožňujúceho výpočet základných fyzikálnochemických veličín mydlárskej násady, príp. jej tukových zložiek v strojovom kóde minipočítača HP-65 je na tabuľke 2a. Inštrukcie na jeho použitie sú na tabuľke 2b. Tabuľka 2a súčasne interpretuje jednotlivé vstupné hodnoty, ktoré sú potrebné na výpočet molekulovej hmotnosti MK, TAG, ČZ a JČ a súčasne aj vypočítané výstupné údaje odčítavané z displeja a zapisované ručne (výstupné číselné údaje).

Tabuľka 2b. Postupnosť inštrukcií na výpočet fyzikálnochemických konštánt (I) tukov a olejov na programovateľnom kalkulačore HP-65

Table 2b. Sequence of instruction for the computation of the physico-chemical constants (I) of fats and oils on the programmable calculator HP-65

Krok ¹	Inštrukcia ²	Číselný vstupný údaj ³	Tlačidlo ⁴	Číselný výstupný údaj ³
1	W/PRG		<input type="text"/> <input type="text"/>	
2	Vpíšu sa postupnosti programu z tabuľky 2a ⁶		<input type="text"/> <input type="text"/>	
3	RUN		<input type="text"/> <input type="text"/>	
4	Hodnota mol. hm. mastných kyselín ⁷	(273,30)	<input type="text"/> <input type="text"/>	273,30
5	Výpočet priem. mol. hm. TAG ⁸		<input type="text"/> A <input type="text"/>	857,90
6	Výpočet čísla zmydelnenia ⁹		<input type="text"/> B <input type="text"/>	196,20
7	Výpočet ekvivalentu zmydelnenia ¹⁰		<input type="text"/> C <input type="text"/>	203,90
8	Teoretické JČ kyseliny olejovej ¹¹		<input type="text"/> D <input type="text"/>	89,90
9	Exp. hodnota ¹² C _{18:1} (%)	35,0	<input type="text"/> R/S <input type="text"/>	35,00
10	Teoretické JČ ¹³ C _{18:2}		<input type="text"/> R/S <input type="text"/>	181,00
11	Exp. hodnota ¹² C _{18:2} (%)	16,0	<input type="text"/> R/S <input type="text"/>	16,00
12	Teoretické JČ ¹³ C _{18:3}		<input type="text"/> R/S <input type="text"/>	273,00
13	Exp. hodnota ¹² C _{18:3} (%)	3,0	<input type="text"/> R/S <input type="text"/>	3,00
14	Výpočet JČ pre MK ¹⁴		<input type="text"/> R/S <input type="text"/>	68,62
15	Výpočet JČ pre TAG ¹⁵		<input type="text"/> E <input type="text"/>	64,84
16	Prepočítavací faktor vodíkového č. ¹⁶	0,007414	<input type="text"/> <input type="text"/>	
17	Výpočet hodnoty vodíkového čísla ¹⁷		<input type="text"/> X <input type="text"/>	0,94543
18	Po súhlase výsledných hodnôt pre nový príklad choď na krok 4 ¹⁸		<input type="text"/> <input type="text"/>	

Tabuľka 3a predstavuje pokračovací program na výpočet JZF a ČTv a ďalších údajov o násade, resp. jej zložkách.

Tabuľka 3b inštruuje o podmienkach použitia tohto programu. Z údajov

Tabuľka 3a. Program na výpočet základných fyzikálnochemických konštánt (II): JZF, ČTv, merná hmotnosť (15/15 °C), spaľovacie teplo, index lomu (40 °C) v strojovom kóde programovateľného kalkulátora HP-65

Table 3a. Program for the computation of the basic physico-chemical constants (II): iodine-saponifying factor, hardness number, specific weight (15/15°C), combustion heat, refraction index (40°C) in machine code of the programmable calculator HP-65

Krok ¹	Symbol ²	Kód ³	Krok ¹	Symbol ²	Kód ³	Krok ¹	Symbol ²	Kód ³
001	W/PRG		034	X	71	067	1	01
002	LBL	23	035	STO	33	068	3	03
003	A	11	036	[4]	04	069	8	08
004	RCL	34	037	RCL	34	070	0	00
005	[1]	01	038	[1]	01	071	RCL	34
006	RCL	34	039	.	83	072	[2]	02
007	[2]	02	040	0	00	073	—	51
008	—	51	041	0	00	074	RCL	34
009	STO	33	042	0	00	075	[4]	04
010	[4]	04	043	3	03	076	—	51
011	RTN	24	044	X	71	077	RTN	24
012	LBL	23	045	.	83	078	LBL	23
013	B	12	046	8	08	079	E	15
014	[3]	03	047	4	04	080	RCL	34
015	.	83	048	7	07	081	[2]	02
016	7	07	049	5	05	082	.	83
017	RCL	34	050	+	61	083	0	00
018	[3]	03	051	RCL	34	084	0	00
019	X	71	052	[4]	04	085	0	00
020	RCL	34	053	+	61	086	1	01
021	[4]	04	054	RTN	24	087	1	01
022	+	61	055	LBL	23	088	7	07
023	RTN	24	056	D	14	089	1	01
024	LBL	23	057	RCL	34	090	X	71
025	C	13	058	[1]	01	091	1	01
026	RCL	34	059	9	09	092	.	83
027	[2]	02	060	.	83	093	4	04
028	.	83	061	1	01	094	5	05
029	0	00	062	5	05	095	1	01
030	0	00	063	X	71	096	5	05
031	0	00	064	STO	33	097	+	61
032	1	01	065	[4]	04	098	RTN	24
033	4	04	066	1	01			

¹Step; ²Symbol; ³Code.

◀
¹Step; ²Instruction; ³Numeric input data; ⁴Button; ⁵Numeric output data; ⁶Write instruction sequences of the program from Table 2a; ⁷Molecular weight value of fatty acids; ⁸Computation of the average molecular weight of triacylglycerols; ⁹Computation of saponification number; ¹⁰Computation of saponification equivalent; ¹¹Theoretical iodine number of the oleic acid; ¹²Experimental value; ¹³Theoretical iodine number; ¹⁴Computation of iodine number for fatty acids; ¹⁵Computation of iodine numbers for triacylglycerols; ¹⁶Hydrogen number conversion factor; ¹⁷Computation of the hydrogen number value; ¹⁸After consent of resulting values — for a new task take the step 4.

Tabuľka 3b. Postupnosť inštrukcií na výpočet fyzikálnochemických konštánt (II) tukov a olejov na programovateľnom kalkulačore HP-65 [7]
 Table 3b. Sequence of instructions for the computation of the physico-chemical constants (II) of fats and oils on the programmable calculator HP-65 [7]

Krok ¹	Inštrukcia ²	Číselný vstupný údaj ³	Tlačidlo ⁴	Číselný výstupný údaj ⁵
1	W/PRG		<input type="text"/> <input type="text"/>	
2	Vpíšu sa všetky postupnosti programu z tabuľky 3a ⁶		<input type="text"/> <input type="text"/>	
3	RUN		<input type="text"/> <input type="text"/>	
4	Hodnota stanov. ČZ ⁷	196,61	<input type="text"/> STO <input type="text"/> 1 <input type="text"/>	196,61
5	Hodnota stanov. JČ ⁸	63,13	<input type="text"/> STO <input type="text"/> 2 <input type="text"/>	63,13
6	Experimentálna hodnota titru MK ⁹	25,00	<input type="text"/> STO <input type="text"/> 3 <input type="text"/>	25,00
7	Výpočet jódzmydelňovacieho faktora ¹⁰		<input type="text"/> A <input type="text"/>	133,18
8	Výpočet čísla tvrdosti ¹¹		<input type="text"/> B <input type="text"/>	225,68
9	Výpočet mernej hmotnosti ¹² (15/15 °C)		<input type="text"/> C <input type="text"/>	0,95449
10	Výpočet spalovacieho tepla ¹³ (cal)		<input type="text"/> D <input type="text"/>	9520,63
11	Výpočet indexu lomu ¹⁴ (40 °C)		<input type="text"/> E <input type="text"/>	1,45889
12	Po súhlase výsledných hodnôt — pre nový príklad choď na krok 4 ¹⁵		<input type="text"/> <input type="text"/>	

¹Step; ²Instruction; ³Numeric input data; ⁴Button; ⁵Numeric output data; ⁶Write all instruction sequences of the program from Table 3a; ⁷Value of determined saponification number; ⁸Value of determined iodine number; ⁹Experimental value of fatty acid titre; ¹⁰Computation of iodine-saponifying factor; ¹¹Computation of hardness number; ¹²Computation of specific weight; ¹³Computation of combustion heat; ¹⁴Calculation of refraction index; ¹⁵After consent of resulting values — for a new task take the step 4.

na tabuľke 3b konkrétnejšie vyplýva, že pri hodnotách ČZ = 196,6 a JČ = 63,1 (určených programom z tab. 2a) a titri MK = 25, hodnota JZF = 133,2, resp. hľadané ČTv má numerickú hodnotu 225,7. Takéto ČTv (prislúchajúce v tomto

prípade čistému snečnicovému oleju) je relatívne nízke. Jeho hodnota v prípade toaletného mydla by mala byť okolo 300, resp. minimálne 270 pre pracie mydlo.

Kým v algoritme programov pre minipočítač HP-65 z tabuliek 2a a 3a sa realizujú iba bloky 1—4 vývojového diagramu schémy 1, program pre veľký počítač Siemens 4004/150 v pracovnom jazyku FORTRAN IV berie do úvahy aj ostatné výpočty, ktoré sú naznačené v blokoch 5—11 vývojového diagramu (schéma 1).

Príklad úplnej charakteristiky snečnicového oleja, ktorý môže byť zložkou násady mydla ako jej mäkký podiel ukazuje tabuľka 4. Tabuľka 4 predstavuje priamu kópiu výstupnej tlače uvádzaného programu v jazyku FORTRAN. Možno v nej čítať všetky vstupujúce experimentálne údaje: zastúpenie MK po GLC analýze, ČK a titer MK i všetky údaje, ktoré sa na tom podklade počítajú — celkove viac ako 40 údajov významných z hľadiska teórie i priemyselných potrieb tukársko-mydlárskej praxe. Údaje, ktoré sa bezprostredne vzťahujú na ČTv a mydlá, sú v tabuľke 4 zakrúžkované.

Tým, že sa získa hodnota ČTv, dostáva sa kvalitatívne hodnotenie MTN i vlastných mydiel (najmä toaletných) do novej polohy. Ako chýbajúci článok tam totiž zostávalo práve kvalitatívne vyjadrenie vnútornej hodnoty. Normatívne akostné znaky pre toaletné mydlá sú zatiaľ iba vonkajšie — závislé ukazovatele, ako napr. alkalita, praskavosť, parfumácia, hladkosť, obsah NaCl a pod. Vlastnejším akostným ukazovateľom je doteraz iba obsah MK, ktorý má byť v rozsahu 78—82 hm. %. V akých reláciách je tento kvantitatívny ukazovateľ, môžu doplniť práve opísané hodnoty pomerov NaMK a NeMK, kyseliny stearovej a palmitovej alebo zavádzanej hodnoty ČTv.

Z toho pohľadu možno ČTv ďalej využiť na bližšiu charakterizáciu násad alebo kvalitatívne zatriedovanie mydiel.

Keď maximálna hodnota titra MK je 52,7 °C a JZF = 195, potom maximálne ČTv môže nadobudnúť hodnotu 390. Minimálna hodnota ČTv pre jadrové mydlá je 263 (bez kokosu). Celý interval ČTv je teda <263, 390>. Pre praktické účely možno však zaviesť interval ČTv <270, 350>. Parciálne intervaly ČTv potom budú pre jadrové mydlo <270, 300>, pre toaletné mydlo <300, 350>.

Na tom základe možno už zaviesť alfanumerickú klasifikáciu MTN, resp. hotových mydiel. Pre 4 klasifikačné stupne — triedy, vychádza potom charakterizácia pre uvedené druhy mydiel s odstupňovaním 10 jednotiek, ako uvádza tabuľka 5. Nižšie hodnoty rozsahov ČTv budú mať pri oboch druhoch mydiel či MTN za následok zaradenie do nevyhovujúcej triedy. Toto kvalitatívne zatriedovanie sa dá do vypracovaných programov ľahko doplniť.

Na základe uvedeného možno doplniť, že výpočtové metódy a výpočtová technika sú dobrým, rýchlym a presným prostriedkom na posudzovanie, opti-

Tabuľka 4. Kópia porovnávacieho záznamu výstupných údajov súboru hodnôt určených pomocou vypracovaného výpočtového programu (FYCHEC)
 Table 4. Duplicate of the comparative record in output data of value file determined by processing a computing program (FYCHEC) Slniečnicový olej¹

Vstupné údaje: Výsledky GLC analýzy zmesi mastných kyselín ²				
MK ³	C(8 : 0)	C(10 : 0)	C(12 : 0)	C(14 : 0)
Percento ⁴	0.00	0.00	0.00	0.00
MK ³	C(16 : 0)	C(18 : 0)	C(18 : 1)	C(18 : 2)
Percento ⁴	6.74	2.62	19.42	71.22
Exp. hodnota čísla kyslosti ⁵ = 0,340 (Hodnoty t. topení a t. tuhnutí MK sú trvale Exp. hodnota titru MK ⁶ = 18,90 v pamäti počítača) ⁷				
Výstupné údaje ⁸				
1. Priemerná molekulová hmotnosť mastných kyselín ⁹				279.31
2. Priemerná molekulová hmotnosť triacylglycerolov ¹⁰				875.94
3. Číslo zmydelnenia ¹¹				192.16
4. Jódové číslo mastných kyselín ¹²				146.39
5. Jódové číslo triacylglycerolov ¹³				138.34
6. Rodanové číslo ¹⁴				86.96
7. Merná hmotnosť ¹⁵ (15/15 °C)				0.92452
8. Spaľovacie teplo ¹⁶ (cal)				9483.36 (+)
9. Index lomu ¹⁷ (40 °C)				1.46770
10. Index lomu ¹⁷ (60 °C)				1.46244
11. Jódzmydelňovací faktor ¹⁸				53.83
12. Neutralizačné číslo ¹⁹				200.88
13. Esterové číslo ²⁰				191.82
14. Číslo tvrdosti ²¹				123.76
15. Vodíkové číslo ²²				1.10
16. Hydroxylové číslo ²³				0.33
17. Acetylové číslo ²⁴				0.33
18. Percento triacylglycerolov ²⁵				99.84
19. Percento viazaných mastných kyselín ²⁶				95.50
20. Percento mastných kyselín neutrálneho tuku ²⁷				95.65
21. Percento voľných mastných kyselín ²⁸				0.169
22. Percento stupňa štiepenia ²⁹				0.177
23. Percento glycerolu ³⁰				10.49
24. Ekvivalent zmydelnenia ³¹				291.98
25. Špecifické teplo triacylglycerolov ³²				0.75 cal (+)
26. Špecifické teplo mydla ³³				0.34 cal(+)
27. Spotreba NaOH (35 %) na zmydelnenie ³⁴				392.56 g/kg
28. Zmydelňovacie teplo (1000 g tuku) ³⁵				60.00 kcal(+)
29. Množstvo pary zodp. zmydelňovaciemu teplu ³⁶				133.21 l/min
30. Hmot. ekvivalent vodíka pri totálnej redukcii jódového čísla ³⁷				10.93 g/kg
31. Objemový ekvivalent vodíka pri totálnej redukcii jódového čísla ³⁸				138.34 l/kg
32. Hmot. ekvivalent vodíka pri hypotetickej 50 % redukcii jódového čísla ³⁹				5.49 g/kg

Tabuľka 4 (pokračovanie)
Table 4 (Continued)

33. Objemový ekvivalent vodíka pri hypotetickej 50 % redukcii jódového čísla ⁴⁰	69.21 H ₂ /kg
34. Percento nasýtených mastných kyselín ⁴¹	9.36
35. Percento nenасыtených mastných kyselín ⁴²	90.64
36. Percento jednoduchých molekulových štruktúr triacylglycerolov ⁴³	
⁴⁴ SSS = 0,082 SUS = 0,794 SSU = 1,588	
⁴⁵ USU = 7,690 UUS = 15,380 UUU = 74,466	
37. Teplota topenia MK (vypoč.) ⁴⁶	4.59 °C
38. Teplota tuhnutia MK (vypoč.) ⁴⁷	-3.98 °C
39. Podľa Kaufmanových rovníc ⁴⁸	
Kyselina olejová ⁴⁹	21.26 %
40. Kyselina linolová ⁵⁰	70.26 %

(+)Násobky s faktorom 4.18 dávajú prepočtové hodnoty v jouloch. — Multiples with 4.18 factor for provide the conversion values in Joules.

¹Sunflower oi; ²Input data: Results of GLC analysis of fatty acids mixture; ³Fatty acids; ⁴Percentage; ⁵Experimental value of acidity number; ⁶Experimental value of fatty acids titre; ⁷Values of melting temperature and solidification temperature of fatty acids are stored in computer memory; ⁸Output data; ⁹Average molecular weight of fatty acids; ¹⁰Average molecular weight of triacylglycerols; ¹¹Saponification number; ¹²Iodine number of fatty acids; ¹³Iodine number of triacylglycerols; ¹⁴Rodan number; ¹⁵Specific load; ¹⁶Combustion heat; ¹⁷Refractive index; ¹⁸Iodine-saponifying factor; ¹⁹Neutralization number; ²⁰Ester number; ²¹Hardness number; ²²Hydrogen number; ²³Hydroxyl number; ²⁴Acetyl number; ²⁵Percentage of triacylglycerols; ²⁶Percentage of bound fatty acids; ²⁷Percentage of fatty acids in neutral fat; ²⁸Percentage of free fatty acids; ²⁹Percentage of cleavage; ³⁰Percentage of glycerol; ³¹Equivalent of saponifying; ³²Specific heat of triacylglycerols; ³³Specific heat of soap; ³⁴Consumption of NaOH (35%) for saponifying; ³⁵Saponifying heat (1000 g of fat); ³⁶Amount of steam corresponding to saponifying heat; ³⁷Weight equivalent of hydrogen at total iodine number reduction; ³⁸Volume equivalent of hydrogen at total iodine number reduction; ³⁹Weight equivalent of hydrogen at hypothetical 50% iodine number reduction; ⁴⁰Volume equivalent of hydrogen at hypothetical 50% iodine number reduction; ⁴¹Percentage of saturated fatty acids; ⁴²Percentage of unsaturated fatty acids; ⁴³Percentage of single molecule triacylglycerol structures; ⁴⁴SSS trisaturated triacylglycerols; ⁴⁵Triunsaturated triacylglycerols; ⁴⁶Melting point; ⁴⁷Solidification point; ⁴⁸According to Kaufman equations; ⁴⁹Oleic acid; ⁵⁰Linoleic acid.

Tabuľka 5. Klasifikačné triedenie mydlárskej tukovej násady a mydiel s využitím hodnôt čísla tvrdosti

Table 5. Classification of soap fatty charge and soaps, applying the values of hardness number

Pracie mydlo ¹			Toaletné mydlo ²		
Rozsah ČTv ³	Trieda Počet bodov ⁴	Charakterizácia ⁵	Rozsah ČTv ³	Trieda Počet bodov ⁴	Charakterizácia ⁵
260—270	4	vyhovujúca ⁶	300—310	4	vyhovujúca ⁶
270—280	3	dobrá ⁷	310—320	3	dobrá ⁷
280—290	2	veľmi dobrá ⁸	320—330	2	veľmi dobrá ⁸
290—300	1	výborná ⁹	330—340	1	výborná ⁹

¹Washing soap; ²Toilet soap; ³Range of hardness number; ⁴Class, number of points; ⁵Classification; ⁶Satisfactory; ⁷Good; ⁸Very good; ⁹Excellent.

malizáciu a reproducibilitu skladby MTN a potom i reproducibilitu a optimalizáciu všetkých požadovaných vlastností jadrových, toaletných a iných mydiel.

V súčasnosti sa stáva i sama výpočtová technika dostupnejšou, najmä mikropočítače. Dnešné stolové či osobné mikropočítače sú už svojimi pracovnými parametrami na úrovni nedávnych veľkých počítačov (prístup ku ktorým bol a ešte aj je v najlepšom prípade pomocou terminálu). Priestorová nenáročnosť a široké možnosti použitia mikropočítačov hovoria jasne v ich prospech v prítomnosti i budúcnosti. Z toho vyplývajúci ekonomický prínos môže byť značný a znásobený ešte poznatkom, že stredná hodnota ušetreného pracovného času v prípade využívania určitého programu a počítača je asi 5000 hodín [15]. Zoznam 6 rozsiahlejších výpočtových programov, vypracovaných pre štúdium technologicko-analytických relácií v oblasti tukov, bol už uverejnený v tomto časopise [16].

Podakovanie za technickú pomoc patrí s. Marte Bystrickej a s. Vilme Grmanovej.

Zoznam použitých skratiek

MK	masťné kyseliny
NaMK	nasýtené masťné kyseliny
NeMK	nenasýtené masťné kyseliny
ČTv	číslo tvrdosti
JZF	jódzmydelňovací faktor
T	titer (teplota tuhnutia) masťných kyselín
JČ	jódové číslo
ČZ	číslo zmydelnenia
NČ	neutralizačné číslo
TAG	triacylglyceroly
MTN	tuková ná sada mydiel
RI	index lomu
RhČ	rodanové číslo
AcČ	acetylové číslo
H ₂ Č	vodíkové číslo
HyČ	hydroxylové číslo
ČK	číslo kyslosti
Sp.hm.	merná hmotnosť (15/15 °C)
Sp.t.	spaľovacie teplo
t.top.	teplota topenia
t.tuh.	teplota tuhnutia
HP	Hewlett-Packard
GLC	(Gas-Liquid Chromatography) rozdeľovacia plynová chromatografia
SSS	trinasýtené triacylglyceroly
UUU	trinenasýtené triacylglyceroly

Literatúra

1. DATTA, R. L.: Soapmaking. Calcutta, General Printers and Publishers, Ltd. 1949.
2. BLAŽEJ, A. a kol.: Tenzidy. Bratislava, Alfa 1977.
3. Kolektív: Rukovět tukového průmyslu. Praha, Průmyslové vydavatelství 1951.
4. METZEL, K. — MAŤAŠ, M.: Technologie saponátů. Praha, SNTL 1956.
5. RANNY, M. — KYSLINGER, V.: Moderné práce prostriedky. Bratislava, SVTL 1961.
6. BAREŠ, M. — ZAJÍC, J.: Chemie a technologie tenzidů a detergentů. Praha, SNTL 1982 (skriptum).
7. HEMPEL, T. — MANNECK, H. — SCHUCK, H. — STEIN, M.: Die Seife und ihre Herstellung. Augsburg, Verlag für chemische Industrie 1952.
8. STÜPEL, H.: Synthetische Wasch- und Reinigungsmittel. Stuttgart, Konraden-Verlag 1954.
9. Jednotné analytické metody pro tuky. JAM, č. 11, Praha, MPPV 1956.
10. KOMAN, V.: Technológia jedlých a technických tukov. Návodý pre špeciálne laboratórne práce. Bratislava, ES SVŠT 1981.
11. KOMAN, V. — DANIELOVÁ, E.: Chem. Zvesti, 28, 1974, s. 218.
12. KOMAN, V. — DANIELOVÁ, E.: Chem. Zvesti, 29, 1975, s. 256.
13. KOMAN, V.: Zborník Bytová chémia. Incheba '85 (v tlači).
14. KOMAN, V. — KOTÚČ, J.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 53, 1976, s. 563.
15. HAARMANN, T. — KOSER, J. K.: Fresenius J. Anal. Chem., 296, 1979, s. 18.
16. KOMAN, V.: Bull. potrav. Výskumu, 21, 1982, č. 1, s. 19.

Расширение возможности объективной оптимизации затраток и свойств мыла

Резюме

Мыло — натриевые соли жирных кислот (число $C < 8$) являются наиболее распространенным из современных поверхностно-активных средств, применяющихся для очистки человеческого тела. Свойства мыл определяются составом жирной затравки, или же ее жирных кислот. В работе приводятся все способы, которые могут характеризовать мыловаренную затравку. Большое значение приобретает число жесткости и способы его определения. К методам ручного вычисления числа жесткости относится возможность его определения на основе результатов одного анализа жирных кислот посредством газовой хроматографии с последующим использованием номограмм, программируемых мини-ЭВМ и ЭВМ с языками программирования высшего уровня. Описывается тоже конкретная программа и способ ее применения при определении мыловаренных характеристик в машинном коде программируемой мини-ЭВМ HP-85.

The extended possibility concerning the objective optimization of charges and soap properties

Summary

Soap — the sodium salts of fatty acids (number C > 8) ranks among the most popular recent detergents serving the human body hygiene. The properties of soaps are determined by the composition of fat charges or of its fatty acids. The work deals with all modes which can characterize soap charge. The value of hardness number and the ways of its determination play the most important role. The ways of manual calculation of hardness number are supplemented by the possibilities of its determination on the basis of the results from a single gas chromatographic analysis of fatty acids and subsequent application of the following facilities: nomograms, programmable mini-computers up to automatized computers with higher programming languages. The particular program and the mode of its application at determining the soap characteristics in machine code of the programmable mini-computer HP-65 are presented, too.