

У монографії викладено теоретичні основи і практичні аспекти відмочувально-зольних та переддубильних процесів і операцій виробництва шкіри та хутра. Наведено варіанти практичного їх виконання. Рекомендовано студентам денної та дистанційної форм навчання першого рівня вищої освіти (бакалаврського), магістрам, аспірантам та науковим працівникам відповідної галузі. Може бути корисна для працівників шкіряних і хутрових підприємств

КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВІДМОЧУВАЛЬНО-ПЕРЕДДУБІЛЬНИХ  
ПРОЦЕСІВ ШКІРЯНО-ХУТРОВОГО ВИРОБНИЦТВА



А. Г. ДАНИЛКОВИЧ, В. І. ЛИЦУК

# КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВІДМОЧУВАЛЬНО-ПЕРЕДДУБІЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ ШКІРЯНО-ХУТРОВОГО ВИРОБНИЦТВА



IZDEVNIECĪBA  
**BALTĪJA**  
PUBLISHING  
baltijapublishing.lv



IZDEVNIECĪBA  
**BALTĪJA**  
PUBLISHING

Монографія

А. Г. ДАНИЛКОВИЧ  
В. І. ЛІЩУК

**КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ  
ВІДМОЧУВАЛЬНО-ПЕРЕДДУБИЛЬНИХ  
ПРОЦЕСІВ ШКІРЯНО-ХУТРОВОГО  
ВИРОБНИЦТВА**

**Монографія**



2024



УДК [675.023:675.6]:661.182(075.8)

Д18

*Рецензенти:*

**Мокроусова О. Р.** – доктор технічних наук, професор, зав. кафедри біотехнології, шкіри та хутра Київського національного університету технологій та дизайну;

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

*Рекомендовано до видання Вченою радою  
Київського національного університету технологій та дизайну  
(протокол № 8 від 20 березня 2024 року)*

Видано в авторській редакції.

Відповідальність за зміст та якість поданого матеріалу несе автор(и).

**Данилкович А. Г.**

Д18 Колоїдно-хімічні особливості відмочувально-переддубильних процесів шкіряно-хутрового виробництва : монографія / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук ; заг. ред. А. Г. Данилковича. — Рига, Латвія : Baltija Publishing, 2024. — 286 с.

ISBN 978-9934-26-411-5

У монографії викладено теоретичні основи і практичні аспекти відмочувально-зольних та переддубильних процесів і операцій виробництва шкіри та хутра. Наведено варіанти практичного їх виконання.

Рекомендовано студентам денної та дистанційної форм навчання першого рівня вищої освіти (бакалаврського), магістрам, аспірантам та науковим працівникам відповідної галузі. Може бути корисна для працівників шкіряних і хутрових підприємств.

Л. 42. Табл. 14. Додатків 3. Бібліогр. 47.

УДК [675.023:675.6]:661.182(075.8)

Anatolii DANYLKOYCH  
Viktor LISHCHUK

**COLLOID-CHEMICAL  
FEATURES OF THE SOAKING  
AND PRE-TANNING PROCESSES  
OF LEATHER-FUR PRODUCTION**

**Monograph**



2024

UDC 675  
Da568

*Reviewers:*

- O. Mokrousova* – Prof. Doct. of Tech. Sci., professor, Head of the Department of Biotechnology, Leather and Fur of Kyiv National University of Technologies and Design;  
*Ye. Kuzminskiyi* – Prof. Doct. of Chem. Sci., professor of the Department of Bioenergy, Bioinformatics and Environmental Biotechnology of the National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”

*Recommended for publishing by the Academic Council  
of Kyiv National University of Technology and Design  
(Minutes No. 8 dated 20.03.2024)*

Published in author's edition.  
The authors are responsible for the content and quality  
of the material presented.

**Danylkovych A., Lishchuk V.** Colloid-chemical features of the soaking and pre-tanning processes of leather-fur production : Monograph / edited by A. Danylkovych. Riga, Latvia : Baltija Publishing, 2024. 268 p.

ISBN 978-9934-26-411-5

The monograph describes the theoretical foundations and practical aspects of soaking-ash lining and pre-tanning processes and operations of leather and fur production. Variants of their practical implementation are presented.

The monograph is recommended for full-time and part-time students of the first level of higher education (bachelor's degree), masters, postgraduate students and researchers in the relevant field. It may be useful for employees of leather and fur enterprises.

Fig. 42. Tbl. 14. App. 3. Ref. 47.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	1
1 ОСОБЛИВОСТІ ВІДМОЧУВАЛЬНО-ЗОЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ.....	3
1.1 Відмочування сировини.....	3
1.1.1 Роль антисептиків та загострювачів.....	9
1.1.2 Чинники, які впливають на відмочування.....	18
1.1.3 Використання електрохімічно активованої води для відмочування шкіур.....	26
1.1.4 Практичне виконання відмочування.....	33
1.2 Зневолошування та зоління.....	42
1.2.1 Бубнявіння дерми шкіур тварин.....	42
1.2.2 Загальна характеристика процесів зневолошування та зоління.....	55
1.2.3 Механізм ослаблення зв'язку волосу з дермою.....	59
1.2.4 Зміна властивостей дерми при золінні.....	78
1.2.5 Чинники, які впливають на зоління.....	81
1.2.6 Способи зневолошування напівфабрикату.....	86
1.2.7 Практичне виконання зневолошування та зоління.....	101
1.3 Дифузійна теорія масообміну.....	105
1.3.1 Структурно-технологічна модель волокнистої будови дерми шкіри.....	105
1.3.2 Постановка проблеми відмочування і зоління сировини великої рогатої худоби.....	114
1.3.3 Теоретичне моделювання процесу зоління шкіряної сировини.....	124
1.3.4 Експериментальне моделювання процесу дифузії технологічного розчину в дерму.....	135
2 ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕДДУБИЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ.....	150
2.1 Знезолування.....	150

2.2 М'якшення .....	156
2.2.1 Взаємодія ензимів з колагеном дерми .....	164
2.2.2 Практичне виконання м'якшення .....	171
2.2.3 Хімічне чищення голини .....	173
2.3 Знежирювання .....	174
2.3.1 Механізм та способи знежирювання.....	177
2.3.2 Чинники, що впливають на знежирювання.....	188
2.3.3 Практичне виконання знежирювання .....	194
2.4 Пікелювання.....	197
2.4.1 Взаємодія колагену і кератину з кислотами.....	198
2.4.2 Зміна властивостей дерми при пікелюванні.....	207
2.4.3 Чинники, що впливають на пікелювання .....	212
2.4.4 Способи пікелювання.....	219
2.4.5 Практичне виконання пікелювання .....	228
2.5 Солювання.....	233
2.6 Квашення .....	235
2.6.1 Дія квасильного розчину на шкіри.....	237
2.6.2 Практичне виконання квашення .....	244
ПІСЛЯМОВА .....	251
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	253
Додаток А. Значення РК для оброблення хутрової сировини.....	257
Додаток Б. Характеристика індикаторів.....	258
Додаток В. Витрати м'якшильного реагенту для досягнення заданої активності м'якшильної рідини, г/л.....	259

# CONTENT

INTRODUCTION .....	1
1 FEATURES OF SOAKING-ASH PROCESSES .....	3
1.1 Soaking of raw materials .....	3
1.1.1 The role of antiseptics and sharpeners.....	9
1.1.2 Factors that impact on soaking.....	18
1.1.3 The use of electrochemically activated water for soaking hides .....	26
1.1.4 Practical implementation of soaking .....	33
1.2 Hair removal and ashing.....	42
1.2.1 Tanning of the dermis of animal hides.....	42
1.2.2 General characteristics of hair removal and ashing processes.....	55
1.2.3 The mechanism of weakening the hair-dermis connection .....	59
1.2.4 Changes in dermal properties during ashing .....	78
1.2.5 Factors impacting ashing .....	81
1.2.6 Methods of semi-finished product hair removal.....	86
1.2.7 Practical implementation of hair removal and ashing....	101
1.3 Diffusion theory of mass transfer.....	105
1.3.1 Structural-technological model of the fibrous structure of the skin dermis .....	105
1.3.2 Statement of the problem of soaking and ashing of cattle raw materials.....	114
1.3.3 Theoretical modeling of the ashing process of leather raw materials.....	124
1.3.4 Experimental modeling of the process of diffusion of the technological solution into the dermis.....	135
2 FEATURES OF PRE-TANNING PROCESSES .....	150
2.1 Deashing .....	150



2.2 Softening .....	156
2.2.1 Interaction of enzymes with dermal collagen.....	164
2.2.2 Practical implementation of softening .....	171
2.2.3 Chemical cleaning of the raw hide .....	173
2.3 Degreasing .....	174
2.3.1 Mechanism and approaches to degreasing .....	177
2.3.2 Factors that influence degreasing .....	188
2.3.3 Practical implementation of degreasing .....	194
2.4 Pickling.....	197
2.4.1 Interaction of collagen and keratin with acids.....	198
2.4.2 Changes in the properties of the dermis during pickling .....	207
2.4.3 Factors that influence on picking .....	212
2.4.4 Approaches of picking.....	219
2.4.5 Practical implementation of picking.....	228
2.5 Salting.....	233
2.6 Fermentation .....	235
2.6.1 The action of fermented solution on the skin.....	237
2.6.2 Practical implementation of fermentation.....	244
AFTERWORD .....	251
LIST OF REFERENCES .....	253
Application A. The value of LC in the processing of fur raw materials .....	257
Application B. Characteristics of the indicators .....	258
Application C. Consumption of softening agent to achieve the specified activity of the softening liquid, g/l.....	259

## ВСТУП

Сучасні технології виробництва шкіри та хутра характеризуються суттєво меншою трудомісткістю і тривалістю виробничого процесу порівняно з існуючими раніше завдяки появі нових ефективних хімічних реагентів і матеріалів та механічного обладнання. Слід відзначити, що тривалість виготовлення шкіряних матеріалів скоротилась у 8–10 разів порівняно навіть із серединою ХІХ століття.

В технологіях виробництва шкіряних і хутрових матеріалів відмочувально-зольні та переддубильні процеси і операції мають особливе значення. Це обумовлено необхідністю наближення структури консервованої сировини до парного стану шкур, оскільки при цьому втрачається до 60 % вологи, що супроводжується суттєвим ущільненням дерми і втратою її здатності до ефективного виконання технологічних процесів виготовлення готових матеріалів. Водночас втрачається дифузійної здатності консервованої сировини до всіх компонентів робочого розчину.

Ефективність відмочувально-зольних процесів (ВЗП) при виробництві шкір в значній мірі зумовлена видом сировини і особливостями процесу, що включає умови його проведення і технологічне обладнання. При цьому використовується широкий асортимент мінеральних і органічних реагентів спеціального призначення. На відміну від шкіряної сировини хутрові шкурки підлягають відмочуванню та знежирюванню.

В переддубильних процесах зневолошений і зелений шкіряний напівфабрикат знезолується для попередження його перетворення у крихкий матеріал, непридатний для оброблення в подальших технологічних процесах. Підвищення еластичності шкіряного напівфабрикату досягається в процесі його м'якшення ензимними реагентами. Для проведення процесу дублення шкіряного і хутрового напівфабрикату виконується кислотно-сольове оброблення – пікелювання при пошаровому регулюванні кислотності. У випадку хутрового напівфабрикату цей процес відрізняється більшою тривалістю для забезпечення підвищеної рухливості фібрилярної структурних елементів напівфабрикату і дифузії дубильних реагентів у його об'єм та ефективної взаємодії з реакційно здатними групами колагену дерми.

Враховуючи специфіку білкової сировини, під час її оброблення у відмочувально-переддубильних процесах в технології виготовлення шкіри і хутра особливо важливо постадійно контролювати якість виконання всіх фізико-хімічних процесів й ефективно проведення кожного попереднього. Це, в значній мірі, зумовлено відсутністю на деяких процесах інструментального контролю і роллю індивідуального людського фактора. Для отримання високосортової шкіряної і хутрової продукції певного призначення необхідною умовою є обов'язкове врахування структурного стану напівфабрикату після відмочувально-переддубильних процесів і подальше якісне виконання дубильних, фарбувально-жирувальних та сушильно-зволожувальних процесів і операцій.

## **1 ОСОБЛИВОСТІ ВІДМОЧУВАЛЬНО-ЗОЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ**

Шкіряна і хутрова сировина, яка надходить на перероблення, містить консервуючі речовини та різноманітні забруднення. Виконувати механічні оброблення шкур і подальші технологічні процеси можна лише після попереднього відмочування (обводнення) сировини. При цьому під час підготовчих процесів і операцій шкіряну і хутрову сировину необхідно привести у стан, придатний для виконання наступних процесів, і видалити з них ті складові частини, які не використовуються у виробництві шкіри або хутра.

### **1.1 Відмочування сировини**

Оскільки консервування шкіряної та хутрової сировини відбувається із зниженням вмісту в дермі шкур вологи, то при реконсервуванні мають бути не тільки видалені з них консервуючі речовини та забруднення, але й за вмістом вологи вони повинні максимально наблизитись до парних шкур. Усі рідинні процеси вичинювання шкіри та хутра,

аж до видалення вологи з напівфабрикату, виконують у водному середовищі – розчинах солей, лугів і кислот.

У нормально обводненій шкірі розрізняють кілька форм вологи, найважливішими з яких є волога гідратації та бубнявна волога. *Волога гідратації* зв'язана з йонізованими групами білка  $\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $=\text{CO}$  тощо та йондипольною взаємодією або з пептидними і гідроксильними групами колагену за рахунок водневих зв'язків. Ця волога дуже міцно зв'язана з білком, вона не видаляється з дерми навіть пресуванням під високим тиском. Волога гідратації має деякі особливості: приєднується до колагену з виділенням тепла; не розчиняє розчинних у звичайній воді хімічних речовин; температура її замерзання нижча  $0^\circ\text{C}$ .

*Бубнявна волога* – це решта вологи, яка міститься у шкірі між елементами тонкої мікроструктури колагену дерми. Її поділяють на капілярну та осмотичну вологу. Присутність її у шкірі пояснюється дією молекулярних сил притягування, дифузією, капілярним усмоктуванням і здатністю молекул води до асоціації. Полярні групи білка, поступово ослаблюючи енергію, здатні притягувати до шести молекул води. Тому дерма при занурюванні навіть у чисту воду бубнявіє. Волога бубнявіння видаляється зі шкіри значно легше, ніж волога гідратації, пресуванням чи центрифугуванням. Її властивості не відрізняються від властивостей звичайної води.

Парна шкіра містить близько 70 % води у формі *вологи гідратації*. При всіх способах консервування шкіряна і хутрова сировина частково зневоднюється, внаслідок чого відбувається



склеювання колагенових волокон і змінення мікроструктури дерми. У прісно-сухому стані колаген шкіри тварин, коли їх маса зменшується на 60 %, має місце незначний заповнений водою об'єм. При цьому необхідно вважати, що бічні радикали макромолекул усіх амінокислотних залишків поліпептидних ланцюжків навіть у щільно упакованому стані залишаються об'ємними (рисунок 1.1).

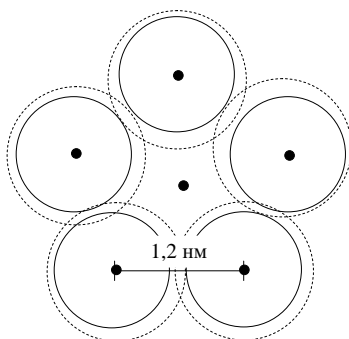


Рисунок 1.1 – Негідратизована мікрофібрила колагену

Згідно з кластерною моделлю у воді існує певна динамічна рівновага між групами дипольних молекул води з'єднаними водневими зв'язками – кластерами і окремими неасоційованими молекулами води (рисунок 1.2). Наявність у воді упорядкованих утворень – кластерів, що мають близьку до сфероподібної форми, і неупорядкованих окремих молекул приводить до специфічних ефектів, залежно від хімічної природи та будови введених в воду реагентів. У випадку йонних сполук, можуть існувати три гідратні шари навколо йону, які відрізняються силою взаємодії та ступенем упорядкованості молекул води. Внутрішній шар безпосередньо оточує катіон або аніон та відповідає гідратаційному

шару з упорядкованих молекул води, другий – менш упорядкований і третій – фактично об'ємна вода.

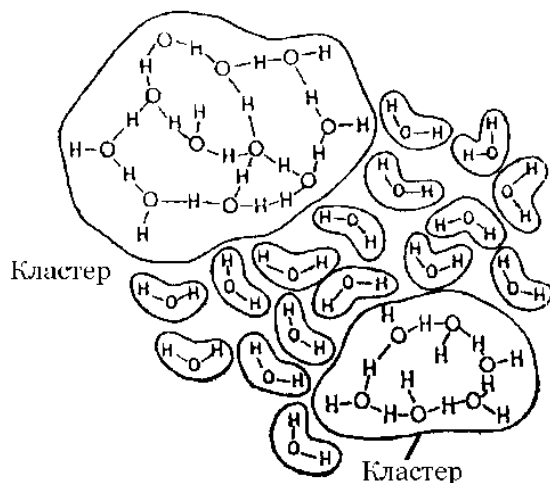


Рисунок 1.2 – Кластери води і незв'язані її молекули

Інертні речовини, зокрема аліфатичні вуглеводні, у воді можуть піддаватись так званій гідрофобній гідратації та здійснювати орієнтуючий вплив на структуру води. Це відбувається внаслідок відштовхування молекулами інертної речовини молекул води таким чином, що неасоційовані молекули води розвертаються і збільшують її загальну упорядкованість, що й призводить до підвищення міжфазного поверхневого натягу. У випадку поверхнево-активних речовин (ПАР) цей ефект значною мірою залежить від гідрофобно-гідрофільного балансу їх молекул.

Об'ємна вода сорбується у колагені як рухлива фаза, молекули якої взаємно зв'язані водневими зв'язками і утворюють

водневі зв'язки з колагеновою решіткою. При цьому можна уявити існування у міжфібрилярному проміжку колагену лінійних ланцюжків із молекул води. Переміщення такого асоціату в міжструктурному проміжку відбувається внаслідок руйнування та утворення нових водневих зв'язків при коливанні колагенових молекул.

Отже, замість індивідуального руху молекул води здійснюється груповий їх рух, кінетичною одиницею якого є лінійний асоціат. Основною функцією об'ємної асоційованої води є транспортування гідратованих молекул реагентів у міжструктурних проміжках до реакційно здатних груп колагену. При цьому, внаслідок більшої енергії взаємодії між активними реагентами і протилежно зарядженими групами колагену порівняно з енергією гідратації колаген – вода та реагент – вода, утворюються ковалентні, йонні, тощо зв'язки реагент – колаген.

Можна було б очікувати, що в процесі обводнення консервованої сировини бічні радикали макромолекул колагену дерми вільно розпрямляються і об'єм між ними заповнюється розчином реагентів. Але при його гідратації все відбувається дещо по іншому. У гідратизованому стані радикали макромолекул не такі рухливі, тому що вони оточені упорядкованою водою зі значною кількістю відносно великих взаємодій, сили яких зменшуються у такому порядку: йон – йон > вода – полярний центр = полярна група – полярна група = вода – вода > вода – гідрофобний центр. Навіть при вмісті води 65 % колаген має не зайняті бічними радикалами

поліпептидних ланцюжків заповнені водою об'єми, створені у підготовчих процесах.

На основі вище приведених даних можна зробити висновок, що вода у структурі колагену знаходиться не тільки на поверхні макромолекул, алей у фібрилах, вона вільно переміщується між пучками волокон, мікрофібрил, макромолекул, а також легко видаляється як об'ємна вода. Цим пояснюється зміна відстані між осями мікрофібрил під впливом води (рисунок 1.3, 1.4)

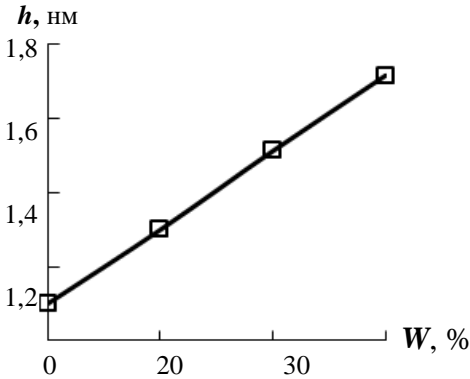


Рисунок 1.3 – Залежність відстані між молекулами від вмісту води у колагені

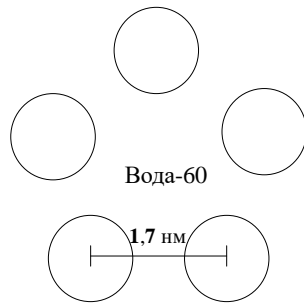


Рисунок 1.4 – Гідратизована мікрофібрила колагену

Мета відмочування – розконсервування сировини – приведення шкір у стан, близький до парного як за ступенем обводнення, так і за мікроструктурою, а також видалення зі шкіри тих складових частин, які заважають виробництву: консервуючі речовини, розчинні білки – альбуміни і глобуліни, забруднення – кров, навал тощо. При відмочуванні шубних і хутрових овчин з волосяного покриву видаляється частина

жиропоту – шерстний піт, який характеризується значною м'якою здатністю. Відмочування сировини, законсервованої способом квашення, має деякі особливості. У цьому разі при обводненні у шкірній тканині зберігається деяка кількість консервуючих речовин – солей та кислоти.

*Відмочування* – це оброблення сировини у водних розчинах електролітів. У міру поглинання і розподілу вологи у шкірі та зростання її обводнення збільшується м'якість і гнучкість шкіри та здатність білків взаємодіяти з хімічними матеріалами, які використовують у виробництві. Правильне проведення відмочування має забезпечити достатнє й рівномірне обводнення шкіри по всій товщині та площі. При цьому потрібно максимально зберегти колаген і захистити білкову сировину від впливів мікроорганізмів.

### **1.1.1 Роль антисептиків та загострювачів**

Мікроорганізми і бактерії, дія яких у консервованій сировині була сповільнена, в процесі реконсервування шкур викликають розпад білкових речовин. Парна шкура містить велику кількість різноманітних бактерій, здатних руйнувати білки. Так, на 1 г парної шкіри опойка припадає від 50 тис. до 5 млн бактерій, а 1 г овечої сировини містить до 200 млн мікроорганізмів. При консервуванні сировини бактерії не гинуть, їх дія лише сповільнюється чи призупиняється. Потрапляючи у відмочувальний розчин, ці мікроорганізми розмножуються з дуже великою швидкістю. Зокрема, при обводненні крупної сировини за температури 20 °С у 1 мл відмочувальної рідини



спостерігається ріст бактерій, тисяч через: 2 год – 2.7, 12 год – 19.4, 24 год –  $5,3 \times 10^3$ , 48 год –  $279 \times 10^3$ .

Життєдіяльність бактерій залежить від кількості поживного білкового середовища, рН і температури відмочувальної рідини. За сприятливих умов їх розвитку характерна певна закономірність, в якій проявляються періоди:

- прихованого розвитку гнильних бактерій, що характеризується повільним ростом їх кількості;
- швидкого росту бактерій, в якому відбувається суттєве прискорення їх розвитку;
- стабільного максимуму розмноження бактерій;
- сповільнення росту бактерій внаслідок нестачі поживного середовища.

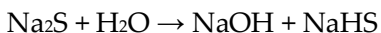
Для збереження сировини і попередження її бактеріального пошкодження необхідно виконувати відмочування до повного обводнення у межах прихованого періоду розвитку бактерій. З метою сповільнення розмноження бактерій і подовження таким чином прихованого періоду їх росту в розчин додають *антисептики* – речовини, які сповільнюють розвиток мікроорганізмів. Найпоширенішими антисептиками є гексафторсилікати натрію та амонію, формалін, бісульфіт натрію, хлорид цинку.

Розвиток бактерій також сповільнюється за рН нижче 4,0 і вище 9,0, тобто в кислому та лужному середовищах. Відмочування у слабкокислому середовищі особливо ефективне для бактеріальної сировини. Для запобігання бубнявінню шкіри за рН < 3,0 у розчин додають хлорид натрію. У лужному

середовищі руйнуються волосяні сумки, спричинюючи текучість волосу, тому для відмочування хутрових шкур луги не використовують.

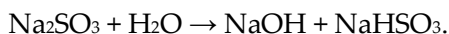
Для прискорення обводнення шкіри у відмочувальний розчин додають різні хімічні речовини, так звані загострювачі або прискорювачі відмочування. Вони зумовлюють йонізацію активних груп колагену, руйнують деякі електровалентні або водневі зв'язки у шкірі, що й сприяє швидшому обводнюванню сировини. Зокрема, у шкіряному виробництві застосовують такі загострювачі: карбонат натрію, сульфід натрію, сульфат натрію, біологічно розкладні ПАР – савенол, синтанол ДС-10, сульфонол НП-3 тощо, у хутровому – хлорид натрію, бісульфіт натрію, а також ПАР – савенол, синтанол ДС-10, сульфонол НП-3, неонол та імпорتنі превоцел W-OF-100 і тетрапол АФ. Найчастіше як загострювачі у шкіряному виробництві застосовують сульфід натрію, а у хутровому – хлорид натрію.

Сульфід натрію у воді гідролізується, утворюючи гідроксид і гідросульфід натрію:



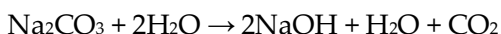
Луг прискорює обводнення шкур, а гідросульфід натрію ослаблює зв'язок волосу з дермою. Для створення сприятливих умов в процесі відмочування достатньо 1 г/л сульфиду натрію.

Сульфат натрію у воді також розкладається на гідроксид і гідросульфат натрію:



Використання цього матеріалу при відмочуванні сприяє розчиненню міжволоконних речовин (особливо мукоїдів і мукополісахаридів), руйнуванню місточків за участю альдегідних карбонільних груп колагену, а отже, підвищенню проникності шкіри. Як наслідок, зростає обводнення дерми і процес відмочування прискорюється у 2–2,5 рази.

Розчин карбонату натрію у воді має лужну реакцію:



Тому сода знежирює сировину і прискорює її відмочування. Найчастіше карбонат натрію застосовують при відмочуванні мокросолених шкір великої рогатої худоби (ВРХ), особливо підвищеної маси.

Роль хлориду натрію при відмочуванні шкір залежить від його концентрації у розчині. При малих концентраціях ця сіль прискорює обводнення дерми, а при концентраціях понад 5 % сприяє її зневоднюванню. Хлорид натрію, що міститься у значній кількості в консервованій сировині, перешкоджає обводненню шкіри і затримує процес відмочування. Тому на початку реконсервування мокросолену сировину рекомендують промивати у рухомому апараті. Для відмочування хутрових шкір використовують слабкі розчини хлориду натрію концентрацією 15–20 г/л.

Ефективними прискорювачами відмочування є ПАР. Вони мають хороші змочуючі, емульгуючі та миючі властивості. Завдяки поверхневій активності, яка зумовлена полярною будовою молекули, ПАР значно знижують поверхневий натяг

відмочувальної рідини і підвищують змочувальну здатність води. Вони прискорюють і підвищують обводнювання сировини, сприяють видаленню забруднень і жиру, не впливаючи негативно на колаген.

Найбільш ефективним є використання ПАР при відмочуванні хутрової сировини, особливо із зажиреним волосяним покривом, зокрема овчин, шкурок байбака, лисиці, нутрії тощо. Комбінована дія ПАР і високої температури сприяє не лише прискоренню обводнення шкірної тканини, а й частковому очищенню волосяного покриву від жирових та інших забруднень. Так, при відмочуванні овчини за температури 38 °C з додаванням ПАР савенол SWP концентрацією 0,5 г/л вміст жиру знижується на 60 %, а тривалість відмочування – майже вдвічі. Через труднощі очищення стічних вод у шкіряному та хутровому виробництві дозволяється використовувати лише ПАР, які біологічно розкладаються. Більш детальну характеристику ПАР наведено у пункті 2.3.1.

Ефективними прискорювачами відмочування є також ензимні реагенти, які впливають на компоненти шкіри – білки, вуглеводи, жири. Характеристику ензимів наведено в пункті 2.2.1. Гідролітичні ензими сприяють видаленню зі шкіри мукополісахаридів та інших вуглеводів, які склеюють її структурні елементи. Мукополісахариди, що містяться в міжволоконній речовині та підшкірній клітковині, скріплюють волокнисту структуру і перешкоджають прониканню розчинів у дерму. Особливо ефективним є застосування ензимних

реагентів при відмочуванні сировини, яка законсервована висушуванням і характеризується високим вмістом жиру.

У шкіряному виробництві використовують протеолітичні ензими – кислі, нейтральні та лужні протеази. В результат дії протеаз структурні елементи дерми частково розділяються, що також сприяє покращанню її обводнення. Застосування ензимних реагентів при відмочуванні полегшує виконання наступного зневолошування шкіур.

Найкращий відмочувальний ефект спостерігається при використанні лужної протеази. У процесі зоління, яке виконується після лужного відмочування, досягається рівномірніше бубнявіння голини завдяки незначній різниці рН відмочувальної та зольної рідин.

Однак при використанні для відмочування сировини лужних протеаз сприяє зміні структурних елементів колагену дерми. Тривала оброблення лужною протеазою високої концентрації може призвести до погіршення якості шкіри – пошкодження лицьової поверхні, виникнення пухлинуватості та інших дефектів. З цієї точки зору краще використовувати нейтральні й кислі протеази, які менш інтенсивно впливають на структурні елементи колагену, сприяють рівномірнішому їх розділенню за топографічними ділянками дерми.

Використання в процесі відмочування ліпаз особливо актуально при переробленні шкіур з великим вмістом жиркових речовин – шкіур свиней, овець тощо. На практиці ліпази використовують разом із протеазами. Так, застосування для відмочування шкіур свиней ліпази і протеази за рН



оброблювальної рідини 6,5–7,0 сприяє кращому знежирюванню шкіур. У результаті цього вміст жировий речовин у відмоченій сировині зменшується у 2 рази у порівнянні із сировиною яка відмочена з використанням ПАР. Повніше знежирювання шкіур, як відомо, сприяє ефективнішому виконанню наступних процесів.

Для відмочування шкіур рекомендується використовувати ензимні реагенти з різними активностями. Ензимний реагент орізин містить протеази, які гідролізують білки, глікозидази, – прискорюють гідроліз вуглеводів (мукополісахаридів), і ліпази, що розщеплюють жири. Використання цього реагенту, який характеризується протеолітичною, глікозидазною та ліполітичною активностями, в процесі відмочування за рН 5–8 показало, що орізин впливає на структурні елементи міжволоконної речовини і обмежено – на колаген. Меншою мірою орізин впливає на ті ділянки ланцюжка молекули колагену, які містять гліцин, пролін та оксипролін.

При відмочуванні шкіур свиней у присутності орізину в 10 разів прискорюється ослаблення зв'язку щетини з дермою за допомогою лужної протеази, забезпечується отримання м'якої шкіри із шовковистою лицьовою поверхнею та слабко вираженою мереживкою.

Для підсилення дії ензимів застосовують ензимно-сульфітне відмочування. Ензими у присутності сульфїту натрію сприяють розпаду білково-вуглеводних комплексів, руйнують денатуровані компоненти міжволоконної речовини і підвищують проникність шкірної тканини. Присутні у ензимному реагенті грибні ліпази спричинюють часткове

розщеплення жирів, що також прискорює обводнення пересушених шкур. При цьому значно скорочується тривалість відмочування.

Використання ензимних реагентів у процесі відмочування сприяє покращанню складу стічних вод, збільшенню виходу шкіри за площею, кращому поглинанню дубильних сполук хрому в процесі дублення, дає змогу отримати рівномірнішу за структурою, м'яку шкіру високої якості. Ензимне відмочування сприятливо впливає на виконання наступних процесів – зневолошування та зоління. При цьому зневолошування шкур прискорюється, ступінь бубнявіння голини зменшується, вона стає більш гладкою. Режим зоління після ензимного відмочування має бути «м'якшим», із зменшеною витратою хімічних матеріалів.

У хутровому виробництві використання ензимних реагентів не повинно приводити до ослаблення зв'язку волосу зі шкірною тканиною. При використанні ензимних реагентів глікозидаз структурні елементи дерми досить інтенсивно дефібрилізуються, не ослаблюючи зв'язку волосу зі шкірною тканиною. Так, гіалуронідаза руйнує мукополісахаридбілкові комплекси, при цьому вимивається зі шкірної тканини шкур значна кількість білків і вуглеводів.

На практиці для ефективного впливу ензимів на мужволоконні речовини шкірної тканини хутрових шкур доцільно використовувати не окремі ензими, які мають певну монофункціональну активність, а ензимні реагенти, що характеризуються кількома різними активностями, зокрема мальтазною, амілазною, ліпазною, гуалуронідазною, протеїназною. Тому

для відмочування хутрової сировини найчастіше застосовують ензимні реагенти, такі як мальтаваморин<sup>1</sup> П2×, П10×, Г10× муколітичної дії, пектоаваморин П10× і пектофоетидин П10× пектолітичної дії, глюкаваморин П10× та інші.

При використанні ензимів у процесі відмочування в результаті часткового гідролізу міжволоконної речовини зростає проникність підшкірної клітковини, порушується монолітність структурних елементів шкірної тканини і підвищується ступінь їх обводнення. Це позитивно впливає на процес міздріння – зменшуються зусилля при видаленні міздрі та знижується кількість розривів шкіри.

Найчастіше ензимами застосовуються при відмочуванні овечої сировини, шкурок норки, кроля, байбака, а також рекомендуються для каракуля, нутрії, козлини. При відмочуванні прісно-сухої та сухосоленої овчини ензимні реагенти дають змогу збільшити ступінь обводнення, особливо після знежирювання та міздріння шкірної тканини. Тому ензимні реагенти додають при другому відмочуванні овечої сировини.

Обводнення шкірної тканини шкурок норки відбувається важче, ніж овчини та кроля, хоча підшкірна клітковина у шку-

---

<sup>1</sup> У позначеннях ензимів літера відображає їх культивування, вирощених способом П і Г – відповідно поверхневим та глибинним, цифра – ступінь очищення ензиму при його отриманні, × – умовна кількість ензиму в культурі. Зокрема, позначення 2× – неочищений рідкий концентрат розчинних речовин вихідної культури, звільнений від нерозчинної частини; 10× – сухий реагент, очищений осадженням ензимного реагенту з водних розчинів органічними розчинниками чи способом висолювання.

рок норки не така щільна, як у кроля чи овчини. Це пояснюється особливістю будови дерми шкурок норки: наявністю товстих, щільно укладених паралельних пучків колагенових волокон, великою кількістю мукополісахаридів та розвинутою системою еластинових волокон. Застосування ензимних реагентів пектоаваморину П10× і мальтаваморину Г10× прискорює та покращує обводнення шкурок норки, підвищує м'якість шкірної тканини, скорочує тривалість процесу.

При відмочуванні шкурок кроля рекомендують використовувати ензимні реагенти амілосубтилін Г3× і мальтаваморин Г10× у співвідношенні 2 : 1 з концентрацією 0,1–0,2 г/л. Для шкурок байбака застосовують мальтаваморин П2× концентрацією 2,5 г/л або пектофоетидин П10× – 0,6 г/л.

Оскільки ензими є біологічними каталізаторами, то підвищення температури відмочувального розчину активізує їх дію. Однак у деяких випадках, особливо при відмочуванні бактеріальної сировини, це призводить до ослаблення зв'язку волосу з дермою. У цій ситуації необхідно знизити температуру відмочування, витрату ензимного реагенту або використовувати антисептики.

### **1.1.2 Чинники, які впливають на відмочування**

Рівномірність та достатність, що характеризують якість виконання відмочування, залежить від ряду чинників: способу консервування сировини, розміру шкур, температури,

рідинного коефіцієнта, тривалості процесу та механічних впливів на шкіри.

*Спосіб консервування* значно впливає на вибір режиму відмочування. Найкраще і найшвидше відмокають мокросолені шкіри, оскільки при мокросолінні волога гідратації не видаляється. Відмочування мокросолених шкір практично відбувається у розчині хлориду натрію, який вимивається із сировини. Велика кількість хлориду натрію переходить із шкіри у розчин в перші години відмочування. У шкірі залишається невелика кількість (близько 2 %) солі, яка міцно зв'язана з активними групами колагену і при відмочуванні не видаляється.

Як відомо, хлорид натрію при малих концентраціях сприяє поглинанню вологи шкіраами, а при великих – зневоднює їх, тому необхідно контролювати накопичення хлориду натрію у відмочувальній рідині. Бажано перед відмочуванням виконувати промивання, яке сприяє інтенсифікації та рівномірнішому обводнюванню сировини. Завдяки попередньому промиванню зі шкір видаляється велика кількість різноманітних забруднень, що покращує умови виконання відмочування.

*Прісно-суха сировина* під час консервування втрачає не лише вологу бубнявіння, а й частково вологу гідратації. Це призводить до незворотних змін колагену та міжволоконних білків, зближення активних груп колагену, раніше блокованих молекулами води, і утворення між ними додаткових досить міцних зв'язків.

Відмочування прісно-сухої сировини найбільш тривалі й трудомістке. Воно потребує використання значної кількості загострювачів, а також антисептиків, оскільки збільшується тривалість процесу. Прісно-сухі шкіри відмочують у кілька стадій: попереднє відмочування при незначному перемішуванні з метою надання сировині часткового обводнення і пластичності; розбивання сировини для розділення структурних елементів дерми; основне відмочування – схоже на відмочування мокросолених шкір.

Особливої уваги потребує відмочування пересушених (скляних) шкір. *Механізм утворення скляності дерми* можна пояснити глибокими змінами не лише у мікроструктурі, але й у тонкій структурі колагену. Перед сушінням обводнений колаген характеризується м'якістю і здатністю до деформування, його модуль пружності не перевищує 0,25 МПа. У результаті сушіння, особливо під дією прямих сонячних променів на капілярнопористий матеріал, зі шкіри інтенсивно видаляється волога, у тому числі частина гідратаційної. Це призводить до вигинання стінок капілярів структури колагену та їх стискання під дією капілярного тиску  $P$ , який виникає, згідно із законом Лапласа

$$P = 4\sigma/d,$$

де  $\sigma$  – поверхневий натяг рідини, Н/м;

$d$  – діаметр пор (капілярів), мм.

При цьому стінки пор злипаються і суттєво зменшується об'єм структури при збільшенні усадочних напружень до 36 МПа, що підсилює зсідання шкір. Значне зближення стінок капілярів зумовлює інтенсивну взаємодію активних центрів

структури, які раніше були зв'язані з молекулами води. Крім водневих та інших зв'язків, важливе значення має наявність у структурі колагену місточків за участю альдегідних карбонільних груп і аміногруп залишків лізину та оксилізину.

Утворення великої кількості додаткових міцних зв'язків у структурі колагену і злипання стінок пор, які перебувають під великим капілярним тиском, призводить до повного закривання пор. Тому обводнення скляних шкур значно ускладнюється.

На утворення скляності також впливає термічна денатурацій, зумовлена порівняно високою температурою під дією на шкіру прямих сонячних променів. У цих умовах відбувається желатинізація колагену дерми, що знижує його здатність до обводнення.

Для досягнення нормального обводнення скляних шкур необхідно, щоб інтенсивніше ослаблялася взаємодія активних центрів колагену, зокрема місточків за участю альдегідних карбонілів і аміногруп білка, що сприятиме його гідратації. Такий ефект зумовлюють концентровані розчини сульфату і бісульфату натрію та деяких інших солей. У результаті реакції аніона сірчистої кислоти з альдегідними карбонільними групами колагену ослаблюється взаємне притягування активних центрів білка, завдяки чому молекули води можуть легше проникати і взаємодіяти з активними групами білка. Однак цей процес тривалий і може призвести до пошкодження волосяного покриву.

При *сухосоленому консервуванні* оброблення сировини хлоридом натрію перед висушуванням створює передумови

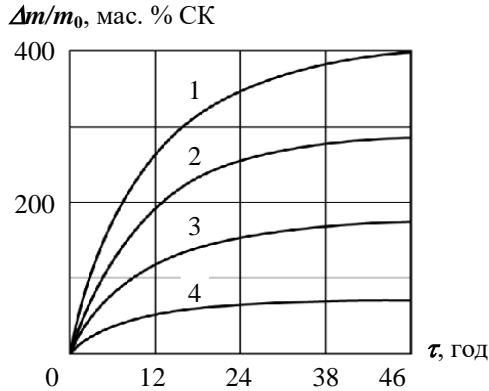
для ослаблення взаємодії активних центрів колагену. Тому при відмочуванні таких шкур у присутності загострювачів переважно досягається необхідний ступінь їх обводнення, хоча він дещо нижчий порівняно з відмочуванням сировини мокросолоного консервування.

Сировину, консервовану способом квашення, відмочують таким чином, щоб не втратити ефекту квашення. Для цього у відмочувальний розчин додають хлорид натрію та оцтову кислоту або деяку кількість відпрацьованих квасів, які містять органічні кислоти.

На обводнення суттєво впливає мікроструктура сировини: товщина дерми та щільність укладання колагенових пучків, а також наявність важкопроникного епідермісу та підшкірної клітковини. Дерма шкіри закрита з обох боків малопрхідними шарами, тому вона дуже повільно поглинає вологу; як наслідок, тривалість відмочування збільшується. Шкури більшої маси і товщини потребують тривалішого відмочування для досягнення необхідного ступеня обводнення.

Значний вплив на процес має також щільність дерми. Так, шкірки кроля з товстою і щільною шкірною тканиною (понад 1 мм), на відміну від тонких шкурок, обводнюються довше і мають нижчий ступінь обводнення (рисунок 1.5). При порівнянні шкурок кроля і байбака з однаковою товщиною шкірної тканини, менший ступінь обводнення характерний для шкурок байбака, які мають щільніше укладені колагенові волокна і високий вміст жиру.





*Примітка.* Товщина шкірної тканини шкурки кроля, мм: 1 – 0,2; 2 – 0,7; 3 – 1,0; байбака 4 – 1,0

**Рисунок 1.5 – Залежність ступеня обводнення хутрових шкурки від його тривалості та товщини шкірної тканини**

Температура відмочувальної рідини істотно впливає на виконання процесу та якість готової продукції. При низькій температурі відмочувальної рідини гальмується розвиток бактерій, підвищується ступінь обводнення сировини, але суттєво знижується швидкість обводнення. Тому для досягнення рівномірного обводнення необхідний тривалий час, протягом якого зростає кількість вимитих білків і на шкірі може утворитись дефект пухлинуватості.

Температура відмочувальної рідини істотно впливає на виконання процесу та якість готової продукції. При низькій температурі відмочувальної рідини гальмується розвиток бактерій, підвищується ступінь обводнення сировини, але суттєво знижується швидкість обводнення. Тому для досягнення рівномірного обводнення потрібен тривалий час, протягом якого зростає кількість вимитих білків і на шкірі може утворитись дефект пухлинуватості.

Підвищення температури відмочування сприяє росту бактерій, посиленню вимивання білків зі шкіри (майже вдвічі за зростання температури від 18 до 32 °С), зниження ступеня обводнення, особливо за температури понад 25 °С. При цьому водночас збільшується швидкість обводнення, що сприяє прискоренню процесу відмочування, а кількість вимитих білків така сама, як і при тривалому відмочуванні. Інтенсивний розвиток бактерій за підвищеної температури відмочування сповільнюється при додаванні антисептиків.

*Температура відмочування* шкіряної сировини залежно від призначення готової шкіри коливається у межах 18–20; 20–25; 27–30 °С. Хутрову сировину відмочують у двох режимах: звичайному за температури 20–22 °С та інтенсивному – 35–38 °С. При цьому необхідно дотримуватися основного правила, за яким температура розчину має бути на 25–30 °С нижчою від температури зварювання сировини чи напівфабрикату на даній стадії оброблення.

Збільшення рідинного коефіцієнта при відмочуванні сприяє більш повному видаленню зі шкіри консервуючих речовин, забруднень і підвищує рівномірність її обводнювання. Але зі збільшенням РК більша кількість білків переходить у розчин, що спричинює появу дефекту «пухкість» дерми. Недостатня кількість відмочувального розчину при низькому РК призводить до незадовільного змочування шкір та видалення з них забруднень і консервуючих речовин, нерівномірного їх обводнення, а також до звалювання волосяного покриву хутрових шкір і виникнення дефекту – закат волосяного покриву.

За деякими даними, підвищення РК > 10 не впливає на ступінь обводнення, але сприяє інтенсивному розвитку гнильних бактерій, котрі руйнують білки і прискорюють їх вимивання. Оптимальне значення РК при відмочуванні залежить від конструкції обладнання, а також виду сировини (при вичинюванні хутра): чим довший і м'якший волосяний покрив, тим при більшому РК необхідно виконувати відмочування (Додаток А).

*Тривалість відмочування* визначається видом сировини, способом її консервування, концентрацією хімічних речовин, інтенсивністю механічних впливів і температурою робочої рідини. Тривалість процесу за інших рівних умов змінює ступінь обводнення шкіур і кількість розчинних білкових речовин. Максимальне обводнення мокросолоної сировини досягається за 4–6 год. Проте цього часу не завжди достатньо для рівномірного розподілу поглинутої води та хімічних реагентів у об'ємі шкіри, а стан волокон дерми не відповідає їх стану у парній шкірі. Тому відмочування продовжують деякий час і після максимального обводнення дерми.

*Механічні дії* на шкіру під час обертання апарата і перемішування рідини сприяють значному прискоренню відмочування, рівномірному обводнюванню шкіур, а також уповільненню розвитку бактерій. Ефект механічного впливу зумовлений своєрідним м'яттям сировини при обертанні її у рухомому апараті. При цьому шкіри по черзі складаються і розправляються, що спричинює стискання і розширення капілярів та інтенсифікує дифузію відмочувальної рідини у внутрішні шари

дерми. Тому слід добирати необхідний режим обертання апарата і за можливості здійснювати реверсивне обертання.

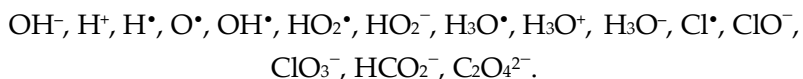
Значне прискорення відмочування прісно-сухої сировини досягається розбиванням її по шкірній тканині на міздрильній машині з тупими ножами після міздріння. При цьому під впливом спіральних ножів капіляри розширюються і дерма обводнюється інтенсивніше.

Однак тривалі та енергійні механічні впливи можуть спричинити пухкість і пухлинуватість готової шкіри, а також звалювання волосу та переломи шкірної тканини хутрового напівфабрикату.

### **1.1.3 Використання електрохімічно активованої води для відмочування шкур**

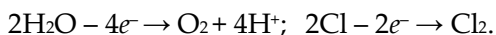
Для підвищення ефективності відмочування шкур може бути використана електрохімічно активована (ЕХА) вода у водообмінних і масообмінних процесах виробництва хутра та шкіри. При цьому використовуються дві фракції ЕХА води – аноліт і католіт. Слід відзначити, що *аноліт* проявляє бактерицидні властивості на мікрофлору білкової сировини і це дає підставу виключити атисептичні реагенти з технологічного процесу. Використання активованої води в технологічних обробленнях білкової сировини може бути ефективним за умови високої стабільності характеристик ЕХА водних розчинів та хімічної активності у реакціях взаємодії з неколагеновими складовими шкур тварин.

Підвищена хімічна активність декластеризованих водних систем і технологічних розчинів на їх основі обумовлена рядом електрохімічних процесів під дією електричного струму на воду в присутності електроліту. При цьому вода йонізується з утворенням значної кількості високоактивних йонно-радикальних елементів, зокрема:



Основні реакції, що відбуваються в електроактиваторі, можна навести схемами:

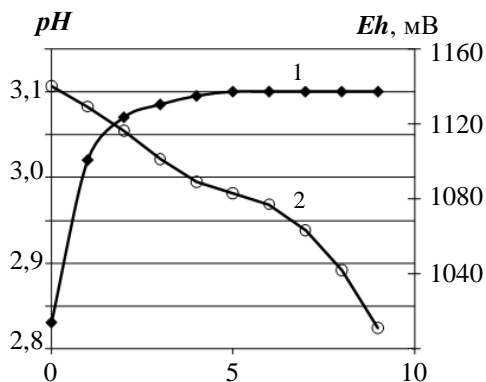
на аноді



на катоді



Отже, як свідчать результати дослідження фізико-хімічних властивостей одержаного аноліту (рисунок 1.6) протягом 9 діб



Примітка. 1 – pH, 2 – окисно-відновний потенціал.

Рисунок 1.6 – Кінетика зміни pH аноліту

відбувається незначне підвищення рН і зниження його окисно-відновного потенціалу (ОВП).

Слід відзначити, що основні зміни рН ЕХА води відбуваються у перші два дні зберігання, у той час як ОВП знижується неперервно. Це може бути обумовлено нейтралізацією йонів  $H^+$  внаслідок їх взаємодії з оксидними сполуками, утвореними при електрохімічних реакціях. Отримані результати свідчать про досить високу стійкість аноліту при зберіганні. В технологічному процесі активована вода може використовуватись безпосередньо після її отримання шляхом застосування циліндричних електроактиваторів прохідного типу.

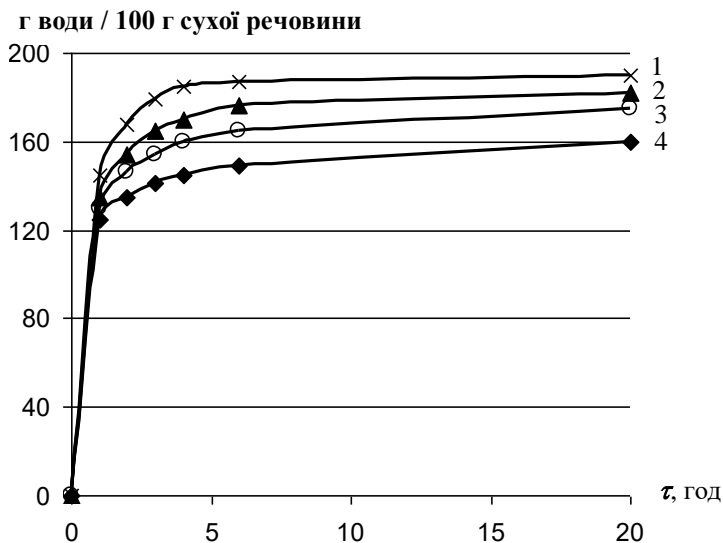
Реконсервуванню підлягали шкурки нутрії прісно-сухого способу консервування площею 20–24 дм<sup>2</sup>, що містили 22,3 % жирових речовин. Обводнення шкірної тканини хутрового напівфабрикату оцінювали гравіметричним способом. Шкурки нутрії піддавались відмочуванню з використанням нейногенного ПАР, розчинених у активованій і дистильованій воді, за температури 19–21 °С і витратах води 900 % маси шкурок. Концентрація ПАР для відмочування і знежирювання відповідно дорівнювала 0,5 і 2,0 г/л.

При обводненні хутрових шкурок у електроактивованому розчині аноліту чи католіту відбувається нейтралізація відповідних функціональних груп колагену. Якщо в існуючих технологіях джерелом йонів  $H^+$  і  $OH^-$  є розчини кислоти і луки, то при використанні ЕХА води типу аноліту руйнуються йонні зв'язки між аміно- та карбоксильними групами бічних радикалів поліпептидних ланцюжків колагену, внаслідок чого аміногрупи біополімеру у випадку використання аноліту зберігають свій позитивний заряд, а йонізовані карбоксильні групи переходять у незаряджений стан. Це призводить

28

до підвищення ступеня гідратації колагену шкірної тканини за рахунок йон-дипольної взаємодії та електростатистичного відштовхування, що сприяє підвищенню ступеня обводнення шкірної тканини хутрової сировини. У випадку католіту обводнення шкірної тканини хутрової сировини на відміну від аноліту полягає у тому, що процес відмочування прискорюється внаслідок нейтралізації йонізованих аміногруп колагену.

Результати дослідження впливу ЕХА водних розчинів католіту, що містять лише 25 % ПАР, на ступінь обводнення шкірної тканини (рисунок 1.7) порівняно з розчинами оброблення шкурок нутрії за існуючими технологіями, показують, що відновлення втраченої нею води при консервуванні відбувається з високою швидкістю.



*Примітка.* Криві 1, 2 – католіт; 3, 4 – дистильована вода; 1, 3 – ПАР СПК-50; 2, 4 – ПАР СН-23.

Рисунок 1.7 – Кінетика обводнення шкірної тканини шкурки нутрії

При цьому основна маса водного розчину поглинається протягом перших однієї-двох годин. Потім швидкість цього процесу сповільнюється і протягом наступних 20 год маса шкурки підвищується лише на 10 %. Це може свідчити про перерозподіл у волокнистій структурі шкірної тканини дифундованого водного розчину, при якому технологічний розчин переходить з крупних пор у міжфібрилярний і мікрофібрилярний простір тонкої структури колагену шкірної тканини.

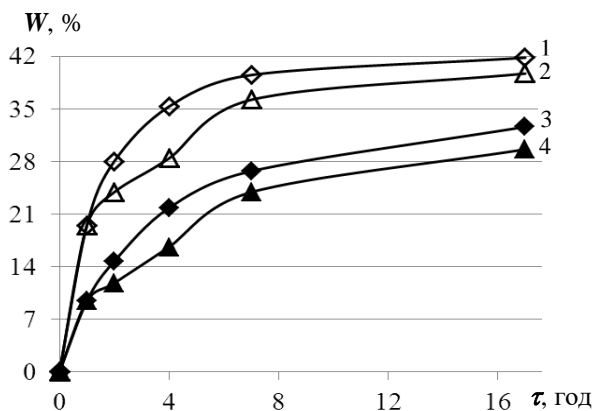
Використання католіту, порівняно з дистильованою водою (контрольний варіант), прискорює процес дифузії робочого розчину в структуру шкірної тканини. Найбільш ефективним реагентом виявився розчин ПАР СПК-50 у католіті, який порівняно з контрольним варіантом оброблення, що передбачає використання ПАР СН-23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

Досягнутий ступінь обводнення при відмочуванні 185–190 % можна вважати достатнім для формування шкірної тканини у наступних технологічних обробленнях, оскільки величина обводнення для овчини з пухкою структурою на рівні 170–180 г води / 100 г сухої речовини навіть при використанні ензимного реагенту забезпечує формування якісного хутрового матеріалу.

У процесі дослідження відмочування кінської сировини мокросолоного консервування проведено визначення кінетики водопоглинання залежно від складу технологічного розчину (рисунки 1.8, таблиця 1.1). Слід відзначити, що процес відмочування сировини проводився після промивання зразків. Для виявлення впливу ЕХА води на її водопоглинання дермою



шкур процес відмочування проводили також з використанням як робочого розчину дистильованої води.



*Примітка.* Криві 1, 2 – передина; 3, 4 – хаз; 1, 3 – суміш католіту і аноліту з технологічним розчином, 2, 4 – за існуючою технологією.

Рисунок 1.8 – Кінетика водопоглинання дермою кінської шкіри

Таблиця 1.1 – Кінетика поглинання води, %, 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	<u>19.5</u>	<u>27.2</u>	<u>35.6</u>	<u>39.3</u>	<u>41.3</u>
	9.4	13.9	20.1	26.5	31.2
Католіт + Na <sub>2</sub> S	<u>19.5</u>	<u>23.7</u>	<u>32.3</u>	<u>37.9</u>	<u>41.2</u>
	9.4	11.7	17.9	25.3	31.0
Дистильована вода	<u>19.5</u>	<u>24.2</u>	<u>29.1</u>	<u>32.8</u>	<u>36.3</u>
	9.4	11.3	15.3	19.6	25.8

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

Отримані результати експериментів 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 передини 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 (таблиця 1.2).

**Таблиця 1.2 – Зміна рН технологічного розчину при відмочуванні кінської сировини**

Робочий розчин	Значення рН від початку процесу, годин			
	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 <sub>2</sub> S	10.7	8.4	7.5	7.2
Дистильована вода	6.6	7.0	7.1	7.1
Існуюча технологія	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 сульфідом натрію чи тільки католіту.

Відсутність бубнявіння і більш ефективне водопоглинання дермою сировини при використанні електроактивованої води свідчить про більш глибокі зміни структури дерми на мікрофібрилярному рівні. Цей ефект обумовлений декластеризованою структурою води після її електрохімічної активації та наявністю активних вільних радикалів та їх взаємодією з функціональними групами макромолекул колагену.

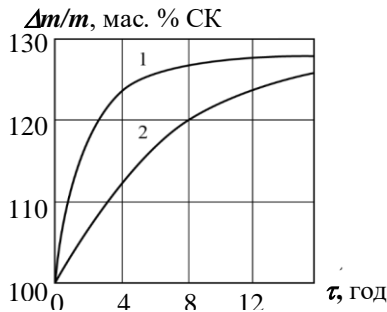
Отже, аналіз процесу відмочування кінської сировини в робочих розчинах активованої води свідчить про вищу ефективність проведення цього процесу при використанні суміші католіту з анолітом при співвідношенні 5 : 1 порівняно з існуючою технологією. При цьому виключається необхідність використання на стадії відмочування екологічно небезпечного сульфиду натрію, що сприяє проведенню процесу при меншому перепаді рН середовища на початковій стадії процесу. Більші абсолютні значення водопоглинання і менша його різниця між ділянками передина 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.

#### **1.1.4 Практичне виконання відмочування**

Ефект відмочування, як і наступних технологічних процесів, в першу чергу, залежить від якості води і застосовуваних матеріалів. У всіх процесах для перетворення шкур тварин в шкіру

чи хутро використовуються технологічні водні розчини, при цьому стан води, в значній мірі, впливає на якість продукції. Технічна вода для виробництва шкіри і хутра має бути м'якою і без бактеріального забруднення. У випадках незабезпеченості виробництва м'якою водою доцільно обробляти воду гідроксидом кальцію, пермутитом натрію чи йонітами, або використовувати конденсат від парових обігрівачів.

Перед відмочуванням надто забрудненої шкіряної сировини необхідно попередньо виконувати її промивання чистою водою з метою видалення бруду, навалу, крові та частини консервуючих речовин. У цьому випадку відмочування відбувається швидше і якісніше (рисунок 1.9).



*Примітка.* Відмочування: 1 – з промиванням; 2 – без промивання.

**Рисунок 1.9 – Обводнення мокросоленої шкіряної сировини при відмочуванні**

При виробництві шкір для верху взуття із сировини ВРХ мокросоленого консервування процеси промивання і відмочування виконують у підвісному барабані за температури 22–25 °С відповідно протягом 0,5 год і 8,0–8,5 год. Для промивання у барабан завантажують сировину, подають воду об'ємом

300 % маси сировини і карбонат натрію з витратами 0,5–0,8 % маси шкіур. Через 0,5 год відпрацьований розчин зливають і сировину запускають на відмочування. Після відмочування вологості середнього шару дерми має бути не менше 65 % (визначають не рідше двох раз в місяць). Крім підвісних барабанів, для відмочування можна використовувати барабани з похилою віссю обертання.

*Прісно-суху та сухосолену сировину* спочатку попередньо відмочують за температури 20–22 °С у барабані, баркасі чи чані. РК і тривалість процесу залежать від виду апарата. Їх вибираються у межах: РК = 1,5–4,0; тривалість – 18–32 год. Через 9–10 год від початку попереднього відмочування після зміни води у апарат дозують, г/л: сульфат натрію – 3,5–4,0; ПАР – 1,0–1,5 і кремнефторид натрію – 0,75. Основне відмочування виконують так само, як і для мокросолоної сировини.

Виробництво шкір для низу взуття зі шкіур ВРХ починається з промивання у підвісному барабані за РК відповідно 3,0–3,5 і 2,0–3,0 і температурі не нижче 15 °С протягом 1,5–2,0 год. Витрати води – 500 % маси сировини. Відмочують у тому самому барабані за температури 20–22 °С протягом 20–24 год, додаючи сульфат натрію у кількості 5–7 г/л або сульфід натрію – 0,5–0,8 г/л на початку відмочування при обертанні барабана. Через 12 год оброблюючу рідину зливають і заливають свіжу аналогічного складу. Прискорене відмочування і виконують за температури 27–30 °С протягом 10–12 год, не змінюючи технологічної рідини.

Оброблення *сухосоленої сировини* починають з попереднього відмочування в чанах за РК = 4–6 і температури 20–25 °С

протягом 24–48 год. Відмочувальна рідина містить, г/л: сульфїту нагрїю – 2,5–3,0; гексафторсилїкату натрїю – 0,75; ПАР – 1,0. Через 12–16 год її замїнюють і додають ПАР.

Наступне розбивання сировини виконують у пїдвїсному барабанї за РК = 2–3 і температури 22–25 °С протягом 1,5–2 год. Обертання барабана – безперервне. Основне вїдмочування сухо-солених шкур виконують так само, як і мокросолених, проте антисептик дозують лише при обробленнї бактерїальної сировини.

Виробництво шкїр із сировини шкур свиней має свою специфіку, що пов'язано з деякими особливостями гїстологїї цих шкур і технологїї їх перероблення. Шкури свиней мають високий вміст природного жиру. Волосяні сумки в них залягають майже бїля пїдшкїрної жирової тканини, яка обволїкає їх нижню частину і мїцно утримує щетину в шкурї. Тому пїд час вїдмочування не лише сировина обводнюється, а й ослаблюється зв'язок щетини з дермою внаслідок руйнування бїлкових речовин та омилення жирїв, які обволїкають волосяні сумки; крїм того, вся шкура частково знежирюється. Цей процес отримав назву «вїдмочування–знежирювання». Пїсля нього за технологїєю передбачено механїчне видалення (висмикування) щетини зі шкур.

Вїдмочування мокросолених шкур починають з промивання протягом 1 год проточною водою у пїдвїсному барабанї за РК = 2,0–2,5, температури 25–28 °С і безперервного обертання. Пїсля змїни технологїчної рїдини дерму знежирюють з використанням карбонату натрїю – 5 г/л і ПАР – 0,5 % маси парної сировини за РК = 1,0 і температури 32–34 °С протягом 1,0–1,5 годин при постїйному обертаннї барабана.

Після промивання протягом 0,5 год виконується власне відмочування з ослабленням зв'язку щетини з дермою у барабані за РК = 2,0–2,5 і температури 36–38 °С протягом 14–16 год. Загальні витрати матеріалів, г/л: карбонату натрію – 16–18, сульфату натрію – 2–3, сульфіді натрію – 0,3–0,5, ПАР – 0,5 % маси сировини. Закінчення процесу контролюють органолептично за ослабленням зв'язку щетини з дермою. Потім шкіри промивають протягом 0,5–1,0 год.

*Сухосолена сировина* попередньо відмочується у чанах за РК = 3–4 і температури 16–22 °С протягом 15–18 год. При цьому в розчин додають, г/л: сульфат натрію – 1–1,5; гексафторсилікат натрію – 0,75–1,0. Через 8–10 год сировину перебирають і заливають свіжий відмочувальний розчин того самого складу.

Розбивання сировини виконують у проточній воді у підвісному барабані за постійного обертання, РК = 1,5–2,0 і температури 22–26 °С протягом 1–2 год. Сильно підсушену сировину розбивають без зміни води з додаванням 1–2 г/л ПАР і 0,7–0,75 г/л сульфату натрію. Після закінчення розбивання воду зливають.

Відмочування виконують за РК = 2,0–2,5 і температури 28–30 °С протягом 6 год у присутності 0,7–0,75 г/л гексафторсилікату натрію. Після відмочування виконують знежирювання, промивання та решту процесів, як і для мокросоленої сировини.

Відмочування шкір свиней із знежирюванням можна проводити з використанням ензимних реагентів (протосубтиліну та ін.), які ослаблюють зв'язок щетини з дермою. Ензими розщеплюють природний жир шкіри і сприяють дефібриляції структури дерми, полегшуючи таким чином подальше оброблення сировини. Витрати матеріалів, % парної

маси: гексафторсилікат натрію – 0,15; гідрокарбонат натрію – 0,3; ПАР – 0,5 і протосубтилін ГЗ× (активністю 7 од/г) – 0,15. Процес виконують за РК = 2 і температури 36–38 °С.

*Козлину мокросолоного консервування* попередньо промивають проточною водою у барабані чи баркасі, потім видаляють з неї реп'яхи шляхом віджимання на міздрильній машині з тупими ножами та міздять і лише після цього відмочують у воді в присутності 0,5–0,75 г/л гексафторсилікату натрію.

Прісно-суху та сухосолену сировину після попереднього відмочування у чані (баркасі) за РК = 3–4 і температури 16–20 °С з додаванням антисептика розбивають у барабані протягом 1,0–1,5 год за РК = 1,5–2,0 і температури 24–28 °С. У технологічний розчин додають 0,75 г/л сульфід натрію та 1,0 г/л ПАР. Після розбивання шкіри міздять і відмочують протягом 6–10 год. Основне відмочування виконується в підвісному барабані чи баркасі. У останньому випадку РК і тривалість процесу зростають.

*Сировину овчини* відмочують за тією самою схемою, що й попередні види сировини, однак цей процес має деякі особливості. Мокросолені шкіри після промивання у підвісному барабані чи баркасі надходять на операції видалення реп'яхів та міздріння, а потім на основне відмочування. Залежно від виду наступного зневолощування (ензимного чи сульфідного) у відмочувальну рідину додають, г/л: у першому випадку сульфід натрію – 5 і гексафторсилікат натрію – 3; у другому – гідроксид кальцію – 2,0–2,5.

*Прісно-суха та сухосолена сировина* після попереднього відмочування у баркасі або чані та розбивання у барабані



надходить на основне відмочування, яке виконується у дві стадії з використанням сульфїту натрію, антисептика та ПАР. Потім з неї видаляють реп'яхи та міздрять. Різноманітний асортимент і особливості хутрової сировини не дають змоги встановити єдиний режим виконання відмочування. Розглянемо коротко параметри відмочування найпоширеніших видів хутрової сировини.

Відмочування можна виконувати намазним і занурювальним способами. Перший спосіб іноді застосовується при обробленні цінних видів хутровини з метою запобігання змочуванню волоса робочим розчином. З цією метою розчин хлориду натрію наносять на шкірну тканину, після чого сировина направляєється на процес пролежування. Зволоження і пролежування виконують кілька разів до повного обводнення шкіур. Найпоширенішим способом відмочування, як і всіх інших процесів вичинювання, є занурювальний.

*Відмочування хутрової овчини залежить в основному від способу консервування шкіур. Овчини мокросоленого консервування відмочують у чистій воді за температури 35 °С протягом 2–4 год, іноді у присутності антисептика. Після завантаження шкіур розчин перемішують протягом 20 хв, а далі – по 10 хв кожної наступної години відмочування.*

Для відмочування шкіур прісно-сухого та сухосоленого консервування використовують антисептик, сульфїт натрію та ПАР. Процес відбувається у дві стадії; у другий відмочувальний розчин додають ензимний реагент пектолітичної дії. Перемішування виконують таким чином: при першому відмочуванні – останні 30 хв, при другому – 20 хв після завантаження шкіур та додаванні хімічних матеріалів і по 10 хв кожної наступної години відмочування.

Для обводнення *шубної овчини* незалежно від способу консервування здійснюють два відмочування з проміжним розбиванням сухосолених і прісно-сухих шкур. Мокросолені шкури відмочують за температури 35 °С протягом 10–12 год із застосуванням кремнефтористого натрію, 2 г/л сульфату натрію і до 2 г/л ПАР. Після завантажування овчин розчин переміщують перші 20 хв, а далі по 10 хв кожної наступної години оброблення. При відмочуванні прісно-сухих і сухосолених шкур відмочувальну рідину переміщують протягом 20 хв через 4 год після завантажування овчин, а далі – аналогічно відмочуванню хутрових овчин.

*Шкурки кроля* відмочують у дві стадії. Перше відмочування триває 4 год у розчині ПАР. Параметри другого відмочування залежать від товщини шкірної тканини сировини. Друга стадія процесу триваліша, тому для запобігання розвитку бактерій у робочий розчин додають антисептик. Для шкурок з тонкою шкірною тканиною використовують, г/л: хлорид натрію – 20 і ПАР – 3. При відмочуванні товстоміздрих шкурок у розчин додають сульфат, бісульфат або тіосульфат натрію.

Відмочування *хутрового козлика* виконують за температури 30–35 °С і РК – 10 протягом 16–20 год залежно від способу консервування. Робочий розчин складається з хлориду натрію, ПАР і антисептика – хлорид цинку. Дуже забруднену сировину рекомендується відмочувати, додаючи лужні загострювачі та миючі засоби. Інші види хутрових шкур відмочують за схожими методиками. Однак особливості кожного виду сировини потребують вибору оптимальних параметрів процесу (таблиця 1.3).

Таблиця 1.3 – Оптимальні параметри відмочування хутрової сировини

Умови оброблення	Вид прісно-сухої сировини							
	Овчина хутрова	Овчина шубна	Каракуль	Козлик хутровий	Норка	Байбак	Ондагра	Кріль 0.7–1.0 мм
	Відмочування перше							
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Температура, °С	35	35	33	32	33	30	35	38
Тривалість, год	3–5	12–16	10–12	20	20	24	24	4
Склад розчину, г/л								
хлорид натрію			20	20	20	20	20	
гексафторсилікат натрію	1.0	1.0	1.0	0.75	0.5	1.0	0.5	
сульфіт натрію	0.5	0.2			0.5			
савенол SWP	0.5	0.5						
савенол NWP			1.0		0.5	1.5	2.0	2.0
Тривалість, год	12–14	12–16	10		8–16		10	18–22
Склад розчину, г/л								
хлорид натрію	20		20		20		10	20
гексафторсилікат натрію	1.0	1.0	1.0		0.5			1.0
сульфіт натрію					0.5			1.0
савенол SWP		2.0					2.0	
савенол NWP					0.5			3.0
пектоаваморин П10× чи	0.2	0.25						
пектофетидин П10×	0.25	0.3						

Нормально відмочена сировина має на 8–10 % більшу масу, ніж парна. При відмочуванні хутрової сировини контролюють також стан волосяного покриву та міцність його зв'язку з дермою.

## 1.2 Зневолощування та зоління

Після відмочування зі шкіряної сировини видаляють ті частини, які не повинні бути в шкірі, – волос, епідерміс, підшкірну клітковину, а також присутні у дермі міжволоконні речовини та природні жири. Підшкірна клітковина видаляється зі шкури під час операції міздріння, а решта компонентів – у процесах зневолощування та зоління.

Після видалення зі шкури волосу, епідермісу та підшкірної клітковини отримують напівфабрикат, який називається *голиною*.

### 1.2.1 Бубнявіння дерми шкур тварин

Завдяки своїй гідрофільності колагену як основного білку дерми шкур тварин, він здатний бубнявіти, тобто поглинати значну кількість вологи, збільшуючи при цьому свій об'єм. При нормальному обводненні колаген дерми поглинає до 250 % вологи маси сухого чи 70 % маси обводненого білка.

Обводнення дерми приблизно можна виразити рівнянням

$$x = a - e^{-kt},$$

де  $x$  – кількість вологи, що поглинається протягом часу  $t$ ;

$a$  – граничний вміст вологи, що досягається при обводненні;

$k$  – коефіцієнт, який залежить від властивостей обводнюваної сировини та умов обводнення;

$e = 2,71828$  – основа натурального логарифму.

Ця залежність відображається кривою, зображеною на рисунку 1.10. На початку обводнення дерма інтенсивно

поглинає вологу. У міру обводнення процес сповільнюється, досягаючи граничного значення рівного величині  $a$ .

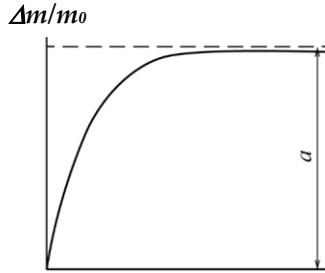


Рисунок 1.10 – Кінетика обводнення дерми шкір тварин

За своєю природою колаген, як і решта білків, є амфотерним електролітом, тобто він здатний реагувати як з кислотами, так і з лугами. Ця його особливість пояснюється тим, що ряд амінокислотних залишків поліпептидних ланцюжків колагену вміщує карбоксильні або аміногрупи. Карбоксильні групи присутні у бічних відгалуженнях залишків аспарагінової та глутамінової кислот. Аміногрупи, а точніше групи основного характеру, містяться у залишках лізину, оксилізину, гістидіну та аргініну.

За відсутності води між протилежно зарядженими групами бічних ланцюжків виникає міцний електровалентний зв'язок. У разі гідратації колагену цей зв'язок між протилежно зарядженими групами ослаблюється, але повністю не зникає.

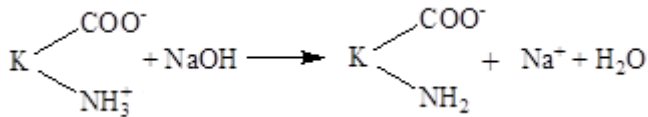
В структурі нативного колагену шкіри існує внутрішня взаємна компенсація протилежних зарядів за відсутності сторонніх електролітів і білок є електронейтральним, тобто сумарний заряд його поліпептидних ланцюжків дорівнює

нулю. Такий стан колагену називається *ізоіонним*, а значення рН, яке йому відповідає, – *ізоіонною точкою*.

У розчині електроліту, рівновага зарядів у колагені порушується. Так само, як і сильні кислоти у розчині стримують йонізацію слабких кислот, при додаванні до обводненого колагену (К) сильних кислот йонізуються лише групи основного характеру, а карбоксильні групи залишаються нейонізованими:



Тому в кислому середовищі білки заряджені позитивно. Аналогічно, при додаванні до колагену сильних лугів стримується йонізація аміногруп і білок набуває негативного заряду, зумовленого присутністю карбоксильних груп:



*Ізоелектрична точка* на відміну від ізоіонної характеризується значенням рН, за якого макромолекули білка втрачають заряд, тобто виникає рівновага позитивних і негативних зарядів у системі, але у присутності електролітів – кислоти, луку чи солі. У цьому стані білки мають низьку розчинність, в'язкість і електропровідність, не бубнявють, а їх частинки у розчині не рухаються ні до катоду, ні до аноду. Ізоелектрична точка колагену відповідає рН 6,0–7,5.

Присутність електролітів (солей, лугів, кислот) у робочих розчинах помітно впливає також на обводнення дерми.

У лужному і кислому середовищах та у розчинах деяких солей (CaCl<sub>2</sub>, KCNS та ін.) ступінь обводнення дерми значно зростає, зумовлюючи стрімке збільшення її товщини у 2–3 рази. Таке сильне додаткове обводнення дерми у лужному чи кислому середовищі називають *бубнявою*.

При максимальному обводненні, тобто у набубнявленому стані, дерма набуває властивостей, які суттєво відрізняють її від властивостей у ізоелектричному стані, тобто при нормальному обводненні (таблиця 1.4). При цьому середній шар дерми за прозорістю є склоподібним.

Таблиця 1.4 – **Характеристика колагену дерми**

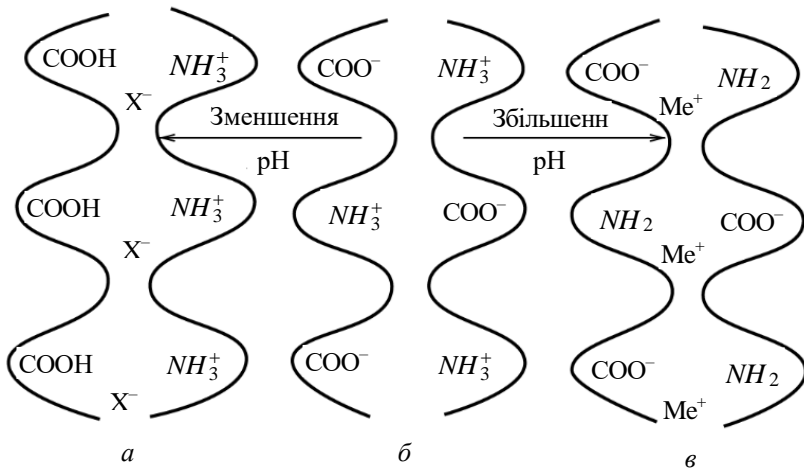
Показник	Колаген в стані	
	ізоелектричному	набубнявленому
Загальне обводнення, г/100 г СК <sup>2</sup>	200	400–1200
Товщина відносна	1	1.2–1.4
Площа відносна	1	0.9–0.8
Відношення до деформації	Пластичний	Еластичний
Модуль пружності при стисканні, МПа	0.2–0.25	0.4–1.0
Ступінь прозорості середнього шару дерми	Мало прозорий	Прозорий

Утворену бубняву не завжди вдається повністю ліквідувати і довести дерму до нормального (обмеженого) водопоглинання, навіть під час наступних процесів розчинами зневоднюючих солей. Після нейтралізації лугу чи кислоти дерма набуває приблизно початкового стану обводнення. Бубнява майже

<sup>2</sup> Сухий колаген.

зникає, однак залишається незначне набухання дерми, яке дещо перевищує нормальне обводнення. Надлишкове набухання при бубняві супроводжується руйнуванням білка і частковим переходом його в розчин. Тому інтенсивність бубняви значно впливає на якість готової продукції.

Існує кілька теорій пояснення бубняви. Класичною є осмотична теорія, які ґрунтуються на рівнянні Донана. Як зазначалося, в кислому і лужному середовищі білок іонізується (рисунок 1.11). Дерму шкіри можна розглядати як систему в якій вода, низькомолекулярні речовини та їх йони здатні дифундувати, а заряджені групи білка фіксовані, тому можлива лише одностороння дифузія, тобто явище осмосу. Отже, виникає осмотичний тиск.

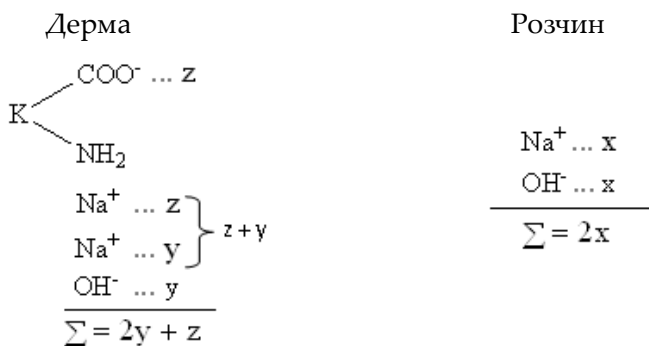


Примітка. Середовище: а – кисле, б – ізоелектрична точка, в – лужне.

Рисунок 1.11 – Схема зміни зарядів у колагені залежно від рН



При занурюванні дерми у розчин луку йони останнього дифундують усередину дерми до досягнення рівноважного стану. Якщо позначити концентрацію катіона і аніона у зовнішньому розчині  $x$ , концентрацію нерухомих йонів у дермі та тих, що їх компенсують –  $z$ , а концентрацію йонів луку, які просочують дерму, –  $y$ , то рівноважний стан виразиться такою схемою:



За теорією Донана, у стані рівноваги для правої і лівої частин схеми має зберігатися рівність добутків концентрацій йонів (точніше, активностей йонів):  $x^2 = (z + y)$ . За допомогою математичних розрахунків можна довести, що сума концентрацій йонів усередині дерми ( $2y + z$ ) більша від суми концентрацій йонів у зовнішньому розчині ( $2x$ ).

Нехай  $x$  – сторона квадрата, а  $y$  і  $(y + z)$  – сторони прямокутника:

$$x \begin{array}{|c|} \hline x \\ \hline S_1 \\ \hline y \end{array} \qquad y \begin{array}{|c|} \hline y+z \\ \hline S_2 \\ \hline y \end{array}$$

За умовою рівняння  $x^2 = y(y+z)$ , тобто  $S_1 = S_2$ . Периметр нерівностороннього прямокутника завжди більший за периметр квадрата рівновеликої площі:  $4x < 2y + 2(y + z)$  або

$2x < 2y + z$ . Отже, всередині дерми є надлишкова кількість йонів  $e = 2y + z - 2x$ .

Завдяки надлишку йонів усередині дерми вода буде всмоктуватись у дерму. Під впливом цього надлишку всередині дерми виникає осмотичний тиск, що і є причиною бубняви. Для пояснення *кислотної бубняви* прийнятні ті самі положення, проте білок матиме *позитивний заряд*, компенсуючим буде кислотний аніон, а  $x$  і  $y$  відповідно виражатимуть концентрацію йонів кислоти.

Однак осмотична теорія не може повністю пояснити причини бубняви. З практики шкіряного виробництва відомо, що з підвищенням температури бубнява зменшується, а згідно з осмотичною теорією вона має збільшуватися. Разом з тим осмотичний тиск, який створюється всередині дерми, у кілька разів менший від наявного тиску, що виникає при бубняві. Тому зроблено висновок, що крім осмотичного тиску також існують інші чинники утворення бубняви. Суттєву роль у цьому відіграють електростатичні сили.

У триспіральній структурі макромолекул колагену амінокислоти із зарядженими бічними ланцюжками концентруються у певних полярних зонах, які чергуються з гідрофобними зонами. У нативному колагені різнойменні заряди взаємокомпенсуються, а в присутності електролітів колаген йонізується. Оскільки в кислому чи лужному середовищі зберігаються лише однойменні заряди (рисунок 1.12), то між ними виникає електростатичне відштовхування. Це полегшує проникання води всередину структурних елементів і призводить до їх

деформації, тобто вони скорочуються у поздовжньому напрямі й стрімко збільшуються у поперечному.

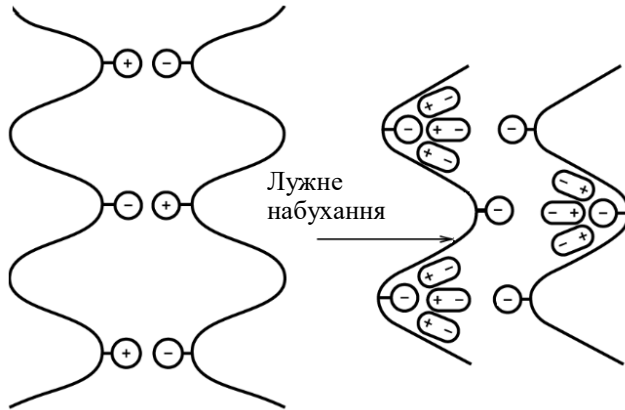


Рисунок 1.12 – Схематичне зображення електростатичного та дипольного чинників бубняви

Крім того, заряджені центри білка інтенсивно притягують полярні молекули – диполі води, внаслідок чого виникає йон-дипольна взаємодія, яка підсилює бубняву дерми.

Отже, бубнява є сумарним ефектом трьох чинників:

- осмотичного тиску, що виникає внаслідок нерівномірного розподілу йонів між дермою і зовнішнім розчином;
- електростатичного відштовхування однойменно заряджених груп, що призводить до деформації структурних елементів білка;
- йон-дипольної взаємодії молекул води із зарядженими групами білка.

Зовні бубнява дерми проявляється у стрімкому збільшенні її товщини, маси та об'єму. При сильній бубняві структура дерми стає гомогенною і склоподібною – вода з білком

утворює єдину систему. Набувнявлена дерма стає надзвичайно пружною; ступінь пружності її часто використовується як критерій величини бубняви.

Під час дії лугів і кислот на колаген дерми відбувається також хімічне зв'язування їх з амініними і карбоксильними групами білка, які утворюються внаслідок руйнування електровалентних зв'язків у його структурі. Цей процес є зворотним, але в деяких випадках, зокрема при обробленні гідроксидом кальцію, утворюється слабодисоційована сполука, причому йон  $\text{Ca}^{+2}$  зв'язує два активних центри колагену  $-\text{COO}^-$ , які належать одному або двом суміжним поліпептидним ланцюжкам.

Кількісно здатність хімічного зв'язування характеризується лужною та кислотною ємністю або електрохімічним еквівалентом колагену.

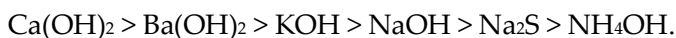
Кислотна або лужна ємність колагену – це максимальна кількість міліеквівалентів кислоти чи лугу, яка приєднується до 1 г безводного білка.

Електрохімічний еквівалент – це кількість грамів безводного колагену, яка реагує з одним еквівалентом кислоти або лугу. Ємність колагену  $A$  та його електрохімічний еквівалент  $x$  пов'язані між собою співвідношенням  $x = 1000/4$ . Чим більше зв'язано з білком кислоти або лугу, тим менший його електрохімічний еквівалент.

Кислотна ємність колагену зневодненої спиртом дерми становить 0,82–0,92 мекв/г, а лужна – 0,25–0,34 мекв/г; при цьому електрохімічний еквівалент кислотний дорівнює 1090–1225, а лужний – 2965–4000. Гранична кількість зв'язаної колагеном кислоти чи лугу залежить від його попереднього оброблення.

Різноманітні препарати колагену зв'язують кислоти від 0,42 до 1,30, а лугу – від 0,27 до 1,30 мекв/г СК.

Кількість хімічно зв'язаної кислоти чи лугу залежить також від їх природи, рН і концентрації. Залежно від коефіцієнта сорбційної активності луги та кислоти за спорідненістю до колагену розміщені у такій послідовності:



Максимальну здатність зв'язуватись із колагеном мають кислоти і луги з підвищеною сорбційною активністю (таблиця 1.5). Водневі зв'язки, присутні в колагені у великій кількості, значною мірою руйнуються в кислому і особливо у лужному середовищі.

Таблиця 1.5 – Зв'язування електролітів з колагеном

Електроліт	Кислотна чи лужна емність електроліту, мекв/г
Кислота сірчана	1.0
– соляна	0.95
– оцтова	0.87
Гідроксид кальцію	0.67
– натрію	0.34
Сульфід натрію	0.25

При інтенсивнішому впливі кислот і лугів ослаблюються спочатку слабкі електровалентні, а далі й ковалентні зв'язки; колаген дефібрилізується. Дуже сильна дія лугів і кислот може призвести до руйнування ковалентних зв'язків (навіть до

гідролізу пептидних груп) і розпаду білка. Отже, при виконанні підготовчих процесів під дією електролітів відбувається часткове руйнування – дезагрегація структури колагену. Це сприяє виконанню наступних процесів дублення та післядубильних і дає змогу в необхідному напрямку регулювати механічні та пружно-пластичні властивості напівфабрикату.

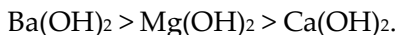
У концентрованих і розбавлених розчинах сильних і слабких кислот і лугів колаген змінюється по-різному. У розбавлених розчинах соляної кислоти білок набухає більше, ніж в аналогічних сірчано-кислих. У більш концентрованих розчинах сірчаної кислоти (зокрема 1 н) ступінь набухання колагену зростає. Це пояснюється відмінністю в активності кислот і спорідненості аніонів до колагену. Як відомо, коефіцієнт активності електроліта при збільшенні концентрації кислоти спочатку зменшується, а потім зростає. Для соляної кислоти мінімум коефіцієнта активності відповідає 0,5–1,0 н, а для сірчаної – 3–4 н розчину. З підвищенням концентрації та зниженням коефіцієнта активності кислоти зменшується ступінь набухання колагену. У розчині 4 н кислоти колаген менше набухає, ніж у чистій воді. Інакше на колаген впливають органічні кислоти. Ступінь набухання колагену в оцтовій кислоті з підвищенням її концентрації суттєво збільшується.

Обводнення колагену в розчинах лугів і кислот має багато спільного, але в лужному середовищі набухання відбувається дещо слабше. Максимум лужної бубняви спостерігається за рН 12,5–14,0. На відміну від сильних кислот розчини сильних лугів з підвищенням їх концентрації збільшують набухання колагену і поступово приводять до його розчинення.

На величину бубняви впливає природа лугу. За інтенсивністю спричинювати бубняву луги можна поділити на одноосновні:



та двоосновні:



При цьому двоосновні луги зумовляють менший ступінь бубнявіння внаслідок зниження інтенсивності осмотичного та електростатичного чинників.

Бубнява колагену дерми в лугах відрізняється від кислотної бубняви відношенням до дії нейтральних солей. Кислотну бубняву можна повністю ліквідувати додаванням у розчин нейтральної солі. Лужна бубнява при додаванні нейтральних солей зменшується, але повністю не зникає. Лише у деяких випадках її можна повністю ліквідувати.

*Ступінь бубняви дерми залежить від температури. Підвищення температури розчину збільшує осмотичний тиск (згідно з  $Vp = cRT$ ) і пов'язане з ним набухання, а також знижує йон-дипольну взаємодію між зарядженими центрами білка і диполями води. Переважання останнього чинника і є причиною зменшення ступеня бубняви з підвищенням температури.*

На інтенсивність бубняви також впливає присутність у розчині нейтральних солей. При додаванні солей у розчині спостерігається одночасна дія двох протилежно спрямованих чинників:

– взаємодії йонів солі, яка призводить до ослаблення міжмолекулярних зв'язків у структурі білка, а отже, до набухання дерми шкіур та зниження її температури

зварювання. Місцем приєднання солі, до білка в першу чергу є, а також гідроксильні, бічні амінні та карбоксильні групи. Можлива адсорбція солей пептидними групами, які мають слабо виражений амфотерний характер;

– зневоднююча дія аніона чи катіона солі сприяє зближенню структурних елементів дерми, підсиленню міжмолекулярної взаємодії у колагені дерми і підвищенню її температури зварювання.

Якщо переважає перший чинник, то при додаванні солі до розчину лугу чи кислоти ступінь бубняви дерми у системі не зменшується, а в присутності деяких солей навіть збільшується. Перевага другого чинника спричинює зневоднення дерми і суттєве зниження ступеня бубняви при введенні солей у розчини лугів і кислот.

За здатністю солей спричинювати набухання чи зневоднення дерми їх поділяють на три групи. До *першої групи солей* належать сполуки, які при всіх концентраціях призводять до дуже сильного набухання колагену. Це роданати, йодиди, солі барію, кальцію, магнію і літію.

До *другої групи* відносяться солі, які не зумовлюють значних змін властивостей колагену дерми. При низьких концентраціях вони сприяють незначному набуханню, а при високих – зневоднюванню.

Типовим представником цієї групи є *хлорид натрію*. При його концентрації у розчині до 2 % дерма набухає, а при вмісті понад 5 % спостерігається зневоднюючий ефект як самостійно, так і у розчині кислоти.



Третя група солей – сполуки, які вміщують йон із зневоднюючими (висолюючими) властивостями. До них належать сульфати, тіосульфати і карбонати.

Поглинання йонів солі здебільшого відбувається вибірково, тобто переважно зв'язується катіон або аніон. Зокрема із розчину хлориду кальцію поглинається переважно йон  $\text{Ca}^{+2}$ . Внаслідок нього виникає невірноваженість зарядів, тобто незначний надлишок позитивно чи відповідно негативно заряджених груп, що і є причиною набухання білка під дією зазначених чинників.

Однак аніони і катіони солей також мають спорідненість до води. Залежно від виду солі й поляризуючої здатності її йонів інтенсивність взаємодії солі з водою може бути вищою, ніж у білка. У цьому разі набухання зменшується аж до зневоднювання. Зокрема, аніон  $\text{SO}_4^{-2}$  здатний гідратуватися з приєднанням до 40 диполів води. Він менше інших адсорбується колагеном дерми, але має найбільшу зневоднюючу здатність.

В результаті зневоднення об'єм дерми зменшується, її опір деформації стискання значно зростає, структурні елементи зближуються (найдрібніші капіляри зменшуються, а між пучкові відстані збільшуються). При цьому зростає проникність дерми.

### **1.2.2 Загальна характеристика процесів зневолошування та зоління**

Зневолошування та зоління можна розглядати як другу стадію системи ВЗП шкіряного виробництва. Відмочування

шкур, зневолошування та подальше оброблення голини аж до м'якшення взаємопов'язані й спрямовані на те, щоб підготувати лицьову поверхню та волокнисту структуру дерми до дублення та надати шкірі необхідних властивостей.

*Призначення зневолошування* – повне видалення зі шкіри волосу та епідермісу. Для цього потрібно ослабити зв'язок волосу та епідермісу з дермою так, щоб волос видалявся зі шкіри механічним шляхом. Одночасно з волосом зі шкіри видаляється епідерміс. Ослаблення зв'язку волосу і епідермісу з дермою досягається шляхом руйнування епітелійної тканини, яка вистеляє волосяні сумки і утримує волос у дермі. З цією метою можна використовувати лути, відновники (сульфід або гідросульфід натрію та ін.), деякі окиснювачі та ензими.

Таким чином, існують три способи зневолошування:

- сульфідне, при якому використовуються сульфід чи гідросульфід натрію окремо або в суміші з гідроксидом кальцію;
- окиснювальне, основане на застосуванні різноманітних хлорвмісних реагентів та інших окиснювачів;
- ензимне, при якому використовуються ензимні реагенти, що руйнують епідерміс та волосяні сумки і повністю зберігають волос.

За характером дії реагентів на волос виділяють зневолошування зі збереженням волосу, при якому лише ослаблюється зв'язок волосу з дермою, після чого волос і епідерміс легко відділяється зі шкіри механічним шляхом, і зневолошування без збереження волосу, при якому відбувається його хімічне руйнування.

За способом виконання зневолощування поділяють на занурювальне, яке виконують у спеціальних рухомих апаратах, в основному в підвісних барабанах<sup>3</sup> і намазне, яке виконують вручну або на спеціальних агрегатах.

Зоління полягає у обробленні сировини або голини сильнолужними реагентами, в основному суспензією гідроксиду кальцію. Основна мета зоління – залежно від виду сировини та призначення шкіри більшою чи меншою мірою дефібрилізувати волокнисту структуру дерми. При золінні також ослаблюється зв'язок волосу з дермою, тому тривалий час поняття «зневолощування» та «зоління» означали один і той самий процес.

Зоління є одним із найважливіших підготовчих процесів шкіряного виробництва, оскільки зміни у структурі дерми, які відбуваються при цьому, значно впливають на виконання наступних процесів і операцій та якість готових шкір.

Розрізняють *зоління зневолощувальне*, яке виконують спільно зі зневолощуванням у одному розчині, та *бубнявне*, яке проводять як самостійний процес після окиснювального чи ензимного зневолощування. При виробництві еластичних шкір для верху взуття, рукавичних, одягових, оббивних шкір (меблевих, для салонів автомобільного транспорту, тощо) з метою значної дефібрилізації волокнистої структури дерми, підвищення м'якості та еластичності шкіри після зневолощувального зоління іноді додатково виконують бубнявне.

---

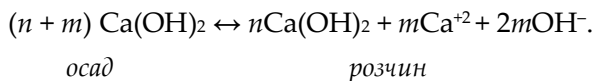
<sup>3</sup> Раніше використовувались шнекові апарати та рамносекційні барабани.

Зольні рідини, які містять лише гідроксид кальцію, називаються вапняними. Також використовують загострені зольні рідини, які крім вапна вміщують інші лужні речовини, зокрема, сульфід чи гідроксид натрію.

При використанні лугів для зневолошування та зоління напівфабрикату ці процеси, часто суміщують. Тому поряд з руйнуванням епідермісу, волосяних сумок і коренів волосу відбувається хімічний та фізичний вплив на білки шкіри, що зумовлює дефібрилізацію колагенових пучків волокон дерми. У відпрацьованому розчині після зоління можна виявити найрізноманітніші азотвмісні продукти – від аміаку до сполук білкового типу.

Кератин волосу і епідермісу особливо сильно руйнується сульфідами. Речовини дерми розчиняються значно краще у вапняних зольних рідинах, аніж у розчинах сульфідів чи гідроксиду натрію.

Розчинність гідроксиду кальцію у воді дуже незначна – близько 1,56 г/л. Тому зольна рідина являє собою суспензію, що є рівноважною системою:



При золінні розчинений у воді гідроксид кальцію поглинається шкірою, а компенсація йонів  $\text{Ca}^{+2}$  і  $\text{OH}^-$  у розчині відбувається за рахунок розчинення надлишку реагенту. При цьому рівновага зазначеної реакції зміщується вправо і втрати розчиненого гідроксиду кальцію поповнюються без зниження

у зольній рідині концентрації йонів  $\text{Ca}^{+2}$  і  $\text{OH}^-$ . Однак для поповнення зольної рідини указаними йонами недостатньо лише надлишку гідроксиду кальцію. Для рівномірного розподілу цих йонів у розчині та для підвищення розчинності гідроксиду кальцію зольну рідину необхідно періодично переміщувати. У зольну рідину разом із сировиною частково вноситься хлорид натрію, тому вони, по суті, є складними системами.

Як відомо, при золінні дерма перебуває у набубнявленому стані. При лужній бубняві вода розклинює структуру дерми, а хімічні реагенти руйнують деякі поперечні зв'язки у колагені та вимивають міжволоконні білки, що сприяє дефібризації волокнистої структури дерми. Лужна бубнява також відіграє у відмочувально-зольному цеху позитивну роль при виконанні механічних операцій (зганяння шерсті, чищення лицьової поверхні, міздріння, двоїння).

Отже, в результаті зневолошування та зоління шкір ослаблюється зв'язок волосу і епідермісу з дермою, дефібрилізується волокниста структура дерми з поділом пучків колагенових волокон на фібрили та мікрофібрили, а також утворюється бубнява, яка необхідна для виконання наступних механічних операцій.

### **1.2.3 Механізм ослаблення зв'язку волосу з дермою**

Для ослаблення зв'язку волосу та епідермісу з дермою необхідно зруйнувати епітелійну тканину, яка вистеляє волосяні сумки і утримує волос у дермі. Основним білком волосу

та епідермальної тканини є кератин, молекулярні ланцюжка якого міцно зв'язані коротким дісульфідним зв'язком –S–S– ковалентного типу завдяки наявності у кератині амінокислоти цистину. Слід зауважити, що вміст кератину в шкірах тварин суттєво залежить від їх виду та віку. Залежно від щільності структури і складу кератину, його поділяють на м'який та твердий, що знаходяться відповідно у серцевині і зовнішніх шарах волосу та епідермісу.

Волосяний покрив різних тварин суттєво відрізняється як за зовнішнім видом, так і за структурою, фізико-хімічними та споживчими властивостями. Так, зокрема волосяний покрив шкір ВРХ характеризується більш однорідними фізичними властивостями порівняно з волосом шкір овець, кіз та інших тварин, які мають в своєму складі як остьовий, так і проміжний та пуховий волос. Проте гістологічна структура волосу, в основному, однакова

Кінетика зневолошування визначається наявністю щільного рогового шару епідермісу, який складається з ороговілих безядерних лускоподібних клітин – корнеоцитів. Вони утворені з кератинових мікріволокон і мають оболонку з протеїнів і ковалентно зв'язаних ліпідів, які гідрофобними ділянками взаємодіють з ліпідами міжклітинних проміжків.

Роговий шар епідермісу регенерується за рахунок клітин зернистого шару, в яких утворюються ламелярні тіла (ламели), котрі містять, в основному, полярні ліпіди і катаболічні ензими, що забезпечують ліпідами ороговілий шар. Ламели переміщуються до найвищих клітин зернистого шару внаслідок клонування клітин продукуючого шару, потім

зливаються з плазмомною і виділяють свій вміст у міжклітинні проміжки. Ліпіди, утворені з ламел, поступово перетворюються на міжклітинні лусочки, що орієнтуються майже паралельно поверхні клітин корнеоцитів. Ці ліпіди являють собою вільні жирні кислоти, холестерин і цераміди (рисунок 1.13), повністю заповнюють міжклітинні проміжки рогового шару, утворюючи бар'єр для дифузії реагентів. Міжструктурні прошарки на надструктурному рівні утворюються одиницями Ландмана, що складаються з двох ліпідних щільно з'єднаних подвійних шарів. Фізико-хімічні властивості клітин зберігаються протягом тривалого часу після зняття шкіри з туші тварини. У результаті таких структурних змін епідермісу підтримується дуже щільне упакування рогового шару.

Кератин-фосфоліпідний роговий шар становить велику перешкоду для дифузії хімічних реагентів до базальної мембрани. На початку зневолощування їх дифузія може проходити переважно через потові залози і місця виходу стержнів волосу зі шкіри та зв'язані з ними сальні залози (рисунок 1.14). Дифузія через епідерміс можлива також міжклітинним і трансклітинним шляхом (рисунок 1.13). 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, які утворюються внаслідок механічних і хімічних впливів під час відповідного оброблення шкір.

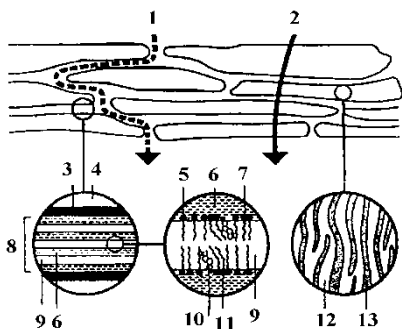


Рисунок 1.13 – **Можливі мікрошляхи дифузії реагентів через епідерміс шкіри:** міжклітинний (1) і транс-клітинний (2); плазматична оболонка (3), цитоплазма клітини (4), жирна кислота (5), вода (6), керамід (7), міжклітинний проміжок (8), ліпід (9), холестерин (10), трансліцерид (11), мінімальний ліпід (12), кератин (13)

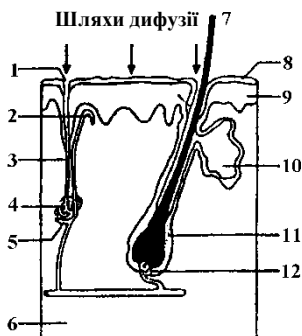


Рисунок 1.14 – **Можливі шляхи дифузії реагентів до базальної мембрани:** потова залоза (1), підепідермальний капіляр (2), екзокринна потова протока (3) і залоза (4), судинне сплетення (5), дерма (6), стержень волосу (7), роговий шар (8), життєздатний епідерміс (9), сальна залоза (10), цибулина волосу (11), дермальний сосочок (12)

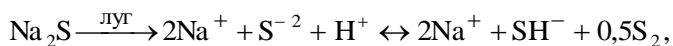
Отже, кератин характеризується високою щільністю поверхневого шару волосу і відповідно меншою доступністю функціональних груп макромолекул до різного типу зовнішніх впливів.

Таким чином, кератини являють собою просторово структурований полімер волокнистої будови з високою щільністю хімічних зв'язків. Разом з тим після руйнування місточкових дісульфідних зв'язків спостерігається швидке бубнявіння кератину, розчинення його в розбавлених лугах та розщеплення під впливом ензимів. Разом з тим видалення



волосу може відбуватися реагентами, що суттєво не впливають на структуру стержня волосу, але можуть ефективно ослабляти зв'язок кореня волосу з дермою шкіри.

Під час дії зольного розчину на складові частини шкіри ослаблюється зв'язок цибулин волосу з волосяними сумками, епідермісу з сосочковим шаром дерми, при цьому також спостерігається її бубнявіння. Найчастіше використовуються у виробництві шкіри під час зоління гідроксид кальцію та прискорювач сульфід натрію, який одночасно виконує функцію відновника. Можливо також використання гідроксиду натрію і карбонату натрію. Зневолошувальний ефект при використанні чисто вапняного розчину зумовлений його дією, насамперед, на глікозаміноглікани базальної мембрани епідермісу і волосяних сумок, а сульфідний розчин діє на кератин волосу і епідермісу. При цьому дія останнього на колаген дерми є суттєво меншою, ніж вапняного серед йонів, що містить сульфідний розчин. Йони SH самостійно не діють гідролізуючи на кератин. При додаванні до розчину сульфідну натрію лугу йонна рівновага зміщується в бік утворення S<sup>-2</sup> йонів:



що супроводжується відновлювальним розщепленням групи цистину.

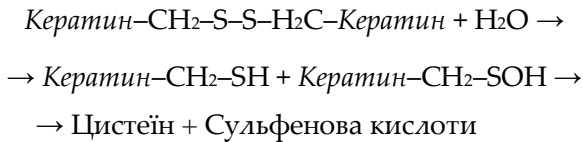
За кератолізною теорією зневолошування ослаблення зв'язку волосу і епідермісу з дермою відбувається при руйнуванні дісульфідних зв'язків у цистині кератинів.

Кератини, з яких складається волос і епідерміс, розрізняють за хімічним складом і стабільністю.

Так званий м'який кератин міститься у епідермісі, волосяній сумці та корені волосу. До його складу входить цистин, який утворює поздовжні дісульфідні зв'язки у одному поліпептидному ланцюжку. М'який кератин має низьку стійкість до дії лугів.

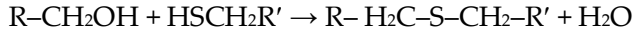
Більш стійким до дії лугів є твердий кератин, який міститься у самому волоссі. Цистин твердого кератину має поперечні дісульфідні зв'язки між поліпептидними ланцюжками. У кератині стержня волосу міститься у 2 рази більше цистину, ніж у його корені, і у 1,5 рази більше, ніж у кореневій піхві. Цим пояснюється швидше руйнування епітеліної тканини, ніж стержня волоса.

Гідроліз дісульфідних зв'язків відбувається у лужному середовищі під дією йонів  $\text{OH}^-$  чи  $\text{SH}^-$  за схемою



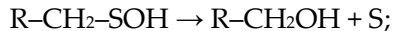
Утворені в результаті розриву дісульфідних зв'язків сполуки мають високу хімічну активність і здатні реагувати з різноманітними речовинами. Так, сульфенові кислоти у лужному середовищі руйнуються з виділенням сірководню і сірки до альдегідів  $\text{R}-\text{COH}$  і спиртів  $\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$ , які здатні утворювати нові зв'язки у ланцюжках кератину. Одним з таких

є лантіоніновий зв'язок –  $\text{H}_2\text{C-S-CH}_2$ -, який належить амінокислоті лантіоніну:

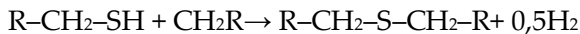


Утворений лантіоніновий місточок забезпечує небажане закріплення волосу у дермі. Це ефект *імунізації волосу*. Отже, у обробленому лутом волоссі лантіонін, як і кератин, може з'єднувати поліпептидні ланцюжки дуже міцним лантіоніновим зв'язком. Його утворення сприяє зміцненню зв'язку волосу з дермою, і волос зі шкіри практично не видаляється.

Менш вирогідний механізм утворення лантіонінового місточка передбачає руйнування ковалентного зв'язку між атомами сірки і вуглецю з утворенням нестійкого дісульфідного продукту і наступним виділенням атому сірки:

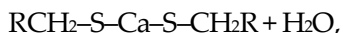


Утворена сульфгідрильна похідна кератину конденсується з дегідроланіновою похідною за схемою:



Сірка, що виділилась з кератину, легко реагує з лутом, що підтверджується високим зв'язуванням луку в кількості більшій за еквівалент. Цей механізм не тільки враховує втрату кератином 50 % сірки, алей відповідає умовам відновлення зв'язків і водночас пояснює причину відсутності в кератині сульфгідрильних груп.

Імунізуючий вплив на кератин волосу можуть мати лути зі ступенем окиснення катіонів рівним двом. Зокрма при обробленні шкір гідроксидом кальцію без сульфідів у кератині також утворюється міцний зв'язок типу



але під впливом сульфїду натрію реакція сповільнюється.

Сульфенова кислота в цій реакції не відновлюється. Аналогічні результати отримані також з гідроксидом барію. Однак, для утворення імунізаційного зв'язку необхідний певний мінімальний ступінь лужності. Так, додавання до 0,1 н. розчину NaOH лише 0,01 М CaCl<sub>2</sub> зупиняє надмірну контракцію волосу.

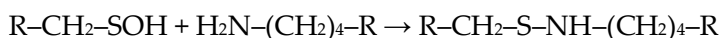
Сірка в кератині утворює два типа зв'язків у співвідношенні 1:1 як між суміжними завитками одного і того ж поліпептидного ланцюжка, так і між полярними бічними радикалами різних ланцюжків. Дисульфідні зв'язки другого типу є менш стабільними, тому після руйнування міжскладкових місточків без значного розривання поліпептидних ланцюжків кератин швидко бубнявіє і розчиняється в розбавленому лузі з наступним легким переварюванням ензимами продуктів розчинення.

Перший тип зв'язків піддається дії лузі лише за рН >13,0 чи порівняно підвищеній температурі. Другий тип зв'язків швидко руйнується навіть за рН < 13,0 і кімнатної температури з утворенням лантіонїну при наступному гідролізі. Така різниця в реакційній здатності й характері реакцій пояснюється, можливо, більшою доступністю для реагентів зв'язків другого типу.

Лути, звичайно, руйнують також йонні й водневі зв'язки між поліпептидними ланцюжками кератину та викликають його дезамінування. Проте це не є достатньою умовою для суттєвої

зміни його фізичних властивостей і навіть деструкції, внаслідок високої стабільності дісульфідних зв'язків чи перетворення їх у вторинні місточки.

Утворена сульфенова кислота під час зневолошування може реагувати з аміногрупами бічних радикалів, зокрема сусіднього амінокислотного залишку лізину



Проте цей механізм імунізації кератину не пояснює втрату волосом сірки і відсутність сульфгідрильних груп. Отже, під дією лугів дісульфідний зв'язок у кератині може замінюватися зв'язками іншого типу, що зумовлює імунізацію волосу.

Для того, щоб ослабити зв'язок волосу з дермою, необхідно запобігти виникненню нових міцних зв'язків і заблокувати активні групи тих речовин, які утворюються при гідролізі дісульфідних зв'язків. З цією метою при зневолошуванні застосовують загострювачі (насамперед, сульфід натрію), які активно взаємодіють із залишками сульфенової кислоти:

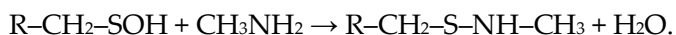


Таким чином запобігають імунізації волосу.

Вплив сульфідів на прискорення зневолошування виявляється також у зміні характеру дифузії гідроксиду кальцію у глибокі шари дерми. Сам гідроксид кальцію проникає в шкіру в основному з міздряного боку, причому наскрізна дифузія досягається приблизно за 12 год. У присутності сульфідів дифузія гідроксиду кальцію у шкіру прискорюється. При цьому наскрізна дифузія досягається

за 2–3 год. Окрім того, гідроксид кальцію розчиняє мукоїди, які містяться переважно у пограничній зоні між епідермісом і дермою, що також сприяє зневолощуванню.

Аміни теж здатні блокувати залишки сульфенової кислоти:



Додавання у зольну рідину аміносполук значно прискорює зневолощування сировини. Прискорення зневолощування у присутності амінів, зокрема при використанні старих зольників, підтверджує взаємодію сульфенової кислоти з амініними сполуками. При цьому ефективність зневолощувального впливу суттєво залежить від хімічного складу і будови амініних сполук. Найбільш інтенсивну зневолощувальну дію має діметиламін  $(CH_3)_2NH$ . Їх використання при однакових концентраціях у перерахунку на первинний метиламін в насиченому розчині гідроксиду кальцію показало, що аміни прискорюють зневолощування в різній мірі. До них відносять гідразин, гуанідін, аміногуанідін, гідроксид тетраетиламонію, діетиламін, тощо. Такий вплив зумовлений різним механізмом дії цих реагентів на кератин: в той час як гідразин і гідроксиламін є відновниками, то гуанідін і гідроксид тетраетиламонію – досить сильні основи. При цьому вторинні аміни проявляють сильніший зневолощувальний ефект порівняно з первинними. Ароматичні аміни, а також аміни з вмістом кисню або сірки і аміді сповільнюють процес зневолощування. Така дія цих сполук може бути зумовлена втратою розчинності білків епідермісу внаслідок їх структурування, а в інших випадках блокуванням функціональних груп кератину.

На відміну від амінів, аміак завдяки специфічним хімічним властивостям, проявляє зневолошувальну дію залежно від концентрації і відповідно, значення рН робочого розчину. Максимальний ефект зневолошування водного розчину аміаку спостерігається при концентрації 0,6 М і значеннях рН 11–12 внаслідок ослаблення зв'язків волосу з волосяними сумками. При вищих значеннях рН зневолошувальна дія зменшується внаслідок сильної бубняви сосочкового шару дерми і стискання волосяних сумок. Стрижень волосу при цьому швидко руйнується, але короткий волос міцно утримується волосяною сумкою і видаляється важко.

Таким чином, на першій стадії взаємодії робочого розчину сульфідів з кератином дісульфідні зв'язки руйнуються під впливом лугу. Утворені продукти взаємодіють з сульфідом або з іншим відновником перешкоджають утворенню лантіонінових зв'язків між поліпептидними ланцюжками.

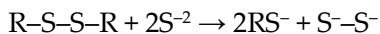
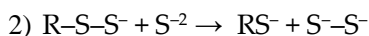
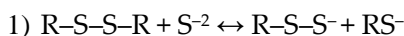
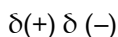
Однак, на практиці волосяний покрив легко видалявся у випадку оброблення шкір бичини розчином  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і  $\text{Na}_2\text{S}$ . Під час оброблення цих шкір тільки розчином  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , або з наступним обробленням через три години розчином  $\text{Na}_2\text{S}$ , волосяний покрив видалявся зі значними труднощами. Потім аналогічним чином за наведеними варіантами з участю  $\text{Na}_2\text{S}$  оброблявся тонкий спилок лицьового шару епідермісу бичини і опойка з підстриженим волосом і в обох випадках виділено однакову кількість лантіоніну, який був присутній в аналогічних дослідах з волосом бичини. На основі цього можна зробити висновок, що наявність лантіоніну не є достатньою умовою

проходження імунізаційних процесів. Можливо основним імунізуючим зв'язком в цьому випадку є місточок за участю  $\text{Ca}^{2+}$ . Крім того, гідролітичне розщеплення дісульфідних зв'язків не обов'язково повинно передувати взаємодії з  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Відповідно, сульфід руйнує дісульфідні зв'язки в кератині з утворенням сульфгідрильних похідних, при цьому сам окиснюється до полісульфіду і тіосульфату. Після руйнування дісульфідних зв'язків, кератин волосу диспергується внаслідок лужної бубняви.

Ефективність дії  $\text{Na}_2\text{S}$  залежить від рН середовища. При використанні 1М розчину сульфїду натрію при рН  $\sim 9,5$  бубнявіють тільки корені волосу, ослаблення зв'язку волосу з волосяними сумками дерми відбувається при рН = 11,0, а міцність волосу знижується при рН = 11,5. Використання хімічно чистих реагентів має значно меншу активність.

Механізм зневолошування пояснюють також за допомогою теорії нуклеофільного заміщення. Як відомо, нуклеофільними називають йони чи молекули, які при реагуванні віддають свої електрони чи розділяють їх з іншими атомними ядрами. За цією теорією розрив дісульфідного зв'язку в органічних сполуках трактується як двоступінчасте нуклеофільне заміщення:

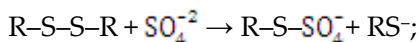




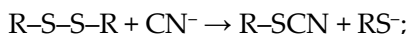
Аніон сульфідру  $S^{2-}$  має зневолошувальну здатність і характеризується значною лужністю. За  $pH < 12$  зневолошування не відбувається. Зневолошувальні системи з високим  $pH$  є ідеальними для утворення значної кількості нуклеофілу при порівняно невеликій кількості загострювача.

S-нуклеофілами може бути низка речовин:

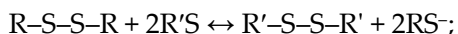
а) дітіоніти



б) ціаніди



в) тіоли



г) аміди



Окиснювальне зневолошування є дуже перспективним, оскільки при цьому не утворюється токсичний сірководень і не потрапляють у стічні води сульфіди. Дисульфідний зв'язок можна зруйнувати за допомогою деяких окиснювачів.

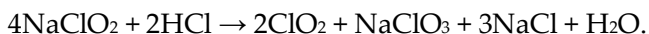
Так, існує спосіб зневолошування шкіряної сировини хлорвмісними окиснювальними реагентами, які легко відщеплюються у слабкокислому середовищі оксид хлору (IV) або активний хлор. При цьому дерма не набухає. З цією метою можна використовувати хлорамін Б, хлорсечовину, надцтову кислоту, пероксид натрію, двоосновну сіль гіпохлориту кальцію. Оксид хлору  $ClO_2$  руйнує дисульфідні зв'язки у кератині волосу за схемою



Оксид хлору (IV) можна отримати безпосередньо у робочому розчині при підкислюванні хлориту натрію, приготованого у виді досить стабільного 40 % лужного розчину. При високих концентраціях хлориту натрію протікає реакція



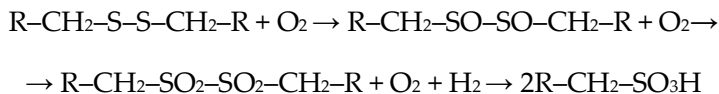
при понижених концентраціях і рН 3–4 реакція проходить інакше:



Оксид хлору (IV) перетворює сірковмісні амінокислоти у водорозчинні аміноссульфонові кислоти, в результаті чого волос повністю розчиняється. На відміну від гіпохлорту оксид хлору (IV) не діє на інші амінокислоти і не пошкоджує дерму.

Розчин хлорсечовини має низький рН і є досить стабільним. Активний хлор хлорсечовини швидко руйнує кератин, однак занадто повільно діє на епідерміс шкіри, що і є недоліком цього способу. Використання хлорсечовини не дозволяє отримати голину задовільної якості.

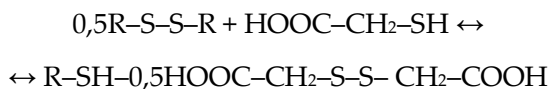
Під дією надощтової кислоти чи пероксиду натрію окиснення дісульфідного зв'язку відбувається за схемою



Хоча окиснення дісульфідного зв'язку в цьому разі супроводжується утворенням великої кількості проміжних

продуктів, після його закінчення завжди утворюється цистеїнова кислота.

Окиснювально-відновний механізм взаємодії сульфідів з кератином був підтверджений його взаємодією з тiogліколевою кислотою  $\text{HS-CH}_2\text{-COOH}$ , її солями та ціанідами. Кератин реагує з тiogліколевою кислотою при  $\text{pH} = 12$  і температурі  $18\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}$  за найбільш імовірною реакцією:



Утворений продукт – кератеїн розчиняється не тільки в розчині лугів, але й в розчинах кислот, крім  $\text{pH}$  близьких до 4,6. В кератеїні вміст азоту і сірки такий же як і в кератині. Перший легко руйнується під дією протеаз.

Відновлена галоїдопохідною сполукою і алкілована шерсть містила вихідну кількість сірки, а цистину – менше. Це може свідчити про утворення нових зв'язків у продуктах взаємодії:

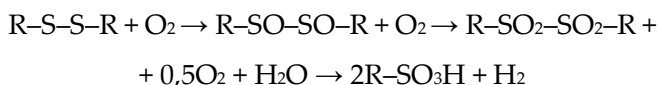


З підвищенням  $\text{pH}$  з 2 до 10 за температури  $35\text{ }^\circ\text{C}$  і тривалості оброблення 20 год кількість відновлених зв'язків зростала з 45 до 80 %. При  $\text{pH} = 4,5$  і зміні температури з  $35$  до  $50\text{ }^\circ\text{C}$  тривалість досягнення рівноважного стану системи зменшується від 8 до 1 год. Фізико-механічні властивості волосу після оброблення кератеїну дігалоїдними сполуками повністю відновлювались зі зменшенням розчинності в лугах порівняно з необробленим волосом. Це свідчить про утворення міцніших поперечних зв'язків порівняно з первинними дісульфідними зв'язками.

На відміну від тіогліколевої кислоти взаємодія ціанідів з кератином, що відбувається в розчині гідроксидів кальцію і натрію, супроводжується утворенням більшої кількості розчинних тіоціанідів кератину і меншої кількості сполук цистеїну. Можливо також розщеплення зв'язку вуглецю з сіркою, яка взаємодіє з ціанідом і утворює роданід  $\text{NaCHS}$ . У випадку цистину, він перетворюється в цистеїн і ціанцистеїн в рівних кількостях. Одержані дані свідчать про більшу рухливість і реакційну здатність сірки кератину порівняно з цистином.

Згідно з сучасною теорією нуклеофільного заміщення механізм зневолошування пояснюється як результат двоступеневого нуклеофільного заміщення в дісульфідних зв'язках кератину. Значна кількість нуклеофілу в зневолошувальній системі утворюється завдяки високій лужності ( $\text{pH} > 12$ ) при порівняно невеликій концентрації загострювача. S-нуклеофілами можуть бути сульфіди, дітїоніти, ціаніди, тіоли, деякі аміни. Необхідно відмітити, що тіоетерний лантїонїновий зв'язок досить стабільним і S-нуклеофілами не руйнується.

Як окиснювачі можна використовувати хлорамін Б  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NCINa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  хлорсечовину, надоцтову кислоту,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OCl})_2\cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Слід відмітити, що дерма шкіур при окиснюваному зневолошуванні не бубнявіє. При окиснюванні дісульфідного зв'язку кератину утворюється значна кількість проміжних продуктів, але кінцевим продуктом завжди є цистеїнова кислота. Так, дію пероксиду натрію на дісульфідний зв'язок чи надоцтової кислоти можна навести схематично таким чином:



Розрив дісульфідних зв'язків пов'язаний з руйнуванням волосу. Але, з іншого боку, ослаблення зв'язку волосу з дермою вимагає лише розпушення епітеліальних тканин, що міцно утримують волос. Оскільки волосяні сумки містять менше дісульфідних зв'язків порівняно з твердим кератином, а прокератини нижніх шарів кореневих піхв можуть зовсім не мати поперечних дісульфідних зв'язків, то для ослаблення зв'язку волосу з дермою може бути ефективним лише слабкий вплив реагентів.

Окиснювальне розщеплення дісульфідного зв'язку і утворення цистеїнової кислоти інтенсифікує гідроліз тих пептидних зв'язків у кератині, які розташовані у безпосередній близькості від залишків цистеїну. Амінокислотні залишки тирозину, триптофану, метіоніну та інших амінокислот, які містяться у кератині, також окиснюються, що зрештою сприяє деструкції кератину.

Для зневолощування сировини можна також використувати такий сильний окиснювач, як пероксид водню. Існують способи зневолощування-зоління шкіри із застосуванням пероксиду водню, гідроксиду натрію та стабілізуючих речовин, які сповільнюють і врівноважують розкладання пероксиду водню.

*Ензимне зневолощування* ґрунтується на здатності ензимів розчиняти глюкопротеїди (муцини і мукоїди), альбуміни і глобуліни слизистого шару епідермісу, який межує з дермою, а також основу волосяних сумок і таким чином руйнувати зв'язок волосу і епідермісу з дермою. При цьому ензими не руйнують корковий шар стержня волоса та його корінь. Відшарування і руйнування епідермісу сприяє легкому видаленню волосу зі шкіри.

Ензимне зневолощування протікає ефективно лише при достатній протеолітичній активності зневолошувальної рідини і механо-хімічного пошкодження епідермісу (рисунок 1.15). Під дією механічного чинника прискорюється руйнування ліпідної матриці рогового шару епідермісу і розкриття мікрошляхів дифузії хімічних реагентів до базальної мембрани дерми. Цьому активно сприяють ПАР, ензими і додавання сульфідів і гідросульфідів натрію. Під дією лужного середовища обмежено проходить кератоліз, що сприяє збереженню волосу. Присутність амінів запобігає імунізації волосу у волосяних сумках.



Рисунок 1.15 – Стадії зневолощування

Самою тривалою стадією зневолощування є руйнування ліпідного міжклітинного шару під дією хімічних реагентів і наступною їх дифузією до базальної мембрани і луковиць волосу. Причому тривалість зневолощування безпосередньо

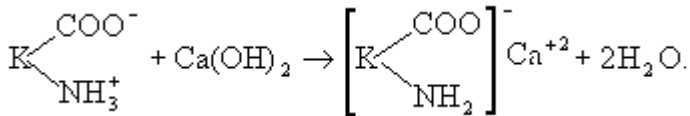
зв'язана з ефективністю проведення відмочування сировини, яка визначається природою, концентрацією реагентів, механічними впливами і температурою робочого розчину.

Експериментально такий механізм зневолошування підтверджується тим, що після ензимного оброблення шкур, у них відсутні мукоїди. Отже, під дією ензимів мукоїди, які вистеляють волосяні сумки, руйнуються. Мукоїди шкіри містять полісахариди, і процес руйнування їх супроводжується виділенням відновлених цукрів, присутність яких у зневолошувальній рідині теж експериментально доведено.

Таким чином, значна кількість існуючих механізмів процесу зневолошування зумовлена складною будовою кератину, багаточисленними можливими хімічними реакціями, що відбуваються при цьому і які, в свою чергу, в значній мірі залежать від природи хімічних матеріалів та умов їх використання. Аналіз розглянутих механізмів зневолошування показує, що існує два основних види перетворення дісульфідних зв'язків в кератині з утворенням однієї чи двох сульфгідрильних груп. З метою запобігання процесу імунізації необхідно зменшувати реакційну здатність утворених продуктів деструкції внаслідок використання відповідних хімічних реагентів та оптимізації умов процесу. В зв'язку з цим найвірогіднішим механізмом зневолошування при використанні сульфиду натрію є такий, що базується на теорії нуклеофільного заміщення з утворенням при руйнуванні дісульфідних зв'язків амінокислотних залишків цистеїну з двома сульфгідрильними групами. При цьому, в зміненій структурі кератину попереджається утворення лантіонінових зв'язків.

### 1.2.4 Зміна властивостей дерми при золінні

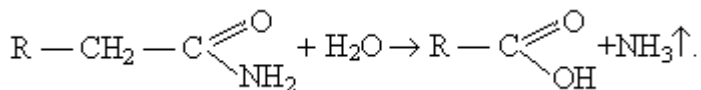
Хімічні зміни дерми в процесі зоління пов'язані з порушенням електровалентних, водневих і пептидних зв'язків у структурі колагену. Взаємодію компонентів зольної рідини і колагену, яка супроводжується руйнуванням електровалентних зв'язків негативно йонізованих карбоксильних груп з позитивно зарядженими аміногрупами, можна зобразити схемою



Позитивно заряджена аміногрупа переходить до незарядженої групи  $-\text{NH}_2$ , а вивільнена група  $\text{COO}^-$  утворює з йоном кальція слабодисоційовану сполуку. Багаточисленні водневі зв'язки  $=\text{NH}\dots\text{OC}=\text{}$  між групами сусідніх ланцюжків колагену в лужному середовищі ослаблюються і взаємодія між ланцюжками порушується. Хімічні зміни структури колагену, спричинені руйнуванням різноманітних зв'язків між їх ланцюжками, означають розщеплення білка, в результаті чого температура зварювання дерми знижується з  $63\text{--}65^\circ\text{C}$  у сировині до  $53\text{--}55^\circ\text{C}$  у голині.

При тривалому золінні у розчині гідроксиду кальцію за рН 13 відбувається гідроліз амідів амінокислот колагену (глутамінової та аспарагінової), який супроводжується втратою амідного азоту і утворенням вільних карбоксильних груп і аміаку:





Цим пояснюється наявність запаху аміаку в зольних цехах шкіряних підприємств. У результаті гідролізу амідів руйнуються зв'язки у голиних ланцюжках колагену і відбувається його розпад. У присутності сульфідів натрію в зольній рідині швидкість гідролізу амідних груп підвищується.

Внаслідок утворення карбоксильних груп при гідролізі амідів амінокислот ізоелектрична точка колагену після зоління напівфабрикату зміщується в бік нижчих значень до рН 4,5–5,0.

У процесі зоління шкіряного напівфабрикату, крім ослаблення зв'язку епідермісу і волосу з дермою, відбувається розчинення міжволоконних білків, які містяться між пучками і волокнами колагену, руйнуються оболонки, що їх оточують; омилуються присутні у шкірі жирові речовини, набухають і поступово розпадаються пучки колагенових волокон. Це призводить до розділення структури дерми, збільшення її поверхні, а отже, до підвищення проникності. Повне видалення міжволоконних білків зі шкіри має дуже велике значення, оскільки сприяє прискоренню дифузії хімічних матеріалів у дерму при подальших її обробленнях і, зрештою, підвищенню якості готових шкір.

Максимальна проникність дерми досягається через 7–8 діб зоління незалежно від характеру зольної рідини (свіжої, старої чи загостреної). У процесі зоління пучки колагенових волокон спочатку бубнявють, а потім розділяються, тобто розпада-

ються на окремі волоконця. В результаті цього об'єм пучків зростає, а міжпучковий простір значно зменшується або зникає. Еластинові волокна в процесі зоління дуже змінюються, а в загострених сульфідом натрію зольних рідинах вони частково вимиваються з дерми. При золінні також руйнується ретикулінова сітка, що сприяє підвищенню м'якості шкіри.

Утворення бубняви. є важливою ознакою зміни властивостей дерми у процесі зоління. Ступінь бубняви впливає на інтенсивність дефібрилізації дерми, а отже, на пористість готових шкір і залежить від ряду чинників (див. п. 1.2.5).

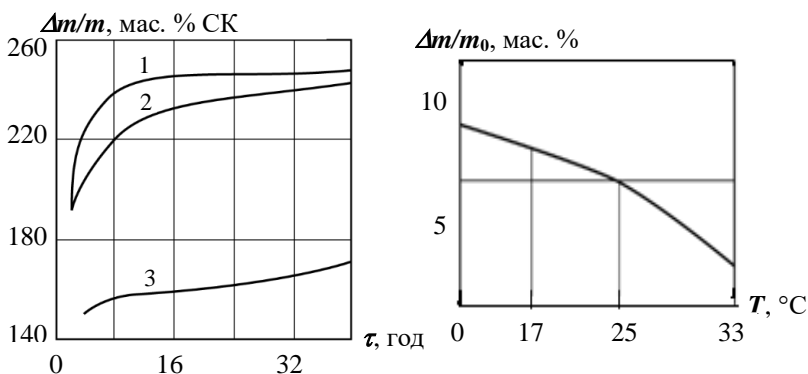
Зміни дерми в процесі зоління зумовлюють структуру і властивості готової шкіри. Від ефективності виконання зоління залежить м'якість дерми, її міцність і тягучість. Зі збільшенням тривалості процесу міцність дерми дещо знижується, а її загальне та пластичне видовження зростає. Характер лужного реагенту теж впливає на м'якість готової шкіри: вапняні зольні рідини дають змогу отримати м'якшу шкіру, ніж сульфідні. Режим зоління впливає на пористість дерми та її гігієнічні властивості, особливо паро- і повітропроникність.

Ефективність виконання наступного процесу дублення теж зумовлюється підготовкою дерми при золінні. Так, підвищення ступеня дефібрилізації структури голини сприяє поглинанню дермою дубильних речовин хрому і танідів. При цьому шкіра хромового дублення повніша і м'якша, а у шкір танідного дублення підвищується ступінь зв'язування дубильних сполук з колагеном дерми.

Режим зоління впливає також на вихід шкіри по площі. Інтенсивне набухання дерми, руйнування зв'язків між її структурними елементами та видалення міжволоконних речовин призводять до зміни структури дерми та необоротної зміни її лінійних розмірів.

### 1.2.5 Чинники, які впливають на зоління

Природа лугу, присутнього у зольній рідині, впливає насамперед на ступінь бубняви дерми (рисунок 1.16), а також визначає напрям розщеплення колагенових пучків. Вапняні зольні рідини створюють меншу бубняву порівняно із сульфідними, які містять утворений в результаті гідролізу гідроксид натрію. Це пояснюється тим, що гідроксид кальцію малорозчинний, а присутні в його розчині йони  $\text{Ca}^{2+}$  на відміну від йонів  $\text{Na}^+$  утворюють з колагеном малодисоційовані сполуки.



↑ Рисунок 1.16 – Залежність бубняви дерми при золінні від природи лугу: 1 –  $\text{NaOH}$ ; 2 –  $\text{Na}_2\text{S}$ ; 3 –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Рисунок 1.17 – Залежність бубняви дерми від температури ↑

Причому зв'язок частини йонів кальцію з білком такий міцний, що його можна зруйнувати лише при наступному знезолюванні. Блокування йонами кальцію йонізованих груп білка знижує електростатичний чинник бубняви, тобто не відбувається надто значного збільшення об'єму дерми, що пов'язано з електростатичним відштовхуванням однойменно заряджених груп білка.

У розчинах гідроксиду натрію та сульфіді натрію переважає розпад колагену дерми, пов'язаний з укорочуванням молекулярних ланцюжків, а це в свою чергу впливає на характер мікроструктури: вапно впливає на дефібрилізацію, а сульфід натрію – на гомогенізацію. З цим також пов'язана зміна розмірів напівфабрикату після зоління та вихід готової шкіри по площі залежно від складу зольної рідини.

При прискорених способах зоління без збереження волосу використовують загострені зольні рідини з високим вмістом сульфіді натрію. При цьому виникає небезпека утворення надмірної бубняви дерми і недостатнього розволокнення колагенових пучків, що може призвести до отримання щільної нееластичної шкіри. Для попередження цього явища у загострені зольні рідини вводять речовини, які певною мірою зв'язують йони  $\text{OH}^-$  і знижують рН, що зумовлює зменшення бубняви голини. До таких речовин належать хлорид кальцію та солі амонію. Йони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{NH}_4^+$ , які утворюються при гідролізі, зв'язують йони  $\text{OH}^-$  у недисоційовані гідроксили кальцію та амонію. У такий спосіб досягається зниження рН зольної рідини. Уведений у зольну рідину сульфат амонію діє більш ефективно, оскільки у цьому разі виявляються також зневоднюючі властивості сульфатів. Так, при виробництві шкір

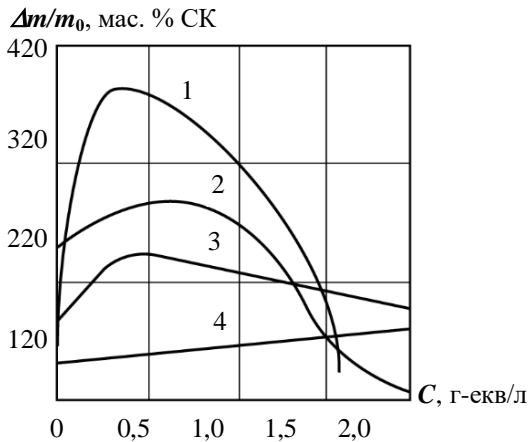
для верху взуття під час зоління шкур ВРХ додають сульфат амонію у кількості 0,3 % маси парної сировини.

Температура є одним із найважливіших чинників, які впливають на процес зоління. Тривалість зневолошування і зоління з підвищенням температури скорочується. Однак надмірне підвищення температури зольної рідини призводить до збільшення втрат білкових речовин дерми, зменшення міцності шкіри та появи дефекту пухлинувості, що пояснюється суттєвим підсиленням процесу руйнування зв'язків у колагені дерми. Особливо це помітно за температури зольної рідини понад 30 °С.

Температура також істотно впливає на ступінь бубняви дерми (рисунок 1.17). При підвищенні температури зольної рідини знижується електростатичний чинник бубняви, що й призводить до поступового зменшення набухання дерми за температури понад 20–25 °С. Тому за прискорених способів зоління, які передбачають підвищення температури, у зольну рідину вводять «активатори» бубняви, зокрема гідрокарбонат натрію.

«Вік» зольної рідини впливає на виконання зоління. При використанні зольної рідини кілька разів з підкріпленням в них накопичуються хлорид натрію, аміак, аміни та інші продукти розпаду білків. Такі зольні рідини називають старими. На відміну від свіжих вони прискорюють зневолошування і помітніше розділяють структуру дерми завдяки присутності аміаку та амінів. Тому на підприємствах іноді в свіжі зольні рідини додають старі після необхідного очищення та підкріплення лугами.

У старих зольних рідинах ступінь бубняви дерми менший, ніж у свіжих, що пояснюється присутністю в них нейтральних солей. При додаванні до вапняної зольної рідини невеликої кількості нейтральних солей (до 0,4–0,5 екв./л) сприяє підвищенню бубняви (рисунок 1.18). Однак подальше збільшення концентрації солей призводить до помітного зниження набухання дерми.



*Примітка.* Сіль: 1 – сульфід натрію, 2 – сульфат натрію, 3 – хлорид натрію, 4 – хлорид кальцію.

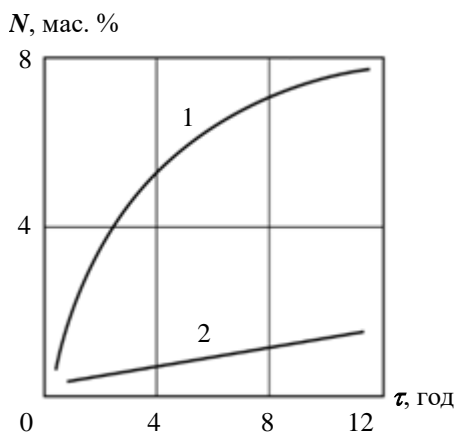
Рисунок 1.18 – Залежність набухання дерми шкіри при золінні від концентрації солі

Особливо це характерно для сульфіту натрію. Підвищення концентрації хлориду кальцію, на відміну від інших солей, сприяє поступовому зростанню бубняви.

*Механічні впливи* (перемішування зольної рідини і перебирання шкір) вирівнюють умови зоління і прискорюють процес. При обертанні апарата вирівнюється концентрація йонів лугів безпосередньо біля поверхні шкіри і підсилюється

їх дифузія всередину дерми. Циркуляція зольної рідини дає змогу скоротити у 2,0–2,5 раза тривалість процесу. Однак постійне обертання апарата може спричинити надмірну бубняву зовнішніх шарів дерми порівняно з внутрішніми, що призведе до утворення зморшкуватості лицьового шару шкіри та ослаблення структури дерми. Тому зоління виконують при періодичному обертанні апарата.

*Тривалість зоління* залежить від зазначених чинників і призначення сировини чи голини. Зі збільшенням тривалості зоління всі зміни дерми відбуваються глибше, що проявляється в зростанні ступеня розпаду білків (рисунок 1.19), підвищенні пористості дерми, а отже, знижується її міцність. Вважають, що перші сім діб зоління за температури 20–22 °С у розчин переходять в основному білки неколагенового характеру. Після цього періоду вміст продуктів розпаду білків у зольній рідині підвищується за рахунок руйнування колагену дерми.



*Примітка.* 1 – неколагеновий азот; 2 – азот колагену.

**Рисунок 1.19 – Вплив тривалості зоління на вимивання білків дерми за азотом**

*Стійкість (стабільність) суспензії гідроксиду кальцію значною мірою підвищує вміст продуктів розпаду білків шкіри, які присутні в старих зольних рідинах. Чим вище ступінь дисперсності гідроксиду кальцію, тим більша стабільність суспензії, вища розчинність гідроксиду кальцію та інтенсивніше його поглинання шкірою. За розміру частинок 0,6–1,6 мкм стабільність суспензії гідроксиду кальцію досягає 3 год. Вона підвищується в присутності таких речовин як нітрат та хлорид кальцію, гідроксид амонію і, особливо, продуктів розпаду білків, які накопичуються в старих зольних рідинах.*

### **1.2.6 Способи зневолошування напівфабрикату**

Сульфідне зневолошування шкіряного напівфабрикату є найпоширенішим з усіх видів. При цьому його суміщують із золінням в розчині сульфїду натрію та гідроксиду кальцію або окремо у разі намазного зневолошування. Існує ряд способів і варіантів сульфідного зневолошування, які застосовуються залежно від виду перероблюваної сировини та вимог технології виробництва.

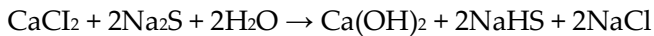
При переробленні сировини із цінною шерстю (овчина, козлима) та дрібних шкур, зокрема опойка, застосовують *намазне зневолошування*. У цьому разі реагенти, які ослабляють зв'язок волосу з дермою, наносять у виді пастоподібної намазної суміші на бахтарм'яний бік шкіри. Потім шкіри складають волосом усередину і залишають для пролежування. Під час пролежування напівфабрикату гідроксильні



та сульфгідрильні йони дифундують через товщу дерми до цибулин волосу та базальної мембрани епідермісу, взаємодіють з білковими речовинами граничних шарів і ослабляють зв'язок між ними. Через деякий час волос видаляється механічним способом.

До складу намазної суміші входять сульфід натрію і гідроксид або хлорид кальцію. Висока концентрація сульфіду натрію (30–150 г/л) скорочує тривалість процесу до кількох годин. Гідроксид кальцію додавають до густини 1,2–1,4 г/см<sup>3</sup>, щоб оброблююча суміш не стікала зі шкіри. Концентрація сульфіду натрію в суміші й тривалість процесу залежать від виду сировини, її маси і площі.

Іноді в складі намазної суміші замість гідроксиду кальцію використовують хлорид кальцію. В результаті хімічної реакції утворюється високодисперсна суспензія і розчин гідроксиду кальцію:



Йони кальцію, а також висока дисперсність суспензії забезпечують ефективніше поглинання луку і є тими чинниками, які сприяють надійному зневолошуванию. Додавання хлориду кальцію сприяє нейтралізації гідроксиду натрію, який утворився в результаті гідролізу сульфідів натрію. Для отримання в системі  $\text{Na}_2\text{S}-\text{CaCl}_2$  необхідної кількості гідроксиду кальцію концентрація хлориду кальцію має бути 15–20 г/л.

Для забезпечення необхідного ефекту зневолошувания шкіри при використанні суміші хлориду кальцію і сульфідів

натрію необхідно виконувати лужне оброблення сировини вапняною водою у процесі відмочування.

При відмочуванні сировини в розчині без вапна і подальшому нанесенні зневолошувальної суміші, яка містить хлорид кальцію і сульфід натрію, не забезпечується рівномірного і повного видалення волосу зі шкіри навіть при концентрації сульфідів натрію 140 г/л і тривалості зневолошування 24 год. Ослаблення волосяного покриву спостерігається лише на периферійних ділянках шкіри. Не досягається задовільного зневолошування також при загострюванні відмочувальної рідини сульфідом або сульфітом натрію з концентраціями відповідно 0,5–0,6 чи 6–8 г/л.

Позитивний вплив на зневолошування при додаванні гідроксиду кальцію у відмочувальну рідину пояснюється тим, що гідроксильні групи у відмочувальній рідині та йони кальцію, які адсорбовані міздрям боком шкіри, створюють хорошу основу для швидкого поглинання зневолошувальної суміші та її дифузії всередину шкіри до епітелійної тканини. Присутність у відмочувальній рідині гідроксиду кальцію підсилює дію зневолошувальної суміші. Для наступного зневолошування велике значення має також переміщення відмочувальної рідини, у якій присутній гідроксид кальцію.

Використання для зневолошування суміші розчинних сульфідів натрію та хлориду кальцію дало змогу механізувати нанесення намазної суміші. З цієї метою застосовується агрегат АОШ, за допомогою якого намазний розчин подається на шкіру з форсунок під тиском 0,4–0,5 МПа.

Агрегат для зневолошування складається з трьох основних частин: прохідної віджимної машини, камери для нанесення розчину і камери для пролежування, де шкіри витримуються до повного ослаблення зв'язку волосу з дермою. Перед зневолошуванням шкіри потрібно віджати до вологості 62–64 % аби уникнути розбавлення намазної суміші.

Зневолошувальний розчин за допомогою стисненого повітря з форсунок наносять на шкіру в два прийоми з інтервалом 50 с, після чого вона автоматично перевіщується з транспортуючого пристрою на жердину і надходить у камеру для пролежування. З метою інтенсифікації процесу зневолошування в камері підтримується температура 35–40 °С і відносна вологість повітря 70–75 %. Вміст у розчині сульфід натрію 125–135 г/л достатній для того, щоб через 45–65 хв із оброблених шкір козлини та овчини шерсть повністю видалялась на волосозганяльній машині.

За допомогою зневолошувального агрегату можна значно підвищити продуктивність праці, суттєво скоротити тривалість зневолошування шкір, підвищити якість шерсті, включити процес зневолошування в конвеєрний потік і підвищити культуру виробництва.

Намазний спосіб зневолошування дає змогу отримати неушкоджену шерсть. Готові шкіри мають щільну лицьову поверхню. На голині відсутній підсід – дрібний нерозвинений волос, який дуже важко видаляється при зневолошуванні. Недоліками цього способу є менший вихід шкіри за площею порівняно із занурювальним, більші витрати хімічних матеріалів, висока трудомісткість і шкідливі умови праці. До того ж, голина після намазного зневолошування містить різну

кількість сульфїду натрію, яка залежить від багатьох чинників, зокрема виду сировини, параметрів процесу та інші, що ускладнює виконання наступного зоління.

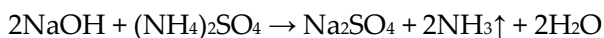
*Занурювальне зневолошування* має ряд переваг перед намазним: зменшуються витрати хїмічних матеріалів; знижується трудомісткість процесу завдяки обробленні сировини партіями та виконанню ВЗП без перевантажування сировини; скорочується тривалість процесів зневолошування-зоління; майже відсутнє вивітрювання шкідливих речовин (сірководню та інших).

При виробництві шкір лимарно-сїдельних, юхтових і для низу взуття процес виконують зі збереженням волосу. Оброблююча рідина містить 0,6–0,8 г/л сульфїду натрію. При підвищенні його концентрації в розчині волос починає руйнуватись. У міру поглинання сульфїду натрію шкірами його концентрація періодично підкріплюється. Тривалість оброблення шкір зумовлюється ступенем їх прозоленості при ослабленні зв'язку волосу та епідермісу з дермою.

*Зневолошування з руйнуванням волосу* широко використовують при виробництві шкір хромового дублення, особливо із сировини ВРХ. Для повного руйнування волосу застосовують значно більші концентрації сульфїду натрію, г/л: для опойка і виростка – 4–5; для півшкурка, бичка, яловиці та бичини легких – 8–10; для бичини і яловиці важких – 10–12.

Необхідно відмітити, що зневолошування сировини при високих концентраціях (5–10 г/л) сульфїду натрію можна виконувати також зі збереженням волосу. Цей спосіб оснований на тому, що руйнування кератину сульфїдом натрію залежить не лише від його концентрації, а й від рН розчину.

Гідроліз кератину починається приблизно за рН 12,5, що відповідає лужності вапняного розчину. З пониженням лужності розчину сульфід натрію до рН 10–12 волос не руйнується. Просочення шкір такими розчинами при відмочуванні й наступному золінні при високих рН у чисто вапняному розчині створюються сприятливі умови для прискорення зневолошування і зоління без руйнування волосу. Для зниження рН розчину сульфід натрію необхідно зв'язати луг, який утворюється при його гідролізі. З цією метою в розчин додають хлорид кальцію, сульфат амонію, вуглекислоту та ін. Зокрема при додаванні сульфату амонію луг зв'язується за реакцією



Готові шкіри, отримані з використанням зазначеного способу зневолошування, мають щільнішу лицьову поверхню, значно меншу пухлинуватість; шерсть вдається зберегти неушкодженою.

Для інтенсифікації відмочувально-зольних процесів широко використовують ПАР починаючи з відмочування шкір. ПАР обов'язково використовують для відмочування всіх видів сировини прісно-сухого та сухосоленого консервування, а також сильно зажирених шкір свиней, козлини та овчини. Розчини ПАР швидко і рівномірно проникають у дерму, зумовлюють підвищену гідратацію та розклинювання її структурних елементів і цим самим сприяють підвищенню дифузії компонентів зольної рідини до волосяних сумок і епітеліальної тканини епідермісу. Отже, при використанні

ПАР створюються передумови зневолошуванню уже на стадії відмочування.

Водночас наявність ПАР у зольній рідині підвищує розчинність міжволоконних речовин, мукоїдів і глобулінів, які містяться у значній кількості в білках волосяних луковиць і тканин, що їх обволікають. Це також інтенсифікує зневолошування.

Доказом того, що ПАР прискорюють процес ослаблення зв'язку волосу з дермою, є наявність у відмочувальній та зольній рідинах продуктів розпаду мукоїдів і глобулінів. Ефект ослаблення зв'язку волосу і епідермісу з дермою підсилюється при використанні ПАР залежить від їх виду та концентрації у розчині. При цьому оптимальною є його концентрація 2–5 г/л. Ослаблення волосу стрімко підсилюється при додаванні сульфиду натрію у відмочувальний розчин ПАР з витратою 0,8 г/л. Додавання в зольний розчин йоногенних ПАР сприяє вимиванню з дерми шкіри гексоз, причому підвищення концентрації ПАР інтенсифікує цей процес. Навпаки, присутність у зольній рідині нейоногенних реагентів сповільнює вимивання мукополісахаридів. Характерною особливістю впливу ПАР на дерму є те, що вони не руйнують основний білок дерми – колаген. Присутність у розчині ПАР практично не впливає на зміну температури зварювання дерми.

Існує *прискорений спосіб зневолошування* шкіряної сировини важких мас за підвищеної температури з використанням сульфїту і сульфату натрію. Як відомо, сульфїти і сульфати характеризуються висоложуючим ефектом. Їх присутність знижує розщеплюючу дію розчинів на колаген дерми за підвищеної температури. Висолоючі реагенти ущільнюють

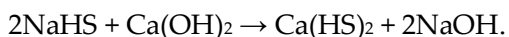
білок і роблять його більш стійким до руйнування під дією температури. Як відомо, для ефективного зневолошування шкіур необхідна прискорена дифузія зольної рідини на корінь волоса, що досягається присутністю в розчині йонів  $\text{SH}^-$ .

Сульфід натрію дуже швидко сорбується волосом, тому при зневолошуванні без руйнування волосу максимальна концентрація сульфідів не повинна перевищувати 1,0 г/л. Однак при наявності у відмочувальній рідині висоложуючих реагентів відбувається не лише адсорбція сульфгідрильних йонів волосом, але й їх дифузія у товщу шкіри до епідермального шару та волосяних сумок. Надалі при обробленні шкіур у зольній рідині йони  $\text{SH}^-$  виконують зневолошувальну роль, розм'якшуючи і руйнуючи кератин волосяних сумок та виробляючого шару епідерміса, що й необхідно для ослаблення зв'язку волосу з дермою. Найефективніше зневолошування відбувається при низьких концентраціях сульфату натрію (близько 8–10 г/л) і температури 28–30 °С. Підвищення концентрації сульфату натрію призводить до зниження зневолошувальної дії технологічного розчину.

*Двофазне зневолошування-зоління* виконують з метою зниження впливу сульфиду натрію на дерму шкіри. Як зазначалося, легке і швидке руйнування волосу досягається при концентрації сульфиду натрію 8–10 г/л. Однак при таких високих концентраціях існує небезпека нерівномірного набухання різних шарів дерми в результаті високої лужності розчину.

Якщо лицьовий шар дерми на початку зоління набухає надто швидко, то виникають значні деформації фібрилярних волокон або їх розтягування, що може призвести до утворення

дефектів «зморшкуватість» та «пухлинуватість». Зоління у дві фази дає змогу отримувати голину з рівномірно набухлими шарами. При цьому шкіри повністю зневолошуються *на першій фазі* та просочуються гідроксидом кальцію і сульфідом натрію відносно високої концентрації. Набухання дерми при цьому зумовлене в основному гідроксидом натрію, який утворюється при гідролізі сульфиду натрію та взаємодії гідросульфиду натрію з вапном:



*На другій фазі* зоління вапном без додавання сульфиду натрію зовнішні шари дерми не набухають, оскільки лужність зовнішнього розчину менша лужності розчину в середніх шарах шкіри. Надлишкова кількість гідроксиду натрію зовнішніх шарів дерти після першої фази зоління дифундує у технологічний розчин на другій фазі зоління, що сприяє рівномірному набуханням шкіри за товщиною.

Роздільне зневолошування та зоління сировини сприяє легкому і швидкому зневолошуванню шкур, а також глибокому гідролізу шерсті та повному видаленню її залишків з голини під час промивання.

Відома ресурсозбережна технологія відмочувально-зольних процесів, яка поєднує в собі позитивні рішення більшості способів зневолошування-зоління сировини. Згідно з цією розробкою, при виробництві шкір для верху взуття ВЗП виконують за температури 27–29 °С. Це дає змогу значно знизити кількість загострювача при відмочуванні шкур і скоротити тривалість процесу. При цьому повне обводнення сировини досягається у присутності 0,5 % карбонату натрію



маси парної сировини за 5,0–6,0 год. Витрати сульфідів натрію та гідроксиду кальцію при золінні знижується відповідно в 1,3 і 3 рази порівняно з існуючою типовою методикою виробництва. Застосування ресурсозбережної технології дає змогу скоротити витрати хімічних матеріалів і сировини на одиницю площі готової продукції та підвищити її сортність.

*Ензимне зневолошування* дозволяє повністю зберегти шерсть, а отже, підвищити її вихід з 5 до 12 % маси парних шкур, тому цей спосіб особливо вигідний для зневолошування сировини з цінною шерстю, зокрема шкур овчини, козлини тощо.

При ензимному зневолошуванні значно підвищується якість голини, що особливо важливо для виробництва шкір з натуральною лицьовою поверхнею. Оброблення ензимами також використовують для видалення щетини зі шкур свиней. При цьому якість шкіри підвищується, оскільки глибока дифузія ензимів у товщу шкіри сприяє кращому розділенню її жорстких і товстих ділянок.

Ензимні реагенти бажано використовувати для зневолошування шкур ВРХ, оскільки при цьому вдається зберегти неущожденою шерсть, у 2–3 рази скоротити тривалість процесу, а також спростити очищення стічних вод завдяки відсутності в них сульфідів.

Однією зі складових частин ензимного зневолошування є вплив ензимів на компоненти складних білків, які вистеляють волосяні сумки, та на білково-вуглеводні комплекси. Для досягнення ефекту зневолошування доцільно використовувати ензими, які діють на різні компоненти шкіри: білки, вуглеводи, жири. Найважливішу роль при цьому відіграють протеази.

Тривалість процесу визначається швидкістю дифузії ензиму до волосяних лукович і м'яких кератинів епідермісу.

Підготовка сировини до дії ензимних реагентів, яка передбачає видалення консервуючих речовин і підшкірно-жирової клітковини при механічних операціях, сприяє кращому доступу ензимів до структурних елементів дерми і підвищенню її проникності для крупних молекул ензимів. Рекомендуються також оброблення лугами, кислотами, солями. Тому перед ензимним зневолошуванням виконують, за звичай, лужне чи ензимне відмочування.

Так, при виконанні лужного ослаблення зв'язку щетини з дермою шкір свиней перед ензимним їх обробленням підвищується стійкість лицьової поверхні до дії ензимів. Лужне оброблення триває 18 год за РК = 1,5 і температури 30 °С з витратою матеріалів, % маси мокросолених шкір: карбонату натрію – 2; хлориду амонію – 0,5; гідроксиду кальцію – 0,5. рН коригується гідроксидом натрію до 10,5–11,5.

Використовуючи ензимні реагенти з оптимумом дії в лужному середовищі, можна поєднувати відмочування, знежирювання, зневолошування та зоління. При цьому скорочується тривалість ВЗП, а зменшення різниці між рН відмочування і рН зоління запобігає виникненню дефекту зморшкуватості лицьової поверхні та дає змогу отримати голину з гладким лицьовим шаром. Виконання відмочування у сильно лужному середовищі майже повністю припиняє розвиток бактерій і усуває недоліки, пов'язані з великою тривалістю цього процесу.

Часто з метою прискорення процесу зневолошування використовують різні хімічні реагенти: тіосульфат натрію,

піросульфїт натрію, сульфїт натрію, сульфат амонію, нейногенні ПАР. Так, піросульфїт натрію, який має кислу реакцію, застосовують як нейтралізуючий і активуючий реагент при зневолощуванні шкіри ензимними реагентами мікробіологічного походження після попереднього лужного оброблення.

Присутність продуктів гідролізу білкових речовин за температури 32–38 °С створює дуже сприятливі умови для розвитку бактерій – з'являється гнильний запах розчину. Тому при виконанні тривалого ензимного зневолощування в робочий розчин необхідно додавати антисептики (гіпохлорит, тетраборат, фторид і гексафторсилікат натрію та ін.).

Одним із напрямків проведення ензимних оброблень є застосування композицій ензимних реагентів. Так, для зневолощування сировини шкіур свиней рекомендуються протофрадин ГЗ×, ліпогеотрин ГЗ×, ліпаваморин ГЗ×. Ці реагенти поряд з протеолітичною активністю мають також лідолітичну з оптимумом дії за рН 7,0–7,5. Використання для зневолощування шкіур свиней суміші ліпаваморину ГЗ× і протосубтиліну ГЗ× сприяє ефективному знежирюванню та ослабленню зв'язку волосу з дермою. Застосування лише протосубтиліну ГЗ×, навіть зі значно більшою витратою, не дає бажаного ефекту.

Видалення щетини зі шкіур свиней є особливо важливим з точки зору її цінності, але має свої труднощі. Через високий вміст у шкіурах жирових речовин і глибоке залягання в них волосяних сумок виконання зневолощування існуючими не ензимними способами є тривалим і протікає не завжди якісно. Оброблення сировини шкіур свиней композиціями ензимних

реагентів, які характеризуються протеолітичною, ліполітичною та глікозідазною активностями, сприяє одночасному протіканню процесів відмочування, знежирювання та зневолошування, а також розділенню структурних елементів дерми.

При ензимному обробленні кількість жиру, який видаляється зі шкіри і щетини, зростає до 70 %, що в 1,5 рази більше, ніж при обробленні за типовою методикою. Такий ефект досягається завдяки наявності у протофрадині ГЗ× високої естеразної та фосфоліпазної активності. Протофрадин ГЗ× характеризується також еластолітичною активністю, завдяки якій ензимний реагент руйнує еластин дерми шкір свиней, що й сприяє підвищенню властивостей готових шкір.

Якісне знежирювання шкіри позитивно впливає на виконання наступних процесів вичинювання, зокрема, сприяє глибшій дифузії ензимів у структуру дерми, в тому числі у щільні ділянки, і вищому ступеню її розділення. Завдяки ензимному обробленню зі шкір видаляється основна маса неколагенових білків, вуглеводів, аміносахарів. При цьому ефективно розділяється фібрилярна структура колагену дерми. Застосування ензимів для зневолошування та знежирювання дозволило дещо загальмувати руйнування колагену дерми і перехід його в розчин. Це створює умови для виконання зоління в м'якших умовах, тобто при меншій концентрації хімічних реагентів і тривалості оброблення.

Шкіри, отримані з сировини свиней за використання ензимних реагентів для зневолошування характеризуються м'якістю, чистою лицьовою поверхнею та високими фізико-механічними показниками.

Незважаючи на те, що ензимні реагенти досить широко використовуються для зневолошування шкір свиней, їх використання у виробництві шкір із сировини ВРХ пов'язано з деякими труднощами.

По-перше, ослаблення зв'язку волосу з дермою на різних топографічних ділянках досягається за неоднаковий час, в результаті чого частина волосу збивається в барабані, що ускладнює його видалення. Останнім часом розроблено спосіб уловлювання волосу зі шкір ВРХ проціджуванням робочого розчину через плаваючу циліндричну металеву сітку з клиновидними отворами.

Другою причиною повільного впровадження ензимного зневолошування є висока вартість ензимних реагентів. Цю проблему можна вирішити багаторазовим використанням ензимних розчинів. Розроблено спосіб регенерації ензимних розчинів. Відпрацьований технологічний розчин фільтрується для відокремлення волосу, після чого фільтрат підкислюється соляною кислотою до рН 3,5 і знижується його температура до 15 °С. Охолоджений розчин залишається до 16 год для відстоювання, видаляють продукти гідролізу, які перейшли в осад та підвищується рН фільтрату до необхідного значення карбонатом натрію. Активність регенованого розчину становить близько 70 % початкової активності.

*Окиснювальне зневолошування* вважається найбільш екологічно чистим способом видалення волосу зі шкіри. Відомо кілька способів такого зневолошування.

Із хлорвмісних окиснювачів найдоцільніше використовувати хлорамін Б. Витрата окиснювача залежить від його активності, яка визначається вмістом в ньому активного хлору

та шерстності шкіри. Для хлораміну Б витрати складають 1 г активного хлориду на 1 г шерсті, або приблизно 15 % маси сировини. На хід зневолошування впливають витрати окиснювача і температура процесу, а також присутність загострювачів, особливо сульфїду натрію, у відмочувальній рідині.

Процес зневолошування слід виконувати в кислому середовищі при наступних параметрах: РК = 1,0; температура – 35 °С, тривалість процесу – 8 год. Витрати соляної кислоти – 22 г/л, окиснювача – 15 % маси сировини. Отриману голину промивають за РК = 2,0 і температури 20 °С протягом 0.5 год.

Цей спосіб дає змогу отримати досить м'які, добре наповнені шкіри без дефекту пухлинувості. Однак недостатнє розділення волокнистої структури дерми негативно позначається на її пористості. Тому виникає необхідність виконувати бубнявне зоління отриманої голини.

Застосовуючи для зневолошування хлорвмісні окиснювачі можна також знизити об'єм використовуваної технологічної вода, значно зменшити забруднення технологічних стоків та полегшити їх очищення.

Прогресивнішим є використання для окиснювального зневолошування пероксиду водню. При суміщеному виконанні пероксидно-лужного зневолошування-зоління в робочий розчин також додають гідроксид натрію та стабілізуючі реагенти. Процес виконують за таких умов: РК = 1,0–1,5; температура – 20–22 °С, тривалість – 4,0–4,5 год. Витрати матеріалів, % маси парних шкур: пероксид водню (100 %) – 3,0–5,0; гідроксид натрію (100 %) – 0,3–0,6; сечовина – 4,0–9,0 чи силкат натрію – 0,5–0,9, або конденсований фосфат натрію – 100

1,0–1,5. На якість виконання процесу впливають рН окиснювального розчину, витрати окиснювача і тривалість оброблення. Недостатня кількість пероксиду водню в розчині призводить до появи підсиду. Низька концентрація гідроксиду натрію призводить до зниження активності окиснювача в результаті зниження рН розчину, а надмірна кількість луку може спричинити пухлинуватість шкіри.

Пероксидно-лужне зневолошування-зоління дає змогу повністю видалити волос зі шкіри і досягти значного розділення структури дерми. За такого оброблення із сировини вимивається значна кількість міжволоконних білків і мукополісахаридів. Природні жири і жироподібні речовини дерми легко емульгують і теж переходять в робочий розчин.

Готові шкіри, отримані із застосуванням пероксидно-лужного оброблення, характеризуються достатньою м'якістю і пористістю, високими пружно-пластичними і гігієнічними властивостями. Крім того, значно зменшується забрудненість стічних вод порівняно з традиційним сульфідним зневолошуванням.

### **1.2.7 Практичне виконання зневолошування та зоління**

Під час виробництва шкіри на стадії зневолошування-зоління використовується широкий асортимент хімічних реагентів і матеріалів. До основних технологічних реагентів належать гід-роксид кальцію, сульфід натрію, хлорид кальцію та багато інших.

При виробництві шкіри для верху взуття хромового дублення зоління і зневолошування без зберігання волосу виконують у підвісному барабані за РК = 1,3–1,5 і температури 20–22 °С протягом 10–12 год. Приготовлену заздалегідь зольну рідину подають у барабан одночасно із сировиною. Барабан обертається протягом 30 хв на початку, а далі по 1 год через кожну годину зупинки. Витрати матеріалів, % маси сировини: гідроксид кальцію – 4,6, сульфід натрію (60 %) – 3,2, сульфат амонію – 0,3.

Після зоління і зневолошування голина повинна бути без залишків волосу, однорідною за товщиною й мати достатню бубняву. Прозолену і зневолошену голину промивають у тому самому барабані протягом 0,5–1 год проточною водою за температури 20–22 °С і витраті води 500 % маси шкіур.

Для отримання м'якої еластичної шкіри виконують додаткове – бубняве зоління голини в барабані суспензією гідроксиду кальцію (8–10 г/л) за РК = 1,3–1,5 і температури 20 °С протягом 18–22 год.

При виробництві шкір для низу взуття зоління також суміщують із зневолошуванням, але зі збереженням волосу. Ці процеси виконуються у підвісному барабані<sup>4</sup> за РК = 2,5–3 і температури 27–30 °С протягом 48–60 год. Витрати, г/л сульфиду натрію – 0,6–0,8, гідроксиду кальцію – 10–15. Рідину безперервно перемішують перші 4 год, а потім по 10–15 хв кожні 2 год. Через 2 і 12 год від початку процесу зольник підкріплюють до початкової концентрації. Після закінчення процесу волос видаляють механічним шляхом на волосозганняльній машині.

---

<sup>4</sup> Раніше використовувався рамно-секційний барабан за РК = 3–5.



При переробленні шкур свиней щетину знімають після відмочування механічним шляхом, а голину золять в один або два прийоми у підвісному барабані за РК = 1,5, температури 28–32 °С протягом 24–36 год (однофазне зоління) або за 24–26 °С протягом 32–48 год (двофазне зоління).

Для однофазного зоління використовують матеріали, г/л: сульфід натрію – 10–12 і гідроксид кальцію – 8–10 та % маси парних шкур: хлорид кальцію – 0,3–0,5 і ПАР – 0,5.

При двофазному золінні голину спочатку оброблюють у розчині сульфиду натрію концентрацією 8–10 г/л протягом 8–12 год, а потім після зливання відпрацьованої рідини – у вапняному зольнику (11–13 г/л) з додаванням – 3,0–3,5 г/л ПАР. Барабан обертають по одній год на початку кожної фази, а потім по 5 хв щогодини. Після зоління голину промивають проточною водою за РК = 1,5–2,0 протягом 1,0–1,5 год.

Для зневолошування шкур свиней можна також використовувати ензимні реагенти. Ефективним є використання композиції ензимних реагентів, яка складається з протофрадину ГЗ×, протосубтиліну ГЗ× і ліпаваморину ГЗ×. Ензимне оброблення виконується за РК = 1,5 і температури 38–40 °С протягом 18–20 год.

Наступне зоління виконують у барабані за РК = 2, температури 28–30 °С протягом 18–20 год з використанням 5–6 г/л сульфиду натрію та 6–7 г/л гідроксиду кальцію.

*Зневолошування овечої сировини* рекомендується виконувати ензимним способом. Так, при виробництві рукавичних шкір оброблення шкур здійснюють у підвісному барабані чи баркасі за температури 36–38 °С і РК = 2,0–2,5 протягом 20–22 год. Витрати матеріалів: гексафторсилікат натрію – 3 г/л, сульфід

натрію 5 г/л, протосубтилін ГЗ× (активністю 7 од./г) – 2,6 % маси шкур. Перемішують протягом 30 хв при завантажуванні шкур, а потім по 5 хв кожні 3 год. Останні 10 год система знаходиться у спокої, рН ензимної рідини має бути 7,0–7,5.

При намазному ензимному зневолошуванні суміш складають із 100–120 г/л протосубтиліну (активність 7 од./г) і 5 г/л сульфату натрію. Температура суміші має бути 28–30 °С, витрата на одну шкуру 350–500 мл. Після нанесення намазної суміші на агрегаті чи вручну на бахтарм'яний бік, кожну шкуру складають удвоє по хребтовій лінії шерстю назовні та укладають у штабель для пролежування до повного ослаблення зв'язку волосу з дермою. Тривалість пролежування – 16–20 год.

Після ензимного зневолошування сировину перед золінням промивають протягом 15–20 хв за температури 25–27 °С, поступово знижуючи її до 20–22 °С.

Зоління виконують у тому самому барабані за РК = 2,5–3, температури 20–22 °С протягом 24–26 год. Витрати, г/л: сульфату натрію – 3,0–3,5, гідроксиду кальцію – 2,5–3,0. Барабан обертається по 30 хв на початку і через 1 год, а потім щогодини 5 хв. Після завершення процесу голину промивають за температури 18–20 °С протягом 30 хв.

У разі використання намазного сульфідного зневолошування готують намазну суміш із 50–75 г/л сульфату натрію з додаванням гашеного вапна до густини 1,23–1,27 г/см<sup>3</sup>. Температура суміші – 28–32 °С. Суміш наносять на щітковому агрегаті або вручну. Після цього шкуру укладають для пролежування<sup>5</sup> на 3–4 год. Зоління виконують протягом 48–72 год з витратою матеріалів, г/л: сульфату натрію – 3,0–3,5, гідроксиду кальцію – 8–10.

---

<sup>5</sup> При ручному нанесенні намазної суміші на 4–7 год.

### **1.3 Дифузійна теорія масообміну**

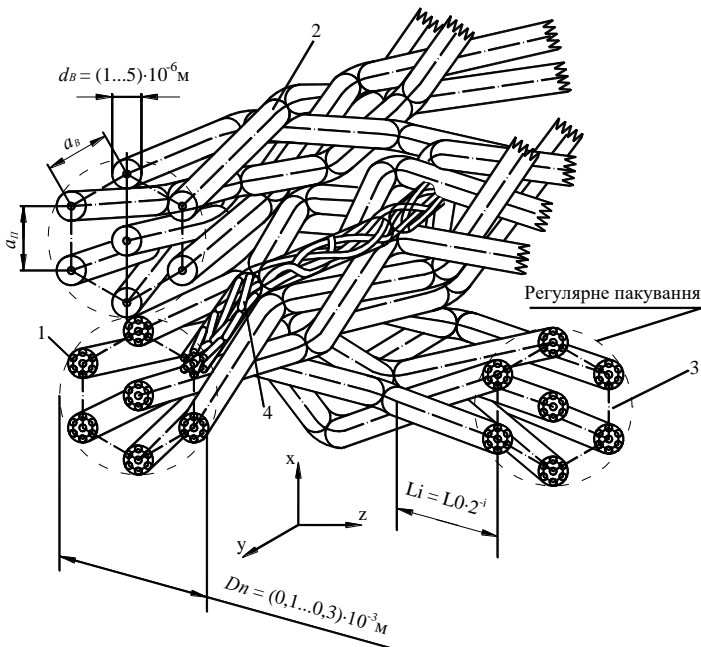
Від режиму лужних обробок шкіур у ВЗП, в певній мірі, залежить повнота видалення неколагенових утворень із дерми шкіур, поділ її надфібрилярної структури, а отже, і доступ для хімічних реагентів та якість готової шкіри. Досить важливим аспектом цієї проблеми є створення відповідної моделі, елементи якої адекватно реагували б на зміну параметрів технологічного процесу, спрямованого на руйнування природних зв'язків між елементами макро- і мікроструктури дерми, наслідком якого повинна бути її розпушеність, з урахуванням властивостей нативного колагену дерми. Тому моделювання процесу зоління шкіряної сировини у виробничих умовах для ефективного його проведення і прогнозування подальших технологічних обробок отриманого напівфабрикату є важливим етапом розробки нових технологій. З цією метою в роботі використано аналітичне модулювання масообміну під час дифузійних процесів технологічного розчину у дерму шкіури, а неколагенових компонентів із дерми шкіури у технологічний розчин.

#### **1.3.1 Структурно-технологічна модель волокнистої будови дерми шкіри**

Метод моделювання є ефективним способом розробки нових і вдосконалення існуючих технологічних процесів. Враховуючи складну колоїдно-хімічну структуру колагену дерми натуральної шкіри і багатостадійність хімічних реакцій

при переробленні сировини, а також суттєву залежність їх від режиму оброблення для прогнозування ступеня завершеності процесу зоління досить важливим аспектом цієї проблеми є розроблення теоретичної моделі волокнистої структури дерми шкур тварин.

З цією метою розглянуто модель надфібрилярної структури (НФС) колагену дерми, як необмежене в'язкопружне ізотропне середовище із структурою, що утворена пучками елементарних волокон однакової форми і розмірів, розташованих у кутах просторової решітки (рисунком 1.20) [30, 40].



*Примітка.* 1 – пучок волокон; 2 – елементарне волокно; 3 – міжволоконний простір; 4 – модель внутрішньої будови волокна.

Рисунок 1.20 – Модель надфібрилярної структури шкіри

У реальній НФС колагену дерми пучки елементарних волокон у більшості випадків мають геометрично неправильну форму, але у прийнятій нами структурно-технологічній моделі дерми вони мають форму еліпсоїда обертання діаметром  $d_n$  і довжиною  $l_n$ . Вид просторової решітки, довжина  $l_n$  і діаметр сфероїда  $d_n$  визначають взаємне розташування границь найближчих пучків волокон, що дозволяє оцінити ступінь їх взаємодії.

Як характеристики, що визначають найімовірніший тип просторової решітки, а також тип і форму пучків колагенових волокон, які можуть бути отримані в результаті технологічної обробки дерми, вводиться поняття ступеня об'ємного наповнення дерми колагеновими волокнами НФС  $\zeta$ :

$$\zeta = \frac{V_o}{V_k} \quad (1.1)$$

і коефіцієнт зв'язаності її структури  $k_3$ , де  $V_o$ ,  $V_k$  – відповідно об'єм волокон, що може бути отриманий внаслідок технологічної обробки елемента дерми, і загальний об'єм цього елемента шкіряного матеріалу.

Коефіцієнт зв'язаності структури дерми  $k_3$  визначимо як відношення вихідного діаметра пучка (сфероїда)  $d_n$  до відстані між умовними центрами пучків  $l_o$  (рисунок 1.20), які розташовані у вузлах однієї з структурних упаковок, тобто  $k_3 = d_n/l_o$ . З визначення випливає, що  $0 < k_3 \leq 1$  і що завжди для реальних структур різних шкір  $d_n < l_o$ . Випадок, коли  $d_n = l_o$ , відповідає безперервній, монолітній структурі, для якої поняття технологічної обробки дерми не має сенсу. Введення коефіцієнта зв'язаності структури  $k_3$  дозволяє зв'язати геометричні структурні параметри ( $d_n$ ,  $l_o$ ) з ступенем об'ємного

наповнення дерми волокнами НФС колагену. Із зниженням коефіцієнта зв'язаності  $k_3$  зростає ступінь об'ємного наповнення дерми волокнами НФС колагену  $\zeta$ , та інтенсивність взаємодії основних структурних елементів.

Прийнявши вище розглянуті гіпотези і моделі як вихідні дані про характеристику структурних елементів дерми і нехтуючи дисипативними явищами в структурних елементах, у першому наближенні змодулюємо НФС дерми, як необмежене в'язкопружне ізотропне середовище. Структура цього середовища, утвореного еліпсоїдальними волокнами, з ефективними розмірами, що підпорядковуються емпіричному розподілу  $W = (\sigma_{max}, \varepsilon_{max})$ , який проявляється при дії максимальних технологічних напружень і граничних деформацій, що виникають під час переробки шкіур.

Виходячи з того, що вся колагенова фаза зосереджена у пучках волокон, які мають мікрогетерогенну будову, і характеризується чергуванням мікрофібрилярних ділянок колагену та міжфібрилярної матриці, яка складається, в основному, з мукополісахаридів і, меншою мірою, із структурних глікопротеїнів, моделюємо внутрішню будову пучків, як необмежене ізотропне в'язкопружне середовище, яке містить сфероїдальні колагенові утворення (морфози) менших розмірів, ніж вихідні пучки волокон, розташовані у вузлах гексагональної щільної упаковки (рисунок 1.20). Приймаючи ступінь об'ємного наповнення волокон дерми, який відповідає ступеню об'ємного наповнення колагеновими волокнами всього шкіряного матеріалу, одержимо з рівняння (1.1) вираз, що зв'яже ступінь об'ємного наповнення дерми волокнами НФС колагену  $\zeta$  з коефіцієнтом відносного

об'ємного наповнення середовища  $\xi$  і коефіцієнтом компактності решітки  $\mu$  у виді:

$$\zeta^2 = \xi = k_3^3 \mu. \quad (1.2)$$

Значення ступеня наповнення дерми волокнами НФС колагену, у випадку граничних упаковок ( $k_3 = 1$ ,  $\zeta^2 = \xi = \mu$ ) позначимо  $\zeta^*$ . При цьому упакування пучків волокон у кубічну решітку  $\zeta^*$  становить 0,72, в об'ємноцентровану кубічну решітку – 0,82, у гранецентровану кубічну решітку і в гексагональну решітку – 0,86.

Теоретично ступінь об'ємного наповнення дерми волокнами НФС колагену  $\xi$  може мати значення  $\zeta^* = 0-0,86$ , тому модель НФС дерми у виді пучків колагенових волокон сфероїдальної форми, що розташовані у вузлах просторової решітки, відповідає фібрилярній колагеновій структури дерми за ступеня об'ємного наповнення колагеновими волокнами, що не перевищує  $\zeta^* < 0,86$ . Для розробки теорії технологічної обробки шкур тварин необхідно визначити ефективні властивості елементів структури дерми при золінні, розміри елементарних волокон і пучків, які є наслідком технологічної обробки шкіряної сировини, а також визначити вид просторової упаковки волокон у пучку, який визначає циклічну симетрію структури дерми.

У реальних структурах дерми волокна, які утворюють пучки, мають геометрично неправильну форму зі значними відхиленнями за розмірами. Припустимо, що вони у першому наближенні мають просторово-криволінійну форму напівзгнутото ланцюга, який складається із послідовно спряжених еліпсоїдальних елементів з ефективними розмірами напівосей  $d_i$  і  $c_i = l_0$  (рисунок 1.21а).

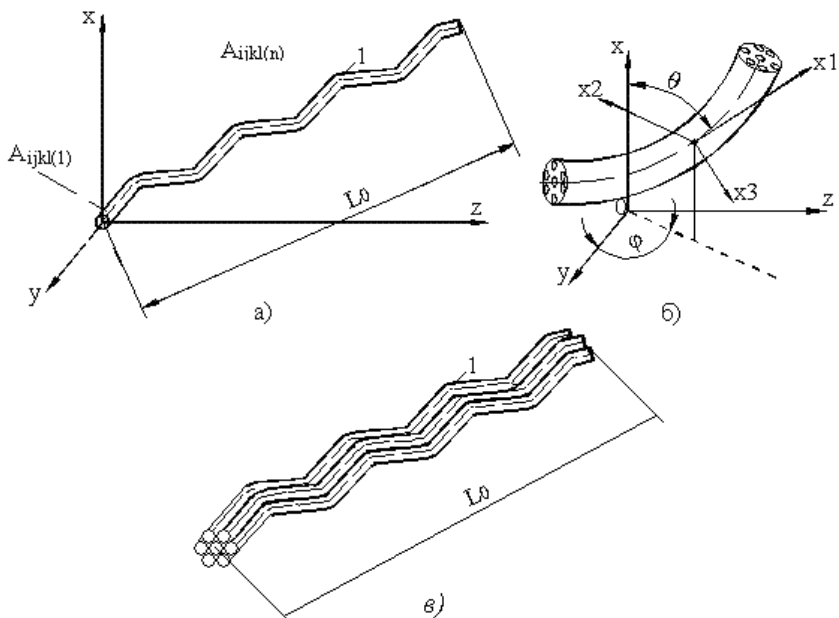


Рисунок 1.21 – Модель вторинного волокна (а) в криволінійній системі координат (б) і пучка волокон (в) дерми шкур великої рогатої худоби

При цьому, для визначення ефективних технологічних параметрів обробки дерми, наприклад, технічного режиму тиску на неї, швидкості дифузії технологічного розчину в дерму тощо, розділимо криволінійну вісь волокна на безліч частин, кожна з яких будемо вважати далі відрізком прямої довжиною  $dL$ . Це дає можливість визначити компоненти тензора технологічних ефективних параметрів обробки дерми шляхом інтегрування ефективних технологічних параметрів обробки за довжиною траєкторії волокна таким чином:

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{n=1}^N \int_{L(n)} C_{\alpha\beta\gamma\delta}(n) \frac{F(n) \cdot dL(n)}{V}; \quad (1.3)$$



$$\sum_{n=1}^N \int_{L(n)} F(n) \cdot dL(n) = V; \quad (1.4)$$

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta}(n) = C_{ijkl}(n) L_{i\alpha} L_{j\beta} L_{k\gamma} L_{l\delta}, \quad (1.5)$$

де  $N$  – кількість траєкторій інтегрування, які розрізняються рівнянням траєкторії або властивостями волокна;  $F(n)$  – площа поперечного перерізу волокна в структурно-механічній моделі матеріалу;  $dL(n)$  – елементарна довжина розрахункового криволінійного елемента волокна;  $V$  – загальний об'єм упаковки, що визначає циклічну симетрію структури дерми;  $C_{ijkl}(n)$  – компонента тензора технологічних ефективних властивостей  $n$ -ї елементарної ділянки колагенового волокна в його головних осях симетрії властивостей;  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}(n)$  – ті ж компоненти, але зведені до головних осей симетрії структури дерми;  $L_{i\alpha} L_{j\beta} L_{k\gamma} L_{l\delta}$  – косинуси кутів відповідно між осями  $i$  та  $\alpha$ ,  $j$  та  $\beta$ ,  $k$  та  $\gamma$ ,  $l$  та  $\delta$ ;  $i, j, k, l = x, y, z$ . Добуток  $F(n) \cdot dL(n)$  – визначає елементарний об'єм відрізка волокна.

Виконуючи множення чисельника та знаменник в (1.3) на загальну довжину заданої ділянки траєкторії волокна  $L(n)$  у межах циклічного повторення елемента структури та враховуючи, що

$$F(n) \cdot L(n) = V(n); \quad (1.6)$$

$$\frac{V(n)}{V} = \frac{V_B(n)}{V_B}; \quad (1.7)$$

$$V_B = V_B(1) + V_B(2) + V_B(3) + \dots + V_B(N), \quad (1.8)$$

зведемо рівняння (1.7) до такого виду:

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{n=1}^N \frac{V_B(n)}{V_B} \int_{L(n)} C_{\alpha\beta\gamma\delta}(n) \frac{dL(n)}{L(n)}, \quad (1.9)$$

де  $V_B(n)$  – об’єм волокна  $n$ -ї траєкторії інтегрування;  $V_B$  – загальний об’єм волокна в упаковці, що визначає циклічну симетрію структури дерми.

Розглянемо рівняння траєкторії руху технологічного розчину по поверхні волокна під час дифузії у параметричній формі:

$$x = x(t); \quad y = y(t); \quad z = z(t), \quad (1.10)$$

де  $t$  – структурний параметр, що визначає основну форму руху технологічного розчину по поверхні волокна під час дифузії в пучку.

Визначимо диференціал дуги  $L(n)$ :

$$dL(n) = \sqrt{\left[\frac{dx_{(n)}}{dt}\right]^2 + \left[\frac{dy_{(n)}}{dt}\right]^2 + \left[\frac{dz_{(n)}}{dt}\right]^2} \cdot dt_{(n)}, \quad (1.11)$$

де  $\frac{dx_{(n)}}{dt}$ ,  $\frac{dy_{(n)}}{dt}$ ,  $\frac{dz_{(n)}}{dt}$  – похідні координат  $x_{(n)}$ ,  $y_{(n)}$ ,  $z_{(n)}$  за параметром  $t$ .

Тоді довжина траєкторії волокна  $L(n)$  у межах циклічного повторення елемента структури дерми визначається рівнянням:

$$L(n) = \int_{t_1(n)}^{t_2(n)} \sqrt{\left[\frac{dx_{(n)}}{dt}\right]^2 + \left[\frac{dy_{(n)}}{dt}\right]^2 + \left[\frac{dz_{(n)}}{dt}\right]^2} \cdot dL, \quad (1.12)$$

На рисунку 1.21б відрізок криволінійного волокна розташований в координатах головних осей симетрії дерми  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Змінний напрямок траєкторії волокна суміщений із віссю  $x_1$ , що є дотичною до траєкторії. Площина  $x_2$ ,  $x_3$  є площиною ізотропії властивостей волокна, так що компоненти тензора технологічних ефективних властивостей  $C_{ijkl}(n)$  не залежать від конкретної орієнтації осей  $x_2$  і  $x_3$ .

Це припущення дозволяє спростити матрицю напрямних косинусів  $L_{i\alpha}$ , якщо допустити  $L_{2x} = 0$ , то для рисунка 1.21б будемо мати:

$$L_{1x} = \cos \theta; \quad L_{1y} = \sin \theta \cos \varphi; \quad (1.13)$$

$$L_{1z} = \sin \theta \sin \varphi; \quad L_{2y} = \sin \varphi; \quad (1.14)$$

$$L_{2z} = -\cos \varphi; \quad L_{3x} = -\sin \theta; \quad (1.15)$$

$$L_{3y} = \cos \theta \cos \varphi; \quad L_{3z} = \cos \theta \sin \varphi. \quad (1.16)$$

Для моделі, зображеної на рисунку 1.21б можна встановити взаємозв'язок між складовими напрямних косинусів (1.13–1.16) та похідними координат  $x, y, z$  за параметром  $t$ . Внаслідок цього отримаємо:

$$\cos \theta = \frac{\frac{dx}{dt}}{\sqrt{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2}}; \quad \cos \varphi = \frac{\frac{dy}{dt}}{\sqrt{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2}}; \quad (1.17)$$

$$\sin \theta = \sqrt{1 - \frac{\frac{dx}{dt}}{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2}}; \quad \sin \varphi = \frac{\frac{dz}{dt}}{\sqrt{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2}}, \quad (1.18)$$

де  $0 < \theta < \pi$ ,  $0 < \varphi < 2\pi$  – кути орієнтації криволінійної ділянки траєкторії волокна.

Отримані рівняння (1.9) і (1.12) при врахуванні співвідношень (1.13–1.18) дозволяють описати ефективні властивості дерми та окремих волокон, які одержані під час технологічної обробки дерми залежно від напрямку переважної орієнтації пучка, числа траєкторії інтегрування, етапів технологічної обробки дерми первинного волокна, виду регулярної упаковки, що визначає циклічну симетрію

структури дерми. При цьому необхідно враховувати значення технологічних ефективних властивостей шкіур тварин, що обробляються, у напрямку їх головних осей симетрії  $C_{ijkl}$ .

Таким чином, розроблена структурно-технологічна модель волокнистої структури дерми шкіур тварин за циклічної симетрії структурних елементів дерми та її деформації.

Проведені теоретичні викладки показали, що, у першому наближенні, неупорядкована будова дерми волокнистої надфібрилярної структури колагену може бути представлена моделлю упорядкованої структури, що утворена пучками колагенових волокон однакової форми і розмірів, розташованих у кутах просторової решітки для використання під час розробки чи вдосконалення технології лужної обробки шкіряної сировини.

Тип структурної упаковки, а також тип і форму колагенових волокон, що покладені в основу моделі, визначають такі показники, як ступінь об'ємного наповнення дерми волокнами надфібрилярної структури колагену  $\zeta$  і коефіцієнт зв'язаності її структури  $k_s$ .

### **1.3.2 Постановка проблеми відмочування і зоління сировини великої рогатої худоби**

Оскільки найпоширенішою сировиною шкіряного виробництва є шкіри великої рогатої худоби мокросоленого консервування, то відмочувально-зольні процеси переробки такої шкіряної сировини, підібраної у виробничі партії, починають з короткого промивання (0,5 год), під час якого вона, в основному, звільнюється від консервуючих матеріалів, що знаходяться на поверхні сировини. ВЗП виконувались

у підвісному крупногабаритному барабані «Вулкан» фірми «Олсіна» (Іспанія) об'ємом 21,0 м<sup>3</sup> при постійній температурі. Крім води для промивки використовується лужний реагент – карбонат натрію, який сприяє поновленню втраченої води під час консервування. Зауважимо, що всі хімічні матеріали у ВЗП дозуються залежно від маси сировини.

Для прискорення масообміну між технологічним розчином і шкіряною сировиною, під час якого видаляються консервуючі агенти з сировини і досягається необхідний ступінь обводнення, процеси промивання, відмочування й зневолошування проводяться з постійним перемішуванням при обертанням барабана із заданою швидкістю. Під час зоління, режим обертання барабана задається періодичним (рисунок 1.22) для запобігання надмірної бубняви і появи таких дефектів як пухкість і пухлинуватість, які є результатом надмірної втрати білкових речовин та розшарування сосочкового і сітчастого шарів дерми.

Хімічний матеріал	Відмочування				Зневолошування		Зоління
	вода, ПАРН, $Na_2CO_3$	вода, ПАРН, $Na_2CO_3$	+ ферментний препарат	+ $NaHS$	+ $Ca(OH)_2$ , амін- ний препарат	+ $Ca(OH)_2$ , $NaHS$ , $Na_2S$	Вода, $Na_2S$ , $Ca(OH)_2$
Тривалість, год	1,0	0,5	2,5	1,0	1,0	1,0	10
Концентрація матеріалу, кг/м <sup>3</sup>	3,125	7,5	11,25	13,25	30,0	50,875	73
	Зливання ↓				Видалення волосу ↓		Зливання ↓

Рисунок 1.22 – Схема технологічних процесів відмочування-зоління

Після зливання промивної технологічної рідини сировина направляється на відмочування [12, 21], причому концентрація хімічних матеріалів під час проведення ВЗП постійно зростає.

Для прискорення дифузійних процесів використовується ПАР неіоногенна, яка знижує поверхневий натяг на межі поділу фаз сировина–технологічна рідина, а присутність карбонату натрію значною мірою підсилює цю дію. Попереднє додавання у відмочувальний розчин речовин, що мають зневолошувальну дію – ферментного препарату і гідросульфід у натрію сприяє прискоренню процесу відмочування і підготовці сировини до зневолошування. Для ефективного відділення волосяного покриву з епідермісом від дерми уже на початковій стадії зневолошування використано амінний препарат і гідроксид кальцію. Через деякий час для відділення волосу від дерми і його утилізації використовують також максимально допустимі концентрації гідросульфід у натрію і сульфід у натрію. Після видалення волосу з барабана через спеціальний пристрій, залишки волосяного покриву розчиняються у розчині з підвищеною концентрацією сульфід у натрію. Після такої обробки одержується голина помірної бубняви з чистою лицьовою поверхнею.

Технологічний розчин під дією змінного пульсуючого тиску під час зоління (рисунок 1.23а) дифундує всередину дерми. При цьому, зважаючи на пористість структури дерми, переміщення технологічного розчину відбувається в капілярах міжпучкового і міжволоконного простору під дією як дифузійно-осмотичних, так і капілярних сил [31].

У волокнистій структурі дерми рух рідини під дією капілярних сил можна записати у виді:

$$\frac{d^2h}{d\tau^2} + \frac{1}{h} \left( \frac{dh}{d\tau} \right)^2 + \frac{8\eta}{\rho_{жс} R^2} \frac{dh}{d\tau} + g \sin \theta - \frac{2\sigma \cos \gamma}{\rho_{жс} R h} = 0, \quad (1.19)$$

де  $h$  – висота стовпа рідини у капілярі, м;  $\tau$  – поточний час, с;  $\eta$  – коефіцієнт в'язкості, Па·с;  $\rho_{ж}$  – щільність технологічного розчину, кг/м<sup>3</sup>;  $R$  – приведений радіус (середньостатистичний) капіляра, м;  $g$  – прискорення сили земного тяжіння, 9,81 м/сек<sup>2</sup>;  $\theta$  – кут нахилу капіляра, рівний куту нахилу пучка волокон у дермі, рад.;  $\sigma$  – поверхневий натяг технологічного розчину, Н/м;  $\gamma$  – крайовий кут змочування, рад.

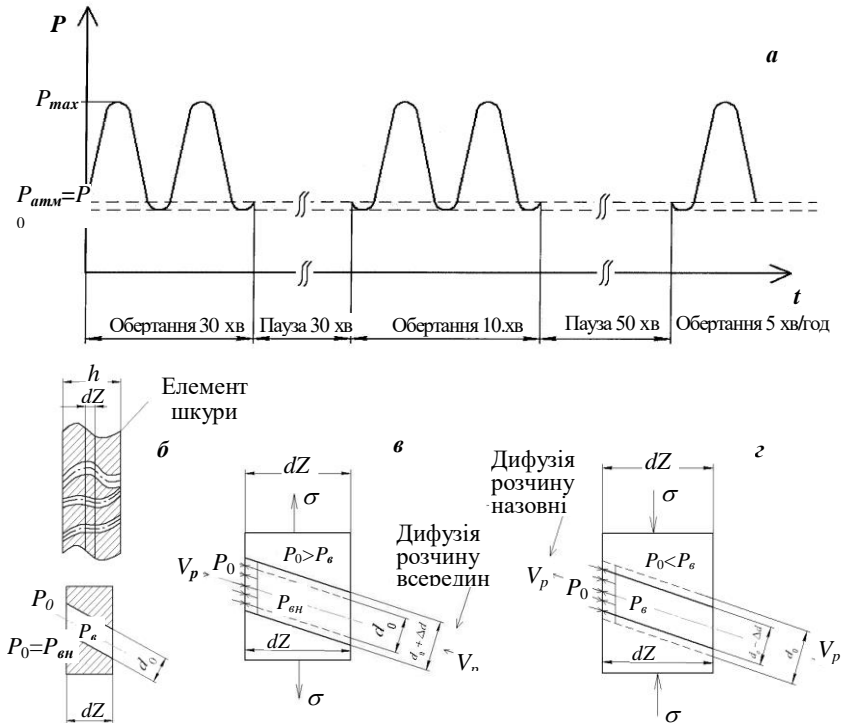


Рисунок 1.23 – Циклограма процесу зоління шкіри (а) і види дифузії технологічного розчину при: паузі (б), піднятті шкіри полкою (в) та падіння шкіри на твірну барабана (з)

При виведенні рівняння визначення середньої швидкості руху технологічного розчину використаний параболічний закон розподілу швидкості руху технологічного розчину по перерізу капіляра. Так як переріз міжволоконних капілярів малий ( $R \cong 0,00002-0,0001$ ) м, то значення величини швидкості руху технологічного розчину також мале і тому першими двома членами рівняння (1.19) можна знехтувати на відміну від інших. Внаслідок цього матимемо таке рівняння:

$$\frac{dh}{d\tau} = V_{cp} = \frac{R^2 \rho_{ж}}{8\eta} \left[ \frac{2\sigma \cos \gamma}{R\rho_{ж}} - g \sin \theta \right]. \quad (1.20)$$

Отже, рівняння (1.20) визначає середню швидкість руху технологічного розчину по капілярах міжволоконного простору дерми під дією капілярних сил.

При врахуванні дифузійно-осмотичних сил переміщення технологічного розчину для визначення впливу параметрів процесу на щільність масових потоків було виділено елементарний об'єм для моделі дерми (рисунок 1.23б), обмежений двома площинами, паралельними лицьовій поверхні дерми і розташовані на відстані  $dZ$ . Якщо площа цих поверхонь умовно рівна одиниці  $S = 1$ , то величина елементарного об'єму в одновірному просторі (рисунок 1.23б) визначиться рівнянням:

$$dV = SdZ = 1 \cdot dZ. \quad (1.21)$$

Видалення неколагенових компонентів (розчинних білків, зруйнованих клітин тощо) із об'єму дерми під впливом технологічного розчину буде відбуватись за умови нерівності величин масообмінних потоків, що входять  $j_{вх}$  і виходять  $j_{вих}$ , тобто:



$$\dot{J}_{\text{ex}} \neq \dot{J}_{\text{вих}} \quad (1.22)$$

Таке видалення неколагенових компонентів масою  $m$  зі складу дерми під впливом технологічного розчину приведе до їх накопичення в ньому, тобто виразиться зміною концентрації розчинних речовин у часі  $\partial c/\partial \tau$  всередині постійного одиничного об'єму  $dV = 1 \cdot dx$

$$dm = \frac{\partial fc}{\partial \tau} \cdot 1 \cdot dZ \quad (1.23)$$

де  $f$  – коефіцієнт, що характеризує концентрацію технологічного розчину;  $c$  – концентрація речовини, що переноситься, моль/м<sup>3</sup>.

За рівності площ на вході й виході з об'єму дерми, потік речовин, що видаляються з дерми, повинен змінюватись відносно одиниці товщини  $dZ$  на величину  $\frac{\partial j_{\text{ex}}}{\partial Z}$ , а по всій товщині  $dZ$  – на величину  $\frac{\partial j_{\text{ex}}}{\partial Z} dZ$ , що на виході з об'єму становитиме:

$$j_{\text{вих}} = j_{\text{ex}} + \frac{\partial j_{\text{ex}}}{\partial Z} dZ \quad (1.24)$$

При цьому, будемо розглядати систему процесу зоління як двокомпонентну: вихідний технологічний розчин – компонента А і речовини, що видаляються з дерми – компонента В. Використовуючи принцип незалежної дії [41], для процесу сумісного перебігу (рисунк 1.23 б-г) молекулярної дифузії  $j_x$ , бародифузії  $j_p$  і термодифузії  $j_T$  можна записати наступне рівняння:

$$j_A = -j_B = j_x + j_p + j_T \quad (1.25)$$

де  $j_x, j_p, j_T$  – щільності масових потоків, викликані, відповідно, дифузією концентраційною, під дією тиску і температурного поля.

Тоді вираз для складових щільностей масообмінних потоків у разі двокомпонентної системи матиме вид:

$$j_{xA} = \frac{c^2}{\rho RT} m_A m_B D_{AB} \left\{ x_A \left[ \left( \frac{\partial G}{\partial x_B} \right)_{T,P} x_B \frac{\partial x_B}{\partial Z} \right] + \left( \frac{\partial G}{\partial x_A} \right)_{T,P} x_A \frac{\partial x_A}{\partial Z} \right\}; \quad (1.26)$$

$$j_{pA} = \frac{c^2}{\rho RT} m_A m_B D_{AB} \left\{ \left[ x_A m_A \left( \frac{\bar{V}_A}{m_A} - \frac{1}{\rho} \right) + x_B m_B \left( \frac{\bar{V}_B}{m_B} - \frac{1}{\rho} \right) \right] \nabla P \right\}; \quad (1.27)$$

$$j_{TA} = -D_A^T \nabla \ln T \quad (1.28)$$

Для двокомпонентних систем із співвідношення

$$\sum_{i=1}^n \{ m_i m_n D_{in} - m_i m_k D_{ik} \} = 0 \quad (1.29)$$

одержимо

$$D_{AB} = D_{BA}; \quad D_{AA} = D_{BB} = 0; \quad D_A^T + D_B^T = 0 \quad (1.30)$$

де у рівняннях (1.26)–(1.30):

$D_{ij}$  – коефіцієнт молекулярної дифузії компоненти  $i$  в компоненту  $j$ , м<sup>2</sup>/с;  $c$  – теплоємність двокомпонентного середовища, Дж/кг·К;  $\rho$  – щільність двокомпонентного середовища, кг/м<sup>3</sup>;  $R$  – універсальна газова постійна, що дорівнює 8,314 кДж/моль·К;  $T$  – температура, К;  $G$  – парціальна мольна вільна ентальпія (енергія Гібса), Дж/моль;  $V$  – молярний об'єм, м<sup>3</sup>/моль.

Проаналізувавши потоки (1.28), одержимо залежність для двокомпонентного середовища, що складається з технологічного розчину і речовин, які видаляються з дерми:

$$j_A = -j_B = -\left(\frac{c^2}{\rho RT}\right) m_A m_B D_{AB} x_A \left[ \left( \frac{\partial}{\partial x_A} \cdot \frac{G_A}{m_A} \right)_{T,P} \nabla x_A + \left( \frac{\bar{V}_A}{m_A} - \frac{1}{\rho} \right) \nabla P \right] - D_A^T \nabla \ln T, \quad (1.31)$$

де  $D_i^T$  – коефіцієнт термодифузії.

Для бінарної системи можна використати залежність

$$d(\bar{G}_A)_{T,P} = RT d \ln \alpha_A \quad (1.32)$$

і термодифузійне співвідношення  $\lambda_T$ :

$$\lambda_T = \frac{\rho \cdot D'_{AB}}{c^2 m_A m_B \cdot D_A^T}. \quad (1.33)$$

Тоді рівняння (1.31) з урахуванням (1.32) і (1.33) матиме вид:

$$j_A = -j_B = -\left(\frac{c^2}{\rho}\right) m_A m_B D'_{AB} \left[ \left( \frac{\partial \ln \alpha_A}{\partial \ln x_A} \right)_{T,P} \nabla x_A + \frac{m_A x_A}{RT} \left( \frac{\bar{V}_A}{m_A} - \frac{1}{\rho} \right) \nabla P \right] + \lambda_T \nabla \ln T, \quad (1.34)$$

$$\text{де } D'_{AB} \left( \frac{\partial \ln \alpha_A}{\partial \ln x_A} \right)_{T,P} = D_{AB}; \quad (1.35)$$

$\alpha_A$  – термодифузійний фактор компоненти А.

В бінарних систем термодифузійний фактор  $\alpha$  і коефіцієнт Соре  $\sigma$  зв'язані співвідношенням:

$$\lambda_T = \alpha x_A x_B = \sigma x_A x_B T. \quad (1.36)$$

На основі рівняння (1.30) отримаємо:

$$D_A^T = -D_B^T \quad (1.37)$$

Оскільки величина  $\lambda_T$  визначається через  $D_A^T$ , то із рівнянь (1.36) і (1.37) видно, що при позитивній величині  $\lambda_T$  компонента А дифундує у дерму в межах знижених температур. Якщо ж

величина  $\lambda_T$  негативна, то для реалізації процесу дифузії речовин із дерми у технологічний розчин необхідне підвищення температури двокомпонентного середовища.

Таким чином, співвідношення (1.33) і (1.37) дають можливість визначити напрямок термодифузії.

Згідно рівнянню (1.34), температурний градієнт у системі забезпечує масообмін (ефект Соре):

$$j_{A_z}^T = -\frac{c^2}{\rho} m_A m_B D_{AB} \frac{\lambda_T}{T} \frac{dT}{dz} \quad (1.38)$$

Одночасно з цим існує масообмін зумовлений різницею концентрацій:

$$j_{A_z}^x = -\frac{c^2}{\rho} m_A m_B D_{AB} \frac{dx_A}{dz} \quad (1.39)$$

У стаціонарному стані масообмін складається:

$$j_A = j_{A_z}^T + j_{A_z}^x = -\frac{c^2}{\rho} m_A m_B D_{AB} \left( \frac{dx_A}{dz} + \frac{\lambda_T}{T} \frac{dT}{dz} \right) \quad (1.40)$$

Рівняння (1.40) показує, що температуру двокомпонентної системи необхідно знижувати за умови позитивного  $\lambda_T$  для інтенсифікації процесу дифузії технологічного розчину в дерму. Якщо  $\lambda_T$  є негативним, то для інтенсифікації процесу дифузії речовин із дерми у технологічний розчин необхідно підвищувати температуру двокомпонентного середовища. Різницю концентрацій компоненти  $A$ , створюваного термодифузиею, можна приблизно визначити, прийнявши припущення про закінченість процесу термодифузії у часі, що викликає наближення величини сумарного масообміну (1.40) до нуля:

$$\frac{c^2}{\rho} m_A m_B D_{AB} \left( \frac{dx_A}{dZ} + \frac{\lambda_T}{T} \frac{dT}{dZ} \right) = 0 \quad (1.41)$$

$$\text{Так як } \frac{c^2}{\rho} m_A m_B D_{AB} \neq 0, \quad (1.42)$$

$$\text{то } \frac{dx_A}{dZ} + \frac{\lambda_T}{T} \frac{dT}{dZ} = 0. \quad (1.43)$$

Інтегруючи по  $x$  від  $A_1$  до  $A_2$  і по  $T$  від  $T_1$  до  $T_2$ , та виконуючи цілком елементарні перетворення, отримуємо:

$$(x_{A_2} - x_{A_1}) = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\lambda_T}{T} dT \quad (1.44)$$

Для обчислення інтеграла (1.44) необхідно знати залежність  $\lambda_T = \lambda_T(T)$ . У випадку  $\lambda = const$  маємо

$$x_{A_2} - x_{A_1} = \lambda_T \ln \frac{T_1}{T_2} \quad (1.45)$$

Рівняння (1.45) сумісно з рівнянням (1.33) дає можливість визначити порядок термодифузійних процесів, що відбуваються при золінні у виробництві шкіряного матеріалу, які розглядаються в рамках моделі двокомпонентної системи.

Таким чином, отримані математичні залежності масообмінних потоків речовин, що видаляються з дерми у процесі лужної обробки, і заміщення їх технологічним розчином, який направляється у об'єм дерми, з урахуванням концентраційного і температурного градієнтів. Встановлений механізм регулювання швидкості масообмінних процесів у рамках моделі двокомпонентної системи залежно від зміни температури технологічного розчину, що використовується при золінні шкіряної сировини.

### 1.3.3 Теоретичне моделювання процесу зоління шкіряної сировини

Моделювання процесу зоління шкіряної сировини для отримання з неї напівфабрикату – голини, будемо знаходити на основі аналізу дифузії технологічного розчину скінченного об'єму, що переміщується у дерму шкіри, а неколагенових компонентів дерми у технологічний розчин.

При цьому застосовані наступні припущення і гіпотези:

- 1 Моделюється дерма шкіри у виді пластини товщиною  $H = 2h$ , м;
- 2 Розчинені в технологічному розчині речовини дифундують в дерму з постійним коефіцієнтом дифузії  $D_1$ ;
- 3 Концентрація дифундуючого компонента в розчині завжди однакова в початковий момент ( $t = 0$ ) і дорівнює  $c_0$ ;
- 4 Концентрація дифундуючого компонента у дермі в початковий момент ( $t = 0$ ) дорівнює нулю;
- 5 Дифузійна ділянка знаходиться у межах  $-h \leq x \leq h$ ;
- 6 Технологічний розчин розташовується симетрично в шарах щодо дерми на відстані  $(h + h_0) \leq x \leq -h$  і  $h \leq x \leq (h + h_0)$ ;
- 7 Швидкість зменшення концентрації дифундуючого компонента в технологічному розчині, завжди рівна швидкості, з якою він поступає в дерму через її поверхню;
- 8 Концентрація дифундуючого компонента на всій поверхні дерми постійна і рівна його концентрації в технологічному розчині, тобто  $c(-h + h_0, t) = c_0$ ;
- 9 Розчинні речовини дерми дифундують в розчин з постійним коефіцієнтом дифузії  $D_2$ ;

На основі припущень 5–7 можна виразити граничні умови процесу дифузії компонентів із технологічного розчину в дерму у виді:

$$D_1 \frac{\partial c_1}{\partial t} \Big|_{x=\pm(h+h_0)} = \mp D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} \Big|_{x=\pm h}, \text{ за } t > 0 \quad (1.46)$$

Теорія процесу зоління будуватиметься на вирішенні задачі дифузії [31]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}, \quad (i = 1, 2) \quad (1.47)$$

Технологічний розчин з концентрацією  $c_0$  і коефіцієнтом дифузії  $D_1$ , дифундує в дерму. При цьому неколагенолізні компоненти з коефіцієнтом дифузії  $D_2$  дифундують в технологічний розчин. Оскільки швидкість з якою концентрація дифузанта в технологічному розчині зменшується завжди дорівнює швидкості з якою він поступає в голину через її поверхню, то в системі технологічний розчин–дерма підтримується постійна узагальнена концентрація, що дорівнює середній концентрації дифундуючого компонента, тобто:

$$c(-h+h_0, t) = c_0. \quad (1.48)$$

Для процесу дифузії технологічного розчину в дерму рівняння (1.47) приймає вид:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \quad (1.49)$$

Відповідно з допущеннями початкові умови для рівняння (1.49) є наступними:

$$c_1(x, t) \Big|_{t=0} = f(x) = \begin{cases} 0 & (x < -h+h_0), \\ c_0 & (-h < x < 0), \\ 0 & (0 < x). \end{cases} \quad (1.50)$$

Введемо в рівняння (1.47) замість часу  $t$  нову змінну  $\tau$ , рівну

$$\tau = D_1 t. \quad (1.51)$$

Тоді

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial c_i}{\partial \tau} \cdot \frac{\partial \tau}{\partial t} = D_i \frac{\partial c_i}{\partial t}, \quad (i = 1, 2) \quad (1.52)$$

і рівняння (1.47) для незалежного від фізичних властивостей дифузійного середовища набуде виду:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (1.53)$$

При цьому за  $t = 0$  і  $\tau = 0$  початкові умови (1.50) будуть мати вид:

$$c_1(x, \tau) \Big|_{\tau=0} = f(x) = \begin{cases} 0 & (x < -h + h_0), \\ c_0 & (-h < x < 0), \\ 0 & (0 < x). \end{cases} \quad (1.54)$$

Використовуючи метод суперпозиції частинних рішень Фур'є знайдемо частинний розв'язок рівняння (1.53) у виді добутку двох функцій  $X(x)$  і  $T(\tau)$ , кожна з яких залежить тільки від одної з незалежних змінних. Підставляючи добуток  $X(x) \cdot T(\tau)$  в рівняння замість  $c_i$  отримуємо:

$$X(x) \cdot T'(\tau) = X''(x) \cdot T(\tau), \quad (1.55)$$

а після розмежування змінних маємо вираз:

$$\frac{T'(\tau)}{T(\tau)} = \frac{X''(x)}{X(x)} \quad (1.56)$$

Обидві частини цього рівняння повинні бути постійними, так як ліва частина рівняння не залежить від  $x$ , а права – від  $\tau$ .

Тепер позначимо постійну через  $S$ , якій повинні бути рівні ліва і права частини рівняння (1.56). Тоді це рівняння можна розділити на два рівняння, які утворюють систему:



$$\begin{cases} \frac{T'(\tau)}{T(\tau)} = S \\ \frac{X''(x)}{X(x)} = S. \end{cases} \quad (1.57)$$

Вираз  $\frac{T'(\tau)}{T(\tau)} = S$  являє собою звичайне диференційне

рівняння, загальний розв'язок якого має такий вид:

$$T(\tau) = S \ell^{\alpha \tau}. \quad (1.58)$$

Так як ні в одній точці середовища, тобто ні при якому фіксованому  $x$ , концентрація технологічного розчину  $c(x, \tau) = X(x) \cdot T(\tau)$  не може необмежено зростати за абсолютною величиною при  $\tau \rightarrow \infty$  (тобто при  $t \rightarrow \infty$ ),  $\alpha$  повинно бути негативним. Прийmemo  $\alpha = -\lambda^2$ , тоді

$$T(\tau) = S \ell^{-\lambda^2 \tau}. \quad (1.59)$$

Друге рівняння системи (1.57)

$$\frac{X''(x)}{X(x)} = S \quad (1.60)$$

може бути, залежно від геометрії задачі, як звичайним диференційним рівнянням, так і рівнянням в частинних похідних і має вид:

$$X''(x) + \lambda^2 X(x) = 0. \quad (1.61)$$

Загальне вирішення отриманого рівняння має вид:

$$X(x) = A \cos \lambda x + B \sin \lambda x. \quad (1.62)$$

Підставляючи рівняння (1.59) і (1.62) в добуток двох функцій  $X(x) \cdot T(\tau)$  отримаємо частинний розв'язок рівняння (1.53) у виді:

$$c(x, \tau) = (AS \cos \lambda x + BS \sin \lambda x) \ell^{-\lambda^2 \tau} \quad (1.63)$$

чи

$$c(x, \tau) = (a \cos \lambda x + b \sin \lambda x) e^{-\lambda^2 \tau} \quad (1.64)$$

де  $a = AS$ ,  $b = BS$ .

Тут  $S$ ,  $A$ ,  $B$ , а відповідно  $a$  і  $b$  є постійними похідними;  $\lambda$  – також означає довільне число, що визначається внаслідок розв'язку рівняння (1.62).

Функція (1.64), при будь-якому фіксованому  $\lambda$ , є розв'язком рівняння (1.53) і ми можемо, звичайно, для кожного значення  $\lambda$  вибрати різні постійні  $a$  і  $b$ . Це означає, що  $a$  і  $b$  є похідними функції від  $\lambda$ :

$$a = a(\lambda) \text{ і } b = b(\lambda). \quad (1.65)$$

Тоді остаточно, підставляючи значення функцій  $a(\lambda)$  і  $b(\lambda)$  в рівняння (1.64) отримаємо сімейство частинних розв'язок рівняння (1.53) у виді виразу:

$$c_\lambda(x, \tau) = [a(\lambda) \cos \lambda x + b(\lambda) \sin \lambda x] e^{-\lambda^2 \tau}, \quad (1.66)$$

залежного від параметра  $\lambda$ , який може приймати всі значення від  $-\infty$  до  $+\infty$ .

Таким чином рівняння (1.53) лінійне та однорідне і воно може мати незлічену кількість частинних розв'язок, залежних від безперервної зміни параметра  $\lambda$ .

З іншого боку функція

$$c(x, \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} a_\lambda(x, \tau) d\lambda = \int_{-\infty}^{\infty} [a(\lambda) \cos \lambda x + b(\lambda) \sin \lambda x] e^{-\lambda^2 \tau} d\lambda \quad (1.67)$$

також є розв'язком рівняння (1.53).

Невідомі функції  $a(\lambda)$  і  $b(\lambda)$  підбираємо з розв'язку (1.66) при задоволенні граничної умови (1.54), тобто при  $\tau = 0$

$$c|_{\tau=0} = \int_{-\infty}^{\infty} [a(\lambda) \cos \lambda x + b(\lambda) \sin \lambda x] d\lambda = f(x). \quad (1.68)$$

Рівняння (1.68) означає, що функцію  $f(x)$  можна проінтегрувати за Фур'є у виді:

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \cos \lambda(\xi - x) d\xi. \quad (1.69)$$

Оскільки  $\cos \lambda(\xi - x) = \cos \lambda\xi \cos \lambda x + \sin \lambda\xi \sin \lambda x$ , то інтеграл Фур'є можна записати у виді:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \left( \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \cos \lambda\xi d\xi \right) \cos \lambda x + \left( \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \sin \lambda\xi d\xi \right) \sin \lambda x \right\} d\lambda \quad (1.70)$$

Порівнюючи отриманий вираз і рівняння (1.68) можна зробити висновок, що невідомі функції  $a(\lambda)$  і  $b(\lambda)$  визначаються значеннями інтегралів відповідно за формулами:

$$\begin{cases} a(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \cos \lambda\xi d\xi, \\ b(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \sin \lambda\xi d\xi. \end{cases} \quad (1.71)$$

Отже підставляючи (1.69), з врахуванням (1.71), в рівняння (1.67) отримуємо функцію

$$c(x, \tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \cos \lambda(x - \xi) \ell^{-\lambda^2 \tau} d\xi, \quad (1.72)$$

яка одночасно задовольняє як рівняння (1.53), так і початковій умові (1.54), є розв'язком задачі дифузії зруйнованих компонентів дерми в технологічній розчин.

Для використання рівняння (1.72) необхідно визначити умови обчислення довільної постійної  $\lambda$ . Для цього змінимо порядок його інтегрування, внаслідок чого отримаємо:

$$c(x, \tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \ell^{-\lambda^2 \tau} \cos \lambda(x - \xi) d\lambda \right\} d\xi, \quad (1.73)$$

де внутрішній інтеграл по  $\lambda$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \ell^{-\lambda^2 \tau} \cos \lambda(x - \xi) d\lambda \quad (1.74)$$

вже не містить заданої функції  $f(\xi)$ .

При заміні змінної в інтегралі (1.73)  $\lambda = \frac{\phi}{\sqrt{\tau}}$  і введенні

позначення  $\frac{x - \xi}{\sqrt{\tau}} = \omega$  отримаємо:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \ell^{-\lambda^2 \tau} \cos \lambda(x - \xi) d\lambda = \frac{1}{\sqrt{\tau}} \int_{-\infty}^{\infty} \ell^{-\phi^2} \cos \phi \cdot \omega \cdot d\phi = \frac{1}{\sqrt{\tau}} J(\omega). \quad (1.75)$$

Інтеграл  $J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \ell^{-\phi^2} \cos \phi \omega d\phi$  обчислимо використовуючи інтеграл Пуассона:

$$J(\phi) = \int_{-\infty}^{\infty} \ell^{-\phi^2} d\phi = \sqrt{\pi}. \quad (1.76)$$

Обчислимо першу похідну інтегралу  $J(\omega)$ , внаслідок чого отримаємо:

$$J'(\omega) = - \int_{-\infty}^{\infty} \phi \ell^{-\phi^2} \sin \phi \omega d\phi. \quad (1.77)$$

Перетворимо  $J'(\omega)$ , інтегруючи по частинах:

$$J'(\omega) = - \int_{-\infty}^{\infty} \ell^{-\phi^2} \phi \sin \phi \omega d\phi = \frac{1}{2} \ell^{-\phi^2} \sin \phi \omega \Big|_{-\infty}^{\infty} - \frac{\omega}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \ell^{-\phi^2} \cos \phi \omega d\phi = -\frac{\omega}{2} J(\omega) \quad (1.78)$$

оскільки підінтегральний член перетворюється в нуль при  $\phi \rightarrow +\infty$  і  $\phi \rightarrow -\infty$ . Внаслідок отримуємо наступне диференціальне рівняння:

$$\frac{J'(\omega)}{J(\omega)} = -\frac{\omega}{2}. \quad (1.79)$$

Розв'язок отриманого диференційного рівняння для функції  $J(\omega)$ , має вид:

$$J(\omega) = K \ell^{\frac{\omega^2}{4}}. \quad (1.80)$$

Враховуючи, що інтеграл (1.76)  $J(\phi) = \sqrt{\pi}$  знаходимо значення довільної постійної  $K$ :

$$K = \sqrt{\pi}. \quad (1.81)$$

Таким чином, підставляючи (1.81) в (1.80) отримаємо:

$$J(\omega) = \sqrt{\pi} \cdot \ell^{\frac{\omega^2}{4}}. \quad (1.82)$$

Враховуючи, що  $\omega = \frac{x - \xi}{\sqrt{\pi}}$ , то

$$\int_{-\infty}^{\infty} \ell^{-\lambda^2 \tau} \cos \lambda(x - \xi) d\lambda = \frac{1}{\sqrt{\tau}} J(\omega) = \sqrt{\frac{\pi}{\tau}} \ell^{\frac{-(x-\xi)^2}{4\tau}}. \quad (1.83)$$

Підставляючи (1.83) в рівняння (1.73) остаточно отримаємо:

$$c(x, \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\tau}} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \ell^{\frac{-(x-\xi)^2}{4\tau}} d\xi. \quad (1.84)$$

Для переходу від функції  $c(x, \tau)$ , що є елементом рівняння (1.53), до розв'язку  $c_1(x, t)$  вихідного рівняння (1.49) з початковою умовою (1.50)  $c_1(x, t)|_{t=0} = f(x)$  підставимо рівняння (1.51) в рівняння (1.84), внаслідок чого отримаємо:

$$c_1(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_1 t}} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \ell^{\frac{-(x-\xi)^2}{4\sqrt{D_1 t}}} d\xi. \quad (1.85)$$

Отримане рівняння відображає розв'язок задачі дифузії для нескінченного середовища, тобто для випадку, коли об'єм технологічного розчину  $V_p \rightarrow \infty$ , а об'єм сировини  $V_g \rightarrow 0$ .

У випадку, коли об'єми розчину  $V_p$  і сировини  $V_g$  приблизно рівні ми отримуємо розв'язок задачі

для дисперсійного середовища. При цьому з'являються граничні умови виду (1.46), які вносять вельми суттєві зміни в розв'язок задачі (1.85).

Ця відмінність полягає в тому, що у випадку нескінченного середовища  $\lambda$  залишається досить довільною, то наявність граничних умов накладає на обчислення  $\lambda$  певні обмеження. Так, у випадку однакового режиму дифузії як в технологічний розчин, так і в голину  $\lambda$  є коренем наступного рівняння:

$$tg \lambda \ell = 0. \quad (1.86)$$

У випадку різних режимів дифузії в технологічний розчин і в дерму – коренем рівняння є:

$$ctg \lambda \ell = 0. \quad (1.87)$$

Враховуючи періодичність функцій  $tg \varphi$  і  $ctg \varphi$  отримуємо, що  $\lambda$  приймає тільки значення з нескінченної послідовності у випадку:

– однакового режиму

$$\lambda = \lambda_n = \frac{n\pi}{\ell}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, m, \quad (1.88)$$

– різного режиму

$$\lambda = \lambda_n = \frac{(2n+1)\pi}{2\ell}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, m \quad (1.89)$$

Кожному із власних чисел (1.88) чи (1.89) будуть відповідати свої коефіцієнти  $a_n$  і  $b_n$  в формулах (1.71).

Отже, розв'язки рівняння (1.53), що задовольняє поставленим граничним умовам, будуть мати вид:

$$c_i(x, t) = c_n(x, t) = (a_n \cos \lambda_n x + b_n \sin \lambda_n x) \ell^{-\lambda_n^2 \sqrt{Dt}}. \quad (1.90)$$

Для граничних умов (1.46) власні числа  $\lambda_n$  визначаються із умови (1.89) і рівняння (1.90) приймає вид:

$$c_n(x, t) = \left( a_n \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2h} + b_n \sin \frac{(2n+1)\pi x}{2h} \right) \ell^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \sqrt{D_1 t}}{4h^2}}. \quad (1.91)$$

При цьому із (1.50) і (1.46) випливає, що  $b_n = 0$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$

Таким чином, рівняння (1.47) та граничні умови задачі (1.46) задовольняють функції:

$$c_n(x, t) = a_n \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2h} \ell^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \sqrt{D_1 t}}{4h^2}}. \quad (1.92)$$

Коефіцієнти розкладання  $a_n$  визначаються з рівняння:

$$a_n = \frac{2}{h} \int_0^h c_0 \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2h} dx. \quad (1.93)$$

В результаті досить громіздких, але цілком елементарних перетворень отримуємо рівняння, що описує зміну концентрації в дермі у виді:

$$c_2(x, t) = c_0 \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(1+G_V)}{1+G_V + (G_V \beta_n)^2} \cdot \frac{\cos\left(\frac{\beta_n x}{h}\right)}{\cos \beta_n} \right] \ell^{-\frac{\beta_n^2 D_1 t}{h^2}}, \quad (1.94)$$

де  $c_0$  – ефективна масова концентрація технологічного розчину, кг/м<sup>3</sup>;  $G_V = V_p/V_g$  – відношення, відповідно, об'ємів технологічного розчину  $V_p$  і дерми  $V_g$ ;  $\beta_n$  – позитивні коефіцієнти, визначені з рівняння:

$$\operatorname{tg} \beta_n = -G_V \cdot \beta_n. \quad (1.95)$$

Зворотна задача включає аналітичний розв'язок процесу дифузії речовини із міжволоконного простору дерми в технологічний розчин, тобто розв'язок рівняння:

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \quad (1.96)$$

за початкової умови

$$c_2(x,t)|_{t=0} = f(x) = \begin{cases} 0 & -h < x < h \\ c_\infty, & -h < x < h \\ 0 & h < x \end{cases} \quad (1.97)$$

і граничної умови (1.46).

Внаслідок описаної вище процедури отримуємо рівняння, що описує зміну концентрації в технологічному розчині за рахунок дифузії речовини з міжволоконного простору в розчин, який в початковий момент не містить неколагенових складових дерми у виді:

$$c_1(x,t) = c_\infty \frac{\omega}{\omega+1} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \Phi \left[ \frac{(2n+1)h + \omega x}{2\sqrt{D_2 t}} \right], \quad (1.98)$$

де  $\omega = \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$ ;  $\alpha^n$  – позитивні коефіцієнти, що визначаються

з рівняння:

$$\alpha = \frac{1-\omega}{1+\omega}; \quad (1.99)$$

$\Phi(Z)$  – інтеграл імовірності:

$$\Phi(Z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z e^{-\mu^2} d\mu, \quad (1.100)$$

де  $Z = \frac{(2n+1)h + \omega x}{2\sqrt{D_2 t}}$ .

Кількість дифузанта  $M(t)$ , віднесеного до одиниці площі дерми  $A_g$ , що проник в дерму за час  $t$ , може бути визначено з рівняння:

$$M(t) = M_\infty \left[ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2G_v(1+G_v)}{1+G_v + (G_v\beta_n)^2} \exp\left(-\frac{\beta_n^2 D_1 t}{h^2}\right) \right], \quad (1.101)$$

де  $M(t)$  і  $M_\infty$  – кількість дифузанта, що проник в дерму, відповідно, за час  $t$  і нескінченний час;



$$M_{\infty} = A_g \left( \frac{c_1 + c_2}{2} - c_0 \right), \quad (1.102)$$

де  $A_g$  – сумарна площа поверхні дерми,  $m^2$ ;  $c_1$  і  $c_2$  – концентрація технологічного розчину на поверхні дерми, відповідно, при  $x = -h$  і  $x = h$ ,  $кг/м^3$ ;  $c_0$  – ефективна концентрація технологічного розчину.

Коефіцієнт дифузії для дерми  $D_2$  можна визначити порівнянням швидкості зменшення концентрації в розчині, що спостерігається експериментально, за теоретичною залежністю (1.94).

Таким чином, запропонована аналітична модель процесу зоління шкіряної сировини у виробництві шкіри, що ґрунтується на дифузійній теорії масообміну між відмочувально-зольним розчином та неколагеновими компонентами, які видаляються зі структури дерми. Запропонована модель, в першому наближенні дозволяє прогнозувати ступінь завершеності процесу зоління відносно до стану різних ділянок шкіряної сировини та визначати найраціональніший термін завершення процесу її обробки.

### **1.3.4 Експериментальне моделювання процесу дифузії технологічного розчину в дерму**

На основі дифузійної теорії масообміну [31, 32] розроблена програма експериментальних досліджень процесу дифузії відмочувально-зольних розчинів у дерму і глобулярних білків та інших неколагенових утворень із дерми у розчин. Першим етапом програми передбачено відбір по 6 шкур виростка, бичка, бичини важкої, ялівки легкої і важкої мокро-соленого консервування. Другим етапом, після відмочування

і механічного зневолощування відібраної сировини, – вирубку за допомогою різачка по 6 зразків розміром  $100 \times 100$  мм із кожної топографічної ділянки отриманої голини: воротка, огузка, пол і пашин. Внаслідок кожний вид шкіри у експериментальних дослідженнях представлений 144 зразками, а кожна ділянка певного виду шкіри представлена 36 зразками. Така процедура відбору зразків передбачала мету – дослідження впливу топографічних ділянок різних видів шкір на процеси дифузії при золінні отриманих зразків із консервованих шкір. Після вирубки зразки зберігались у ексикаторі при заданій температурі  $20 \pm 2$  °С й вологості  $80 \pm 5$  %.

Об'єктом дослідження є процес зоління шкір великої рогатої худоби, доведених у процесі відмочування і зневолощування до стану близького за обводненням до парного. Предметом дослідження є встановлення закономірностей поглинання зольного розчину різними топографічними ділянками голини при моделюванні процесу зоління з використанням розробленої термодифузійної установки масообміну (ТДУМ) (рисунок 1.24). При цьому концентрація реагентів технологічного розчину відповідала промисловій технології зоління.

Для дослідження кінетики дифузії технологічного розчину у різні топографічні ділянки шкір на основі аналітичних терезів ВЛА-200М розроблена випробувальна ТДУМ [29]. Принцип дії дослідної установки оснований на фіксації зміни маси зразка голини внаслідок обмінних дифузійних процесів «технологічний речовин у голину – неволокнисті структурні утворення із голини».

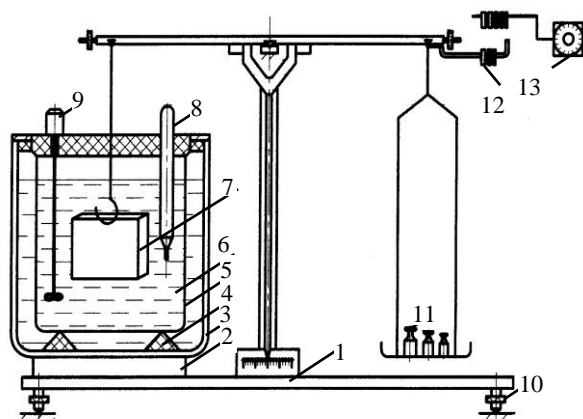


Рисунок 1.24 – Термодифузійна установка масообміну

ТДУМ складається із аналітичних терезів 1, на основі яких замість однієї із чашок встановлений термостат 3 з регулятором температури 2. Всередині термостата на термоізоляційних опорах 4 встановлено скляну ємкість 5 всередину якої заливається зольний розчин 6 і вміщується зразок 7 у підвішеному стані до коромисла аналітичних терезів. Для моделювання режимів перемішування зольної рідини використовується механічна мішалка 9, оберти якої регулюються. Температура зольного розчину при випробовуванні контролюється термометром 8 з ціною поділки 0,2 °С. Комплект вагових гирок 11 слугує для попереднього зважування зразків після ретельного видалення поверхневої вологи фільтрувальним папером. Зразок 7 закріплюється спеціальним затискачем, установленим на коромислі аналітичних терезів 1 і опускається у скляну ємкість 5, що знаходиться у термостаті, температура якого відповідає температурі зольного розчину. Після зважування зразка 7

з точністю до  $1 \cdot 10^{-6}$  кг у посуд заливається зольний розчин заданої концентрації і температури. Після цього аналітичні терези урівноважуються. Зміна маси зразка при дослідженні контролюється з періодичністю 1 година за допомогою механізму точного зважування 13, який урівноважує терези використовуючи калібрувальні міри 12.

У випадку занурювання щкіряних зразків у ємкість із зольним розчином об'ємом 3 дм<sup>3</sup> рідинний коефіцієнт  $G_v$  при масі зразка  $V_0 = (15-60) \cdot 10^{-3}$  кг відповідає  $G_v = (0,5-2,0) \cdot 10^2$  л/кг, а рівняння (1.95) перетворюється у

$$\beta_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi \text{ при } G_v \rightarrow \infty. \quad (1.103)$$

Тоді рівняння (1.72) з врахуванням (1.67) набуває виду:

$$M(t) = M_\infty \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_1 t}{H^2}\right] \right\}. \quad (1.104)$$

Коефіцієнти дифузії визначаються шляхом встановлення зміни маси зразка внаслідок дифузії зольного розчину у зразок за певні проміжки часу. Розрахунок коефіцієнтів дифузії безпосередньо за формулою (1.104) утруднений через складність експериментального визначення  $M_\infty$ , для чого необхідна тривалість випробування в кілька місяців, іноді до кількох років. Приймавши до уваги, що весь процес дифузії зольного розчину у дерму відбувається постійно у часі зі зростанням маси  $M(t)$  і обмежившись першим наближенням розкладання (1.104), що дає відносну похибку  $\varepsilon \leq 1,7$  %, отримаємо:

$$1 - \frac{M(t)}{M_\infty} = \frac{8}{9\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 D \cdot t}{H^2}\right]. \quad (1.105)$$

Логарифмуючи рівняння (1.105) і виконуючи цілком елементарні математичні перетворення отримаємо рівняння для визначення коефіцієнту дифузії  $D_j$  на  $j$ -му інтервалі під час експериментального  $i$ -го вимірювання маси зразка  $M_i$  на початку  $j$ -го інтервалу та  $(i+1)$  вимірювання маси зразка в кінці  $j$ -го інтервалу:

$$D_j = \frac{H^2}{\pi^2 t_j} \ln \left[ \frac{M_{i+1}}{M_{i+1} - M_i} \right], \quad (1.106)$$

де  $D_j$  – експериментальне значення коефіцієнта дифузії на  $j$ -му інтервалі кривої поглинання зразком голини зольного розчину,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $H$  – середнє значення товщини зразка, виміряне у 10 точках по всій площі зразка,  $\text{м}$ ;  $t_j$  – тривалість інтервалу між двома послідовними вимірюваннями маси зразка, зануреного у зольний розчин,  $\text{с}$ ;  $M_i$  – маса зразка виміряна у початковій точці (точка  $i$ )  $j$ -го інтервалу визначення інтервалу коефіцієнта дифузії,  $\text{кг}$ ;  $M_{i+1}$  – маса зразка виміряна у кінцевій точці (точка  $i+1$ )  $j$ -го інтервалу визначення коефіцієнта дифузії,  $\text{кг}$ .

Рівняння (1.106) описує двоточковий метод вимірювання коефіцієнта дифузії, але як показали експериментальні дослідження більш стабільні результати у вимірюванні коефіцієнта дифузії отримуються, коли вимірювання проводяться у трьох точках кривої поглинання зразком голини зольного розчину. Тоді рівняння (1.106) після перетворення буде мати вид:

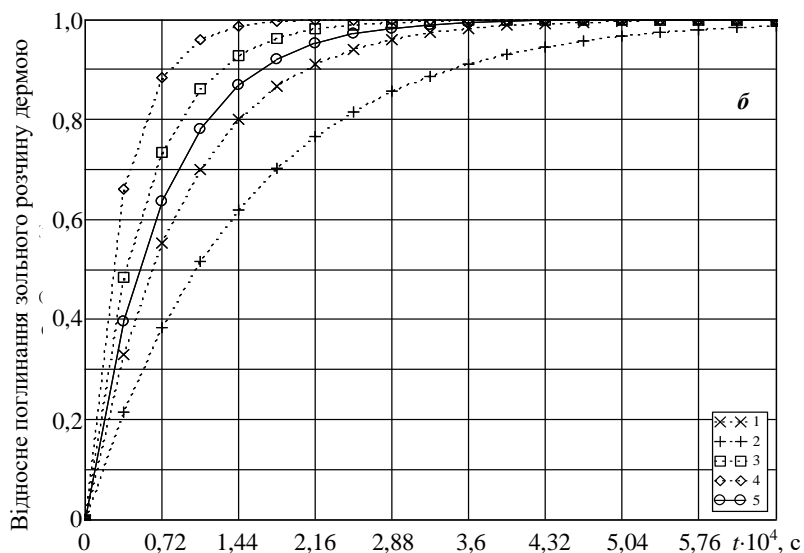
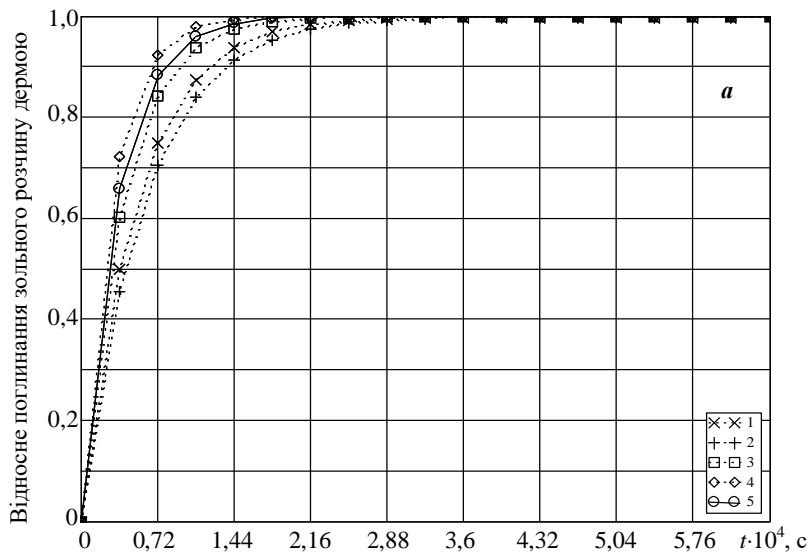
$$D_i = \frac{H^2}{\pi^2 (t_{i+1} - t_i)} \ln \left[ \frac{M_i - M_{i+1}}{M_{i+1} - M_i} \right], \quad (1.107)$$

де  $D_i$  – значення коефіцієнта дифузії у точці кінця інтервалу  $j$  і початку інтервалу  $j+1$ , тобто у точці виміру  $i$ ,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $t_{i+1} - t_i$  – інтервал часу між третім і другим вимірами маси зразка, при

цьому повинна обов'язково виконуватись умова  $(t_i - t_{i-1}) = (t_{i+1} - t_i)$ ;  $M_{i-1}$ ,  $M_i$ ,  $M_{i+1}$  – маси зразка при першому, другому і третьому вимірюваннях, кг.

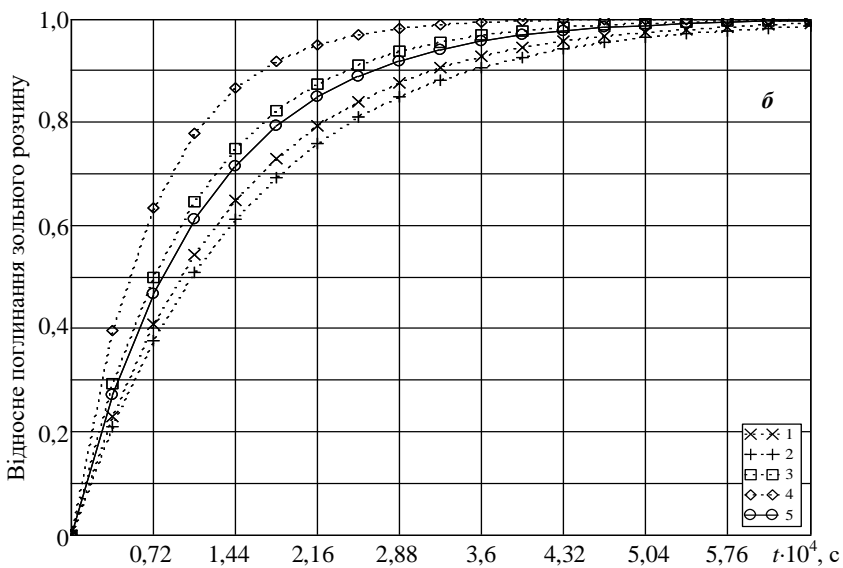
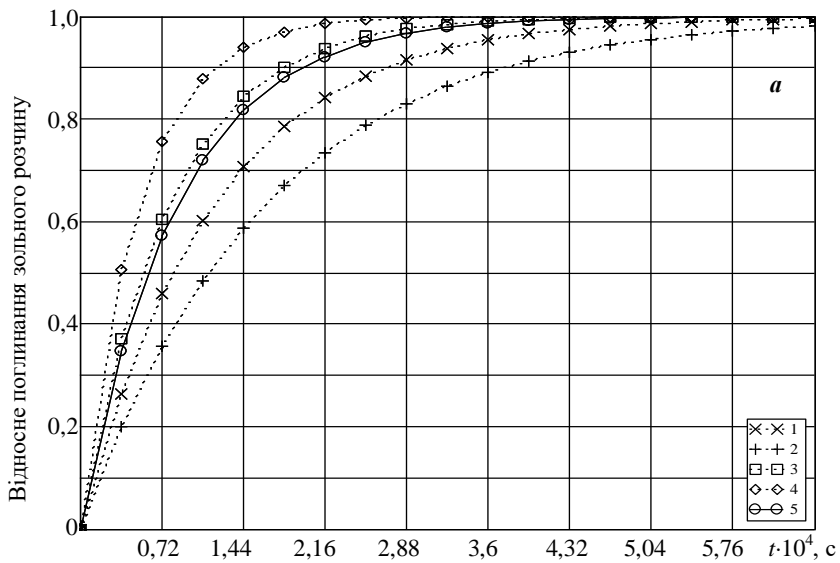
Внаслідок проведених досліджень встановлено, що найбільша швидкість дифузії лужного розчину в структуру дерми і відмінність її для різних видів сировини (рисунки 1.25–1.27) спостерігається протягом перших 2–4 год процесу. При цьому найбільші значення вимірюваного показника мають місце у випадку обробки виростка на всьому досліджуваному часовому інтервалі. В порядку зменшення швидкості поглинання зольного розчину у дерму різні види шкіряної сировини можна розташувати в такий ряд: виросток > ялівка легка > бичок > ялівка важка > бичина важка.

Необхідно відзначити суттєву відмінність у поглинанні зольного розчину різними топографічними ділянками зразків. У найбільшій мірі поглинають розчин його пухкі ділянки – пашини, а в найменшій мірі – щільні, якими є ділянки огузку. Так, процес безперервного поглинання зольного розчину для пашин бичини важкої досягає 50 % через 2 год, а для ділянки огузка – 50 % за 5 год. Для виростка ці ж показники відповідно складають 90 % і 90 % за 4 год. Якщо процес поглинання робочого розчину пухкими ділянками за початкової концентрації лужних реагентів для виростка рівноважного стану досягає за 5 год, то для бичини важкої за цей же час ступінь можливого поглинання розчину складає тільки 80 %, а для умовно «повного поглинання» в зв'язку з помітним сповільненням дифузії потрібно ще понад 12 год. Проміжне положення за швидкістю дифузії займають топографічні ділянки воротка і пол.



Примітка. Сировина: а) виросток, б) ялівка легка; топографічні ділянки: 1 – пашини, 2 – поли, 3 – вороток, 4 – огузок, 5 – середнє за усіма ділянками.

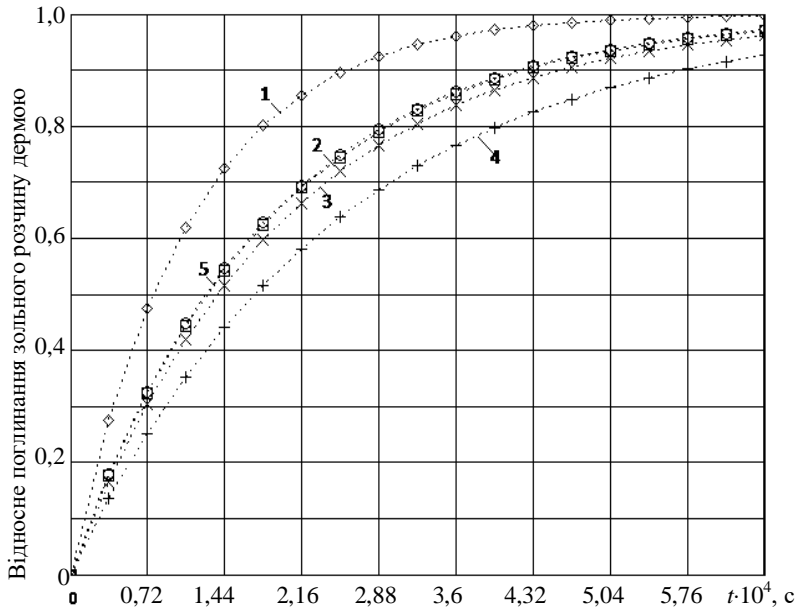
Рисунок 1.25 – Криві дифузії зольного розчину в дерму



*Примітка.* Сировина: а) бичок, б) ялівка важка; топографічні ділянки:  
 1 – пашини, 2 – поли, 3 – вороток, 4 – огузок, 5 – середнє за усїма ділянками.

**Рисунок 1.26 – Криві дифузії зольного розчину в дерму**

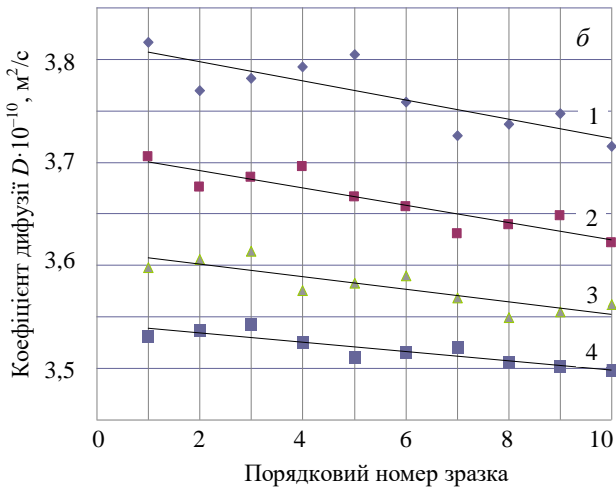
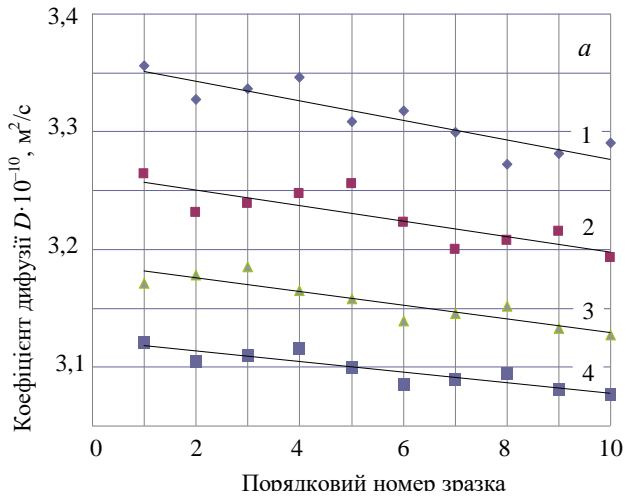




*Примітка.* Топографічні ділянки: 1 – пашини; 2 – поли; 3 – вороток; 4 – огузок; 5 – середнє за усіма ділянками.

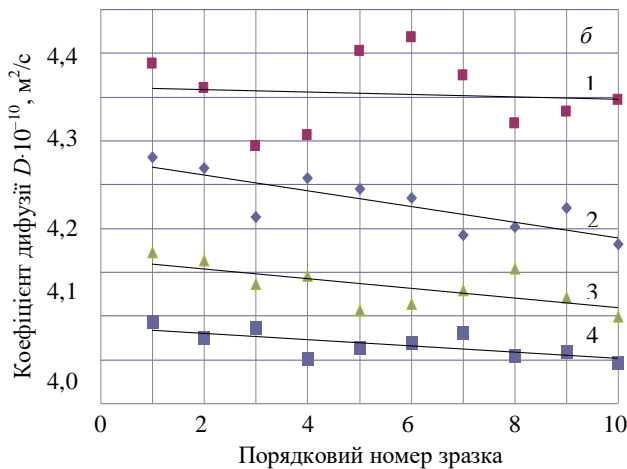
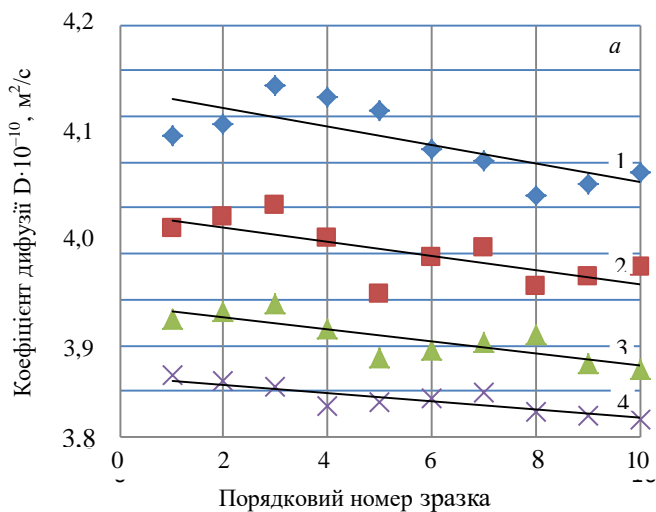
**Рисунок 1.27 – Криві дифузії зольного розчину в дерму бичини важкої**

За швидкістю поглинання зольного розчину пухкими і щільними ділянками шкіряної сировини ВРХ різної маси (рисунки 1.28–1.30), її можна розташувати відповідно коефіцієнтам дифузії в ряд: виросток > ялівка легка > бичок > ялівка важка > бичина важка. При переході від пухких до щільних ділянок шкір різних мас дифузія знижується, причому найбільші його відхилення від середнього значення у пухких ділянках, а найменші – у щільних. Необхідно відзначити, що для бичини важкої процес дифузії зольного розчину у найщільніші ділянки становить 85 % через 13 год, в той час як його дифузія у пашини за цей період часу досягає майже максимального значення



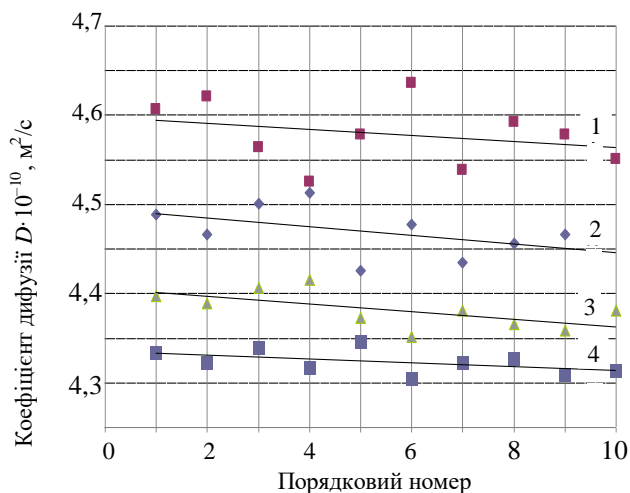
Примітка. 1 – пашина; 2 – поля; 3 – вороток; 4 – огузок.

Рисунок 1.28 – Розподіл коефіцієнтів дифузії зольного розчину за топографічними лілянками виюстка (а) і ялівки легкої (б)



Примітка. Топографічна ділянка: 1 – пашини; 2 – поли; 3 – вороток; 4 – огузок.

Рисунок 1.29 – Розподіл коефіцієнтів дифузії зольного розчину за топографічними ділянками бичка (а) і ялівки важкої (б)



Примітка. Топографічна ділянка: 1 – пашина; 2 – поля; 3 – вороток; 4 – огузок.

Рисунок 1.30 – Розподіл коефіцієнтів дифузії зольного розчину за топографічними ділянками бичини важкої

Дослідження швидкості дифузії і величини поглинання інгредієнтів зольного розчину дермою шкіур великої рогатої худоби показало, що процес взаємодії зольного розчину з шкіряною сировиною суттєво відрізняється в різних топографічних ділянках і переважає зворотну дифузію неволокнистих білків та інших неколагенових утворень в технологічний розчин, що викликає набубнявлення голини. У зв'язку з цим необхідно контролювати тривалість процесу зоління з урахуванням особливостей кінетики дифузії, щоб не допускати надмірної бубняви голини для запобігання суттєвого зменшення площі напівфабрикату і появи зольних дефектів. У випадку надмірної бубняви і, відповідно, неконтрольованого видалення неколагенових компонентів, можливе відшарування сосочкового шару дерми від сітчастого. Тому процес зоління обов'язково

має бути контрольованим з урахуванням кінетики дифузії зольного розчину, саме в найменш щільних ділянках шкіряної сировини.

Отримані значення коефіцієнтів дифузії добре корелюють з кінетичними залежностями наведеними на рисунках 1.25–1.27. Найменший коефіцієнт дифузії стосується ділянки з найбільшою щільністю структури і, відповідно, найменшою поглинальною здатністю зольного розчину. Для найщільнішої ділянки виростка цей ефект відповідає коефіцієнтам дифузії  $3,07\text{--}3,12 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с. При цьому коефіцієнт дифузії зростає зі збільшенням маси шкіряної сировини і набуває максимального значення для бичини важкої  $4,53\text{--}4,64 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с у найпухкіших ділянках. Найбільш однорідними за щільністю є топографічні ділянки огузка. Це й визначає найменшу їх схильність до поглинання зольного розчину.

Таким чином, досліджена кінетика процесу поглинання зольного розчину різними топографічними ділянками дерми протягом лужної обробки шкур великої рогатої худоби і встановлена максимальна неоднорідність у найменш щільних ділянках – пашинах. На основі одержаної математичної залежності коефіцієнта дифузії від параметрів зразків різних топографічних ділянок і експериментальних даних, отриманих за допомогою ТДУМ розраховані коефіцієнти дифузії зольного розчину в дерму шкіряного напівфабрикату.

На основі аналізу кінетики поглинання зольного розчину різними топографічними ділянками в реальному технологічному процесі під час дії на шкіри значних механічних навантажень, які суттєво прискорюють процес дифузії технологічного розчину і враховуючи особливості кінетики

його дифузії у пухкі ділянки досягнуто скорочення тривалості технологічної обробки шкіряної сировини на 20–25 %.

В результаті проведених теоретичних і експериментальних досліджень розроблена ресурсозберігаюча технологія одностадійного зоління з економною витратою лужних матеріалів, зокрема гідроксиду кальцію зменшено у 3,3 рази, а витрати води – у 2,3 рази. Розроблена технологія відноситься до маловідхідних, яка забезпечує зниження шкідливих реагентів у відпрацьованому лужному розчині у 3 рази. При цьому голина формується помірної бубняви зі зниженням гідротермічної стійкості на 8 °С щодо шкіряної сировини, що указує на достатнє «розкриття» структурних елементів дерми з ефективною її розпушеністю, що забезпечує якісне виконання подальших технологічних процесів.

Дослідження кінетики дифузії іонів кальцію у структуру дерми, властивостей волосу ІЧ-спектроскопічними, мікроскопічними та хімічними методами щодо амінокислотного його складу доведена ефективність використання формальдегіду для зміцнення волосу під час вапняно-сульфідного зневолощування шкіряної сировини. Витрата формальдегіду до 0,064 % від маси сировини чинить переважний вплив на фізико-механічні властивості волосу, що свідчить про утворення метиленових внутрішньомолекулярних місточків за участю аміно-, іміно- та сульфідних груп кератину. Отриманий ефект слугував основою розробки технології двостадійного зоління з імунізацією волосу і його виведення з процесу.

На основі здатності алюмосилікатного сорбенту десорбувати луг з поступовим підвищенням рН у технологічному процесі, що регулює його взаємодію з епідермісом і дермою

шкіряної сировини, розроблена технологія двостадійного беззапняного зневолошування-зоління зі збереженням волосу. Розроблена технологія, що передбачає використання сульфідів натрію на стадії відмочування, гідроксиду натрію з каоліном на стадії зоління, належить до екологічно безпечніших.

На основі високої комплексоутворюючої здатності дінатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти відбувається руйнування існуючих у епідермісі структурних меланіно-кальцієво-магнієвих комплексів, що утворюються в процесі біосинтезу білку, розроблена безсульфідна технологія двостадійного зневолошування-зоління шкіряної сировини рудо-білого забарвлення. Особливістю розробленої технології є використання на стадії відмочування терпенової емульсії, яка в присутності карбонату натрію здатна руйнувати міжкорнеоцитну ліпідну матрицю з утворенням мікрошляхів дифузії хімічних матеріалів через епідерміс шкіряної сировини.

Дослідження дозованого використання гідроксиду кальцію, ферментного і амінного препаратів, а також сульфідів натрію дозволило вперше розробити універсальну технологію двостадійного зневолошування-зоління зі збереженням волосяного покриву. Розроблена технологія порівняно з традиційною забезпечує зменшення концентрації у промислових стоках відходів екологічно небезпечних матеріалів як сульфідів, так і гідроксиду кальцію відповідно у 1,7 і 4,0 рази, а продуктів деструкції кератину в 30 разів. При цьому в 2,5 рази скорочується тривалість відмочувально-зольних процесів щодо типової технології.

## **2 ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕДДУБИЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ**

До переддубильних процесів шкіряно-хутрового виробництва відносять: знезолювання, м'якшення, чищення лицьової поверхні, пікелювання, солювання, квашення та знежирювання. Їх основна мета – підготувати голину та хутрові шкіри до наступного найважливішого процесу вичинювання – дублення. Тому правильність виконання переддубильних процесів значно впливає на процес дублення. Пререддубильні процеси виконують в рухомих апаратах послідовно з проміжними промиваннями чистою водою або в деяких випадках окремі процеси суміщують, зокрема знезолюванням'якшення, пікелювання-знежирювання голини тощо.

### **2.1 Знезолювання**

Голина після зоління та механічних операцій перебуває в набубнявленому стані й уміщує значну кількість гідроксиду кальцію. Волосяні сумки в сосочковому шарі містять продукти розпаду білків і жирів шкіри – гнейст, який не видалився при механічному чищенні лицьової поверхні. У зеленій голині міститься в середньому до 4 % кальцію маси СК, значна частина якого (до 1,7 %) хімічно зв'язана з карбоксильними групами колагену. Решта гідроксиду кальцію перебуває в голині в адсорбованому стані та частково розчинена в рідині, якою просочена голина.



Золену голину не можна довго зберігати, оскільки при контакті з повітрям на її поверхні утворюються вапняні плями. До того ж, бубнява перешкоджає дифузії хімічних реагентів у дерму, що унеможливає виконання наступних процесів. Тому після механічних операцій зелену голину знезольють.

*Мета знезольвання* – видалити з голини гідроксид кальцію та ліквідувати бубняву. Перед знезольванням голину промивають проточною водою. При цьому з голини видаляється розчинений і сорбований гідроксид кальцію, а також бруд з її поверхні. У результаті промивання дещо зменшується бубнява дерми. Кінетику процесу вимивання гідроксиду кальцію з голини зображено на рисунку 2.1.

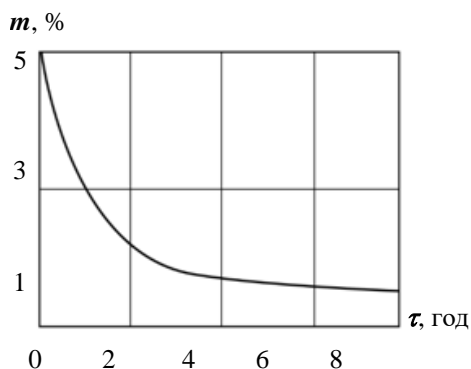
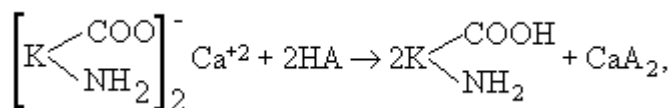


Рисунок 2.1 – Кінетика вимивання гідроксиду кальцію з голини

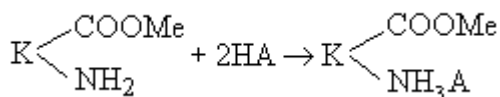
Найбільша швидкість видалення вапна – протягом першої години промивання, а через 3 год хімічно незв'язаний з колагеном кальцій вимивається повністю. Однак для видалення зв'язаного з білком кальцію необхідно використовувати різні хімічні реагенти: кислоти та амонійні солі.

Знезолування кислотами пояснюється як йонний обмін, в результаті якого з голини видаляється кальцій:

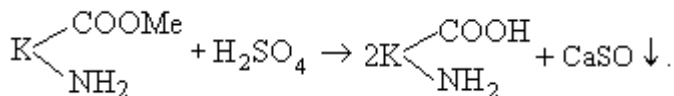


де А – аніон кислоти.

При взаємодії зеленої голини з кислотами паралельно з йонним обміном відбувається зв'язування кислоти з білком, у якому містяться йони лужного металу Me. При цьому кислота реагує з аміногрупами:



Для знезолування не можна використовувати сильні неорганічні кислоти (сірчану, соляну), тому що в результаті реакції в дермі утворюється нерозчинний сульфат кальцію (гіпс):

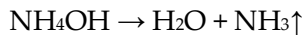
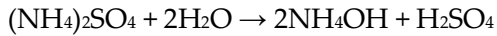


При застосуванні сильних кислот може виникнути кислотна бубнява голини, а сам процес протікає нерівномірно в різних шарах дерми. Кальцій видалятиметься переважно з її зовнішніх шарів, а внутрішні залишаться не знезоленими. У кислому середовищі можлива коагуляція білкових речовин, які утворюють гнейст. За рН < 5 ці речовини осідають у лицьовому шарі дерми і дуже важко видаляються при наступному м'якшенні. При видаленні вологи

з напівфабрикату, гнейст утворює в дермі тверду масу і спричинює зсідання лицьового шару шкіри.

Слабкі органічні кислоти (мурашина, оцтова, молочна) не спричинюють кислотної бубняви при знезолюванні й видаляють з дерми більше кальцію, ніж сильні.

Знезолювання амонійними солями також ґрунтується на йонному обміні: при їх гідролізі утворюються кислоти, які видаляють з голини зв'язаний з білком кальцій. Найбільше значення в цьому разі має сульфат амонію. Йонний обмін відбувається за схемою



Особливість амонійних солей полягає в тому, що при їх гідролізі виникає рівноважна система, у якій кислота утворюється в міру її витрачання, тобто процес автоматично регулюється. Водночас аміак, що утворюється при гідролізі, звітряється в атмосферу. Частина його, залишаючись у дермі, створює лужне середовище і запобігає набубнявленню голини. При взаємодії сульфату амонію з гідроксидом кальцію може також утворюватися нерозчинний сульфат кальцію (гіпс), який дуже важко видаляється з голини. Тому знезолювання голини виконують при надлишку сульфату амонію. При цьому утворюється добре розчинна подвійна сіль сульфату кальцію і амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ , яка легко вимивається з голини. Однак, незважаючи на свою високу розчинність амонійно-кальцієвий сульфат видаляється з дерми не повністю. Після знезолювання-м'якшення в голині залишається в середньому 0,2–0,4 % кальцію від маси сухого колагену. Неповне вимивання

подвійної солі можна пояснити можливим її зв'язуванням з білком, а також стеричними труднощами при її десорбції водою під час промивання.

Для знезолування також можна використовувати хлорид амонію. При взаємодії з гідроксидом кальцію утворюється добре розчинний у воді хлорид кальцію. Однак хлорид амонію справляє на білки пептизуючий вплив, що призводить до дефібрилізації структури дерми і підвищеної активності ензимів при м'якшенні.

Знезолена хлоридом амонію голина характеризується меншою стійкістю і тонкими полами порівняно з голиною, знезоленою сульфатом амонію. Хлорид амонію використовують при знезолуванні голини із шкур свиней при виробництві еластичних і ворсових шкір. Оскільки хлорид амонію розчиняє карбонат кальцію, то його також використовують при знезолуванні голини, яка тривалий час перебувала на повітрі й має вапняні плями.

Іноді з метою більш повного і рівномірного видалення кальцію з усіх шарів дерми застосовують кислотну-сольовий знезолуючий розчин, який крім сульфату амонію вміщує молочну кислоту або фталевий ангідрид.

Фталевий ангідрид спочатку оброблюють гарячою водою за температури 50–60 °С для отримання малорозчинних у воді кристалів фталевої кислоти. Під час знезолування фталева кислота розчиняється безперервно в міру її поглинання. При цьому не виникає загрози утворення бубняви голини.

Знезолування *практично* виконують в барабані протягом 30–60 хв за РК = 1–2 і температури 25–30 °С або, якщо знезолування суміщене з м'якшенням, то за 36–38 °С. Спочатку

голину промивають проточною водою протягом 30–60 хв, а потім у барабан при обертанні дозують розчин сульфату амонію в кількості 1,5–3,5 %<sup>6</sup>. Витрати матеріалів і РК залежать від виду оброблюваної голини і товщини дерми.

При знезолуванні голини із крупної сировини ВРХ додатково використовують фталевий ангідрид – 0,5–0,7 %, а при обробленні дрібної голини ВРХ і шкур свиней рекомендують додавати 0,5–0,7 молочної кислоти. При виробництві шкір для низу взуття голину знезолують сульфатом амонію з витратами 2–3 % протягом 3–6 год за РК = 1,0–1,5 і температури 25–30 °С. Потім голину промивають проточною водою за тих самих умов протягом 1–2 год.

Для поступового вилучення аміаку та запобігання гідротропній дії на колаген найсприятливішим є стадійне знезолування, яке виконують у два-три прийоми зі зміною робочою розчином. На першій стадії, яка триває 20–30 хв, у розчин дозують 1,0–1,5 % сульфату амонію. Потім відпрацьовану рідину зливають, а голину промивають проточною водою протягом 10–15 хв. На другій стадії у промивну воду додають, %: 1,5–2,0 сульфату амонію, 0,5–0,7 фталевого ангідриду і процес продовжують протягом 20–30 хв. При цьому знезолування проходить рівномірніше і повніше.

Знезолування голини при виробництві шкір комбінованого дублення, зокрема шкір для низу взуття, лимарно-сідельних і юхти має бути повним, наскрізним по всій площі. Після знезолування голину ретельно промивають до лужності

---

<sup>6</sup> Для переддубильних процесів шкіряного виробництва витрати матеріалів подані у відсотках маси зеленої голини.

промивної води не більше 0,5 г/л у розрахунку на NaOH. Недостатнє знезолування голини при виробництві шкір комбінованого дублення може бути причиною зморшкуватості і зсідання лицьового шару шкіри внаслідок осадження танідів сполуками кальцію, які залишилися в голині.

При виробництві шкір хромового дублення з крупної сировини знезолування може вважатися достатнім за умови, коли в найщільнішій ділянці голини товщина смужки, забарвленої фенолфталеїном становить 10–30 % товщини зрізу, а пухкі ділянки голини повністю знезолені й не забарвлюються. Голина із дрібної сировини має бути повністю знезолоною.

## **2.2 М'якшення**

При виробництві шкір для верху взуття, одягових, галантерейних, лимарно-сідельних і деяких інших після знезолування виконують короткочасне оброблення голини ензимними реагентами у водному середовищі за підвищеної температури і цей процес називається м'якшенням голини. Метою м'якшення є отримання еластичної шкіри з гладкою і шовковистою лицьовою поверхнею. У процесі м'якшення з голини виділяються продукти розпаду білків і міжволоконні речовини, розчинені залишки епідермісу, після чого легко ліквідується підсід. При цьому розділяються колагенові та видозмінюються еластинові волокна. Після м'якшення голина стає повітропроникною, а рухомість її структурних елементів зростає, підвищується її деформаційна здатність і, відповідно, м'якість. Це проявляється у появі множинних відбитків пальців

на лицьовій поверхні шкіряного напівфабрикату при його деформуванні.

Ензими<sup>7</sup> або ферменти – біологічні каталізатори білкової природи, що прискорюють хімічні реакції в живих організмах. Вони можуть мати від одного до кількох поліпептидних ланцюжків – субодиниць з молекулярною масою від десятка тисяч до кількох мільйонів. Такі білкові речовини виробляються тваринними та рослинними організмами і відіграють роль біологічних каталізаторів, тобто прискорюють той чи інший процес. Речовини, на які діють ензими, називаються субстратами. Розрізняють чисті ензими і ензимні реагенти – суміші, до складу яких, крім основного цільового ензиму з високою активністю, входять інші менш активні ензими і баластні речовини. У шкіряно-хутровому виробництві ефективно застосовують ензимні реагенти.

Більшість ензимів – це глобулярні білки складної будови. Вони мають у своєму складі особливу структуру – активний центр, який являє собою строго орієнтований у просторі комплекс білкових функціональних груп, розміщених на двох чи кількох ланцюжках.

Ензими, як і інші каталізатори, не зумовляють нових реакцій, а лише прискорюють існуючі. Вони не витрачаються під час реакцій і не входять до складу її кінцевих продуктів. Ензими характеризуються специфічністю дії, чутливістю до зміни реакції середовища і дії хімічних речовин.

Кожен ензим діє лише на якусь одну речовину або на обмежене число близьких за хімічним складом субстратів, які

---

<sup>7</sup> Терміни «ензим» і «фермент» можна використовувати як синоніми, але наука про ензими називається ензимологією.

мають певний тип хімічного зв'язку в молекулі й одну чи кілька функціональних груп, і може каталізувати лише одну реакцію.

Ензими бувають прості (протеїни) та складні (протеїди). У молекулах складних ензимів є білкова частина – *апоензим*<sup>8</sup> та сполуки небілкової природи – *коензими*. У білковій частині ензиму каталітичні функції виконують відносно невеликі ділянки молекули – активні центри, які визначають специфічність хімічної реакції, що каталізується даним ензимом. Крім активного центру деякі ензими мають *алостеричний центр*, який регулює роботу активного центру.

Згідно з ієрархічною класифікацією<sup>9</sup> за типом каталітичних реакцій, ензими розрізняються на 6 класів, які каталізують відповідні процеси:

*оксидоредуктази* – реакції окиснення, тобто перенесення електронів з однієї молекули (відновника, донора електронів) на іншу (окиснювач, акцептор електронів);

*трансферази* – перенесення функціональних груп і молекулярних залишків від однієї молекули до іншої. Беруть участь у перетвореннях вуглеводів, ліпідів, нуклеїнових і амінокислот;

*гідролази* – гідроліз ковалентного зв'язку;

*ліази* – реакції негідролітичного і неокислювального розриву різних хімічних зв'язків (C–C, C–O, C–N, C–S та ін.) субстрату, оборотні реакції утворення подвійних зв'язків та їх розриву;

---

<sup>8</sup> Зумовлює специфічність ензиму; активує його іншу складову частину – коензим. Нестійкий до підвищеної температури.

<sup>9</sup> Класифікацію було запропоновано Міжнародним союзом біохімії і молекулярної біології.



*ізомерази* – внутрішньомолекулярні перегрупування – реакції ізомеризації;

*лігази* – з'єднання двох молекул з утворенням нового хімічного зв'язку (лігування).

Біохімічні реакції відбуваються за участю ензимів за нормального тиску, температури, у слабо кислому, нейтральному чи слабо лужному середовищі. Ензимна реакція також може регулюватися іншими молекулами, як білкової природи, так й іншими – активаторами та інгібіторами.

Зазвичай ензими іменують за типом реакції, яку вони каталізують, додаючи суфікс *-аза* до назви субстрату (наприклад лактаза – ензим, що бере участь в перетворенні лактози). Таким чином, у різних ензимів, що виконують одну функцію, буде однакова назва. Такі ензими розрізняють за іншими властивостями, зокрема, за оптимальним рН (лужна фосфатаза<sup>10</sup>) або локалізацією в клітинах.

*Механізм дії ензимів* дуже різноманітний, однак усі каталітичні реакції схожі. Так, ензими можуть зумовлювати лише ті реакції, які супроводжуються зменшенням вільної енергії системи. Сполучення субстрату з ензимами спричинює активацію молекул субстрату внаслідок поляризації, зміщення електронів чи деформації зв'язків, які беруть участь у реакції, а також завдяки ініціюванню ланцюжкових реакцій шляхом утворення вільних радикалів.

Для утворення і перетворення ензимсубстратного комплексу характерні три стадії: приєднання ензиму

---

<sup>10</sup> Ензим, що впливає на процес відкладання кальцію в кістковій тканині, а також на транспорт і обмін ліпідів.

до молекули субстрату; перетворення утвореної проміжної сполуки в один або кілька послідовних активованих комплексів; відокремлення кінцевих продуктів реакції від ензиму. Слід відзначити, що найшвидше протікає перша стадія реакції.

Первинний ензимсубстрактний комплекс утворюється за допомогою ослаблених типів зв'язків при порівняно низькій енергії активації. Друга стадія перетворення молекули субстрату пов'язана з руйнуванням і утворенням ковалентних зв'язків, яка протікає при більшій енергії активації. Абсолютна швидкість ензимної реакції залежить від енерготермічного бар'єра: чим вищий він, тим повільніше протікає реакція. Вважається, що в комплексі ензим-субстрат частинки останнього деформуються, що призводить до зміни міцності окремих хімічних зв'язків. У результаті цього знижується рівень енергетичного бар'єра і виникають швидко перебігаючі реакції, які прискорюються ензимом.

Утворення комплексів ензим-субстрат можливе за участю різних типів зв'язків: ковалентних, координаційних, йонних, водневих, електростатичних сил притягування та ін. Для каталітичної дії ензимів характерні два напрямки: розпад і синтез, тобто каталітична дія ензимів оборотна. Одні й ті самі ензими можуть каталізувати реакції розпаду і синтезу залежно від особливостей зміщення хімічної рівноваги в системі.

*Активність ензимних реагентів* є основною характеристикою інтенсивності їх дії. Активність виражається в умовних одиницях, які вимірюються при встановлених концентрації ензиму і субстрату, температурі, тривалості впливу і рН середовища. Найчастіше активність визначають за повним

розщепленням субстрату під дією на нього у встановлених умовах мінімальної кількості ензиму. Якщо ензимні реагенти вміщують кілька різних ензимів, то вони характеризуються різними активностями, зокрема протеолітичною, амілазною, мальтазною, естеразною та ін.

У шкіряному та хутровому виробництві використовують ензимами класу гідролаз (протеази, глікозидази, естерази), які характеризуються специфічністю дії та різним типом зв'язків, що гідролізуються.

*Протеолітичні ензими* (протеази) каталізують розпад і синтез пептидного зв'язку  $-CO-NH-$ , а отже, гідроліз білків і поліпептидів. До протеаз належать такі ензими: трипсин, пепсин, колагеназа, проліназа, субтилізин та ін. Протеолітичні ензими за їх здатністю виявляти максимальну активність у певних межах рН поділяють на кислі з максимальною активністю за рН 1,7–3,0, слабкокислі – 4,0–6,0, нейтральні – 6,5–7,5, слабколужні – 7,8–8,0, лужні – за рН вище 8,0–8,5. Найпоширеніші протеолітичні ензимні реагенти – панкреатин і протосубтилін.

Протеолітична активність характеризується здатністю ензимів каталізувати розщеплення білка до пептидів амінокислот і виражається числом одиниць протеази в 1 г ензимного реагенту. Вона визначається за ступенем переварювання казеїну ензимним реагентом у строго стандартних умовах. Кількісно активність ензимного реагенту виражається в умовних одиницях – мілілітрах 0,1 н розчину гідроксиду натрію, який використовують для його аналізу, у перерахунку на 1 г реагенту.

*Глікозидози* – ензими, які каталізують гідроліз і синтез дисахаридів (мальтози, сахарози, лактози) та полісахаридів (крохмалю, декстрину, глікогену). Ензими, які характеризуються глікозидазною активністю, сприяють видаленню зі шкіри міжволоконної речовини і деякому розділенню структурних елементів дерми. Їх використовують переважно в хутровому виробництві. До глікозидаз належать такі ензими: мальтаза, амілаза, пектиназа, гіалуронідаза та ін.

*Мальтазна активність* характеризує здатність ензимного реагенту прискорювати розщеплення мальтози до глюкози і виражається кількістю одиниць мальтози на 1 г реагенту.

*Амілолітична активність* вказує на ефективність розщеплення крохмалю до декстринів різної молекулярної маси і виражається кількістю одиниць амілази на 1 г реагенту. Аналогічно *пектолітична активність* вказує на ефективність гідролізу пектину.

У хутровому виробництві використовують такі ензимні реагенти мікробіологічного походження: мальтаваморини П2× і П10×, пектаваморини Г3× і П10×, пектофоетидин П3×. У реагентах пектаваморину присутні також протеолітичні ензими, зокрема кисла протеаза з оптимумом дії за рН 2,0–4,5. Для хутрового виробництва особливе значення має мальтазна активність ензимних реагентів.

*Естерази* – ензими, які каталізують зворотну реакцію гідролізу і синтезу естерів.

Важливе значення має ензим ліпаза, який гідролізує жири і може використовуватися для знежирювання шкіряної та хутрової сировини, особливо волосяного покриву. Відомі такі

ензимні реагенти з ліполітичною активністю: ліпаваморин ГЗх, ліполактин ГЗх, ліпопротеїнліпаза та ін.

Ліпазна активність визначається титруванням лутом жирних кислот, які вивільнились із субстрату під дією ліпази.

Актуальним є створення і використання комплексних або мультиензимних реагентів, які вміщують кілька ензимів з різною здатністю і досить вираженою активністю кожного з них. Комплексний реагент має бути сумішшю в певних співвідношеннях двох чи кількох ензимних реагентів, кожен із яких має відмінну від інших, добре виражену і стабільну при змішуванні активність.

Такі реагенти отримують із деяких органів і тканин тварин з високим вмістом ензимів, а також із різноманітних мікроорганізмів. Сировиною для реагентів тваринного походження є *підшлункова залоза*, а також слизова оболонка шлунків свиней і сичугів ВРХ (ензимами пепсин, ліпаза, ренін) та ін.

До складу підшлункового соку та витяжки із підшлункової залози входять такі протеолітичні ензими: трипсин, хімо-трипсин, амінопептидаза, карбоксипептидаза, діпептидаза, протаміназа, проліназа, еластаза, амілаза і ліпаза. Для шкіряного виробництва найбільший інтерес становить дія на колаген трипсину, однак високий ефект м'якшення голини забезпечує весь набір ензимів підшлункової залози. Завдяки їм голина, особливо її лицьовий шар, звільняється від продуктів розпаду білків шкіри (колагену, кератину, міжволоконних білків), жироподібних і полісахаридних компонентів.

Підшлункова залоза, яка використовується для м'якшення голини, повинна мати активність не менше 200 од./г або 0,4 мл 0,1 н розчину гідроксиду натрію.

Оптимальна дійова активність спостерігається за рН 7,8–8,5 і температури 37–38 °С. На підприємства підшлункова залоза надходить у бочках консервованою хлоридом натрію і зберігається в холодному приміщенні. Перед використанням її подрібнюють і екстрагують у 10-кратній кількості 2 % розчину сульфату амонію, протягом 1 год за температури 38 °С.

*Панкреатин технічний* – ензимний реагент, який отримують при екстрагуванні підшлункової залози з наступним висушуванням. У його складі є всі ензими, характерні для підшлункової залози. Панкреатин виготовляють у виді порошку сіруватого або жовтуватого кольору. Активність реагенту – не менше 500 од./г або 1 мл 0,1 н розчину NaOH. Оптимальні умови дії панкреатину такі самі, як і підшлункової залози.

У шкіряному виробництві використовують також ензимний реагент мікробіологічного походження – *протосубтилін* ГЗ×, який є гіроскопічним сіруватим порошком, вміщує протеолітичні ензими, але має невисоку протеолітичну активність. Протосубтилін ГЗ× виготовляють з наповнювачем активністю 7 і 16 од./г і без наповнювача активністю 70 од./г. Останній добре розчинний у воді. Оптимальна дія реагенту проявляється за рН 7,2–7,6.

### **2.2.1 Взаємодія ензимів з колагеном дерми**

У процесі м'якшення протеолітичні ензими найбільше впливають на колаген. За характером дії на колаген їх поділяють на специфічні, зокрема колагеназа, та неспецифічні – трипсин, пепсин, папаїн, лужна і кисла протеази.

*Дія трипсину на колаген* має найбільше значення при м'якшенні голини. Нативний колаген під дією трипсину не змінюється. Це пояснюється наявністю в нативному колагені:

- поперечних ковалентних зв'язків, які перешкоджають дифузії ензиму до активних груп бічних ланцюжків (пептидних і аміногруп). Оскільки кінцевих аміногруп у нативному колагені дуже мало, а аміногрупи бічних ланцюжків утворюють поперечні ковалентні та електровалентні зв'язки, трипсин не може приєднатися до нативного колагену;

- міцних зв'язків між амінокислотами колагену: проліном, оксипроліном і глікоколем;

- як спіральної структури молекул колагену, стабілізованої різними зв'язками (ковалентними, електровалентними, водневими), так і четвертинної (субфібрили, фібрили, волокна, пучки волокон), а також особливої морфологічної надфібрилярної структури дерми, яка перешкоджає взаємодії реакційних груп нативного колагену з трипсином.

Трипсин діє на колаген дерми, змінений попередніми обробленнями (нагріванням, зварюванням, лугами, кислотами, солями, пепсином), під час яких відбувається розщеплення білка і насамперед розрив поперечних ковалентних зв'язків, а також після його часткової деструкції. Якщо колаген змінений попередніми обробленнями, в результаті яких утворюються нові поперечні зв'язки, зокрема дубленням, то трипсин на нього не діє. Трипсин руйнує пептидні зв'язки в основних ланцюжках зміненого колагену і не діє на міжмолекулярні зв'язки.

Попередні оброблення дерми лужними реагентами в процесі зоління шкіур суттєво знижують стійкість колагену

до дії трипсину і забезпечують доступність для ензиму пептидних груп і аміногруп колагену. Трипсин взаємодіє з аміногрупами білка, утворюючи проміжні нестійкі сполуки.

*Механізм дії трипсину* на колаген полягає у його приєднанні, з одного боку, до вільних аміногруп колагену, які найближче розташовані до пептидних зв'язків, а іншого – до NH-груп пептидних зв'язків з подальшим каталітичним впливом на гідроліз цих зв'язків у основних ланцюжках колагену. Отже, відбувається деструкція, тобто деполімеризація ланцюжків колагену.

Трипсином розщеплюються не всі пептидні зв'язки колагену, а лише ті, які утворюються за участю карбоксильних груп аргініну, лізину та інших амінокислот, але не імінокислот. Трипсин не руйнує пептидні зв'язки, в утворенні яких беруть участь атоми азоту залишків проліну і оксипроліну.

Розпад і виплавлення колагену під дією трипсину зумовлюється одним і тим самим каталітичним впливом трипсину на гідроліз пептидних зв'язків у основних ланцюжках колагену і відрізняється глибиною деструкції. Оптимальні умови дії трипсину на колаген: рН 8,0–8,2, температура 37 °С.

*Дія пепсину на колаген* інтенсивніша, ніж трипсину. Пепсин впливає на нативний колаген, а попередні оброблення білка лугами, кислотами й солями підсилюють дію ензиму. Однак підсилююча дія цих оброблень, на відміну від трипсину, зростає до певного ступеня розщеплення колагену. Сухе нагрівання, глибока механічна деструкція й дублення ослаблюють дію пепсину на колаген. Пепсин каталізує гідроліз пептидних зв'язків між ланцюжками колагену і частково в основних ланцюжках.



Механізм дії пепсину на колаген полягає у приєднанні ензиму до вільних карбоксильних груп білка. Пепсин також приєднується до однієї з груп пептидних зв'язків у основних ланцюжках або до тих зв'язків між ланцюжками, гідроліз яких він каталізує. Пепсин розщеплює пептидні зв'язки, які утворені залишками глютамінової кислоти, фенілаланіну і тирозину. Деструкція колагену під дією пепсину зумовлюється розривом зв'язків міжмолекулярних і у його основних ланцюжках, витоплюваністю желатину. Повному розпаду колагену дерми під дією пепсину сприяє двостадійне оброблення. На першій стадії колаген сильно набухає, а на другій – у свіжому підкисленому розчині пепсину досягається його повне розчинення. Оптимальні умови дії пепсину на колаген: рН 1,65–2,0, температура 37 °С.

*Субтилізини* розщеплюють денатурований колаген з більшою швидкістю, ніж нативний. При тривалій дії, а також при високій концентрації ензиму субтилізини гідролізують колаген глибше, ніж такі ензими тваринного походження, як трипсин, пепсин, хімотрипсин. При цьому субтилізини можуть гідролізувати зв'язки як у основних ланцюжках, так і поперечні внутрішньомолекулярні й міжмолекулярні, відщеплюючи вільні амінокислоти. З найбільшою швидкістю субтилізини гідролізують зв'язки, які утворені карбоксильними групами амінокислот з гідрофобними бічними ланцюжками лейцину, фенілаланіну і тирозину. Оптимальні умови дії субтилізинів спостерігаються за рН 8,0–10,5.

*Нейтральна протеїназа* – один з найбільш активних протеолітичних ензимів. Вона розщеплює в колагені зв'язки, які утворені амінними групами амінокислот з гідрофобними бічними

ланцюжками – валін, лейцин чи фенілаланін. Оптимальні умови дії протеази виявляються за рН 6,5–8,0.

Ензим  $\alpha$ -амілаза міститься у підшлунковій залозі тварин, у культурах плісневих грибків і бактерій,  $\alpha$ -амілаза каталізує гідроліз зв'язків, розміщених у основних ланцюжках колагену, і поперечних внутрішньомолекулярних та міжмолекулярних зв'язків. Нерозчинний колаген після оброблення  $\alpha$ -амілазою стає розчинним;  $\alpha$ -амілаза розщеплює колаген на пептиди.

Ензими діють також на інші білки та білкові речовини шкіри. Так, еластин добре розщеплюється трипсином і еластазою, яка міститься у підшлунковій залозі. Лужні оброблення еластину прискорюють його руйнування трипсином. Ретикулін стійкий до дії трипсину, але руйнується пепсином. Міжволоконні речовини шкіри розщеплюються ензимами, причому протеолітичні ензими діють на їх білкову складову, а глікозидазні руйнують вуглеводну частину.

Відповідно до теорії м'якшення у цьому процесі в основному завдяки дії трипсину, а також інших протеолітичних ензимів, які містяться у панкреатині, в результаті гідролітичного розщеплення з голини видаляються продукти часткового розпаду колагену, кератину і міжволоконних білків, що залишилися в дермі напівфабрикату після його зоління та зневолошування.

Крім того, завдяки наявності у панкреатині ліпази й амілази відбувається емульгування та гідролітичне розщеплення жирів і жироподібних речовин, продуктів їх розпаду і залишків вуглеводних компонентів, а також додаткове видалення залишків міжволоконних речовин і гнейсту.

Отже, в результаті дії ензимів лицьовий шар голини звільняється від продуктів розпаду колагену, залишків кератину і міжволоконних білків. Усе це сприяє більш тонкому розділенню волокнистої структури дерми, очищенню її лицьового шару, завдяки чому голина і готова шкіра набувають м'якості, пластичності, більшої тягучості, а лицьова поверхня шкіри стає гладкою і ніжною на дотик. Дія ензимів на голину специфічна і не може бути замінена жодними хімічними обробленнями.

Для м'якшення голини використовують ензимні реагенти, активність яких виявляється в нейтральному чи слабколужному середовищі. Одним із напрямків удосконалення процесу м'якшення є використання ензимних реагентів, які діють у кислому середовищі. Це дало б змогу об'єднати в один процес м'якшення і пікелювання. Для такого оброблення можна використовувати ензимні реагенти з оптимальною активністю за рН 3,5–6,0. Найбільш раціонально виконувати м'якшення-пікелювання в присутності кислот, які не спричинюють набухання без додавання хлориду натрію в оброблюючу рідину. Можна у першій фазі оброблення дозувати в розчин мурашину кислоту і ензими, а після досягнення ефекту м'якшення рідину підкислювати сірчаною кислотою. Застосовуючи для оброблення суміш мурашиної та сірчаної кислот, можна легко регулювати рН робочої рідини.

М'якшення в кислому середовищі можна виконувати за температури 20–30 °С, тобто значно нижчій, ніж м'якшення в лужному середовищі, але не нижче ніж 20 °С, інакше з голини незадовільно видаляється гнейст.

Установлено, що м'якшення голини шкір свиней в кислому середовищі забезпечує вирівнювання їх топографічних відмінностей за структурою і сприяє отриманню однорідного грифу і тягучості по всій площі шкіри. Для м'якшення голини, яка пройшла інтенсивне попереднє оброблення, рекомендується використовувати глікозідази або пептидази, які забезпечують подальше розщеплення і видалення продуктів розпаду білків. Для голини, яка містить значну кількість жирових речовин, бажано суміщувати м'якшення і знежирювання, використовуючи композиційні ензимні реагенти, зокрема ліпази у суміші з протеазами чи глікозідазами.

На якість виконання процесу м'якшення помітно впливає рН м'якшального розчину. Відхилення від оптимального рН у той чи інший бік значно знижує активність ензимів. Зокрема, оптимальним для ензимів підшлункової залози є рН 7,8–8,5, для протосубтиліну ГЗ× – 7,4–7,6. За рН 8,0 активність останнього знижується на 40–50 %, а за рН 9,0 він стає практично неактивним.

Підвищення температури м'якшального розчину до 40 °С призводить до поступового зростання активності ензиму. При подальшому підвищенні температури активність суттєво збільшується з максимумом при 55 °С, після чого вона падає внаслідок руйнування ензиму.

Тривалість м'якшення залежить від зазначених чинників, а також від виду і призначення сировини. Найтривалішим є м'якшення голини при виробництві шкір юхтових, еластичних одягових і рукавичних із козлини та шкір свиней. При недостатньому м'якшенні шкіра малоеластична, з грубою лицьовою поверхнею і слабким блиском. Надмірне м'якшення

робить шкіру надто м'якою, порожньою, з пухлинуватим лицьовим шаром.

*Механічні впливи* при обробленні голини в рухомому апараті знижують активність ензимів. Однак у процесі м'якшення дія ензимів стабілізується продуктами розпаду білків і присутнім у розчині сульфатом амонію. Тому процес м'якшення виконують у незолуючому розчині.

*Витрати м'якшильного реагенту* залежать від його активності й, відповідно активності м'якшильної рідини. У методиках виробництва шкір наведено оптимальні норми активності м'якшильної рідини для кожного виду голини: опойка – 0,25; виростка – 0,35; козлини – 0,2–0,5; овчини – 0,2–0,3; шкіур свиней для хромових шкір – 0,4–0,7; юхтових – 0,5 мл 0,1 н розчину NaOH. Керуючись цими нормами та активністю м'якшильних реагентів, за спеціальними таблицями (Додаток В) визначають його витрату в грамах на літр технологічного розчину.

## **2.2.2 Практичне виконання м'якшення**

Процес м'якшення виконують в рухомому апараті при безперервному перемішуванні в незолуючій рідині за температури 35–38 °С протягом 1–3 год залежно від виду й призначення сировини та використовуваних матеріалів. Після повного незолювання голини в барабан добавляють м'якшильний реагент, попередньо розмішаний в 10-кратній кількості води, або екстраговану в розчині сульфату амонію підшланкову залозу. Після закінчення процесу м'якшення голину завжди промивають проточною водою за РК = 2,0–2,5 протягом 15–30 хв. З метою припинення дії ензимів

температуру води поступово знижують до 18–20 °С. Пролежування м'якшеної голини не допускається.

При м'якшенні голини з *крупних шкур ВРХ* витрати панкреатину становлять 0,015–0,03 %. Підшлункова залоза дозується до досягнення активності робочої рідини 0,4–0,5 мл 0,1 н розчину NaOH. У разі використання протосубтиліну ГЗ× його витрати за активності 7 од./г становлять 0,2 %. Тривалість м'якшення – 1,0–1,5 год за температури 35–37 °С.

При м'якшенні голини із *шкур свиней* в знезолюючий розчин додають необхідну кількість м'якшильного реагенту і 0,5 % ПАР. Тривалість оброблення – 1,5–3 год за температури 36–38 °С. Відомий спосіб м'якшення голини шкур свиней без суміщення із знезолюванням. Після знезолювання голину промивають водою за температури 37–38 °С для зниження її лужності. М'якшення виконують за РК = 2 і температури 37–38 °С у свіжоприготовленому розчині протягом 3–4 год. Витрати матеріалів, %: протосубтилін ГЗ× активністю 70 од./г – 0,8–1,2; нейоногенна ПАР – 0,6; молочна кислота<sup>11</sup> – 0,1–0,2; сульфат амонію<sup>12</sup> – 0,2.

При виробництві *шкіри для одягу* із козлини процес м'якшення також суміщують із знезолюванням. Голину обробляють за РК = 1,2 і температури 37–38 °С протягом 2–3 год. Витрати матеріалів, %: сульфат амонію – 1,0–1,5; панкреатин активністю 500 од./г – 0,15–0,2 або підшлункова залоза активністю 200 од./г – 0,25–0,3, або протосубтилін ГЗ× активністю 7 од./г – 0,3–0,4. Розведений розчином сульфату

---

<sup>11</sup> Для коригування рН до 7,5.

<sup>12</sup> Для підтримування постійного рН.

амонію м'якшительний реагент додають у знезолюючий розчин через 25–30 хв після початку оброблення голини.

У хутровому виробництві ензимні оброблення знайшли застосування замість хлібного квашення хутрових шкурок, особливо овчин, при якому використовують харчові продукти. Роль ензимних реагентів у хутровому виробництві розглянуто у підрозділі 2.6.

### **2.2.3 Хімічне чищення голини**

Для отримання чистої лицьової поверхні голини замість механічного чищення на валковій чистильній машині після м'якшення застосовують хімічне чищення. Процес базується на використанні зневоднюючих солей, зокрема хлориду натрію, та емульгуючих ПАР. Оброблення голини виконують у рухомому апараті після м'якшення і промивання протягом 30–50 хв за низьких РК (0,4–0,6) та температури 30–32 °С з використанням 5 % хлориду натрію і 1,0–1,5 % ПАР. При виконанні чищення лицьової поверхні спільно з м'якшенням в оброблюючу рідину дозують лише ПАР. В результаті такого оброблення з лицьової поверхні голини видаляються продукти розпаду білків та гнейсту, після чого дерма стає чистою і шовковистою.

Існує продуктивніший спосіб чищення голини в розчинах фосфатів. У цьому випадку хімічне чищення суміщується із знезолюванням голини. Витрати тринатрійфосфату для чищення становлять, %: для козлини – 1,5–2; овчини – 2; дрібних шкур ВРХ – 1,0–1,5. Після знезолювання голину ретельно промивають протягом 50–60 хв, а тривалість м'якшення скорочується. Шкіри з голини, обробленої за таким варіантом

хімічного чищення, рівномірно зафарбовуються по всій площі й мають добре наповнені поли. У разі виконання хімічного чищення голини механічне чищення не проводять.

Існує також спосіб механічного чищення голини в барабанах. Пром'якшену голину під час промивання теплою водою прогривають до температури 24–30 °С, після чого промивну воду з барабана повністю зливають. Під час наступного обертання барабана голина багаторазово згинається, стискається і розтискається, внаслідок чого гнейст видаляється з лицьового шару всієї площі. Ефект механічного чищення голини залежить від його температури і способу консервування сировини.

Для опойка, виростка, півшкурка і козлини мокросоленого консервування температура голини має бути 24–26 °С, а тривалість чищення – 20–40 хв. Якщо голина отримана з прісно-сухої сировини, її необхідно чистити за температури 25–28 °С протягом 30–60 хв. Потім голину промивають до чистої води, поступово знижуючи температуру до 18–20 °С.

### **2.3 Знежирювання**

Шкіряна і хутрова сировина, яка містить значну кількість жиру (овчина, шкури свиней, степова козлинка, нутрія та ін.), підлягає знежирюванню. Природний жир міститься в шкурах як жирові включення, нерівномірно розміщені в об'ємі дерми. Розташування природного жиру в основному спостерігається в сальних залозах біля волосяних сумок, на межі сосочкового й сітчастого шарів і в підшкірній жировій тканині. Розподіл природного жиру за топографічними ділянками шкури також



сильно відрізняється. У шкурах свиней, зокрема, вміст жиру становить, мас. %: в огузку – 4–6, у воротку – 6–12, у полах – 15–19. У шкурах овчин переважна більшість жиру міститься у воротку, хребтовій частині та біля хвоста, найменше його – у полах.

В дермі шкіур жир міститься всередині жирових клітин. Такий жир не має жирувальних властивостей і не може змащувати колагенові волокна як при жируванні. Наявність оболонки у жирових клітинах ускладнює видалення натурального жиру. В голині природний жир перебуває у виді тригліцеридів, восків і фосфоліпідів, а також у виді жирних кислот, які утворюються при посмертних перетвореннях шкіри в результаті гідролізу тригліцеридів і фосфоліпідів.

Присутність природного жиру в шкірі призводить до утворення численних дефектів: жирових нальотів, нерівномірного фарбування, низької адгезії покриття до шкіри. Жирні кислоти в процесі зоління легко перетворюються в нерозчинні кальцієві мила, а при дубленні – у хромові мила і в такому виді з дерми не видаляються, а на шкірі проявляються у виді темних жирових плям, забарвлених інтенсивніше, ніж уся шкіра. Ці дефекти не утворюються, якщо напівфабрикат знежирювати на початковій стадії виробництва шкіри.

Знежирювання має особливо велике значення для хутрового виробництва. Переважна частіша хутрової сировини вміщує багато жиру як у шкірній тканині, так і у волосяному покриві. До цих видів сировини належить хутрова і шубна овчина, лямка, шкірки байбака, ондатри, лисиці, дрібних гризунів, шкіри морського звіра та ін. Надлишковий вміст жиру ускладнює подальше оброблення сировини, погіршує

зовнішній вид і обважнює готові вироби. При зберіганні хутрового напівфабрикату природний жир, який міститься в дермі, поступово окиснюється і знижує міцність шкірної тканини.

У волосяному покриві жир розподіляється на поверхні всього стержня волоса, в основному на межі лусочок, у виді тонкої плівки та окремих крапель. Найбільше жиру міститься всередині волосяного покриву. Цей жир можна видалити лише після руйнування волосу. Такий великий вміст жиру оберігає волос від руйнування і створює на ньому водовідштовхуючу плівку. До жиру прилипають різноманітні забруднення (пісок, бруд, залишки корму), які ускладнюють очищення волосяного покриву. Найбільша кількість жирів і побічних забруднень у волосяному покриві та шкірній тканині характерна для хутрових і шубних овчин.

*Метою знежирювання* є видалення жирових речовин з дерми і волосяного покриву. При виробництві шкір хромового дублення знежирювання голини суміщають з переддубильними процесами. Ефект знежирювання полягає в руйнуванні жирових клітин і кальцієвих мил до вільних жирних кислот, які легко видаляються. При знежирюванні голини виключається можливість утворення хромових мил під час дублення, а видалення жиру із між волоконного простору дерми створює умови для рівномірнішої дії дубильних розчинів, жирових емульсій і барвників. Напівфабрикат із шкур свиней знежирюють також при відмочуванні та на стадії фарбування-жирування.

Після знежирювання хутрових шкур блиск волосу зростає, він стає пишнішим і розсипчастим, легко і рівномірно

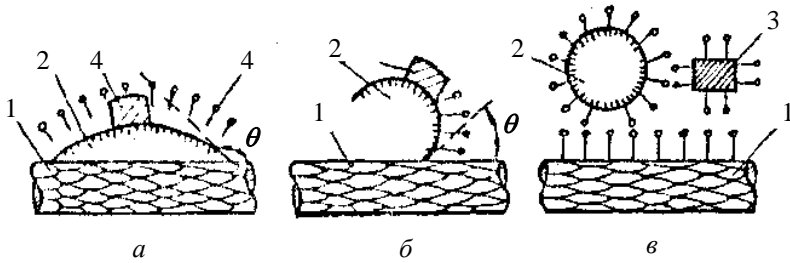
фарбується. Однак надмірне видалення жиру погіршує фізико-механічні властивості волосу, робить його крихким і ламким, а також матовим у результаті порушення природного укладання поверхневого лускоподібного шару. Найкращі властивості має волос, у якому міститься близько 1–2 % жиру.

### 2.3.1 Механізм та способи знежирювання

*Механізм знежирювання* трактується за теорією Ребіндера П. А. наступним чином. Миюча і знежирюючи дія ПАР зумовлена сукупним впливом процесів змочування, пептизації, емульгування, диспергування, піноутворення, солюбілізації та гідротропії. Розглянемо спочатку механізм видалення жиру і бруду з волосяного покриву шкір.

На забрудненій поверхні волосу є крапельки жиру і частинки бруду гідрофобного характеру. Вони досить міцно утримуються на волосі, оскільки його поверхня також гідрофобна. Коефіцієнт прилипання цих забруднень до поверхні волосу можна характеризувати крайовим кутом змочування  $\theta$  (рисунок 2.2a). Зажирений волос майже не змочується водою. Якщо його обробити в розчині ПАР, то в результаті адсорбції її частинок на поверхні жирових крапель зменшується крайовий кут змочування (рисунок 2.2b). При цьому забруднена поверхня і частинки жиру повністю змочуються.

Частинки ПАР завдяки адсорбції на поверхні жирових крапель та інших забруднень обволікають їх мийним розчином і утворюють тонку суцільну гідрофільну плівку, яка після набухання збільшує відстань між жировими краплями



Примітка. 1 – волос; 2 – жир; 3 – бруд; 4 – ПАР.

Рисунок 2.2 – Схема відмивання частинок жиру та бруду від волосу

і волосом. Розчин ПАР розклинює жирові краплі та ізолює їх від волосу і одну від одної (рисунок 2.2в). В результаті пентизації жирові та інші забруднення повністю відокремлюються від волосу і переходять у розчин.

Пептизуюча здатність ПАР проявляється при певній концентрації, яка забезпечує повне обволікання всіх частинок забруднень, відокремлення їх від забрудненої поверхні та утворення на поверхні забруднення міцної колоїдно-адсорбційної плівки. При недостатній концентрації чи використанні неефективних ПАР забруднення злипаються і осідають на очищену поверхню.

В результаті механічного впливу (струшування і перемішування) пептизовані крапельки жиру емульгуються, а тверді частинки забруднень утворюють водну суспензію. Стійкість утвореної емульсії та суспензії пояснюється формуванням на поверхні забруднень міцних пружно-в'язких плівок ПАР. При недостатній емульгуючій здатності ПАР ця плівка руйнується і забруднення можуть знову осаджуватись на очищену поверхню.

*Піноутворення* при знежирюванні є умовним показником м'якочої дії: без наявності досить стійкої піни не досягається ефективного знежирювання. Внаслідок різної густини розчину і бульбашок повітря, які піднімаються на поверхню, захоплюючи за собою емульговані частинки жиру і бруду. На поверхні рідини бульбашки повітря лопаються, звільняючи частинки забруднень, які злипаються і укрупнюються.

Концентрація ПАР у піні внаслідок адсорбції значно (в 50–60 разів) перевищує їх концентрацію в розчині. Здатність до утворення піни залежить від природи ПАР і умов їх використання. Підвищення температури, рН і оптимальна концентрація ПАР у розчині сприяють підвищенню піноутворення.

Крім поверхнево-активних властивостей ПАР характеризуються також гідротропною і солюбілізуючою дією (об'ємними властивостями). Так, концентровані розчини ПАР підвищують розчинність органічних сполук у воді. Процес солюбілізації полягає в тому, що крапельки жиру чи іншої неполярної рідини взаємодіють з частинками ПАР і проникають усередину її міцел.

Ці ефекти сприяють підвищенню м'якочої здатності ПАР, особливо на стадії пептизації, коли необхідно виключити можливість зворотного осідання забруднень на очищену поверхню. Об'ємні властивості ПАР набувають особливого значення при обробленні шкір у їх водних розчинах в присутності органічних розчинників.

Знежирювання шкіряного напівфабрикату чи шкірної тканини хутра також можна пояснити утворенням міцної адсорбційної плівки на частинці жиру, зниженням

поверхневого натягу води і переведенням частинок жиру з дерми в емульсію. Для підсилення ефекту знежирювання дерми комбінують органічні розчинники жиру – уайт-спірит, діхлоретан та ін. і розчини ПАР. При цьому розчинники переводять жирові речовини в розчин, а під дією ПАР утворюється стійка емульсія.

Відомі кілька способів знежирювання: адсорбційний, екстракційний, емульсійний, ензимний та їх поєднання.

*Адсорбційний спосіб* ґрунтується на миючій дії тонкодисперсних глин. Миючі глини нерозчинні у воді й утворюють з ними високодисперсні суспензії. Їх емульгуюча здатність зумовлена своєрідною будовою поверхні твердого емульгатора – більша його частина складається з гідрофільних елементів, а на меншій частині вкраплені структурні елементи, які мають проміжні змочуючі чи гідрофобні властивості.

Частинки твердих емульгаторів прилипають до поверхні жирових крапель та інших забруднень своїми гідрофобними ділянками, обволікають їх, перешкоджаючи злипанню, і переводять в емульсію. Поверхня твердих емульгаторів, які мають гідрофільні властивості, залишається у зовнішньому водному середовищі з покритою захисною гідратною оболонкою.

До типових твердих емульгаторів належать бентонітові глини, які легко диспергуються у воді, розпадаючись на окремі пластинки. Бічні сторони пластинок, котрі складають найбільшу частину поверхні емульгатора, гідрофільні, лише по ребрах і кутах розташовані менш гідрофільні групи, які є центрами коагуляції.

Миюча дія твердих емульгаторів значно поступається миючій дії ПАР. Для повного знежирювання необхідно кілька разів обробляти напівфабрикат і висушувати з метою кращого видалення жиру. Тому цей спосіб знежирювання не знайшов широкого застосування в шкіряно-хутровому виробництві.

Так само, як і при адсорбційному способі, жир і механічні забруднення видаляються з хутрових шкур при їх обробленні тирсою під час відкатування.

*Екстракційний спосіб* полягає в обробленні напівфабрикату органічними розчинниками, що екстрагують жир. Для знежирювання можна використовувати діхлоретан, тетрахлоретилен, чотирихлористий вуглець, уайт-спірит, бензин, гас та ін. Знежирювання розчинниками порівняно з іншими способами є найбільш ефективним і економічним. Жир видаляється одночасно з волосяного покриву і шкірної тканини. Жирові речовини в дермі й волоссі розчинюються легко й швидко.

При виборі розчинника і способу його використання необхідно враховувати ряд чинників: знежирюючу здатність розчинника, його леткість і легкість видалення з оброблюваного матеріалу, токсичність, вогнебезпечність і вибухонебезпечність, а також економічність і екологічність.

Найважливішою характеристикою органічних розчинників є їх знежирювальна здатність. Найвищий показник мають трихлоретилен і трихлортрифторетан (фреон-113). Важливим також є вплив органічного розчинника на властивості волосу. При тривалому обробленні діхлоретаном (до 24 год) волос сильно знежирюється і пошкоджується кутикула. Короткотривале оброблення трихлоретиленом і тетрахлоретиленом

(до 10 хв) не впливає на хімічні й фізико-механічні властивості волосяного покриву. Це вказує на відсутність деструкційного впливу на поліпептидні, дісульфідні й водневі зв'язки волосу.

Більшість розчинників легко сорбується волосяним покривом і важко виділяються з нього. Майже всі вони шкідливі для організму людини. Нафтопродукти вогне- і вибухонебезпечні, а їх пари шкідливо впливають на нервову систему. Хлорвмісні вуглеводи токсичні, а фреон-113, хоча й найменш токсичний з усіх перелічених розчинників, зате надто дорогий. Використання органічних розчинників потребує дуже дорогого обладнання.

Поряд з високою знежирувальною дією органічні розчинники не знімають забруднень не жирового походження. Тому для сировини, яка має на волосяному покриві, крім жиру, ще й побічні забруднення (особливо для хутрової та шубної овчини), необхідне додаткове оброблення в розчинах ПАР. Органічні розчинники також повністю видаляють жирову захисну оболонку з волосяного покриву, що може призвести до погіршення його зовнішнього виду, втрати міцності й пружності.

Експериментально встановлено, що на ступінь знежирювання волосяного покриву не впливає вміст жиру і вологи в ньому, а з підвищенням вмісту жиру й вологи в дермі ступінь її знежирювання знижується. При вологості менше 40 % і вмісті жиру до 34 % забезпечується необхідний ступінь знежирювання дерми і досягається встановлений стандартами залишковий вміст жиру. При більшій вологості дерми ступінь її знежирювання зменшується і нормований залишковий вміст жиру не досягається. Але волосяний покрив можна



знежирювати до встановленої норми при будь-якому вмісті жиру і вологи.

*Емульсійний спосіб* знежирювання найбільш поширений. Він полягає в обробленні сировини, голини та хутрових шкур в розчинах ПАР, яким властива специфічна миюча дія. ПАР – речовини, які здатні знижувати поверхневий натяг розчинника, в даному разі – води. Молекули ПАР складаються з гідрофобного вуглеводного радикала і однієї або кількох гідрофільних полярних груп, здатних гідратуватись і надавати речовині розчинності. Така структура, названа діфільною, зумовлює здатність ПАР адсорбуватися на поверхні розділу фаз. При цьому неполярний радикал орієнтується в неполярне середовище (жирові краплі, частинки бруду), а полярна група – у воду. Цим пояснюються змочуючі, емульгуючі, миючі та інші властивості ПАР.

За здатністю дисоціюватись у водному розчині ПАР поділяють на аніонактивні, катіонактивні та нейногенні. На відміну від перших двох видів нейногенні ПАР не дисоціюють у водному розчині. Перевагою нейногенних ПАР є можливість їх використання в сумішах з іншими речовинами, оскільки вони хімічно інертні й стійкі до дії різних середовищ і жорсткої води.

*Аніонактивні ПАР* у водних розчинах дисоціюють з утворенням негативно зарядженого радикала. Залежно від будови полярної групи аніонактивні ПАР поділяють на мила, алкілсульфати і сульфонати. Мила є натрієвими, калієвими або амонійними солями вищих жирних кислот  $R-COOMe$ . Вони мають високу миючу і емульгуючу здатність, однак дуже чутливі до дії електричних і жорсткої води.

Алкілсульфати – натрієві солі естерів сірчаної кислоти і вищих жирних спиртів загальною формулою  $R-O-SO_3Na$  мають дещо слабші емульгуючі й миючі властивості порівняно з милами, проте вони стійкіші до жорсткої води. До них належать, зокрема, порошок савенол NWP, метаупон, сульфірол-8 та ін.

Сульфонати є солями сульфокислот  $R-SO_3Na$ . Вони дуже різноманітні за складом і вміщують солі алкіларілсульфонатів, циклоалкілсульфонатів, продукти конденсації вищих жирних кислот з гідрокси- чи аміносульфокислотами та ін. До сульфонатів належать такі широко використовувані ПАР, як сульфоноли, волгонати, змочувач НБ, диспергатор НФ та ін.

*Катіоноактивні ПАР*, які застосовуються в шкіряно-хутровому виробництві, являють собою четвертинні солі амонійних лугів  $R_4N^+X^-$ . До них належать алкамони, бетаналь, алкілоламід, барвамід, савенол К та ін. Вони мають хорошу змочуючу здатність, стійкі до дії електролітів і жорсткої води.

*Нейногенні ПАР* проявляють поверхневі властивості як цілі нейтральні одиниці. Вони утворюють водневі зв'язки з молекулами води, чим пояснюється їх розчинність. Нейногенні ПАР стійкі до жорсткої води, в кислотних і лужних середовищах, характеризуються високими змочуючими, емульгуючими і миючими властивостями. В основному в шкіряно-хутровому виробництві застосовують біологічно розкладні нейногенні ПАР, такі як савенол NWP, савенол CWP, синтамід 5, синтанол ДС-10, синтанол ДТ-308, превоцел W-OF-100 та ін.

При виборі ПАР для конкретної мети необхідно враховувати їх властивості. Зокрема, для відмочування необхідно використовувати речовини з досить високою змочувальною

здатністю для прискорення обводнення дерми. Для видалення твердих забруднень зі шкіри потрібна висока змочуюча і диспергуюча здатність ПАР і не обов'язково висока емульгуюча здатність. Цим вимогам відповідають реагенти синтанол ДС-10, превоцел W-OF-100, сандопан та ін. Для видалення жирів застосовувані ПАР повинні мати комплекс рівноцінних властивостей – змочування, пептизація, піноутворення та емульгування. Такими реагентами є савенол, волгонат і сульфонол НП-3.

Для підвищення мийної дії розчинів доцільно використовувати двох- чи трингредієнтні композиції ПАР, які за властивостями доповнюють одна одну. Однак у деяких випадках використання суміші навіть близьких за природою ПАР не дає бажаного ефекту. Зокрема, при додаванні мила в бінарні суміші помітно знижується їх знежирююча здатність, тобто композиції ПАР забезпечують бажаний ефект лише при необхідному їх сполученні й співвідношенні. У композиціях можна суміщувати різноманітні аніонні ПАР або ж аніонні з нейногенними. Не рекомендується змішувати аніонні та катіонні ПАР у зв'язку з їх взаємодією і випаданням в осад. Враховуючи велику диспергуючу здатність більшості нейногенних ПАР, їх доцільно використовувати з високоактивними аніонними ПАР.

Поверхнева активність мийних речовин підвищується зі збільшенням полярної асиметрії, зокрема, з подовженням вуглеводного ланцюжка біля даної полярної групи. Однак розчинність ПАР у воді при цьому поступово знижується. Тому для збереження розчинності при високій поверхневій

активності полярні й неполярні радикали ПАР мають бути збалансованими.

Поряд з поверхневою активністю ПАР повинні мати певну поверхневу міцність утворених пружно-в'язких адсорбційних плівок на поверхні розділу фаз, що відповідає оптимальному напівколоїдному стану розчинів ПАР. Тобто, всі миючі речовини мають бути поверхнево-активними напівколоїдами. При відсутності хоча б однієї із зазначених властивостей миюча дія ПАР припиняється. Так, деякі молекулярно-дисперсні сполуки з високою поверхневою активністю (спирти, аміни, феноли) не проявляють миючої здатності через малі розміри частинок і низьку поверхневу міцність утворених адсорбційних плівок.

Для всіх ПАР характерний оптимум напівколоїдного стану, який відповідає максимуму миючої дії. При переході частинок у напівколоїдний стан і відповідному збільшенні полярної асиметрії молекул ПАР підвищується їх поверхнева активність і поверхнева міцність утворених плівок, а отже, миюча здатність. При подальшому збільшенні розміру частинок (до грубодисперсного стану) знижується асиметрія молекул і поверхнева активність, що спричинює зменшення миючої здатності. Поверхнева міцність плівок зменшується при зростанні ступеня дисперсності.

*Ензимний спосіб* знежирювання базується на можливості руйнування жирових речовин ліполітичними ензимами. Усі існуючі ензимні ліполітичні реагенти, вміщують поряд з ліпазами ензими іншої здатності, зокрема протеазу, глюкозидазу. Такі ензимні реагенти, крім жирів, діють також на інші компоненти напівфабрикату, що сприяє ефективному використанню знежирювання. При цьому реагенти ліпазин і ліпаза,

виділені з підшлункової залози свиней, виявляють позитивний ефект знежирювання. Однак при цьому дещо ослабляється зв'язок волосяного покриву з дермою, що є небажаним для хутрового напівфабрикату. Ослаблення волосяного покриву пов'язане з присутністю у ензимних реагентах протеаз, які характеризуються незволожувальною здатністю. Відносно високі знежирюючі властивості має реагент бактеріального походження – ліпопротеїналіпаза, що обмежено застосовується у виробництві через високу вартість і суттєве зниження активності при зберіганні.

Відомі також варіанти знежирювання з використанням протеаз у сполученні з ПАР. Ефект знежирювання при цьому зумовлений тим, що протеази сприяють розщепленню мембран жирових клітин, в результаті чого натуральний жир під дією ПАР емульгується. Ензимні реагенти сприяють також видаленню забруднень білкової і вуглеводної природи, що пояснюється впливом протеаз на білки і білкову частину глікопротеїдів. Це дає змогу інтенсифікувати процес і досягти потрібного ефекту знежирювання без пошкодження волосяного покриву.

Для знежирювання овчин можна застосовувати протосубтилін ГЗ×. Враховуючи незволожувальні властивості реагенту, його слід застосовувати в суміші з формаліном, з меншою витратою і за незначної тривалості, що створює «м'які» умови знежирювання внаслідок запобігання порушенню зв'язку волосу з дермою і пошкодженню волосу. Знежирювання виконують за температури 40–42 °С протягом 1 год у розчині, який вміщує протосубтилін ГЗ× концентрацією 1 г/л, нейоногенну ПАР

і лужний реагент до рН 7,5–7,6. Через 30 хв після початку оброблення додають формалін і аніонактивну ПАР.

Присутність протосубтиліну ГЗ× у мийному та знежирювальному розчинах забезпечує ефективніше видалення з дерми міжволоконних білків і вуглеводів, внаслідок чого досягається тонше розділення колагенових пучків без порушення волосу. Після миття-знежирювання овчин з використанням протосубтиліну ГЗ× у структурі дерми з'являються дрібніші пори, що позитивно впливає на властивості напівфабрикату.

Для миття-знежирювання також можна використовувати кислі й нейтральні протеази. Таке оброблення виконують за температури 30–35 °С протягом 4–6 год у розчині концентрацією, г/л: ПАР – 3–5; ензимний реагент – 1–3; антисептик-консервант – 0,3–0,5. Для дуже зажирених шкур процес повторюють. Антисептики слід використовувати лише в нейтральному середовищі. При застосуванні кислих протеаз антисептики не потрібні.

### **2.3.2 Чинники, що впливають на знежирювання**

Підвищення температури активізує мийочу дію ПАР, оскільки поглиблює її дисперсність у розчині. Жири, які містяться у волосяному покриві шкури, мають точку плавлення 38–40 °С. Підвищення температури сприяє їх розтопленню і кращому емульгуванню та видаленню. Однак підвищення температури розчину понад 45 °С може призвести до зварювання колагену дерми. Тому на практиці рекомендують виконувати знежирювання за температури не вище 42 °С.

Значення рН розчину ПАР залежить від його природи. Знежирювальна дія аніонактивних ПАР підвищується в лужному середовищі, а знижується в кислотному. Нейоногенні ПАР стійкі до рН середовища, і їх знежирювальна дія не залежить від кислотності розчину. Разом з тим, в кислотному середовищі аніонактивні ПАР інтенсивно поглинаються шкірною тканиною і волосом, а катіонактивні та нейоногенні адсорбуються в незначній кількості.

При суміщенні знежирювання голини з переддубильними процесами ПАР добирають відповідно до їх знежирювальної дії й кислотності розчину. Хутрові шкірки слід знежирювати в нейтральному або в слабкокислому середовищі, оскільки лужні розчини ослаблюють зв'язок волосу зі шкірною тканиною.

Концентрація ПАР і рідинний коефіцієнт помітно впливають на миючу дію робочого розчину. Знежирювальні властивості ПАР зумовлені комплексом колоїдно-хімічних процесів і найкраще проявляються при оптимальній концентрації ПАР, яка забезпечує повне змочування всіх забруднень і утворення міцних адсорбційних плівок на міжфазних поверхнях. В результаті інтенсивної пептизації, стійкого емульгування і піноутворення всі жирові й тверді забруднення повністю відокремлюються від забрудненої поверхні та виключається можливість їх осідання на неї.

В розбавлених розчинах ПАР не створюються сприятливі умови для відокремлення забруднень і жирових частинок від знежирюваної поверхні й переведення їх у розчин. Оптимальна концентрація ПАР, яка забезпечує стійке піноутворення і необхідну знежирювальну дію, в основному становить 3–5 г/л ПАР – савенолу, сульфонолу НП-3 чи волгонату.

Іноді доцільно дещо підвищувати концентрацію ПАР в розчині, не збільшуючи їх загальної витрати, шляхом зменшення РК. Тому оброблення шкіряного напівфабрикату виконують у барабанах при низьких РК і постійному переміщуванні. Це дає змогу скоротити витрати ПАР і тривалість оброблення.

*Присутність розчинників у знежирювальному розчині* інтенсифікує процес. Оскільки жири шкіри розчиняються деякими органічними розчинниками, то їх додають у розчин ПАР. З цією метою можна використовувати скипидар, бензин, гас, уайт-спірит, дихлоретан та ін. При цьому важливу роль мають об'ємні властивості ПАР – їх солубілізаційна і гідротропна дія, які сприяють підвищенню сумісності органічних розчинників з водою і прониканню жирових частинок усередину міцел ПАР. Застосовувані ПАР повинні добре диспергуватись у органічних розчинниках, бути стійкими до електролітів і не мати спорідненості до знежирюваної поверхні. Цим вимогам відповідають нейоногенні ПАР – ОП-10, синтанол ДС-10, превоцел W-OF-100 та ін. При знежирюванні розчинник переводить жир у дрібніші краплі, що полегшує їх емульгування в робочому розчинах ПАР. Кількість розчинника має бути достатньою для видалення всього жиру, який міститься в оброблюваному напівфабрикаті.

Особливістю знежирювання хутрових шкір і голини розчинами ПАР у присутності органічних розчинників є висока їх миюча дія при порівняно низькій температурі. Додавання розчинників у робочий розчин дає змогу ефективно провести процес знежирювання навіть при зниженні температури



розчину до 20 °С, скороченні тривалості оброблення до 10 хв і деякому зменшенні витрати ПАР (таблиця 2.1).

Таблиця 2.1 – Вплив уайт-спіриту на знежирювання волосу

Склад розчину	Концентрація, г/л	Тривалість оброблення, хв	Температура розчину, °С	Вміст жиру у волосі, %
Уайт-спірит	200	2	40	4.4
ОП-10	20	10	40	9.8
Уайт-спірит + + ОП-10	200 5	10	20	1,9

Отже, додавання уайт-спіриту при зменшенні його концентрації в чотири рази у робочий розчин ОП-10 дає змогу знизити вміст жирових речовин в 5,0 раз порівняно з обробленням за відсутності розчинника. При цьому слід відзначити, що використання розчинників ускладнює оброблення через необхідність застосування спеціального герметичного обладнання та їх видалення зі стічних вод.

*Використання фракції електроактивованої води – католіту* дає змогу ефективно проводити процес знежирювання. Це підтверджується знежирюванням шкірної тканини овчини прісно-сухого консервування (таблиця 2.2) порівняно з аналогічним двохстадійним процесом у робочих розчинах ПАР на основі технічної води (варіант 1). При цьому до процесу знежирювання необхідно провести друге відмочування. Цьому сприяє подальше віджимання волосяного покриву овчин із видаленням з нього жиропоту та одночасним деформуванням шкірної тканини, що підвищує мобільність елементів її мікрофібрилярної структури.

**Таблиця 2.2 – Вплив католіту на знежирювання  
шкірної тканини овчини**

Процес: показник	Варіант технології			
	1	2	3	4
Знежирювання 1: рН розчину	9,8	9,0	9,7	10,5
ЖР, %	14,3	14,1	13,4	13,0
Знежирювання 2: рН розчину	7,8	8,0	9,5	10,5
ЖР, %	9,2	8,7	7,1	7,9
Промивання: рН розчину	6,7	6,7	6,7	6,7
ЖР, %	4,1	3,8	2,95	3,3

Слід відзначити, що друге відмочування, на відміну від першого, відбувається у присутності ПАР з витратою 0,5 г/л після проміжного віджимання зразків, їх міздріння і фінішного промивання за температури 38 °С. При цьому скорочується витрата ПАР і тривалість відмочування щодо діючої технології відповідно у два і 2,7 рази. Після відмочування шкірна тканина овчини містить 20,8 % жирових речовин (ЖР).

Додавання нейоногенного ПАР СПК-50 з концентрацією 2 г/л у робочий розчин другого знежирювання на основі католіту (варіант 3) приводить до зменшення вмісту залишкових ЖР в шкірній тканині овчин на 11,9–28,8 % порівняно з варіантами 2 і 4 за відсутності ПАР. Отримані дані свідчать про зменшення вмісту ЖР у шкірній тканині овчини з підвищенням рН середовища.

Отже, використання католіту при знежирюванні овчини є ефективним порівняно з робочими розчинами на основі технічної води, підвищених витратах ПАР – по 4 г/л на кожній стадії та додаванням формаліну і карбонату натрію за

існуючою технологією. При цьому вміст залишкових жирових речовин після знежирювання і промивання овчин за третім варіантом порівняно з існуючою технологією зменшується на 39,0 %, що свідчить про вищу ефективність процесу знежирювання з використання католіту і в чотири рази меншій витраті ПАР.

*Присутність формальдегіду* доцільна при знежирюванні хутрових шкур. На перших стадіях виробництва у шкурах є велика кількість гнильних мікроорганізмів, які негативно впливають на епітелійну тканину волосяних сумок і знижують міцність зв'язування волосу зі шкірною тканиною. Для зменшення бактеріальності середовища дуже ефективним є додавання в розчин невеликої кількості (0,5–1,0 мл/л) формаліну. При цьому відпрацьовані знежирювальні розчини, які вміщують продукти розпаду білків і мікроорганізми, можуть зберігатись тривалий час та багаторазово використовуватись для миття і відмочування.

Слід зауважити, що формалін характеризується не лише антисептичною, а й структуруючою дією. Він забезпечує ефективніше виконання наступного дублення і скорочує його тривалість на 2–3 год.

*Механічні дії* забезпечують стійке піноутворення та емульгування, що сприяє видаленню жиру і ускладнює його повторне осідання на поверхню напівфабрикату. Під час інтенсивного перемішування чи струшування в мийному розчині з'являються бульбашки повітря і утворюється стійка піна протягом усього періоду знежирювання, що перешкоджає осіданню забруднень на очищувану поверхню.

Інтенсивний механічний вплив досягається в барабанах, особливо за низьких РК, завдяки тертю шкіур об стінки барабана, багаторазовому стисканню при падінні й перемішуванні шкіур, а також турбулентному руху рідини. Тому знежирювання в барабанах і апаратах барабанного типу є дуже ефективним.

### **2.3.3 Практичне виконання знежирювання**

У шкіряному виробництві напівфабрикат знежирюють один або два рази залежно від ступеня зажиреності: на стадії голини, після хромового дублення та стругання.

Знежирювання овчини в голині суміщують із знезолуванням, м'якшенням і хімічним чищенням у присутності 1–3% ПАР і 3 % гасу або виконують окремо після м'якшення в сольовому розчині з вмістом 3 % хлориду натрію і 0,5 % ПАР за РК = 0,5 і температури 32–35 °С протягом 40–60 хв. Дозволяється також застосовувати 50 % газову емульсію з витратою 3 %.

Дублений напівфабрикат овчини після стругання знежирюють за температури 45–50 °С протягом 1,0–1,5 год з використанням розчину ПАР (1–2 % маси струганих шкір). У процесі знежирювання РК збільшують від 0,5–0,6 до 2,0–2,5 у кінці оброблення. Після знежирювання напівфабрикат проми-вають протягом 45–60 хв за температури 45–50 °С.

Знежирювання *козлини* на стадії голини суміщують із знезолуванням, м'якшенням і хімічним чищенням з витратою ПАР 1,5–2,0 %. Дублений напівфабрикат козлини знежирюють так само, як і овчину.

Голину шкур свиней знежирюють двічі, суміщуючи процес із м'якшенням і пікелюванням. У кожному випадку витрати ПАР становлять 0,5 %. Допускається виконувати знежирювання окремо від пікелювання розчином ПАР з витратою 0,5–1,0 % за температури 35–37 °С. Після стругання дублений напівфабрикат знежирюють ПАР – 1 % струганої маси або сумішшю ПАР – 0,8 % і гасу – 3 %.

Знежирювання хутрових шкурок залежить від ступеня зажиреності волосу і шкірної тканини. Маложажені шкурки досить обробити в розчині ПАР 1,5–2,0 г/л за температури 30–35 °С протягом 40–45 хв при постійному перемішуванні. Після знежирювання шкурки віджимають і направляють на подальше оброблення.

Сильножажені шкури шубної, а особливо хутрової овчини потребують більш ретельного оброблення. На відміну від решти хутрової сировини овчина, крім жиру, містить велику кількість твердих забруднень (пісок, реп'яхи, навал та ін.), які важко видаляються. Для більш ефективного видалення жиру і твердих забруднень миття і знежирювання шкур в розчинах ПАР поєднують із їх механічними обробленнями на міздрильних машинах (віджимання, рубка чи стрижка волосу, міздріння).

Знежирювання волосу шубних овчин виконують після міздріння за температури 42 °С протягом 1 год у розчині, який містить 3 г/л ПАР (савенол NWP), 1 г/л формаліну і 0,5 г/л карбонату натрію. Потім овчини промивають чистою водою за температури 35 °С протягом 20–40 хв до лужності розчину 0,3 г/л карбонату натрію.

Хутрову овчину знежирюють за різними технологічними варіантами, найпоширенішим із яких є дворазове знежирювання. За цим варіантом хутровий напівфабрикат підлягає двостадійному обробленню у розчині 3–5 г/л ПАР, формаліну і карбонату натрію (таблиця 2.3). Після першого знежирювання протягом 45 хв виконують механічні операції – віджимання волосяного покриву, стрижка, міздріння, оббідування, а потім друге знежирювання у розчині такого самого складу протягом 1 год з наступним подвійним промиванням чистою водою за температури 35 °С.

Таблиця 2.3 – Оптимальні умови знежирювання хутрового напівфабрикату

Напівфабрикат	Склад розчину, г/л				Температура, °С	Тривалість, хв
	ПАР нейоногенна	ПАР йоногенна	карбонат натрію	формалін		
Овчина хутрова		3–5	0.5	0.5	40–42	45
– шубна		3.0	0.5	1.0	42	60
Лямка		3.0–4.0		0.5	40	45
Лисиця червона	0.5	3.0			40	60
Нутрія		2.0		0.5	38	45
Ондатра	1.0–2.0		0.5		35	40–60
Байбак		2.0–3.0	1.0	0.5	40	40

Як видно з таблиці 2.3 процес знежирювання напівфабрикату лямки, лисиці червоної і нутрії порівняно з напівфабрикатом овчини виконують без використання карбонату натрію, а лисиці червоної й ондатри – без формаліну.

## 2.4 Пікелювання

Одним із найважливіших переддубильних процесів виробництва шкіри та хутра є пікелювання. Воно полягає в обробленні знезоленої та м'якшеної голини або хутрових шкур у розчині кислоти і нейтральної солі – пікелі. При цьому використовують сірчану, мурашину, оцтову та молочну кислоти і хлорид натрію. Пікелювання вважається підготовкою до мінерального дублення, зокрема хромового, і виконується перед ним. Пікелювання впливає на хід процесу дублення і властивості виробленої дерми.

Присутня в пікельному розчині сіль запобігає кислотному набуханню дерми, а кислота при пікелюванні виконує кілька функцій. Вона остаточно знезолує і нейтралізує голину, котра після м'якшення ще має слабколужне середовище. Водночас припиняється дія ензимів, які залишилися в голині. При пікелюванні рН дерми знижується в кислотну або слабкокислотну область, що необхідно для подальшого дублення. Внаслідок цього волокниста структура дерми дефібрилізується, що забезпечує їй тягучість і м'якість, а також більший вихід за площею.

Пікельні розчини формують об'єм дерми. При цьому її структурні елементи втрачають здатність до склеювання, і при висушуванні голина не змінює своєї пористості. Пікелювання є зворотним процесом. При занурюванні пікельованого напівфабрикату у воду сіль вимивається з дерми швидше, ніж кислота, і виникає бубнява.

При виробництві хутра процес пікелювання має особливе значення. Вимога збереження якості волосу виключає

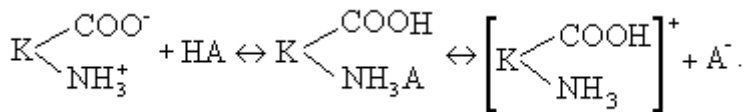
застосування лужних оброблень хутрових шкур (зоління, знезолювання та ін.). Тому зміна структури дерми через хімічний вплив зумовлена в основному пікелюванні. Хутрові шкірки мають бути м'якими, пластичними і особливо тягучими. При перетягуванні в різних напрямках шкурка повинна легко деформуватися, тобто мати розтяжність. Тому процес пікелювання хутрових шкур більш тривалий і супроводжується наступним пролежуванням напівфабрикату.

Пікелювання знижує стійкість колагену до дії підвищеної температури. При цьому температура зварювання пікелюваного напівфабрикату становить 40–42 °С. При обробленні кислотами кератин волосу і епідерміс не змінюються. Однак пікелювання підвищує схильність волосу до звалювання. Ослаблений у попередніх процесах волосяний покрив при пікелюванні закріплюється.

### 2.4.1 Взаємодія колагену і кератину з кислотами

При пікелюванні білки дерми й волосу поглинають і хімічно зв'язують кислоту. При цьому колаген дерми набухає, дефібрилізується, а в деяких випадках і гідролізується. У присутності нейтральної солі, як відомо, набухання не відбувається, а навпаки, спостерігається загальне зневоднення дерми.

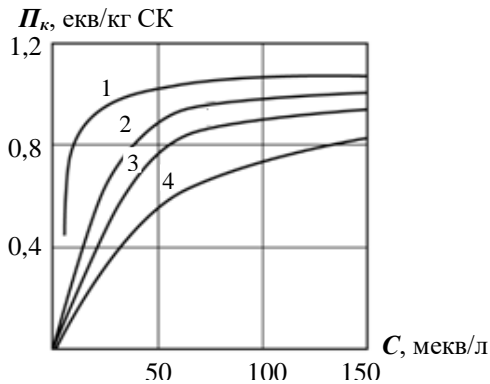
При пікелюванні поглинута кислота взаємодіє з колагеном, надаючи йому позитивного заряду:





При цьому дисоціація карбоксильних груп білка частково сповільнюється або повністю припиняється. Під дією шкельного розчину руйнуються водневі зв'язки між сусідніми ланцюжками колагену та електровалентні зв'язки в його бічних ланцюжках.

На інтенсивність поглинання і взаємодії білків з кислотами впливає ряд чинників, основними з яких є природа і концентрація використовуваних кислот. Сорбція різних кислот зрівняна з кислотною ємністю колагену (рисуюнок 2.3).



Примітка. Кислота: 1 – сірчана, 2 – мурашина, 3 – молочна, 4 – оцтова.

Рисуюнок 2.3 – Сорбція кислоти колагеном

Однак колаген може сорбувати значно більше кислоти. Так, при високих початкових концентраціях сірчаної кислоти – до 4 моль/кг сухого колагену і багаторазових обробленнях у розчинах із зростаючою концентрацією кислоти досягалась максимальна величина поглинання сірчаної кислоти – до 1,2 моль / кг СК.

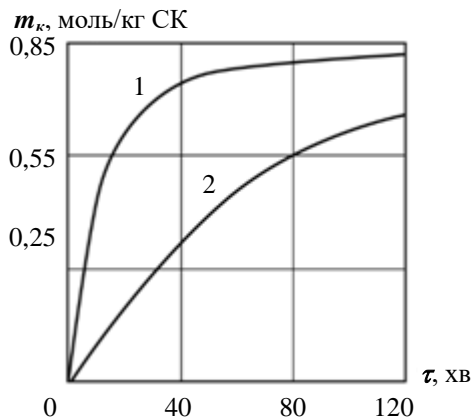
Додаткова сорбція кислоти в умовах високої концентрації пояснюється закономірностями мембранної рівноваги. Для збереження рівноваги у внутрішній сфері білка і зовнішньому розчині після завершення взаємодії кислоти з білком із зовнішнього розчину має поглинутись додаткова частина кислоти. Інтенсивніше поглинання мінеральних кислот порівняно з органічними (рисунок 2.3) пояснюється їх високою константою дисоціації та відповідно низькими значеннями рН розчинів (таблиця 2.4).

Якщо врахувати, що колаген має близьку до органічних, кислот константу дисоціації, то для збереження рівноваги при обробленні його кислотами колаген має поглинути значно менше органічної кислоти, ніж мінеральної, при їх однакових концентраціях. Якщо порівняти ступені поглинання різних кислот залежно від рН розчину, то для органічних кислот утворюються сприятливіші умови, оскільки однаковим значенням рН відповідає вища концентрація органічних кислот. Це зумовлює більшу сорбцію органічної кислоти, ніж мінеральної.

Кислоти із суміші будуть поглинатися вибірково відповідно до їх спорідненості до колагену. Зокрема, із суміші сірчаної та оцтової кислот колаген поглинає в більшій кількості аніони сірчаної кислоти, а із суміші оцтової та мурашиної – аніони мурашиної кислоти. Інші параметри процесу, зокрема температура, тривалість, тощо слабо впливають на сорбцію кислот.

Волосяний покрив хутрових шкур завдяки високо-розвиненій адсорбційній поверхні поглинає кислоту значно

інтенсивніше, ніж шкірна тканина, особливо в початковий період оброблення. Так, в присутності сірчаної кислоти волосяний покрив хутрових шкір (рисунок 2.4) сорбує протягом першої години оброблення у 1,5–2,5 рази більше кислоти порівняно зі шкірною тканиною.



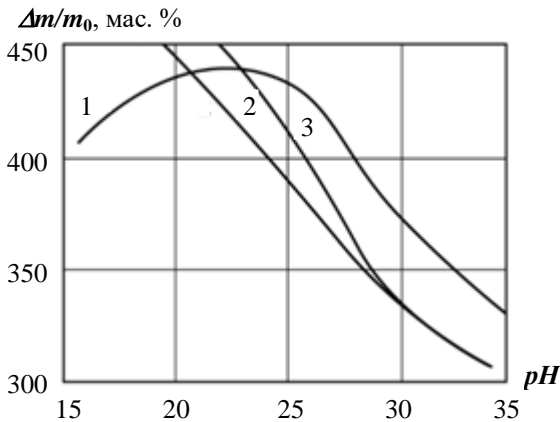
*Примітка.* Поглинання кислоти: 1 – волосяним покривом, 2 – шкірною тканиною.

**Рисунок 2.4 – Кінетика сорбції сірчаної кислоти хутровою шкіркою**

Як відомо, поглинання кислоти дермою при відсутності нейтральних солей супроводжується її інтенсивним набуханням (бубнявінням). Ступінь набухання залежить від виду кислоти, її концентрації та рН середовища. Максимум набухання досягається за рН 2,3. Двоосновні кислоти створюють менше набухання, ніж одноосновні. Зі збільшенням спорідненості аніонів кислот до колагену спричинена ними бубнява зменшується внаслідок скорочення числа заряджених

центрів білка і пов'язаного з цим зниження ступеня гідратації. Тому в розчинах мінеральних кислот, які мають більшу спорідненість до колагену, набухання зменшується порівняно з розчинами органічних кислот.

Оскільки величині рН 2,3 відповідає нижча концентрація мінеральних кислот, ніж органічних, то й максимум набухання в розчинах мінеральних кислот досягається при їх нижчій концентрації (рисунок 2.5). Збільшення концентрації мінеральних кислот знижує набухання дерми, а органічних кислот – підвищує. При концентрації кислот до 0,2 моль/л максимуми поглинання і набухання колагену збігаються. Подальше підвищення концентрації кислот зумовлює частковий гідроліз білків і зниження бубняви дерми.



Примітка. Кислота: 1 – соляна, 2 – мурашина, 3 – оцтова.

Рисунок 2.5 – Набухання колагену в розчині кислоти:

Кислотна бубнява, як і лужна, пояснюється закономірностями мембранної рівноваги згідно з осмотичною теорією

Донана. Виникнення кислотної бубняви є небажаним чинником при пікелюванні, оскільки деформації колагену, які виникають при набуханні, особливо в розчинах органічних кислот, досить негативно впливають на властивості голини та хутрових шкур.

Додаткове набухання колагену в розчинах кислот призводить до порушення міжмолекулярних зв'язків, що супроводжується суттєвим зниженням температури зварювання. При цьому дії розбавлених (до 0,05 н) і концентрованих розчинів кислот на колаген суттєво відрізняються. Розбавлені мінеральні та органічні кислоти взаємодіють за допомогою дисоційованих йонів з бічними ланцюжками колагену дерми. Колагеновий комплекс частково розщеплюється, і тропоколаген розчиняється, тобто спостерігається розклинююча – пептизуюча дія розбавлених розчинів мінеральних і органічних кислот.

У концентрованих розчинах у взаємодії з білками беруть участь в основному недисоційовані молекули кислоти, причому молекули органічних кислот приєднуються у бічних ланцюжках, а мінеральних – за місцем пептидних зв'язків.

При взаємодії колагену з розчинами кислот в результаті надлишкового набухання спостерігається зниження міцності й пластичності дерми, збільшення її товщини на 20–40 %, зменшення площі на 10–20 % і підвищення модуля пружності. Після висушування дерма повністю втрачає пористість і роговіє. Надмірне набухання спричинює надлишкові деформації сосочкового і сітчастого шарів, зміщення цих шарів і появу пухлинуватості дерми та шкірної тканини.

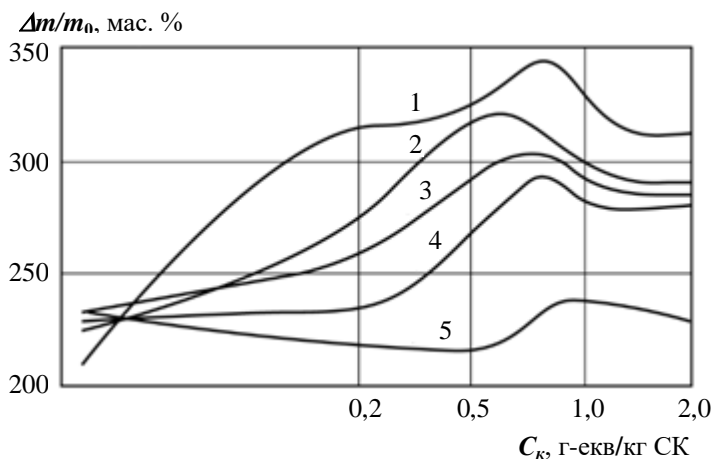
Інтенсивне оброблення голини кислотами призводить також до надмірного набухання кератину волосу і часткового розщеплення сольових та дісульфідних зв'язків. Так, при обробленні волокон шерсті у розчині сірчаної кислоти концентрацією 10 г/л за температури 80 °С частково руйнується їх поверхневий шар – епікутикула, яка, хоча й не відокремлюється від коркового шару волоса, але лусочки від нього частково відділяються. Після такого жорсткого оброблення волосяний покрив звалюється. Надлишкове кислотне набухання також зменшує до 30 % міцність волосу. Однак характерна для лусочок необробленого волосу рифлена поверхня з борозенками, спрямованими вздовж осі волосу, залишається. Отже, в м'якших умовах кислотного оброблення хутрових шкур волосяний покрив майже не пошкоджуватиметься.

При обробленні мінеральними кислотами деяких видів хутра (шкурок норки, песця, сріблясто-чорної лисиці та ін.) природне забарвлення може частково змінюватися, що погіршує зовнішній вид хутра.

Вичинювання з використанням кислотної бубняви застосовувалось раніше для деяких видів хутрової сировини з потовщеною, щільною шкірною тканиною (шкурок кроля, комірного щура, опойка, жеребка та ін.). У зв'язку з незворотними змінами шкірної тканини, які погіршували її експлуатаційні властивості, такий спосіб пікелювання тепер не використовується.

Додавання нейтральних солей у пікельний розчин перешкоджає виникненню кислотної бубняви. Мінімальна

рівноважна концентрація хлориду натрію в розчині, яка достатня для ліквідації бубняви, становить 0,7–0,8 моль/л, що відповідає 40–50 г/л. Як видно з рисунка 2.6, при достатніх концентраціях хлориду натрію в системі повністю зникає кислотна бубнява, а величина рівноважного обводнення стає меншою від величини обводнення в чистій воді.



*Примітка.* Хлорид натрію, г-екв на 1 кг СК: 1 – 0; 2 – 0,2; 3 – 0,5; 4 – 2; 5 – 5.

**Рисунок 2.6 – Залежність набухання колагену від концентрації хлориду натрію і сірчаної кислоти**

Запобігти кислотній бубняві у пікельному розчині можна зменшенням інтенсивності як осмотичного, так і електростатичного чинників додаткового набухання. Інтенсивність осмотичного чинника знижується внаслідок збільшення концентрації йонів у зовнішньому розчині. Надлишкова концентрація йонів у фазі колагену в цих умовах надто низька. Інтенсивність електростатичного чинника бубняви

зменшується внаслідок подавлення заряду і гідратації основних груп білка в присутності надлишку аніонів.

Присутність нейтральних солей у пікельному розчині впливає на дисоціацію кислот. Так, присутність хлориду натрію підвищує активність водневих йонів у розчині, а додавання сульфату, форміату і ацетату натрію знижує її (таблиця 2.4).

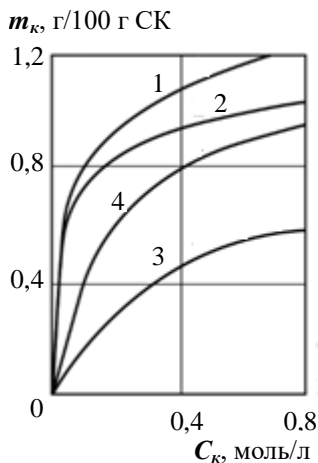
Таблиця 2.4 – Вплив нейтральних солей на рН розчинів кислот

Кислота	рН розчину				
	Без солей	при концентрації 1 моль /л			
		хлориду натрію	сульфату натрію	форміату натрію	ацетату натрію
Сірчана	1.19	0.98	1.7	4.4	5.57
Мурашина	2.35	2.17	2.6	4.5	5.6
Молочна	2.43	2.12	2.6	4.7	5.7
Оцтова	2,89	2.64	3.1	4.8	5.7

При виборі нейтральної солі необхідно враховувати, що кислоти і солі в розчині дисоціюють на йони. Так, у розчинах, які вмішують соляну кислоту і хлорид натрію або сірчану кислоту і сульфат натрію, дермою будуть поглинатись йони  $H^+$  і еквівалентна їм кількість йонів  $Cl^-$  чи  $SO_4^{2-}$ . При використанні різнойменних аніонів дермою поглинаються комбінації йонів, які мають більшу спорідненість до колагену. В пікельному розчині, що складається з хлориду натрію та сірчаної чи органічної кислот, дерма поглинає переважно йони  $H^+$  і  $Cl^-$ , тоді як інші аніони поглинаються слабо. Залежно від початкового складу пікеля частка соляної кислоти загальної кількості зв'язаної може становити 30–75 %.



Додавання хлориду натрію до 0,15 моль/л сприяє підвищенню сорбції кислот колагеном дерми (рисунок 2.7). Вищі



*Примітка.* Кислота: 1 – сірчана; 2 – сірчана з хлоридом натрію, 3 – оцтова, 4 – оцтова з хлоридом натрію.

Рисунок 2.7 – Залежність поглинання кислоти від присутності хлориду натрію

концентрації хлориду натрію (0,7–1,0 моль/л), при яких бубнява не виникає, зумовлюють зростання ступеню поглинання колагеном органічних кислот і знижують сорбцію мінеральних кислот. При цьому швидкість їх поглинання із розчинів, як і без додавання солей, вища, ніж органічних кислот.

#### 2.4.2 Зміна властивостей дерми при пікелюванні

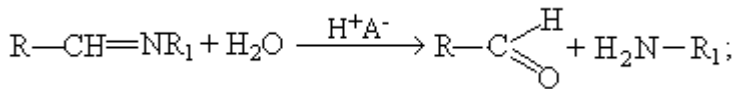
У шкіряному виробництві для розпушування дерми використовують лужні її оброблення, зокрема зоління. Тому мета пікелювання полягає лише у зменшенні дисоціації

карбокислих груп і зниженні інтенсивності їх взаємодії з хромовим дубителем. За умов проведення пікелювання голини (низька температура і невелика тривалість) таке оброблення не сприяє дефібризації дерми; спостерігається лише обводнююча дія сірчаноокислого пікеля.

При вичинюванні хутрових шкур пікелювання є основним способом розпушування структури шкірної тканини, тому його виконують при підвищеній температурі протягом порівняно тривалого часу. Враховуючи це, характеристика змін властивостей дерми при пікелюванні стосується переважно оброблень хутрових шкур, хоча деякі властивості (проникність, зневоднювання структури) характерні також для пікельованої голини.

При взаємодії колагену з кислотами в присутності нейтральних солей відбуваються значні зміни в структурі дерми, в результаті яких формується її об'єм. Ці позитивні зміни фізико-механічних властивостей дерми сприяють підвищенню її м'якості й збільшенню тягучості. Вони є результатом сукупної дії ряду елементарних процесів, які відбуваються при пікелюванні, а саме:

- видалення частини білково-вуглеводних комплексів, які скріплювали структурні елементи;
- характерне зневоднювання, зумовлене дією пікельних розчинів на колагенові пучки;
- часткова пептизація з розщепленням колагенового комплексу при руйнуванні неміцних місточків за участю альдегідних груп. У кислому середовищі руйнуються місточки між елементами структури білка, в яких беруть участь альдегіди:



– частковий автоліз, спричинений дією деяких ензимів, що містяться в дермі;

– гідроліз супутніх білків, які містяться у міжволоконній речовині та ін.

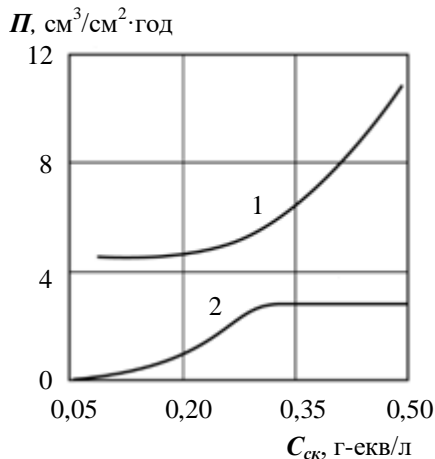
Інтенсивність дії кожного із зазначених чинників неоднакова. Незначний гідроліз основного білка – колагену (0,3–0,6 % початкового вмісту) впливає на зміну властивостей дерми, однак має менше значення, ніж розклинювання структури. У результаті розклинюючої дії розчинів кислот, особливо в присутності ПАР, відбувається розділення структурних елементів колагену дерми – фібрил, волокон, пучків.

Важливим чинником у процесі пікелювання є характерне зневоднення структури голини чи шкірної тканини Незважаючи на незначне зменшення сумарного об'єму (15–17 %), волога перерозподіляється, переходячи з колагенових пучків у міжпучковий простір, що зумовлює розширення міжпучкових проміжків (пор) і розділення пучків на дрібніші структурні елементи. Таке специфічне зневоднювання призводить до суттєвого зменшення колагенової структури, підвищення пористості й проникності дерми, зменшення її склеювання і стиснення, в результаті чого підвищується стійкість структурних елементів до деформації стискання і зменшення об'єму в процесі висушування.

Ступінь фіксації пористості дерми залежить від складу висоложуючих розчинів і умов оброблень. Найвищу формуючу здатність мають концентровані розчини сульфатів натрію і амонію та їх суміші з мінеральними кислотами, а також

концентровані розчини хлориду натрію і мінеральних кислот. Розбавлені розчини зазначених сумішей мають нижчу формуючу здатність. Суміші оцтової кислоти і хлориду натрію не спричинюють значного зневоднювання.

При такій концентрації хлориду натрію, яка використовується при пікелюванні (рисунок 2.8), проникнення дерми поступово зростає відповідно до підвищення в пікелі концентрації сірчаної кислоти і досягає свого максимуму при значенні 0,25–0,30 екв./л, або 10–15 г/л, що відповідає вмісту кислоти при пікелюванні голини. Подальше підвищення концентрації сірчаної кислоти в розчині майже не впливає на проникність дерми. Суттєве зростання проникності спостерігається при значному підвищенні концентрацій хлориду натрію і сірчаної кислоти.



*Примітка.* Концентрація хлориду натрію, н: 1 – 3,8; 2 – 1,2.

**Рисунок 2.8 – Залежність дифузії пікельного розчину від концентрації хлориду натрію**

Одним із найважливіших чинників, які сприяють такому розпушуванню та підвищенню м'якості й тягучості шкірної тканини хутрових шкур, є вимивання білково-вуглеводних комплексів, які склеюють структурні елементи і підвищують їх стійкість до дії різних реагентів (солей, кислот, лугів). Найінтенсивніше вуглеводні комплекси вимиваються при обробленні в розчинах органічних кислот за підвищеної температури і рН 4–5. Основні білки дерми за таких умов майже не вимиваються.

Аналізуючи дію елементарних процесів при пікелюванні хутрових шкур, можна відмітити, що в розчинах мінеральних сильних кислот переважає зневоднювання, яке сприяє формуванню і деякому підвищенню м'якості й тягучості шкірної тканини. Пептизуючу дію мають лише розбавлені розчини мінеральних кислот.

При пікелюванні в розчинах органічних кислот у шкірній тканині відбуваються дещо інші процеси. Незважаючи на знижену сорбцію цих кислот колагеном порівняно з мінеральними кислотами, в цьому разі більшою мірою переважає вимивання вуглеводних компонентів і пептизуюча дія кислоти, яка сприяє вищому ступеню розпушування шкірної тканини і підвищенню її пружно-пластичних властивостей. При обробленні в розбавлених розчинах органічних кислот певну роль можуть відігравати автолітичні процеси.

Попереднє оброблення хутрових шкур у слабкокислому середовищі, зокрема, при виконанні кислотного відмочування, не спричинює глибоких змін у мікроструктурі, а лише призводить до часткового насичення кислотою шкірної

тканини. Таке оброблення помітно не впливає на наступний процес пікелювання.

Ефективність пікелювання найбільш суттєво залежить від умов проведення самого процесу<sup>13</sup>. При дотриманні всіх необхідних умов пікелювання волокниста структура буде достатньо розпушеною, а шкірна тканина м'якою і тягучою. Оптимальними умовами пікелювання слід вважати такі, за яких найповніше відбуватимуться процеси вимивання вуглеводів, зневоднювання і розклинювання структурних елементів дерми, автоліз та ін.

#### **2.4.3 Чинники, що впливають на пікелювання**

На хід процесу пікелювання впливають насамперед вид напівфабрикату, його щільність і товщина. Чим товща і щільніша голина, тим довше виконується пікелювання. Недвоєна голина пікелюється майже вдвічі довше, ніж двоєна. Щільність і товщина голини в різних топографічних ділянках неоднакові, тому вони поглинають різну кількість хлориду натрію і кислоти. Порівняно пухкі та з більшим вологовмістом (до 80 %) поли поглинають кислоту значно швидше, ніж товстий і щільний чепрак, який має нижчий ступінь обводнення (близько 60–65 %). Поли мають нижчий рН, ніж чепрачні ділянки, оскільки поглинають кислоти майже на 25 % більше. Нерівномірний розподіл кислоти залежно від мікроструктури різних шкур і топографічних ділянок

---

<sup>13</sup> Природи кислот, їх концентрації і порядку додавання в розчин, температури й тривалості процесу.

особливо помітно виявляється при одночасному обробленні великої виробничої партії шкур з різною товщиною і щільністю шкірної тканини. У зв'язку з цим контроль пропікельованості голини виконують у найтовщій її ділянці або шкірної тканини.

У хутровому виробництві режим пікелювання добирають відповідно до щільності й товщини шкірної тканини, довжини, м'якості та густоти волосяного покриву. Чим товща й щільніша шкурка, тим більшою має бути концентрація кислоти. Необхідно також враховувати, що волос поглинає кислоту інтенсивніше, ніж дерма. Тому шкурки в баркас потрібно завантажувати якомога швидше.

Особливо великого значення набуває цей чинник при переробленні овечої сировини з довгим волосяним покривом (40–60 мм). У цьому разі частка волосяного покриву в загальній масі шкур значно збільшується. Суттєве зниження концентрації кислоти на початку завантаження сировини створює неоднакові умови оброблення для всієї виробничої партії, особливо для шкур, які завантажуються останніми.

Концентрація кислоти і солі істотно впливає на процес пікелювання. Надлишкова кількість хлориду натрію при пікелюванні призводить до отримання плоскої («худої») шкіри, а при недостатній його кількості виникає кислотна бубнява голини, іноді непомітна для ока, що є причиною утворення дефекту зсідання лицьового шару шкіри при дубленні голини. Витрати хлориду натрію при пікелюванні голини становлять 5,5–7,0 %, що відповідає початковій концентрації 80–150 г/л.

З підвищенням концентрації кислоти в пікельному розчині підсилюється її дефібрилізуюча дія на колаген, однак надмірна дефібрилізація зменшує міцність дерми. У практиці шкіряного

виробництва для пікелювання використовують хлорид натрію і сірчану кислоту відповідно в кількості 5–8 і 0,8–1,2 %. Іноді в пікель додають 0,3 % мурашиної кислоти, що сприяє більш рівномірному розподілу дубителя в товщі дерми.

У хутровому виробництві використовуються мінеральні та органічні кислоти. Як зазначалось, їх вплив на колаген різний. Органічні кислоти (оцтова, мурашина та ін.) за тих самих концентрацій мають вищі значення рН, ніж мінеральні. Вони повільніше поглинаються дермою, а з білками взаємодіють у формі недисоційованих молекул. У присутності хлориду натрію ступінь поглинання органічних кислот підвищується, а мінеральних – дещо знижується. Пікелювання оцтовою кислотою дає змогу отримати більш м'яку, пластичну і тягучу шкірну тканину з більшим виходом площі. Волосяний покрив стає м'якшим, шовковистим і блискучим.

Витрата кислоти при пікелюванні хутрових шкур залежить від їх виду, розміру і товщини. Концентрація оцтової кислоти в пікелі перебуває в межах, г/л: 6–12, зокрема молочної – 5–8, мурашиної – 2–6. Іноді з метою інтенсифікації та здешевлення процесу органічні кислоти частково замінюють сірчаною кислотою (1–3 г/л). Оскільки при пікелюванні хутра кислотність розчину значно менша, ніж при пікелюванні голини, то для запобігання бубняві досить 40–50 г/л хлориду натрію.

*Рідніший коефіцієнт* безпосередньо пов'язаний з концентрацією реагентів. При пікелюванні голини РК беруть 0,6–1,0. Низькі РК при високій концентрації пікельного розчину забезпечують швидку дифузю реагентів у товщу дерми незважаючи на її меншу сумарну витрату.



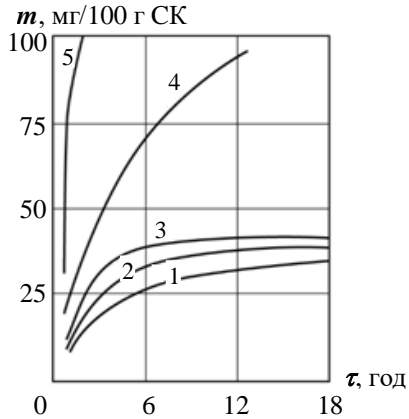
При вичинюванні хутра витрати матеріалів набагато більші, тому що волос інтенсивно поглинає кислоту. РК вибирають достатнім (Додаток А) для забезпечення рівномірного змочування хутрових шкур і запобігання звалюванню волосяного покриву.

Вплив РК на пікелювання виявляється в основному в слабких пікельних розчинах, оскільки підвищення РК призводить до збільшення кількості кислоти, яка припадає на певну масу шкіри. При високих концентраціях як кислоти, так і хлориду натрію зміни РК суттєво не впливають на якість оброблення.

Збільшуючи РК у пікельних розчинах, можна відповідно знижувати концентрацію кислоти так, щоб її кількість на одиницю маси шкіри залишалася постійною. Концентрацію хлориду натрію підтримують однаковою незалежно від зміни РК. При цьому ефект пікелювання (пропікельованість шкірної тканини) помітно не змінюється.

*Температура пікельного розчину.* З підвищенням температури пікельного розчину прискорюється вимивання білків з дерми. При пікелюванні з використанням 2,5 г/л сірчаної кислоти в межах температури від 7 до 25 °С спостерігається незначне вимивання білкових речовин (рисунок 2.9). Через деякий час встановлюється стабільна для всіх температур кількість розчиненого білка. При пікелюванні за температури понад 30 °С підсилюються гідролітичні процеси, які прискорюють вимивання білків із шкірної тканини. Отже, за температури нижче 30 °С шкіри тривалий час можуть перебувати в пікельному розчині або ж вивантаженими для

пролежування. Тривалість пікелювання за температури понад 30 °С має бути строго встановлена.



Примітка. Температура, °С: 1 – 7, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 32, 5 – 37,5.

Рисунок 2.9 – Залежність десорбції білків від температури пікелювання

Температура пікельного розчину в межах 5–35 °С суттєво не впливає на кількість поглинутої колагеном кислоти. Однак пікелювання напівфабрикату за високої температури помітно знижує міцність і підвищує пластичність хутрового напівфабрикату. Тому товсті й щільні шкури, пікелюють за температури понад 30 °С. Для тонких і неміцних шкур добирають дещо «м'якші» умови пікелювання. Виходячи з цього пікелювання голини виконують за температури 18–23 °С, хутрового напівфабрикату – 35–42 °С.

Тривалість пікелювання залежить від виду, щільності й товщини оброблюваного напівфабрикату. Швидкість проникання кислоти в дерму при пікелюванні голини набагато більша, ніж при обробленні хутрових шкур. Це пов'язано

з тим, що дифузія кислоти в голину відбувається одночасно через сосочковий і сітчастий шари, причому швидше через більш розпушений сосочковий шар. При обробленні хутрового напівфабрикату малопроникний епідерміс перешкоджає дифузії кислоти в шкірну тканину з лицьової боку шкіри.

Встановлено, що для проникання кислоти на глибину 1,5 мм у голину потрібно 15 хв, а в шкірну тканину – до 4 год. Тобто швидкість проникання кислоти в голину товщиною 6 мм за умови двосторонньої дифузії в 3–4 рази вища, ніж у шкірну тканину хутрових шкір товщиною 1,5 мм.

З пікельного розчину кислота поглинається поверхневими шарами дерми протягом короткого проміжку часу. Основне поглинання кислоти голиною відбувається в перші 15–30 хв, хутровою шкірою – 1,5–2,0 год пікелювання, причому значну частину кислоти протягом перших 15 хв поглинає волосяний покрив. Повна дифузія кислоти та її розподіл у товщі дерми відбуваються поступово, пошарово і значно довше. Тому тривалість поглинання кислоти колагеном не може визначати тривалості пікелювання. Залежно від товщини і щільності шкір тривалість процесу становить 8–16 год, а іноді й більше.

Чим триваліше пікелювання, тим вищий ступінь дефібрилізації структури колагену дерми, її м'якість і пластичність, однак при цьому виникає потреба в додатковому обладнанні. Тому пікелювання хутрового напівфабрикату завершується пролежуванням шкір, а іноді – додатковим розминанням на розбивальних машинах.

*Пролежування* є продовженням проведеного процесу. Під час пролежування сорбована шкірною тканиною кислота продовжує діяти на дерму, розпушуючи її, що сприяє підвищенню

пластичних властивостей хутрових шкурок. Тривалість пролежування залежить від товщини і щільності шкірної тканини.

Для шкурок з тонкою, пухкою і неміцною шкірною тканиною достатньо пролежування протягом 4–8 год, а для товстих та щільних шкур, зокрема шкур норки, кроля, ондатри, жеребка, опойка підвищених товщин тощо) необхідне триваліше пролежування – від 24 до 96 год. Під час тривалого пролежування шкур після пікелювання досягається вищий ступінь дефібризації структурних елементів. Аналогічне підвищення м'якості й тягучості шкірної тканини досягається внаслідок розминання шкур на розбивальних машинах.

Збільшувати тривалість пролежування понад 4 діб нераціонально, тому що пластичні властивості шкурок поліпшуються незначною мірою, водночас виникає загроза пошкодження волосу і ослаблення його зв'язку з дермою. Крім того, тривалі пролежування потребують великих додаткових виробничих площ, що значно знижує економічність виробництва.

Пролежування можна виключити з технологічного процесу при раціональній побудові режиму пікелювання, завдяки підвищенню температури розчину і підтриманню її на постійному рівні до закінчення процесу, а також в результаті механічних впливів. Так, при переробленні масових видів сировини (хутрової та шубної овчини, тонких шкурок ондатри, кроля та ін.) використовують суміщене пікелювання-дублення без проміжного пролежування.

*Механічні дії* сприяють швидшому поглинанню та рівномірнішому розподілу кислоти й солі по товщі та топографічним ділянкам напівфабрикату. Тому пікелювання виконують

в рухомому апараті при безперервному або періодичному перемішуванні.

#### 2.4.4 Способи пікелювання

Ступінь розпушення волокнистої структури дерми багато в чому залежить від способу та умов пікелювання. У шкіряно-хутровому виробництві застосовують міцне й слабе пікелювання з використанням органічних і мінеральних кислот, пікелювання з поступовим підвищенням концентрації кислот і в сумішах розчинів кислот.

*Слабе й міцне пікелювання* визначається ступенем насичення колагену кислотами. Міцним умовно називають пікелювання при повному насиченні білків кислотами, що відповідає поглинанню їх 0,8–0,9 моль/кг СК. При слабкому пікелюванні білки насичуються кислотами лише частково в межах 0,2–0,3 моль/кг СК.

Не завжди при міцному пікелюванні в розчині має бути висока концентрація кислоти. Поглинання кислоти залежить від її загальної кількості, яка в свою чергу пов'язана з рідинним коефіцієнтом. При пікелюванні голини беруть відносно високі концентрації сірчаної кислоти – 10–15 г/л, але з урахуванням низького РК (0,7–0,8) витрата кислоти становить 0,8–1,2 % маси обводненої голини або 0,3 моль/кг СК. Поглинання кислоти не перевищує 0,25 моль/кг СК, що відповідає слабкому пікелюванню.

Для пікелювання хутрових шкур навіть при низькій концентрації сірчаної кислоти (3–4 г/л) і РК = 7 від маси обводненої сировини витрати кислоти становлять 1,0–1,2 моль/кг СК,

а поглинання її досягає 0,8–0,9 моль/кг СК, тобто відповідає міцному пікелюванню. Поглинання дермою органічних кислот має деякі особливості. У цьому разі сорбується значно менше кислоти, ніж при обробленні сірчаною кислотою (щонайбільше 0,4 моль/кг СК), а величина рН оброблюючого розчину (3,2–3,5) значно вища, ніж при сірчано-кислотному пікелюванні (1,8–2,4). Тому практично режим оброблення у розчинах оцтової кислоти концентрацією 8–10 г/л відповідає слабкому пікелюванню.

Надмірне насичення кислотою білків дерми при міцному пікелюванні значно знижує ефективність наступного процесу хромового дублення. При завантажуванні шкіур з низьким рН дерми стрімко знижується основність сполук хрому (від 40 до 5–10 %) і рН дубильного розчину (від 3,0 до 1,5–2,0). Тому виникає потреба у виконанні спеціального проміжного процесу – нейтралізації надлишкової кислоти. Але досягти рівномірної нейтралізації всіх шарів дерми дуже важко, в основному нейтралізуються зовнішній (сітчастий) шар. Це спричинює нерівномірний розподіл дубителя в товщі та надмірне задублювання сітчастого шару, що призводить до погіршення м'якості й пластичності хутрового напівфабрикату й хутра.

Органічні кислоти, на відміну від мінеральних, не створюють значних ускладнень для проведення процесу дублення. Більш високе значення рН при слабкому органічному пікелюванні забезпечує стабільну дифузію і покращує формування об'єму напівфабрикату. Особливо позитивно впливають органічні кислоти на якість шкірної тканини та волосяного покриву при обробленні хутровини. Так, при пікелюванні шкірок норки в розчинах сірчаної кислоти розпушування волокнистої струк-

тури слабке, особливо сосочкового шару. Крім того, пошкоджуються кінчики волосу та частково змінюється забарвлення волосяного покриву. Найтонше і найбільш рівномірне розпушування шкірної тканини досягається при пікелюванні в розчинах мурашиної і молочної кислот. Використанням для пікелювання суміші оцтової та мурашиної кислот можна отримати м'які й пластичні шкурки з блискучим волосом.

Переваги слабого органічного пікелювання зумовлені параметрами, сприятливими для дії ензимів шкірної тканини та пептизації білків: температурою 38–42 °С і рН рівноважного розчину 3,8–4,2. В результаті дефібрилізації колагену і часткового руйнування оболонок фібрил вимиваються вуглеводневі компоненти, які скріплювали волокнисту структуру, що сприяє тонкому розділенню колагенових пучків. Як зазначалося, вищий рН шкірної тканини при слабкому пікелюванні забезпечує стабільну проникність, а отже, й краще формування об'єму шкірної тканини. Слід зауважити, що недоліком слабого пікелювання є збільшення тривалості циклу вичинювання та відповідних витрат, що компенсується зниженням витрат сировини і підвищенням якості продукції.

Експериментально встановлено, що виконання попереднього слабого пікелювання перед основним пікелюванням та м'якшенням дає змогу підвищити м'якість шкірної тканини хутрової і шубної овчини, а також інших видів сировини. Хутрові овчини обробляти за такою методикою: попереднє пікелювання розчином 1,5 г/л оцтової кислоти або 10 г/л хлориду амонію протягом 4 год; наступне м'якшення ензимним реагентом мальтавамоорином П2× і пікелювання в розчині сірчаної кислоти з витратою 1,2 г/л. Загальна тривалість

оброблення – 20 год, температура розчинів – 38–40 °С. Аналіз кислотного-сольового оброблення показав, що на кожному етапі попереднього пікелювання припадає значна частина сумарного ефекту (таблиця 2.5). Виключення попереднього слабкого пікелювання чи основного пікелювання із загальної стадії оброблення призводить до значного зменшення кількості вимитих вуглеводів, дефібрилізації структури, м'якості, тягучості та інших показників.

Таблиця 2.5 – Характеристика способів пікелювання шкур

Показник	Пікелювання		
	з сірчаною кислотою, 2.5 г/л	попереднє + основне	попереднє + м'якшення-пікелювання
рН рівноважного розчину	2.2	3.5–4.0	3.5–4.0
Розділення структури	Задовільне	Тонке	Тонке
Коефіцієнт пластичності	5.9	6.5	8.3
М'якість, бали	3.6	4.3	4.6
Вихід площі, % сировини	72.9	80.4	82.3

Як видно з наведеної таблиці, попереднє пікелювання підвищує вихід площі хутрового дубленого напівфабрикату порівняно з його пікелюванням тільки сірчаною кислотою на 10,3 %, а використання додаткового м'якшення підвищує вихід площі ще на 2,6 %.

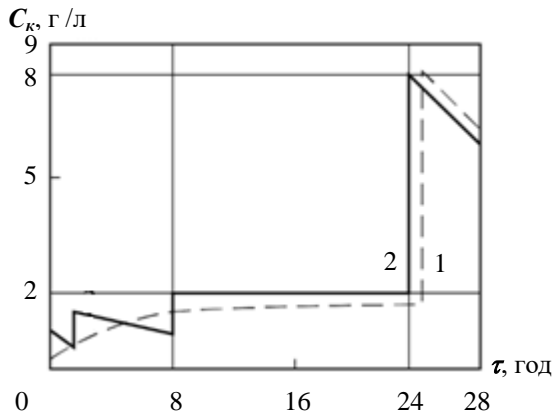
Отже, вирішальним чинником у процесі пікелювання є не концентрація кислоти, а сукупна дія рН рівноважного розчину, підвищеної температури і тривалості, які сприяють розділенню волокнистої структури колагену на мікрофібрили,



руйнуванню місточків за участю альдегідних груп, вимиванню вуглеводних компонентів і характерному зневодненню дерми.

Ступінчасте пікелювання полягає в поступовому підвищенні концентрації кислоти в пікельному розчині в процесі оброблення. Цей спосіб є модифікацією слабкого пікелювання, оскільки умови протікання початкової фази обох процесів за низької концентрації кислоти та підвищеного рН середовища ідентичні. Особливістю ступінчастого пікелювання є поступове збільшення концентрації кислоти в пікельному розчині при її дозуванні в кілька прийомів. Перший ступінь пікелювання відбувається за низької концентрації оцтової кислоти 1–3 г/л, другий – за більш високих концентрацій розчинів, зокрема 8–9 г/л.

Порівняння кривих зміни кислотності, а отже, і рН при ступінчастому пікелюванні та м'якшенні – пікелюванні (рисунк 2.10) показує чітке розмежування двох стадій оброблення: перша стадія – м'якшення в неіонізованих розчинах борошна



Примітка. 1 – м'якшення-пікелювання, 2 – ступінчасте пікелювання.

Рисунок 2.10 – Залежність кислотності розчину від тривалості пікелювання напівфабрикату

(40 г/л) при наявності органічних кислот до 2 г/л в результаті бродіння та оптимальному рН 5,0–5,5 – за кислотністю схожа на першу стадію ступінчастого пікелювання. Друга стадія процесу в обох варіантах аналогічна. За однакових умов проведення процесу ступінчастого пікелювання структура розволокнюється в більшій мірі та інтенсивніше вимиваються білково-вуглеводні речовини, ніж при одностадійному пікелюванні (таблиця 2.6).

Таблиця 2.6 – Показники м'якшення і пікелювання хутрових шкур

Показник	М'якшення-пікелювання		Ступінчасте пікелювання, оцтова кислота		Однофазне пікелювання, оцтова кислота
	м'якшення, борошно 40 г/л	пікелювання, оцтова кислота	перший ступінь	другий ступінь	
Тривалість процесу, год	24	12	24	12	36
Концентрація кислоти у перерахунку на оцтову, г/л: початкова	0,5	8,9	3,0	8,2	9,2
кінцева	2,0	6,6	1,8	6,7	6,5
рН розчину: початковий	5,0	3,7	4,3	3,2	2,8
кінцевий	4,2	3,8	4,7	3,7	3,7
Кількість вимитих вуглеводів, мг/л	140	50	50	30	50
Розпушення структури	Дуже тонке		Тонке		Тонке
М'якість, бали	4,8		4,6		4,4
Навантаження при розриванні, Н: шкіри	43,5		42,7		35,5
сосочкового шару	29,2		29,7		20,4

При ступінчастому пікелюванні спостерігається більш глибокий і рівномірний розподіл сірчаної кислоти з однаковим значенням рН усіх шарів – 3,2. Слід відмітити, що при звичайному пікелюванні кислота розподіляється нерівномірно у шкірній тканині (рН сосочкового шару 4,2, а сітчастого – 3,0).

Недоліком ступінчастого пікелювання є необхідність дозування кислоти в кілька прийомів після завантажування шкіур, що ускладнює контроль процесу та збільшує його тривалість. Використання ж сірчаної кислоти для ступінчастого пікелювання не сприяє підвищенню м'якості й тягучості шкірної тканини порівняно з одностадійним пікелюванням.

*Фазне пікелювання* є різновидом ступінчастого пікелювання і полягає в обробленні голини чи хутрових шкіур з багаторазовою зміною розчинів. При послідовному обробленні голини в свіжих пікельних розчинах за РК = 1, температури 20 °С протягом 50 хв у кожному розчині й витраті кислоти 0,5–1,0 моль/кг СК у кожній фазі дерма додатково поглинає кислоту після кожної зміни розчину, таким чином збільшується загальна кількість сорбованої голиною кислоти.

Фазне пікелювання зі зміною розчинів забезпечує глибокий і рівномірний розподіл кислоти в шарах дерми. Якщо при однофазному пікелюванні дифузія кислоти у внутрішні шари голини товщиною 6 мм через сосочковий і сітчастий шари закінчувалась за 480 хв, то при багатофазному – за 160 хв.

Недоліками фазного пікелювання є низький коефіцієнт використання кислоти, особливо в останніх стадіях оброблення, а також збільшення тривалості циклу і трудомісткості. Тому цей спосіб не має суттєвих переваг перед ступінчастим пікелюванням.

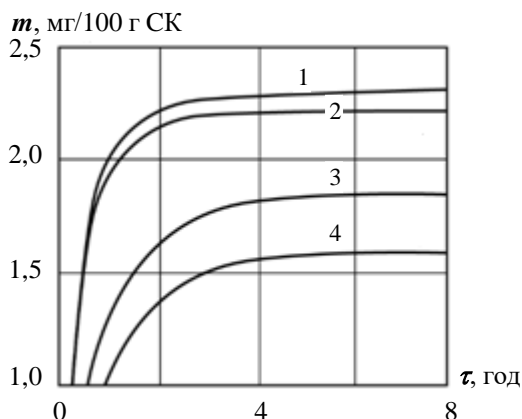
*Комбіноване пікелювання* полягає в одночасному або послідовному обробленні напівфабрикату різними кислотами. Концентровані розчини мінеральних кислот обводнюють і дефібрилізують колаген. Розбавлені розчини мінеральних і органічних кислот переважно діють на міжволоконну білково-вуглеводну речовину, сприяють її дефібрилізації та вимиванню, що забезпечує більш глибоке розволокнення колагену дерми, ніж при обробленні в концентрованих кислотних розчинах. Суміші кислот мають переваги окремих кислот, які складають суміш.

Комбіноване пікелювання шубної овчини виконують в розчинах оцтової та сірчаної кислот концентраціями відповідно 2,0 і 2,4 г/л, що підвищує м'якість і тягучість шкірної тканини. Послідовне оброблення мінеральною та органічною кислотами виконують за схемою ступінчастого пікелювання. На першому ступені при обробленні в слабкому розчині органічної кислоти (рН 3,5–4,5) відбувається інтенсивна дефібрилізація і прискорене вимивання білково-вуглеводних речовин, які склеюють структурні елементи дерми. На цій стадії оброблення реалізуються всі переваги слабого пікелювання.

На другому ступені при додаванні в розчин мінеральної кислоти проявляється її додаткова розпушувальна дія та відбувається характерне зневоднювання шкірної тканини, що сприяє формуванню її об'єму. Після оброблення шкір в розчині мінеральної кислоти збільшується міцність зв'язку шкірної тканини з волосом, тобто знижується текучість волосяного покриву.

Якщо при комбінованому пікелюванні спочатку в розчин добавляти сірчану кислоту, а потім – органічну, то в результаті насичення шкірної тканини мінеральною кислотою стрімко

знизиться рН розчину (до 1,8–3,0), що унеможлиблює м'якшильну дію органічної кислоти на другому ступені пікелювання. При попередньому обробленні шкір у розчині сірчаної кислоти ступінь поглинання оцтової кислоти на другій стадії дещо знижується через меншу її спорідненість до колагену, ніж мінеральної кислоти (рисунок 2.11), тому такий варіант є нераціональним.

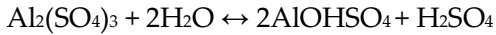


*Примітка.* Концентрація кислоти, г/л: 1 – сірчана 1,5; 2 – сірчана 1,5 + оцтова 3; 3 – оцтова 3; 4 – оцтова 3 + сірчана 1,5

**Рисунок 2.11 – Залежність поглинання кислоти колагеном з розчину від її виду і концентрації**

Висока ефективність комбінованого пікелювання досягається за оптимального значення рН 3,8–4,0, температури 40–42 °С і тривалості процесу близько 10 год. При цьому шкірна тканина дефібрилізується краще і підвищується її м'якість порівняно з пікелюванням у розчині мінеральної кислоти. Отже, комбіноване пікелювання сумішшю кислот за характером дії на шкірну тканину аналогічне ступінчастому пікелюванню.

Крім суміші кислот для пікелювання часто використовують суміші мінеральної чи органічної кислоти із солями алюмінію, зокрема сульфатами. В результаті гідролізу алюмінієвої солі утворюються сірчана кислота і основна сіль алюмінію:



Утворена кислота поглинається шкіурою, і рівновага зміщується в бік розпаду нейтральної солі алюмінію. При додаванні невеликої кількості кислоти відбувається одночасна взаємодія білків шкіри з кислотою і основною сіллю алюмінію, що створює слабкий ефект дублення.

При додаванні надлишку кислоти до розчину алюмінієвої солі реакція зміщується в бік утворення нейтральної солі алюмінію, оскільки її гідроліз гальмується. При ньому алюмінієві сполуки практично не використовуються. Найсприятливіші умови для гідролізу алюмінієвих сполук створюються при додаванні органічних кислот. Пікелювання сумішшю кислот і алюмінієвих солей використовується при вичинюванні шкур кроля, норки, лисиці, колонка та інших видів з метою підвищення м'якості й тягучості шкірної тканини.

#### **2.4.5 Практичне виконання пікелювання**

У виробництві шкір для верху взуття пікелювання безпосередньо пов'язане з хромовим дубленням і виконується після промивання м'якшеної голини. У барабан через порожнисту вісь подають розчин хлориду натрію в кількості 6–7 % і апарат запускають на обертання. Через 5–10 хв добавляють розчин мурашиної кислоти або формиату натрію,

а ще через 10–20 хв – розчин сірчаної кислоти. Розбавлені у співвідношенні 1:10 кислоти дозують з витратою, мас. %: мурашиної 85 % – 0,3, сірчаної 100 % – 0,7–0,8. Для недовоєної голини витрату сірчаної кислоти збільшують до 0,8–1,2 %. Оброблення виконують за РК = 0,6–0,7 і температури 18–20 °С протягом 3 год для двоєної та 6–7 год для недовоєної голини.

При виробництві шкір для низу взуття знезолену і промиту голину пікелюють за РК = 0,8–1,0 і температури 70–25 °С протягом 6–8 год та безперервного обертання барабана. При цьому витрати реагентів становлять, мас. %: хлориду натрію – 6–8, сірчаної кислоти 100 % – 0,7–1,1.

Пікелювання голини шкір свиней при виробництві шкір для верху взуття виконують за РК = 0,7–0,8 і температури 18–22 °С за двома варіантами. У першому випадку витрата хлориду натрію – 6–7 %, сірчаної кислоти 100 % – 0,8–1,0 %. Через 5–7 хв після додавання солі та розчину кислоти контролюють рН голини. При досягненні рН = 3,5–4,0 у барабан добавляють 0,5 % алюмокалієвих галунів і продовжують пікелювання ще 10 хв. Загальна тривалість процесу – 20–27 хв.

Пікелювання голини шкір свиней за другим варіантом передбачає після її оброблення хлоридом натрію, сірчаною кислотою і 0,5 % ПАР та досягнення рН голини 4,0–4,5 додаткове оброблення 1,5 % тіосульфату натрію протягом 40–60 хв до рН голини 4,5–5,0.

У хутровому виробництві пікелювання виконують намазним або занурювальним способом. При намазному пікелюванні шкурки цінних порід хутровини змочують по шкірній тканині концентрованими пікельними розчинами і залишають для пролежування. Таку процедуру оброблення повторюють

2–3 рази. Тривалість процесу залежить від щільності шкірної тканини. Зокрема, намазне пікелювання шкурок червоної лисиці з дуже м'яким волосом виконують нанесенням на шкірну тканину розчину хлориду натрію і оцтової кислоти концентрацією відповідно 80 і 25 г/л. Після пролежування та розбивання аналогічно першому виконують друге й третє пікелювання.

Найпоширенішим є *занурювальне пікелювання*, яке виконується в баркасах, чанах-баркасах з пересувною мішалкою та інших апаратах. Його виконують окремо або найчастіше суміщують з наступними процесами дублення та жирування. Це значно скорочує виробничий цикл оброблення, знижує їх трудомісткість, дає змогу краще використати обладнання та матеріали при забезпечення високої якості продукції.

Пікелювання *шубних і хутрових овчин* можна викопувати окремо або суміщувати з наступними процесами. Раніше окремо пікелювали шубні овчини зі щільною шкірною тканиною. Шкури обробляли за РК = 5 і температури 33–35 °С протягом 10–12 год в розчині хлориду натрію та сірчаної кислоти концентраціями відповідно 50 і 5 г/л. Після пікелювання–пролежування протягом 24 год виконували дублення напівфабрикату.

Сучасна технологія пікелювання овчин передбачає суміщення процесів пікелювання-дублення-жирування. Знежирені й промиті шкури шубних овчин пікелюють за температури 40 °С протягом 8–12 год. Концентрація, г/л: хлориду натрію – 40, сірчаної кислоти – 2,4, оцтової – 2,0. Лопаті баркасу обертаються протягом 20 хв при завантажуванні матеріалів і шкур та по 10 хв кожен годину оброблення. Після закінчення



пiкелювання визначають i коригують кисло шiсть нiпельного розчину, а потiм виконують дублення i жирування.

Пiкелювання *хутрових овчин* виконують за температури 42 °С протягом 12 год у розчинi з концентрацiєю оцтової i сiрчаної кислоти вiдповiдно 4,5 i 1,2 г/л. Перемiщування розчину перiодичне по 20 хв кожна годину оброблення. Потiм у пiкельному розчинi виконуються наступнi процеси.

Шкурки *дрiбного каракуля i смушку* оброблюються способом ступiнчастого пiкелювання за температури 38 °С протягом 48–60 год. На першiй стадiї пiкелювання в розчин додають 50 г/л хлориду натрiю i 3 г/л оцтової кислоти. Через 24 год пiсля завантаження шкур у баркас додають оцтову кислоту в кiлькостi 7 г/л, а у разi потреби через 48 год вiд початку процесу – ще 4 г/л. Пiсля закінчення процесу шкурки направляють на пролежування протягом 8–10 год.

При вичинюванні *шкурок кроля* залежно вiд товщини шкiрної тканини пiкелювання сумiщують з дубленням або виконують окремо з обов'язковим пролежуванням. Шкурки з тонкою шкiрною тканиною пiкелюють за температури 42–43 °С у розчинi, г/л: хлориду натрiю – 40–50, сiрчаної – 1,2–1,6, оцтової кислоти – 4,0, ПАР – 1,0. Для пiкелювання шкурок бiлих i свiтлих забарвлень, якi випускаються нефарбованими, рекомендується використовувати лише оцтову кислоту, вiдповiдно збiльшуючи її концентрацiю в розчинi. Тривалiсть фази пiкелювання становить 4–8 год, далi процес переводять у стадiю дублення.

Для шкур з товстою i щiльною шкiрною тканиною спочатку виконують попереднє пiкелювання за температури 42–45 °С протягом 12–14 год у розчинi, г/л: хлориду натрiю –

50–60, сірчаної кислоти – 3,0–4,0 і ПАР – 1,0. Після попереднього пікелювання шкірки складають для пролежування протягом 96–120 год. Наступне пікелювання-дублення починають у розчині хлориду натрію з додаванням 4,0 г/л оцтової кислоти і 1,0 г/л ПАР та подальшим переведенням процесу в стадію дублення. Пікельний розчин перемішують протягом 20 хв при завантажуванні матеріалів і шкірок, потім по 10 хв кожен наступну годину оброблення.

Шкурки з товстою і щільною шкірною тканиною також рекомендують обробляти за схемою ступінчастого комбінованого пікелювання з використанням сірчаної, оцтової та мурашиної кислот.

Режим пікелювання *шкірок нутрії* також залежить від товщини та щільності шкірної тканини. Існує кілька варіантів однофазного і двофазного пікелювання, які враховують особливості будови шкірок. За одним із варіантів оброблення виконують у розчині, г/л: хлориду натрію – 50, мурашиної кислоти – 3 і оцтової – 6 або лише оцтової – 12. Пікелювання виконують за температури 30 °С протягом 14–16 год. Оброблюючи рідину з шкірами перемішують при завантажуванні 20 хв і по 5 хв кожної наступної години.

При виробництві шкір для верху взуття рН голини після пікелювання має бути 4,0–4,5. Індикатор метиловий червоний забарвлює зріз голини в червоний колір (Додаток Б). Вміст кислоти у відпрацьованому пікелі – не більше 0,3–0,4 г/л, хлориду натрію – не менше 40 г/л, рН 2,8–3,2.

При виробництві шкір для низу взуття після пікелювання зовнішні шари голини мають рН 3,6–4,0; внутрішній шар – 5,0–6,0 – синій.

Недостатня пропікельованість голини впливає на якість виконання наступного дублення. У цьому разі дубитель буде відкладатись на поверхні дерми через недостатню дифузію у її товщу, що призведе до появи різних дефектів дублення, а також до ламкості та жорсткості лицьового шару готової шкіри. Причинами недостатньої пропікельованості може бути низька концентрація кислот у пікелі, зумовлена неправильною її витратою і підвищеним РК, або низька концентрація хлориду натрію, що сприяє появі кислотної бубняви.

У хутровому виробництві недостатня пропікельованість призводить до отримання жорсткого, нетягучого напівфабрикату з плоскою недостатньо сформованою шкірною тканиною.

## **2.5 Солювання**

Солювання – оброблення голини розчинами солей високої концентрації – можна застосовувати як підготовчий процес до хромового дублення. На відміну від пікелювання, яке супроводжується руйнуванням пептидних зв'язків білка, при солюванні зміцнюється структура колагену. Так, міцність дерми при розриві після пікелювання становить 85–87 %, а після солювання – 107–109 % її міцності до оброблення.

*Механізм солювання* полягає у зневоднюванні структурних елементів дерми і зворотному формуванні її об'єму. У результаті зневоднення об'єм окремих структурних елементів зменшується, а простір між ними збільшується, тому проникність дерми сильно зростає.

Зневоднення голини спричинює деяке зменшення її площі, особливо на периферійних ділянках, за рахунок чого

збільшується щільність і товщина напівфабрикату. Формування об'єму сприяє тому, що дерма після солювання у процесі сушіння не перетворюється в пергамент (тобто не роговіє), а зберігає шкіроподібну волокнисту структуру.

Солювання застосовується при обробленні худі та пухкої сировини, що має тонкі й неміцні поли, з метою зміцнення готових шкір, вирівнювання їх товщини і щільності за площею. Зокрема солювання може використовуватись при виробництві шеврету, сириці, при обробленні сходів для підшовної шкіри. Якщо нейтральну голину обробити кислими розчинами хромових сполук, то в присутності солі хромове дублення може відбуватися швидше, оскільки дубильні сполуки низької основності завдяки меншій молекулярній масі краще дифундують у голину. Але для хорошої дифузії дерма повинна мати достатню проникність, що й забезпечується за допомогою сольового оброблення. Відсутність кислоти в цьому разі компенсується за рахунок нижчої основності дубильних сполук хрому.

Найчастіше для солювання використовують сульфати амонію та натрію з додаванням хлориду натрію, іноді сірчаної кислоти. Висока зневоднююча дія сульфатів пояснюється сильною гідратацією йона  $SO_4^{2-}$ . При цьому максимальна кількість води, яка припадає на один сульфат-йон, дорівнює 40 молекулам, а на хлорид-йон – 4,8 молекули.

Процес солювання виконують в рухомому апараті й так само, як і пікелювання, суміщують з хромовим дубленням. Голину обробляють за РК = 0,5–1,2 і температури 25–30 °С протягом 1,5–8 год залежно від її виду і товщини.

Для солювання овчин у барабан з голиною заливають необхідну кількість води і завантажують хімічні матеріали, %:

хлорид натрію – 5 і сульфат амонію – 3,5. Після 10–15 хв обертання з метою знежирювання додають розчин ПАР у кількості 2–3 %. Після закінчення солювання в барабан добавляють хромовий дубитель.

У процесі підготовки голини при виробництві шкір для низу взуття, устілкових і юхтових солювання виконують розчином сульфату амонію (5–7 %) і сірчаної кислоти (0,4–0,6 %), яку заливають у барабан через 30 хв після додавання сульфату амонію. Частково сульфат амонію можна замінити хлоридом натрію. У цьому разі витрати складають %: сірчаної кислоти – 0,9–1,1, сульфату амонію – 2–3, хлориду натрію – 4–5. рН голини після солювання має бути 6,5–6,8, а при застосуванні сірчаної кислоти – 5,5–6,0.

При виробництві сириці виконують солювання голини за РК = 1,0–1,5, температури 23–30°C протягом 3–6 год з використанням 90–110 г/л сульфату амонію та до 0,5 % сірчаної кислоти. Сольовий розчин на початку процесу повинен мати рН 4,0–6,0, а відпрацьований – 5,0–6,5 за концентрації сульфату амонію 65–80 г/л.

Після солювання голину складають у штабель на 6–9 год для обтікання, потім виконуються сушильно-зволожувальні процеси, м'яття і жирування в барабані та наступні оздоблювальні процеси і операції.

## **2.6 Квашення**

Квашення являє собою оброблення шкір хлібними квасами і хлоридом натрію. Хлібне квашення є класичним способом вичинювання хутрових шкір. Воно відоме здавна

і тривалий час використовувалось для оброблення усіх видів хутрової сировини, оскільки забезпечувало найвищу якість шкірної тканини. При оцінці різноманітних способів вичинювання м'якість і тягучість квашених шкур досі беруть за еталон найвищої якості напівфабрикату. Нині хлібне квашення застосовують лише при обробленні чистопородних шкур каракуля сухосоленого способу консервування і частково при вичинюванні шкурок білки, крота, козлика і мерлушки.

Квасильний розчин готують із грубо розмеленого вівсяного та ячмінного борошна або висівок, котрі перемішують у воді за температури 40–42°C і витримують до 12 год для закисання. Борошно чи висівки, які застосовуються для квашення, містять крохмаль, ензими, цукристі речовини і клітковину. Крохмаль у гарячій воді набухає і його частинки перетворюються в клейстер.

Ензими, які присутні в борошні, відіграють при квашенні важливу роль. Зерна злаків складаються з оболонки, ендосперми і зародку. В оболонці й зародку містяться амілолітичні та протеолітичні ензими, а в ендоспермі – крохмаль. Крохмаль вміщує два ензими: амілазу – всередині зерен і амілопектин – в оболонці. Для квашення використовують розмелені зерна, не відділяючи оболонки (лузгу і висівки), у яких містяться амілолітичні ензими, що перетворюють крохмаль у органічні кислоти.

Під дією ензимів, а також молочнокислих бактерій крохмаль оцукрюється і поступово перетворюється в цукри – мальтозу, а потім глюкозу. Остання розкладається на органічні кислоти – молочну, оцтову, мурашину, масляну та газоподібні продукти (вуглекислий газ, азот, водень тощо). При бродінні цукрів

найбільше утворюється молочної кислоти (до 70 % загальної кількості), причому з часом її вміст щодо інших кислот зростає.

У приготовленому квасильному розчині концентрація кислоти становить 4–5 г/л. У процесі квашення накопичуються органічні кислоти, в кінці процесу їх вміст складає 16–20 г/л. Отже, при квашенні шкіри обробляють органічними кислотами і хлоридом натрію так само, як і при пікелюванні.

Для приготування квасильного розчину можна використовувати солодові ростки. Їх отримують, пророщуючи в певних умовах попередньо замочені зерна ячменю. В результаті пророщування зерна змінюється його хімічний склад і підвищується активність ферментів. Протеолітична активність солодових ростків у 8–10 разів перевищує активність борошна.

### **2.6.1 Дія квасильного розчину на шкіри**

В результаті квашення відбуваються характерні зміни в мікроструктурі шкірної тканини. Під дією квасильного розчину переплетені колагенові пучки розділяються на окремі структурні елементи (дрібніші, ніж при пікелюванні). При цьому їх середній діаметр зменшується з 13–15 до 1–2 мкм, тобто колагенові пучки розпадаються на 10 і більше дрібних структурних елементів. У звичайних пікельних розчинах такого глибокого розпушування структури не відбувається (діаметр найтонших елементів 3–4 мкм). Тонка структура колагену при квашенні суттєво не змінюється.

Особливо чітко характерна дефібрилізація проявляється в сировині з простою будовою шкірної тканини, тобто коли колагенові пучки складаються безпосередньо з фібрил (шкурки

каракуля, зайця, білки). При складній будові пучків з проміжними структурами (фібрили–волокна–пучки волокон) такого глибокого розпушування не відбувається, зокрема при обробленні шкурок кроля, норки, ондатри та ін.).

Дія квасильного розчину на шкірну тканину, яка забезпечує тонке розпушування структури, позитивно впливає на міцність і тягучість сосочкового шару і сприяє зниженню поширеного дефекту каракулево-мерлушкового напівфабрикату – розтріскування сосочкового шару та розшарування шкірної тканини. Так, навантаження при розтріскуванні сосочкового шару мерлушки, яка вироблена квашенням, становить 92 Н, а пікелюванням – 55 Н.

Специфічні зміни в мікроструктурі й тонке розпушування сполучної тканини в результаті квашення, пояснюються сумарним впливом пікелювання сумішшю органічних кислот, які утворюються при бродінні, та м'якшення протеолітичними ензимами, які містяться у використуваному борошні.

Рослинні протеїнази квасильного розчину в першу чергу діють на крупніші структурні елементи шкірної тканини, не руйнуючи тонкої структури колагену. У волокнистій будові колагену після квашення переважають відкриті пучки, тонко розщеплені на дрібніші структурні елементи. При цьому вихід продуктів глибокого розпаду колагену незначний.

Протеолітичні та муколітичні ензими квасильного розчину також істотно впливають на білково-вуглеводні комплекси, вимиваючи їх з дерми. У структурі шкірної тканини мукополісахариди сорбуються на поверхні фібрил у виді тонких ізолюючих ущільнень – перетяжок, які запобігають злипанню



суміжних фібрил і зумовляють відмінність їх поверхневих і глибинних зон.

Найбільше мукополісахаридів міститься в огузковій частині шкіри, а найменше – у полах. У сосочковому шарі вуглеводних компонентів більше, ніж у сітчастому та підшкірному. Вони також вистеляють внутрішню частину кореневої піхви волосної сумки.

Незважаючи на незначний вміст вуглеводів у шкірній тканині (1–3 %) порівняно з колагеном, вони мають велике значення при вичинованні хутрових шкір. Вуглеводні компоненти входять до складу сполучної тканини в основному міжволоконної речовини у виді комплексів з білками, з'єднаних ковалентними та іншими, дещо слабшими зв'язками. Видаляються вони дуже важко – лише при повному гідролізі білково-вуглеводних комплексів.

При видаленні з міжволоконної речовини певної частини вуглеводів, які склеюють структурні елементи, шкірна тканина розпушується. Для досягнення дуже тонкого розпушування структури зі шкіри необхідно видалити до 50–60 % початкового вмісту вуглеводних компонентів.

Існує деякий оптимум видалення вуглеводних компонентів, порушення якого може призвести до небажаних змін механічних властивостей шкірної тканини і особливо слабого сосочкового шару. При встановленні параметрів оброблення різними реагентами (ензимами, кислотами та ін.) не потрібно повністю видаляти всі вуглеводні компоненти, які входять до складу структурних елементів і міжволоконної речовини. Однак у межах оптимуму існує така залежність: чим більше видаляється мукополісахаридів, тим досягається при цьому тонше розділення пучків.

Отже, у квасильному розчині основними чинниками, які забезпечують дуже тонке розпушування шкірної тканини, є руйнування і видалення з неї білково-вуглеводних комплексів у результаті дії рослинних ензимів (протеаз, глікозидаз та ін.), які містяться в оболонці та зародку зерна. У сприятливих умовах дії цих ензимів (рН 4,0–6,0, температура розчину 38 °С, тривалість 4–5 діб) найповніше реалізується їх активність, тобто здатність каталізувати гідроліз мукополісахаридів і видаляти їх зі шкірної тканини, а також зруйнувати неміцні місточки за участю альдегідних груп колагену.

Іншим не менш важливим складовим процесом квашення, що зумовлює характерне розпушування шкірної тканини, є дія суміші органічних кислот, які утворюються в результаті гідролізу крохмалю під дією глікозидазних (амілолітичних) ензимів, що містяться в борошні.

Раніше вважалося, що в створенні пікелюючого ефекту квасильного розчину переважну роль відіграє молочна кислота, а присутність оцтової кислоти навіть дещо знижує цей ефект. Однак за слабого пікелювання при отриманні шкірної тканини високої якості на ефективність квашення впливає в першу чергу кислотність середовища – (рН 4,0–4,5) незалежно від природи утворених кислот. Порівняння м'якшильної дії різних органічних кислот дало приблизно однакові результати. Отже, природа органічної кислоти відіграє другорядну роль порівняно з іншими параметрами квашення: рН, температурою і тривалістю.

Переважаюче утворення молочної кислоти (до 70 %) при квашенні, очевидно, є обмежувальним чинником для розвитку гнильних бактерій і забезпечує високу стабільність мікробіологічних процесів. Встановлено, що молочнокислі бактерії спочатку оточують дріжджові клітини, а потім проникають усередину і руйнують їх.

Підвищена температура, накопичення кислот і перемішування розчину перешкоджають розвитку побічних організмів. У процесі квашення утворюється стабільна система молочнокислих бактерій.

Для ефективного протікання мікробіологічних процесів і переважного розвитку молочнокислого бродіння квасильний розчин має вміщувати білки певного виду. Молочнокислі бактерії засвоюють лише ті білки, які містяться в зернах злаків. Тому оптимальну концентрацію борошна для квашення вибирають з урахуванням забезпечення білкового харчування молочнокислих бактерій і відповідного накопичення органічних кислот. Такі умови створюються при порівняно високій концентрації борошна (80–110 г/л). Але його основна складова частина – крохмаль (56,4 % загальної маси) використовується у невеликій кількості (не більше 10 %), оскільки лише незначна його частина здатна перетворюватись у цукри під дією діастатичних ензимів. Значна частина не клейстеризованого крохмалю не перетворюється в кислоти, а є відходом, що дуже знижує економічність квашення.

Отже, квашення є складним біохімічним процесом, у якому проявляється сумарна дія рослинних ензимів на білково-вуглеводні комплекси і частково на колаген, а також дія суміші органічних кислот, які утворюються в результаті бродіння. При цьому дія всіх присутніх у розчині органічних кислот проявляється у двох стадіях: на початку квашення при невисокій кислотності – 4–6 г/л (рН 4,0–4,5) і в кінці квашення при значно вищій кислотності – 16–20 г/л у перерахунку на молочну кислоту при рН 3,6–3,8. У першій стадії переважає дія слабого пікелювання, яке сприяє вимиванню вуглеводних компонентів і розпушуванню волокнистої структури. У кінці квашення додається дія звичайного органічного пікелювання. Тобто суміші органічних кислот за сприятливих

умов (рН 3,8–4,5, температури 37–38 °С і тривалості процесу до 144 год) забезпечують додаткове видалення мукополісахаридів, які склеюють структурні елементи, і часткове зневоднення шкірної тканини.

Таким чином, сумарна дія комплексу ензимів (протеолітичних і глікозідазних) та суміші органічних кислот за сприятливих умов, оброблення забезпечує характерне розпушування структури, при якому досягається висока тягучість і м'якість шкірної тканини:

До переваг квашення також належить зменшення товщини і маси шкірної тканини на 20–25 % і підвищення виходу площі. Зокрема, площа вироблених шкурок білки порівняно з площею сировини збільшується при квашенні на 28–30 %, а при пікелюванні лише на 10–12 %.

Недоліками квашення є велика тривалість оброблення (до 3–6 діб), значні витрати харчових продуктів (до 40 кг борошна на 100 шкурок), відсутність об'єктивного способу контролю прокрашування шкірної тканини та труднощі регулювання процесу. До недоліків квашення належить також часткове пошкодження найбільш лабільних епітелійних компонентів волосяних сумок, яке спричинює ослаблення зв'язку волосу зі шкірною тканиною, насамперед у пахвинах шкури. Ступінь пошкодження кератинів волосяної сумки залежить від стадії їх ороговіння.

У каракуля в період забою тварин волосяний покрив інтенсивно розвивається. Тому при тривалому квашенні шкурок пошкоджуються волосяні сумки і ослаблюється зв'язок волосу зі шкірною тканиною. При цьому набухають і розчиняються неороговілі епітелійні компоненти волосяних сумок. Клітинна

структура зовнішньої частини кореневої піхви порушується і перетворюється в беструктурну масу. У внутрішній кореневій піхві розчиняються сполучні елементи, що призводить до ослаблення зв'язку волосу зі шкірною тканиною у 2–3 рази.

На виконання процесу квашення впливають температура, рН, тривалість процесу та присутність хлориду натрію. Від температури квасильного розчину залежить активність ензимів, інтенсивність розвитку бактерій і взаємодія кислоти з активними групами колагену. Оптимальна температура квашення – 37–40 °С. Підвищення або зниження її створює несприятливі умови для накопичення молочної кислоти.

Кислотність середовища впливає на активність ензимів, що містяться в квасильному розчині. Як зазначалося, найбільша активність протеолітичних ензимів відмічається в нейтральному та слабкокислому середовищах (рисунок 2.12). При зниженні рН їх активність зменшується. Амілолітичні ензими, що сприяють перетворенню вуглеводів на органічні кислоти, оптимальну активність виявляють за рН = 4–6.

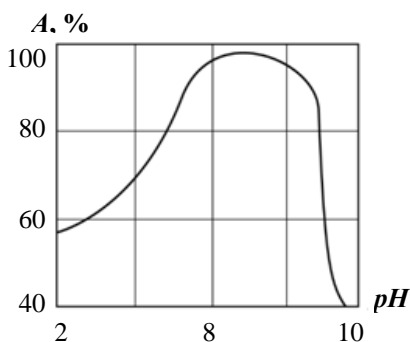


Рисунок 2.12– Залежність активності ензимів вівса від рН технологічного розчину

На початку процесу квашення за низької концентрації органічних кислот переважають м'якшильна та розпушуюча дії ензимів на шкірну тканину. При недостатньому контролі процесу це може призвести до появи текучості волосу і псування напівфабрикату. Тому початкова кислотність квасильного розчину перед завантажуванням шкіур має становити 3–5 г/л. У міру накопичення кислот і зниження рН середовища при квашенні починають переважати розпушуюча дія і характерне зневоднювання суміші органічних кислот високої концентрації.

*Тривалість процесу* залежить від складу і якості матеріалів та властивостей оброблюваної сировини. Збільшення тривалості квашення поглиблює всі зміни в структурі шкірної тканини. Надмірне перебування шкіур у квасильному розчині призводить до ослаблення зв'язку волосу зі шкірною тканиною, особливо в пахвинах.

*Присутність хлориду натрію*, як і при пікелюванні, запобігає появі кислотної бубняви дерми і майже не впливає на ензимні та мікробіологічні процеси при квашенні.

## **2.6.2 Практичне виконання квашення**

Квашення виконують занурювальним способом протягом 4–5 діб залежно від характеру сировини. Вівсяне борошно переміщують з теплою водою за температури 45 °С із розрахунку 75 % його загальної витрати і додають певну кількість закисних старих квасів для інтенсифікації бродіння. Закисання триває 1–2 доби за температурі 37–40 °С до досягнення потрібної кислотності (3–4 г/л в розрахунку на оцгову кислоту). Отриману дисперсію розбавляють теплою водою до вмісту

борошна 110 г/л, потім додають 50–60 г/л хлориду натрію і завантажують шкурки. Квашення виконують за РК = 8 у барабані, який дає змогу постійно підтримувати необхідну температуру. Обертання барабана мінімальне – 2–3 обороти кілька разів протягом доби.

Цей спосіб практично добре відпрацьований, і при точному дотримуванні всіх параметрів процес відбувається стабільно, без будь-яких відхилень. Однак матеріали використовуються досить нераціонально.

Квашення м'ясою та солодовими ростками виконують таким чином. У барабан з водою температурою 40–42 °С завантажують 40–50 г/л м'яси та 30–40 г/л солодових ростків і додають закваску. Через кілька годин, коли кислотність розчину досягне 4–5 г/л в розрахунку на молочну кислоту, додають хлорид натрію і завантажують шкурки. Тривалість квашення – 4–6 діб.

При квашенні контролюють температуру розчину, РК і концентрацію використовуваних реагентів. Перед приготуванням квасильного розчину необхідно також перевірити якість борошна.

Готовність шкурок визначають органолептично за їх розпушеністю і пластичністю. У готових шкур бахтарм'яний бік дерми світліший, при складанні та натисканні на шкірну тканину з'являється сушинка. Зв'язок волосу з дермою в кінці квашення може слабшати, насамперед у пахвинах. За цією ознакою визначають необхідність вивантажування шкур з розчину.

Після квашення не можна залишати шкури на пролежуванні, оскільки це може призвести до сильного ослаблення

волосяного покриву. Шкури з ослабленим волосяним покривом відсортовують і обробляють пікелюванням. Не допускається обробляти квашенням шкіри із замаскованими дефектами та бактеріальні.

При недостатій кислотності квасильного розчину виникає недопикельованість шкурок. Недостатнє накопичення кислоти в розчині може бути наслідком використання неякісного борошна або недотримання необхідної температури. У цьому разі активізуються ензими, дія яких може призвести до ослаблення зв'язку волосу з дермою. У такому разі в розчин потрібно додати мінеральну кислоту і перевести квашення в пікелювання. Недостатнє м'якшення шкір може бути обумовлене зниженням ензимної активності застосовуваних матеріалів, швидким накопиченням органічних кислот або зниженням температури розчину.

З метою економії борошна для деяких видів хутрових шкур – мерлушки, козлика та ін. застосовують спосіб так званого м'якшення-пикелювання. Він полягає у тому, що ензими борошна краще діють на шкіру в слабкокислому середовищі. Тому спочатку використовують м'якшильні властивості розчину при низькій кислотності, а потім його пікелюючу дію при додаванні кислоти.

Квасильний розчин можна готувати з борошна або солодових ростків. Відмочені й проміздрені шкіри завантажують у свіжоприготовлений розчин з вмістом 40–60 г/л вівсяного борошна та 20 г/л хлориду натрію за температури 37–39 °С. Через 24–36 год вміст хлориду натрію доводять до 50 г/л. Оброблення триває 48 год. Потім у розчин додають 5 г/л



сірчаної кислоти або 8 г/л оцтової. Процес продовжують ще 24 год. Бажано також застосовувати антисептики.

Використання цього способу дає змогу значно скоротити виробничий цикл і зекономити борошно. Шкурки після м'якшення-пикелювання мають гарну розтяжність і м'яку шкірну тканину. Однак виконання м'якшення-пикелювання не позбавлене тих недоліків, які властиві способам з використанням харчових продуктів. Регулювання і контроль процесу також ускладнюються.

Перспективнішим є виконання м'якшення із застосуванням ензимних реагентів цілеспрямованої дії.

*Ензимне м'якшення хутрових шкур, як і м'якшення голини, являє собою оброблення ензимними реагентами у водному середовищі за температури 35–37 °С з метою надання шкірній тканині хутра м'якості й пластичності без ослаблення зв'язку волосяного покриву зі шкірною тканиною. У процесі м'якшення відбувається подальше видалення міжволоконної речовини (білків, вуглеводів та їх компонентів) і дефібрилізація структурних елементів шкірної тканини.*

При ензимному м'якшенні отримують значно м'якшу шкірну тканину порівняно з оцтовокислим і сірчанокислим пикелюванням. При м'якшенні зі шкури видаляється більша кількість вуглеводів і неколагенових білків, ніж при інших обробленнях. Для м'якшення хутрових шкур найдоцільніше використовувати глікозидазні та поліазні ензимні реагенти, які характеризуються кількома активностями: глікозидазною, амілазною, мальтозною, а також протейназною (кислою та нейтральною).

Механізм м'якшення шкірної тканини глікозидазними ензимними реагентами полягає в гідролізі вуглеводних

компонентів, зокрема мукополісахаридів, які містяться в між-волоконній речовині не лише між колагеновими пучками волокон, а й усередині їх між тонкими волокнами. Гідроліз вуглеводних компонентів між волоконної речовини супроводжується розділенням волокнистої структури дерми і колагенових пучків на тонші структурні елементи. М'якшення глікозидазними ензимними реагентами помітно не впливає на міцність зв'язку волосу з дермою, що є важливою умовою при обробленні хутрових шкур.

У хутровому виробництві широко застосовуються ензимні реагенти мікробіологічного походження: мальтаваморин Г10×, пектаваморин П10× і пектофоетидин П10×. Вони містять низку ензимів: мальтазу, амілазу, протейназу, пектиназу та ін., кожен з яких характеризується певною активністю за необхідних рН і температури. Зокрема оптимальна мальтазна активність у мальтаваморину Г10× спостерігається за рН 4,5–4,7, а протейназна – за рН 2,0–2,5. Регулюванням рН досягають підвищення активності одного ензиму внаслідок зниження іншого. За рН 4,7 протейназна активність мальтаваморину буде мінімальною, що сприяє міцності зв'язку волосу зі шкірною тканиною. Найкращі розпушування і м'якість шкірної тканини досягаються при використанні реагентів мальтаваморину Г10× та пектава-морину П10×.

З метою створення оптимальних умов для дії ензимних реагентів у схемі ензимного оброблення хутрових шкур передбачено три етапи: попереднє пікелювання, м'якшення і пікелювання, які імітують схему дії компонентів квасильного розчину.

Па першій підготовчій стадії в розчині оцтової кислоти концентрацією 1,5 г/л досягається рН шкірної тканини 4,5–5,0,

який необхідний для оптимальної дії застосовуваних муколітичних чи пектолітичних реагентів. За сприятливих умов (температури 38–40 °С і рН 4,0–4,5) колаген дерми частково розпушується в результаті пептизації та вимивання частини вуглеводних компонентів (до 40 мг/л). При тривалості першої стадії 4–5 год вимивається незначна кількість вуглеводних компонентів. Зі збільшенням тривалості до 18–24 год кількість вимитих вуглеводів і ступінь розпушення шкірної тканини значно підвищуються.

На другій стадії відбувається м'якшення шкірної тканини ензимними реагентами, при якому інтенсивно вимиваються мукополісахариди (до 100 мг/л) і розпушується волокниста структура дерми. Наступне пікелювання – третя стадія в розчині сірчаної кислоти і хлориду натрію завершує оброблення, фіксуючи розпушений стан шляхом зневоднювання структури шкірної тканини.

Усі три стадії виконують за схемою суміщеного оброблення без вивантажування шкур, послідовно добавляючи необхідні реагенти. Кожна з трьох стадій по-своєму впливає на волокнисту структуру, тому виключення будь-якої з них (підготовчої чи заключної) стрімко знижує ефект ензимного м'якшення.

Для *хутрових овчин* процес м'якшення виконують за РК = 7 і температури 42 °С протягом 16 год. Склад розчину, г/л: хлорид натрію – 40; оцтова кислота – 1,5; фторсилікат натрію – 1. Через 4 год добавляють реагент пектаваморин П10× – 0,2 чи пектофоетидин П10× – 0,2 або мальтаваморин Г10× – 0,25. Через 12 год від початку процесу додають 1,2 г/л сірчаної кислоти.

Щільні *шубні овчини* м'якшать за  $RK = 7$  і температури  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Спочатку в розчин дозують  $1\text{ г/л}$  оцтової кислоти, а через  $1\text{ год}$  додають  $0,35\text{ г/л}$  ензимного реагенту пектафоеїдину П10х. При цьому початковий рН розчину –  $4,2\text{--}4,7$ , кінцевий –  $5,0$ . Потім суміщують пікелювання-дублення-жирування.

Порівняння якості шкур овчин, оброблених за різними методиками пікелювання та м'якшення, показало, що за основними показниками (ступенем розпушення структури, м'якістю шкірної тканини, коефіцієнтом пластичності, виходом площі) найефективнішою є ензимне оброблення напівфабрикату. Деяко поступається їй слабке та комбіноване пікелювання, а найгірші результати показало оброблення з використанням сірчанокислого пікелювання.

Після квашення не можна залишати шкури на пролежуванні, оскільки це може призвести до сильного ослаблення волосяного покриву. Шкури з ослабленим волосяним покривом відсортовують обробляють пікелюванням. Не допускається обробляти квашенням шкури із замаскованими дефектами та бактеріальні.

При недостатній кислотності квасильного розчину виникає недопикельованість шкурок. Недостатнє накопичення кислоти в розчині може бути наслідком використання неякісного борошна або недотримання необхідної температури. У цьому разі активізуються ензими, дія яких може призвести до ослаблення зв'язку волосу з дермою. У такому разі в розчин потрібно додати мінеральну кислоту і перевести квашення в пікелювання. Недостатнє м'якшення шкур може бути обумовлене зниженням ензимної активності застосовуваних матеріалів, швидким накопиченням органічних кислот чи зниженням температури розчину.

## ПІСЛЯМОВА

Велика кількість відмочувально-переддубильних процесів у технології виробництва шкіри і хутра обумовлена широким асортиментом видів сировини та формуванням з них матеріалів певного призначення. При цьому виникає необхідність використання великої кількості специфічних хімічних реагентів та інформації про їх особливості колоїдно-хімічної взаємодії зі складовими шкур тварин. На ефективність проведення таких процесів, у тому числі їх тривалості, крім хімічної активності реагентів впливає структурний стан напівфабрикату на різних стадіях його оброблення. При цьому використання активованої води як хімічного реагенту дозволяє скоротити витрати реагентів і тривалість проведення окремих технологічних стадій.

Важливою умовою ефективного проведення колоїдно-хімічних відмочувально-переддубильних процесів у виробництві шкіри та хутра є максимальне збереження колагену при врахуванні природи сировини, виду її консервування та особливостей взаємодії хімічних реагентів з напівфабрикатом. При цьому структурно-активний колаген дерми утворюється в лужному і кислому середовищі відповідно на стадіях зневолощування-зоління та пікелювання шкіряного і хутрового напівфабрикату внаслідок йонізації функціональних груп

основного і кислотного характеру. При цьому відбувається дефібрилізація дерми шкіряної сировини, ступінь якої залежить від інтенсивності її бубнявіння.

Враховуючи необхідність збереження волосяного покриву при виготовленні хутра активація основних і кислотних груп колагену відбувається в кислому середовищі в процесі тривалого пікелювання. При цьому для досягнення високого ступеня пластичності шкірної тканини хутра тривалий процес пікелювання проводиться комбінованим способом чи поступовим підвищенням кислотності робочого розчину, що сприяє видаленню білково-вуглеводневих речовин з напівфабрикату та встановленню однакового значення рН в його об'ємі.

При цьому особливістю відмочувально-переддубильних процесів є використання широкого асортименту поверхнево-активних речовин і ензимних реагентів, які забезпечують отримання структурно-активного колагенового напівфабрикату. Контрольоване проведення комплексу відмочувально-переддубильних процесів у технології виготовлення шкіри і хутра забезпечує ефективне проведення дублення отриманого напівфабрикату і подальших технологічних процесів і операцій та отримання якісних шкіряних і хутрових матеріалів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Андреева О. А., Грищенко І. М., Зварич І. Т. Особливості шкіряно-хутрової сировини : монографія / за заг. ред. І. М. Грищенка. Київ : Світ успіху, 2018. 416 с.
2. Грищенко І. М., Данилкович А. Г., Зварич І. Т. Ефективні екологоорієнтовані технології виробництва хутрових і шкіряних матеріалів : монографія / за заг. ред. І. М. Грищенка. Київ : Світ успіху, 2018. 352 с.
3. Грищенко І. М., Зварич І. Т., Охмат О. А. Технологічне обладнання для виробництва хутра і шкіри в інноваційній економіці : монографія / за заг. ред. І. М. Грищенка. Київ : Світ успіху, 2018. 272 с.
4. Данилкович А. Г., Гвоздяк П. І., Романюк О. О., Ковтуненко О. В. Зневолошування шкур тварин з використанням бактеріального препарату *Bacillus subtilis*. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2013. № 5/6. С. 43–46.
5. Данилкович А. Г. Інноваційні технології виробництва шкіряно-хутрової продукції : підручник. Київ : Фенікс, 2018. 284 с.
6. Данилкович А. Г., Ліщук В. І. Екологічні особливості відмочувально-зольних процесів у виробництві шкір. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2022. № 4(311). С. 82–86.
7. Данилкович А. Г., Ліщук В. І., Стрембулевич Л. В. Сучасне виробництво хутра : навч. посібник / за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2015. 320 с.
8. Данилкович А. Г., Ліщук В. І. Технологія і обладнання шкіряно-хутрового виробництва. 2 вид., перероб. і допов. : навч. посібник. Київ : Фенікс, 2007. 310 с.
9. Данилкович А. Г., Ліщук В. І., Охмат О. А. Біотехнологічні процеси в технології формування шкіряних матеріалів. *Наукові праці НУХТ*, 2018, Т. 24, № 5, С. 15–24.
10. Данилкович А. Г., Ліщук В. І., Романюк О. О. Екологічно орієнтована технологія виготовлення гідрофобізованого хутрового велюру // Перспективні матеріали та інноваційні технології: біотехнологія, прикладна хімія та екологія : кол. монографія / заг. ред. О. Р. Мокроусової. Київ : Світ успіху, 2020. С. 334–351.
11. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р. Екоєфективні технології формування еластичних шкіряних матеріалів : монографія. Київ : Фенікс, 2017. 277 с.

12. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посібник / під ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2009. 580 с.
13. Данилкович А. Г. Основні матеріали і технології виробництва шкіри : навч. посіб. Київ : Фенікс, 2016. 175 с.
14. Данилкович А. Г., Романюк О. О. Ферментна обробка шкіряного напівфабрикату в процесі м'якшення / А. Г. Данилкович. *ВЕЖПТ*. 2014. Т. 3. № 6. С. 23–27.
15. Данилкович А. Г., Сангінова О. В., Ліщук В. І. Колоїдно-хімічні аспекти відмочувально-зольних процесів виготовлення еластичних шкір. *Матеріали XXII Міжнар. н.-пр. конференції: Екологія. Людина. Суспільство*. Київ, 2021. С. 149–152.
16. Журавський В. А., Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. Технологія шкіри та хутра : підручник. Київ : ДАЛПУ, 1996. 744 с.
17. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів : монографія в 2 ч. Ч. 1 Екологічно орієнтовні технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів / за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2011. 438 с.
18. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів : монографія / А. Г. Данилкович, І. М. Грищенко, В. І. Ліщук та ін. ; за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2012. 344 с.
19. Касьян Е. Є. Основи технології шкіри та хутра : навч. посібник. Київ : КНУТД. 2001. 252 с.
20. Ліщук В. І., Войцеховська Т. Г., Данилкович А. Г. Використання багатокритеріальної оптимізації для пошуку компромісної області процесу зоління. *Легка промисловість*. 2007. № 1. С. 37–39.
21. Ліщук В. І., Данилкович А. Г. Зневолошування-зоління шкур великої рогатої худоби зі збереженням волосу. *Вісник КНУТД*. 2005. № 3. С. 73–76.
22. Ліщук В. І., Данилкович А. Г. Еволюція волокнистої структури дерми у зольно-дубильних процесах виробництва шкіри. *Вісник КНУТД*. 2010. № 4. С. 265–271.
23. Ліщук В. І., Данилкович А. Г., Жигоцький О. Г. Екологічно орієнтовані технології відмочувально-зольних процесів у виробництві шкіри. *Легка промисловість*. 2011. № 4. С. 40–42.



24. Ліщук В. І., Данилкович А. Г., Жигоцький О. Г. Проблема зневолошування шкур ссавців зі збереженням волосу. *Вісник КНУТД*. 2005. № 5. С. 109–115.
25. Ліщук В. І., Данилкович А. Г., Жигоцький О. Г. Щодо ефекту пігментації волосяного покриву під час зневолошування шкур великої рогатої худоби. *Легка промисловість*. 2005. № 3. С. 41–43.
26. Ліщук В. І., Данилкович А. Г. Зневолошування-зоління шкур великої рогатої худоби зі збереженням волосу. *Вісник КНУТД*. 2005, № 3. С. 73–76.
27. Ліщук В. І., Данилкович А. Г. Фізико-хімічні аспекти формування структури голини. *Вісник КНУТД*. 2005. № 2. С. 59–68.
28. Ліщук В. І., Данилкович А. Г. Деформаційні властивості голини і готової шкіри. *Легка пром-сть*. 2005. № 2. С. 51–53.
29. Ліщук В. І. Експериментальне моделювання процесу зоління зневолошеної сировини великої рогатої худоби / В. І. Ліщук // *Вісник КНУТД*. 2010. № 2. С. 60–64.
30. Ліщук В. І., Кострицький В. В., Данилкович А. Г. Структурно-технологічна модель волокнистої будови дерми шкур тварин. *Вісник КНУТД*. 2009. № 5. С. 180–185.
31. Ліщук В. І., Кострицький В. В., Данилкович А. Г. Дифузійна теорія масообміну у виробництві шкіри. Загальні принципи постановки проблеми. *Вісник КНУТД*. 2009. № 6. С. 88–94.
32. Ліщук В. І., Кострицький В. В., Данилкович А. Г. Дифузійна теорія масообміну у виробництві шкіри. Моделювання процесу зоління шкіряної сировини. *Вісник КНУТД*. 2010. № 1. С. 201–209.
33. Пат. 60836 Україна. МПК С14С 1/00. Спосіб відмочування хутрової сировини / Савченко Г. В., Злотенко Б. М., Цимбаленко О. П., Матвієнко О. А., Данилкович А. Г.; опубл. 25.06.2011. Бюл. 12.
34. Пат. 86367 Україна. МПК С14С 3/00. Спосіб обробки хутрової сировини / Романюк О. О., Скідан В. В., Цимбаленко О. П., Данилкович А. Г. Злотенко Б. М., Мельник М. В.; опубл. 25.12.2013. Бюл. 24.
35. Пат. 94750 Україна. МПК С14С 3/00. Спосіб обробки хутрової овчини / Скідан В. В., Романюк О. О., Данилкович А. Г., Мельник М. В.; опубл. 25.11.2014. Бюл. 22.
36. Пат. 104034 Україна. МПК С14С 1/00. Спосіб відмочування мокросолоної шкіряної сировини / Данилкович А. Г.; опубл. 12.01.2016. Бюл. 1.

37. Пат. 104035 Україна. МПК С14С 1/00. Спосіб обробки прісно-сухої та сухо-соленої шкіряної сировини / Данилкович А. Г.; опубл. 12.01.2016. Бюл. 1.
38. Романюк О. О., Данилкович А. Г. Вплив електрохімічно активованої води на відмочування сировини та фізико-механічні властивості шкіряного матеріалу. *Вісник КНУТД. Технічні науки*. 2017. № 5(114). С. 196–202.
39. Скиба М. Є. Структурно-механічна модель та метод визначення раціональних параметрів розволокнення натуральних шкіряних матеріалів / М. Є. Скиба // *Вісник Технологічного університету Поділля. Технічні науки*. – 2002. – № 4. – Ч. 1. – С. 192–199.
40. Федотків І. М. Математичне моделювання технологічних процесів. Київ : Вища школа, 1988. 415 с.
41. Andreieva O. A., Gryshchenko I. M., Zvarych I. T. Features of leather and Fur materials : Monograph. Kyiv : Svit Uspichu, 2019. 376 с.
42. Grishchenko I. M., Danylkovych A. G., Zvarych I. T. New effective ecology-oriented technologies of leather and fur materials production : monograph / under general editorship I. M. Grishchenko. Kyiv : Svit Uspichu, 2019. 304 p.
43. Gryshchenko Ivan, Zvarych Igor, Okhmat Olena. Processing equipment for leather and fur production in the innovation economy : monograph / under general editorship I. M. Grishchenko. Kyiv : Svit uspichu, 2019. 264 p.
44. Danylkovych A., Korotych O., Romaniuk O. Regeneration of Raw Hide Water Balance by Electrochemically Activated Water. *Journal of the ALCA*, 2020. V. 115, 355–364 p.
45. Danylkovych A., Lishchuk V., Romanyuk O. Use of electro-chemically activated aqueous solutions in the manufacture of fur materials [Електронний ресурс]. *SpringerPlus*. 2016. 5:214. P. 1–11.
46. Danylkovych A., Lishchuk V. and Zhyhotsky O. Structural Transformations of Collagen Containing Raw Materials under Alkaline Treatment. *Ch&ChT*. Vol. 10. No. 3. 2016. P. 379–385.
47. Resource-saving technologies of the formation of elastic leather materials: *collective monograph* / Edited by A. Danylkovych and O. Korotych. Rsga, Latvia: “Baltija Publishing”, 2020. 420 p.

## ЗНАЧЕННЯ РК ДЛЯ ОБРОБЛЕННЯ ХУТРОВОЇ СИРОВИНИ

Напівфабрикат	Стадія оброблення	РК	Маса
Овчина шубна	Вичинювання Фарбування після дублення	5	Парна Волого шліфованого напівфабрикату Оздобленого напівфабрикату
		5	
	Фарбування після оздоблювання і знежирення	12	
Велюр хутровий	Вичинювання	7	Прісно-суха
	Фарбування за перервним ходом	12	Вичиненого напівфабрикату
Овчина хутрова	Вичинювання, фарбування після знежирення Відмочування прісно-сухої та сухосоленої сировини та знежирення	7	Прісно-суха  Те саме
		10	
	Фарбування після дублення	8	Віджатого напівфабрикату
	Фарбування нестрижених овчин	10	Те саме
	Фарбування після оздоблювання в: чорний колір	13	Вичиненого напівфабрикату
	коричневий і світлі кольори	15	Те саме
Шкурки кроля	Вичинювання Фарбування після дублення	9	Прісно-суха Віджатого напівфабрикату Вичиненого напівфабрикату
		10	
	Фарбування після оздоблювання	15	
Шкурки ондатри	Вичинювання в барабані	5	Прісно-суха Те саме Віджатого напівфабрикату Вичиненого напівфабрикату
	Вичинювання в баркасі	12	
	Фарбування після дублення	9	
	Фарбування після оздоблювання	12	

## Продовження додатку А

Напівфабрикат	Стадія оброблення	РК	Маса
Шкурки норки	Вичинювання Фарбування	10	Прісно-суха Вичиненого напівфабрикату
		15	
Шкурки хутрові довговолосі	Вичинювання Фарбування	25	Прісно-суха Вичиненого напівфабрикату
		25	
Шкурки каракуля	Вичинювання (крім квашення) Квашення Фарбування	8	Сухосолена  Те саме Вичиненого напівфабрикату
		7	
		12	

## Додаток Б

## ХАРАКТЕРИСТИКА ІНДИКАТОРІВ

Індикатор	Інтервал переходу, рН	Колір у момент переходу	Забарвлення в середовищі	
			кислому	лужному
Фенолфталеїн	8,2–10,0	рожевий	безбарвний	малиновий
Метилоранж	3,1–3,4	оранжевий	червоний	жовто-оранжевий
Метиловий червоний	4,4–4,6	рожевий	червоний	жовтий
Бромкрезоловий синій (зелений)	3,8–5,4	зеленуватий	жовтий	синій
Бромфеноловий синій	3,0–4,6	зеленуватий	жовтий	синій
Лакмус	5,0–8,0	пурпурний	червоний	синій

**ВИТРАТИ М'ЯКШИЛЬНОГО РЕАГЕНТУ ДЛЯ ДОСЯГНЕННЯ  
ЗАДАНОЇ АКТИВНОСТІ М'ЯКШИЛЬНОЇ РІДИНИ, Г/Л**

Активність м'якшальної рідини, мл 0,1 н розчину NaOH	Активність м'якшального реагенту, мл 0,1 н розчину NaOH															
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8		
0,20	1,0	0,65	0,50	0,35	0,32	0,30	0,25	0,20	0,18	0,15	0,12	0,07	0,035	0,025		
0,25	4,0	1,50	0,80	0,60	0,50	0,40	0,35	0,30	0,28	0,25	0,17	0,09	0,046	0,038		
0,30	5,0	2,0	1,0	0,80	0,65	0,50	0,45	0,40	0,35	0,30	0,22	0,14	0,096	0,088		
0,35	6,0	2,50	1,40	0,90	0,75	0,60	0,52	0,45	0,40	0,35	0,27	0,19	0,14	0,12		
0,40	7,0	3,0	1,80	1,0	0,85	0,70	0,60	0,50	0,45	0,40	0,32	0,24	0,185	0,155		
0,45	8,0	3,5	2,30	1,25	0,93	0,78	0,67	0,58	0,53	0,45	0,38	0,31	0,25	0,21		
0,50	9,0	4,0	2,80	1,5	1,0	0,85	0,75	0,65	0,60	0,50	0,44	0,38	0,32	0,26		
0,55	10,0	4,5	3,0	1,75	1,20	1,0	0,82	0,72	0,65	0,55	0,48	0,41	0,35	0,29		
0,60	11,0	5,0	3,25	2,0	1,4	1,12	0,88	0,78	0,70	0,60	0,562	0,44	0,37	0,31		
0,65	12,0	5,5	3,50	2,25	1,60	1,26	0,94	0,84	0,75	0,65	0,65	0,47	0,40	0,34		
0,70	13,0	6,0	3,70	2,50	1,80	1,40	1,0	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,42	0,36		

Izdevniecība "Baltija Publishing"  
Valdeķu iela 62 – 156, Rīga, LV-1058  
E-mail: office@baltijapublishing.lv

---

Iespiests tipogrāfijā SIA "Izdevniecība "Baltija Publishing"  
Paraksts iespiešanai: 2024. gada 27. Marts  
Tirāža 300 eks.