

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

Kyiv National University of Technologies and Design

National Technical University of Ukraine
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

A.G. DANYLKOBYCH, O.V. SANGINOVA

**INTEGRATED FORMATION OF LEATHER
USING VEGETABLE TANNING**

Monograph

Riga, Latvia
2020

UDC 675.024.3:001.891

D18

Reviewers: *E.V. Kuzminsky* – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Ecobiotechnology and Bioenergy of the National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”;

A.D. Petukhov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Department of Chemical Technology of Composite Materials of the National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”

*Recommended for printing by the FCT Academic Council
of Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute
(minutes № 9 of 28.10.2019)*

Please send your feedback to:

01601, Kyiv-11, 2 Nemirovich-Danchenko str., KNUTD,
Department of Biotechnology, Leather and Fur

Danylkovych A.G.

D18 Integrated Formation of Leather Using Vegetable Tanning :
Monograph / A.G. Danylkovych, O.V. Sanginova. – Riga, Latvia :
“Baltija Publishing”, 2020. – 180 p.

ISBN 978-9934-588-19-8

The monograph discusses the issues of the hides structure, their transformation in technological processes, technology of vegetable tanning agents production and special features of their use in leather technologies. The monograph can be used to improve existing and to develop innovative leather technologies.

Fig. 49. Tbl. 45. Ref. 152.

Edited by authors.

UDC 675.024.3:001.891

ISBN 978-9934-588-19-8

© A.G. Danylkovych, O.V. Sanginova, 2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет технологій та дизайну
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

А.Г. ДАНИЛКОВИЧ, О.В. САНГІНОВА

КОМПЛЕКСНЕ ФОРМУВАННЯ ШКІРИ З ВИКОРИСТАННЯМ РОСЛИННИХ ДУБИТЕЛІВ

Монографія

Рига, Латвія
2020

УДК 675.024.3:001.891

Д18

Рецензенти: *Кузьмінський Є.В.* – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри екобіотехнології та біоенергетики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»;

Петухов А.Д. – доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Рекомендовано до видання вченої ради

Хіміко-технологічного факультету КПІ ім. Ігоря Сікорського

(протокол № 9 від 28 жовтня 2019 року)

Відгуки та побажання просимо надсилати за адресою:
01601, м. Київ-11, вул. Немировича-Ланченка, 2, КНУТД,
Кафедра біотехнології, шкіри та хутра

Данилкович А.Г.

Д18 Комплексне формування шкіри з використанням рослинних дубителів : монографія / Данилкович А.Г., Сангінова О.В. – Рига, Латвія : “Baltija Publishing”, 2020. – 180 с.

ISBN 978-9934-588-19-8

У монографії розглянуті особливості структури сировини, її перетворення в технологічних процесах, технологія виготовлення рослинних дубителів та особливості їх використання у технологіях виробництва шкір різного призначення. Видання може бути використано при удосконаленні існуючих та розробленні інноваційних технологій шкіряного виробництва.

Іл. 49. Табл. 45. Бібліогр. 152.

Друкується за редакцією авторів.

УДК 675.024.3:001.891

ISBN 978-9934-588-19-8

© А.Г. Данилкович, О.В. Сангінова, 2020

CONTENT

<i>Introduction</i>	1
<i>1 Hides preparation for chemical structuring</i>	3
1.1 Chemical composition and structure of animal hides.....	3
1.2 Structure and basic properties of collagen and keratin.....	11
1.3 Physics and chemistry of interaction in the «hides-reagent» system... ..	23
References	37
<i>2 The use of activators for hides and semi-finished leather for chemical structuring preparation</i>	41
2.1 Modification of hides and semi-finished leather by chemical reagent solutions	42
2.2 The use of biologically active solutions in technological processes... ..	46
2.3 Efficiency of the use of electrochemically activated aqueous solutions of reagents in technological processes.....	73
References	96
<i>3 Technology for tannins production from vegetable raw material</i>	103
3.1 Vegetable tannins, their physico-chemical and technological properties	103
3.2 Study of vegetable tannins obtaining conditions from thane-containing vegetable raw material.....	115
3.3 Technology for the vegetable tannins production.....	132
References	143
<i>4 Application of vegetable and synthetic tannins in the leather technology</i>	145
4.1 Features of interaction of chromium compounds with dermal collagen	145
4.2 Technological features of the use of vegetable tannins	155
References	172

ЗМІСТ

<i>Передмова</i>	1
1 Підготовка сировини до хімічного структурування	3
1.1 Хімічний склад та структура сировини	3
1.2 Структура та основні властивості колагену і кератину	11
1.3 Фізико-хімічні особливості взаємодії у системі «сировина-реагент»	23
Перелік посилань	37
2 Використання активаторів для підготовки сировини і напівфабрикату до хімічного структурування	41
2.1 Модифікація сировини та напівфабрикату розчинами хімічних реагентів	42
2.2 Використання біологічно активних розчинів у технологічних процесах	46
2.3 Ефективність використання електрохімічно активованих водних розчинів реагентів у технологічних процесах	73
Перелік посилань	96
3 Розроблення технології отримання дубителів з рослинної сировини	103
3.1 Дубильні речовини і матеріали, їх фізико-хімічні та технологічні властивості	103
3.2 Дослідження умов отримання рослинних дубителів з танідвмісної сировини	115
3.3 Технологія виготовлення рослинного дубителя	132
Перелік посилань	143
4 Застосування рослинних і синтетичних дубителів у технології виробництва шкір	145
4.1 Особливості взаємодії сполук хрому з колагеном дерми шкіряного напівфабрикату	145
4.2 Технологічні особливості використання рослинних дубителів	155
Перелік посилань	172

ПЕРЕДМОВА

Розроблення сучасних ефективних технологій вимагає ощадності та екологічної безпечності. Це особливо має суттєве значення при удосконаленні та розробленні технологій з використанням великих об'ємів екологічно небезпечних реагентів. В значній мірі це стосується таких багатостадійних і довготривалих технологій як виробництво шкіряних та хутрових матеріалів, які відзначаються використанням значних об'ємів хімічних реагентів. При реалізації таких технологій важливе значення має ефективне використання білкової сировини, розширення асортименту готових матеріалів та надання їм комплексу спеціальних споживних властивостей.

У цьому відношенні при розробленні наукових основ нових технологій особлива увага належить розумінню структурних перетворень натуральної сировини на різних стадіях її перероблення під дією хімічних реагентів, які, в значній мірі, визначають властивостей готової продукції. У зв'язку з цим в роботі, насамперед, розглядається структура колагену дерми та фізико-хімічні особливості шкіряної сировини.

Серед послідовних технологічних перетворень шкіряної сировини процес хімічного структурування займає особливе місце. Оскільки на цій стадії використовуються екологічно небезпечні дубильні сполуки хрому, то актуальним є зменшення їх витрат внаслідок заміни реагентами природного походження. З цією метою широко використовуються рослинні дубителі, тому в роботі значна увага приділена особливостям екстракційних технологій їх отримання та відповідному обладнанню. Застосування рослинних дубителів сприяє ефективному формуванню об'ємного вихода матеріалу з комплексом необхідних пружно-пластичних властивостей і розши-

ренню асортименту шкіряних матеріалів з регулюванням рівня їх еластичності. Ефективність їх застосування суттєво залежить від раціонального проведення попередніх оброблень і сумісного використання з синтетичними реагентами певного хімічного складу.

Розглянуті особливості структури сировини, її перетворення в технологічних процесах, технологія виготовлення рослинних дубителів та особливості їх використання дали можливість розробити низку технологій комплексного формування шкіряних матеріалів різного призначення. Розроблена технологія додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату з використанням екстракту акації рекомендується для виготовлення шкір хромового дублення для верху взуття. Технологія комбінованого дублення шкір для верху взуття характеризується зменшенням сполук хрому (III), а технологія виготовлення лимарно-сідельних шкір відзначається повним виключенням з процесу дублення сполук хрому. За комплексом фізико-хімічних властивостей отримані шкіри відповідають вимогам стандартів ДСТУ 2727-94 «Шкіра для верху взуття. Технічні умови» і міжнародним стандартам ДСТУ ISO 9001:2015 «Системи управління якістю. Вимоги» та екологічного керування ДСТУ ISO 14001:2015 «Системи екологічного управління. Вимоги та настанови щодо застосування». На цій підставі можна вважати розроблені технології перспективними при використанні у шкіряному виробництві для виготовлення виробів широкого вжитку.

1 ПІДГОТОВКА СИРОВИНИ ДО ХІМІЧНОГО СТРУКТУРУВАННЯ

Для розроблення нових технологій оброблення шкіряної та хутрової сировини необхідне глибоке розуміння особливостей структури і хімічного складу основних білкових речовин шкірного покриву тварин колагену і кератину та доступності реагентів до елементів різного рівня структури з метою ефективного проведення багато-стадійних процесів формування шкіряних і хутрових матеріалів [1], які можна використовувати для виготовлення виробів широкого асортименту. Сировиною шкіряного і хутрового виробництва є шкури різних видів тварин, рептилій, риб і птахів, які переробляються за суттєво відмінними технологіями залежно від типу сировини і призначення виробів. При цьому сировина, залежно від її виду, може характеризуватись різним ступенем розвитку волосяного покриву. В зв'язку з цим співвідношення колагенвмісної складової шкіряної та хутрової сировини змінюється в широкому інтервалі й за відсутності волосяного покриву кератин зосереджується в захисному шарі дерми – епідермісі.

1.1 Хімічний склад та структура сировини

В дермі шкур тварин знаходяться колагенові, еластинові та ретикулінові волокна, міжволоконна речовина, жирові та нервові клітини, а також кровоносні судини. Еластинові та ретикулінові волокна є склеропротейнами, але в той час як перші формуються з білку еластину, то ретикулінові волокна являють собою білково-вуглеводні комплекси з вмістом: вуглеводів до 50 і ліпідів 10–20 % [2]. Еластинові волокна містяться в дермі шкури в кількості не більше 1 % від маси колагену у вигляді густої розгалуженої сітки, що оточує волосяні сумки по всій довжині волосяної луковиці [3], сальні

й потові залози (рис. 1.1, [4]) і це значною мірою визначає характер мережівки лицьової поверхні шкіри. В меншій кількості вони знаходяться на межі дерми з підшкірною клітковиною.

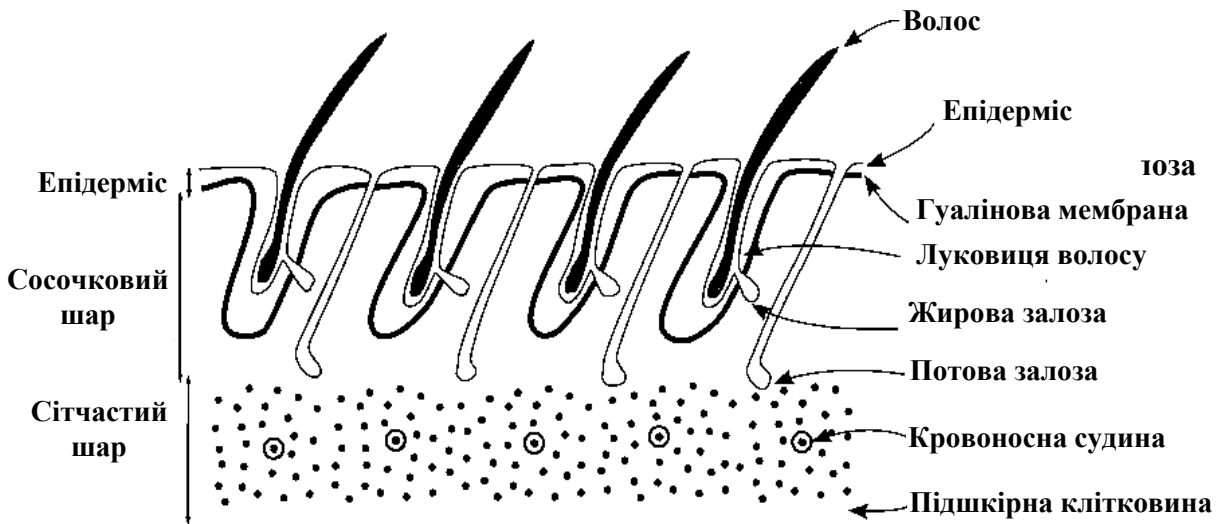


Рисунок 1.1 – Поперечний переріз шкіри

Ретикулінові волокна, як і колагенові, мають фібрилярну структуру й розгалужуються подібно еластиновим волокнам, але оточують пучки колагенових волокон з найщільнішим розташуванням на межі сосочкового шару з епідермісом, а також у продукуючому шарі останнього, що визначає лицьову поверхню шкіри.

Між фібрилами дерми є проміжки з розмірами 8–21 нм, оскільки вони оточені ковалентно зв'язаними з білком водноглікозаміно-глікановим (ГАГ) шаром [5]. На структуру волокон колагену обводнені ГАГ оказують суттєвий вплив: запобігають фібрилярні волокна від з'єднання, сприяють підвищеній їх рухливості і одночасно здійснюють лабільний контакт між ними, забезпечуючи таким чином цілісність первинних і вторинних волокон, а також елементів тонкої структури колагену. Водноглікозаміногліканові прошарки між фібрилами і волокнами колагену екранують і скріплюють елементи структури білка, а також впливають на їх часткове зневоднення в

стадії утворення. Отже, наявність в дермі ГАГ підсилює ефект структурування при утворенні фібрилярних волокон колагену.

Пошаровий аналіз зрізів шкіри великої рогатої худоби (ВРХ) паралельних її поверхні показує, що довжина вторинних волокон колагену суттєво залежить від місця розташування топографічної ділянки на тварині. При цьому кількість розгалужених волокон дорівнює 4–9 % від загальної кількості. Слід відзначити, що більша частина вторинних волокон дерми шкіри ВРХ (70–80 %) взагалі не розгалужується, а є звивистими (рис. 1.2).

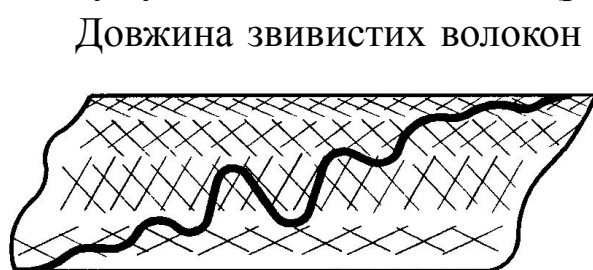


Рисунок 1.2 – Вторинне волокно

Довжина звивистих волокон значно перевищує товщину дерми (табл. 1.1). Різницю між звитістю віднесеною до товщини дерми і звитістю на 1 мм довжини волокна пояснюють його різним середнім нахилом до поверхні.

Таблиця 1.1 – Звитість і довжина вторинних колагенових волокон на різних ділянках шкіри великої рогатої худоби

№	Показник	Ділянка дерми	
		спина	головна частина
1	Товщина дерми, мм	4,75	6,6
2	Середня довжина вторинного волокна, мм	24,5	110,6
3	Звитість волокна: загальна (2:1)	5,2	16,8
4	– на 1 мм його довжини (2:3)	4,7	6,6

Важливою особливістю вторинних волокон дерми ВРХ є те, що їх закінчення діаметром 5–10 мкм розташовуються в поверхневих шарах дерми. В середньому її шарі звивисті волокна потовщуються до 20 мкм [6] (рис. 1.3). У сосочковому шарі шкіри ВРХ пучки волокон в два рази тонші, ніж у сітчастому, і дуже щільно прилягають один до одного. Ще більш тонкі елементи структури розташовані у шарах, що контактують з епідермісом [7]. Про значну

пухкість пучків колагенових волокон свідчить суттєва різниця між дійсною щільністю білкової речовини колагену і уявною їх щільністю, які відповідно дорівнюють 1,4 та 1,096 г/см³ [8].

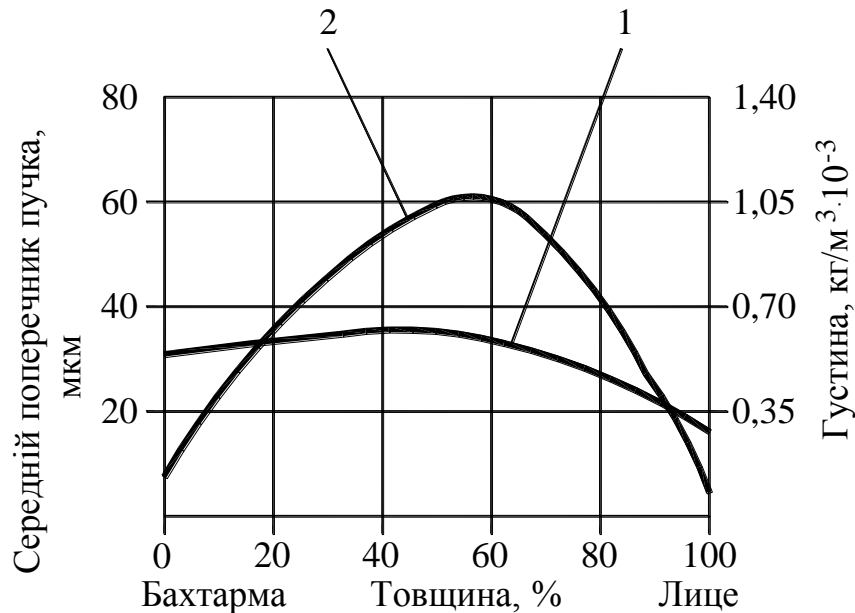


Рисунок 1.3 – Густина (1) і перетин волокон (2) у шарах дерми великої рогатої худоби

На першій стадії переробки сировини на шкіру та хутро з шкур тварин видаляються міжволоконна речовина колагену дерми, вуглеводневі компоненти, ліпіди, підшкірна клітковина, а у випадку отримання шкіряних матеріалів різного призначення – епідерміс і волосяний покрив. Це стосується, насамперед, простих і складних білків, жирових утворень й усіх видів полісахаридів. Різні види білків входять до складу клітин міжволоконної речовини і відрізняються природою, хімічним складом, структурою молекул та фізико-хімічних властивостей, різною стійкістю до впливу хімічних реагентів.

Міжволоконна речовина складається переважно з глобулярних білків, які залежно від будови є простими або складними. Прості білки – альбуміни та глобуліни відрізняються розчинністю у воді, лугах, солях та кислотах, при цьому глобуліни на відміну від альбумінів не розчинні у воді. Складні білки – фосфоропротеїни, що

входять до складу ядер клітин і фібробластів, ліпопротеїни, що розташовуються по всій товщині шкіри, і глікопротеїни – важливі структурні компоненти клітинних мембран тваринних організмів.

Фібробласти, як складові сполучної тканини, шляхом біосинтезу виробляють поліпептиди та міжволоконну речовину. До складу цієї речовини, що має гелеподібну структуру, входять глікозаміноглікани, протеоглікани та глікопротеїни. Молекули цих сполук міцно зв'язані з волокнами міжклітинного матриксу. Глікозаміноглікани є полісахаридами, що утворені з аміносахарів (*N*-ацетилглікозамін і *N*-ацетилгалактозамін) та уронової кислоти. Глікозаміноглікани, завдяки наявності в них великої кількості гідроксильних, карбоксильних і сульфатних груп, мають негативний заряд та високу гідрофільність. Вони зв'язують велику кількість молекул води з йонами солей (особливо Na^+), що міститься в міжклітинній рідині.

Відомо п'ять типів глікозаміногліканів [9]. У шкірі є гіалуронова кислота, хондроїтинсульфат, дерматансульфат та кератинсульфат. Гіалуронова кислота з $M \approx 1000$ кД складається з *N*-ацетилглюкоз-аміну та *D*-глюкуронової кислоти. Хондроїтинсульфат ($M \approx 30$ кД) побудований з *N*-ацетилгалактозаміну та *D*-глюкуронової кислоти зі ступенем полімеризації 60 й містить велику кількість сульфатних груп. У дермі в основному містяться хондроїтинсульфат *B*, який ще називають дерматансульфатом. Його молекули побудовані на основі *N*-ацетилгалактозамін-4-сульфату та *L*-ідурунової кислоти, а кератансульфату – *N*-ацетил-*B*-глюкозамін-6-сульфату та *D*-галактози і може включати галактозамін.

Кислі мукополісахариди входять до складу міжволоконної речовини, а нейтральні, що складаються з гексоз та аміносахарів – продукуючих мембран, які забезпечують зв'язок епідермісу з дермою і волосяних сумок із зовнішнім епітелієм коренів волосу. Протеоглікани являють собою волокноподібну білкову матрицю з ковалентно приєднаними глікозаміногліканами, що утворюють макромолекули, до складу яких входить 90–95 % вуглеводів. Крім цієї

матриці, вони утворюють комплекси з протеогліканами гіалуронової кислоти внаслідок їх нековалентного з'єднання. У міжволоконній речовині існують також глікопротеїни, що формують фібрилярні структури, і ряд неволоконних білків. Глікопротеїни утворюються на основі взаємодії поліпептидних ланцюгів з розгалуженими полісахаридами, що зв'язуються з міжклітинним матриксом.

Крім зазначених утворень, між пучками колагенових волокон розташовуються жирові клітини (адипоцити), тканинні базофіли (мастоцити), гістіоцити (макрофаги сполучної тканини) та інші клітини, які мігрують з кровоносних судин [10]. Кожна клітина зовні обмежена плазматичною мембраною (плазмолемою), яка до 45 % своєї маси складається з ліпідів і понад 50 % – з білків, переважно глобулярної структури.

Компонентами плазматичної мембрани є ліпіди, глікопротеїни, інтегральні та периферійні білки [11]. Плазмолема має напівпроникну здатність, завдяки чому регулюється хімічний внутріклітинний склад. Вона оточує субклітинні ділянки з додатковими ензимомісткими мембранами, які каталізують біохімічні реакції, дозволяє потрапляти до клітин певним молекулам та йонам, зокрема, глюкозі, амінокислотам і ліпідам. Клітинні мембрани мають асиметричну негомогенну будову, яка проявляється у різному складі ліпідів і протеїнів зовнішньої та внутрішньої частин цитоплазматичного бімолекулярного шару. Ліпіди, молекули яких складаються з 16–24 атомів вуглецю, перебувають у рідкому стані й проявляють поверхневоактивні властивості. У присутності води вони орієнтуються радикалами до центру мембрани, а гідрофільними групами – у водну фазу (рис. 1.4) [12].

Протеїни глобулярної конформації¹ з молекулярною масою (12–15)·10³ та діаметром 3–5 нм [13] виступають над поверхнею ліпідного бішару, товщина якого $4 \pm 0,5$ нм, а мембрани – ± 1 нм.

¹ Складають 50–70 % маси клітини.

При обмінних процесах напівпроникність мембран дозволяє регулювати дифузію всередину клітин та клітинних органел як йонів, так і незаряджених частинок речовин [14]. При цьому активне перенесення речовин відбувається переважно через глобулярні протеїни, а пасивне – через ліпідний бішар. Це відбувається завдяки мінімальній взаємодії між полярними групами молекул ліпідів, що екрануються молекулами води і розчиненими електролітами, та незначній дисперсійній взаємодії між щільно укладеними вуглеводневими радикалами.

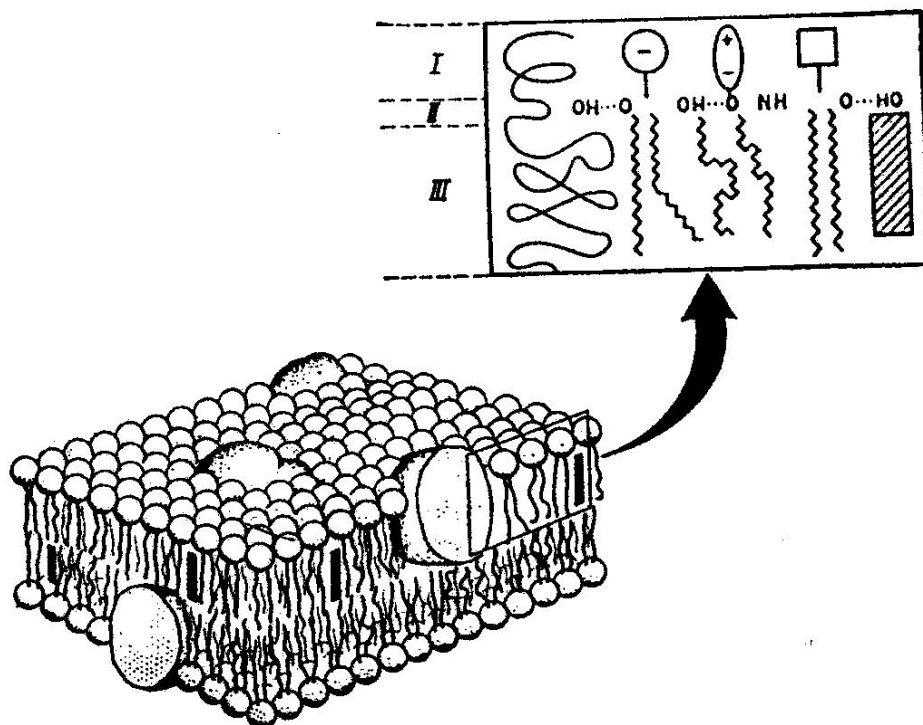


Рисунок 1.4 – Мозаїчна модель клітинної мембрани з областями: полярною (I), водневих зв'язків (II), гідрофобною (III)

Діаметр поліметиленових ланцюгів може змінюватись залежно від їх конформації. При просторовій трансконформації ланцюжків взаємодія між ними максимальна (рис. 1.5). Для щільно упакованих *n*-вуглеводневих ланцюгів площа поперечного перерізу складає 0,18 нм². При наявності заряджених груп в молекулах і подвійних зв'язків

ця величина зростає, зокрема, для стеаринової кислоти до $0,206 \text{ nm}^2$ і олеїнової кислоти – $0,32 \text{ nm}^2$.

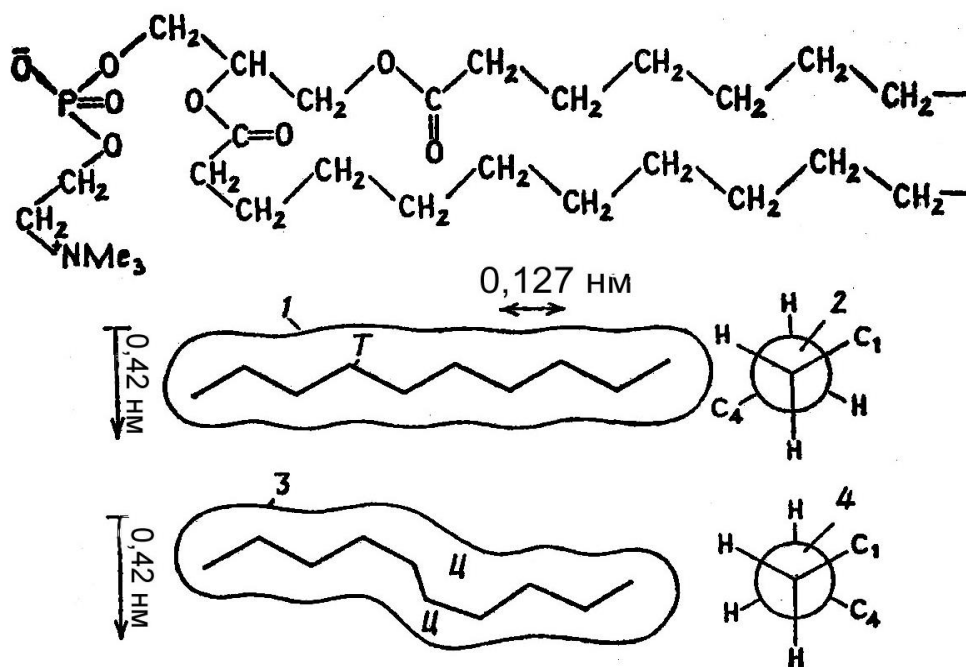


Рисунок 1.5 – Можлива відносна орієнтація та конформація полярних груп і ланцюгів молекул фосфоліпиду:

1 – транс- (всі), 2 – транс-, 3 – два вигини, 4 – цис-

Порівняно з глобулярними протеїнами клітинні, протеїни з полярним поліпептидним ланцюжком схильні до зменшення полярності залежно від їх конформації внаслідок складання ланцюжків. Ступінь гідрофобності неглобулярних протеїнів визначається будовою ланцюжка [15]. Про це свідчить зміна величини вільної енергії ΔF , кДж/моль, переходу з води в етанол або діоксан при температурі $25 \text{ }^\circ\text{C}$ для аланіну, лейцину і триптофану відповідно – 2,1; 7,5 і 142.

Асиметричне розташування ліпідів та неглобулярних білків у клітинних мембранах суттєво впливає на перенесення речовин. Останні зберігають свою односторонність, але білки здатні до латерального руху в межах свого моношару. Полегшена латеральна дифузія зумовлена, можливо, гідрофобною природою неглобулярних білків порівняно з глобулярними. На зовнішній поверхні мембран

знаходяться вуглеводи, котрі стабілізують протеїни. Під дією рН середовища і температури останні можуть зворотно агрегуватись.

Більшість білків проявляють каталітичну активність в присудності ліпідів, що підтверджується деактивацією і заміщенням кількості фосfolіпідів. Взаємодія між ними відбувається шляхом утворення зв'язків різного типу – від ковалентних до Ван-дер-Ваальсових. Ензимна здатність протеїнів залежить від їх розчинності та конформації макромолекул.

Таким чином, розширення інформаційних знань про структуру різних типів колагену, а також інших компонентів неколагенових утворень, у тому числі глікозаміногліканів, дозволяє зрозуміти специфіку змін у шкірному покриві тварин після забою, під час консервування, зберігання та «розкриття» структури колагену дерми в процесах лужного чи кислотного оброблення.

Інформація про склад та будову біологічних мембран, їх взаємодію з колагеновими волокнами дає змогу цілеспрямовано використовувати сучасні хімічні матеріали з ефективними дифузійно-сорбційними властивостями для руйнування і видалення зі шкір тварин неколагенових утворень.

Одночасно з видаленням неколагенових утворень з макроструктури шкіри відбувається руйнування епідермісу і ослаблення зв'язку волосу з дермою або його видалення. У зв'язку з цим безпосереднє значення має поглиблення уявлень про структуру основних білкових речовин шкіри – колагену та кератину в залежності від виду шкіряної сировини.

1.2 Структура та основні властивості колагену і кератину

Оскільки під час будь-якого оброблення сировини хімічні реагенти діють одночасно на колаген та кератин, суттєво важливо розглянути особливості їхньої хімічної структури. Волокнистий

колаген є основою шкіряної та хутрової сировини і, залежно від виду тварини, її віку та топографічної ділянки шкіри, складає 80–95 % сухої маси. Кератин – складова рогової речовини, з якої побудований волосяний покрив та епідерміс шкіри. При цьому як колаген, так і кератин відзначаються надзвичайно складною ієрархічною організацією структури, що значно ускладнює прогнозування хімічної активності цих протеїнів на різних стадіях переробки сировини.

Колаген і кератин належать до біополімерів, макромолекули яких мають різну хімічну будову, що впливає на їх властивості. Так, колаген являє собою поліелектроліт, який, завдяки наявності груп кислотного і основного характеру, у водних розчинах може набувати негативного або позитивного заряду. Порівняно з колагеном, кератин характеризується більш щільною структурою й суттєво меншою хімічною активністю.

Волокнистий колаген, що синтезується у сполучній тканині тварин, відзначається складною багаторівневою структурою [16, 17] (табл. 1.2) з певною послідовністю амінокислотних залишків у поліпептидних ланцюжках. На молекулярному рівні поліпептидні ланцюжки утворюють макромолекули (рис. 1.6, табл. 1.3) [18].

Відомі 20 типів колагену, з яких сім входить до складу дерми шкіри. При цьому до основних типів належать I, III, IV, V. Структурні елементи колагену I, III ковалентно зв'язані між собою. У колагену типу V, VI і VII структуроутворення відбувається переважно на поверхні фібрил. Фібрили колагену типів I, III, V характеризуються поперечною смугастістю з періодичністю 700 нм.

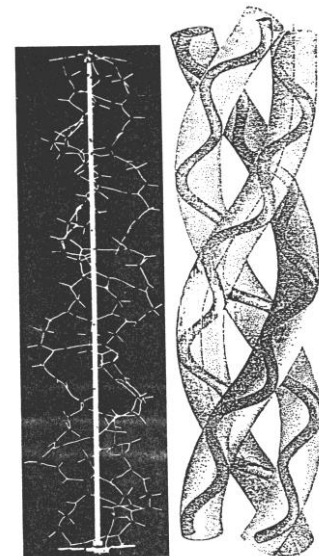


Рисунок 1.6 – Макромолекула колагену

Колаген типу IV міститься у продукуючому шарі епідермісу, має сітчасту структуру й після видалення рогового шару зумовлює мереживку шкіри. Кожний поліпептидний ланцюжок, розташований від інших на відстані 0,4 нм, утворює лівообертаючу спіраль з трьома амінокислотними залишками на один крок (тріада) та радіанним кутом $2/3 \pi$ [19].

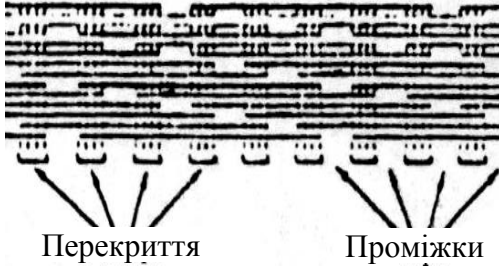
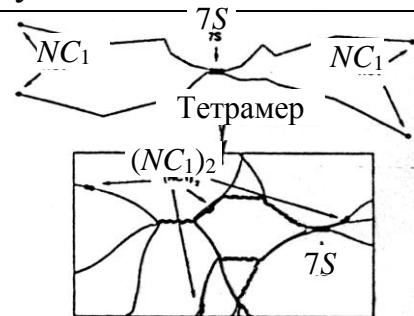
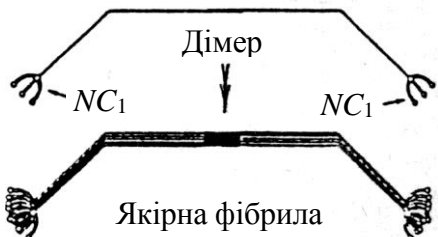
Таблиця 1.2 – **Коротка характеристика рівнів структури колагену**

Структура		Ознаки структури
Рівень	Назва	
1	Поліпептидна	Послідовне розташування амінокислотних залишків у поліпептидних ланцюжках
2	Спіральна	Просторове розташування поліпептидних ланцюжків, у яких амінокислотні залишки мають радіальну спрямованість щодо вісі спіралі, скручені ліворуч з періодом в три амінокислотних залишки на один виток.
3	Молекулярна	Скручені праворуч три спіралі довжиною близько 300 нм та діаметром 1,5 нм.
4	Надмолекулярна	Мікрофібрили побудовані з п'ять макромолекул діаметром 3–5 нм; 900–2000 мікрофібрил об'єднуються в фібрили діаметром 50–200 нм
5	Надфібрилярна	Утворення з 900–1000 фібрил діаметром $5 \cdot 10^3$ нм з послідовним об'єднанням в елементарні волокна діаметром $0,2 \cdot 10^6$ нм (30–300 фібрил).
6	Дерма	Елементарні волокна переплітаються з утворенням пучків, які втрачають паралельність, орієнтуючись в різних напрямках.

Всі тріади розпочинаються із залишків гліцину. У подальшому макромолекули колагену утворюють спіралевидні структури, зорієн-

товані у протилежний бік з десятьма тріадами амінокислотних залишків на один виток. При цьому функціональні групи бічних радикалів амінокислотних залишків макромолекул мають віяльне розташування навколо гвинтової лінії з кутом нахилу до площини їх поперечного перерізу 64° та діаметром близько $0,14$ нм.

Таблиця 1.3 – Основні типи колагену шкір тварин

Тип	Молекулярна формула	Розташування в тканинах	Схематичне зображення
Колагени фібрилярної будови			
I	$[\alpha_1(I)]_2 \alpha_2(I)$	Шкіра, кістки, сухожилля, зв'язки	 <p>Перекриття Проміжки</p>
III	$[\alpha_1(III)]_3$	Шкіра, кровоносні судини	
V	$[\alpha_1(V)]_2 \alpha_2(V)$	Як для типу I	
Колаген пластинчастої будови			
IV	$[\alpha_1(IV)]_2 \alpha_2(IV)$	Базальні мембрани	 <p>NC₁ 7S NC₁ Тетрамер (NC₁)₂ 7S</p>
Колаген з фібрилами якореподібної будови			
VII	$[\alpha_1(VII)]_3$	Багатошаровий лускатий епітелій	 <p>Дімер NC₁ NC₁ Якірна фібрила</p>

Структура поліпептидних ланцюжків колагенової макромолекули $[\alpha_1(I)]_2\alpha_2$ має послідовності як амінокислотних залишків в тріадах з частою присутністю проліну та гідроксипроліну на криста-

лічних (гідрофобних) ділянках структури, так і амінокислотних залишків з постійно відновлюваними зв'язками за участю груп основного та кислотного характеру – глутаміною кислотою і лізином чи аргініном тощо на амфотерних (гідрофільних) ділянках. При цьому амінокислотні залишки колагену мають як стабілізуючий, так і дестабілізуючий вплив на спіральну структуру, який залежить від хімічної природи бічних радикалів амінокислот (табл. 1.4).

Таблиця 1.4 – Вплив амінокислот на хімічну активність поліпептидного ланцюжка

Стабілізуючий вплив амінокислоти		Дестабілізуючий вплив амінокислоти	
назва	позначення за ІЮПАК	назва	позначення за ІЮПАК
Аланін	<i>A</i>	Гліцин	<i>G</i>
Валін	<i>V</i>	Глутамінова кислота	<i>E</i>
Лейцин	<i>L</i>	Аспарагінова кислота	<i>D</i>
Ізолейцин	<i>I</i>	Аргінін	<i>R</i>
Метіонін	<i>M</i>	Лізин	<i>K</i>
Фенілаланін	<i>F</i>	Треонін	<i>T</i>
Гістидін	<i>H</i>	Тірозин	<i>Y</i>
Глутамін	<i>Q</i>	Серин	<i>S</i>
Пролін	<i>P</i>	Гідроксилізін	<i>K'</i>
Аспарагін	<i>N</i>	Гідроксипролін	<i>P'</i>

Примітка. Позначення *K'* і *P'* введено автором.

Дестабілізуюча дія амінокислотних залишків кислотного та основного характеру проявляється залежно від величини заряду бічних груп, коли сили відштовхування однойменних зарядів переважають стабілізуючі водневі зв'язки. В зв'язку з цим структура нативного колагену за звичайних умов перебуває у лабільному стані. Про це свідчить планарна конфігурація пептидних зв'язків [20], зумовлена обертанням навколо осі $C_{\alpha}-N$ -зв'язків на кут φ та

обертанням C_α - C -зв'язків на кут ψ при обертанні за годинниковою стрілкою при спостереженні від C_α атома, причому кут повороту зв'язку атомів C - N дорівнює нулю.

Внаслідок стеричних обмежень при взаємодії бічних радикалів амінокислотних залишків фактично реалізується близько 15 % можливих значень кутів φ і ψ , які визначають просторове розташування поліпептидних ланцюжків. Денатурація колагену призводить до зменшення кутів повороту φ і ψ з відповідним збільшенням діаметрів мікрофібрил. У зв'язку з цим для запобігання незворотних структурних змін колагену необхідно прецедійно контролювати температурний режим технологічних оброблень.

На мікрофібрилярному рівні наявність значної кількості гідрофільних груп колагену уможлиблює їх взаємодію з хімічними реагентами. Це добре видно з фрагмента мікрофібрили (табл. 1.5) [21], де наведено її ділянки з позначеннями стабільних ділянок лініями ліворуч, карбоксиловмісних амінокислотних залишків – жирним шрифтом та амінокислотних залишків основного характеру – курсивом. Ці групи розташовуються в аморфних нестабільних ділянках макромолекул колагену.

З табл. 1.5 видно, що, незалежно від знаку заряду тріади мікрофібрили, локалізація їх зарядів відбувається у структурно слабких місцях. Такі ділянки виникають в центрах зосередження позитивних та негативних зарядів бічних радикалів амінокислотних залишків, що асиметрично виступають над поліпептидним ланцюжком внаслідок різної довжини й створюють аморфні ділянки структури мікрофібрил.

У поліпептидних зв'язках та між атомами бічних радикалів містяться позитивні й негативні носії зарядів, що постійно взаємодіють між собою. Заряджені групи сприяють зовнішній орієнтації бічних радикалів макромолекул колагену при формуванні фібрил.

На надмолекулярному рівні структури з п'яти макромолекул взаємодіють з сусідніми елементами структури колагену з утворенням ковалентних зв'язків зі зміщенням однієї молекули відносно сусідньої на відстань періоду D , що відповідає 234 амінокислотним за-

Таблиця 1.5 – Характеристика фрагмента мікрофібрили колагену

Номер тріади	Номер фрагменту макромолекули, що містить мікрофібрила					Заряд
	1	2	3	4	5	
8	G G G F F F Q Q Q	G G G E E E P'P'P'	G G G A A L P'P'P'	G G G K K K E E E	G G G P P P A A A	- 3, + 3 - 3
9	G G G P P P P'P'P'	G G G A A P P'P'A	G G G P P P S S A	G G G S S T K K K	G G G P P P R R R	+ 6
10	G G G E E E P'P'P'	G G G N N S K K K'	G G G A A A R R R	G G G P P P R R R	G G G P P P P'P'A	- 3 + 9
11	G G G E E E P'P'P'	G G G D D E T T S	G G G E E E R R R	G G G E E D T T Q	G G G S S P A A S	- 12 + 3
12	G G G A A Q S S T	G G G A A N K K L	G G G F F F P'P'P'	G G G P P P A A V	G G G S S P P'P'A	+ 2
13	G G G P P P M M A	G G G E E E P'P'P'	G G G E E E R R P'	G G G R R R P'P'S	G G G K K K D D I	- 6, + 6 + 2, - 2
14	G G G P P A R R R	G G G P P A T T V	G G G V V A E E A	G G G E E S V V T	G G G L L R N N I	- 2, + 1 + 3, - 2
15	G G G P P P P'P'P'	G G G I I Q Q Q P'	G G G P P P P'P'T	G G G P P A P'P'S	G G G L L Q P'P'P'	

16	G G G P P P P'P'P'	G G G P P P P'P'P'	G G G P P P A A I	G G G P P P P'P'P'	G G G P P P I I A	
----	--------------------------	--------------------------	-------------------------	--------------------------	-------------------------	--

лишкам довжиною 67 нм [22]. Агрегація мікрофібрил супроводжується утворенням фібрил, які, в свою чергу, утворюють елементарні та вторинні волокна – пучки (рис. 1.7, [4]).

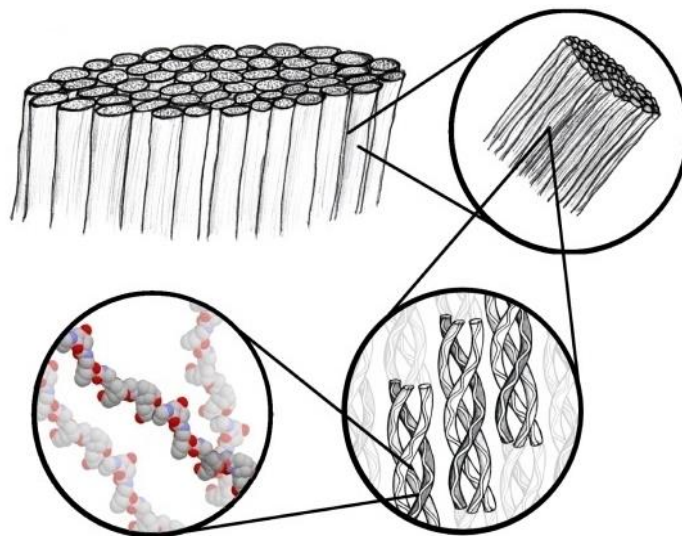


Рисунок 1.7 – Структурні рівні колагену

Розглянута структура колагену зумовлює численні внутрішньо-молекулярні та міжмолекулярні зв'язки, що утворюються в результаті взаємодії функціональних груп бічних радикалів сусідніх поліпептидних ланцюжків. Кожна поліпептидна група може утворювати два водневі зв'язки з іншими групами. Елементарні ланцюжки макромолекул розташовуються з утворенням максимально можливої кількості водневих зв'язків між сусідніми витками спіралі, що утримує їх у напруженому стані.

На надфібрилярному рівні з фібрил утворюються елементарні та вторинні волокна (табл. 1.2). На цьому рівні паралельність волокон порушується з утворенням значної кількості пустот (рис. 1.8) [23], проте, хімічні зв'язки між волокнами зберігаються, що забезпечує суцільність структури дерми.



Рисунок 1.8 – Схема макроструктури дерми після лужного оброблення

Елементи надфібрилярної структури дерми різних ссавців, а також колагенові волокна, з яких вони в основному складаються, мають багато особливостей. Крім виду організму, на властивості волокон і дерми впливають топографічні особливості місця розташування, а також інші фактори, такі як вік, стать, шар дерми, умови розвитку організму тощо. Вторинні волокна, які найчастіше є предметами дослід-

ження, являють собою пучки первинних волокон (табл. 1.6). Найлегше розволокнюється головна ділянка шкіряного покриву ВРХ, оскільки в цій частині розташовані найбільш товсті і довгі пучки.

Таблиця 1.6 – Гістологічні параметри дерми ссавців

Тварина	Товщина		Діаметр фібрил, мкм
	дерми, 10^3 мкм	сітчастого шару, % товщини дерми	
Велика рогата худоба	4,0–6,6	60–80	20–100
Свиня	2,5–5,0	100	5–10
Вівця	2,8	42	11,5
Коза	0,4–0,6	10–35	3,0–6,6
Білка	0,86	60–65	—
Заєць	0,27	47	—
Кріт	0,27–0,63	35–50	3,6–5,3
Лисиця	0,46	55	6,0

Взаємодія між волокнами підсилюється в результаті попереднього зневоднювання шкіряної сировини. При цьому між елементами структури дерми, а також між самими волокнами виникають додаткові контакти, які суттєво ослабляються після обводнення шкіри тварин.

Найбільш обґрунтованим можна признати механізм фібрилоутворення запропонований в роботі [24]. Зборка молекули колагену в лабораторних умовах завершується утворенням сферолітів, голкоподібних частинок, фібрил чи дуже тонких і пухких первинних волокон. Відповідно, в живому організмі на утворення волокнистого колагену впливають додаткові фактори. До них належить рухомість сполучної тканини організму, в якій утворюються колагенові волокна, під впливом пульсуючої течії крові, а також скорочення мускул, розташованих поблизу.

Гідрофільно-гідрофобна поверхня структурних елементів колагену вкрита глікозаміногліканами, протеогліканами, глікопротеїнами, які видаляють на перших стадіях оброблення сировини у відмочувально-лужних процесах з руйнуванням хімічних і фізичних зв'язків.

Отже, структура волокнистого колагену характеризується чергуванням нестабільних та стабільних ділянок макромолекул, що визначається відповідно наявністю чи відсутністю електричних зарядів функціональних груп біополімеру. Розподіл позитивних та негативних зарядів уздовж мікрофібрил є нерівномірним, а відсутність заряду в їх об'ємі спостерігається рідко.

Кератиновий шар шкіри тварин регенерується за рахунок клітин зернистого шару епідермісу, у яких утворюються ламелярні тіла (ламели) [25], котрі містять, в основному, полярні ліпіди і катаболічні ензими, що забезпечують ороговілий шар ліпідами. Ламели переміщуються до найвищих клітин зернистого шару внаслідок клонування клітин продукуючого шару, потім консолідується з плазмолемою і виділяються у міжклітинні проміжки. Ліпіди, утворені з ламел, поступово перетворюються на лусочки, що орієнтовані майже паралельно поверхні клітин корнеоцитів. Ці ліпіди являють собою вільні жирні кислоти, холестерин та кераміди (рис. 1.9) [26] й повністю заповнюють міжклітинні проміжки рогового шару, утворюючи бар'єр для дифузії реагентів. Міжструктурні прошарки на надструктурному рівні утворюються одиницями Ландмана, що склада-

ються з двох ліпідних, щільно з'єднаних подвійних шарів. Фізико-хімічні властивості клітин зберігаються протягом тривалого часу після зняття шкіри з туші тварини. Завдяки таким особливостям структури епідермісу забезпечується компактність його рогового шару.

В процесі взаємодії з робочими розчинами роговий шар епідермісу суттєво перешкоджає дифузії хімічних реагентів до базальної мембрани. На початковій стадії лужного оброблення дифузія реагентів проходить переважно через потові залози, місця виходу стержнів волосу зі шкіри та зв'язані з ними сальні залози (рис. 1.10). Дифузія через епідерміс можлива також міжклітинним і транс-клітинним шляхом (рис. 1.9). У цьому разі в зв'язку з практичною непроникністю рогового шару епідермісу дифузія хімічних реагентів може проходити звивистим шляхом між корнеоцитами. Транспортування реагентів суттєво полегшується за наявності пошкоджень рогового шару, що утворюються внаслідок механічних та хімічних впливів на шкіру.

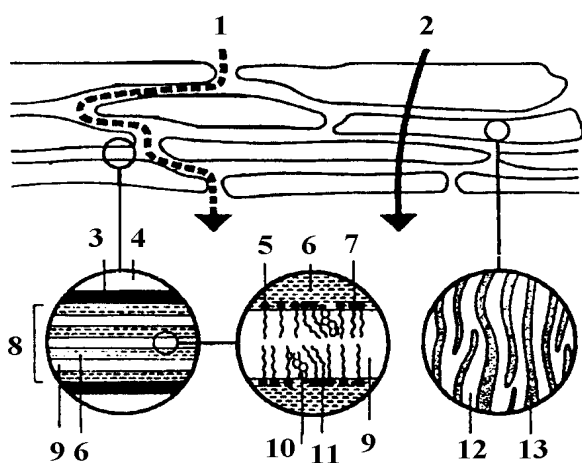


Рисунок 1.9 – **Можливі мікрошляхи дифузії реагентів через епідерміс:** міжклітинний (1) і трансклітинний (2) шлях; плазматична оболонка (3), цитоплазма клітини (4), жирна кислота (5), вода (6), церамід (7), міжклітинний проміжок (8), ліпід (9), холестерин (10), трансгліцерид (11), ліпід (12), кератин (13)

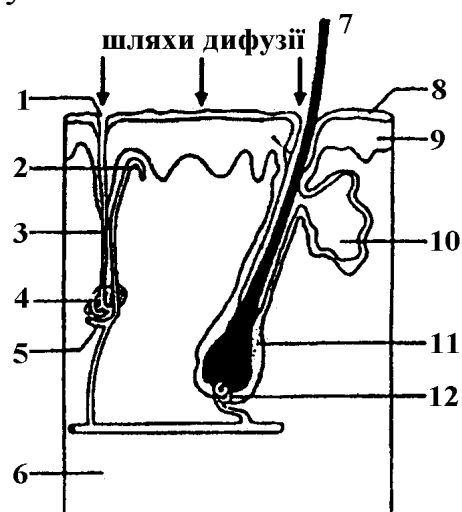


Рисунок 1.10 – **Можливі шляхи дифузії реагентів до базальної мембрани:** потова залоза (1), підепідермальний капіляр (2), екзокринна потова протока (3) і залоза (4), судинне сплетення (5), дерма (6), стержень волосу (7), роговий шар (8), життєздатний епідерміс (9), сальна залоза (10), цибулина волосу (11), дермальний сосочок (12)

Порівняно з колагеном кератин волосу суттєво менш гідрофільний [27], не дивлячись на те, що він має більшу кількість полярних груп (табл. 1.7).

Таблиця 1.7 – Амінокислотний склад колагену та кератину [28]

Амінокислота	Вміст амінокислот, мол. %				
	Молекула колагену	Волос	Кутикула	Епікутикула	Корковий шар
Гліцин	32,85	7,93	9,61	14,27	8,86
Аланін	11,62	4,92	5,66	4,28	5,17
Валін	2,15	5,09	6,59	5,32	5,28
Лейцин	2,46	7,08	5,98	5,07	7,27
Ізолейцин	0,94	2,88	2,53	2,34	3,04
Метіонін	0,62	0,46	0,38	0,03	0,41
Фенілаланін	1,21	2,68	1,86	1,72	2,90
Аспарагінова кислота	2,81	5,87	3,92	5,42	6,29
Глутамінова кислота	4,61	10,98	8,94	9,91	10,81
Аспарагін	1,66	0,00	0,00	0,00	0,00
Глутамін	2,74	0,00	0,00	0,00	0,00
Лізин	2,84	2,82	2,88	4,49	2,65
Гістидін	0,45	0,86	0,96	0,96	0,70
Гідроксилізин	0,59	0,00	0,00	0,00	0,00
Аргінін	5,10	6,30	4,79	3,97	6,34
Серин	3,33	9,45	13,55	12,69	9,57
Треонін	1,60	5,99	4,91	3,34	5,18
Пролін	11,48	5,46	9,29	5,39	5,51
Гідроксипролін	10,48	0,00	0,00	0,00	0,00
Тірозин	0,45	3,66	2,92	1,92	3,89
Цистин	0,00	9,67	14,43	0,31	8,57
Цистеїн	0,00	0,07	0,36	10,76	0,13
Орнітин ²	0,00	0,03	0,17	0,68	0,01
Цитрулін ²	0,00	0,04	0,31	0,15	0,00

² Продукти вторинного перетворення в кератині.

Це пояснюється наявністю в кератині великої кількості внутрішньомолекулярних та міжмолекулярних дисульфідних зв'язків, які стабілізують біополімерні макромолекули, а також меншою доступністю функціональних груп до взаємодії з хімічними реагентами.

За амінокислотним складом кератин суттєво відрізняється від колагену. Зокрема, вміст дестабілізуючих амінокислот (аспарагінової та глутамінової, серину, гліцину) більший в 2–4 рази, у той час як стабілізуючих амінокислот – аланіну і лейцину менше в 2–3 рази. Наявність значної кількості цистину, що відсутній в колагені, й обумовлює вищу стабільність та меншу хімічну активність кератину.

На відміну від колагену в кератині волосу, залежно від типу волосу, в мікрофібрили об'єднуються 3, 7 або навіть 11 макромолекул, які є основним його структурним елементом. Структура волосу нерівномірна за поперечним перерізом і має найменшу щільність в середині коркового шару, найбільшу – у зовнішньому лускатому шарі. Поряд з цим пептидні зв'язки кератину достатньо стійкі до нетривалого впливу розчинів кислот, особливо за температури нижче 40 °С.

Таким чином, волос характеризується високою щільністю поверхневого шару й відповідно меншою доступністю функціональних груп макромолекул до різного типу зовнішніх впливів.

1.3 Фізико-хімічні особливості взаємодії у системі «сировина-реагент»

Протягом всього формування структури й властивостей шкіряних та хутрових матеріалів колаген і кератин піддаються одночасній дії реагентів різної хімічної активності з різними розмірами молекул. Вже на перших стадіях технологічного процесу консервована сировина підлягає обробленню водними розчинами електролітів. При цьому реагенти з мінімальними розмірами молекул швидше дифундують у гідрофільно-гідрофобну структуру дерми, що

містить як розчинні, так і нерозчинні у воді компоненти. Оскільки всі рідинні оброблення шкір тварин відбуваються у водному середовищі з використанням значної кількості хімічних реагентів, то винятково важливе значення має питання стану води як хімічного реагенту й транспортного середовища, так і механізму її взаємодії у системі «шкіри–хімічні реагенти».

Динамічний характер структуроутворення води у робочих розчинах значною мірою зумовлює унікальні властивості як самої води, так і водних розчинів речовин різної хімічної природи [29]. Згідно з кластерною моделлю структури води [30], у робочих розчинах існує певна динамічна рівновага між кластерами – групами дипольних молекул води, з'єднаними водневими зв'язками, та окремими неасоційованими молекулами води (рис. 1.11). Наявність у воді кластерів, що мають близьку до сфероподібної форми, та неупорядкованих окремих молекул приводить до ефектів, характер яких залежить від хімічної природи та будови введених у воду молекул реагентів. Зокрема, у випадку йонних сполук, навколо йону молекул реагенту можуть утворюватися існувати три гідратні шари, які відрізняються силою взаємодії та ступенем упорядкованості молекул води. Внутрішній шар, який безпосередньо оточує катіон або аніон, відповідає гідратаційному шару з упорядкованих молекул води; другий шар – менш упорядкований; третій – фактично об'ємна вода.

Відстань між йонами у водному розчині електроліту залежить не тільки від природи йону, а й від його концентрації. Так, в 0,1 М розчині хлориду натрію середня відстань між йонами дорівнює 2 нм, тому молекули води віддалені від йонів не більше, ніж на 1 нм чи на 0,36 діаметра води [31]. При переході до більш концентрованих розчинів електролітів така модель перетворюється на двошарову. Навколо катіонів та аніонів з високою щільністю електричного заряду (Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , OH^-) утворюється гідратний шар зв'язаної

води з високою упорядкованістю, причому атоми кисню у випадку катіонів орієнтуються у напрямку йону, а у випадку аніону – атомами водню орієнтуються таким же чином.

Оскільки вода навколо таких йонів має більшу в'язкість й щільність порівняно з об'ємною водою, то такий розчин дифундує через нейтральні щодо неї мембрани, порівняно з йонами великих розмірів (K^+ , NH_4^+ , Cl^- , ClO_4^{2-} , NO_3^-) [30]. Такі йони діють навпаки – сітчаста структура розчину втрачає свою упорядкованість, хоча безпосередньо навколо йона вона існує. У цьому випадку в'язкість розчину зменшується, а проникність мембрани збільшується.

В присутності нейногенних речовин, наприклад у водно-спиртових розчинах, структура упорядковується внаслідок сильної взаємодії між OH -групами спирту та води. Інертні речовини, наприклад аліфатичні вуглеводні, у воді можуть піддаватись так званій гідрофобній гідратації згідно зі схемою, наведеною на рис. 1.12 [31], та здійснювати орієнтуючий вплив на структуру води. Це відбувається внаслідок відштовхування молекул води молекулами інертної речовини таким чином, що неасоційовані молекули води розвертаються і збільшують її загальну упорядкованість, що й призводить до підвищення міжфазного поверхневого натягу. У випадку ПАР цей ефект значною мірою залежить від гідрофільно-гідрофобного балансу їх молекул.

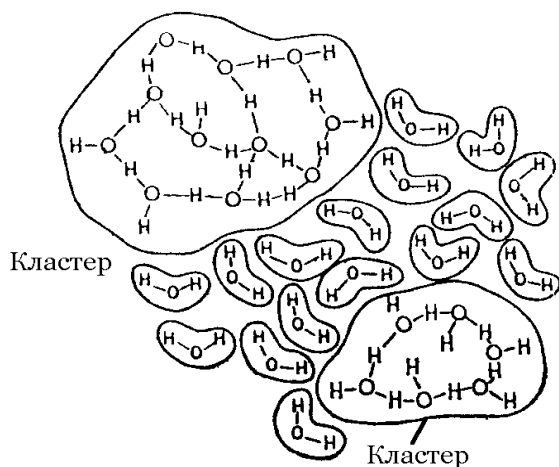


Рисунок 1.11 – Кластери та незв'язані молекули води

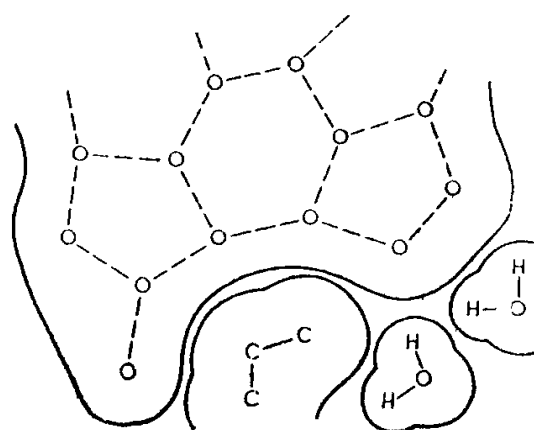


Рисунок 1.12 – Розріз кластеру поблизу молекули вуглеводню

Використання методів нейтронної спектроскопії для дослідження динамічного стану води у розчинах ПАР та електролітів [32] дало можливість визначити внесок колективних та одиничних рухів молекул води у загальному коефіцієнті її самодифузії та одержати цінну інформацію щодо механізму сорбції структури сорбованих шарів ПАР. Проведені дослідження гідрофобних та гідрофільних взаємодій у розчинах ПАР на сорбентах і мембранах дають підстави передбачити і регулювати кількість зв'язаної й вільної води у системах «ПАР-сорбент», «ПАР-мембрана».

У волокнистому колагені вода перебуває у різному структурному стані. Згідно з результатами ядерного магнітного резонансу [49] встановлено, що значна кількість води у колагені зв'язана з гідрофільними групами у виді гідратів, причому тривалість життя молекул води у такому стані складає 10^{-6} с, що в 10^5 – 10^6 разів більше, ніж у кластері об'ємної води. Дослідженням сорбційних процесів у системі «колаген-вода» [33] показано, що молекули води в колагені поляризовані під впливом його йоногенних груп, упорядковані й утворюють адсорбційні шари. В цих шарах на одному витку макромолекул колагену (2,86 нм) міститься точно 6 повторюваних ланцюжків молекул води довжиною 0,474 нм при довжині водневого зв'язку у воді 0,29 нм. У зв'язаній воді рівноважна концентрація у колагені й клітинах дерми йонів Na^+ , що завжди наявні в підготовчих процесах формування структури зневолошеної сировини, становить тільки 10 % щодо їх концентрації у зовнішній сфері адсорбційного шару.

Отже, вода, взаємодіючи із застосованими хімічними реагентами та складовими дерми (клітинами мембран колагену, основною речовиною клітин), змінює як власні фізико-хімічні властивості, так і структуру та властивості реагентів і складових дерми, що суттєво впливає на кінетику та механізм взаємодії у системі «шкура–хімічні реагенти» у процесах формування напівфабрикату.

При взаємодії сировини з водним розчином реагентів відбувається подальша гідратація колагенових макромолекул. При цьому суттєво і практично лінійно збільшуються міжмолекулярні відстані (рис. 1.13) [34] у досліджуваному інтервалі обводнення дерми.

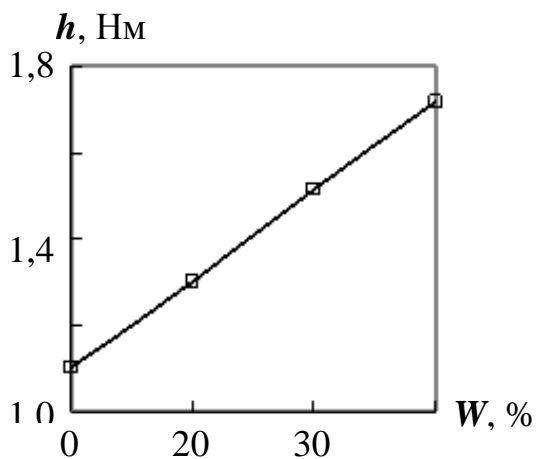


Рисунок 1.13 – Залежність міжмолекулярної відстані від вмісту води у колагені

Збільшення вмісту води у колагені дерми супроводжується приростом площі поперечного перерізу фібрил при збереженні площі поперечного перерізу молекул. Так, при незмінній довжині мікрофібрил і вологовмісті 60 % площа перерізу фібрил зростає з $7,85 \cdot 10^3$ до $31,4 \cdot 10^3$ нм², при цьому міжмолекулярні проміжки збільшуються до 0,6–0,8 нм, а міжмікрофібрилярні – до 2,74 нм.

Таким чином, водні розчини реагентів активно впливають на структуру колагену, зокрема, на мікрофібрилярному рівні, й тим самим створюють умови для дифузії та фіксації реагентів молекулами більших розмірів.

Збільшенню міжструктурних відстаней у колагені дерми сприяє кислотнo-сольове оброблення напівфабрикату, за якого відбувається часткова дегідратація поліпептидних ланцюжків макромолекул та зростання міжмолекулярних проміжків, що супроводжується підвищенням доступності функціональних груп колагену застосованим реагентом. На відміну від колагену тривале кислотнo-сольове оброблення кератину, необхідне для видалення вуглеводневих сполук з шкірної тканини хутрової сировини, не призводить до суттєвих структурних змін кератину волосяного покриву. У шкіряній сировині, звільненої від баластних речовин дерми відбувається при тривалому лужноиу обробленні.

В основі підготовчих процесів – відмочування, зневолошування, зоління, знезолування-м'якшення – лежить комплекс фізико-хімічних явищ, пов'язаних з взаємодією компонентів шкіри, насамперед, з лужними реагентами.

Швидкість і ефективність підготовчих процесів в значній мірі залежить від параметрів пористої структури сировини. Пористість і відповідно уявна щільність дерми суттєво впливає на об'ємний вихід напівфабрикату [35] (табл. 1.8). Як видно із наведених даних, об'ємний вихід напівфабрикату змінюється симбатно його пористості (вологість 15 %).

Таблиця 1.8 – Зміна уявної щільності та об'ємного виходу повітряно-сухої дерми залежно від пористості

Пористість, %	Уявна щільність	Об'ємний вихід, см ³ /100 г
20	1,08	88,9
40	0,81	123,5
60	0,54	176,0
80	0,27	370,4

Ефективність лужного і кислотного-сольового оброблень підвищується при механічних впливах внутрішнього тиску [36], що створюється розміром виробничої партії, коефіцієнтом використання об'єму барабана, масою партії, співвідношенням рідкої фази і шкіряної сировини та лінійною швидкістю твірної барабана.

Аналіз руху шкір і голини у барабані (рис. 1.14) [37] свідчить, що збільшення коефіцієнта використання об'єму барабана за рахунок маси шкір чи співвідношення «технологічний розчин – маса партії» приводить до зменшення відстані від вісі обертання до центра ваги утвореного рулону OG_m , середнього кута відхилення α_m центра ваги рулону від вертикальної вісі OZ і кута β зісковзування шкіри з кулака. Одночасно збільшення маси партії веде до відносно

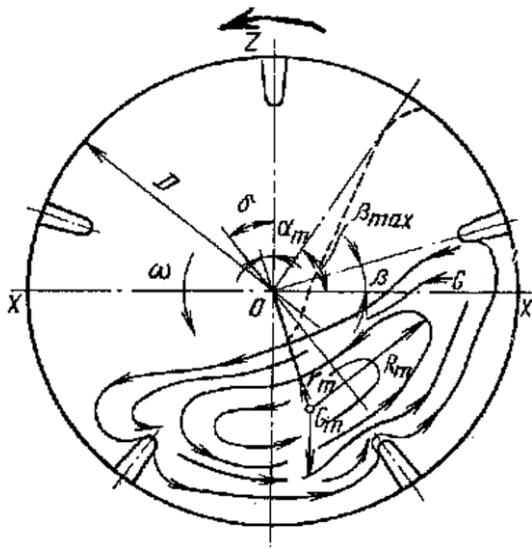


Рисунок 1.14 – Схема руху шкір і голини у барабані

Швидкість обертання барабана залежить від його діаметра і особливостей технологічного процесу. Вона не повинна перевищувати критичної величини кутової швидкості ω_k , рад/с:

$$\omega_k = \sqrt{\frac{2g}{D}} \sqrt{\frac{\sin(\beta - \rho)}{\cos \rho}}, \quad (1.1)$$

де g – прискорення вільного падіння тіла, D – внутрішній діаметр барабана, ρ – кут тертя.

Для технологічних процесів виробництва шкіри рекомендована різна робоча кутова швидкість барабана $\omega_p = 0,2-0,5 \omega_k$, рад/с: зоління – 0,23–0,63; промивка – 1,05–1,26; хромове дублення – 1,25–1,57; м'якшення – 0,63–0,88; жирування 0,36–1,57; фарбування – 1,46–1,78.

В усіх цих процесах відбувається спочатку водопоглинання з набуханням шкір, «розкриттям» структури дерми, частковим видаленням глобулярних білків, полісахаридів і ліпідів внаслідок руйнування основної речовини клітин та епідермісу. На формування структури напівфабрикату впливає хімічна природа білкових речовин шкіри. Зокрема, колаген завдяки амфотерній природі може

швидкого зростання співвідношення радіусів рулону r_m/R_m , а підвищення показника «технологічний розчин/маса партії» – навпаки, до його зменшення внаслідок інтенсивнішого збільшення R_m порівняно з r_m . Збільшенням кутів α_m , δ і β зі зростанням кутової швидкості підвищує ефективність механічної складової при фізико-хімічному обробленні шкір.

Швидкість обертання бара-

змінювати свої властивості залежно від рН середовища. Він енергійно взаємодіє з водними розчинами хімічних реагентів, що використовуються під час технологічних оброблень напівфабрикату.

Механізм взаємодії колагену з лужними розчинами полягає в дисоціації карбоксильних груп внаслідок нейтралізації позитивного заряду азотовмісних груп гідроксильними групами лугу з виділенням теплової енергії – 15,32 кДж/г у випадку гідроксиду натрію. Внаслідок йонізації функціональних груп та їх електростатичного відштовхування ослабляються міжмолекулярні взаємодії в структурі колагену дерми. Це сприяє додатковому водопоглинанню та бубнявінню голини.

За ступенем впливу на пружність голини просторово зшитої структури колагену лужні реагенти складають такий ряд: $KOH > NaOH > Ba(OH)_2 > Ca(OH)_2$. Проте, за здатністю зв'язуватись з колагеном хімічні реагенти, залежно від спорідненості до нього, розташовуються у такій послідовності [36]: $Ca(OH)_2 > Ba(OH)_2 > KOH > NaOH > Na_2S > NH_4OH$, а за швидкістю їх вимивання вони мають зворотну послідовність.

Розчини сильних лугів викликають значну деструкцію колагену, яка при температурі 18–20 °С через 2 доби досягає 24,0 % у 10 % розчині $NaOH$ [38]. Причому, навіть у розбавлених розчинах лугів відщеплюються тілопептиди із залишками тирозину. При використанні гідроксиду кальцію гідролізна деструкція колагену значно зменшується. Так, у насиченому розчині гідроксиду кальцію деструкція колагену досягає тільки 12 % при контакті компонентів протягом 120 діб [39].

У лужному середовищі відбувається ряд хімічних процесів деструкційного характеру, а саме: відщеплення аміаку від залишків аспарагінової та глютамінової кислот, розрив йонних і водневих зв'язків, руйнування поперечних міжмолекулярних й внутрішньо-молекулярних зв'язків, що призводять до вивільнення заблокованих аміно-, карбоксильних і гідроксильних груп. Поряд з цим може

відбуватись деполімеризація внаслідок розривів ковалентних зв'язків у головних ланцюжках з утворенням вільних аміно- та карбоксильних груп, а також відщеплення гуанідинової групи аргініну [36]. Перебіг цих побічних реакцій відбувається значно повільніше, ніж взаємодія лугів з карбоксильними групами у бічних ланцюжках макромолекул колагену.

Автори [40] вважають, що при використанні насичених розчинів тільки гідроксиду кальцію забезпечується більш виражене «розкриття» фібрилярної структури дерми за рахунок розчинів лугу зі значним вмістом твердої фази (4,0–4,5 % гідроксиду кальцію від маси сировини). Це зумовлено активною дією дисперсних частинок цього реагенту на структуру колагену та інших білків, а також основної речовини клітин дерми. На думку інших авторів [41, 42] більш раціональнішим можна вважати використання у лужних обробленнях меншого вмісту дисперсного лугу, що сприяє не тільки одержанню якісних хромових шкір, але й зменшенню забруднення стічних вод.

Введення солей у лужний розчин зменшує його гідролізуючу дію на колаген, при цьому бубнявіння голини зменшується залежно від виду солі. Відомо [43], що активні групи колагену адсорбують нейтральні солі, змінюючи ступінь його обводнення. Розрізняють три групи солей за ступенем обводнення. Сильну бубняву колагену викликають солі першої групи – роданати, йодиди, хлорати, солі барію, кальцію, магнію та літію, що виражається у значному потовщенні та скороченні пучків колагенових волокон з одночасним зниженням їх гідротермічної стійкості. Вплив солей другої групи визначається їх концентрацією у розчині, наприклад низькі концентрації хлориду натрій викликають значну бубняву голини, великі – її зневоднення. Солі третьої групи (сульфати, тіосульфати, карбонати) мають зневоднювальну здатність й не проявляють підвищеної адсорбційності.

За наявності гідроксиду натрію розчинність гідроксиду кальцію знижується і зольна рідина частково втрачає технологічні особливості вапняної рідини. Це також відбувається при комплексному використанні гідроксиду кальцію в присутності однієї з солей-прискорювачів – калію чи натрію, які спричиняють утворення нерозчинних й малорозчинних солей кальцію. При утворенні нерозчинної солі ($CaCO_3$, CaC_2O_4) між концентрацією введеної солі та властивостями зольної рідини існує пряма залежність. Якщо утворена сіль малорозчинна, наприклад $CaSO_4$, CaS_2O_3 чи $Ca(C_2H_3O_2)_2$ або розчинна ($CaCl_2$) за наявності хлориду натрію в шкірі, то зі збільшенням кількості введеної солі швидко досягається максимум лужності. При цьому можливо утворення подвійної солі $CaSO_4 \cdot Na_2SO_4$. Використання гіпосульфїту натрію у лужному розчині має перевагу, оскільки виключає утворення нерозчинних сполук й забезпечує контрольоване підвищення лужності зольної рідини.

При бубнявному золінні відбувається видалення з дерми значної частини глобулярних білків, полісахаридів, ліпідів, що містяться в їх клітинах та майже повне видалення білків епідермісу й волосу. Вплив традиційних лужних оброблень на еластин і ретикулін зводиться до їх модифікації з розриванням ретикулінової сітки. Використання зольного розчину з підвищеним вмістом сульфїду натрію може супроводжуватись частковим видаленням еластинових волокон.

Основна частина глобулярних білків видаляється з сировини мокросолоного консервування на стадії відмочування. Цей процес інтенсифікується використанням ПАР [44]. Вважають, що поділ колагенових волокон залежить від повноти видалення глобулярних білків та полісахаридів оскільки останні є речовинами, котрі склеюють елементи волокнистої структури дерми.

ПАР, що використовуються у відмочувально-зольних процесах, характеризуються поліфункціональністю. Зменшуючи поверхневий натяг на межі поділу фаз, вони сприяють дифузії водних розчинів

електролітів в шкіру та її клітини, підвищуючи обводненість сировини, проявляють диспергувальний вплив щодо речовин, які видаляються, та пластифікаційний ефект на фібрилярну структуру колагену. При використанні у відмочувальній рідині сульфонолу концентрацією понад 2 г/дм³ вихід гексоз в технологічний розчин збільшується майже у 8 разів, а білків – в 4 рази. Для полісахаридів аналогічний ефект досягається при застосуванні нейногенних ПАР на стадії зоління, але при цьому спостерігається незначне видалення розчинних білків та оксипроліну.

Видалення основної речовини клітин дерми сприяє поділу її волокнистої структури та підвищенню реакційної здатності колагену, що проявляється у частковій дезорієнтації елементів тонкої структури зі зниженням її міцності. При цьому збільшуються ступінь гідратації й бубняви нейтралізованої дерми, вихід желатину при нагріванні у воді, ступінь деструкції колагену ензимами.

Отже, в процесах відмочування та зоління шкіряної сировини відбуваються складні колоїдно-хімічні явища, пов'язані з дифузією лужних реагентів в клітини основної речовини, що супроводжуються їх взаємодією, видаленням неволоконних утворень у робочий розчин, поділом структурних елементів дерми, підвищенням реакційної здатності колагену, що приводить до незворотної зміни і формування структури голини, міжструктурні простори якої заповнюються водними розчинами реагентів, які містять продукти розпаду білків, жири та вуглеводи.

Одночасно зі змінами в структурі дерми під час зоління відбувається зневолошування, що полягає в ослабленні зв'язку волосу та епідермісу з дермою, яке забезпечує їх подальше видалення чи руйнування. Лужні реагенти діють на кератин аналогічно колагену, але з гідролізом дисульфідних зв'язків. Приймаючи до уваги високу міцність цих зв'язків, для ефективного їх руйнування в зольні розчини вводять відновники – сульфіді, бісульфіді тощо. Для руйнування волосу використовують значно вищі концентрації цих реагентів. Швидкість деструкції волосу

суттєво залежить від значень рН і температури розчину й значно підвищується при $\text{pH} > 13,5$ й температурі понад $25\text{ }^\circ\text{C}$ [45].

Ослаблення зв'язку волосу з волосяними сумками дерми відбувається внаслідок гідролітичного руйнування епітеліальної тканини, якою є продукуючий шар епідермісу волосяних сумок та луковиць волосу. З підвищенням концентрації хімічних реагентів у зольному розчині руйнуються дисульфідні зв'язки у кератині. Найсуттєвіші зміни хімічного складу волосу при лужному обробленні проявляються у втраті сірки, основна маса якої міститься у корковому шарі зрілого волосу у виді дисульфідних місточків.

Дослідження залишкової сірки у волосі після його оброблення $0,1\text{ н.}$ розчином гідроксиду натрію протягом 600 год. показує зниження її вмісту з $3,5$ до $2,4\%$, а при підвищенні температури лише до $50\text{ }^\circ\text{C}$ через 8 год. ця величина становить $1,98\%$ [46]. Внаслідок оброблення подрібненого волосу та шкіри в $0,2\text{ М}$ розчині *NaOH* протягом різних проміжків часу встановлено наявність сульфідну, полісульфідну, тіосульфату, сульфїту і сульфату. Причому, максимальний вміст сульфідну виявлено через 30 год. оброблення, а потім цей показник зменшується; кількість полісульфідну і сульфїту збільшується і досягає майже постійної величини, а тіосульфату зростає з поступовим сповільненням. Можливо, що при взаємодії волосу з лугом в першу чергу відщеплюється сірка у високодисперсному стані, утворюючи сульфід і полісульфід натрію, а тіосульфат натрію є вторинним продуктом окиснення.

Отримані результати фізико-механічних випробувань волосу після тривалого оброблення розчином лугу вказують на збереження достатньої його міцності навіть при відщепленні від кератину близько 50% сірки. Це дає підставу вважати, що зруйновані дисульфідні місточки в кератині замінюються на хімічні зв'язки іншого типу. Найбільш ефективно на кератин діє гідроксид кальцію і за зневолошувальним ефектом лужні реагенти розташовуються в ряд:

$Ca(OH)_2 > Ba(OH)_2 > NaOH > KOH$ [46]. Зневолошування посилюється при введенні сульфїду натрію в розчин гідроксиду кальцію. При цьому утворюються сульфгїдрати цих металів. Використання у зольному розчині тільки сульфїду натрію, незважаючи на його значну схильність до гідролїзу, не забезпечує зневолошувальну дію та бубняву дерми. У разі сумісного використання розчинів лугу і сульфїду натрію максимальний ефект забезпечується при еквімолярному співвідношенні гідроксильних та сульфгїдрильних йонів [42].

Руйнування дисульфїдних зв'язків у кератині може також відбуватись під впливом деяких окиснювачів різного хімічного складу [47]. Зокрема, використання таких хлорвмісних окиснювачів як монохлорамін Б і двоосновна сіль гіпохлориту кальцію викликає глибоку деструкцію кератину волосу. Причому максимальна окиснювальна здатність першого проявляється у кислому середовищі при $pH < 2$. Використання бутилового спирту як розчинника вторинних продуктів взаємодії монохлораміну з кислотою значно прискорює процес зневолошування. Це відбувається внаслідок утворення на межі поділу фаз сорбційного шару розчинника, насиченого окиснювачем, завдяки чому сильно прискорюється дифузія окиснювача в структуру волосу та його подальше руйнування. Проте, при цьому способі зневолошування продукти окиснення бутилового спирту викликають утворення стяжки лицьового шару голини та залишків волосу – підсїду.

Використання сечовини як модифікатора при окиснювальному зневолошуванні [48] сприяє утворенню моно- і дихлорсечовини у розчині, ослабленню міжмолекулярної взаємодії у структурі колагену внаслідок руйнування водневих та фізичних зв'язків, зниженню концентрації активного хлору у газовій фазі. Подальше лужне оброблення шкіри гідроксидом натрію сприяє розчиненню зруйнованого волосу у виді солей кератеїнсульфокислот і утворенню

лужної бубняви голини. Використання сечовини суттєво прискорює ефект зневолошування сировини.

Для зневолошування шкіур, крім хімічних реагентів, використовуються також ензимні препарати, що відрізняються специфічною дією на кератин, колаген та інші компоненти шкіряної сировини. Ензими відзначаються сильною каталітичною дією і «у м'яких біологічних умовах у мільярди разів ефективніші від інших каталізаторів» [49]. У шкіряному виробництві поширене використання ензимів, що прискорюють реакції гідролітичного «розщеплення» внутрішньомолекулярних зв'язків: гідролаз, протеаз, естераз, ефераз. Вважають [50, 51], що дія ензимів полягає, передусім, в руйнуванні полісахаридів продукуючого шару епідермісу та волосяних сумок. Активність кожного ензимного препарату максимально проявляється тільки у певному інтервалі рН середовища. Так, ензимний препарат протосубтилін Г10х має максимальну протеолітичну активність при рН 10,7. Підвищення рН до 12,5 призводить до зниження активності на 60–70 %. Але при використанні ензимів для зневолошування може спостерігатися нерівномірність ослаблення зв'язку волосу з дермою на різних топографічних ділянках внаслідок звалювання частини волосу або його неповного видалення зі шкіур (до 10 %), який повністю видаляється у подальшому золінні.

Таким чином, особливості підготовки структури шкіряної і хутрової сировини до хімічного структурування суттєво відрізняється. Для шкіряного напівфабрикату необхідно проведення комплексу лужних оброблень для звільнення дерми від білкових і вуглеводневих речовин та ліпідів з їх заміною робочими розчинами. Це супроводжується глибокими структурними перетвореннями на молекулярному рівні з підвищенням хімічної активності поліпептидних ланцюжків колагену для ефективного проведення наступних технологічних оброблень. Одночасно відбувається руйнування кератину епідермісу та видалення волосу шкіряної сировини. При

цьому можуть використовуватись ензимні препарати зі специфічною дією та високою каталітичною активністю, яка залежить від складу робочого розчину і режиму оброблення.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів : монографія в 2-х ч. Ч. I : Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів / за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2011. 437 с.
2. Соколов В. Е., Петрищев Б. И. Кожный покров домашних млекопитающих (копытные). Москва : Россельхозакадемия, 1997. 288 с.
3. Chemistry of natural protein fibers / ed. R. S. Asquith. New York-London : Plenum Press, 1977. 417 p.
4. La structure de la matière cuir. URL : <http://astelier-medieval-du-cuir.overblog.com/article-28313419.html> (дата звернення: 19.01.2019).
5. Биохимия : учебник 2-е изд., испр. / под ред. Е. С. Северина. Москва : ГЭОТАР-МЕД, 2004. 784 с.
6. Stirtz T. Treatise of Collagen. *Leder und Hautemarkt*. 1975. № 26 (9). S. 155–168.
7. Baer E., Gathercole L. J., Keller A. Structure hierarchies in tendon collagen : an interim summary. *Colston Papers*. 1975. V. 26. P. 189–195.
8. Rao B. Change of porosity fibrillar structures of collagen mammal at heating. *Leather Science*. 1969. № 15 (8). P. 111–120.
9. Kiffer N., Phillips D. R. Platelet membrane glycoproteins: functions in cellular interactions. *Annu Rev Cell Biol*. 1990. № 6. P. 329–357.
10. Гистология / под ред. Э. Г. Улумбекова, Ю. А. Чельшева. Москва : ГЭОТАР-МЕД, 2001. 672 с.
11. Paulsen D. F. Basic histology. London : Prentice-Hall International Inc., 1993. 674 p.
12. Кестинг Р. Е. Биологические мембраны. *Синтетические полимерные мембраны*. Москва : Химия, 1991. С. 322–336.

13. Jain M., Wagner R. *Interoduction to Biological Membranes*. – N.Y. : Wiley, 1980. – 306 p.
14. Мецлер Д. Биохимия : химические реакции в живой клетке. Т. 1 / Д. Мецлер. Москва : Мир, 1980. 408 с.
15. Tanford C. *The Hydrophobic effect*. N.Y. : Wiley-Interscience, 1973. 200 p.
16. Данилкович А. Г., Ліщук В. І., Жигоцький О. Г. Структура і хімічна активність колагену та кератину в технологічних процесах. *Легка промисловість*. 2011. № 2. С. 27–30.
17. Lischuk V. I., Danilkovich A. G., Zhyhotskyi O. G. The study of corium collagen physical-chemical transformation in hide and leather making up. *III International Scientific Conference : Light industry – Fibrous Materials*. 17– 18.11.2005, Radom, 2005. P. 187–194.
18. Lischuk V., Plavan V. and Danilkovich A. Transformation the collagen structure during beam-house processes and combined tanning. *Proceedings of the Estonian academy of sciences. Engineering*. 2006. № 12/3– 1. P. 188–198.
19. Шерман С. А., Андрианов А. М., Ахрем А. А. Конформационный анализ и установление пространственной структуры белковых молекул. Минск : Наука и техника, 1989. 240 с.
20. Уайт А., Хендлер Ф., Смит Э. и др. Основы биохимии : в 3-х томах / пер. с англ. Москва : Мир, 1981. 1878 с.
21. Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. Аминокислоты. Пептиды. Белки / пер. с нем. Москва : Мир, 1985. 456 с.
22. Heidemann E. Die gegenwärtigen Kentnisse von Kollagen. *Das Leder*. 1991. Jg. 42. № 2. S. 21–36.
23. Михайлов А. Н. Химия и физика коллагена кожного покрова. Москва : Легкая инд., 1980. 232 с.
24. Соколов В. К. Кожный покров млекопитающих. Москва : Химия, 1973. 412 с.
25. Structure of the skin barrier and its modulation by vesicular formulations / J. Bouwstra, Honeywell, L. Nguyen [et al.]. *Progress in Lipid Research*. 2003. Vol. 42. P. 1–36.
26. Ліщук В. І., Данилкович А. Г., Жигоцький О. Г. Проблема зневолошування шкіур ссавців зі збереженням. *Вісник КНУТД*. 2005. № 5. С. 109–115.

27. Hair saving unhairing process: part 6. Stratum corneum as a diffusion barrier : Chemical-mechanical injury of epidermis / C. S. Cantera, M. L. Garro, L. Goya [et al.]. *J. Soc. Leather Technol. Chem.* 2004. Vol. 88. № 3. P. 121–131.
28. Новосадовская Т. С., Садова С. Ф. Химия и химическая технология шерст. Москва : Легпромбытиздат, 1986. 200 с.
29. Ліщук В. І., Данилкович А. Г. Фізико-хімічні аспекти формування структури голини. *Вісник КНУТД*. 2005. № 2. С. 59–68.
30. Крестинг Р. Е. Водные кластеры и взаимодействия в системе мембрана-вода. Синтетические мембраны. Москва : Химия, 1991. С. 172–178.
31. Антонченко В. Я. Физика воды. Київ : Наукова думка, 1986. 128 с.
32. Строение мицеллярных агрегатов неионогенных поверхностно-активных веществ в водно-солевых растворах по данным малоуглового рассеяния нейтронов. *Коллоидны журнал*. 1997. Т. 59. № 1. С. 18–23.
33. Berendsen H. J. C., Migchelson C. Hydratation structure of fibrous macromolecules. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* V. 125. Art. 2. Forms of water in biologic systems. 1965. P. 365–379.
34. Heidemann E. Überlegungen, wie die Massen von Gerbstoffen und Fetten in der Kollagenstruktur eingelagert werden. *Das Leder*. 1995. V. 46. S. 149–154.
35. Зельдина А. Е. Исследование пористости материала дермы. *Изв. ВУЗов. Технол. легк. пром.* 1973. № 3. С. 60–66.
36. Андрианова Г. П., Шестакова И. С., Куциди Д. А., Касьянова А. А. Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха. Москва : Легпромбытиздат, 1987. 464 с.
37. Охмаю О. А., Долгіх В. А. Механічна технологія та обладнання шкіряно-хутрового виробництва : навч. посібник. Київ : Фенікс. 2017. 264 с.
38. Стешов Г. И., А. А. Головтеева Влияние вида соли на изменение свойств коллагена при щёлочно-солевой обработке. *Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром.* 1965. № 2. С. 75–79.

39. Химия и технология кожи. Том 1. Подготовительные к дублению операции / под ред. Ф. О'Флаэрти, В. Т. Родди, Р. М. Лоллэр. Москва : Ростехиздат, 1960. 528 с.
40. Вплив концентрації вапна на властивості голини, напівфабрикату й готової шкіри / М. М. Олійник, С. Г. Пономарьов, В. А. Журавський та ін. *Легка промисловість*. 1980. № 1. С. 50–52.
41. Левенко П. И., Вольперт Г. Р. Интенсификация отмочно-зольных процессов кожевенного производства. Москва : ЦНИИТЭИ легпром, 1973. 46 с.
42. Вольперт Г. Р. Значение фактора концентрации извести в зольнике. *Кож.-обув. пром.* 1970. № 3. С. 32–36.
43. Райх Г. Коллаген. Москва : Лёгкая инд., 1969. 328 с.
44. Левенко П. И. Поверхностноактивные вещества в кожевенной и меховой промышленности. Москва : Лёгкая инд., 1974. 160 с.
45. Мерилл Г. Б. Механизм обезволашивания. Химия и технология кожи. Том 1. Подготовительные к дублению операции / под ред. Ф. О'Флаэрти, В. Т. Родди, Р. М. Лоллэр. Москва : Ростехиздат, 1960. С. 272–316.
46. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів : монографія / за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2012. 344 с.
47. Krawieski C., Sabat J. Oksuydatywne metody przygotowania skor do garbowania. *Przegland Skorzany*. 1984. № 9. P. 219–224.
48. Rehak P., Deterle T., Svoboda V. Studie o pouzitelnosti bezsirnikovych odchupovani a louzeni. *Kozarstvi*. 1982. № 2. P. 47–53.
49. Шестакова И. С., Моисеева Л. В., Миронова Т. Ф. Ферменты в кожевенном и меховом производстве. Москва : Легпромбытиздат, 1990. 128 с.
50. Интенсификация процесса обезволашивания / А. В. Осипов, Г. И. Стешов, Д. А. Куциди и др. *Кожевенная и меховая пром. Экспресс-информация*. 1981. № 4. С. 4–6.
51. Rusan L. En imatska sredstva za prospjesenje mocenje i luzenie. *Koza i obusa*. 1984. № 5. P. 110–115.

2 ВИКОРИСТАННЯ АКТИВАТОРІВ ДЛЯ ПІДГОТОВКИ СИРОВИНИ І НАПІВФАБРИКАТУ ДО ХІМІЧНОГО СТРУКТУРУВАННЯ

Для формування структури і властивостей як шкіряних, так і хутрових матеріалів необхідно створити умови для ефективної дифузії хімічних реагентів у товщу дерми шкур тварин та забезпечити активну взаємодію хімічних реагентів зі складовими сировини з метою підготовки напівфабрикату до наступних технологічних оброблень. Для цього необхідно максимально видалити з структури шкур тварин неколагенові компоненти, у тому числі розчинні білки, ліпіди, глікозаміноглікани та ін. У зв'язку з цим важливо забезпечити високу активність технологічних розчинів.

Використання хімічних реагентів в значній кількості для активації робочих розчинів на стадії звільнення сировини від неколагенових компонентів і волосяного покриву є необхідною умовою підготовки протейновмісної сировини тваринного походження до хімічного структурування при перетворенні на шкіряні та хутрові матеріали.

Вдосконалення існуючих і розроблення нових технологій виробництва шкіряних та хутрових матеріалів має відбуватись у напрямку зменшення витрат екологічно шкідливих хімічних реагентів при використанні сучасних способів активації технологічних розчинів. У цьому відношенні є перспективними біологічно активні водні системи, які дозволяють ефективно проводити технологічні процеси з використанням їх специфічної дії. При цьому деякі стадії оброблення напівфабрикату неможливо проводити без їх використання. Зокрема це стосується процесу м'якшення. У цьому випадку зменшуються витрати хімічних матеріалів та, відповідно, підвищується екологічна безпека технологічного перероблення.

Поряд з цим, на деяких стадіях оброблення шкіряної та хутрової сировини і напівфабрикату доцільно використовувати електрохімічно активовані водні розчини, які також дозволяють

зменшити витрати хімічних матеріалів. Завдяки підвищеній хімічній активності цих розчинів можна поєднувати технологічні процеси, зокрема, при виробництві хутра, відмочування–знежирювання, відмочування–дублення.

2.1 Модифікація сировини та напівфабрикату розчинами хімічних реагентів

Для більшості хутрової та деяких видів дрібної шкіряної сировини використовується прісно-сухий спосіб консервування. Розконсервування сировини і приведення її в стан, максимально близький до парного як за ступенем обводнення, так і за мікроструктурою, достатньо складний. Цей процес на стадії відмочування супроводжується видаленням зі шкір таких складових як розчинні білки і речовини-консерванти.

Відмочування здійснюється у технологічному водному середовищі з додаванням електролітів. Зневоднена сировина різного ступеня засолювання відмочується в присутності солей, раніше використаних для консервування шкір, з додаванням карбонату натрію для підвищення лужності технологічних розчинів.

Завдяки поглинанню води і її розподілу в сировині, зростає її обводнення, збільшуються м'якість і еластичність шкір, а також здатність колагену дерми взаємодіяти з хімічними матеріалами, які використовують у виробництві. Проведення відмочування відповідно до технології забезпечує достатнє й рівномірне обводнення шкір по всій товщині та площі. При цьому потрібно максимально зберегти колаген дерми та захистити сировину від впливу мікроорганізмів [1, 2]. Під час відмочування білкові речовини шкіри взаємодіють з водними розчинами електролітів, внаслідок чого додатково обводнюється дерма зі збільшенням її маси і об'єму.

Відмочування прісно-сухої сировини відрізняється значною тривалістю процесу і виконується у два етапи (попереднє і основне) з проміжним розбиванням сировини головним чином у рухомому апараті.

У процесі поглинання води повітряно-сухим колагеном дерми розпізнають дві основні стадії:

- додаткової гідратації;
- поглинання води набухання.

Ці стадії відрізняються видом та кількістю води, що поглинається, тепловим ефектом, змінюванням структуру системи «колаген–вода» тощо.

Вода, що поглинається колагеном на першій стадії, дістала назву зв'язаної або гідратаційної води, яка міцно зв'язана з активними групами колагену молекулярними силами, так само як в гідратах хімічних сполук. Гідратаційна вода міцно утримується активними групами протеїну, головним чином, за допомогою водневих зв'язків та йонізованих груп – за рахунок йон-дипольної взаємодії. Вважають, що перші порції води приєднуються водневими зв'язками до пептидних та гідроксильних груп колагену. Після насичення цих груп вода приєднується до карбоксильних та амінних груп бічних ланцюжків, збільшуючи тим самим відстань між головними ланцюжками колагену.

Воду, що поглинається колагеном на другій стадії, називають водою набухання (сорбційною чи капілярною), яка у виді молекул та кластерів проникає у колаген завдяки молекулярно-кінетичному рухові й рівномірно розташовується між елементами структури цього протеїну.

Оскільки прісно-сухий спосіб консервування порівняно з іншими найбільш зневоднює шкіряно-хутрову сировину, то внаслідок цього відбувається склеювання колагенових волокон з

подальшим злипанням стінок капілярів і змінює мікроструктури дерми. Шкури прісно-сухого методу консервування рівномірно зневоднені за об'ємом до вмісту вологи 15–20 %. При цьому зменшення площі шкіри може досягати 15 %, а товщини – 30–40 %. Тому процес відмочування сировини даного методу консервування потребує особливо ретельного виконання.

Для досягнення максимального ступеня обводнення шкіряної сировини при відмочуванні існує багато способів [3]: застосування лужних загострювачів, у тому числі гідроксиду натрію, розчинів сульфідів натрію, кислот, ензимів. За єдиною технологією оброблення шкурок кроля [4], під час процесу відмочування використовують, г/дм³: хлорид натрію – 20, фторсилікат натрію (як антисептик) – 0,8, ПАР нейногенна – 2, тіосульфат натрію – 5, а також алюмокалієвий галун – 2 за температури 40 °С. Використання значної кількості високовартісних та токсичних речовин, особливо фторсилікату і тіосульфату натрію, за температури робочого розчину 40 °С погіршує умови реалізації способу. Крім того, застосування цих реагентів не дозволяє повторно використовувати розчини, що негативно впливає на собівартість продукції та навколишнє середовище.

При застосуванні під час відмочування композиції, що містить ментол та оцтову кислоту [5], вплив ментолу на ступінь обводнення хутрової сировини є незначним, а при використанні оцтової кислоти концентрацією понад 5 г/дм³ виникає кислотна бубнява шкірної тканини напівфабрикату.

Відомо також [6] застосування при відмочуванні хутрової сировини кислих солей низькомолекулярних кислот C₁–C₄ концентрацією 0,4–0,6 г/дм³, ПАР 0,8–1,0 г/дм³. Використання в складі відмочувального розчину сполук, які потрібно синтезувати, потребує додаткових затрат часу та енергетичних ресурсів. До того ж, після їх використання робочі розчини необхідно утилізувати з метою запобігання забрудненню довкілля.

Значний інтерес має використання у шкіряно-хутровому виробництві поліфункціональних композицій, які б одночасно виконували роль миючих засобів, загострювачів та антисептиків [7]. При цьому вони мають бути доступними, безпечними для довкілля, забезпечувати скорочення витрат чи повне виключення екологічно шкідливих хімічних матеріалів та води, зменшення тривалості технологічного процесу.

Хутрові шкурки й деякі види шкур, зокрема свинячі, знежирюються, оскільки при їх зберіганні невидалений жир окиснюється, знижуючи якість сировини, що ускладнює консервування та подальше відмочування. Знежирювання шкур виконують різними способами, найчастіше – обробленням емульгаторами, тобто розчинами поверхнево-активних речовин (мила, синтетичні миючі засоби), лугів та солей. Однією з їх функцій є зниження поверхневого натягу між маслом та водою в результаті адсорбції. До того ж, розчини миючих засобів повинні не тільки ефективно видаляти жироподібні речовини зі шкіри, але й утримувати їх у розчині, перешкоджати повторному їх осадженню на поверхні напівфабрикату, тому миючий засіб має виконувати ще й стабілізуючу дію.

Видалення забруднення та жироподібних речовин зі шкіри і хутрових шкурок при знежирюванні ПАР супроводжується такими колоїдно-хімічними процесами, які зумовлюють їх миючу здатність, а саме змочування, емульгування і пептизація [8]. Завдяки дії ПАР частинки забруднення і жир обволікаються оболонкою ПАР й переводяться у стан стійкої емульсії, у якому видаляються з промисловими водами або при зміні робочого розчину.

При виборі ПАР слід враховувати не тільки емульгуючі властивості, але й їх спорідненість до білкових речовин шкіри. Найбільш придатними для знежирювання є нейногенні ПАР як найбільш хімічно стійкі: їх можна використовувати не тільки у нейтральному, але й у кислому та лужному середовищах. Крім того,

при невеликих концентраціях (до 0,3 г/дм³) змочувальна здатність нейоногенних ПАР вище, ніж аніоноактивних чи катіоноактивних речовин. Доцільність використання ПАР визначається і необхідністю врахування вимог, які постають сьогодні перед очисними спорудами, а саме, очищення стічних вод. Нейоногенні ПАР являють собою біологічно нестійкі сполуки, тому їх використання буде забезпечувати надійне очищення стічних вод.

При знежирюванні шкіряного чи хутрового напівфабрикату для емульгування жирувальних речовин необхідно застосовувати стійкі до дії кислот та солей ПАР. При їх дії бруд та жироподібні речовини видаляються як з поверхні волосяного покриву шкіри і хутрових шкурок, так і дерми. У подальшому це значно полегшує проникнення робочих розчинів у напівфабрикат, що гарантує його рівномірне оброблення, особливо при фарбуванні. Таким чином, в результаті знежирювання голини після незолювання чи м'якшення шкіряного напівфабрикату і хутрових шкурок має підвищуватись дифузійна здатність щодо робочих розчинів хімічних реагентів. При цьому волосяний покрив хутрових шкурок набуває блиску і рівномірного кольору.

2.2 Використання біологічно активних розчинів у технологічних процесах

Біологічно активні речовини – ензими за своїми фізико-хімічними властивостями здатні каталізувати перебіг хімічних реакцій у живих організмах, мають специфічну активність і відіграють важливу роль у процесах обміну речовин, як у самих організмах так і між організмами та зовнішнім середовищем. За міжнародною класифікацією ензими, залежно від типу реакції, що ними каталізується, наведені в табл. 2.1 [9]. На сьогодні відомо близько 2000 ензимів та понад 4000 різноманітних біохімічних перетворень.

Таблиця 2.1 – Класи ензимів

Клас	Каталізація реакцій	Тип реакції
Оксидоредуктази	Окисно-відновних (транспорт атомів <i>H</i> , <i>O</i> , електронів від однієї сполуки до іншої)	<i>Відновлення:</i> $SH + A \rightarrow S + AH$ <i>Окиснення:</i> $S + O \rightarrow SO$
Трансферази	Перенесення функціональних груп від одного субстрату на інший	$S_1R + S_2 \rightarrow S_1 + S_2R$
Гідролази	Розщеплення зв'язків у молекулах субстратів з приєднанням води	$AB + H_2O \rightarrow AOH + BH$
Ліази	Розщеплення зв'язків (<i>C-O</i> , <i>C-S</i> , <i>C-N</i>) у молекулах субстратів без приєднання молекул води	$RCOCOON \rightarrow RCOH + CO_2$
Ізомерази	Внутрішньомолекулярні перебудови – перенесення функціональних груп у межах однієї молекули (реакції ізомеризації)	$AB \rightarrow BA$
Лігази (синтетази)	З'єднання двох молекул з утворенням зв'язків <i>C-O</i> , <i>C-S</i> , <i>C-N</i> , <i>C-C</i> (потрібна енергія $AT\Phi^3$)	$X + Y + AT\Phi \rightarrow XY + AД\Phi + \text{Енергія}$

Усі ензими мають свої особливості функціонування [10, 11], але можна виділити загальні властивості для них:

- каталізують лише енергетично можливі реакції;
- прискорюють як пряму, так і зворотну реакцію, але не зміщують напрямку хімічної рівноваги;
- у ході реакції не змінюються та не входять до складу кінцевого продукту;

³ Аденозінтрифосфат, АДФ – аденозиндіфосфат.

– мають високу специфічність дії (здатність каталізувати перетворення однієї або групи подібних молекул);

– значно більш ефективні, ніж звичайні небіологічні каталізатори; при цьому кожна молекула ензиму може виконувати від декількох тисяч до мільйонів «операцій» за секунду та прискорювати реакції у мільйони і мільярди разів;

– діють у відносно м'яких умовах (фізіологічних значеннях рН, температури, нормального атмосферного тиску);

– вони є каталізаторами, активність яких може бути регульована, тобто збільшена чи зменшена.

Найбільше значення у процесах шкіряного і хутрового виробництва посідають ензими третього класу, які мають підкласи – естерази, глікозилгідролази, пептидази, амідази. У шкіряній та хутровій промисловості ензими використовуються у розчинах при відмочуванні, знежирюванні, зневолошуванні, м'якшенні шкіряного напівфабрикату [12–16]. У хутровій промисловості ензими використовуються у квашенні, а також м'якшенні деяких видів сировини для прискорення відмочування та знежирювання.

Ензими аналогічні іншим білкам за елементарним складом і продуктами гідролітичного розпаду. Молекулярна маса ензимів змінюється у широких межах $(10-2000) \cdot 10^3$ [9]. Будова ензимів (рис. 2.1) [9, 17, 18] характеризується: послідовністю розташування амінокислотних залишків у поліпептидних ланцюжках (первинна структура); конформація цих ланцюжків (вторинна структура); знаходженням пептидних ланцюжків у молекулі ензимів; природою активного центру: хімічною природою субстрат-зв'язаних і груп активації, їх наявністю в активних центрах; числом активних центрів у молекулі; структурою простетичної групи і способом приєднання цієї групи до білкових макромолекул [19–22].

Велика кількість ензимів зазнає денатурацію і може інактивуватись на поверхні розділу фаз рідина–газ з утворенням мономоле-

кулярних шарів під дією механічних впливів. Ензими мають характерну ізоелектричну точку [17, 18, 23].

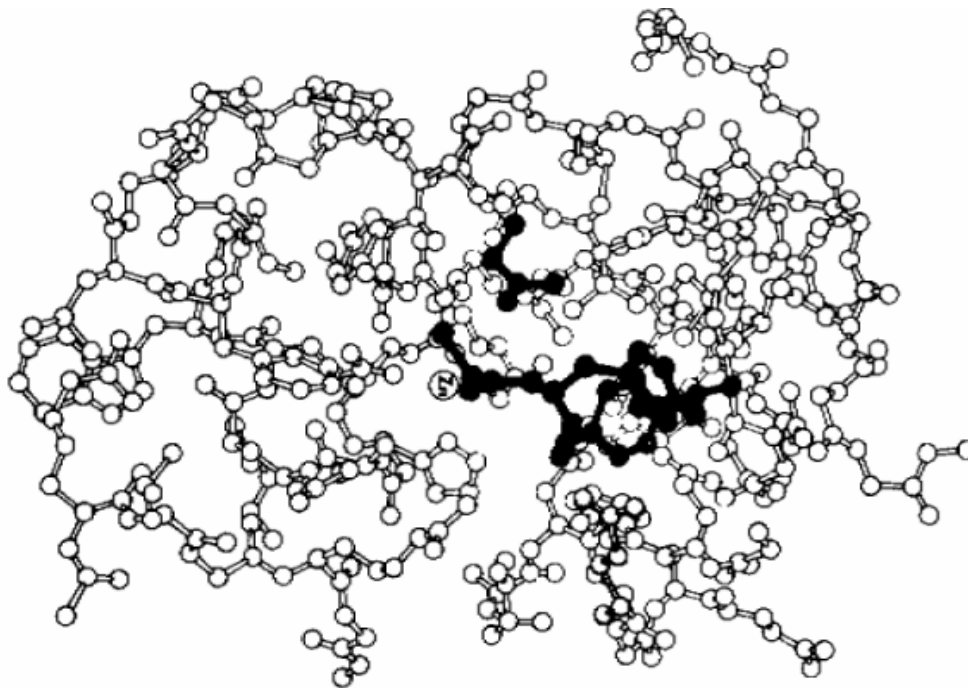


Рисунок 2.1 – Структура ензим-субстратного комплексу

Ефективність ензимів визначається хімічною структурою, їх концентрацією у субстраті, рН середовища, температурою, присутністю активаторів або інгібіторів [9]. Кожний ензим діє тільки на якусь речовину або на обмежене число близьких за хімічним складом субстратів, які мають визначений тип хімічного зв'язку у молекулі та одну або декілька функціональних груп, а також може каталізувати тільки одну реакцію.

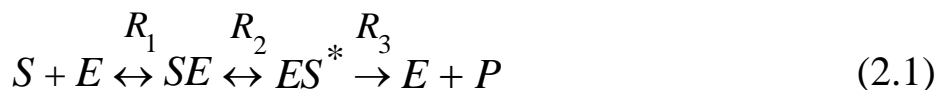
Взаємодія субстрату з ензимом активізує молекули субстрату шляхом ініціювання ланцюгових реакцій і утворення вільних радикалів. Механізм дії переважної більшості ензимів досить різноманітний, однак усі каталітичні реакції мають деякі спільні риси. Так, ензим каталізує лише ті реакції, які супроводжуються зменшенням вільної енергії системи. Утворення перетворення комплексу ензим-субстрат характеризується трьома стадіями:

– приєднання молекул субстрату до ензимів;

– перетворення виниклого проміжного об'єднання у один або декілька послідовних активованих комплексів;

– відокремлення продуктів реакції від ензимів.

Реакцію з'єднання субстрату з ензимом можна записати рівнянням:



де S – вихідний субстрат;

E – ензим;

SE – первинний компонент ензимів з субстратом;

ES^* – нетривкий перехідний активований комплекс;

P – продукт реакції;

R_1, R_2, R_3 – константи швидкості реакції розпаду перехідного активованого комплексу.

У звичайних умовах найшвидший перебіг має перша стадія реакції, найповільніший – третя, тобто $R_1 > R_2 > R_3$.

Первинний комплекс ензиму з субстратом утворюється за допомогою зв'язків слабких типів та при порівняно низькій енергії активації. На другій стадії відбувається перетворення молекул субстрату, яке пов'язане з розривом його зв'язків з утворенням перехідного активованого комплексу при великій енергії активації і відділенням ензиму від продукту реакції.

Утворення комплексів «ензим-субстрат» можливе за участю зв'язків різних типів: йонних, водневих, електростатичних сил притягування тощо. Схематично послідовність процесів, які відбуваються при ензимному каталізі й напруженні ковалентного зв'язку у ензим-субстратному комплексі, наприклад етерного зв'язку полісахаридів, як показано на рис. 2.2.

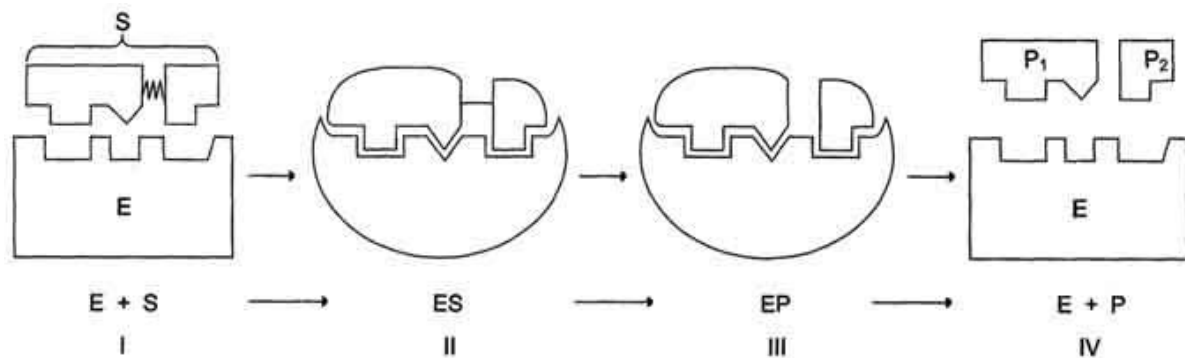


Рисунок 2.2 – **Етапи ензимного каталізу:** I – зближення та орієнтації субстрату в активному центрі ензиму; II – утворення ензим-субстратного комплексу з деформацією зв'язків у молекулі субстрату; III – утворення нестабільного комплексу ензим-продукт; IV – вивільнення продуктів реакції з активного центру ензиму

Ділянки макромолекул колагену, покритого полісахаридами, а саме полісахаридного ланцюжку ($-A-B-$) у вільному стані можуть бути розташовані ближче одна від іншої, ніж групи ензиму, до якого приєднується полісахаридний ланцюг. При утворенні ензим-полісахаридного комплексу зв'язки ($-A-B-$) розтягуються (SE). Внаслідок даної стадії ензим-полісахаридний комплекс розкладається на продукти реакції гідролізу за участю молекул води по етерним зв'язкам полісахаридів чи полісахарид-колаген легше, ніж за інших умов без участі ензиму (ES^*).

Потім ензим відокремлюється від продуктів реакції і може взаємодіяти з іншою молекулою полісахаридного ланцюга колаген-полісахарид, а йони OH^- та H^+ , які утворюються при дисоціації молекул води, нейтралізують утворені радикали реакції за схемами:



Ензими можуть використовуватись у виді порошків і сиропів. Їх активність зберігається і у сухому стані. Ефективність дії ензимів може визначатись різними методами:

– по зменшенню кількості субстрату або його розщепленню при дії мінімальної кількості ензимів;

– по зміні властивостей субстрату – в'язкості, оптичного обер-тання, електропровідності, поверхневого натягу, об'єму, показника переломлення і мутності;

– спектрофотометричними, колориметричними, поляриметричними визначеннями концентрації амінних карбоксильних груп, загального азоту і молекулярної маси продукту реакції;

– по зміні властивостей не переведеного у розчин субстрату;

– вивчення концентрації субстрату диференційно-термічними, рентгенографічними, мікроскопічними, електронно-мікроскопічними методами.

Активність ензимів загалом визначають за повним розщепленням субстрату, під дією на нього у визначених умовах мінімальної кількості ензимів [19, 24, 25].

У шкіряному і хутровому виробництвах використовується велика кількість ензимних препаратів специфічної дії для видалення неколагенових комплексів з шкур тварин. Традиційно багато технологічних процесів шкіряно-хутрового виробництва відбувається за допомогою кислот, лугів, солей, проте ряд цих процесів можуть бути успішно проведені з використанням ензимів. Використання ензимів при обробленні шкіряно-хутрової сировини є одним з перспективних способів підвищення ефективності технологічних процесів виробництва [9, 14, 19, 20]. Результатом ензимного оброблення є надання напівфабрикату і готовому матеріалу нових споживчих, гігієнічних та естетичних властивостей.

Для м'якшення шкіряного напівфабрикату можна використовувати підшлункову залозу і витяжку з неї – панкреатин. До їх складу входить понад 10 різних препаратів ензимів з протеолітичною, амілолітичною і ліполітичною активністю. Оскільки ензим ний препарат протосубтилін ГЗх має тільки протеолітичну активність, його краще застосовувати для м'якшення голини зі шкур ВРХ. Для

м'якшення голини з свинячих шкур він менш ефективний. Оптимальне значення рН для підшлункової залози відповідає 7,8–8,7, протосубтиліна ГЗх – 7,2–7,5.

В технічних ензимах виділяють, зазвичай, домінуючу властивість. Для її визначення встановлюють оптимальні значення основних факторів реакційного середовища: рН, температура, співвідношення ензим/субстрат, концентрація хімічних матеріалів, окисно-відновний потенціал середовища. Максимальна активність ензимного препарату може бути обумовлена як одиничним ензимом, так і декількома ензимами, які входять до його складу.

Реакційне середовище може по-різному впливати на активність окремих ензимів – складових препарату, тому його ефективність дії буде залежати від сумарної дії факторів реакційного середовища на окремі ензими. Доцільність використання ензимного препарату у технологічному процесі можна встановити на основі оцінки його активності при використанні та зберіганні, контролю прямих показників ефективності ензимного оброблення при обводненні сировини у процесі відмочування, ослаблення зв'язку волосу з дермою при зневолошуванні, зміни структури і властивостей дерми при м'якшенні, а також за втратами білкових, вуглеводних, жирових компонентів дерми. При застосуванні можливості використання ензимів у технологічних процесах одним з важливих факторів є встановлення оптимуму рН дії ензимного препарату на даний субстрат при відповідному стані його структури.

Вплив рН реакційного середовища на активність ензимів можна підтвердити наступними прикладами. Для ензиму рімопротеїну характерно два максимуми еластазної активності: один в інтервалі рН 6,3–6,4, інший – 8,8–9,0. Також два максимуми протеолітичної активності визначено у препараті актиноміцет III.

Наявність в ензимному препараті декількох ензимів розширює інтервал значень рН, при яких проявляється оптимальна активність ензимного препарату. Так, наприклад, ліпаваморин ГЗх [26] проявляє

ліполітичну активність в інтервалі рН 5,5–8, протосубтилін Г3х має максимальну протеолітичну активність при рН 7,5–8, а в інтервалі рН 6,5–9 зберігає ще 80 % протеолітичної активності. Ензимний препарат Tanneryzyme зберігає більше 90 % протеолітичної активності в інтервалі рН 9–12. Ензимний препарат протосубтилін Г10х проявляє максимум протеолітичної активності при рН 10,7. Підвищення лужності реакційного середовища до рН 12,5 призводить до зниження активності на 60–70 %, що супроводжується деяким зменшенням активності ензимів.

На дію деяких ензимів інтенсивно впливає окисно-відновний потенціал середовища. Відбувається це тому, що зміна стану окиснюючих груп, у першу чергу, *SH*-груп, сильно змінює структуру білка. Багато сульфгідрільних ензимів (папаїн, катепсін та інші) діють тільки тоді, коли їх *SH*-групи знаходяться у відновному стані. Щоб ензими, подібні папаїну, могли проявляти свою активність, необхідна наявність відновників – цистеїну, глутаніону, сірководню, які забезпечують перебування *SH*-груп у неокисненому стані.

Встановлено [26], що максимальна протеолітична активність протосубтиліну Г3х проявляється за температури 40–50 °С, а при 30 та 65 °С знижується до 50 %. Оптимум дії ліпаваморину Г3х проявляється за температури 35–37 °С, а при 20 °С його активність знижується на 30 %. За температури 55 °С препарат повністю інактивується. Температурний оптимум для дії протомезентерину Г3х 60–65 °С, а при 35–37 °С його активність знижується на 44 %.

Дія ензимів на субстрат залежить від присутності в реакційному середовищі хімічних речовин, які можуть впливати на ступінь гідратації та стабільність молекул ензимів, їх реакційну спроможність, бути активаторами, інгібіторами або стабілізаторами процесу. Встановлено зниження протеолітичної активності протосубтиліну Г10х в присутності хлориду натрію або сульфату амонію на 10–15 %, гідроксиду кальцію – на 5 %. Карбонат натрію позитивно впливає на протеолітичну активність лужних протеїназ-амінів. Активність технічного ензимного препарату актиноміцету ІІІ, який має два

максимуму протеолітичної активності, в присутності хлориду амонію або хлориду натрію, сульфату, сульфїту або гїдросульфїту натрію знижується в середньому на 10–15 %. Карбонат натрію та гїдроксид кальцію несуттєво підвищують активність цього ензиму. Сульфїд натрію майже повністю знижує протеолітичну активність досліджених ензимів [19, 25].

Наявність у розчині ензимів сульфату амонію, карбонату натрію, сульфїту натрію, хлориду кальцію, хлориду натрію гексафторсилікату натрію, фенолу, і гїдроксиду кальцію (концентрація 3 г/дм³), а також окремих їх сумішей при оптимальному рН не впливає на ліполітичну активність ліпавоморину ГЗх, але сульфїд натрію зменшує її на 30 % [26].

На дію протеолітичних ензимів мікробіологічного походження не впливають хлорид та сульфат амонію при концентрації, яка використовується при знезолуванні та м'якшенні. У той же час ці речовини є кращими стабілізаторами й активують дію напівпродукту ензимів, отриманих при виробництві інсуліну з підшлункової залози.

Роботи з порівняльного вивчення впливу хімічних речовин – хлоридів кадмію, натрію, кальцію, амонію, сульфату амонію, нейоногенної ПАР на активність панкреатину показали [22], що найбільший ефект досягається при використанні нейоногенної ПАР. Результати досліджень впливу нейоногенних ПАР – похідних оксиду етилену на дію протеолітичних ензимів, отриманих на основі підшлункової залози, дозволяють зробити висновок про активуючу дію цих засобів, якщо вони не конденсовані з інгібіторами протеолітичних ензимів. Аналогічні результати отримано у випадку ензимів мікробіологічного походження.

Дослідження можливості використання ензимів у процесах шкіряно-хутрового виробництва показали, що не існує прямолінійної залежності між активністю ензиму та ефектом, який досягається при обробленні ензимами. Збільшення протеолітичної активності ензиму за рахунок підвищення ступеня його очищення не приводять до

покращення ефекту зневолошування. Активність препаратів, визначена на субстраті казеїну, не пов'язана з їх властивостями зневолошувальної дії на шкіри [19, 24, 25]. Дане явище можна пояснити наступним чином. Наявність у шкірі розчинених і нерозчинених компонентів, які належать до різних класів хімічних сполук, багатоступенева структурна організація колагену визначають складність реакцій під час оброблення ензимами, на перебіг яких, крім зазначених вище факторів, впливають й багато інших. Так значний вплив мають вид і вік тварини, метод консервування, характер попередніх оброблень.

Проведені дослідження дозволили встановити закономірність впливу стану структури дерми на дію ензимів. При цьому вивчалась дія ензимів на зразки дерми після різних оброблень шкір: мокросолоного консервування, відмочування, зоління тощо. Для характеристики зміни структури дерми під дією ензимів вивчалися продукти розпаду і витоплення, склад яких дозволив робити висновки не тільки про кількісні зміни компонентів з дерми, а й про стан поздовжніх і поперечних зв'язків у колагені [24].

Зі збільшенням інтенсивності попереднього оброблення дерми змінюється кількісний та якісний склад продуктів розпаданя і витоплення, співвідношення колагенових і неколагенових компонентів, зростає ступінь очищення колагену дерми.

Наявність глікозидатних ензимів у препараті призводить до часткового руйнування вуглеводних частин білкововуглеводних комплексів міжволокнистих речовин. Протеолітичні ензими гідролізують пептидні зв'язки у білковій складовій білкововуглеводних комплексів, що приводить до їх руйнування та видалення з дерми. Утворені продукти мають невисоку молекулярну масу $(10-12) \cdot 10^3$ і переходять у технологічний розчин.

Ензими насамперед діють на міжволоконну речовину, руйнують міжфібрилярні й міжмолекулярні зв'язки у дермі, що в свою чергу, підвищує рухливість молекулярних ланцюгів колагену, які при гідротермічному впливі переходять у розчин. Ступінь витоплення

желатину з обробленої ензимами дерми може свідчити про стан її структури [22]. При цьому підвищення температури у подальших процесах може супроводжуватись деякою втратою колагену.

Дослідження впливу попереднього оброблення шкір свиней на ослаблення зв'язку щетини з дермою при використанні протеази Alcalase показало, що у випадку попереднього знежирювання і лужного оброблення протягом 4,5 год, а також 12 год оброблення глікозидазою Махамул LX і ліпазою Махузуме LP ослаблення зв'язку щетини з дермою відбувається за 18–20 год, а у випадку оброблення сировини ензимом Махузуме FP протягом 12 год – за 2–2,5 год. Отже, попереднє оброблення шкір свиней ензимом, який має комплекс протеолітичної, глікозидазної та ліполітичної активності, значно прискорює процес ослаблення зв'язку щетини з дермою.

Дослідження дії еластази, протофрадіну ГЗх, протисубтиліну ГЗх, а також протеази Alcalase [26] на еластинові волокна шкір свиней після різного попереднього оброблення показало, що еластинові волокна відмоченої сировини більш стійкі до дії ензимів, ніж голини. Дія еластази і протеази Alcalase на пом'якшену голину призводить до повної дезорганізації еластинових волокон.

Доцільність використання ензимного препарату у тому чи іншому технологічному процесі можна встановити, лише контролюючи прямі показники ефективності ензимного оброблення за обводненістю сировини у процесі відмочування, ослабленням зв'язку волосу з дермою при зневолошуванні, зміною структури і властивостей дерми при м'якшенні, а також за втрати білкових, вуглеводних, жирових компонентів дерми.

М'якшення проводять з використанням протеолітичних ензимів тваринного або мікробіологічного походження, активність яких проявляється у слабких лужних чи нейтральних середовищах. При встановленні можливості використання ензимів у технологічних процесах одним з важливих факторів є встановлення оптимуму рН дії ензимного препарату на даний субстрат при відповідному стані його структури.

Відомо [26], що значення рН середовища впливає на ступінь йонізації функціональних груп компонентів реакції, від чого залежить ефективність взаємодії ензимів з субстратом. Оптимум рН ліпаваморину ГЗх становить 7, при рН 8 зберігається 90 % ліполітичної активності, а ефективність протосубтиліну ГЗх в аналогічних умовах зменшується з підвищенням лужності й при рН 9 залишається тільки 80 % його протеолітичної активності. Отже, стан структури субстрату впливає на оптимальний рН дії ензимів.

Як зазначено вище, температурний оптимум дії багатьох ензимів мікробіологічного походження знаходиться в межах 40–60 °С, але, враховуючи термолабільність субстрату шкіряно-хутрового виробництва, на практиці не завжди вдається використати оптимальну температуру дії цих речовин.

Швидкість реакції ензимів, як відомо, залежить від співвідношення мас ензиму та субстрату [23]. У процесах використання ензимів у шкіряному та хутровому виробництві це співвідношення регулюється концентрацією ензимів в оброблювальному розчині, зі збільшенням якої підвищується дія цих речовин на структурні елементи шкіри. При максимально можливому контакті ензимів з колагеном подальше збільшення концентрації не прискорює їх дію.

Вважається [23, 24], що технологічні процеси з використанням ензимів перебігають більш рівномірно при високих значеннях рідинного коефіцієнту, але при цьому збільшуються тривалість процесу та витрати ензимів. Підвищення концентрації протеолітичних ензимів, що характеризуються широкою специфічністю, призводить до погіршення якості шкіри. З'являються дефекти – пухлинуватість, стяжка, пухкість периферійних ділянок, незважаючи на скорочення тривалості процесу. Науково обґрунтований вибір концентрації ензимів з урахуванням їх активності при проведенні технологічних оброблень у шкіряному виробництві є однією з умов отримання необхідних змін структури шкіряного матеріалу.

Тривалість оброблення напівфабрикату з використанням ензимів впливає на ступінь ослаблення зв'язку волоса з дермою, якість

волосу та дерми при зневолошуванні, видалення з голини різних продуктів розпаду, поділ структурних елементів дерми при м'якшенні.

Дія ензимів найбільш ефективна на початку оброблення, тривалість якого визначається ступенем підготовленості субстрату, активністю та концентрацією ензимів тощо. Сповільнення дії ензиму зі збільшенням тривалості оброблення можна пояснити:

- накопиченням продуктів реакції, що викликає зсув рівноваги у зворотній бік;
- збільшенням кількості зв'язків, на які специфічно діє ензим;
- можливим сповільнення реакції взаємодії ензиму з дермою, оскільки продукти реакції можуть діяти.

З практичної точки зору доцільно вивчати вплив присутніх хімічних речовин на активність ензимів не за допомогою простих субстратів (казеїну, альбуміну тощо), а безпосередньо під час оброблення шкіряного напівфабрикату за очікуваними ефектами (ослаблення зв'язку волосу з дермою, пом'якшення тощо). Оскільки всі фізико-хімічні оброблення сировини, голини і напівфабрикату в шкіряному і хутровому виробництві виконується у рухомих апаратах, то може спостерігатись денатурація ензимів. Це підтверджується ефектом призупинення м'якшення голини свинячих шкур за постійного обертання барабану з частотою 8 хв^{-1} .

При струшуванні водного або сольового розчину трипсину протягом 15 хв його активність знижується на 40–60 %, а протягом 3 год – на 80–100 %, при цьому найбільша інактивація відбувається у розчині хлориду натрію. Інактивацію трипсину викликає також інтенсивне продування повітря через його водний розчин.

При застосуванні ензимних препаратів протеолітичної, глікозидазної та ліполітичної дії у відмочувально-зольних процесах в лужному середовищі одночасно відбувається руйнування муко полісахаридних сполук і міцних дисульфідних зв'язків у волосяних сумках, що прискорює процес зневолошування шкіряної сировини

[27]. У зв'язку з цим може бути перспективним використання у технологічних процесах виробництва шкіри бактеріальних препаратів, які безпосередньо продукують ензими.

Відомо застосування бактеріальних препаратів [28, 29] для очищення стічних вод шкіряного виробництва хромових шкір. У цьому відношенні значний практичний інтерес має використання бактеріальних препаратів, які продукують ензими різної функціональної дії [30].

Особливий науковий і технологічний інтерес становлять бактерії роду *Bacillus*, що є найбільш поширеними в природі. Вони відзначаються високою пристосованістю до зовнішніх умов. Зокрема, бактерії роду *Bacillus subtilis* (рис. 2.3) як продуценти ензимів, антибіотиків, інсектицидів [31–33], характеризуються здатністю існувати за умов відсутності кисню та в широкому діапазоні температур, використовуються для живлення органічних та неорганічних сполук тощо. Про високу деструктивну здатність бактерій роду *Bacillus*, свідчить їх широке застосування в різних технологічних розробленнях [34–37].

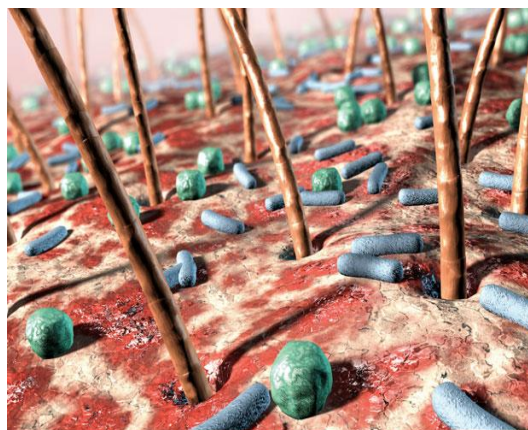


Рисунок 2.3 – Бактеріальне зневолошування шкіряної сировини

Вплив бактерій роду *Bacillus subtilis*, отриманих на м'ясному бульйоні в Інституті колоїдної хімії і хімії води імені А. В. Думанського НАН України, на процеси відмочування та зневолошування шкур кроля прісно-сухого консервування товщиною 1,2–1,4 мм досліджено за трьома варіантами [38]. Відмочування шкур кроля (табл. 2.2) проводили в лабораторних умовах за трьома варіантами в межах температури 36–38 °С і рН робочого розчину 6,7–7,0 при витраті препарату *Bacillus subtilis* 15 мл/л технологічного розчину, який взято

у співвідношенні до маси сировини 4:1⁴. Тривалість процесу відмочування визначалась за ступенем поглинання технологічного розчину шкірною тканиною, який мав бути не меншим, ніж у зразка, обводненого за контрольною технологією (варіант 3).

Таблиця 2.2 – Відмочування шкурок кроля

Варіант	Реагент, г/л	Тривалість, годин	Ступінь обводнення, %	Міздріння після	М'якшення, годин
1	Na ₂ SO ₃ – 8 ПАР – 1	12–13	65,8	зоління	1,0–1,5
2	Na ₂ SO ₃ – 8 ПАР – 1	24	68,5	зоління	0,9–1,0
3	NaCl – 10 ПАР – 1	24–26	64,9	відмочування	1,0–1,5

Зневолошування шкурок кроля (крім другого варіанту) проводили намазним способом. У другому варіанті волос видаляли механічним способом після додаткового відмочування шкурок протягом 28 годин в присутності препарату *Bacillus subtilis*. Наступне зоління отриманого зневолошеного напівфабрикату всіх варіантів виконували у сульфідно-вапняному розчині за РК = 1. За контрольною технологією витрати гідросульфідру і сульфідру натрію відповідно становлять 0,3 і 0,6 %, а гідроксиду кальцію – 1,2 % маси зневолошеного напівфабрикату. При цьому витрати хімічних реагентів у першому і другому варіантах зменшено на 20 % порівняно з контрольним. Підшкірна клітковина видалялась при міздрінні дослідних зразків після зоління, а у контрольних – перед зневолошуванням. Наступні процеси отриманого напівфабрикату виконували за промисловою технологією.

⁴ Рідинний коефіцієнт (РК) 4.

Процес зневолошування у першому варіанті й контрольному здійснюється з використанням сульфідно-вапняної намазної суміші за температури 36–38 °С, а у другому варіанті – завдяки дії екологічно безпечного бактеріального препарату. При цьому м'якшений напівфабрикат у всіх варіантах оброблення мав шовковисту поверхню на дотик. Однак тривалість процесу м'якшення напівфабрикату другого варіанту була зменшена на 33 %.

За даними хімічного аналізу (табл. 2.3) вміст сполук хрому в шкіряному напівфабрикаті першого і другого варіантів не суттєво відрізняється від контрольного, однак концентрація оксиду хрому (III) у відпрацьованому розчині другого варіанту була суттєво меншою. Слід відмітити, що гідротермічна стійкість напівфабрикату цього варіанту досягала максимального значення. Це можна пояснити більш ефективним проходженням процесу дефібрилізації колагену дерми у відмочувально-зольних процесах під дією бактерій *Bacillus subtilis* ще на стадії зневолошування.

Гідротермічна стійкість напівфабрикату, одержаного за різними технологіями, змінюються симбатно вмісту оксиду хрому (III). При цьому структура дерми, що має значну пористість, є максимально сформованою порівняно з іншими варіантами оброблення. Аналогічним чином змінюється і об'ємний вихід шкіряного напівфабрикату, який досягає максимального значення для зразків другого варіанту.

Відповідно до ступеня структурування і стабілізації колагену дерми спостерігається зміна як межі міцності шкіряного напівфабрикату та його лицьового шару, так і деформаційних властивостей, отриманого за дослідженими варіантами, при цьому найбільш високі значення міцностно-деформаційних показників має структурований напівфабрикат, одержаний за технологією другого варіанту. Особливо це стосується міцності лицьового шару, що свідчить про найбільшу рівномірність і рівноважність проходження процесу дублення,

структурно підготовленого ефективним проведенням попередніх технологічних процесів дерми шкурок кроля завдяки дії бактерій *Bacillus subtilis*.

Таблиця 2.3 – Фізико-хімічні властивості структурованого напівфабрикату дослідних технологій

Показник	Варіант		
	1	2	3
Вміст в напівфабрикаті, % в перерахунку на абсолютно суху речовину:			
оксиду хрому (III)	3,3	3,7	3,4
речовин, що екстрагуються органічними розчинниками	7,1	6,9	6,2
білкової речовини	86,4	87,2	87,5
Концентрація Cr_2O_3 у відпрацьованому розчині, г/л	1,47	1,31	1,98
Гідротермічна стійкість, °С	101	104	101
Уявна питома маса, г/см ³	0,61	0,59	0,71
Об'ємний вихід, см ³ /100 г білкової речовини	185,4	190,0	157,4
Межа міцності при розриві, МПа	14,0	14,5	13,0
Видовження при напруженні 10 МПа, %	32,0	33,0	29,0
Видовження при розриві, %	50,0	53,0	47,0
Межа міцності лицьового шару, МПа	11,6	12,3	10,0

Отже, встановлено скорочення тривалості технологічного процесу відмочування шкіряної сировини вдвічі і зменшення витрати на 20 % екологічно шкідливих реагентів для її зоління. Показано, що процес зневолошування при використанні бактерій *Bacillus subtilis* реалізується без використання екологічно шкідливих реагентів, а процес м'якшення отриманої голини скорочується на 30–33 % порівняно з використанням сульфідно-вапняної намазної суміші за трудоємною технологією. Загальний ефект м'якшення голини визначається властивостями використаного ензимного препарату, тривалістю його дії, попереднім обробленням сировини під час її зневолошування-зоління та режимом технологічного регламенту м'якшення

знезоленого напівфабрикату. Для ефективного виконання процесів шкіряно-хутрового виробництва в присутності ензимів необхідно враховувати весь комплекс технологічних оброблень сировини.

Ефективність дії ензимів при м'якшенні [24, 25] визначається видом сировини, тривалістю процесу й попереднім обробленням дерми. У результаті м'якшення підвищується пластичність та повітропроникність голини, лицьовий шар стає гладким й шовковистим. Оптимальна активність м'якшильної рідини визначається методом осадження 0,1 н розчином гідроксиду натрію, см³: для опойка 0,25; козлини 0,3–0,5; ялівки і шкіур свиней 0,4–0,5. М'якшення проводять у барабанах, що дозволяє підтримувати оптимальну температуру процесу на рівні 37–38 °С.

Ефективність процесу м'якшення голини визначається рядом методів [19, 24, 25] за вмістом білків у м'якшильній рідині, витопленням желатину з голини, ступенем скорочення волокон м'якшеної та вихідної голини у слабкому розчині оцтової кислоти, яке має становити відповідно 45–48 і 30–35 %. Ступінь м'якшення голини можна визначати також за повітропроникністю мішечка (пухиря) голини, пластичністю при натисканні пальцем і шовковистістю його лицьового шару при сковзанні по ньому рукою.

Препарат панкреатин технічний містить ряд протеолітичних ензимів [25] – протеїназ і пептидаз, основним з яких є протеїназа трипсин, а також ліпазу, амілазу, еластазу. Експериментально встановлено, що при м'якшенні за допомогою трипсину та інших протеолітичних ензимів панкреатину внаслідок гідролітичного розщеплення видаляються продукти часткового розпаду колагену, кератину і міжволоконних білків, які залишилися у голині після зоління та зневолошування. Крім того, за допомогою ліпази і амілази панкреатину відбувається емульгування та гідролітичне розщеплення ліпідів, продуктів їх розпаду та вуглеводних компонентів які залишились у дермі, а також додаткове видалення міжволоконної речовини і залишків гнейсту. У результаті цих процесів відбувається

більш тонке розділення волокнистої структури дерми та очищення її лицьового шару, завдяки чого голина і шкіра стають м'якими, пластичними, більш тягучими, мають гладкий лицьовий шар.

На прикладі широко використовуваного ензиму панкреатину в технологіях виробництва шкіри на стадії м'якшення знезоленої голини розглянуто вплив комплексу технологічних факторів на хімічну активність цього біологічно активного реагенту. При цьому особлива увага буде приділена тривалості процесу зоління, як основного підготовчого процесу формування структури дерми для ефективного проведення наступних фізико-хімічних процесів оброблення шкіряної сировини.

Раніше отримані результати [39] свідчать про те, що зростання тривалості зоління з 5 до 12 діб супроводжується збільшенням кількості витопленого желатину зі знезоленої голини у 2,8 і 3,4 рази відповідно для огузка і пола (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Кінетика витоплення желатину з різних топографічних ділянок м'якшеної голини

Ділянка голини	Тривалість зоління, діб	Витоплення желатину, % маси сухого залишку голини			
		знезоленої	м'якшеної, год		
			1	2	3
огузок	5	<u>3,0</u>	<u>8,7</u>	<u>7,1</u>	<u>5,7</u>
		3,0	14,9	14,5	14,2
	12	<u>8,3</u>	<u>12,4</u>	<u>12,7</u>	<u>12,4</u>
		8,3	27,4	28,4	28,8
пола	5	<u>4,0</u>	<u>12,1</u>	<u>11,7</u>	<u>11,4</u>
		4,0	23,8	23,1	18,7
	12	<u>13,5</u>	<u>34,0</u>	<u>29,9</u>	<u>29,8</u>
		13,5	41,2	37,5	36,7

Примітка. Витрати панкреатину в чисельнику і знаменнику відповідно дорівнюють 0,6 і 2,2 г/л

Оброблення знезоленої голини панкреатином концентрацією 0,6 г/л протягом 1 год приводить до збільшення маси витопленого желатину на 5,7 і 8,1 %. Підвищення концентрації панкреатину до 2,2 г/л супроводжується зростанням показника витоплення желатину відповідно на 11,9 і 19,8 %. Отже, збільшення активності м'якшального розчину супроводжується зростанням маси витопленого желатину, особливо на більш пухких топографічних ділянках голини, якими є поли. В цих ділянках деструктивна дія ензиму підвищується в 1,7 рази.

Слід відзначити, що збільшення тривалості м'якшення голини практично не впливає на кількість витопленого желатину, за винятком п'ятидобового зоління при мінімальній концентрації м'якшителя. У цьому випадку зменшення витоплення желатину на 3 % можна пояснити зниженням активності ензиму і відновленням міжструктурних зв'язків у колагені дерми.

Збільшення тривалості зоління з 5 до 12 діб при мінімальній концентрації м'якшителя протягом 1 год приводить до підвищення показника витопляємості желатину з огузка і поли голини відповідно на 3,7 і 21,9 %. При цьому підвищення концентрації м'якшителя до 2,2 г/л привело до збільшення маси витопленого желатину на 18,7 і 27,4 % відповідно для огузка і поли.

Отже, зростання тривалості зоління і активності м'якшального розчину викликає зменшення кількості міжмолекулярних зв'язків у колагені дерми, що супроводжується зростанням маси отриманого желатину.

При зміні співвідношення «технологічний розчин / напівфабрикат» і суттєвому зменшенні активності м'якшального розчину ензиму змінюються фізико-хімічні властивості голини. Так, м'якшенню підлягала знезолена голина бичка після двоїння на товщину $2,1 \pm 0,1$ мм з використанням 0,05 % панкреатину маси зеленої голини за температури 35–37 °С протягом 60 хв з показником витоплення желатину 4,3 % сухої маси знезоленої голини (табл. 2.5).

**Таблиця 2.5 – Ефективність м'якшення голини
з використанням панкреатину**

Витрата води, % маси голини	Витоплення желатину, % сухого залишку голини	Пром'якшеність голини за органолептичною оцінкою
100	12,1	хороша
200	8,9	задовільна
300	7,7	недостатня
400	7,4	незадовільна

Як видно з табл. 2.5, зі зниженням концентрації ензиму при суттєво менших абсолютних їх значеннях зменшується витоплення желатину і відповідно знижується пластичність м'якшеної голини.

Ефективність ензимів при м'якшенні визначається не тільки кількістю витопленого желатину з різних топографічних ділянок голини, але й щільністю упаковки колагенових волокон у різних шарах дерми. Зоління шкіри бичка тривало 5 діб при концентрації м'якшителя 2,2 г/л і температурі 35–37 °С (табл. 2.6).

**Таблиця 2.6 – Пошарове витоплення желатину
з м'якшеної голини**

Голина	Витоплення желатину, % сухої голини, з шару	
	сосочкового	сітчастого
знезолена	16,9	4,7
м'якшена 1 год	93,6	34,8
м'якшена 3 год	99,5	36,1

Із наведених даних видно, що витоплення желатину зі знезоленої голини сосочкового шару в 3,6 рази перевищує цей показник для сітчастого шару дерми. Після м'якшення протягом 1 год

витоплення желатину суттєво зростає і за три години м'якшення цей показник для сосочкового шару дерми наближається до 100 %, у той час як для сітчастого шару досліджуваній ефект виражений у 2,7 рази слабше. Отже, після зоління протягом 5 діб майже весь колаген сосочкового шару дерми перетворюється у желатин, за винятком базальних мембран.

Тривалість зоління і ефективність м'якшення голини виявляється на таких фізико-хімічних властивостях як кислотна ємність колагену і температура його зварювання. Перед визначенням властивостей м'якшеної голини з використанням 0,5 % панкреатину маси субстрату піддавалась електродіалізу для видалення електролітів (табл. 2.7) [39].

Таблиця 2.7 – Фізико-хімічні властивості м'якшеної голини

Тривалість зоління, діб	Кислотна ємність, мекв/г сухої голини			Температура зварювання, °С, голини		
	знезо- леної	м'якшеної, год		знезо- леної	м'якшеної, год	
		1	4		1	4
7	1,08	1,05	0,97	64,0	63,0	63,0
14	1,05	0,96	0,97	62,0	61,0	60,0
30	1,15	0,91	1,05	57,0	56,0	56,0
60	1,77	1,57	1,44	50,0	50,0	49,0

З наведених даних видно, що зі збільшенням тривалості зоління з 7 до 60 діб спостерігається значне зростання кислотної ємності дерми і відповідно зниження її температури зварювання. В результаті м'якшення голини відбувається деяке зниження її кислотної ємності. Так, м'якшена голина після 60 добового зоління характеризується меншою кислотною ємністю на 0,3 мекв/г повітряно-сухого колагену дерми порівняно зі знезоленим зразком, що може свідчити про зменшення концентрації доступних основних груп білка. Це може бути обумовлено блокуванням функціональних груп колагену адсорбованим ензимом. Зниження температури зварювання знезо-

леної і м'якшеної голини на 14–15 °С свідчить про зменшення взаємодії між макромолекулами колагену.

Одним з шляхів удосконалення процесу м'якшення є використання ензимів, діючих у кислому середовищі [22]. Це дозволяє об'єднати в один процес м'якшення та пікелювання. Для такого оброблення використовують ензими, активні при рН 3,5–6,0. Найбільш раціонально проводити м'якшення-пікелювання в присутності кислот, які не викликають набухання й не потребують додавання хлориду натрію. На першій стадії оброблення напівфабрикату можна використовувати тільки мурашину кислоту, а при досягненні ефекту м'якшення проводити підкислення розведеною сірчаною кислотою. Використання для оброблення суміші мурашиної та сірчаної кислот дозволяє легко корегувати рН робочого середовища.

Для забезпечення більш повного видалення гнейсту з голини м'якшення проводять у кислому середовищі за температури 20–30 °С [24, 25]. Оброблена м'якшительним препаратом година шкір свиней у кислому середовищі забезпечує вирівнювання топографічних відмінностей у структурі напівфабрикату та сприяє отриманню однорідного грифу і тягучості по всій площі шкіри. Для м'якшення голини у разі її попереднього інтенсивного оброблення, рекомендується використовувати глікозидази або пептидази, що забезпечують наступне розщеплення та видалення продуктів розпаду білків. Для голини зі значним вмістом жирних речовин рекомендується використовувати композиційні ензими при суміщенні м'якшення зі знежирюванням з використанням ліпаз у поєднанні з протеазами та глікозидазами.

Для виявлення ефекту процесу м'якшення голини, отриманої з ВРХ – бичка, проведено дослідження сорбційно-дифузійних характеристик знезоленого і знезоленого-м'якшеного напівфабрикату спиртово-ефірного сушіння (табл. 2.8), отриманого за розробленою сировинно-збережною технологією зневолошування-зоління [40, 41] з використанням ензиму Chemizum ВН.

**Таблиця 2.8 – Сорбційно-дифузійні властивості
м'якшеної голини**

Показник	Напівфабрикат	
	знезо- лений	знезолений- м'якшений
Пористість, %	57,0	66,0
Максимальна сорбція водяної пари, %	48,0	57,0
Гігроскопічність, %	54,0	63,0
Питома поверхня, м ² /г	112,0	137,0
Капілярна волога при обводненні, %	89,0	106,0
Паропроникність, мл/(см ² ·год), з боку бахтарми	12,0	15,0
лицьового	3,5	6,0
Повітропроникність, мл/(см ² ·год), з боку бахтарми	690,0	910,0
лицьового	570,0	690,0

Як видно з отриманих експериментальних даних, голина після м'якшення порівняно зі знезоленим зразком має підвищені показники пористої структури, особливо це стосується питомої поверхні, для якої цей показник досягає 22 %. Це можна пояснити руйнуванням всіх видів міжструктурних зв'язків неколагенових компонентів дерми з поліпептидними ланцюжками біополімеру, навіть таких сильних як йонні та ковалентні.

Поряд з цим зростають повітропроникність і паропроникність, причому в більшій мірі це стосується першого показника. Однак, дифузія парів води ускладнюється тим, що одночасно проходять процеси сорбції і десорбції. Суттєва різниця між процесами дифузії складових повітря і парів води з бахтарм'яного і лицьового боків пояснюється наявністю відкритих пор значного розміру з бахтарм'яного шару напівфабрикату, які утворюються під час двоїння зеленого напівфабрикату. Зростання показника пористості структури

напівфабрикату після його м'якшення супроводжується збільшенням гігроскопічності й сорбції водяного пару, що важливо для створення комфортних умов експлуатації шкіряних виробів.

Ефективність процесу м'якшення також виявляється в специфіці кінетики змін комплексу фізико-механічних показників (табл. 2.9). Це виявляється в тому, що після одногодинного м'якшення голини міцність шкіряного напівфабрикату підвищується порівняно зі знезоленими зразками на 21 %, але збільшення тривалості м'якшення до трьох годин наближає цей показник до значення знезоленого напівфабрикату, що вказує на ослаблення міжволоконних зв'язків внаслідок більш тривалої дії ензиму. Одночасно з цим відбувається збільшення деформаційних показників зразків напівфабрикату «Краст». Цим же ефектом обумовлено небажане збільшення залишкової деформації, яке негативно впливатиме на показники формування шкіряного матеріалу.

Таблиця 2.9 – Фізико-механічні властивості напівфабрикату «Краст»

Показник	Напівфабрикат з голини			
	знезо- леної	м'якшеної, год		
		1	2	3
Межа міцності при розриві, МПа	12,0	14,5	13,7	12,4
Поява тріщини лицьового шару, МПа	10,2	14,5	13,7	12,4
Видовження при 10 МПа, %	23,0	31,0	35,0	39,0
Видовження при розриві, %	36,0	47,0	52,0	58,0
Залишкове видовження, %	6,0	11,0	14,0	18,0

Отже, м'якшення протягом однієї години забезпечує оптимальний комплекс експлуатаційних властивостей і підвищену еластичність лицьового шару напівфабрикату «Краст», яка проявляється в

співпадінні появи тріщини лицьового шару і межі міцності зразків при розриванні.

Таким чином, досліджено біотехнологічні процеси в технології формування шкіри з шкіряної сировини з використанням бактерій *Bacillus subtilis* та ензимних препаратів панкреатину і Chemizum ВН. Встановлено скорочення тривалості технологічного процесу відмочування шкіряної сировини вдвічі та зменшення на 20 % витрати екологічно шкідливих реагентів при її золінні. Для ефективного формування структури і властивостей поліфункціональних шкіряних матеріалів необхідно підтримувати оптимальне співвідношення між тривалістю процесів зоління і м'якшення в залежності від технологічного режиму оброблення сировини.

Розроблена біотехнологія відмочування-зоління шкіряної сировини дає можливість об'єднати виконання послідовних процесів лужного оброблення колагенвмісної сировини у одностадійний технологічний цикл. Така технологія забезпечує формування еластичного шкіряного матеріалу з комплексом високих фізико-механічних і санітарно-гігієнічних властивостей.

Для виробництва еластичних шкір хромового дублення – взуттєвих, у тому числі для робочого і військового взуття, одягових та галантерейних можна вважати доцільним проведення процесів зневолошування-зоління з використанням ензимного препарату Chemizum ВН при концентрації 0,3 % та витраті води 100 % маси зеленого напівфабрикату впродовж 12 год з наступним одногодинним м'якшенням.

Показано, що розроблений процес зневолошування шкіряної сировини, завдяки використанню бактерій *Bacillus subtilis*, може проводитись у відсутності екологічно шкідливих реагентів при скороченні тривалості процесу м'якшення на 30–33 % порівняно з трудомісткою сульфідно-вапняною технологією, що передбачає зневолошування намазним способом.

Використання біохімічних реагентів у технологіях виробництва поліфункціональних еластичних матеріалів забезпечить ефективне використання хімічних реагентів і суттєве зменшення вмісту екологічно шкідливих речовин у стічних водах.

2.3 Ефективність використання електрохімічно активованих водних розчинів реагентів у технологічних процесах

Технології виготовлення шкіри та хутра передбачають збереження корисних властивостей як шкірної тканини, так і волосяного покриву, стабільність їх споживних властивостей в процесі експлуатації та зберігання. Найбільш трудомісткими і тривалими процесами в технологічному циклі виробництва шкіряних і хутрових матеріалів є підготовчі та дубильні процеси [2], в яких використовуються значні об'єми води. Перспективним вирішенням проблеми зменшення витрат води та хімічних реагентів у шкіряно-хутровому виробництві є способи, які передбачають активацію реагентів у водних розчинах.

Відомі різноманітні способи активації води та водних розчинів хімічних реагентів для технологічних процесів: дія магнітного поля, ультразвуку, струшування, термічне оброблення води (нагрівання, охолодження, заморожування з подальшим відтаненням) та електрохімічна активація, при яких вона набуває аномальні властивості [42]. Активована одним з цих способів вода має нові властивості, які позитивно впливають на кінетику взаємодії компонентів технологічних систем. Особливий інтерес має електрохімічна активація води (ЕХА), що проводиться під дією електричного поля [42, 43]. Проте сутність і механізм дії підготовленої таким чином води щодо її використання у шкіряній і хутровій промисловості вивчені ще недостатньо.

Для електрохімічного оброблення води можуть бути використані електроактиватори різної конструкції [44–48], які дають можли-

вість отримувати воду з відносно низьким і високим значеннями рН – аноліт і католіт відповідно. Важливим елементом конструкції електроактиватора є напівпроникна мембрана [49, 50], яка розділяє анодне і катодне середовище та відповідно аноліт і католіт й дозволяє реалізувати основні режими електрохімічного оброблення води [44]. Мембрани повинні мати високу гідрофільність і електропровідність і можуть виготовлятися з керамічних або поліелектролітних іонообмінних полімерних матеріалів.

Відомі конструкції електроактиваторів пакетного і проточного типу [50, 51]. Об'ємна витрата води в проточному електроактиваторі може змінюватись від 0,5 до 1,9 л/хв. Найбільш поширеними електроактиваторами можна вважати установки циліндричної конструкції, які збираються у модулі при послідовному чи паралельному з'єднанні для отримання більш високого значення рН, ОВП та підвищення продуктивності процесу.

В лабораторії використано електроактиватор конструкції науково-виробничої фірми «Ековод» за ТУ У29.1-1285006876.001-2000 (патенти України № 49551 от 25.12.2001 і № 68051 от 12.09.2003) з кремнієвим анодом та іонообмінною мембраною із хлопка спеціального переплетення (рис. 2.4).

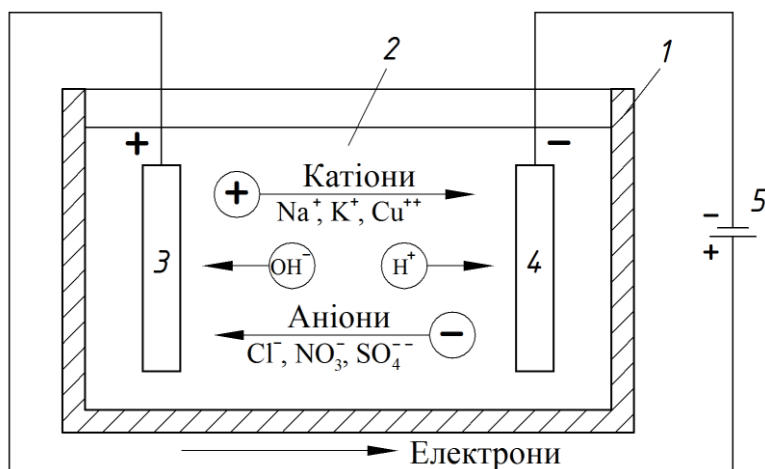


Рисунок 2.4 – Схема електролізної ванни:

1 – ванна; 2 – електроліт; 3 – анод; 4 – катод; 5 – джерело живлення

Теоретичні аспекти електрохімічної активації води та водних середовищ дають підставу для їх використання при виготовленні шкіряно-хутрових матеріалів широкого асортименту. Дослідження, впливу електрохімічно активованої лужної води на структуру протеїнів мікроорганізмів встановлено, що підвищення лужності робочих розчинів сприяє більш глибокій деструкції протеїнів [52, 53].

Результати робіт [54, 55] показують, що електроактивація технічної води приводить до значної зміни її фізико-хімічних властивостей, адекватно впливає на процес взаємодії в системі «пластифікатор–шкіряний напівфабрикат» та, відповідно, на властивості шкіряного матеріалу.

Раніше проведеними дослідженнями [56] встановлено, що застосування у підготовчих та дубильних процесах (відмочування, зоління, пікелювання, дублення) електрохімічно активованих водних розчинів з рН 11–12 та 2–3 забезпечує ефективне формування макро- і мікропористої структури дерми.

У шкіряному виробництві серед підготовчих процесів, що здійснюються з використанням водних розчинів хімічних реагентів, важливе місце посідає процес м'якшення, при виконанні якого мікрофібрилярна структура напівфабрикату звільнюється від вуглеводневих сполук, що знижують еластичність готових матеріалів. Як відомо [25], м'якшення здійснюють шляхом застосування протеолітичних ензимних препаратів тваринного або мікробіологічного походження, які більш активні у слабкому лужному або нейтральному середовищі. Отже, перспективним є використання електрохімічно активованих водних розчинів і біологічно активних препаратів.

Використанню електрохімічно активованих водних розчинів у шкіряному та хутровому виробництві присвячені роботи, у яких пропонується оброблення хутра перед фарбуванням розчином, що містить католіт (рН 10) з додаванням бензилового спирту або гліцерину [57]. З метою підвищення пластичності шкірної тканини хутра та шкіри їх обробляють розчином католіту, який містить хлорид натрію, гліцерин, гліюксаль [58].

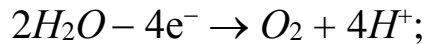
На процес активації води впливають такі основні фактори:

– параметри електричного поля (напруженість поля та його тривалість);

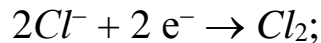
– природа та кількість розчинених солей;

– конструкція електролізера.

Активована вода, що утворюється в ділянці анода, має назву аноліт, а в ділянці катода – католіт. Активність отриманих аноліту та католіту обумовлена утворенням великої кількості продуктів електрохімічного розкладу води і розчинених у ній речовин. При цьому в анодній камері вода окиснюється з утворенням протонів:



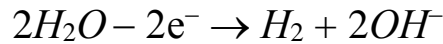
газоподібного хлору:



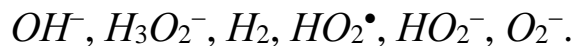
високоактивних окисників:



У катодній камері вода відновлюється з утворенням лужного середовища:



та високоактивних відновників:



В процесі електролізу технічної води в анодному відділенні утворюються такі гази як CO_2 , SO_2 , Cl_2 , O_2 , H_2 , H_2S , N_2 , NO_2 [59]. У катодному відділенні випадає осад нерозчинних оксидів металів. Окисно-відновний потенціал (ОВП) католіту досягає -800 мВ. Значення рН аноліту та католіту змінюються залежно від хімічного складу води та величини електричного струму [43].

Вплив аноліту та католіту на білкові клітини залежить від природи останніх. Зокрема аноліт може знижувати активність бактерій чи руйнувати їх за рахунок окисної дії [60]. Це може стосуватись колагену дерми шкіряної сировини і ензимних препаратів під час виготовлення шкіри чи хутра. Оскільки процеси пікелювання-дублення виконуються у кислому середовищі, а знезолування-

м'якшення шкіряного напівфабрикату у лужному середовищі, то може бути ефективним використання відповідно аноліту та католіту.

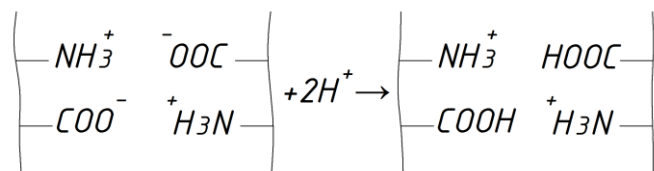
Про перспективу використання електрохімічно активованої води у технологічних процесах свідчить результат її біотестування на рослинних і тваринних тест-організмах [61], що вказують на екологічну безпечність. Електрохімічно активована вода з негативним окиснювально-відновним потенціалом легко засвоюється й відновлює втрачений клітинами заряд [62–64].

У роботі [65] використано ЕХА воду, зокрема аноліт, католіт та їх суміш у співвідношенні 1:1 для зміни бродильної і генетичної активності спиртових дріжджів. Аноліт і католіт, отримані з використанням електролізатору марки ЕАВ-3К, характеризувались значеннями рН та ОВП, мВ відповідно 4,64 і 10,69 та 145,6 і –221,3. При цьому вихідна вода з мінералізацією 0,3–0,8 г/дм³ мала йонний склад, мг/дм³: аніони HCO_3^- 100–450, SO_4^{2-} до 100; катіони Ca^{2+} 50–200, Mg^{2+} до 50, Na^+ і K^+ до 50.

У роботі [66] встановлено вплив активованої води на процес перероблення відходів рослинної сировини з високим вмістом пентозанів на фурфурол. При цьому досліджено вплив вмісту хлориду натрію різної концентрації (1–10 %), карбонату, бікарбонату і сульфату натрію 1 % концентрації на рН і ОВП, мВ, аноліту. Показано, що концентрація хлориду натрію майже не впливає на значення рН і ОВП, які знаходяться в межах 2,35–2,58 та 1146–1163 мВ. Інтервал рН і ОВП для інших солей мали значення 10,04 і 376, 7,83 і 426, 2,66 і 746 мВ відповідно.

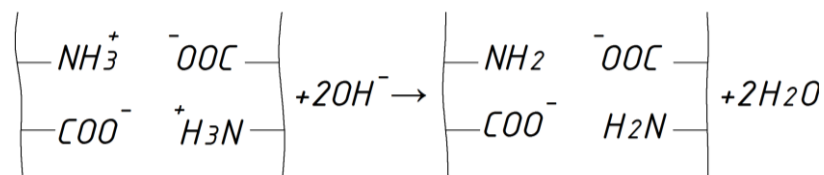
Активація води проводилась протягом 0,5–3,33 год при напрузі 30 В і зміні струму в межах 1,5–3,5 А залежно від хімічного складу солі. При цьому максимальний технологічний ефект отриманий при використанні аноліту з початковою 1 % концентрацією хлориду натрію для електролізу. Отриманий аноліт відзначався високою стійкістю при зберіганні. В технологічному процесі активована вода може використовуватись безпосередньо після її отримання шляхом застосування циліндричних електроактиваторів прохідного типу [47].

Обводнення при відмочуванні шкіряної та хутрової сировини електроактивованою водою прискорюється [67]. Це можна пояснити взаємодією в розчині аноліту протонів водню з негативно зарядженими карбоксильними групами колагену за схемою:



При цьому руйнуються йонні зв'язки між бічними аміно- та карбоксильними групами колагену, внаслідок чого аміногрупи білка зберігають свій позитивний заряд, а карбоксильні – переходять в незаряджений стан. Це призводить до певних змін в структурі колагену дерми за рахунок йон-дипольної взаємодії та електростатичного фактору відштовхування. Все це сприяє підвищенню ступеня обводнення шкіряної та хутрової сировини.

При відмочуванні сировини у розчині католіту має місце взаємодія гідроксильних груп активованої води з аміногрупами колагену:



Відмінність обводнення шкіряної та хутрової сировини католітом від обводнення анолітом у тому, що прискорення відмочування відбувається за рахунок йонізованих карбоксильних груп.

Вплив католіту на процес взаємодії ензимів з субстратом при м'якшенні може бути представлений аналогічною схемою ензимного каталізу за участю води (рис. 2.2), але процес проходить швидше. Завдяки використанню католіту лужне оброблення дерми супроводжується накопиченням в технологічному розчині поряд з молекулами ензиму груп OH^- . При утворенні комплексу ензимнеколагенові компоненти дерми (SE) зв'язки $(-A-B-)$ також розтягуються. На цій

стадії утворені комплекси ES^* в католіті легше розкладаються на продукти реакції гідролізу, ніж за участі неактивованої води, і відокремлені від продуктів реакції ензими будуть взаємодіяти з іншими неколагеновими компонентами. Це відносно нетривалі процеси взаємодії ензиму з дермою до появи деструкційних змін колагену. Наявність у розчині при м'якшенні напівфабрикату тільки груп OH^- католіту призводить до нейтралізації позитивно зарядженої частини продукту реакції гідролізу. Друга частина, яка має негативний заряд веде до відштовхування мікроструктурних елементів колагену. Це призводить до додаткового розпушення структури і посилення обводнення під час оброблення шкіряної чи хутрової сировини.

В результаті проведених досліджень впливу електроактивованих водних розчинів хлориду натрію на процеси відмочування-знежирювання-пикелювання-дублення шкурок нутрії і кроля встановлено суттєву інтенсифікацію технологічних процесів та скорочення витрат хімічних реагентів. Одержаний для оброблення хутрових шкурок аноліт відзначався стійкістю $pH = 2,95 \pm 0,15$ і ОВП $= 1080 \pm 65$ мВ при зберіганні протягом дев'яти діб (рис. 2.5).

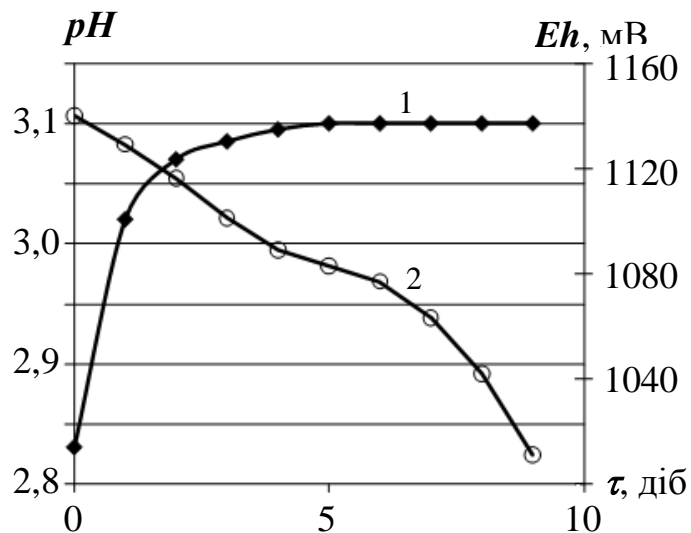


Рисунок 2.5 – Кінетика зміни pH аноліту (1) та його окисно-відновного потенціалу (2)

Слід відзначити, що основні зміни рН відбуваються у перші два дні зберігання, в той час як ОВП знижується неперервно. В результаті виконаних досліджень визначений режим використання електроактивованих водних розчинів – аноліту і католіту для ефективного оброблення хутрових шкурок у переддубильних процесах при зменшеній їх тривалості порівняно з існуючою технологією з 61–68 до 30–33 год.

Результати дослідження впливу електроактивованих водних розчинів католіту, що містять лише 25 % ПАР порівняно з існуючими технологіями шкурок нутрії, на ступінь обводнення їх шкірної тканини наведено на рис. 2.6.

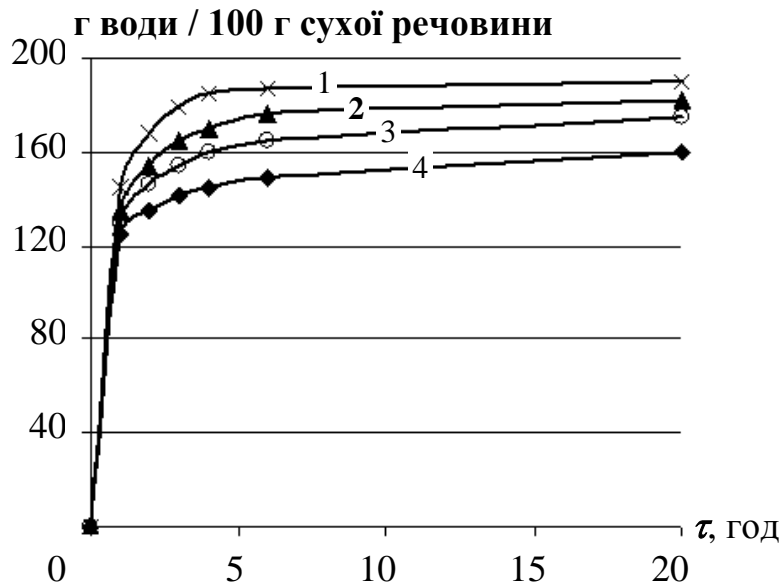


Рисунок 2.6 – Кінетика обводнення шкірної тканини з використанням: 1, 2 – католіту, 3, 4 – дистильованої води, 1, 3 – ПАР СПК-50, 2, 4 – ПАР СН-23

З рисунка видно, що відновлення їх парної маси втраченої при консервуванні відбувається з високою швидкістю і основна маса розчину поглинається протягом перших однієї-двох годин. Потім швидкість цього процесу сповільнюється і протягом наступних 20 год. маса шкурок підвищується лише на 10 %. Це свідчить про перерозподіл у волокнистій структурі шкірної тканини дифундованого розчину. При цьому він переходить з крупних пор у

міжфібрилярний простір тонкої структури колагену шкірної тканини. Використання католіту, порівняно з дистильованою водою (контрольний варіант), прискорює процес прямої дифузії робочого розчину в структуру шкірної тканини. Найбільш ефективним реагентом виявився розчин ПАР СПК-50 у католіті, який порівняно з контрольним варіантом оброблення, що передбачає використанні ПАР СН-23 концентрацією 2 г/л дистильованої води (крива 4), виявився ефективнішим на 18 %.

Параметри робочих розчинів, що використані для відмочування та знежирювання наведені у табл. 2.10, з якої видно, що рН відпрацьованого аноліту підвищується, а католіту знижується відповідно у 1,3 та 1,5 рази, в той час як рН розчину ПАР у дистильованій воді змінюється незначно, що свідчить про підвищену хімічну активність водних розчинів активованої води і глибокі структурні зміни шкірної тканини та хутрового напівфабрикату.

Таблиця 2.10 – Фізико-хімічні властивості електроактивованих робочих розчинів знежирювання шкурок хутра ПАР СПК-50

Показник	Активованій розчин		
	аноліт	католіт	дистильована вода
Значення рН	2,8±0,1/3,7±0,1	10,7±0,2/6,9±0,1	6,7±0,1/6,1±0,1
Питома електропровідність, $\mu\text{S}/\text{cm}$	2800±90/2640±80	1270±40/2760±90	710±20/1160±40

Примітка. Чисельник і знаменник відповідають початковому та кінцевому значенню показника водного розчину.

Суттєва відмінність змін електропровідності робочих розчинів ПАР у католіті й аноліті від дистильованої води свідчить про підвищену хімічну активність електроактивованих розчинів, особливо католіту. Це підтверджується також підвищеною електропровідністю вихідних робочих розчинів аноліту і католіту щодо дистильо-

ваної води у 3,9 і 1,8 рази. При цьому електропровідність відпрацьованого розчину католіту підвищується у 2,1 рази, а порівняно з дистильованою водою після завершення оброблення становить 2,4 рази.

Результати дослідження процесу знежирювання шкірної тканини шкурок нутрії розчином ПАР у католіті наведені у табл. 2.11. В результаті аналізу шкірної тканини шкурок нутрії після відповідного їх оброблення встановлено більш високий ефект знежирювання шкурок при використанні католіту і ПАР СПК-50 порівняно з використанням дистильованої води. При цьому 60 % жирних речовин видаляється при першому відмочуванні й перевищує контрольний варіант на 13,7 %. Більш ефективному знежирюванню шкірної тканини шкурок нутрії сприяє вищий ступінь її обводнення при використанні розчину ПАР у католіті.

Таблиця 2.11 – Вміст жирних речовин у шкірній тканині після її відмочування та знежирювання

Варіант оброблення	Вода	ПАР	Вміст жирних речовин, % після процесу		
			відмочування 1	знежирювання	відмочування 2
1	католіт	СН-23	9,71 ± 0,21	3,32 ± 0,05	3,07 ± 0,05
2	католіт	СПК-50	8,97 ± 0,19	3,25 ± 0,05	3,12 ± 0,05
3	дистильована	СН-23	13,20 ± 0,27	4,09 ± 0,07	3,71 ± 0,06
4	дистильована	СПК-50	10,11 ± 0,23	3,66 ± 0,06	3,25 ± 0,05

Підвищення хімічної активності електроактивованих технологічних розчинів спостерігається і в процесах структурування колагену шкірної тканини нутрії при їх дубленні сполуками хрому. Як свідчать отримані результати (табл. 2.12), шкірна тканина нутрії після пікелювання має гідротермічну стійкість дещо нижчу порівняно зі знежиреними зразками, що указує на підсилення електростатичного ефекту відштовхування між аміногрупами мікрофібрилярної шкірної тканини як і в процесі її обводнення.

Таблиця 2.12 – Температура зварювання, °С, шкірної тканини шкурок нутрії після послідовних технологічних процесів

Варіант оброблення	Фізико-хімічний процес		
	знежирювання, відмочування 2	пікелювання	дублення
1	58,0	56,0	76,0
2	58,0	56,0	79,0
3	57,0	54,0	72,0
4	57,0	54,0	73,0

При цьому в процесі кислотного-сольового оброблення дерми шкірної тканини руйнуються йонні зв'язки між бічними аміно- та карбоксильними групами колагену, внаслідок чого аміногрупи біополімеру зберігають свій позитивний заряд, а карбоксильні групи переходять у незаряджений стан. Це призводить до певних змін у структурі шкірної тканини хутра за рахунок йон-дипольної взаємодії та електростатичного відштовхування. Все це сприяє підвищенню ступеня обводнення шкірної тканини хутрової сировини. Отже, відмінність обводнення шкірної тканини хутрової сировини католітом від обводнення анолітом полягає у тому, що прискорення відмочування відбувається за рахунок йонізації карбоксильних груп.

Після проведення послідовних процесів оброблення шкурок нутрії, їх ефект структурування підвищується при використанні розчину ПАР у католіті. При цьому $T_{гс}$ шкірної тканини зростає внаслідок більшого видалення з неї неколагенових утворень, у тому числі й жирових речовин, під дією активних продуктів електрохімічної реакції, присутніх у католіті, що сприяє підвищеній дифузії дубильних сполук хрому в структуру шкірної тканини і наступної їх ефективнішої взаємодії з йонізованими карбоксильними групами поліпептидних ланцюгів макромолекул колагену при об'ємному його структуруванні. Цей ефект в більшій мірі проявляється у випадку використання у складі знежирювального робочого розчину нейоногенного ПАР СПК-50.

Отже встановлено, що використання технологічних розчинів на основі електроактивованої води при суттєвому зменшенні витрат хімічних реагентів порівняно з існуючою технологією хутрової сировини забезпечує ефективне формування структури шкірної тканини з гідротермічною стійкістю, що відповідає технічним вимогам. Таке оброблення хутрової сировини, навіть без використання антисептичних препаратів, сприяє збереженню високої міцності зв'язків волосяного покриву з шкірною тканиною після знежирювання.

Враховуючи високу хімічну активність та специфічні фізико-хімічні властивості аноліту і католіту, їх використовували при обробленні хутрової сировини без ПАР на різних стадіях технологічного циклу. При цьому на стадіях відмочування, кислотно-сольового оброблення та дублення-жирування використані розчини аноліту з рН в межах 2,8–3,5, а для знежирювання – католіту зі значення рН 9,5–11,5. Після знежирювання шкурки нутрії двічі промивали, віджимали та обробляли анолітом. Шкурки кроля міздрили і направляли на хромове дублення з використанням аноліту. Після сушильно-зволожувальних процесів проведено оздоблювання шкірної тканини хутра.

Дублення шкурок кроля і нутрії виконували на відпрацьованому розчині аноліту з використанням алюмокалієвого галуну $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ і основного сульфату хрому $Cr_2(SO_4)_n(OH)_{6-2n}$ основністю 39 % при витраті води 900 %, дубителя, г/л: алюмокалієвого галуну 10, хромового дубителя 1,6 Cr_2O_3 для шкурок кроля і 1,0 Cr_2O_3 для шкурок нутрії. Основність дубителя підвищували карбонатом натрію до рН середовища 3,7–3,9.

Для порівняння використовували хутрові шкурки отримані за типовими технологіями, у яких передбачено виконання оброблення сировини у процесах її вичинювання за температур, °С: відмочування шкурок нутрії і кроля відповідно – 30 і 38, знежирювання (для шкурок нутрії) – 38, пікелювання і дублення – 30 і 40. При цьому передбачено сумарні витрати хімічних реагентів для оброблення

шкурок кроля і нутрії відповідно, г/л: хлориду натрію – 140 і 130, ПАР – 3,5 і 5,0, формаліну 40 % – 1,0 і 0,5, фторсилікату натрію – 0,8 і 1,5, тіосульфату натрію – 17,0 і 8,0, дубильних матеріалів – 16,4 і 14.

Фізико-хімічні властивості шкурок нутрії (табл. 2.13) свідчать про те, що зразки, одержані при використанні у дослідженому інтервалі аноліту і католіту містять менше природного жиру після їх знежирювання порівняно зі зразками отриманими за існуючою технологією, що сприяє формуванню шкірної тканини з оптимальними споживними властивостями.

Таблиця 2.13 – Фізико-хімічні характеристики шкурок нутрії

Параметри	Варіант			
	1	2	3	Існуючий
рН аноліту	2,8–3,0	3,3–3,5	3,8–4,0	—
рН католіту	9,5–10,0	11,0–11,5	10,5–11,0	—
Температура зварювання, °С	65,0	64,0	58,0	62,0
Масова доля ⁵ , %, у шкірній тканині жирних речовин				
після знежирювання	3,62	3,8	3,3	4,1
після процесу жирування	17,4	18,3	17,9	16,2
– оксиду хрому (III)	0,89	0,83	0,90	0,93
Навантаження при розриві цілої шкурки, Н	65,0	69,0	59,0	63,0
Деформація повна, %	15,0	13,2	10,4	12,7
– залишкова, %	8,3	9,7	6,0	6,2

Підвищення рН аноліту (варіант 2) сприяє зниженню деформаційної здатності зразків, що позитивно впливає на проведення наступних технологічних оброблень – жирування-дублення. Порівняно зі зразками контрольного варіанту, крім варіанту 3, шкурки нутрії,

⁵ У розрахунку на абсолютно суху речовину.

оброблені з використанням активованого водного розчину без використання ПАР, характеризуються вищими деформаційними показниками гідротермічної стійкості, міцності шкірної тканини при розриві та дещо вищими показниками вмісту в них незв'язаних жирових речовин після процесу жирування.

Зниження температури зварювання й міцності шкірної тканини при підвищенні рН аноліту понад 3,5 обумовлено нерівномірним розподілом сполук хрому (III) у об'ємі шкірної тканини внаслідок переважної поверхневої їх взаємодії з карбоксильними групами поліпептидних ланцюгів колагену.

Для виявлення впливу щільності шкірної тканини хутрової сировини на технологічний процес та її властивості одержані зразки хутрового кроля середньої товщини без проведення знежирювання у зв'язку з суттєво меншим вмістом у шкірній тканині природних жирових речовин порівняно з шкурками нутрії. Результати проведеного випробування одержаних шкурок хутрового кроля наведено у табл. 2.14.

Отримані хутрові шкурки характеризуються дещо підвищеною пластичністю, зменшеним зсіданням шкірної тканини у два рази, більшим об'ємним виходом на 10 % порівняно з існуючою технологією, за винятком третього варіанту оброблення. При обробленні шкурок з підвищеною щільністю шкірної тканини також спостерігається висока хімічна активність аноліту при виготовленні хутра з пластичною шкірною тканиною. Досягнутий ступінь обводнення при відмочуванні 185–190 % можна вважати достатнім для формування шкірної тканини у наступних технологічних процесах, оскільки величина обводнення для овчини з пухкою структурою на рівні 170–180 г води / 100 г сухої речовини навіть при використанні ензимного препарату [68] забезпечує формування якісного хутрового матеріалу.

Таблиця 2.14 – Фізико-хімічні характеристики хутрового кроля

Параметри	Варіант			
	1	2	3	Існуючий
рН аноліту	2,8–3,0	3,3–3,5	3,8–4,0	—
Ступінь обводнення, г води / 100 г сухої речовини	190,0	185,0	170,0	180,0
Температура зварювання після дублення, °С	66,0	65,0	57,0	64,0
Масова доля ⁶ , %				
– незв’язаних жирових речовин	14,2	14,9	15,7	14,3
– Cr_2O_3 в шкірній тканині	1,27	1,21	1,14	1,33
Навантаження при розриві цілої шкірки, Н	74,0	79,0	68,0	71,0
Пластичність, %	21,0	19,0	16,0	17,0
Зсідання шкірної тканини, %	1,2	1,4	2,2	2,8
Об’ємний вихід, см ³ /100 г	240,0	244,0	200,0	220,0

Отже, використання активованої води у підготовчих процесах виробництва хутрового напівфабрикату різної щільності та вмісту природних жирових речовин дає можливість виключити з технології виробництва хутрового кроля і шкурок нутрії антисептики, поверхнево-активні речовини та інші інтенсифікатори відмочування, об’єднати процеси відмочування-знежирювання-пікелювання-дублення та суттєво скоротити тривалість рідинних процесів. Використання технологічних розчинів з рН 3,3–3,5 при кислотно-сольовому обробленні підвищує ефективність впливу електроактивованої води на руйнування зв’язків між макромолекулами колагену та іншими його складовими в результаті деструктивної дії присутніх у воді продуктів електрохімічного оброблення – кисневмісних вільних радикалів.

Таким чином, досліджено вплив фізико-хімічних властивостей одержаних електроактивованих технологічних розчинів на процеси

⁶ У розрахунку на абсолютно суху речовину.

відмочування, знежирювання, пікелювання, дублення, пластифікацію при формуванні структури шкірної тканини хутрових шкур з різним вмістом природних жирних речовин.

Встановлено специфічний вплив технологічних розчинів на основі фракцій електроактивованої води та їх послідовного використання для ефективного проведення процесів оброблення хутрової сировини без антисептиків і поверхнево-активних речовин.

Показано, що активуючий вплив електрохімічно активованої води на процеси хутрової сировини обумовлений її фізико-хімічними властивостями та руйнуванням кластерної структури, з відповідним підсиленням впливом як на хімічну структуру колагену, так і на активність технологічних реагентів.

Використання електрохімічного активованої води на стадії відновлення структури колагену шкірної тканини та її ступеня гідратації при видаленні з неї глобулярних білків, вуглеводнів і ліпідів досягається інтенсифікація процесу у два рази. При цьому з технологічного процесу виключається стадія тривалої кислотно-сольового оброблення внаслідок використання фракції електроактивованої води з високою окислювальною здатністю.

Розроблена маловитратна технологія з використанням розчинів на основі електрохімічно активованої води для оброблення хутрової сировини з різним вмістом жирних речовин передбачає суттєве скорочення води і хімічних реагентів, інтенсифікацію відмочувально-дубильних процесів у 2–3 рази та формування хутрових матеріалів з необхідним комплексом фізико-хімічних властивостей. При цьому виключення з оброблення хутрової сировини таких токсичних реагентів як формалін і кремнефтористий натрій дає підставу розглядати розроблену технологію як екологічно безпечну порівняно з існуючими технологіями виготовлення хутрових матеріалів.

Для виявлення впливу електроактивованої води на процес відмочування неоднорідних за структурою топографічних ділянок та властивості шкіряного напівфабрикату використано кінську сировину мокросолоного консервування. При дослідженні відмочування

такої сировини проведено визначення кінетики водопоглинання залежно від складу технологічного розчину (рис. 2.7, табл. 2.15). Слід відзначити, що процес відмочування сировини проводився після промивання зразків. Для виявлення впливу електроактивованої води на її водопоглинання дермою шкур процес відмочування проводили також з використанням як робочого розчину дистильованої води.

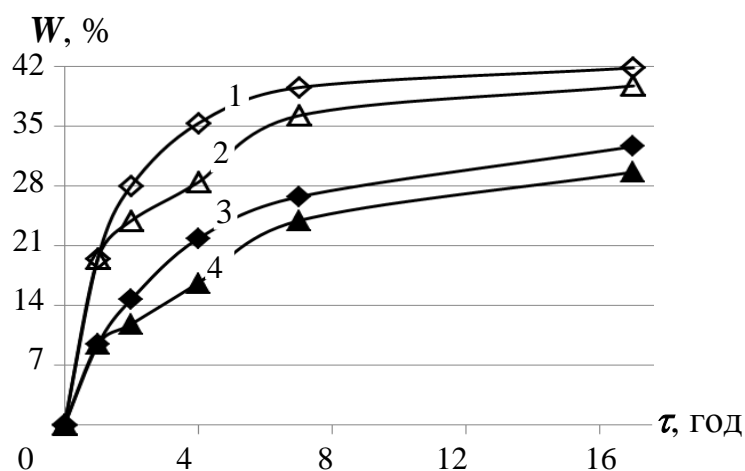


Рисунок 2.7 – Кінетика водопоглинання дермою кінської шкіри: 1, 2 – суміші католіту і аноліту; 2, 4 – технологічного розчину за існуючою технологією; 1, 3 – передина; 2, 4 – хаз

Таблиця 2.15 – Кінетика водопоглинання дермою кінської шкіри, %, при її відмочуванні

Робочий розчин	Зміна маси сировини при її промиванні	Зростання вмісту води в дермі при відмочуванні протягом, год.			
		1	3	6	16
Католіт	19.5	27.2	35.6	39.3	41.3
	9.4	13.9	20.1	26.5	31.2
Католіт + Na ₂ S	19.5	23.7	32.3	37.9	41.2
	9.4	11.7	17.9	25.3	31.0
Дистильована вода	19.5	24.2	29.1	32.8	36.3
	9.4	11.3	15.3	19.6	25.8

Примітка. Чисельник і знаменник відповідають значенням показника для передини і хазу.

Отримані результати свідчать про суттєвий вплив складу робочого розчину на вміст води в дермі шкіряної сировини. При цьому найбільший вплив виявляє робочий розчин отриманий на основі електроактивованої води при співвідношенні католіту і аноліту 5 : 1. Це проявляється в більшому водопоглинанні після 17 год. контакту сировини з технологічним розчином порівняно з розчином існуючої технології для передина і хазу відповідно на 6 і 8 %.

Особливо цей ефект проявляється протягом перших трьох годин відмочування сировини. При цьому після першої години відмочування передина поглинає у два рази більше води ніж хаз. Одночасно відбувається зниження рН робочого розчину в більшій мірі для контрольної технології порівняно з сумішшю католіту з анолітом (табл. 2.16).

Таблиця 2.16 – Зміна рН технологічного розчину при відмочуванні кінської сировини

Робочий розчин	рН від початку відмочування, год.			
	0	0.15	1.0	16
Католіт	10.3	8.0	7.4	7.2
Католіт + аноліт	8.2	7.7	7.3	7.1
Католіт + Na ₂ S	10.7	8.4	7.5	7.2
Дистильована вода	6.6	7.0	7.1	7.1
Існуючої технології	10.7	8.5	7.7	7.3

Це може свідчити про тимчасове бубнявіння зовнішніх шарів при реалізації відмочування за існуючою технологією завдяки йонізації карбоксильних груп і підвищення мобільності бічних радикалів макромолекул колагену дерми. Про це свідчить також аналогічний ефект водопоглинання сировини при відмочуванні з використанням католіту з додаванням сульфід натрію чи тільки католіту.

Відсутність бубнявіння і більш ефективне водопоглинання дерми сировини при використанні електроактивованої води свідчить

про більш глибокі зміни структури дерми на мікрофібрилярному рівні. Цей ефект обумовлений декластеризованою структурою води після її активації та наявністю активних вільних радикалів і їх взаємодією з функціональними групами макромолекул колагену.

Про ефективнішу взаємодію активованої води з дермою сировини свідчить вищий вміст органічних речовин екстрагованих з сировини після її відмочування (табл. 2.17) порівняно з контрольною технологією. Особливо цей ефект спостерігається при відмочуванні зразків з ділянки хазу, який містить суттєво більшу кількість розчинних білків та мукополісахаридів порівняно з перединою. При цьому з дерми хазу після відмочування екстрагується органічних речовин на 6,8 % більше порівняно з контрольною технологією, незважаючи на його підвищену щільність упаковки пучків колагенових волокон порівняно з перединою.

Таблиця 2.17 – Вміст мінеральних і органічних речовин в робочому розчині після відмочування кінської сировини

Ділянка шкіри	Робочий розчин	Масова частка речовин, %		Щільність напівфабрикату, г/см ³	T _{зв} дерми, °C
		мінеральних	органічних		
Передина	Католіт+аноліт	14.41	85.59	1.184	64.0
	Контрольний	15.42	84.58	1.179	63.0
Хаз	Католіт+аноліт	13.41	86.59	1.241	62.0
	Контрольний	18.18	81.11	1.213	63.0

Слід відзначити, що процес відмочування зразків хазу в активованій воді супроводжується значним піноутворенням, що підтверджує наявність у відпрацьованому розчині поряд з розчинними білками й мукополісахаридів. Більші абсолютні значення вологопоглинання ділянками передини і хазу кінської сировини відповідно на 30 і 38 % і менша різниця між ними на 1,5 % порівняно з контрольною свідчить про можливість одночасного оброблення цілих шкур.

Отже, аналіз процесу відмочування кінської сировини в робочих розчинах активованої води свідчить про вищу ефективність проведення цього процесу при використанні суміші католіту з анолітом при співвідношенні 5 : 1. При цьому виключається необхідність використання на стадії відмочування екологічно шкідливого сульфіду натрію, що сприяє проведенню процесу при зменшенні перепаду рН середовища на початковій стадії процесу. Більші абсолютні значення водопоглинання і менша його різниця між ділянками передини і хаза після відмочування при використанні суміші католіта з анолітом порівняно з контрольною технологією може свідчити про можливість одночасного проведення всього технологічного циклу виготовлення шкір з консервованої сировини в цілих шкурах.

Результати дослідження процесу зоління за діючою технологією на підприємстві ПрАТ «Чинбар» після відмочування половинок кінських шкур в суміші католіту з анолітом і за дослідною технологією наведені на рис. 2.8 і в табл. 2.18.



Рисунок 2.8 – Вміст мінеральних речовин, %, в зеленій голині отриманій за технологією: 1 – дослідною, 2 – існуючою; а – передина, б – хаза

Як видно з наведених даних голина, отримана за дослідною технологією містить більше мінеральних речовин на 8,0 і 12,4 % відповідно в ділянці передини і хаза порівняно з діючою технологією. Це свідчить про глибші структурні зміни у відмоченому напів-

фабрикаті з використанням електроактивованої води. При чому цей ефект сильніше виражений в більш щільній ділянці.

Таблиця 2.18 – Властивості голини кінської сировини, зеленої за діючою технологією

Технологія	Щільність напівфабрикату, г/см ³		$T_{зв}$ дерми, °С	
	передини	хазу	передини	хазу
Дослідна	1,027	1,117	51,0	57,5
Існуюча	1,031	1,123	52,0	59,0

В процесі зоління в сильно лужному середовищі відбувається подальше руйнування міжмолекулярних, переважно йонних зв'язків бічних радикалів волокнистої структури колагену дерми і утворення слабодисоційованих сполук гідроксиду кальцію з карбоксильними групами [69]. Про це свідчить зменшення щільності зеленої голини з відповідним зниженням гідротермічної стійкості, більшим порівняно з існуючою технологією, особливо в ділянці хазу.

Отже, зелені за діючою технологією напівшкурки після їх відмочування з використанням активованого технологічного розчину структурно більш підготовлені для ефективного проведення дубильно-наповнювальних процесів при виготовленні шкір з кінської сировини.

Отримані півшкурки після завершення сушильно-зволожувальних оброблень аналізували за хімічним складом і фізико-механічними властивостями (табл. 2.19). Порівняльний аналіз зразків шкір дослідної та існуючої технологій свідчить про більший вміст дубильних сполук хрому і органічних речовин у першому випадку. При цьому незв'язаних жирних речовин порівняно з діючою технологією більше на 6 і 12 % відповідно для ділянок передини і хазу. Отримані дані корелюють з гідротермічною стійкістю зразків шкіри, що виражається в більшій температурі зварювання дослідних шкір на 2–3 °С.

Таблиця 2.19 – Фізико-хімічні характеристики наповненого шкіряного напівфабрикату

Показник	Робочий розчин відмочування сировини за технологією	
	дослідною	існуючою
Масова доля, %		
– оксиду хрому (III)	<u>4.1</u> 3.6	<u>3.8</u> 3.3
– речовин екстрагованих органічними розчинниками	<u>8.7</u> 6.6	<u>8.2</u> 5.9
– зв'язаних органічних дубильних речовин	<u>12.9</u> 8.7	<u>12.2</u> 7.9
– температура зварювання	<u>115.0</u> 111.0	<u>113.0</u> 108.0
Уявна питома маса, г/см ³	<u>0.628</u> 0.658	<u>0.648</u> 0.696
Межа міцності при розриві, МПа	<u>19.7</u> 22.6	<u>17.7</u> 20.8
Видовження при навантаженні 10 МПа, %	<u>36.0</u> 25.0	<u>34.0</u> 24.0
Видовження при розриві, %	<u>67.0</u> 49.0	<u>62.0</u> 45.0
Вихід площі шкіри, м ² /100 кг сировини	15.10	14.73

Примітка. Чисельник і знаменник відповідають значенням показника для передини і хазу.

Вищий вміст жирових речовин та його рівномірний розподіл в структурі напівфабрикату дослідної технології сприятиме мобільності фібрилярної структури при деформації. Це підтверджується деяким збільшенням уявної питомої маси і пружно-пластичних властивостей шкіри. Особливо це стосується міцності та деформації дослідних шкір, які зростають відповідно на 8,5–11,0 і 6,5–9,0 %. Дослідна

технологія з використанням електроактивованого технологічного розчину при відмочуванні забезпечує ефективне використання кінської сировини. Про це свідчить підвищення виходу шкіри на 37 дм² з кожних 100 кг сировини. За комплексом властивостей отримані шкіри можуть бути використані для виготовлення одягово-галантерейних і взуттєвих виробів відповідно з ділянок передини і хазу.

Таким чином, встановлено, що процес відмочування кінської шкіряної сировини може ефективно проводитись при використанні фракції електрохімічно активованої води – суміші католіту з анолітом при співвідношенні 5 : 1. При цьому з процесу виключаються екологічно шкідливий реагент сульфід натрію, карбонат натрію і поверхнево активна речовина.

Враховуючи особливості структури кінських шкур, зокрема передини і хазу, при використанні суміші католіту з анолітом практично при стабільному рН середовища відбувається ефективна регенерація водного балансу дерми. Зокрема, більші абсолютні значення водопоглинання ділянок передини і хазу та менша різниця між ними порівняно із зразками існуючої технології забезпечує ефективне проведення процесу зоління і дає підстави для проведення оброблення кінської сировини в цілих шкурах.

Відмочування кінської сировини мокросоленого консервування з використанням суміші католіту з анолітом за комплексом показників забезпечує формування шкір з підвищеними пружно-пластичними властивостями при економії сировини на 2,4 % порівняно з існуючою технологією, яка передбачає оброблення передин і хазів окремо у різних технологічних розчинах. Кінські шкіри можуть бути використані відповідно для виготовлення одягово-галантерейних і взуттєвих виробів відповідно з передини і хазу. Вироблені з кінської сировини шкіри відповідають ДСТУ 3115-95 «Шкіра для швейних виробів. Загальні технічні умови» і вимогам міжнародного стандарту систем управління якістю «ISO 9001:2015».

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Каспарьянц С. А., Хлудеев К. Д. Кожевенное сырье. Москва : Легкая и пищевая пром-сть, 1983. 200 с.
2. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів : монографія / за ред. А. Г. Данилкович. Київ : Фенікс, 2012. 344 с.
3. Кавказов Ю. Л. Взаимодействие кожи с влагой. Москва : Гизлегпром, 1952. 319 с.
4. Данилкович А. Г. Основні матеріали і технології виробництва шкіри : навч. посібник. Київ : Фенікс, 2016. 175 с.
5. Сакалова Г. В., Сковрунська Т. П., Дабіжук Т. М. Дослідження антисептичних властивостей терпенів. І-й Всеукраїнський з'їзд екологів : Міжнар. наук.-практ. конф., 4–7 жовтня 2006 р. : тези допов. С. 277.
6. Состав для отмоки мехового сырья : пат. 2101360 Р. Ф. / Лозневая Е. С., Григорьев Б. С., Назарова Т. П. и др. ; № 94024849/12 ; заявл. 01.07.94 ; опубл. 10.01.98. Бюл. № 3.
7. Данилкович А. Г., Ліщук В. І., Стрембулевич Л. В. Сучасне виробництво хутра : навч. посібник. Київ : Фенікс, 2015. 320 с.
8. Технология изделий из кожи / Ю. П. Зыбин, Д. И. Анохин, Ю. М. Гвоздев и др. ; под ред. Ю. П. Зыбина. Москва : Легкая индустрия, 1975. 464 с.
9. Биохимия : учебник / под. ред. Е. С. Северина. 2-е изд., испр. Москва : Издат. дом ГЭОТАР-МЕД, 2004. 784 с.
10. Гонський Я. І., Максимчук Г. П. Біохімія людини : підручник. Тернопіль : Укрмедкнига, 2001. 736 с.
11. Гребеник Л. І., Висоцький І. Ю. Суми : Сумський державний університет, 2011. 73 с.
12. Choundhary R. B., Jana A. K., Jha M. K. Enzyme technology applications in leather processing. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2004. Vol. 11. P. 659–671.

13. Bating of pelts after deliming with peracetic acid / Justa Širvaitytė, Virgilijus Valeika, Kęstutis Beleška, Violeta Valeikienė. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 2006. Vol 55. P. 93–100.
14. Altan Afsar, Fatma Cetinkaya. Studies on the degreasing of skin by using enzyme in liming process. *Indian Journal of Chemical Technology.* 2008. Vol. 15. P. 507–510.
15. Современные методы получения обезволоженных шкурок кролика / А. М. Суховеркова, Л. В. Антипова, И. С. Косенко, О. А. Василенко. *Современные проблемы науки и образования.* 2009. № 3. Ч. 2. С. 74–75.
16. Ферментная технология обезволашивания шкурок кролика / Л. В. Антипова, О. А. Василенко, И. С. Косенко, А. М. Суховеркова. Материалы III Международной научно-практической конференции «Пищевая и морская биотехнология: проблемы и перспективы». *Вестник Воронежской государственной технологической академии.* 2008. №3 (37). С. 61–65.
17. K. Buchholz and P. B. Poulson. Overview of History of Applied Biocatalysis in Applied Biocatalysis / A.J.J. Straathof, P. Adlercreutz (eds.). *Harwood Academic Publishers.* Amsterdam, 2000. 1–15 p.
18. Buchner E., Ber. D. Alkoholische Gärung ohne Hefezellen. *Chem. Ges.* 1897. № 30. P. 117–124.
19. Alexander K. Enzymes in the tannery: catalysts for progress? *World Leather*, 1989. August/September. P. 38.
20. Hydrolysis of tannery wastes to protein meal for animal feedstuffs: a process and product evaluation / E. Montoneri, G. Rizzi, A. Rizzi et al. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1994. № 59. P. 91.
21. Taylor M. Enzymes assist recovery of chrome and high-value protein from shavings. *World Leather.* 1994. November. P. 38.
22. Isolation of protein products from chromium-containing leather waste using two consecutive enzymes and purification of final chromium product: pilot plant studies / L. F. Cabeza, M. M. Taylor, E. M. Brown et al. *J. Soc. Leather Technol. Chem.* 1998. № 83(1). P. 14–19.

23. Oligosaccharide synthesis by the hyperthermostable β -glucosidase from *Pyrococcus furiosus*: kinetics and modeling / M. E. Bruins, M. Strubel, J. F. T. van Lieshout, A. E. M. Janssen, R. M. Boom. *Enzyme. Microb. Technol.* 2003. P. 3–11, 33.
24. Андреева О. А. Фізика та хімія протеїнів : підручник. Київ : КНУТД, 2003. 224 с.
25. Шестакова И. С., Моисеева Л. В., Миронова Т. Ф. Ферменты в кожевенном и меховом производстве. Москва : Легпромышленность, 1990. 128 с.
26. Taylor M. Enzymes assist recovery of chrome and high-value protein from shavings. *World Leather*. 1994. November. P. 38.
27. Verfahren enzymatischen Enthaarung von Hinten. *Leder*. 1997. 48. № 6–7. 145 s.
28. Саблій Л. А., Бунчак О. М., Гвоздяк П. І. Нова ефективна та маловідходна технологія біологічного очищення стічних вод шкіряних заводів. *Вісник КНУТД*. 2010. № 6. С. 77–80.
29. Ротмистров М. Н., Гвоздяк П. И., Ставская С. С. Микробиология очистки воды. Київ : Наукова думка, 1978. 268 с.
30. Ширококов В. П., Яновський Д. С., Димент Р. С. Мікробна екологія людини з кольоровим атласом : навч. посібник. Київ : ТОВ „Червона Рута–Турс”, 2009. 312 с.
31. Сорокулова И. Б. Сравнительное изучение биологических свойств биоспорина и других коммерческих препаратов на основе бацилл. *Микробиологический журнал*. 1997. Т. 69, N 6. С. 43–49.
32. Антагонистическая активность свежесыведенных штаммов бактерий рода *Bacillus* / Л. П. Блинкова, С. А. Семенов, Л. Г. Бутова и др. *ЖМЭИ*. 1994. № 5. С. 71–72.
33. Buchell M. E., Smith J., Lynch H. C. A physiological model for the control of erythromycin production in batch and cyclic fed batch culture. *Microbiology*. 1997. V. 143, N 2. P. 475–480.
34. *Bacillus thuringiensis* critic, protein toxic to coleopteran insects : пат. 5378625 США / Donovan W. P., Rupar M. J., Slane A. C. Опубл. 03.01.95.

35. Kubo Kazuhiro. Pure culture of *Bacillus subtilis* FERM BP-3418 : пат. 5364738 США. Опубл. 15.11.94.
36. Ziran kexue ban / Su Li, Zhang Zhihong, Xiao Xianzhi, Wang Xiaomin. *J. Wuhan Univ. Natur. Sci. Ed.* 1996. V. 42. N 4. P. 516–518.
37. Tsuge Kenji, Ano Takashi, Shoda Macoto. Characterization of *Bacillus subtilis* YB8, coproducer of lipopeptides surfactin and plipastatin B1. *J. Gen. and Appl. Microbiol.* 1995. V. 41. N 6. P. 541–545.
38. Данилкович А. Г., Ліщук В. І., Охмат О. А. Біотехнологічні процеси в технології формування шкіряних матеріалів. *Наукові праці НУХТ.* 2019. № 5, С. 15–24.
39. Бабакина В. Г. Применение ферментов в производстве кожи. Москва : Ростехиздат, 1962. 240 с.
40. Спосіб зневолошування-зоління шкіряної сировини : пат. 11907 Україна / Ліщук В. І., Данилкович А. Г. № и 200506675 ; заявл. 07.07.2005 ; опубл. 16.01.2006, Бюл. № 1.
41. Ліщук В. І., Данилкович А. Г., Жигоцький О. Г. Екологічно орієнтовані технології відмочувально-зольних процесів у виробництві шкіри. *Легка пром-сть.* 2011. № 4. С. 40–42.
42. Прилуцкий В. И., Бахир В. М. Электрически активированная вода : аномальные свойства, механизм биологического действия. Москва : ВНИИИМТ, 1997. 244 с.
43. Леонов Б. И., Прилуцкий В. И., Бахир В. М. Физико-химические аспекты биологического действия электрохимически активированной воды. Москва : ВНИИИМТ, 1999. 224 с.
44. Electro-activated aqueous solutions: theory and application in the food industry and biotechnology / M. Aider, A. Kastyuchik, E. Gnatko et al. *Innovative Food Science & Emerging Technologies.* 2012. V. 15. P. 38–49.
45. Petrushanko I. Ju., Lobyshev V. I. Fiziko-himicheskie svojstva vodnyh rastvorov, poluchennyh v membrannom jelektrolizere. *Biofizika.* 2004. V. 49(1). P. 22–31.
46. Петрушанко И. Ю., Лобышев В. И. Неравновесные состояния электрохимически активированной воды и её биологической активности. *Биофизика.* 2001. Т. 46(3). С. 389–401.

47. Теоретические основы электрохимической обработки водных растворов / Плутахин Г. А., Аидер Мохаммед, Кошаев А. Г., Гнатко Е. Н. *Научный журнал Кубанского госуд. аграрного унив.* 2013. № 92(08). URL: <http://ej.kubagro.ru/2013/08/pdf/35.pdf>
48. Shirahata S., Hamaasaki T., Teruya K. Advanced research on the health benefit of reduced water. *Trends in Food Science & Technology*. 2012. V. 23(2). P. 124–131.
49. Comparison of a solution of super-oxidized water (Sterilox) with glutaraldehyde for the disinfection of bronchoscopes, contaminated / A. M. Middleton, M. V. Chadwick, J. L. Sanderson, H. Gaya. *The Journal of Hospital Infection*. 2000. V. 45(4). P. 278–282.
50. Disinfection potential of electrolyzed solutions containing sodium chloride at low concentrations / C. Morita, K. Sano, S. Morimatsu et al. *Journal of Virological Methods*. 2000. V. 85(2). P. 163–174.
51. The mechanism of low frequency a.c. electrochemical disinfection / G. E. Stoner, G. L. Jr. Cahen, M. Sachyani, E. Gileadi. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. 1982. V. 9(3). P. 229–324.
52. The antimicrobial mechanism of electrochemically activated water against *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli* as determined by SDS-PAGE analysis / T. E. Cloete, M. S. Thantsha, M. R. Maluleke, R. Kirkpatrick. *J. of Applied Microbiology*. 2009. V. 107. № 2. P. 379–384.
53. Evaluation of the efficacy of electrochemically activated solutions against nosocomial pathogens and bacterial endospores / G. M. Robinson, S. W.-H. Lee, V. C. Salisbury and D. M. Reynolds. *Letters in Applied Microbiology*. 2009. V. 50. Issue 3. P. 289–294.
54. Бовсуновський О. В., Луцик Р. В., Мельник М. В. Дослідження релаксаційних та фізико-механічних властивостей натуральної шкіри після пластифікації різними водними розчинами. *Вісник КНУТД*. 2006. № 5. С. 88–91.
55. Луцик Р. В., Матвієнко О. А., Бовсуновський О. В. Можливості використання електроактивованої води в технологічних процесах взуттєвого виробництва. *Вісник КНУТД*. 2005. № 2. С. 55–58.

56. Екологічно чисті технології легкої промисловості на основі використання активованих водних розчинів / Б. М. Злотенко, А. Г. Данилкович, О. А. Матвієнко та ін. *Вісник КНУТД*. 2008. № 1. С. 127–130.
57. Зорина Э. Ф., Зелева Г. М. Крашение меха различными красителями. *Омский науч. вестник*. 2002. № 19. С. 138–139.
58. Зорина Э. Ф., Зелева Г. М., Нагорная З. Е. Влияние природы дубителей и воды на пластические свойства кожевой ткани меха и кожи. *Омский науч. вестник*. 2002. № 19. С. 140–141.
59. Крутов В. Д. Об удивительных свойствах воды. Київ : ГУИКТ, 2011. 236 с.
60. Hanaoka K. I ntioxidant effects of reduced water produced by electrolysis of sodium chloride solutions. *Journal of I plied Electrochemistry*. 2001. № 31. P. 1307–1313.
61. Биотестирование электрохимически активированной воды / В. В. Гончарук, В. А. Багрий, В. В. Архипчук, Р. Д. Чеботарьев. *Химия и технология воды*. 2005. № 4. С. 399–411.
62. Preservative effect of electrolyzed reduced water on pancreatic β -Cell mass in diabetic db/db mice / Mi-Ja Kim, Kyung Hee Jung, Yoon Kyung Uhm et al. *Biological & Phar-ma ceutical Bulletin*. 2007. V. 30(2). P. 234–236.
63. Electrolyzed-reduced water protects against oxidative damage to DNA, RNA, and protein / M. Y. Lee, Y. K. Kim, K. K. Ryoo et al. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2006. V. 135(2). P. 133–144.
64. Protective mechanism of reduced water against alloxan-induced pancreatic β -cell damage: Scavenging effect against reactive oxygen species / Y. Li, T. Nishimura, K. Teruya et al. *Cytotechnology*. 2002. № 40. P. 139–149.
65. Паньків Н. О., Паляниця Л. Я., Косів Р. Б., Березовська Н. І. Вплив електрохімічно активованої води на ферментативну активність спирових дріжджів. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2013. № 3/6 (63). С. 29–33.

66. Кашковський В. І., Каменських Д. С. Застосування активованої води в процесі кислотного гідролізування рослинних відходів з високим вмістом пентозанів. URL: <http://waste.ua/eco/2012/biomass/hydrolysis/>
67. Anatoliy Danylkovych, Victor Lishchuk, Oksana Romanyuk. Use of electrochemically activated aqueous solutions in the manufacture of fur materials. *SpringerPlus*. 2016, 5:214. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4771650/>
68. Симонов Е. А., Пучкова Н. В., Григорьев Б. С., Решетов В. М. Обработка шубной и меховой овчины. Москва : Лёгкая и пищевая пром-сть, 1983. 184 с.
69. Basford John. The soaking unhairing and liming process. Pt 1. The practicalities of the soaking process. *World Leather*. 2006. 19. N7. P. 23–26.

3 РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ДУБИТЕЛІВ З РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

В технології виробництва шкір широко використовуються як дубильні й наповнювальні матеріали природного походження – екстракти рослинних речовин. Дубильні матеріали різного походження після введення в шкіряний напівфабрикат міцно зв'язуються з колагеном дерми і надають їй низку цінних фізико-хімічних властивостей. Завдяки цьому підвищується стійкість шкіри до дії води, мікроорганізмів, підвищених температур, вона набуває більш високих фізико-механічних та інших експлуатаційних властивостей.

3.1 Дубильні речовини і матеріали, їх фізико-хімічні та технологічні властивості

Рослинні дубильні речовини на відміну від синтетичних широко розповсюджені в природі й використання їх в технології виробництва шкір більш доцільно з екологічних, технологічних та інших міркувань. Вони містяться в клітинах різних частин багатьох рослин – деревині, корі, коренях, плодах, листві, її новоутвореннях [1]. Основним компонентом рослинних дубильних матеріалів є таніди, що являють собою ефіри фенолкарбонових кислот чи похідні флаванолів, флавандіолів і оксистильбенів [2]. Молекули рослинних дубителів мають фенольні оксигрупи, вміст яких залежно від їх хімічного складу відповідає 15–30 % молекулярної маси танідів. Не дивлячись на багатовікову історію використання людством рослинних дубителів, сучасні технології їх отримання далекі від досконалості і вимагають подальшого удосконалення.

Узагальнення результатів багаточисленних досліджень [3] показало, що вміст дубильних речовин в різних частинах рослин значно відрізняється і залежить від породи рослини (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Дубильна рослинна сировина різного походження

Рослинна тканина	Порода	Ботанічна назва	Вміст дубильної речовини, %	Область поширення
Кора	Дуб	Quercus	8–13,5	Європа, Північна Америка
	Верба	Salix	5–18	Європа
	Ялина	Picea excelsa	5–15	– “ –
	Малетто	Eucalyptus	30–50	Австралія
	Мімоза	Acacia	20–55	Африка, Австралія,
	Мангрові	Rhisophoraceae	22–48	Європа Африка, Азія, Австралія
Деревина	Квебрахо	Echinopsis	18–29	Південна Америка
	Катеху	Acacia	12–15	Південна Азія
	Каштан	Castanea	6–11	Європа,
	Дуб	Quercus	4–9	Північна Америка Те саме
Листя	Мангрові	Combretaceae	8–10	Європа, Північна Америка
	Сумах	Rhus	19–37	Середземномор'я, Північна Африка, Південна Європа, Північна Америка
Плоди	Баблах	Acacia	24–27	Африка
	Міробалани	Terminalia	25–36	Південна Азія
Корені	Таран	Polygonaceae	16–29	Південна Америка, Азія
	Кермек	Limonium	11–21	Південна Європа, Азія
Галли на листі	Сумах	Rhus	70–77	Південна Азія

Для отримання дубильних екстрактів використовують далеко не всі існуючі в природі танідвмісні частини рослин, тому що у багатьох випадках їх заготівля недоцільна. Широке застосування в екстрактовому виробництві для отримання дубильних екстрактів знайшли кора і деревина дуба, верби, каштана, квебрахо, мімози та інших рослин [4]. Як видно з наведених даних табл. 3.1, в корі деяких видів акації може міститись найбільша кількість танідів, зокрема чорнодеревна акація Валліс сімейства Leguminosae містить близько 50 %, за винятком галлів на листі китайського сумаху. Відповідно поряд з квебрахо ця порода рослин є цінним джерелом дубильних екстрактів.

Враховуючи розповсюдження танідвмісних рослин і вміст в них танідів, залежно від економічної ефективності технології екстрактового виробництва використовуються ті чи інші частини рослин. Зокрема, найбільш перспективною сировиною для виробництва танідів в Україні з рослинної сировини є акація, верба і дуб. Причому найбільший вміст танідів міститься у корі.

Порівняльні фізико-хімічні властивості дубителів наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Фізико-хімічні властивості рослинних дубителів

Показник	Дубитель					
	акації	верби	дуба	квебрахо	№ 2	БНС
Колір	темно-коричневий					корич.
Масова частка, %						
вологи	14,6	15,1	15,7	15,2	48,3	14,6
танідів (дубильних)	78,7	50,4	56,9	80,5	56,8	63,8
нерозчинних у воді	7,5	3,6	4,2	8,9	0,45	0,4
золи	1,1	5,3	3,4	1,2	0,74	1,6
Доброякісність, %	85,1	52,2	59,4	88,3	57,0	64,0
pH аналітичного розчину	5,3	4,9	4,1	5,0	5,2	3,9

Примітка. Таніди, нерозчинні, зола визначені в розрахунку на нульову вологість.

Як видно з табл. 3.2, максимальний вміст танідів, порівняно з іншими дубителями, спостерігається в екстрактах квебрахо і акації, що відповідає їх найвищій доброякісності. Щодо синтетичних дубителів, то їх доброякісність є нижчою на 21,0–24,0 % порівняно з акацією. Однак, останні широко використовуються у шкіряному виробництві як замітники рослинних дубителів для зниження собівартості шкіряних матеріалів.

Для оцінки ефективності рослинних дубителів суттєве значення мають показники сорбції дубителів хромовим напівфабрикатом (табл. 3.3) та їх технологічні властивості (табл. 3.4).

Таблиця 3.3 – Сорбційні властивості дубителів

Показник	Рослинні дубителі			Синтетичні дубителі	
	акації	квебрахо	верби	№ 2	БНС
Коефіцієнт сорбції, %					
сорбції	64	71	48	62	53
зв'язування	24	34	28	87	13
Адстригентність, %	37	48	58	60	25

Як видно з даних табл. 3.3 найвищі коефіцієнти сорбції (КС) мають екстракти квебрахо і акації, близький до них синтетичний дубитель № 2. Найбільшим коефіцієнтом незворотного зв'язування характеризується екстракт квебрахо і синтетичний дубитель № 2. Дубителі акації і верби за величиною цього коефіцієнту займають проміжне положення.

Заслуговує також на увагу і показник адстригентності, який визначається кількістю незворотно зв'язаних дубильних речовин у відсотках загальної кількості поглинених речовин і характеризує сорбційні та наповнювальні властивості дубителів. Як показують модельні дослідження взаємодії квебрахо, верби і синтану № 2 з голинним порошком, понад 50 % дубильних речовин зв'язуються з ним незворотно. Також був проведений аналіз ефективності цих

дубителів щодо їх формувальної та наповнювальної здатності на зразках голини овчини ацетонового сушіння (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – Технологічні властивості дубителів

Дубитель	Температура зварювання, °С	Формування об'єму, %	Сорбція, %
Акація	82 / 71	85 / 68	57,3 / 15,6
Квебрахо	87 / 72	83 / 63	52,6 / 13,2
Верби	79 / 66	83 / 65	49,7 / 14,8
Синтан № 2	81 / 72	86 / 70	51,2 / 14,4
БНС	72 / 63	72 / 63	47,1 10,3/

Примітка. В чисельнику і знаменнику витрати дубителів відповідно складають 50 і 3 % маси голини.

З наведених даних видно, що шкіри, видублені екстрактами акації і квебрахо, мають найвищу гідротермічну стійкість. За показником формування об'єму, який характеризує структуруючі властивості дубителів, синтетичні дубителі близькі до натуральних. При цьому екстракти акації і квебрахо в найбільшому ступені сорбуються голиною і мають максимальну наповнювальну здатність.

Результати дослідження впливу дубителів акації і квебрахо на в'язкість і густину технологічних систем наведені на рис. 3.1. Характеристики цих залежностей для обох дубителів аналогічні, при цьому з підвищенням концентрації C в технологічному інтервалі, в'язкість наростає експоненціально, в той час як швидкість зростання густини після концентрації танідів 40 г/л різко сповільнюється. Це може свідчити про їх подібну технологічну здатність в процесах взаємодії з хромованим напівфабрикатом.

Для попереднього оцінювання ефективності використання екстракту акації як органічного дубителя було проведено оброблення хромованого напівфабрикату, отриманого на ПрАТ «Чинбар» з сировини бичка за методикою [5] після двоїння на 3,5 мм. Досліди проводили в лабораторному барабані об'ємом 10 дм³ за трьома

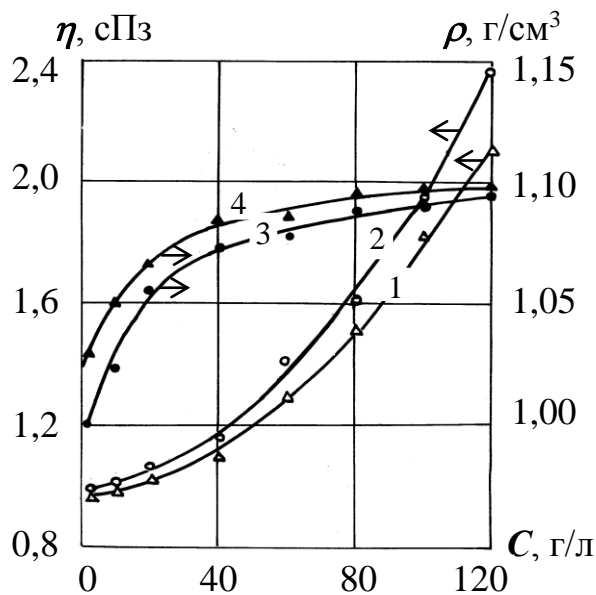


Рисунок 3.1 – Залежність в'язкості (1, 2) і густини (3, 4) водних екстрактів від їх концентрації: 2, 3 – акація; 1, 4 – квебрахо

варіантами. Дублення з використанням екстракту акації проводили за варіантами 1 і 2. Для порівняння використано композицію екстрактів, мас. %: дуб – 50, верба – 30, синтетичний дубитель № 2 – 20 (варіант 3). При цьому хромований напівфабрикат варіантів 1 і 3 попередньо обробляли за $RK = 0,3$ жирувальною емульсією, % маси струганого напівфабрикату: рибу'ячий жир – 1, сульфований жир – 2. У розчин додавали сульфат натрію безводний в кількості 0,2 % маси струганого напівфабрикату. Дублення проводили у відпрацьованому розчині жирувального матеріалу. Витрати дубильних речовин у всіх варіантах складала 12 % маси струганого напівфабрикату.

Дослідження рослинного дублення з використанням екстракту акації (табл. 3.5) указують на випереджувальну дифузію танідів акації порівняно з контрольним варіантом. Слід відмітити, що у випадку емульсійного оброблення на початковій стадії спостерігається деяке сповільнення процесу дифузії танідів, що визначає взаємодію танідів з функціональними групами хромованого напівфабрикату. Випередження температури зварювання зразків другого варіанту на 6 °C через 36 год дублення порівняно з першим можна

пояснити доступністю функціональних груп колагену за відсутності їх екранування жирувальною емульсією.

Таблиця 3.5 – Характеристика процесу органічного дублення хромованого напівфабрикату

Тривалість, год	Зміна властивостей за варіантами оброблення								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	Ступінь профарбування дерми, %			T_{36} напівфабрикату, °С			Значення рН середовища		
0	–	–	–	84	84	84	6,0	6,0	6,0
4	20	20	20	84	86	88	4,5	4,0	4,5
8	30	50	30	84	90	90	4,0	3,8	4,2
16	60	80	45	87	94	92	4,0	3,5	3,8
24	85	90	70	89	95	93	4,0	3,4	3,8
28	100	100	75	89	96	94	4,0	3,4	3,8
36			90	90	96	94	4,0	3,4	3,8
44			100			95			3,8

Відсутність емульсійного підготовлення хромованого напівфабрикату сприяє підвищенню температури зварювання, яка за 24 год дублення відповідає стану напівфабрикату контрольного варіанту через 44 год. Більш інтенсивне поглинання і зв'язування танідів екстракту акації підтверджується зниженням густини дубильного розчину (рис. 3.2) і значеннями їх рН.

Вища дифузійна здатність і активність танідів екстракту акації, мабуть, може визначатись розміром частинок. У випадку емульсійного оброблення активні групи хромованого напівфабрикату блоковані і це перешкоджає зближенню і наступній взаємодії танідів з відповідними позитивно зарядженими групами колагену. Відповідно, така підготовка сприяє утворенню так званих «вільних» танідів.

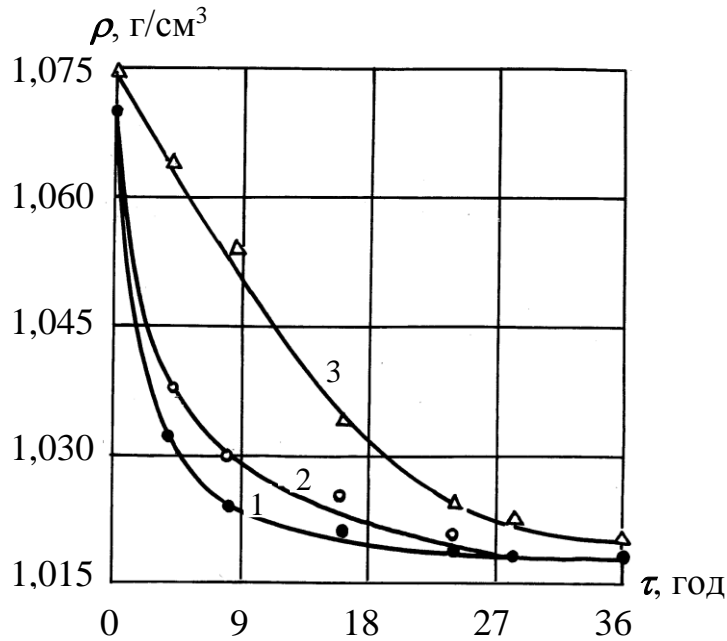


Рисунок 3.2 – Кінетика зміни густини розчину при дубленні хромованого напівфабрикату: 1, 2 – екстракт акації; 3 – екстракти дубу : верби : синтану № 2 = 5 : 3 : 2; 2, 3 – емульсійне оброблення

Для вивчення взаємодії танідів акації, які містять полярні функціональні групи, з колагеном дерми було використано метод ІЧ-спектроскопії. При цьому як джерело колагену застосовано 0,5 % оцтовокислий його розчин і структурований колагеном сульфатом хрому (III). Характер взаємодії досліджуваних систем оцінювали за зниканням, зсувом та зміною інтенсивності відповідних характеристичних смуг поглинання (с.п.). Віднесення с.п. до вихідних речовин і продуктів їх взаємодії у досліджуваних ІЧ-спектрах проводили відповідно до частотних коливань характеристичних груп атомів, наведених в табл. 3.6 [6–8].

ІЧ-спектр колагену не відрізняється від спектру полідисперсної системи поліпептидів та їх агрегатів (желатину), який детально описаний у роботі [9]. Як видно з рис. 3.3 (крива 1), що в спектрі колагену найхарактерніші с.п. розташовуються в областях 3600–2700 і 1650–400 см^{-1} . Сильна с.п. з максимумом 3300 см^{-1} найвірогідніше характеризує валентні коливання N–H груп первинних і вторинних амідів. Смуги поглинання 3080, 2930, 2870 см^{-1} відповідають валентним коливанням C–H груп.

Таблиця 3.6 – Полоси поглинання характеристичних смуг атомів

Групи атомів	Тип коливання	Частота коливання, см^{-1}	Інтенсивність полоси
–ОН (спиртова)	вал.	3600–3000	с., ш.
–ОН	деф.	1420–1320	сл., у.
COO ⁻	вал. асим.	1690–1500	с.
	вал. сим.	близько 1400	сл.
–NH ₂ чи =NH	вал.	3350 вал.3000 1300–1200	Асоційовані с.
	вал. асим.	близько 3520	ср.
	вал. сим.	близько 3400	ср.
	деф.	1650–1550	
	вал. «Амід II»	близько 1550	с.
=NH в NH ₃ ⁺	вал. асим., сим.	3100–2000	с., ш.
	деф. асим.	1660–1610	сл.
	деф. сим.	1550–1480	ср.
C–N–H	C–N вал., N–H деф.	1250	
C–N=	вал. «Амід III»	1300–1200	
	деф.	1300–800	
C–O–	вал.	1350–900	
=C=O	вал.	1825–1550	с.
	вал. «Амід I»	1640	с.
CH в CH ₂	вал. асим., сим.	2840–300	стабільні, с.
	деф. асим., сим.	1440–1375	
	деф. ножичні	1465	стабільні, с.
CH ₂ –CH ₂	C–C вал.	1200–800	сл.
CH ароматиного кільця	деф.	800–400	
SO ₄		1130–1080	с., ш.

Примітка. Скорочення: с. – сильна, ср. – середня, сл. – слабка, ш. – широка, вал. – валентні, асим. – асиметричні, деф. – деформаційні, сим. – симетричні.

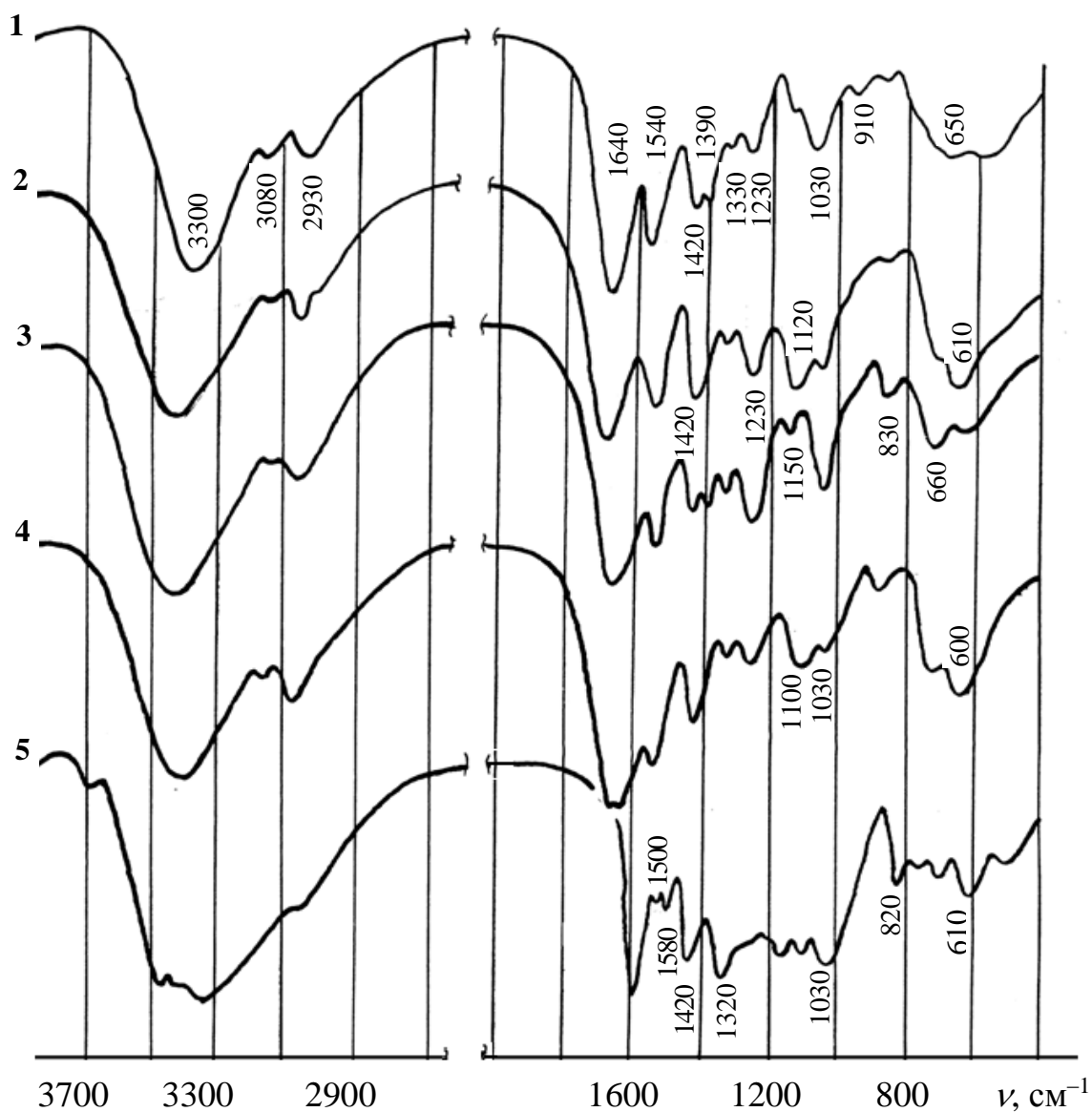


Рисунок 3.3 – ІЧ-спектри поглинання розчину колагену:

1 – вихідний розчин; 2, 3, 4, 5 – продукти взаємодії колагену відповідно з сполуками хрому (III), екстрактом акації, сполуками хрому (III) і акації, екстрактом акації

В низькочастотній області спектру спостерігається низка с.п., характерних для валентних і деформаційних коливань функціональних груп колагену. Зокрема, карбоксильним групам відповідають с.п. при 1390 см^{-1} , які, як відомо, відображають коливальні моди груповань -C-O-N карбоксильних груп. Низка с.п. цієї області спектра характеризує коливання вторинних амідів – с.п. з максимумами 1640,

1540, 1390 cm^{-1} , які відповідають с.п. амід I, амід II, амід III. До цієї ділянки спектра відносяться і коливання гуанідинового угруповання, характерного для колагену, с.п. якого є, очевидно, суперпозицією смуг амід II і амід III. Поглинання при 1420 cm^{-1} характеризує деформаційні коливання метиленової групи, зв'язаної з карбонільною $-\text{CH}_2-\text{CO}-$. С. п. в області 1300–400 cm^{-1} зумовлені деформаційними коливаннями груп $-\text{NH}_2$ і $\text{C}-\text{N}=\text{}$, а також скелетними коливаннями молекул колагену.

Для екстракту акації найбільш характерною є с.п. при 3610 cm^{-1} , яка відповідає коливанням вільних груп $-\text{OH}$ фенолів, широка с.п. з максимумами 3400, 3300, 3280 cm^{-1} , що відображає наявність в з'єднанні міжмолекулярних водневих зв'язків, характерних для багатоядерних фенолів чи фенолкарбонових кислот. Наявність поглинання в області 1600–1400 у вигляді с.п. з максимумами 1600, 1580, 1500, 1430 cm^{-1} є характеристичними для ароматичних сполук. С.п. з максимумами 1320 і 1030 cm^{-1} підтверджують наявність в екстракті акації фенолкарбонових кислот.

Аналіз спектру 3 свідчить про взаємодію танідів акації з колагеном, що виражається в розширенні с.п. при 3300, 1640, 1230 cm^{-1} , а також проявленні с.п. середньої інтенсивності з максимумами при 1150 і 830 cm^{-1} . Такі зміни в спектрі, очевидно, зв'язані з наявністю взаємодій між аміногрупами і пептидними групами колагену та функціональними групами екстракту акації. Розширення с.п., що характеризують аміногрупи, свідчить про наявність водневих зв'язків між функціональними групами екстракту акації і колагену. Проявлення нових с.п. у низькочастотній області спектру характеризує, очевидно, участь окремих ділянок структури колагену у вигляді пептидних груп у взаємодії з дубителем. З іншого погляду, с.п., що спостерігаються у спектрі можуть характеризувати взаємодію з колагеном різних за природою реакційноздатних груп танідів акації електровалентного типу. Проявлення згаданих с.п. в області коливання скелету молекул чи її частини свідчить також про взаємодію проходить, в основному, в аморфних областях структури колагену.

Аналіз спектру 2 указує на розширення с.п. при 3300 см^{-1} , зникнення с.п. з максимумом 1390 см^{-1} та проявлення сильних с.п. при 1420 , 1120 і 610 см^{-1} . Розширення високочастотної с.п. може бути інтерпретовано збільшенням кількості водневих зв'язків між функціональними групами колагену і лігандами хромових комплексів.

Зміни, що спостерігаються в низькочастотній області спектру, можуть бути підтвердженням прямої участі карбоксильних груп колагену в реакції з поліхромовими оцсполуками та оксосполуками. Так, зникнення з спектру с.п. при 1390 см^{-1} супроводжується різким збільшенням інтенсивності с.п. при 1420 см^{-1} , що відповідає, вірогідно, координуванню йонізованих карбоксильних груп у внутрішні сфери хромових комплексів.

Залишається неоднозначним проявлення у спектрі с.п. при 610 см^{-1} . Можна передбачити, що ця смуга відображає стан аміногруп колагену при дубленні сполуками хрому (III). З літератури відомо [1], що аміногрупи колагену повільно входять у внутрішню сферу хромових комплексів при підвищенні основності в процесі дублення. Враховуючи, що поглинання в цій області може бути віднесена до деформаційних коливань груп $-\text{NH}_2$ первинних амінів чи скелетних коливань молекул колагену або їх частини, то проявлення указаної с.п. в спектрі дубленого колагену дерми підтверджує вибірковість у взаємодії сполук хрому з функціональними групами білка.

Комплексна взаємодія сполук хрому і танідів акації з колагеном відображена на спектрі 4. Так, розширення с.п., що належать валентним і деформаційним коливанням аміногруп, і проявлення нових смуг в низькочастотній області при 1100 і 830 см^{-1} може свідчити про наявність в отриманому продукті взаємодій між аміногрупами і пептидними групами з утворенням водневих зв'язків, а такою зв'язків йонного типу між аміногрупами колагену і реакційними групами танідами акації.

З іншої точки зору, проявлення в спектрі с.п. при 1100 і 610 см^{-1} , а також уже обговорене перерозподілення інтенсивностей с.п. з

максимумами 1420 і 1390 cm^{-1} підтверджує взаємодію карбоксильних груп колагену дерми з дубильними сполуками хрому. Слід відзначити, що у цьому випадку відбувається зсув с.п. 1120 характерний для зв'язків колаген–хром в області низьких частот ($\Delta\nu = 20 \text{ cm}^{-1}$). Такі зміни можуть, на наш погляд, бути обґрунтовані проникненням рослинних танідів до структурних елементів колагену дерми уже зв'язаних дубильними сполуками хрому.

Отже, проведено комплексне дослідження взаємодії колагену дерми з основним сульфатом хрому (III) і танідами екстракту акації. Взаємодії між колагеном дерми і дубителями відбувається переважно з утворенням зв'язків водневих та йонного типу між гідроксильними групами танідів екстракту акації і функціональними групами колагену дерми. Встановлений синергетичний дубильний ефект при послідовному обробленні колагену дерми основним сульфатом хрому (III) і танідами рослинного екстракту акації.

Таким чином, встановлено, що взаємодія дубильних речовин кори акації залежить від підготовки хромованого напівфабрикату до дублення і підсилюється за відсутності емульсійного оброблення. Високий вміст танідів в дослідженій сировині акації, яка відзначається високою продуктивністю, серед рослинних екстрактів є ефективним дубителем для використання у виробництві шкіряних матеріалів.

3.2 Дослідження умов отримання рослинних дубителів з танідвмісної сировини

Основним методом отримання рослинних дубителів з сировини є їх екстрагування у водних розчинах під дією механічних чи інших зовнішніх чинників. У цьому процесі, залежно від виду сировини, умови ефективного його проведення зумовлені низкою чинників.

Механізм екстрагування в загальному випадку включає наступні основні стадії. На першій стадії екстрагування, вода прони-

кає в пори рослинної сировини. Швидкість цієї стадії залежить від розміру частинок твердої фази, її щільності, температури процесу і зовнішніх впливів на систему. При цьому відбувається набухання частинок матеріалу, що екстрагується, і зміна їх лінійних розмірів. Ефективність екстрагування танідів з кори сировини, поряд з названими чинниками, залежить від жорсткості води, стану фаз, рН середовища, добавок, які впливають на процес набухання твердих фаз. На цій стадії відбувається розчинення танідів. Водночас, крім названих чинників велике значення має розчинна здатність екстрагенту, яка визначається хімічною природою взаємодіючих компонентів.

На третій стадії відбувається перенос танідів, що екстрагуються, з глибини твердих частинок до поверхні поділу фаз, перебіг якої визначається тими ж чинниками, що й на першій стадії. На четвертій стадії відбувається перенесення танідів від поверхні поділу фаз у розчин екстрагенту за допомогою конвекційної дифузії. Оскільки до складу танідвмісної сировини входять і важкорозчинні дубильні речовини, то в технології екстрагування використовується сірчана кислота, яка перетворює такі таніди у водорозчинні [10]. Так, після оброблення дубового екстракту підкисленим розчином сірчаної кислоти вміст в ньому танідів збільшується на 8,8 %, а нерозчинних речовин зменшується на 1,4 %. Водночас доброякісність екстракту підвищується на 8,6 %.

Для визначення суттєвих чинників, які впливають на процес екстрагування дубильних речовин з рослинної сировини, проведено їх експертне дослідження. При цьому в анкети спеціалістам для апріорного ранжування були включені з довільною послідовністю наступні чинники: матеріал апарату для екстрагування дубильних речовин x_1 , коефіцієнт знімання (КЗ) екстракту x_2 , інтенсивність механічних впливів x_3 , температура екстрагування x_4 , присутність ПАР x_5 , значення рН рідкої фази x_6 , вид рослинного матеріалу x_7 ,

розмір частинок твердої фази x_8 , конструкція апарату для екстрагування x_9 , жорсткість води x_{10} , тривалість екстрагування x_{11} .

Експертам поставлено завдання – проранжувати ці чинники за їх впливом на ступінь звільнення танідів з дубильного матеріалу. При цьому максимальний ранг необхідно привласнити самому впливовому чиннику.

В табл. 3.7 наведена зведена матриця рангів опитування спеціалістів. Оскільки деякі експерти не віддали переваги тим чи іншим чинникам і привласнили їм однакові ранги, то вихідна матриця була перетворена з врахуванням середньоарифметичного положення цих чинників у ранжуванні окремого експерту (табл. 3.8).

Таблиця 3.7 – Зведена матриця ранжування чинників, які впливають на вихід танідів з дубильного матеріалу

Екс-перт	Ранг чинника										
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_9	x_{10}	x_{11}
1	4	9	9	10	6	7	11	8	5	7	8
2	4	8	6	9	5	5	11	10	6	5	7
3	1	8	7	9	3	5	11	10	2	4	6
4	5	8	9	11	6	10	8	11	11	7	10
5	3	9	6	8	4	7	10	6	10	5	11
6	1	11	3	6	2	5	8	10	7	4	9
7	1	6	4	7	3	5	11	9	2	10	8
8	5	10	8	10	7	9	11	10	8	6	11
9	1	8	3	7	2	6	11	10	9	4	5
10	4	9	6	10	5	6	11	10	8	8	7
11	1	8	4	7	2	6	11	10	3	5	9

Суть перетворення рангів зрозуміла з розрахунків, які належать, зокрема, четвертому експерту. Оскільки місця 7 і 8 займають два чинники 6 та 11, то їм привласнюється ранг $(7 + 8) / 2 = 7,5$; місця 9, 10, 11 належать чинникам 4, 8, 9, то цим чинникам привласнюється ранг $(9 + 10 + 11) / 3 = 10$ і т. д.

У стрічках табл. 3.8 містяться перетворені ранжування експертів і показник дробових рангів T_j , в стовпцях – ранги α_{ij} чинників x_{ij} (i та j – лічильники відповідно чинників і експертів), сума рангів за чинниками $\Sigma\alpha_{ij}$ та квадрат їх відхилення від загального середнього матриці рангів $\bar{\alpha} = 66\Delta_i^2$.

Таблиця 3.8 – Результати ранжування чинників, які впливають на вихід танідів з дубильного матеріалу

Екс-перт	Ранг чинника											T_j
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_9	x_{10}	x_{11}	
1	1	8,5	8,5	10	3	4,5	11	6,5	2	4,5	6,5	18
2	1	8	5,5	9	3	3	11	10	5,5	3	7	30
3	1	8	7	9	3	5	11	10	2	4	6	0
4	1	4,5	6	10	2	7,5	4,5	10	10	3	7,5	36
5	1	8	4,5	7	2	6	9,5	4,5	9,5	3	11	12
6	1	9	3	6	2	5	8	10	7	4	11	0
7	1	6	4	7	3	5	11	9	2	10	8	0
8	1	8	4,5	8	3	6	10,5	8	4,5	2	10,5	36
9	1	8	3	7	2	6	11	10	9	4	5	0
10	1	8	3,5	9,5	2	3,5	11	9,5	6,5	6,5	5	18
11	1	8	4	7	2	6	11	10	3	5	9	0
$\Sigma\alpha_{ij}$	11	84	53,5	89,5	27	57,5	109,5	97,5	61	49	86,5	$\Sigma T_j =$
Δ_i^2	3025	324	156,3	552,3	1521	72,3	1892,3	992,3	25	289	420,3	=150

Погодженість оцінок експертів визначали за коефіцієнтом конкордації, розрахованим за даними табл. 3.2 відповідно з рівнянням [11]:

$$K = \frac{12S}{m^2(n^3 - n) - m \sum_{j=1}^e T_j'}$$

де $S = \sum_{i=1}^n (\sum_{j=1}^m \alpha_{ij} - \bar{\alpha})^2$ – сума квадратів відхилень рангів від середнього значення;

$\bar{\alpha} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m r_{ij}$ – середня сума рангів;

α_{ij} – ранг, привласнений i -му чиннику j -м експертом;

m – кількість експертів;

n – число чинників, що впливають на екстрагування танідів;

$T_j = \sum_{j=1}^g (t_j^3 - t_j)$ – показник дробових рангів;

g – число типів однакових рангів (зв'язаних) у строчці матриці;

t_j – число однакових рангів в j -му ранжуванні;

e – число зв'язаних рангів у стрічці матриці.

За отриманими даними експертиз спеціалістів щодо впливу чинників на ступінь екстрагування танідів з рослинної сировини розрахований коефіцієнт конкордації рівний 0,7.

Оцінку значущості коефіцієнту конкордації проводили за критерієм χ^2 -розподілення, яке для числа чинників $n > 7$ виражається залежністю:

$$\chi^2 = m(n - 1)k < \chi^2_T(f, q),$$

де $\chi^2_T(f, q)$ – табличне значення критерію розподілення при числі ступенів вільності $f = n - 1$ і заданому рівні значущості q .

Оскільки розраховане значення χ^2 -розподілення рівне 77 більше табличного (25,2) за рівня значущості 0,05, то отриманий коефіцієнт конкордації об'єктивно відображає значущість досліджених чинників. При цьому є всі підстави для побудови гістограми апріорного ранжування чинників за сумою їх рангів (рис. 3.4), які впливають на процес екстрагування дубильних речовин.

З рис. 3.4 видно, що суми рангів змінюються за чинниками нерівномірно. Всі чинники можна розділити на п'ять груп: I – x_7 ; II – x_8, x_4, x_{11}, x_2 ; III – x_9, x_6, x_3, x_{10} ; IV – x_5 ; V – x_1 . Одним з варіантів прийняття рішення може бути признание суттєвими перших трьох груп чинників.

Оскільки дослідник має справу з конкретною танідмісткою сировиною, то в подальшому чинник x_7 прийнятий постійним. Щодо

впливу конструкції апарату на процес екстрагування танідів з сировини, то чинник x_1 вимагає спеціального дослідження.

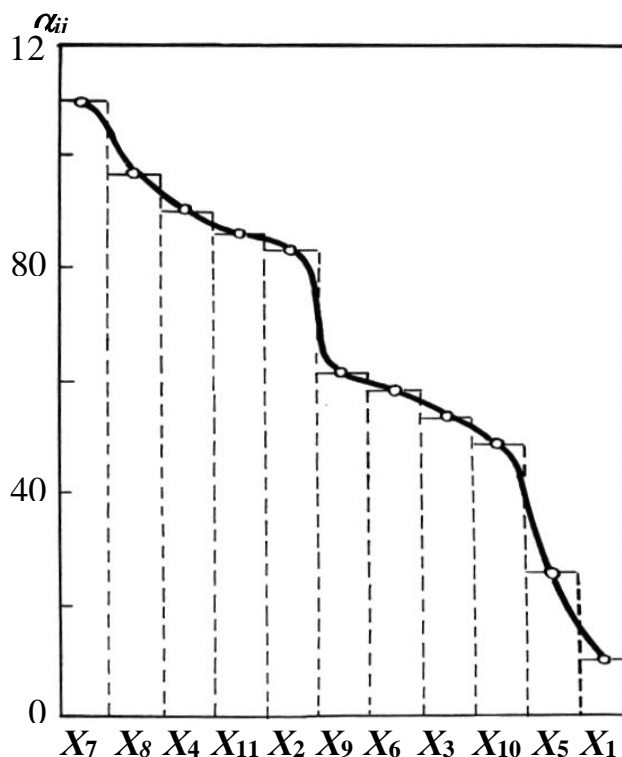


Рисунок 3.4 – Гістограма апріорного ранжування чинників, що впливають на процес екстрагування дубильних речовин з рослинної сировини

В лабораторних умовах екстрагування розчинних речовин з кори акації розміном частинок 1,0–2,5 за сухим залишком (СЗ) проводили у круглдонній колбі з теплоізоляцією азбестом за температури 62–65 °С на універсальному струшувальному апараті «АВУ-2» (РФ) двома способами (рис. 3.5): на змінному протягом всього процесу і постійному об’ємі води з КЗ екстракту відповідно 0,8 і 1,6 дм³/кг сировини. У другому випадку воду змінювали через кожні 5 хв. При цьому менша кількість екстрагованих речовин отримувалась з кори при їх екстрагуванні на заданому об’ємі води.

Значне підвищення сумарної кількості розчинних речовин спостерігається за періодичної зміни води. У цьому випадку вплив низькочастотних коливань на систему сприяє підтриманню максимальної різниці концентрацій між частинками сировини, що

екстрагується, і води. Ці умови забезпечують високий ступінь виділення розчинних речовин з кори, які за кількістю СЗ у два рази перевищують їх отримання порівняно з першим варіантом.

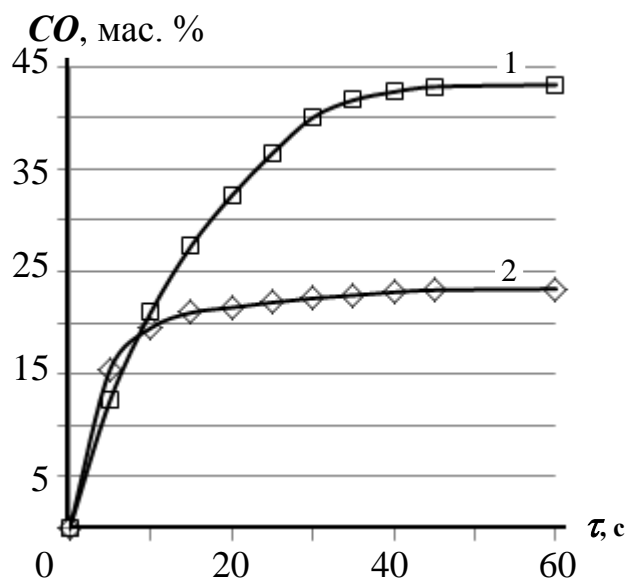


Рисунок 3.5 – Кінетика екстрагування в апараті АВУ-2 розчинних речовин з кори акації, мас. %, на об'ємі води: 1 – змінному, 2 – постійному

Отже, для максимального видалення дубильних речовин з рослинної сировини необхідно реалізувати спосіб екстрагування з використанням свіжої води, що подається на сировину зі зменшеним вмістом танідів, у протитоковому режимі.

Для встановлення ефективності екстрагування танідів акації в лабораторних умовах визначено вплив розміру частинок кори акації на цей процес (рис. 3.6).

З наведених даних видно, що ступінь екстрагування танідів підвищується зі збільшенням розміру частинок кори і набуває максимального значення при їх розмірі 0,4–1,0 мм. При подальшому збільшенні розміру частинок цей показник різко знижується. Екстремальний ефект екстрагування обумовлений зменшенням ступеню агрегування частинок кори акації при менших їх розмірах. Збільшення розміру частинок до 2 мм супроводжується зменшенням ступеню екстрагування танідів на 60 %. Кінетика екстрагування танідів свідчить про стабілізування процесу практично через 4–5 год.

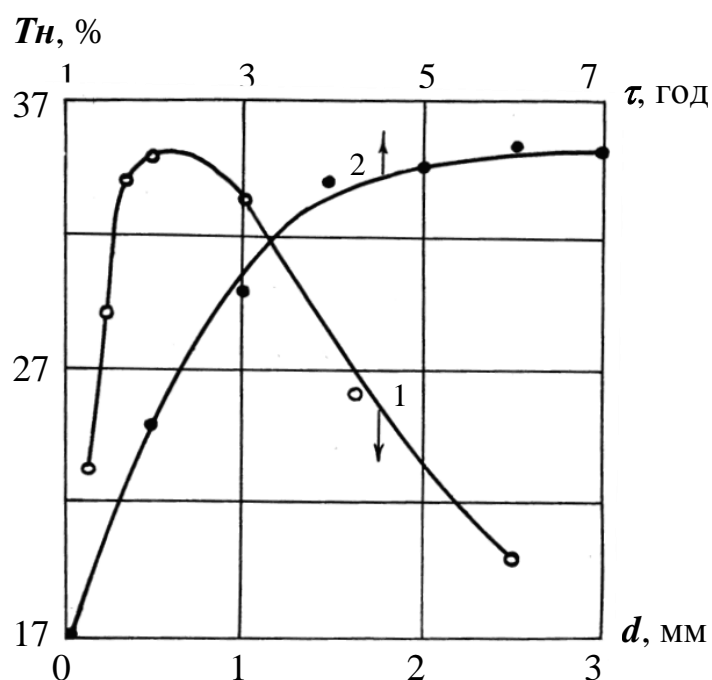


Рисунок 3.6 – Залежність екстрагування танідів від розміру частинок:
1 – протягом 4 год, 2 – кінетика процесу при $d = 0,4-1,0$

Отже, для екстрагування танідів з кори акації раціонально використовувати частинки кори розміром 0,4–1,0 мм. Результати подальших досліджень впливу розміру частинок акації та тривалості екстрагування на вихід танідів (рис. 3.6) в нейтральному середовищі за температури 90 °С і $RK = 100$ указують, що максимальний ефект екстрагування танідів спостерігається при розмірі частинок 0,4–1,0 мм. При цьому процес екстрагування практично завершується протягом 5–6 годин.

Отже, в подальшому для моделювання ефекту екстрагування танідів з кори акації експерименти проводили з розміром частинок 0,4–1,0 мм. При цьому як суттєві чинники процесу екстрагування дубильних речовин розглядаються: температура, тривалість, значення рН середовища та коефіцієнт знімання екстракту.

Оскільки кожний вид дубильного матеріалу має свої параметри екстрагування [4], що зумовлено, насамперед, природою і вмістом танідів, ефект екстрагування яких залежить від рН середовища, то як екстрагент в лабораторних умовах вибрано дистильовану воду

підкислену сірчаною кислотою. Процес екстрагування проводився в колбі об'ємом 3 л, обладнаній зворотним холодильником і термометром, на водяній бані. При цьому температуру екстрагування підтримували з точністю ± 1 °С. Для моделювання процесу екстрагування чинникам надано наступні позначення: тривалість екстрагування X_1 , год; значення рН середовища X_2 ; температура екстрагування X_3 , °С; коефіцієнт знімання екстракту X_4 , л/кг. Області зміни наведених чинників оцінювались на основі технологічних умов проведення процесу і дослідженої кінетики виходу танідів Y .

Попередні дослідження показали, що режимні чинники доцільно варіювати в наступному діапазоні: $3 \leq X_1 \leq 5$; $3,5 \leq X_2 \leq 5,5$; $70 \leq X_3 \leq 90$; $50 \leq X_4 \leq 100$. Відповідно з цим інтервальним діапазоном досліджуваних чинників складений план постановки повного факторного експерименту (ПФЕ) типу 2^4 [12] (табл. 3.9).

Таблиця 3.9 – План експерименту

Експериментальна точка	Чинник процесу екстрагування			
	X_1	X_2	X_3	X_4
1	3	3,5	70	50
2	5	3,5	70	50
3	3	5,5	70	50
4	5	5,5	70	50
5	3	3,5	90	50
6	5	3,5	90	50
7	3	5,5	90	50
8	5	5,5	90	50
9	3	3,5	70	100
10	5	3,5	70	100
11	3	5,5	70	100
12	5	5,5	70	100
13	3	3,5	90	100
14	5	3,5	90	100
15	3	5,5	90	100
16	5	5,5	90	100

Результати експерименту і отримані дані розрахунків за математичною моделлю Y_{mj} та їх абсолютні відхилення від експериментальних значень наведені в табл. 3.10. Розрахунок коефіцієнтів математичної моделі, перевірку їх значущості і адекватності та пошук найадекватнішої моделі виконано з використанням діалогової автоматичної системи планування і оброблення експериментальних даних «Plan» [13]. Абсолютна похибка, що отримана при описуванні процесу екстрагування танідів з кори акації найбільш адекватною математичною моделлю в реальних координатах, відповідно з максимальним значенням F -відношення:

$$Y = 14,32 - 4,44X_1 - 0,258X_4 + 0,049X_1X_4 - 0,014X_2X_3 + 0,003X_3X_4,$$
співставна з похибкою експерименту.

Таблиця 3.10 – Результати ПФЕ типу 2^4

Експериментальна точка	Вихід розчинних речовин				Відхилення $\bar{Y}_j - Y_{mj}$
	експериментальний			за моделлю Y_{mj}	
	Y_{1j}	Y_{2j}	\bar{Y}_j		
1	12,21	12,15	12,180	12,358	-0,1780
2	13,54	13,61	13,575	14,127	-0,5525
3	11,20	11,27	11,235	10,451	0,7839
4	12,82	12,73	12,775	12,220	0,5545
5	18,17	17,85	18,010	17,632	0,3782
6	21,64	21,83	21,735	21,342	0,3925
7	14,05	14,37	14,210	15,180	-0,9700
8	18,67	18,35	18,510	18,891	-0,3807
9	17,83	17,50	17,665	16,863	0,8019
10	22,52	22,84	22,680	22,489	0,1910
11	14,16	14,46	14,310	14,956	-0,6461
12	20,12	19,80	19,960	20,582	-0,6220
13	24,58	24,84	24,660	25,452	-0,7923
14	32,77	32,60	32,680	33,019	-0,3345
15	23,74	23,58	23,660	23,001	0,6595
16	31,27	31,44	31,355	30,568	0,7874

Кількісною характеристикою адекватності наведеної математичної моделі є F -відношення:

$$F = D_s / D_z,$$

де D_s – дисперсія експериментальних значень чинника від його середнього значення;

D_z – залишкова дисперсія.

Високі значення F -відношення 64,54, коефіцієнту кореляції 0,99 і незначне середньоквадратичне відхилення 0,628 указують на високий ступінь адекватності отриманої математичної моделі експериментальним даним.

Для кількісного оцінювання ступеню впливу досліджуваних чинників на процес екстрагування танідів з кори акації необхідно перейти до безрозмірних координат. У новій системі координат верхні й нижні рівні чинників приймають відповідно значення +1 і –1, а отримана математична модель має наступний вигляд:

$$y = 19,325 + 2,334x_1 - 1,073x_2 + 3,778x_3 + 4,047x_4 + 0,634x_1x_3 + 0,964x_1x_4 + 0,940x_3x_4.$$

Із аналізу отриманої математичної моделі випливає, що в межах варіювання чинників найбільш позитивний вплив на процес екстрагування танідів з акації оказує температура процесу і КЗ екстракту. Цим пояснюється те, що всі парні коефіцієнти взаємодії параметрів включають один з цих чинників чи їх комбінацію. Підвищення рН середовища знижує вихід танідів з акації. Ступінь впливу тривалості екстрагування є в два рази вищим ступеню впливу рН середовища і приблизно в 1,6 рази менше впливу температури і КЗ екстракту.

Отже, отримана математична модель процесу екстрагування дубильних речовин з кори акації з розміром частинок 0,4–1,0 мм дозволила встановити кількісну характеристику впливу основних чинників на вихід танідів. З наведеного аналізу випливає, що для підвищення ступеню отримання танідів з кори акації необхідно в межах параметрів екстрагування підвищувати температуру процесу,

коефіцієнт знімання екстракту дубильних речовин, тривалість процесу і кислотність екстрагенту.

Для отримання порошкоподібного дубильного матеріалу необхідно видалити з отриманого екстракту значну кількість води. Оскільки інтенсивність процесу зневоднювання безпосередньо залежить від площі, то самим ефективним методом є розпилювальний, коли розчин екстрагованого матеріалу перетворюється в крапельний стан. Для моделювання процесу видалення вологи вивчалась кінетика зневоднювання отриманого екстракту у виді крапель різної концентрації сухого залишку на установках, розроблених в Інституті технічної теплофізики НАН України [14].

Методика експерименту полягає в наступному. Краплю досліджуваного розчину поміщують на спай хромель-копелевої термопари, вмонтованої в робочу камеру, в якій задається необхідна температура для зневоднювання. При випаровуванні вологи маса краплі вимірювалась мікроаналітичними електронними вагами «ЕМ-1-3М», її температура фіксувалась потенціометром, розмір краплі реєструвався за допомогою відлікового мікроскопу «МПБ-2». При дослідженні кінетики зневоднювання в динамічних умовах експерименти проводили в потоці теплоносія, яким слугувало повітря.

Кінетику зневоднювання крапель водних розчинів екстракту акації досліджували за початкового вологовмісті 19,0–1,22 кг води на кг сухої речовини, що відповідає концентрації 5–45 % сухого залишку за температури 100–180 °С. На рис. 3.7 наведені термограми зневоднювання краплі екстракту з різним вологовмістом в потоці повітря, отримані за температури 160 °С і для порівняння – крива дистильованої води. З наведених даних видно, що при випаровуванні крапель розчину екстракту з підвищеним вологовмістом (криві 3, 4) відмічається наявність п'яти ділянок зневоднювання, які відповідають п'яти періодам.

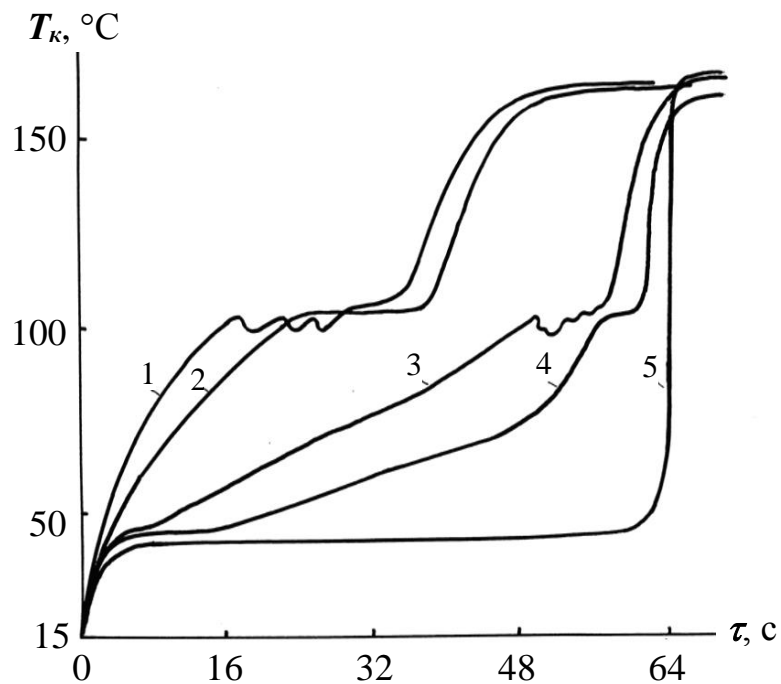


Рисунок 3.7 – Кінетика зневоднювання краплі екстракту акації за початкового вологовмісту, кг/кг: 1 – 1,22; 2 – 2,18; 3 – 6,69; 4 – 19,0; 5 – вода

Після прогріву крапель протягом часу τ_1 (період 1) спостерігається період випаровування τ_2 , при якому температура краплі близька до температури мокрого термометра, як це відбувається при випаровуванні краплі води. При цьому, чим нижча початкова концентрація речовин у екстракті, тим триваліший цей період. Протягом другого періоду волога видаляється з рідкої поверхні і крапля зберігає сферичну форму, поступово зменшується її розмір до певної величини. Крива 3 термограми зневоднення краплі показує, що при вологовмісті екстракту акації 6,69 кг/кг період рівноважного випаровування практично відсутній.

При зниженні вологовмісту на поверхні краплі екстракту зразу ж після її прогрівання утворюється корка розчинної речовини, яка перешкоджає паропровідності. Випаровування вологи через корку продовжується до тих пір поки вона не досягне певної товщини. Це третій період τ_3 , що характеризується утворенням кірки і прогрівання

краплі. При цьому товщина утвореної кірки збільшується, що утруднює дифузію вологи до поверхні краплі. Частина тепла витрачається на нагрівання краплі, а при досягненні температури кипіння, оболонка краплі деформується внаслідок підвищення тиску під кіркою. Деформування оболонки триває до тих пір, поки під кіркою знаходиться вода і це може відтворюватись сплесками на кривій на початку періоду кипіння τ_4 (період 4). Як виявилось, температура розчину під утвореною оболонкою на 3 °С вище температури кипіння води. Цей період більш тривалий для крапель з вищою концентрацією розчину, коли період рівноважного випаровування є нетривалим чи навіть відсутнім. Останній період видалення вологи з краплі екстракту τ_5 відбувається без зміни її розміру і форми. При цьому спостерігається зниження швидкості сушіння за підвищення температури грушеподібного утворення до температури оточуючого середовища.

Дослідження в стаціонарному середовищі процесу зневоднення краплі екстракту акації, упареної до концентрації 31,4 % (рис. 3.8), показує, що загальна тривалість зневоднювання краплі збільшується на 56 % порівняно з таким в потоці повітря. Однак, дослідження в стаціонарному середовищі дає можливість прослідкувати характер зміни маси. При цьому характер краплі симбатних кривій зміни її температури, а швидкість втрати маси краплі особливо висока до утворення щільної оболонки і в період сушіння з постійною швидкістю. Водночас краплі знижують масу на 40 % протягом 19 секунд. Кінетика видалення вологи з упареного екстракту до вологовмісту 2,18 в широкому діапазоні температур наведена в табл. 3.11. З отриманих даних видно, що з підвищенням концентрації за більш низьких температур процес зневоднювання порівняно з випаровуванням води з вільної поверхні. Однак, з підвищенням температури середовища для одного і того ж часу зневоднювання вміст залишкової вологи в екстракті помітно менше у випадку більш концентрованого екстракту і цей ефект підсилюється при 160 °С.

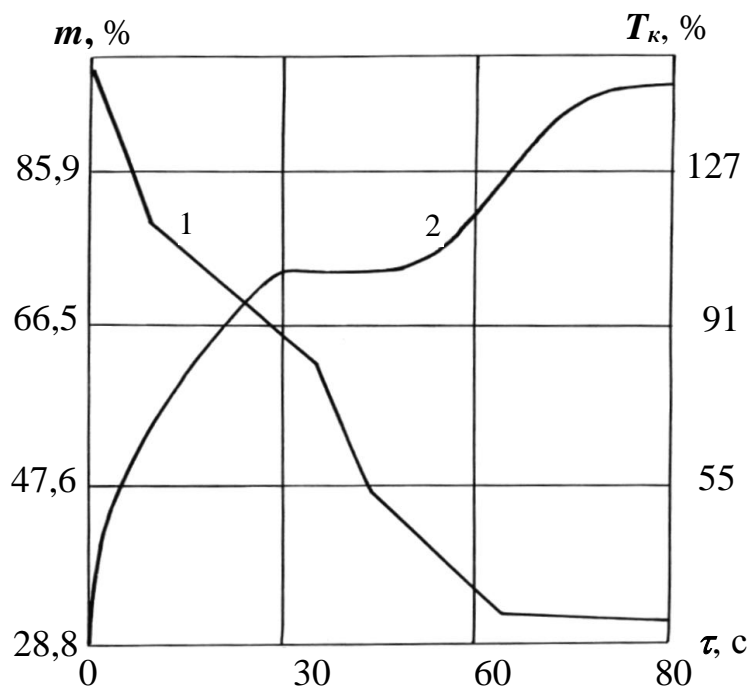


Рисунок 3.8 – Зміна маси m (1) і температури T_k (2) при зневоднюванні краплі екстракту з початковим вологовмістом 2,18 кг/кг

Таблиця 3.11 – Кінетика зневоднювання крапель екстракту акації

Час, с	Вміст вологи, %, у краплі розчину за температури, °C					
	120	140	160	120	140	160
0	100	100	100	68,2	69,0	68,6
15	82,3	79,7	71,9	75,9	74,2	66,2
30	68,7	62,2	51,4	59,3	57,6	50,6
45	55,8	45,4	31,9	49,4	44,9	9,5
60	44,2	31,1	13,7	38,3	16,6	0
75	33,7	16,7	0	30,9	7,8	
90	22,5	4,4		24,7	1,5	
95	–	0		–	0	
105	12,8			19,8		
120	5,6			8,6		
130	0			7,4		
165				0		

В наступних стадіях сушіння процес видалення вологи сповільнюється. Це зумовлено тим, що процес зневоднювання за вищих температур в період сушіння з постійною швидкістю t_d значно менше перешкоджає утворенню кіркової оболонки, яка внаслідок великих деформацій і порушення її цілісності під дією утворених під кіркою парів води. При завершенні процесу сушіння спостерігається сповільнення вологовіддавання, що зв'язано із затратами енергії на руйнування водневих зв'язків молекул води з гідрофільними групами, вміст яких в молекулах рослинних екстрактів досягає 30 % [2].

З підвищенням концентрації сухого залишку в екстракті кількість сольватованої вологи збільшується, що веде до підвищення тривалості зневоднювання екстракту (табл. 3.12). Однак, з підвищенням температури цей ефект проявляється все в меншому ступені,

Таблиця 3.12 – Тепломасообмінні характеристики зневоднювання крапель екстракту акації

Вологовміст, кг/кг	Темпера- тура, °С	Маса краплі, кг		Тривалість зневодню- вання, с	Кінцевий діаметр краплі, мм
		початкова	кінцева		
Вода	120	1,245	0	130	–
	140	1,255	0	95	–
	160	1,255	0	75	–
19	120	1,270	0,065	105	–
	140	1,290	0,065	90	–
	160	1,305	0,065	75	0,5
6,69	120	1,390	0,190	120	0,9
	140	1,365	0,170	90	1,0
	160	1,390	0,170	75	1,0
2,18	120	1,630	0,560	165	1,6
	140	1,655	0,510	95	1,9
	160	1,625	0,470	60	2,0

а при підвищенні концентрації екстракту час зневоднювання значно зменшується. Одночасно з цим розмір утвореної оболонки при підвищенні концентрації екстракту і температури середовища збільшується, причому в області високих температур їх діаметри становлять більше вихідних (1,4 мм).

Експерименти, проведені у потоці повітря та широкому температурному інтервалі (рис. 3.9) показують, що з підвищенням концентрації екстракту акації за низьких температур спостерігається значне скорочення стадії сушіння, що складається з трьох періодів τ_{3-5} , починається з утворення кірки. Цей ефект поступово послаблюється з підвищенням температури, оскільки тривалість періодів в загальному зневоднюванні змінюється залежно від вологовмісту. Так, період кіркоутворення низькоконцентрованих екстрактів значний і складає 64–68 % тривалості зневоднювання. При підвищенні концентрації цей період зменшується до 30 %.

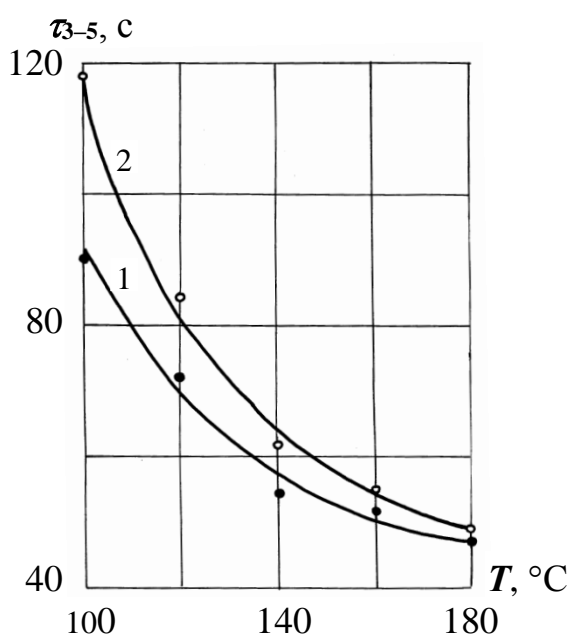


Рисунок 3.9 – Кінетика зневоднювання краплі екстракту в 3–5 періодах за початкової концентрації екстракту, мас. %: 1 – 5, 2 – 13

Дослідження кінетики зневоднювання екстракту акації в статичних і динамічних умовах дозволило виявити дві стадії, а саме:

випаровування і сушіння, що дає основи застосовувати для отримання порошкоподібного екстракту двокамерний агрегат. Порівняльний аналіз даних зі зневоднювання екстракту акації і стрептоміцину [14], що відноситься до термочутливих речовин, показав, що механізм цих процесів подібний і для отримання сухого екстракту може бути ефективно використаний випарувально-сушильний метод зневоднювання розбавлених систем. Сутність методу заключається у тому, що на першій стадії здійснюється випаровування низькоконцентрованого екстракту до 25–30 %, а на другій стадії – до кінцевої вологості порошку з вологовмістом 2–3 %.

Таким чином, для отримання дубителю екстракту акації в сухому вигляді може бути використаний режим зневоднювання-сушіння розпилювальним методом за температури 120–160 °С. При цьому тривалість зневоднювання екстракту за початкового його вологовмісту 68,2–69,0 % з підвищенням температури буде скорочуватись у 2,7 рази.

3.3 Технологія виготовлення рослинного дубителя

Організація промислового виробництва екстрактів передбачає високу ефективність і продуктивність технології. При цьому використовується широкий асортимент технологічного обладнання різної конструкції.

Загальна схема виробництва дубителя з рослинної сировини наведена на рис. 3.10.

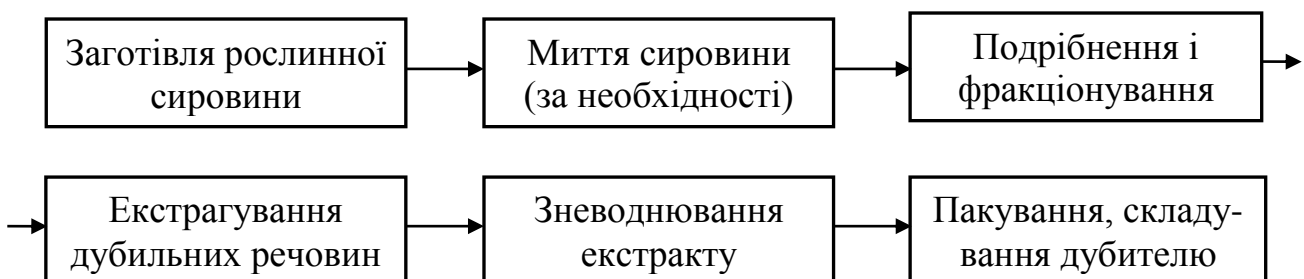


Рисунок 3.10 – Технологічна схема виробництва дубильних екстрактів

Як видно з рис. 3.3, основними стадіями отримання екстракту є подрібнення танідвмісної сировини до необхідних розмірів з фракціонуванням отриманих частинок кори через класифікаційне сито, наступне екстрагування дубильних речовин та їх зневоднювання. Подрібнення сировини проводиться шляхом механічного оброблення з використанням рубальної та вальцювальної машин.

Для повнішого вивільнення танідів з сировини необхідно попереднє її диспергування, яке досягається застосуванням машини рубильної МРБ-2А [15] (ПАО «УкрПКТІліспром, Івано-Франківськ) для перероблення кускової сировини, яка має наступні технічні характеристики:

Потужність, м ³ /год:	
технологічна тріска	6
деревинна маса	1,5–2,0
Діаметр ротора, мм	425
Частота обертання, хв ⁻¹	1470
Кількість ножів, шт.	8
Встановлена потужність, кВт	від 22
Розмір завантажувальної горловини, мм	230×350
Максимальний розмір перероблюваної сировини, мм	330×80
Маса, кг	1000
Габаритні розміри, мм	1540×830×1410

За характеристиками ці машини мають нижчі в 13 раз енергозатрати порівняно з використовуваною у виробництві для отримання дубильного екстракту з деревини квебрахо [16]. Необхідна фракція оброблюваного матеріалу, що пройшла через класифікаційне сито, попадає в бункер, з якого дозатором подається на екстрагування.

Додаткове оброблення дубової щепи, вербової та ялинової кори на механізмі розчавлювальної дії [17] підвищує вихід танідів з

одиниці маси перероблюваної сировини до 8 % чи при заданому степеню екстрагування скорочує тривалість процесу на 30 %. При вальцюванні сировини під дією зовнішніх деформаційних впливів змінюється первинна структура сировини. При цьому руйнуються стінки танідвмісних клітин, капіляри та інші структурні елементи рослинної тканини, утворюється більша кількість тріщин і розколів та підвищується пористість сировини. Незважаючи на те, що змінюються умови вивільнення дубильних речовин, деформування деревини і кори мало впливає на фізико-хімічні властивості екстрактів [18].

При цьому роль набухання на різних стадіях екстрагування дубильних речовин суттєво змінюється [19]. На початку процесу екстрагування танідів, які знаходяться на поверхні частинок сировини і поблизу поверхні пор, легко дифундують в екстракт, тому незважаючи на стримуючий вплив набухання на першій стадії їх екстрагування, коефіцієнт дифузії має найвище значення. На другій стадії він різко знижується за інтенсивного продовження набухання, яке різко знижується на третій стадії і коефіцієнт дифузії значно зростає, а в подальшому він монотонно знижується внаслідок того, що звільнення танідів відбувається все з менш доступних пор, які в більшій мірі зв'язані із структурними частинками рослинної сировини.

Для прискорення процесу екстрагування необхідно застосувати протитоковий спосіб руху фаз і вести його при максимальних значеннях співвідношення маси твердих частинок сировини і екстрагенту [20]. Однак, при форсуванні процесу екстрагування в умовах протитечії відбувається різке погіршення масообміну і зростає зовнішній дифузійний опір, внаслідок чого загальна швидкість процесу може навіть зменшитись. Збільшення співвідношення витрат фаз пов'язано з затрудненнями виконання послідовних

процесів технологічного циклу, тому не може розглядатись як засіб його інтенсифікації.

Для зменшення дифузійного опору необхідно збільшити коефіцієнт дифузії речовини всередині твердих частинок, коефіцієнт масовіддавання і зменшити розмір частинок сировини. Зменшення розміру частинок веде до зниження внутрішнього дифузійного опору, однак водночас значно погіршуються умови фільтрування екстракту через шар сировини. При цьому не стільки важливо збільшення відносної швидкості руху фаз, скільки участь всієї поверхні частинок в процесі екстрагування. Якщо в процесі протитокового екстрагування приймає участь тільки 20–25 % зовнішньої поверхні частинок твердої фази, то завдяки низькочастотним механічним коливанням за оптимальних їх параметрів активна поверхня частинок наближається до 100 %. Відповідно для ефективного проведення процесу екстрагування необхідно оптимізувати всі параметри технологічного процесу.

Екстрагування танідів у промислових масштабах існує понад 200 років, однак ґрунтовні наукові дослідження і теоретично обґрунтовані лише у 20-х роках 19 століття [10].

При проведенні процесу екстрагування водорозчинних речовин з танідвмісної сировини в промислових умовах ефективність їх виділення, як показує дослід експлуатації різних екстракційних апаратів, поряд з іншими чинниками суттєво залежить від конструкції апарату, що використовується, і характеризується коефіцієнтом масовіддавання [20]. Екстракційні апарати характеризують низкою технологічних і конструкційних ознак. При цьому екстрактори періодичної і напівперіодичної дії відносяться до обладнання недосконалого виду. Проте в багатьох галузях хімічної промисловості, в тому числі у дубильно-екстрактовому виробництві, вони до цього часу достатньо поширені.

Як основні типи екстракторів періодичної дії поширення отримали камерні апарати (реактори) і дифузори з механічним, пневматичним і пневмомеханічним перемішуванням [16]. Проведення процесу екстрагування в таких апаратах без перемішування погіршує умови екстрагування. Для підвищення їх ефективності стаціонарні дифузори з'єднують по декілька штук в батареї. Зокрема, при екстрагуванні деревини дуба найбільший вихід танідів отримують за температури на головному дифузорі 75–85 °С, на хвостовому – 120 °С; для кори ялини – відповідно 75 і 105–110 °С; для кори верби – 70–100 °С.

Екстрактори неперервної дії порівняно з періодичними, крім загальновідомих переваг будь-якого неперервного процесу перед періодичним, має і таку важливу перевагу як поліпшення масообмінних характеристик процесу і, зокрема, підвищення коефіцієнту масо віддавання від поверхні частинок до екстрагенту. Однак, апарати неперервної дії мають і ряд недоліків, до основних з яких відносяться: поздовжнє перемішування екстрагенту і твердої фази, необхідність ефективного диспергування частинок та нерівномірність перебігу процесу.

Підсилення масообміну в процесі екстрагування досягається внаслідок використання звукової і ультразвукової енергії у відповідних апаратах. До чинників, які сприяють інтенсифікації процесу, відносять: підвищення швидкості обтікання і коефіцієнту внутрішньої дифузії; прискорення просочування твердої фази рідиною; кавітаційні ефекти, які змінюють структуру пористих тіл і викликають утворення мікротріщин; запобігання екрануванню пористих тіл твердими інертними домішками. У багатьох випадках ці ефекти можуть бути досягнутими за допомогою періодичного стискання дисперсної фази і дії на систему низькочастотних механічних коливань.

Найбільш ефективним для екстрагування можна вважати секційний апарат [10, 20], який використовується для отримання екстракту чаю. Як видно з рис. 3.11 такий апарат порівняно з апаратами шнекового типу «Б2-ЧЕА» і фірми «Ніро-Атомайзер» (Данія) дозволяє досягти відповідно в 1,5 і 2,4 рази більшого коефіцієнту масовіддавання. Характер залежності, яка спостерігається, зумовлений тим, що в апаратах шнекового типу на початку екстрагування рослинна сировина не відразу занурюється в екстрагент через неефективне її змочування, а інтенсивне набухання перешкоджає диспергуванню матеріалу. В міру занурювання рослинної сировини в рідину, коефіцієнт масообміну підвищується, особливо сильно в екстракційному апараті.

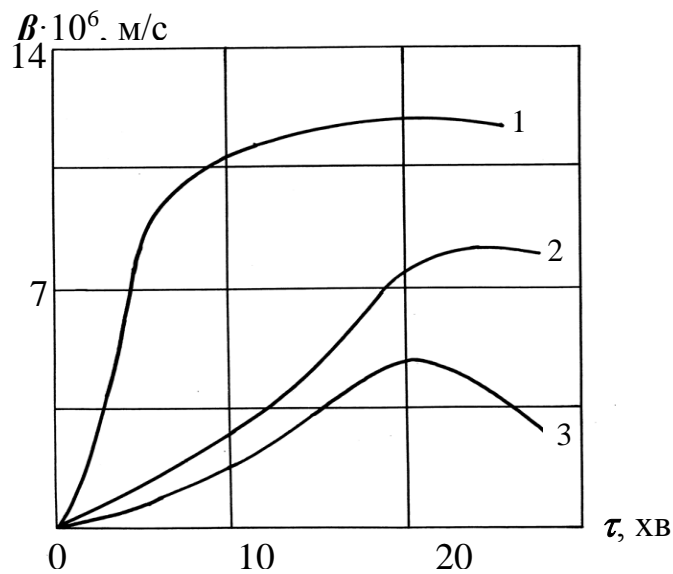


Рисунок 3.11 – Зміна коефіцієнту масовіддавання при екстрагуванні в екстракторі: 1 – секційного типу, 2 – Б2-ЧЕА, 3 – Ніро-Атомайзер

Зменшення коефіцієнту масовіддавання зумовлено зниженням рівня змішування компонентів сировини і екстрагенту, а також частковим ущільненням шару матеріалу під впливом системи розвантаження. Відповідно, проміжне віджимання рослинної сировини в апараті секційного типу інтенсифікує внутрішнє

масоперенесення. Ефективне перемішування сировини за допомогою лопотів сприяє постійному оновленню фаз і зниженню зовнішнього дифузійного опору. Внаслідок досягнення високого ступеню екстрагування розчинних речовин при порівняно невисокій його тривалості.

Апарати, в яких використовуються низькочастотні коливання [21, 22], характеризуються високою ефективністю при досить високій питомій потужності. Це пояснюється тим, що зовнішня енергія, яка вводиться в систему, може рівномірно чи за попередньо заданою залежністю розподілятися по поперечному перерізу і висоті апарату, та необхідним чином впливати на швидкість взаємодії фаз. Відповідно створюються передумови оптимального руйнування агрегатів частинок дисперсної фази, зниженню її полідисперсності, а також вирівнювання поперечної нерівномірності та зниженню поздовжнього перемішування.

До основних досягнень вібраційних апаратів слід віднести низькі питомі капітальні вкладення і експлуатаційні затрати, оскільки ці апарати мають високу продуктивність за високої ефективності масообміну. Вони прості за конструкцією, мають низьку металоємність, найпростіший привід, характеризуються високим коефіцієнтом корисної дії. У відстійних зонах вібраційних апаратів створені сприятливі умови для коалесценції і сепарації фаз, оскільки робочі середовища в цих зонах не здійснюють коливальних рухів. Слід особливо відзначити низькі енергетичні затрати на створення вібраційних коливань насадки, оскільки її маса в 5–10 раз менше маси стовпця рідини, що коливається, в апаратах вібраційного типу.

Отже, за комплексом показників вібраційні апарати є найбільш перспективними для екстрагування водорозчинних дубильних речовин з рослинної сировини.

Процес екстрагування танідів з рослинної сировини доцільно проводити в екстракторі неперервної дії з високим ступенем

масовіддавання, розробленого Національним університетом харчових технологій [21], в якому використаний новий принцип протитоккового транспортування фаз за допомогою секціонуючих апаратів вібруючих тарілок, які дозволяють інтенсифікувати в декілька разів процес диспергування речовин, особливо важкорозчинних.

Екстрактор вібраційного типу (рис. 3.12) працює наступним чином. В завантажувальний пристрій 4 дозатором подається подрібнена рослинна сировина розміром 1,0–2,5 мм, яке поступає в корпус апарату 1.

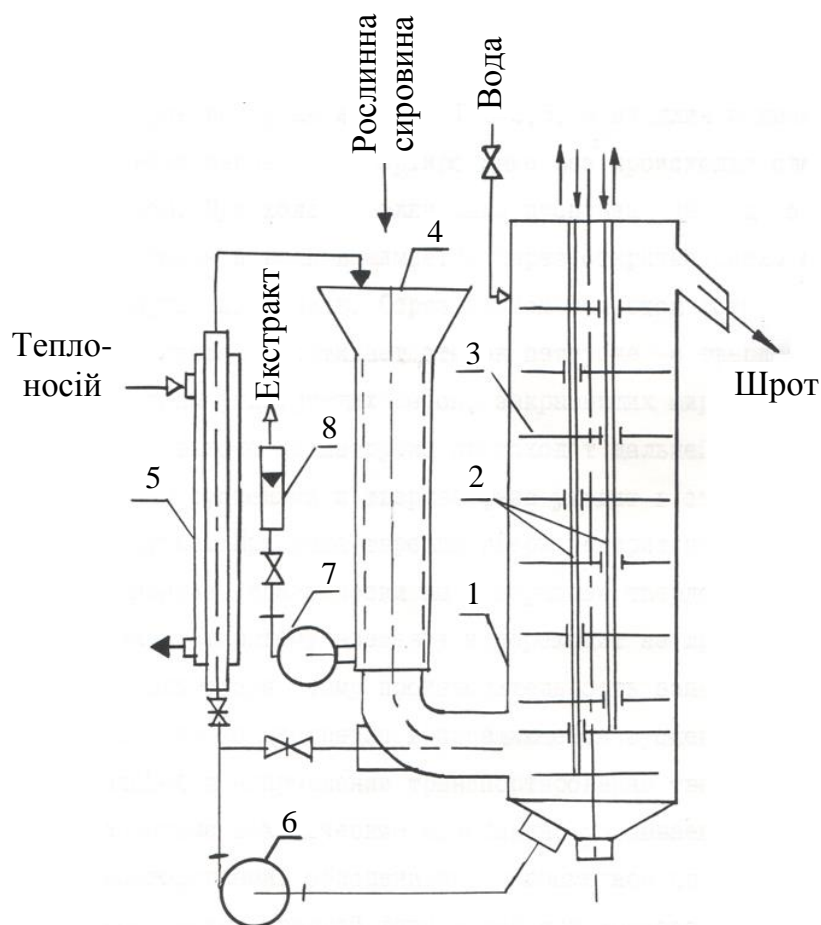


Рисунок 3.12 – **Схема віброекстрактора неперервної дії:** 1 – корпус, 2 – штики, 3 – транспортуючі тарілки, 4 – завантажувальний пристрій, 5 – теплообмінник, 6 і 7 – насоси, 8 – ротаметр

Гаряча вода подається на верхню тарілку, рухається проти течії танідвмісній сировині та циркуляційним насосом 6 через тепло-

обмінник 5 частково подається в завантажувальний пристрій 4 для попереднього обводнення і підготовки до екстрагування рослинної сивини, що надходить. Основна частина екстракту виводиться з апарату через ситову поверхню завантажувального пристрою 7 при вимірюванні витрат ротаметром 8. Рослинна сировина транспортується тарілками піднімається догори, екстрагується і у вигляді шрота виводиться з апарату.

З метою підвищення продуктивності за твердою фазою та інтенсифікації масопередачі в результаті зниження тривалості перемішування компонентів, відкритих сопел транспортуючих тарілок з боку звуження патрубку при співвідношенні діаметрів патрубка і сопла 1,5–2,5, а їх довжини і діаметра 1–2.

Протитокове транспортування фаз відбувається наступним чином. При русі тарілки донизу суспензія частинок рослинної сировини і води витискується через відкриті сопла і попадає всередину патрубка. Фонтан суспензії, що при цьому утворюється, розширюється і досягає стінок патрубка, а тверда фаза уходить у зону фільтруючих сіток, що закривають широкі частини сопел. При виході з патрубка відбувається подальше розширення фонтану суспензії і тверда фаза уходить в сторону за межі патрубка. При русі тарілки догори центральна частина фонтану суспензії, практично без вмісту твердої фази, повертається до відкритого елемента і переходить на протилежний бік тарілки. Завдяки цьому продуктивність апарата збільшується, так як концентрація суспензії, що повертається, менше за ту, що рухається в напрямку транспортування твердої фази.

Низькочастотні механічні коливання, створювані вібруючими тарілками, забезпечують рівномірне з усіх сторін обтікання частинок твердої фази водою при знакозмінному фільтруванні через її шар, активують поверхню масопередачі та інтенсифікують процес екстра-

гування в цілому. Розглянутий віброекстрактор має наступні технічні характеристики:

Продуктивність за рослинною сировиною, год 4

Параметри коливання вібротранспортної системи:

частота коливань, Гц 2,7

амплітуда коливань, мм 26

потужність віброприводу, кВт 5

Габаритні розміри, мм 1500×1200×4000

Для виготовлення порошкоподібного дубителю після екстрагування може бути використаний розпилювально-зневоднювальний агрегат марки «АИС» [14]. Схема його роботи наведена на рис. 3.13.

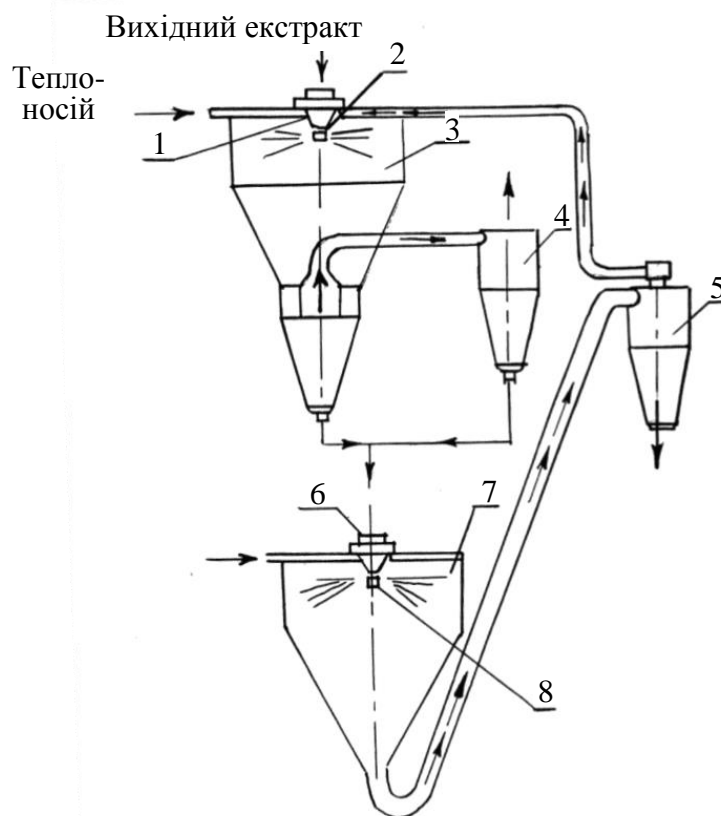


Рисунок 3.13 – Технологічна схема розпилювально-зневоднювального агрегату: 1 і 6 – газорозподільні пристрої, 2 і 8 – відцентрові дискові розпилювачі, 3 – випарна камера, 4 і 5 – циклони, 7 – сушильна камера

Вихідний екстракт дубителя подається на диск відцентрового розпилювача 2 випарної камери 3. Сюди ж поступає нагріте повітря через газорозпилювальний пристрій 1, що забезпечує рівномірний розподіл теплоносія.

Упарений екстракт в краплеуловлювачі відділяється від відпрацьованого теплоносія, який поступає в циклон 4, де сепарується і потім викидається в атмосферу, а отриманий екстракт поступає на диск 8 розпилювача сушильної камери 7. Тут він знову змішується з теплоносієм, який подається через газорозподільний пристрій 6.

Висушений порошок разом з відпрацьованим сушильним агентом спрямовується в циклон 5, де відбувається сепарація порошку і його вивантаження в спеціальний пристрій для охолодження. Відпрацьований в сушильній камері теплоносій, що містить близько 7 % дрібної фракції, спрямовується через газорозподільний пристрій 1 у випарювальну камеру, в якій використовується як вторинний сушильний агент. Розпилювально-зневоднювальний агрегат марки «АИС» має наступні характеристики:

Продуктивність камери, кг вологи/год	120–200
у тому числі: випарювальної	9–150
сушильної	30–50
Температура теплоносія (повітря), °С,	
на вході в камеру: випарювальну	180–200
сушильну	160–180
на виході з камери: випарювальної	40–50
сушильної	80–105
Температура висушеного порошку	
після охолодження, °С	30–45
Потужність установки (максимальна), кВт	190
Витрата парів, кг/год	276
Тиск парів, атм	5
Габаритні розміри випарювальної камери:	

діаметр, м	2,5
висота циліндричної частини, м	1,5
об'єм циліндричної частини, м ³	7,4
– сушильної камери:	
діаметр, м	3,2
висота циліндричної частини, м	1,8
об'єм циліндричної частини, м ³	16,4
Коефіцієнт використання палива, %	75–85

В даний час Калинівський машинобудівний завод (Україна, Вінницька область) виготовляє *одно, двох та трьохстадійні* сушильні установки А1-ОР2Ч різної продуктивності [23], що комплектуються одним чи батареєю циклонів, пневмотранспорту тощо, які використовуються в харчовій і фармацевтичній промисловості.

Таким чином, розроблена технологічна схема отримання високодисперсного дубильного екстракту рослинної танідвмісної сировини. Запропоноване промислове обладнання для подрібнення рослинної сировини, отримання водного екстракту дубильних речовин і наступного перетворення його в порошкоподібний дубитель.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Михайлов А. Н. химия дубящих веществ и процессов дубления: Физико-химические основы технологии кожи. Москва, 1953. 794 с.
2. Фенольные соединения: свойства, активность, инновации: сбор-ник научных статей по материалам X Международного симпози-ума «Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты». Москва, 14–19 мая 2018 г. / отв. ред. Н. В. Загоскина. Москва, 018. 625 с.
3. Древесные породы мира. Т. 2 / пер. с англ. В. В. Долгополова ; ред. Г. И. Воробьева. Москва : Лесная пром, 1982. 352 с.

4. Егоров Б. А., Якодин А. И. Производство дубильных экстрактов. Москва : Лёгкая инд., 1973. 335 с.
5. Данилкович А. Г. Основні матеріали і технології виробництва шкіри: навч. Посібник. Київ : Фенікс, 2016. 175 с.
6. Falcão, L., Araújo, M. E. M. Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests. *J. Cult. Herit.* 2013. Vol. 14. P. 499–508.
7. Arianna Riccia, Kenneth J. Olejarb, Giuseppina P. Parpinelloa, Paul A. Kilmartinb & Andrea Versari Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in the Characterization of Tannins. *Applied Spectroscopy Reviews.* 2015, Vol. 50. P. 407–442.
8. Бёккер Ю. Спектроскопия / пер. с нем. Л. Н. Казанцевой, под ред. А. А. Пупышева, М. В. Поляковой. Москва : Техносфера, 2009. 528 с.
9. Чиргадзе Ю. Н. Инфракрасные спектры и структура полимеров и белков. Москва : Наука, 1965. 135 с.
10. Лысянский В. М., Гребенюк С. М. Экстрагирование в пищевой промышленности. Москва : Агропромиздат, 1987. 188 с.
11. Статюха Г. О., Складанний Д. М., Бондаренко О. С. Вступ до планування оптимального експерименту : навч. посібник. Київ : НТУУ «КПІ», 2011. 124 с.
12. Данилкович А. Г., Злотенко Б. М. Методологія наукових досліджень з основами інтелектуальної власності: підручник. Київ : Фенікс, 2017. 433 с.
13. Статюха Г. А., Брус А. В., Земляк Е. М. Система втоматического планирования и обработки экспериментов. *САПР и АСУТП в химической промышленности.* Черкассы : Черкассоблмашин форм, 1987. 98 с.
14. Долинский А. А., Малецкая К. Д., Шморгун В. В. Кинетика и технология сушки распылением. Киев : Наукова думка, 1987. 223 с.
15. Машина рубильна для кускових відходів МРБ-2А. URL: <http://ukrpktilisprom.derevo.ua/catalog/details/165> (дата звернення: 23.02.2019).

16. Вахрушев В. И. Производство дубильного экстракта из древесины квебрахо в Аргентине. *КОП*. 1986. № 4. С. 49–52.
17. Волков Н. В., Мельникова Л. В., Калугина З. С. Влияние вальцевания дубильного сырья на процесс извлечения таннидов. *Кожев.-обув. пром-сть*. 1976. № 2. С. 23–25.
18. Волков Н. В., Калугина З. С., Мельникова Л. В. Влияние вальцевания дубильного сырья на физико-химические свойства экстрактов. *Кожев.-обув. пром-сть*. 1979. № 2. С. 25–27.
19. Чхайдзе Ш. В., Лысянский В. М., Запретов С. В. Диффузия растворимых веществ в частицах экстрагируемого чая. *Субтропические культуры*. 1982. № 4. 65–69.
20. Драгилев А. И. Технологические машины и аппараты пищевых производств. Москва : Колос, 1999. 376 с.
21. Зав'ялов В. Л., Мисюра Т. Г., Бордов В. С. та ін. Закономірності дії пульсуючих потоків в умовах протитечійного розділення фаз при віброекстрагуванні із рослинної сировини. *Science and Education a New Dimension. Natural and Technical Sciences*. III(5), Issue: 41. 2015. P. 95–99.
22. Зав'ялов В. Л., Бордов В. С., Запорожець Ю. В. та ін. Дослідження процесу віброекстрагування із рослинної сировини та перспективи його використання в промисловості. *Харчова промисловість*. НУХТ, 2012. № 12. С. 260–268.
23. Сушильна установка А1-ОР2Ч. URL: <http://kmbp.com.ua/produksiya/molochna-promislovist/sushilni-ustanovki/sushylna-ustanovka-a1-or2ch> (дата звернення: 27.02.2019).

4 ЗАСТОСУВАННЯ РОСЛИННИХ І СИНТЕТИЧНИХ ДУБИТЕЛІВ У ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ШКІР

У шкіряній промисловості рослинні дубильні речовини можуть застосовуватись практично у виробництві всіх видів шкір, а у великих об'ємах у технологіях отримання шкір комбінованого дублення. При цьому доцільність використання рослинного дублення обумовлюється високим ступенем формування об'єму, можливістю регулювання комплексу фізико-хімічних і експлуатаційних характеристик порівняно з використанням тільки синтетичного дублення. Слід відзначити, що рослинне дублення використовується в технологіях формування шкіри після попереднього фіксування структури сполуками хрому чи іншими структуруючими реагентами. Це відбувається завдяки активації процесу дифузії танідів в об'єм шкіряного напівфабрикату.

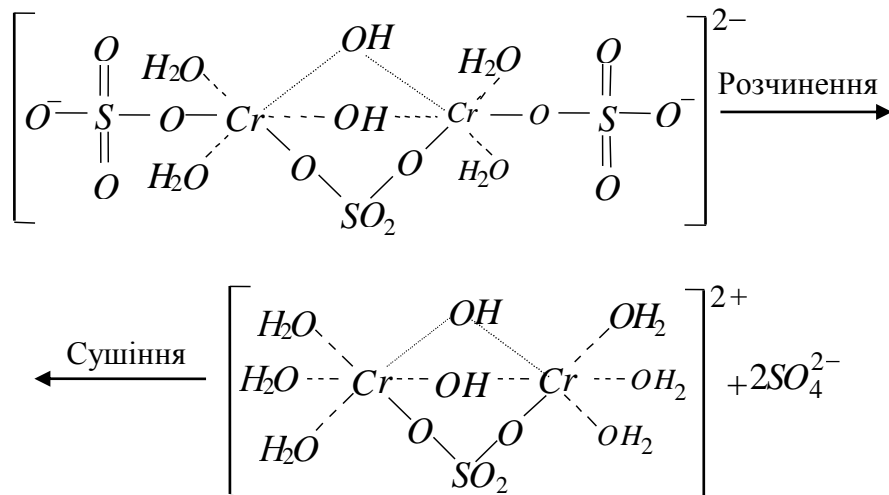
4.1 Особливості взаємодії сполук хрому з колагеном дерми шкіряного напівфабрикату

В процесі виготовлення шкіри сировина підлягає обробленню лужними розчинами хімічних реагентів для відновлення водного балансу консервованих шкур з видаленням водорозчинних білків, вуглеводневих комплексів, волосяного покриву і підшкірної клітковини. При цьому волокниста структура колагену дерми дефібралізується внаслідок звільнення функціональних груп мікрофібрил і макромолекул колагену, які в подальших процесах приймають участь у активній взаємодії з хімічними реагентами.

Для отримання еластичних шкір золений напівфабрикат (голина) підлягає знезолюванню, м'якшенню ензимними препаратами та кислотно-сольовому (пікелювання) чи емульсійному оброб-

ленню. Фіксацію отриманої структури колагену дерми здійснюють структуруючи ми реагентами, зокрема сполуками хрому.

При використанні основного сульфату хрому (ОСХ) $Cr_2(SO_4)_n(OH)_{6-2n}$ ТУ 2141-033-54138686-2003 суттєва роль надається його хімічній активності, яка реалізується в процесі дублення за реакцією [1]:



При цьому відбувається перехід сульфатогруп із внутрішньої сфери комплексів аніонної форми у зовнішню, в результаті їх взаємодії з молекулами води. Водночас утворюється катіонна форма гідроксосульфатохромових (ГСХ) комплексів, активність яких визначається рН середовища. У зв'язку з цим в процесі дублення ефективно використовується ОСХ у вигляді порошку.

Як показали результати дослідження процесу розчинення ОСХ у воді, спостерігається суттєве зниження рН розчину, особливо інтенсивно протягом перших 10 хв (рис. 4.1) [2], що сприяє дифузії ГСХ комплексів у міжфібрилярну структуру колагену. При цьому зниження рН прискорюється за підвищення температури і сповільнюється зі збільшенням концентрації ОСХ. Для активізації взаємодії ГСХ комплексів з колагеном після досягнення ними середини напівфабрикату підвищують рН технологічного розчину.

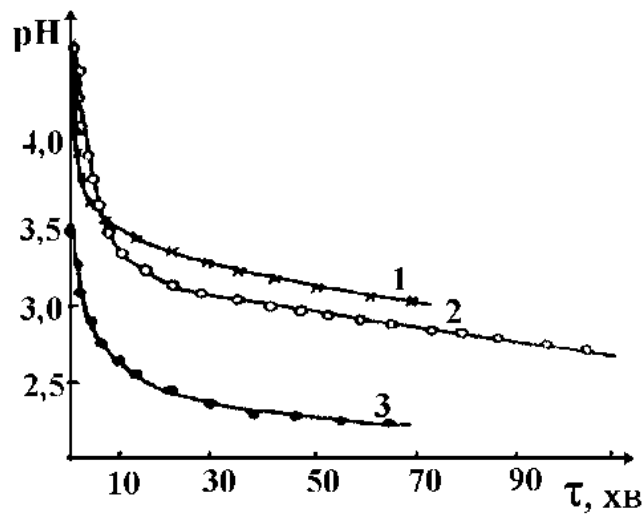


Рисунок 4.1 – Кінетика зміни рН при розчиненні ОСХ концентрацією, г/дм³: 40 (1) і 10 (2, 3) за температури, °С: 20 (1, 2) та 37 (3)

Враховуючи розташування карбоксильних груп та відстані між ними у мікрофібрилі колагену можуть відбуватись взаємодії між ними і ГСХ комплексами з утворенням зв'язків (рис. 4.2) [3], між сусідніми макромолекулами однорівневих чи суміжних триад – тип 1, через одну-дві триади – тип 2 та через макромолекулу і одну-дві триади – тип 3.

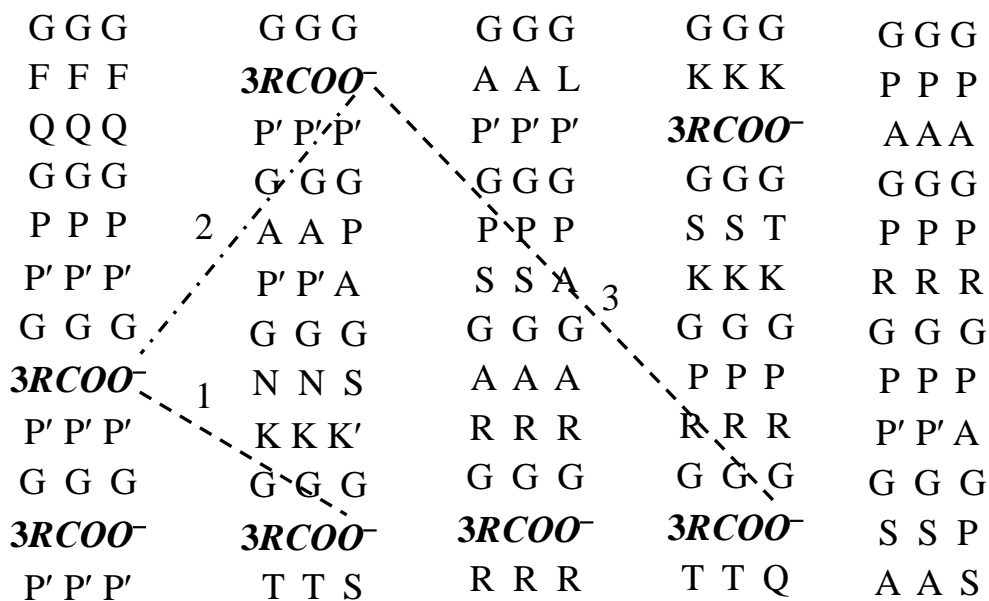


Рисунок 4.2 – Можливі взаємодії ГСХ комплексів у мікрофібрилі колагену

На початку взаємодії колагену з діядерними ГСХ комплексами утворюються зв'язки типу 1. При підвищенні рН середовища розмір хромових комплексів збільшується внаслідок їх гідролізу, що сприяє утворенню зв'язків типів 2 і 3.

Дійсно підвищення основності й кількості ГСХ комплексів, що приймають участь у взаємодії з колагеном дерми, сприяє збільшенню його гідротермічної стійкості, яка симбатно змінюється з ефективністю взаємодії і ступенем структурування (табл. 4.1). При цьому вплив основності на гідротермічну стійкість виявляється за участі у взаємодії на першій стадії структурування діядерних ГСХ комплексів. Слід відзначити, що гідротермічна стійкість напівфабрикату досягає максимального значення при підвищенні ядерності ГСХ комплексів до 12 год і, отже, суттєво залежить від кінетики їх взаємодії з колагеном дерми.

Таблиця 4.1 – Гідротермічна стійкість колагену дерми під впливом гідроксосульфатохромових комплексів

ГСХ комплекси		Cr_2O_3 , % у напівфабрикаті	T_{gc} колагену, °C	
Cr_2O_3 , % маси голини	Основність, %		після стабілізації	через 12 год
1,1	34,0	3,47	101,0	105,0
1,2	42,0	3,78	104,0	107,0
1,3	34,0	4,12	107,0	111,0
1,3	26,0	4,89	106,0	113,0

Про ефективну взаємодію ГСХ комплексів з колагеном дерми свідчать результати сорбційних досліджень еволюційної зміни структури напівфабрикату (рис. 4.3). Характер зміни форми ізотерми сорбції водяного пару може указувати на широкий розподіл розмірів пор у досліджуваних зразках, причому величина його сорбції інтенсивно зростає в ділянці капілярної конденсації. На початку сорбції ізотерми характеризуються лінійною залежністю вмісту

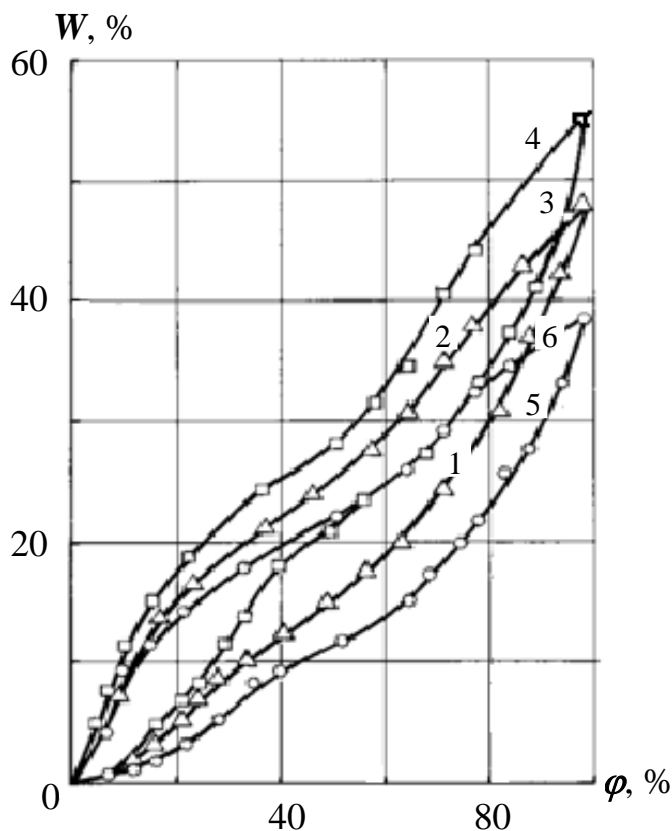


Рисунок 4.3 – Ізотерми сорбції (1, 3, 5) та десорбції (2, 4, 6) водяної пари напівфабрикатом після його оброблення: 1, 2 – лужного; 3, 4 – ензимного; 5, 6 – ГСХ комплексами

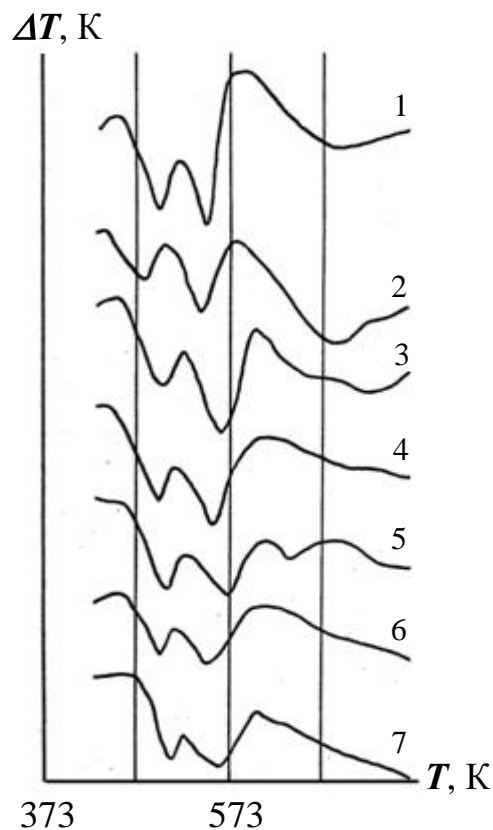
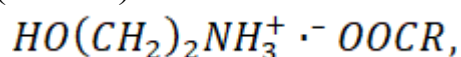


Рисунок 4.4 – Термограми ГП: 1 – вихідного, 2 – пікельованого, 3 – теж з ГСХК, 4 – АКЕА НК, 5 – теж з ГСХК, 6 – АКЕА АК, 7 – теж з ГСХК

вологи W у зразках від відносного тиску до 0,1–0,2. Гістерезис на кривих сорбції-десорбції свідчить про більші значення залишкової вологи при десорбції, що указує на високу гігроскопічність колагену дерми на різних стадіях технології виробництва еластичної шкіри. Максимальне значення величини сорбції водяної пари колагеном дерми структурованим ГСХ комплексами досягає 17 % порівняно зі зразками ензимного оброблення. Це свідчить про зменшення концентрації гідрофільних груп колагену внаслідок їх активної взаємодії з ГСХ комплексами і утворення міжмолекулярних зв'язків. Слід відзначити ще дуже високу гідрофільність структурованого

колагену дерми, вміст вологи в якому буде зменшуватись при подальших технологічних обробленнях.

Для забезпечення взаємодії ГСХ комплексів з структурою колагену дерми необхідно забезпечити їх дифузію шляхом зменшення активності карбоксильних груп макромолекул колагену. Для цього знижується рН середовища чи використовується тимчасове їх блокування жирувальною емульсією, зокрема алкілкарбоксиетанолами ТУ 3480224-79 (АКЕА):



де R – радикал аліфатичних кислот фракції C_7-C_9 (АКЕА АК) чи радикал нафтових кислот гасово-газойлевої фракції (АКЕА НК) з вмістом 25–30 % поліциклічних кислот і середньою молекулярною масою 244.

Для порівняння ефективності цих методів підготовки структури колагену дерми до дублення використано структурні дослідження її моделі – голинного порошку (ГП) на дериватографі ОД-2 в інтервалі температур 20–600 °С зі швидкістю нагрівання зразків 10 °/хв [4] у атмосфері гелію. При цьому ефект упорядкованості структури колагену ГП визначено за ентальпією плавлення ΔH щодо теплового ефекту еталона – бензойної кислоти, а сумарну енергію активації деструкції E_a , що характеризує дефектність надмолекулярної структури колагену, розраховано за методом Фрімена-Керрола [5]. Термостійкість ГП оцінена за втратою маси при нагріванні до 300 °С (Δm_{300}). Про інтенсивність взаємодії між макромолекулами колагену ГП свідчать температури початку і максимуму плавлення $T_{n.n}$ і $T_{m.n}$, початку деструкції T_{nd} та максимальної швидкості деструкції T_{md} зразка.

Результати отриманих термогравіметричних характеристик (рис. 4.4, табл. 4.2) свідчать про наявність на дериватограмах двох ендотермічних ефектів, які в значному температурному інтервалі суміщені. Перший ендотермічний ефект відноситься до процесу

плавлення кристалічних ділянок колагену, а другий – його термічної деструкції. Визначені з кривих термодинамічні та термічні характеристики указують на те, що після процес пікелювання знижує стійкість зразків до деструкції. Після такого оброблення спостерігається зниження термічних і термодинамічних характеристик – $T_{n.n}$, $T_{m.n}$, T_{nd} , T_{md} , ΔH і E_a , а також суттєве збільшення втрати маси і швидкості деструкції досліджуваних зразків порівняно з вихідним ГП. Це свідчить про меншу термічну стійкість колагену до деструкції. Цей ефект може бути обумовлений частковим зневоднюванням структурних елементів колагену дерми внаслідок осмотичного ефекту переходу вільної води макромолекул колагену в сольовий розчин, що заповнює міжструктурні проміжки, починаючи з міжмакромолекулярних. При цьому у колагені збільшуються міжструктурні відстані.

Таблиця 4.2 – Термодинамічні й термічні показники модифікованого ГП

Оброблення ГП	Температура плавлення, К		ΔH , кДж/ кг	Температура деструкції, °С		Δm_{300} , %	E_a , кДж/моль
	$T_{n.n}$,	$T_{m.n}$		T_{nd}	T_{md}		
Відсутня	454	497	25,8	514	551	20,8	109
Пікелювання	448	485	46,6	502	546	22,1	85
Пікелювання + ГСХК	458	503	46,5	522	557	19,2	118
АКЕА НК	452	492	50,7	512	553	21,1	107
АКЕА НК+ ГСХК	463	506	43,2	525	565	14,8	127
АКЕА АК	453	494	51,5	513	551	21,4	104
АКЕА АК+ ГСХК	476	508	44,8	523	561	16,7	122

На відміну від кислотно-сольового оброблення після модифікації ГП АКЕА відбувається тимчасове блокування карбоксильних груп колагену дерми за участю основних груп АКЕА і його струк-

турний пластифікаційний вплив на міжмакромолекулярні взаємодії у колагені. Це проявляється у підвищенні, в першу чергу, ΔH модифікованого ГП. Наступне оброблення порошку ГП ГСХ комплексами як шляхом пікелювання, так і використанням емульсії АКЕА супроводжується зростанням термічних і термодинамічних показників структурованих зразків внаслідок взаємодії ГСХ комплексів з АКЕА і колагеном з утворенням хімічних просторових зв'язків між карбоксильними групами сусідніх поліпептидних ланцюгів біополімеру.

Оброблення ГСХ комплексами ГП попередньо модифікованого емульсією АКЕА супроводжується підвищенням значень термодинамічних характеристик порівняно з попередньо обробленим ГП. Це може свідчити про активний вплив АКЕА на підвищення структуруючої активності ГСХ комплексів. При цьому можлива рівномірніша дифузія ГСХ комплексів у мікрофібрили колагену дерми внаслідок додаткової взаємодії асоціатів молекул АКЕА з колагеном дерми.

Про пластифікаційний вплив емульсії АКЕА на структуру колагену дерми при його структуруванні свідчать результати проведених досліджень гідротермічної стійкості шкіряного напівфабрикату залежно від концентрації АКЕА у емульсії перед дубленням (табл. 4.3). Як випливає з отриманих даних, значення T_{gc} і сорбції ГСХ комплексів напівфабрикатом після оброблення дерми емульсією АКЕА і хромовими комплексами, досягають екстремального значення залежно від вмісту АКЕА у технологічному розчині при суттєво нижчих значеннях цих показників у випадку кислотнo-сольового оброблення. До того ж коефіцієнт рівномірності розподілу α сполук хрому в шарах дерми є суттєво нижчим ніж у напівфабрикаті при використанні емульсії АКЕА. Це може свідчити, що попереднє оброблення напівфабрикату перед його структуруванням емульсією АКЕА забезпечує достатньо високу рівномірність проходження процесу взаємодії колагену з ГСХ комплексами за участі АКЕА.

За невеликої кількості АКЕА спостерігається деяке зниження T_{gc} дерми, при цьому проявляється пластифікаційний ефект, зумовлений частковим руйнуванням і відповідним послабленням міжланцюгових водневих зв'язків при незначній дестабілізації структури колагену, що сприяє легшій дифузії комплексів ГСХ у об'єм дерми і утворенню більшої кількості хімічних зв'язків типу 1–3. При збільшенні концентрації АКЕА пластифікаційний ефект підсилюється, що виражається у сильнішій дестабілізації структури колагену, яка проявляється у подальшому зниженні його T_{gc} і величини сорбції ГСХК комплексів після досягнення екстремального значення.

Таблиця 4.3 – Властивості шкіряного напівфабрикату структурованого ГСХК за наявності АКЕА

Оброблення голини	АКЕА, г/дм ³	Сорбція ГСХК, %	Масова частка Cr ₂ O ₃ , %	α	T_{gc} колагену дерми, °С, після оброблення	
					АКЕА	ОСХ
АКЕА АК	13,0	82,0	4,5	0,68	63,0	98,0
	24,0	88,0	4,8	0,85	62,0	112,0
	35,0	94,0	5,1	0,89	61,0	117,0
	46,0	87,0	4,6	0,83	60,0	109,0
АКЕА НК	13,0	86,0	4,7	0,71	63,0	102,0
	24,0	92,0	5,0	0,92	62,0	118,0
	35,0	89,0	4,8	0,87	61,0	109,0
	46,0	83,0	4,4	0,81	59,0	106,0
Пікелювання	—	43,0	2,4	0,59	48,0 ¹	77,0
Не оброблена	—	74,0	4,0	0,43	64,0	87,0

Примітка. ¹ T_{gc} напівфабрикату після пікелювання.

Суттєве підвищення T_{gc} колагену, що спостерігається в потрійній системі, зумовлено взаємодією карбоксильних груп колагену з АКЕА на початку його емульсійного оброблення і ГСХ комплексами, стабілізованими АКЕА, що сприяє зниженню активності хромових комплексів на першій стадії стабілізації структури колагену й полег-

шенню дифузії в його мікрофібрилярну структуру комплексів АКЕА-ГСХ з подальшим проявленням на другій стадії трансвпливу моноетаноламіну АКЕА, що взаємодіє з катіоном хрому в першій його сфері. При цьому переважають сили взаємодії між катіонами хрому, що розташовані поряд, та йонізованими карбоксильними групами колагену над силами взаємодії між цими ж групами і вільним АКЕА. Внаслідок такої конкурентної взаємодії карбоксильні групи колагену входять у ближню сферу комплексу хрому (III), відтісняючи при цьому аденду, що розміщується в трансположенні по відношенню до циклу, утвореного катіоном моноетаноламіну АКЕА.

Входженню йонізованих карбоксильних груп колагену в ближню сферу комплексів хрому і утворення координаційних зв'язків між ними сприяє трансвплив моноетаноламіну АКЕА. При надлишку АКЕА порівняно з оптимальною кількістю проявляється значне зниження активності ГСХ комплексів внаслідок підсиленого комплексоутворювання його частинок з цим реагентом і переходу стабілізованих комплексів хрому в нейтральні зі зниженням їх хімічної активності, що супроводжується зниженням T_{sc} напівфабрикату.

Отже, застосування АКЕА в передстабілізаційному обробленні напівфабрикату, дає можливість проводити процес стабілізації структури колагену дерми та її формування з використанням комплексів ГСХ зниженої основності. Використання таких комплексів низької основності забезпечує необхідне значення рН середовища для ефективного структурування і стабілізації напівфабрикату.

4.2 Технологічні особливості використання рослинних дубителів

Екологічні вимоги до сучасних технологій виробництва обумовлюють суттєве зменшення витрат в технологічних процесах шкідли-

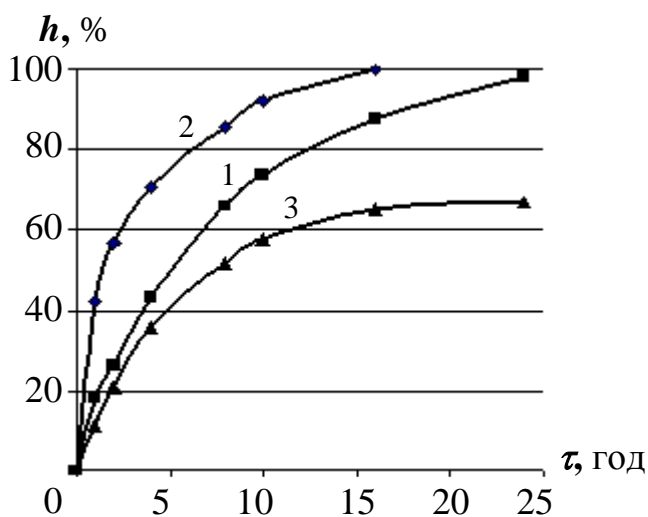
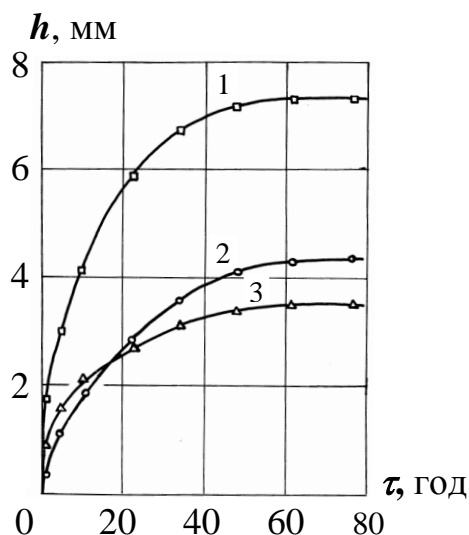
вих хімічних реагентів і матеріалів. У зв'язку з цим перспективними технологіями оброблення шкіряного напівфабрикату є використання структуруючих агентів рослинного походження – танідів при скороченні витрат сполук хрому. Для ефективного використання рослинних дубителів у технологіях шкіряного виробництва необхідна попередня фіксація структури голини низькомолекулярними реагентами, зокрема формальдегідом, поліфосфатом натрію, ГСХ комплексами та ін. [6], які сприяють прискоренню дифузії танідів у структуру напівфабрикату.

Дослідження процесу дифузії рослинних дубителів різних видів у гель желатину концентрацією 3 %, який можна розглядати як модельну систему голини, наведена на рис. 4.5. З наведених даних видно, що суттєво вища швидкість дифузії та глибина проникання частинок дубителя спостерігається у випадку екстракту акації при мінімальних значеннях глибини дифузії для танідів дуба. Цей ефект може бути обумовлений, в першу чергу, розміром частинок рослинного дубителя.

Поряд з цим, дослідження дифузії дубителів у напівфабрикат хромового дублення товщиною 3,0 мм, також показало вищу ефективність процесу при використанні танідів акації (рис. 4.6). Використаний напівфабрикат хромового дублення був попередньо структурований ГСХ комплексами з витратою 1,0 % Cr_2O_3 його маси. Використання екстракту акації у суміші з синтином БНС у співвідношенні 4 : 1 сприяє підвищенню швидкості та глибини дифузії. При цьому таніди акації при комбінованому використанні з синтином БНС профарбовують всю товщу зразка, тоді як таніди верби навіть за 24 год проникають тільки на глибину 66 % товщини напівфабрикату. Це зумовлено, насамперед, меншим розміром частинок танідів акації порівняно з танідами верби [7].

Отже, суттєве збільшення швидкості дифузії танідів і можливе прискорення структурування напівфабрикату при використанні

синтетичного дубителю БНС обумовлено дезагрегувальним його впливом на частинки рослинного дубителя і, відповідно, зменшенням їх розмірів.



↑ Рисунок 4.5 – Дифузія екстрактів рослинних дубителів у гель желатину:
1 – акації, 2 – верби, 3 – дуба

Рисунок 4.6 – Кінетика дифузії у структурований напівфабрикат ГСХ ↑
комплексами танідів: 1 – акація, 2 – акація + БНС, 3 – верба

Дослідження впливу виду рослинних дубителів на структурування напівфабрикату (рис. 4.7) показують, що попередньо стабілізована структура напівфабрикату ГСХ комплексами при подальшій взаємодії з рослинними дубителями поліфенолиного типу характеризується підвищенням її термостійкості. При цьому характер залежності T_{36} від тривалості процесу структурування адекватний кінетиці дифузії рослинних дубителів у структуру напівфабрикату. Максимальний ефект структурування спостерігається при використанні суміші танідів акації і синтетичного дубителю БНС. Слід відзначити, що менша глибина дифузії танідів верби та менший ефект їх взаємодії з колагеном дерми супроводжується незначним підвищенням T_{36} .

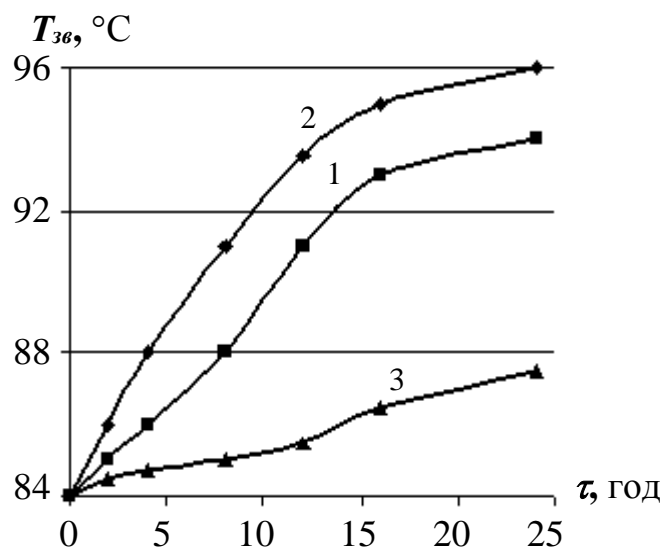


Рисунок 4.7 – Залежність T_{36} напівфабрикату, структурованого ГСХ комплексами, від тривалості його взаємодії з танідами:

1 – акація, 2 – акація + БНС, 3 – верба

Еволюція структурних перетворень колагену дерми за участю ГСХ комплексів і танідів рослинних дубителів добре відображається на мікроскопічних зображеннях поперечного перерізу шкіряного напівфабрикату на різних стадіях його оброблення (рис. 4.8). Як видно з рис. 4.8а, пучки волокон колагену дерми після м'якшення ензимним препаратом з'єднуються у структурні елементи більших розмірів. При цьому чітко проявляються між ними пори.

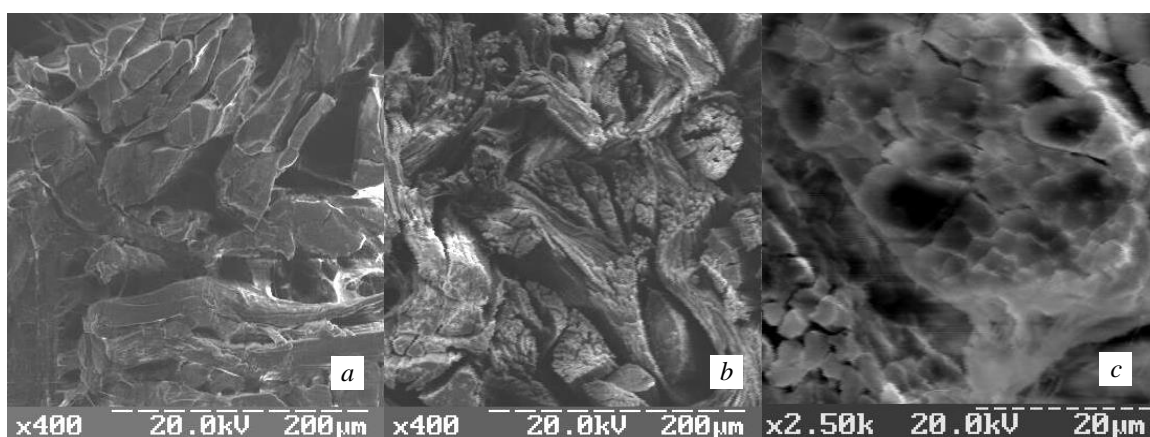


Рисунок 4.8 – Електронно-мікроскопічні зображення поперечного перерізу напівфабрикату: *a* – м'якшеного, *b* – дубленого ГСХ комплексами, *c* – синтантанідного дублення

У процесі пікелювання з наступним структуруванням колагену дерми ГСХ комплексами чітко виявляється поділ пучків волокон на елементарні волокна (рис. 4.8b) зі збільшенням кількості пор і зменшенням їх розмірів. Після синтантанідного структурування колагену дерми внаслідок осадження частинок дубителя на поверхні пучків волокон не так чітко проявляються особливості досліджуваної структури зразків навіть при збільшенні до 2500 раз (рис. 4.8c). При цьому добре видно тільки макропори. Отже, у цьому випадку ефективніше проявляється консолідація структури напівфабрикату дерми.

Таким чином одержані результати, згідно з кінетикою дифузії суміші танідів акації і синтетичного дубителя БНС у співвідношенні 4:1 та досягнутою порівняно високою гідротермічною стійкістю структурованого напівфабрикату і електронно-мікроскопічними дослідженнями дають підстави для ефективного використання танідів акації з синтетичним дубителем у технологіях додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення.

Для ефективного використання рослинних дубителів необхідна попередня підготовка структури голини. Для цього найбільш ефективним може бути оброблення напівфабрикату сполуками хрому. Слід відзначити, що хромове дублення широко використовується як самостійний спосіб структурування голини. В процесі дублення була модифікована діюча технологія з використанням на стадії додублювання-наповнювання суміші екстракту акації і синтану БНС.

В процесі модифікації технології хромового дублення шкір для верху взуття (ВВ) використано голину, отриману з шкіри ВРХ – бичка товщиною $2,9 \pm 0,1$ мм за діючою технологією ПрАТ «Чинбар» (м. Київ). Відібрані зразки напівфабрикату з чепрачної ділянки голини розміром 5×5 дм² промивали у барабані об'ємом 10 дм³ при його обертанні зі швидкістю 10–12 хв⁻¹ у два прийоми з додаванням у другу воду сульфату амонію, знезолювали, м'якшили та знову промивали (табл. 4.4). При цьому м'якшення голини розпочинали

**Таблиця 4.4 – Параметри технології виготовлення шкір
для верху взуття**

Процес	Реагент	Витрата, %	Трива- лість, хв	Температура, °С
Промивання	Вода	125×2	10–15	25 початкова
	Сульфат амонію	0,25		35–37 кінцева
Знезолування- м'якшення	Вода	100	30 90	35–37
	Сульфат амонію	2,75–3,0		
	Протосубтилін ГЗх	0,2		
Промивання	Вода	100×2	15–20	30 початкова 20–22 кінцева
Пікелювання	Вода	25	5–10 10–15 6 год	20–22
	Хлорид натрію	4		
	Мурашина кислота	0,25		
	Сірчана кислота	0,5		
Зливання				
Дублення	Вода	20	5–10 до 120 7 год	20–22
	Хлорид натрію	2		
	АКЕА	0,6–0,7		
	Хромовий дубитель	1,2–1,3		
	Карбонат натрію	до 0,3		
Стругання	Товщина напівфабрикату має бути на 0,2–0,3 мм більшою за товщину шкіри			
Промивання	Вода	100×2	15–20	25 початкова 32–36 кінцева
Нейтралізація	Вода	100	20 40	32–36
	Форміат натрію	1		
	Бікарбонат натрію	1		
Промивання	Вода	100×2	10–15	41–42
Жирування	Вода	100	20	41–42
	Tripol DL	7		
Додублювання- наповнювання	Синтан БНС	1	10	
	Екстракт акації	4	60	
Фіксація	АК галун	5	25–30	
Промивання	Вода	100	5–10	20–25

після її знезолування на 70 % товщини щільних ділянок. Процес контролювали за ступенем забарвлення середнього шару голини в червоний колір при пробі фенолфталеїном.

Перед дубленням напівфабрикат обробляли розчином хлориду натрію концентрацією 160 г/дм³ протягом 10 хв. Потім в барабан заливали послідовно мурашину кислоту 85 % і сірчану з розрахунку на 100 %, розбавлені водою у співвідношенні 1:10. Пропікельованість зовнішніх шарів зрізу голини була 80 % її товщини, вміст кислот в перерахунку на сірчану у відпрацьованому кислотно-сольовому розчині становила 0,18–0,2 г/дм³, а її питома густина – 1,035 кг/м³.

Відпрацьована кислотно-сольова рідина зливалась, додавався розчин хлориду натрію концентрацією 100 г/дм³, а потім – алкілкарбоксиетаноламін і порошок основного сульфату хрому основності 35–36 %. Після однієї години валяння напівфабрикату в барабані перевіряли його профарбування оксидом хрому (III). При повному його профарбуванні додавали в три прийоми карбонат натрію з інтервалом 0,5 год. В кінці дублення перевіряли T_{36} напівфабрикату, яка складала 103–107 °С за рН відпрацьованої рідини 4,2–4,4.

Перед органічним дубленням-наповнювання напівфабрикату проводили його промивання з наступною нейтралізацією. При цьому вміст хлоридів у промивній воді був 0,4 г/дм³, а в промисловій воді після нейтралізації – 0,3 г/дм³. Лужні реагенти заливали концентрацією 50 г/дм³ кожний у два прийоми з інтервалом 5–10 хв. Завершення процесу нейтралізації контролювали за рН напівфабрикату в межах 5,5–5,8.

При подальшому обробленні напівфабрикату його жирували з використанням суміші сульфатованих та сульфітованих синтетичних і натуральних жирів аніонного типу Trirol DL фірми Trumpler (Німеччина) з вмістом активної речовини 70 %, рН 10 % емульсії 7,5. Процес додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату завершували фіксацією використаних реагентів на його фібрилярній

структурі алюмокалієвим (АК) галуном при зниженні рН робочого розчину до 4,0–4,2 з наступним промиванням.

Контрольною була діюча технологія ВВ, яка передбачає витрати дубильних сполук хрому 1,7–1,9 % маси напівфабрикату при РК = 0,6, застосування екстракту квебрахо замість дубителів БНС і акації та мурашиної кислоти замість алюмокалієвого галуноу.

Для одержання готової шкіри подальші сушильно-оздоблювальні процеси і операції напівфабрикату проводили за технологією виробництва шкір для верху взуття. Перед випробуваннями отриманих зразків, їх кондиціонували в ексикаторі протягом доби за нормальних умов.

Результати порівняльного аналізу фізико-хімічних властивостей готових шкір, отриманих за технологією ВВ наведено в табл. 4.5 і 4.6. З наведених даних видно, що вміст оксиду хрому (III) в отриманих зразках розробленої технології знаходиться майже на рівні зразків існуючої технології при зменшених їх витратах для дублення. Цей ефект досягається внаслідок вищої вдвічі концентрації дубителя в розчині за рахунок втричі зменшеного РК. Крім того цьому сприяє аніонна форма використання ОСХ та маскувальний ефект АКЕА [3], що зумовлює ефективну взаємодію ГСХ комплексів з колагеном дерми.

Таблиця 4.5 – Хімічний склад шкір ВВ

Показник	Технологія дублення	
	ВВ	існуюча
Масова частка, %, вологи	11,9	11,6
– голинної речовини	73,7	74,3
– екстрагованих органічними розчинниками	8,61	7,63
– органічних зв'язаних	9,9	8,7
– оксиду хрому (III)	3,67	3,94
– золи	4,85	5,16
– вимивних водою загальних	1,38	1,96

Таблиця 4.6 – Фізико-хімічні властивості шкір ВВ

Показник	Технологія дублення	
	ВВ	існуюча
Межа міцності при розтягуванні, МПа	22,7	21,8
Напруга при появі тріщин лицьового шару, МПа	21,5	18,3
Видовження, %, при розриві	66,0	63,0
– при напруженні 10 МПа	29,0	27,0
Температура зварювання, °С	107,0	106,0
Пористість, %	58,0	56,0
Уявна щільність, кг/м ³	0,59	0,62
Об’ємний вихід, см ³ /100 г білка	241,0	236,0
Паропроникність, %	51,7	49,2
Повітропроникність, см ³ /(см ² с)	65,6	63,5
Витрата сировини на 100 м ² площі, кг	579	580

За фізико-механічними властивостями шкіра, отримана за технологією ВВ характеризується вищим опором до утворення тріщин лицьового шару. Разом з тим ці зразки мають вищі показники пористості та об’ємного виходу і, відповідно, нижчу уявну щільність. При цьому витрати сировини на одиницю площі дещо зменшені.

Отже, розроблена технологія порівняно з існуючою дає можливість ефективніше використовувати шкіряну сировину при меншій витраті сполук хрому в процесі дублення.

При розробленні технології виготовлення шкір комбінованого дублення для літнього взуття (ЛЗ) знезолювання-м’якшення недвоєної голини проведено аналогічно наведеній технології ВВ, але із скороченням тривалості м’якшення до однієї години. Пропікельованість голини (табл. 4.7) була повною при рН відпрацьованої рідини 3,0. Отриманий напівфабрикат після хромування мав температуру зварювання 78 °С при рН відпрацьованого розчину 4,0–4,2.

На відміну від технології ВВ у переддубильних процесах зменшено у два рази витрати сполук хрому з наступним органічним

дубленням. При цьому рН коригували сульфітом натрію до 5,8–6,0, який дозували у барабан перед екстрактом акації. Відпрацьований дубильний розчин після фіксації реагентів мав рН 4,0–4,2.

Таблиця 4.7 – Параметри технології виготовлення шкір для літнього взуття

Процес	Реагент	Витрата, %	Тривалість, хв	Температура, °С
Пікелювання	Вода	50		20–22
	Хлорид натрію	5	5–10	
	Мурашина кислота	0,3	10–15	
	Сірчана кислота	0,7	4 год	
Хромування	АКЕА	0,25	до 60 5 год	20–22
	Хромовий дубитель	0,6		
	Карбонат натрію	до 0,2		
Стругання	Товщина 1,8 мм			
Промивання	Вода	100×2	15–20	25 початкова 32–36 кінцева
Нейтралізація	Вода	100	10 30	32–36
	Форміат натрію	0,7		
	Бікарбонат натрію	0,7		
Промивання	Вода	100×2	10–15	40–42
Жирування	Вода	100	20	40–42
	Tripol DL	8		
Дублення	Синтан БНС	3	10 24 год	
	Екстракт акації	9		
	Сульфід натрію	0,9		
Фіксація	АК галун	7	40	
	Форміат натрію	0,35		
Промивання	Вода	100	5–10	20–25

За контрольною технологією хромтанідсинтанного (ХТС) дублення передбачено застосування для дублення екстракту верби і синтану БНС у співвідношенні 7:3, а для жирування – суміші риб'ячого

жиру та сульфатованого риб'ячого жиру у співвідношенні 4:1 з витратами 21,5 % маси струганого напівфабрикату за температури 55–50 °С.

Отримані зразки за технологіями ЛВ і ХТС дублення в подальшому оброблялись за технологією виробництва юхти взуттєвої. Властивості готових шкір наведені в табл. 4.8 і 4.9.

Таблиця 4.8 – Хімічний склад шкір ЛВ

Показник	Технологія дублення	
	ЛВ	ХСТ
Масова частка, %, вологи	12,8	11,3
– голинної речовини	64,32	49,91
– екстрагованих органічними розчинниками	10,17	27,92
– органічних зв'язаних	20,34	17,97
– оксиду хрому (III)	0,97	0,71
– золи	1,32	1,43
– вимивних водою загальних	3,81	4,37
– – органічних	2,53	3,26
Число продублювання, %	44,8	36,0

Таблиця 4.9 – Фізико-хімічні властивості шкір ВВ і ЛВ

Показник	Технологія дублення	
	ЛВ	ХСТ
Межа міцності при розтягуванні, МПа	23,0	22,0
Напруга при тріщині лицьового шару, МПа	22,0	21,0
Видовження, %, при розриві	63,0	66,0
– при напруженні 10 МПа	30,0	32,0
Температура зварювання, °С	86,0	87,0
Пористість, %	55	51,0
Уявна щільність, кг/м ³	0,63	0,71
Об'ємний вихід, см ³ /100 г білка	317	281
Паропроникність, %	39,8	26,7
Повітропроникність, см ³ /(см ² с)	59,0	52,0
Витрата сировини на 100 м ² площі, кг	549	552

Отримані шкіри дослідної технології за хімічним складом відрізняються від зразків контрольної технології більшим вмістом голинної речовини на 29 %, меншою кількістю екстрагованих речовин в 2,7 рази при більшому вмісті зв'язаних речовин на 13 %. Ці шкіри характеризуються також вищими показниками пористості, об'ємного виходу, паропроникності й повітропроникності порівняно з контрольними зразками.

Технологія ЛВ порівняно з технологією ВВ відзначається зменшеними витратами сполук хрому у двічі, що дає можливість отримати готові шкіри з меншими витратами сировини на 5,5 % на одиницю площі з комплексом необхідних фізико-хімічних властивостей для виготовлення виробів спеціального призначення. Економія сировини при менших витратах сполук хрому і більшому вмісті зв'язаних речовин в структурі матеріалу обумовлює його пластифікуючий ефект на фібрилярному рівні, коли зменшується кут нахилу пучків колагенових волокон до поверхні шкіри.

Для розроблення технології безхромового дублення використано недоєну голину товщиною 7–7,5 мм, отриману з чепрачної ділянки яловиці важкої. Після ретельного промивання напівфабрикату водою за звичайним методом (табл. 4.10) золену голину за першим варіантом знезолюють з використанням суміші молочної і сірчаної кислот з додаванням сульфату амонію протягом 2 год валяння у барабані на залишковій рідині.

При першому попередньому дубленні зовнішні шари голини фіксуються за 30 хв. При цьому сірчану кислоту використовували після розбавлення водою у співвідношенні 1:5. Через 4 год неперервного валяння напівфабрикату в барабані на другому переддубленні протягом наступних 12 год він приводиться в рух на 2–3 хв з періодичністю 2 год. За цей час має досягатися рН зрізу напівфабрикату рівне 4,6.

Таблиця 4.10 – Параметри переддубильно-дубильного оброблення
голини для лимарно-сідельних шкір

Процес	Реагент	Витрата, %	Трива- лість, хв	Темпера- тура, °С	
Промивання	Вода	200	10–15	19–21	
Зливання					
Знезолювання	Вода	0,1–0,2	120	19–21	
	Сульфат амонію	0,5			
	Молочна кислота	0,3			
	Сірчана кислота	0,3			
Зливання					
Переддублення 1	Вода	100	15	19–21	
	Гексаметафосфат натрію	2			
	Сірчана кислота	0,6			
Переддублення 2	Формалін 40 %	1,5	16 год		
Зливання					
Промивання	Вода	150×2	10–15	30–35	
Дублення	Вода	0,1–0,2	60	30–35	
	Синтан БНС	3,6			
	Екстракт акації	12			
	Екстракт верби	8			7 год
	Препарат Tripol DL	2			7 год
Фіксація	Мурашина кислота	0,5	120	30–35	
Зливання					
Пролежування	Під поліетиленовою плівкою		24 год		

Після подвійного промивання напівфабрикату з уже фіксованою структурою, на залишкову воду завантажують синтетичний дубитель БНС, а через одну годину – рослинні дубителі в розрахунку на таніди. Валяння напівфабрикату в барабані продовжується до наскрізної дифузії танідів. Потім у барабан додають жирувальні речовини і

процес продовжується ще 7 год. Для фіксації дубителів на структурних елементах напівфабрикату використовують 20 % мурашину кислоту, а ще через 2 год дублений напівфабрикат вистилають для пролежування під поліетиленовою плівкою. Наступні процеси проводять за діючою технологією [8].

За *варіантом 2* знезолювання голини необхідно проводити після її промивання з використанням сульфату амонію (табл. 4.11) та наступним м'якшенням протосубтиліном ГЗх активністю 7 од./г чи панкреатином технічним за діючою технологією. Переддубильне оброблення напівфабрикату виконують в один прийом з використанням гексаметафосфату і сульфату амонію з додаванням у два прийоми з інтервалом 30 хв по 0,75 % сірчаної кислоти, а через 12 год ще 0,5 %. При цьому рН зрізу напівфабрикату набуває значення 3,0–3,5. Дублення здійснюється аналогічно варіанту 1.

Таблиця 4.11 – Параметри дублення голини для лимарно-сідельних шкір за варіантом 2

Процес	Реагент	Витрата, %	Трива- лість, хв	Темпера- тура, °С
Промивання	Вода	150×2	10–15	25–35
Знезолювання- м'якшення	Вода	100		35–37
	Сульфат амонію	3	30	
	Протосубтилін ГЗх	0,2	90	
Промивання	Вода	150	30	30–25
Переддублення	Вода	80		25–30
	Гексаметафосфат	2		
	натрію	3	30	
	Сульфат амонію	1,5	12 год	
	Сірчана кислота	0,5	2 год	
Дублення	За варіантом 1			

Варіант 3 є контрольним, за яким для знезолування використовують сульфат амонію з витратою 3,0 % (табл. 4.12). До дублення голина готується пікелюванням із застосуванням сульфату амонію і сірчаної кислоти в розрахунку на 100 % з наступним хромуванням низькоосновним дубителем з витратою 0,7 % в розрахунку на оксид хрому (III). Значення рН внутрішнього і зовнішніх шарів хромованого напівфабрикату має бути 4,3–4,4. рН розчину підвищують через 4 год оброблення додаванням 0,2–0,3 % карбонату натрію. У подальшому процес проводиться за діючою технологією.

Таблиця 4.12 – Параметри дублення голини для лимарно-сідельних шкір за контрольним варіантом

Процес	Реагент	Витрата, %	Тривалість, хв	Температура, °С
Знезолування-м'якшення	Аналогічно варіанту 2			
Промивання	Вода	150	30	30–25
Пікелювання	Вода	80	3 год	25–30
	Сульфат амонію	6–7		
	Сірчана кислота	0,5		
Хромування	Хромовий дубитель основністю 0–5 %	2,8	8 год	25–30
Дублення	За варіантом 1			

Результати оброблення голини за варіантами 1–3 з використанням відповідних хімічних матеріалів наведені в табл. 4.13. Як видно з табл. 4.13 гідротермічна стійкість голини перед дубленням досягає максимального значення після хромування і мінімального – у другому варіанті. Це зумовлено структуруванням колагену при його хромуванні після руйнування значної кількості водневих зв'язків під дією кислот. Відповідно після дублення температура зварювання напівфабрикату є максимальною для варіанту з попереднім хрому-

ванням голини і мінімальною у другому варіанті оброблення. Проміжне положення за гідротермічною стійкістю займає напівфабрикат першого варіанту, що зумовлено структуруванням колагену формальдегідом.

Таблиця 4.13 – Характеристика дубленого напівфабрикату

Показник	Варіант вичинювання		
	1	2	3
Температура зварювання, °С, голини			
перед дубленням	72	54	76
– дубленого напівфабрикату	78	73	82
Масова частка*, %, вологи	11,1	11,3	11,2
– речовин, що екстрагуються органічними розчинниками			
– загальних водовимивних	9,3	9,6	10,2
– оксиду хрому (III)	6,7	6,3	6,0
рН хлоркалієвої витяжки	–	–	1,13
рН хлоркалієвої витяжки	5,3	5,0	5,0
Видовження при напруженні 10 МПа, %	14,0	16,0	17,0
Межа міцності при розтягуванні (по шкірі), МПа	22,0	22,0	23,0
Число продубу, %	52,0	48,0	46,0

Примітка. * В розрахунку на абсолютно-суху речовину.

За комплексом фізико-механічних властивостей напівфабрикат всіх варіантів оброблення відповідає технологічним вимогам. Однак напівфабрикат, оброблений формальдегідом, виявляє меншу деформаційну здатність, а найбільшу – хромований напівфабрикат.

Кінетика профарбування голини синтетично-рослинними дубителями наведено на рис. 4.9. Як видно з рисунка, швидкість дифузії танідів у структуру напівфабрикату максимальна на початку дублення для другого варіанту, а мінімальна в контрольному варіанті. В той час як тривалість процесу до повного профарбування напівфабрикату танідами була мінімальна для першого варіанту, яка

дорівнювала 23 год. Причому після 2,5–3,0 год. дублення спостерігається сповільнення дифузії танідів у другому варіанті. Це зумовлено інтенсивнішою взаємодією частинок танідів з частково фіксованою структурою дерми на підготовчій стадії дублення, в результаті ущільнення її поверхневих шарів. У випадку контрольного варіанту під час хромування голини цей ефект проявляється сильніше, тому технологічний процес завершається через 44 год.

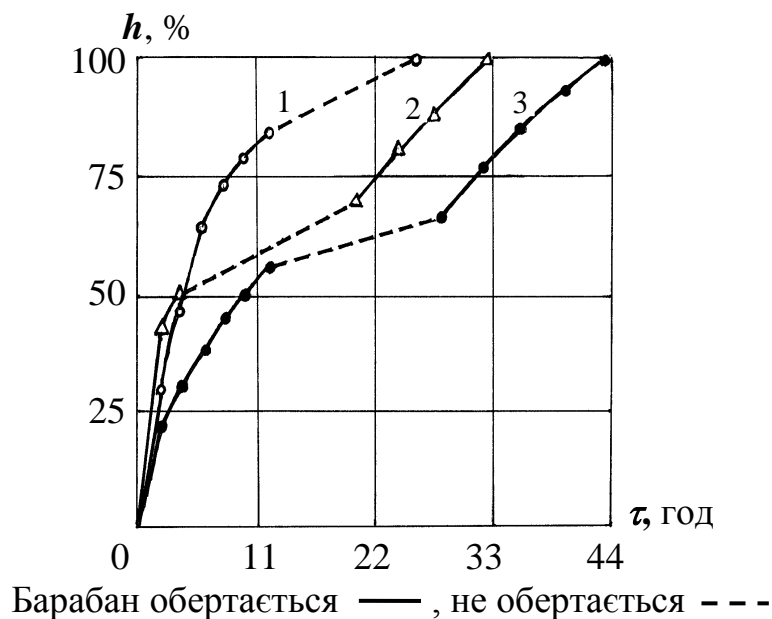


Рисунок 4.9 – Кінетика дифузії танідів у структуру голини при дубленні за варіантом: 1, 2 – дослідним, 3 – існуючим

Отже, комплексне використання хімічних матеріалів, що попередньо фіксуються структурою голини, у тому числі гексаметафосфату і формаліну, дають змогу суттєво скоротити тривалість процесу дублення напівфабрикату.

Таким чином, розроблена технологія синтанно-рослинного дублення голини шкур ВРХ з кислотним знезолуванням для отримання лимарно-сідельної шкіри без використання сполук хрому. Використання гексаметафосфату натрію і формальдегіду замість сполук хрому перед синтанно-рослинним дубленням дозволяє скоро-

тити тривалість технології на 18 год та зменшити витрати води в 1,6–2,2 рази. Лимарно-сідельна шкіра для сідел, що вироблена за розробленою технологією безхромового дублення за своєю якістю відповідає технічним вимогам діючого стандарту. Апробовані хімічні матеріали можуть бути ефективно використані й для розроблення альтернативних хромовим, ресурсозбережних технологій виробництва шкіряних матеріалів широкого призначення.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Данилкович А. Г. Особливості формування шкіри в зольно-дубильних процесах. *Вісник КНУТД*. 2007, № 6. С. 80–84.
2. Данилкович А. Г., Нагорний П. Г. Перетворення гідроксосульфатохромових комплексів при дубленні. *Український хімічний журнал*. 2002, № 8. С. 78–80.
3. Anatoliy Danylkovych, Viktor Lishchul, Alexandr Zhygotsky. Structural Transformations of Collagen Containing Raw Materials under Alkaline Treatment. *Chemistry & Chemical Technology*. Vol. 10. 2016, No. 3. 379–385.
4. Практикум по химии и физике полимеров / Е. В. Кузнецов, С. М. Дивгун, Л. А. Бударина и др. Москва : Химия, 1977. 256 с.
5. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Ч. 1. Москва : Мир, 1983. 384 с.
6. Данилкович А. Г. Розробка технології безхромового формування лимарно-сідельної шкіри. *Науковий вісник ПУСКУ*. 2009, № 1. С. 52–54.
7. Михайлов А. Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления. Москва : Гизлегпром, 1953. 794 с.
8. Данилкович А. Г. (ред.), Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Технологія і матеріали виробництва шкіри. Київ : Фенікс. 580 с.

Izdevniecība “Baltija Publishing”
Valdeķu iela 62 – 156, Rīga, LV-1058

Iespiests tipogrāfijā SIA “Izdevniecība “Baltija Publishing”
Parakstīts iespiešanai: 2020. gada 2. Janvāris
Tirāža 300 eks.