

УДК 685.34.03:620.172

Д.В. СТАЦЕНКО, О.О. РОМАНЮК, О.А. МАТВІЄНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

О.В. МАЦЕЛЮХ, Л.Д. ВАРБАНЕЦЬ

Інститут мікробіології і вірусології НАН України

## ВПЛИВ СПІЛЬНОЇ ДІЇ ФЕРМЕНТНИХ ПРЕПАРАТІВ І АКТИВОВАНИХ РОЗЧИНІВ НА ВОЛОГООБМІННІ ВЛАСТИВОСТІ НАТУРАЛЬНОЇ ШКІРИ

*Робота присвячена дослідженню вологообмінних властивостей зразків шкіри хромового методу дублення, отриманої із сировини великої рогатої худоби (ВРХ) виростка, який був виготовлений за існуючою технологією із залученням під час м'якшення електрохімічно активованої води та ферментних препаратів. Вологообмінні властивості натуральної шкіри досліджувалися за допомогою термогравікалориметричного методу. Зразки натуральної шкіри, які під час процесу м'якшення оброблялися розчином ферментного препарату *Vacillus sp.* і католітом, відзначаються зменшенням об'ємом макропор та збільшенням об'ємом ультрамікропор.*

**Ключові слова:** м'якшення, електрохімічно активований водний розчин, ферментні препарати.

У шкіряній промисловості актуальною проблемою залишається розробка нових екологічно-чистих технологій із меншою кількістю відходів та покращеним складом стічних вод. Тому одним із напрямків вирішення екологічних проблем дослідники пов'язують із ефективним використанням хімічних матеріалів та із залученням більш безпечних біологічно-активних препаратів, активованих водних розчинів у процесах виробництва шкіри, зокрема на стадії підготовчих процесів та операцій.

### **Об'єкти та методи дослідження**

Якісне проведення комплексу переддубильних процесів створить умови для ефективного процесу формування структури шкіри завдяки безперервному проникненню хімічних реагентів у товщу дерми. Оскільки дія кислого і лужного середовища на дерму призводить до бубнявіння колагену зі значними напруженнями [1], то останнім часом надається перевага дослідженням водних розчинів із різним значенням рН, які отримані при електрохімічній активації води, з метою використання їх у технологічних процесах шкіряного виробництва.

Попередніми дослідженнями авторів [2] встановлено, що застосування в комплексі процесів відмочування–пікелювання–дублення електрохімічно активованих водних розчинів із рН 11 – 12 і рН 2 – 3 забезпечує ефективне формування макро- і мікропористої структури дерми. Був розроблений спосіб відмочування хутрової сировини, в якому використовується електроактивований водний розчин хлориду натрію до утворення аноліту чи католіту, а обробка здійснюється при температурі 18 – 20°C [3].

У шкіряному виробництві основні підготовчі процеси здійснюються із використанням водних розчинів, зокрема і процес м'якшення. Як відомо [4] м'якшення здійснюють із застосуванням протеолітичних ферментних препаратів тваринного або мікробіологічного походження, які більш активні у слабкому лужному або нейтральному середовищі.

Тому доцільним є проведення досліджень електрохімічно активованих водних розчинів і біологічно-активних препаратів, які можуть застосовуватися у технологічних процесах перетворення шкіряної сировини у матеріал.

### **Постановка завдання**

Метою даної роботи є дослідження порової структури шкіри хромового методу дублення для верху взуття, яка виготовлена за існуючою технологією із залученням для процесу м'якшення

електрохімічно активованих водних розчинів і ферментних препаратів.

### **Результати та їх обговорення**

Дослідження вологообмінних властивостей проводилися на зразках шкіри хромового методу дублення, отриманої із сировини великої рогатої худоби (ВРХ) виростка, виготовленої за існуючою технологією [5] із залученням для процесу м'якшення розчинів ферментних препаратів у електрохімічно активованій воді – католіті, що був отриманий шляхом електролізу водного розчину хлориду натрію концентрацією 0,2 г/л і відібраний із катодного відділу електролізера [6].

У роботі використані протеолітичний комплекс *Bacillus* sp., розроблений в Інституті мікробіології і вірусології НАН України, з активністю 270 од./мг білка, субстрат – колаген, при рН 7,8 – 8,5 і температурі 32 – 35°C та препарат «Chemizum ВН», який випускається фірмою «Chemipol» (Польща) з активністю 10 од./мг препарату, при рН = 7,8 – 8,5 і температурі 32 – 37°C.

Для дослідження впливу різних видів ферментних препаратів у поєднанні із активованою водою на вологообмінні властивості та характеристики порової структури шкіри був використаний термогравікалориметричний метод (ТГК метод) [7], за допомогою встановлюється загальний закон послідовного видалення з тіла вологи різних форм та видів зв'язку.

У відповідності до цього закону при атмосферному тиску і температурах до 100 °С під час сушіння видаляється волога двох основних форм зв'язку: фізико-механічна та фізико-хімічна. Ці дві форми зв'язку вологи діляться критичними точками на шість видів.

До вологи фізико-механічної форми зв'язку відносять три види капілярної вологи: два із них представляють капілярну вологу різну по особливим станам (капілярному і стиковому) в макропорах із  $r > 10^{-7}$  м, а третій – капілярну вологу в мікропорах із  $r < 10^{-7}$  м. Волога фізико-хімічної форми зв'язку може складатися з осмотичної та двох видів адсорбованої – полі- із  $r < 10^{-8}$  та мономолекулярних із  $r < 10^{-9}$  шарів [7].

Термограми зразків шкіри, які досліджувалися, мають S-подібний вигляд, що характерно для дисперсних капілярно-пористих колоїдних тіл. Визначені об'єми пор та вологообмінні властивості за формами зв'язку вологи з матеріалом, які характеризують структуру шкіри, наведені в табл. 1 та на рис. 1, 2.

У зразків, які оброблялися під час м'якшення розчином у католіті «Chemizum ВН», збільшення повної вологоємності зумовлено збільшенням об'ємом макропор, порівняно зі зразками, які оброблялися розчином того ж ферментного препарату у дистильованій воді.

У зразків, які оброблялися під час м'якшення розчином у католіті *Bacillus* sp., спостерігається навпаки зменшення повної вологоємності, порівняно зі зразками, які оброблялися розчином того ж ферментного препарату у дистильованій воді. Відбувається це за рахунок зменшення об'єму макропор.

Використання під час м'якшення розчину в католіті *Bacillus* sp. порівняно з «Chemizum ВН» (табл. 1) забезпечує зменшення об'єму макропор і мікропор відповідно на 20% і 12% та збільшення об'єму ультрамікропор полішару на 24%.

При цьому об'єми ультрамікропор моношару однакові і відповідають 4,8 м<sup>3</sup>/кг, що обумовлено рівними величинами питомої поверхні пор – 175 м<sup>2</sup>/г (табл. 1).

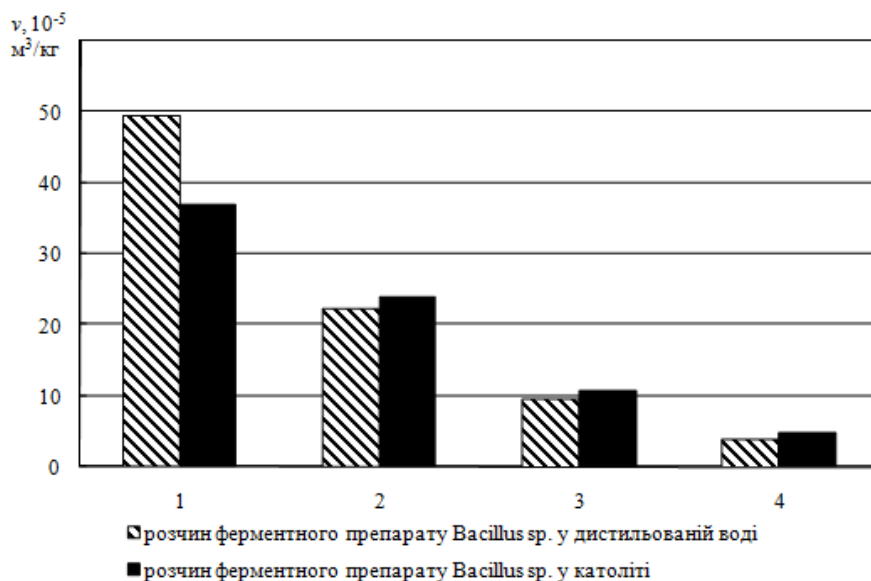


Рис. 1. Питомого об'єм і радіус пор натуральної шкіри після м'якшення з використанням розчину Bacillus sp. у дистильованій воді і католіті: 1 – макропори; 2 – мікропори; 3 – ультрамікропори полішару; 4 – ультрамікропори моно шару

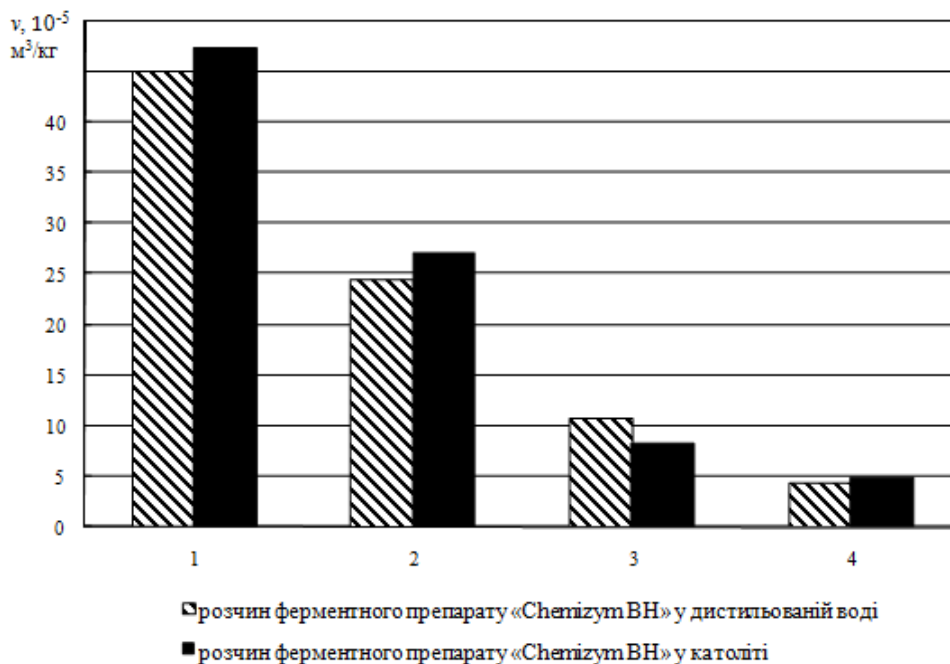


Рис. 2. Питомого об'єм і радіус пор натуральної шкіри після м'якшення з використанням розчину «Chemizum BH» в дистильованій воді і католіті: 1 – макропори; 2 – мікропори; 3 – ультрамікропори полішару; 4 – ультрамікропори моно шару

Зменшення об'ємів макро- та мікропор можна обґрунтувати з точки зору зменшення кількості водно-глікозаміногліканових (ГАГ) шарів на поверхні мікрофібрил, фібрил в процесі м'якшення дерми ферментним препаратом 1, що впливає на надфібрилярну структуру волокон колагену (макропори та мікропори).

Таблиця 1. Характеристика вологообмінних властивостей шкіри, виготовленої з використанням розчинів ферментних препаратів

Розчин для м'якшення	Пов-на вологоємність, %	Диференційний вологовміст, %			Питомий об'єм, $10^{-5}$ м <sup>3</sup> /кг				Питома поверхня пор $S_{\text{пор}}$ , м <sup>2</sup> /г
		волога гігроскопічна	адсорбована волога		макропор	мікропор	ультрамикропор		
			полішар	моношар			полішару	моношару	
<u>Bacillus sp.</u>	<u>86.0</u>	<u>36.5</u>	<u>13.3</u>	<u>3.8</u>	<u>49.5</u>	<u>22.3</u>	<u>9.5</u>	<u>3.8</u>	<u>139</u>
«Chemizum ВН» у дистильованій воді	84,7	39,6	15,2	4,4	45,1	24,4	10,8	4,4	161
<u>Bacillus sp.</u>	<u>76.1</u>	<u>39.2</u>	<u>15.4</u>	<u>4.8</u>	<u>36.9</u>	<u>23.8</u>	<u>10.6</u>	<u>4.8</u>	<u>175</u>
«Chemizum ВН» У католіті	87,3	40,0	12,9	4,8	47,3	27,1	8,1	4,8	175

Розчин у католіті *Bacillus sp.* і «Chemizum ВН» під час процесу м'якшення забезпечують однакову питому поверхню дерми. Однак при використанні *Bacillus sp.* порівняно з «Chemizum ВН» в цю поверхню входить менша величина поверхні макро- та мікропор і більша поверхня ультрамікропор. Розчин у католіті *Bacillus sp.* за рахунок більшої активності можливо досягає ультраструктурних елементів дерми, які знаходяться під впливом обжимаючих зусиль шарів ГАГ (глікозаміноглікани). ГАГ з одного боку виконують роль міжфібрилярних екранів, а з іншого – забезпечують лабільний контакт між фібрилами, створюючи умови для цілісності первинних і вторинних волокон, а також елементів ультраструктури. Під впливом *Bacillus sp.* шари ГАГ розпадаються, фібрили товстішають [1]. При цьому об'єм ультрамікропор полішару збільшується, а об'єм макро- та мікропор зменшується за рахунок розширення фібрил. Розчин у католіті «Chemizum ВН» за рахунок меншої активності можливо досягає лише надфібрилярної структури колагену (первинні та вторинні волокна). Під впливом цього ферментного препарату шари ГАГ, які оточують волокна розпадаються, волокна товстішають. При цьому об'єм макро- та мікропор волокон дерми збільшується, а об'єм ультрамікропор полішару зменшується.

### Висновки

Таким чином, вид ферментного препарату і водного розчину, які були використані під час процесу м'якшення, майже не впливають на гігроскопічні властивості натуральної шкіри, оскільки величина вологи гігроскопічної форми зв'язку залишається у всіх зразках близькою 40%.

Використання під час процесу м'якшення натуральної шкіри електрохімічно активованої води (католіту) і ферментного препарату *Bacillus sp.* українського виробництва зменшує величину питомого об'єму макро- та мікропор та збільшує величину питомого об'єму ультрамікропор полішару порівняно з використанням католіту та ферментного препарату «Chemizum ВН» польського виробництва. При використанні як розчинника дистильованої води ця різниця дуже мала. Тому у готовій натуральній шкірі, при виготовленні якої використовували в процесі м'якшення розчин ферментного препарату (одного із тих, що досліджувалися) в електрохімічно активованій воді, повинні спостерігатися різні фізико-механічні та релаксаційно-деформаційні характеристики. Отже, використовуючи той чи інший ферментний препарат (з тих, що досліджувалися) у розчині електрохімічно активованої води під час процесу м'якшення дерми, можна отримати прогнозовані характеристики натуральної шкіри

## Список використаної літератури

1. Михайлов А.Н. Химия и физика коллагена кожного покрова / Михайлов А.Н.. – М.: Легкая индустрия, 1980. – 232 с.
2. Екологічно чисті технології легкої промисловості на основі використання активованих водних розчинів / Б.М. Злотенко, А.Г. Данилкович, О.А. Матвієнко [ та ін ] // Вісник КНУТД. – 2008. – №1. – С. 127–130.
3. Патент на КМ №60836 Україна МПК С14С1/00. Спосіб відмочування хутрової сировини / Савченко Г.В., Злотенко Б.М, Матвієнко О.А., Цимбаленко О.П., Данилкович А.Г.; опубл. 25.06.2011. Бюл. №12.
4. Шестакова И.С. Ферменты в кожевенном и меховом производстве / И.С. Шестакова, Л.В. Моисеева, Т.Ф. Миронова. – М.: Легпромбыгиздат, 1990. – 128 с.
5. Данилкович А.Г. Технологія і обладнання шкіряно-хутряного виробництва: навч. посіб. для студ. вищих навч. закладів / А.Г. Данилкович, В.І. Ліщук. – 2-ге вид., перероб. і доп. – К.: Фенікс, 2007. – 312 с.
6. Куртов В.Д. Об удивительных свойствах электроактивированной воды / Куртов В.Д.. – К.: НПФ «ЭкоВод», 2007. – 236 с.
7. Луцки Р.В. Теплообмен при обработке текстильных материалов / Луцки Р.В., Малкин Э.С., Абаржи И.И.. – К.: Наукова думка, 1993. – 344 с.

Стаття надійшла до редакції 08.02.2013

**Влияние совместного действия ферментных препаратов и активированных растворов на влагообменные свойства натуральной кожи**

Стаценко Д.В., Романюк О.А., Матвиенко О.А.  
*Киевский национальный университет технологий и дизайна*  
Мацелюх О.В., Варбанец Л.Д.  
*Институт микробиологии и вирусологии НАН Украины*

Работа посвящена исследованию влагообменных свойств образцов кожи хромового метода дубления, полученной из сырья крупного рогатого скота (КРС) выростка, который был изготовлен по существующей технологии с применением во время мягчения электрохимично активированной водой и ферментными препаратами. Влагообменные свойства натуральной кожи исследовались с помощью термогравикалориметрического метода. Образцы натуральной кожи, которые во время процесса мягчения обрабатывались раствором ферментного препарата *Bacillus* sp. и католитом, выделяются уменьшенным объемом макропор и увеличенным объемом ультрамикропор.

**Ключевые слова:** мягчение, электрохимично активированный водный раствор, ферментные препараты.

**Combined effect influence of the enzyme preparations and activated solutions on moisture exchange properties of genuine leather**

D. Statsenko, O. Romanyuk, O. Matvienko  
*Kyiv National University of Technologies and Design*  
O. Matselyuh, L. Varbanets  
*Institute of Microbiology and Virology, Academy of Sciences of Ukraine*

The work describes research in moisture exchange properties of chrome-tanned kip skin samples, which were made from calf leather cattle by existing technology with use of electrochemical activated water during softening and enzymatic agents. Moisture exchange properties of genuine leather were researched by thermogravicalorimetric method. The genuine leather probes, which during the process of softening were processed by solution of enzyme preparation *Bacillus* sp. and katholyte, stand out for reduced macropore moisture-capacity and increased ultramicropore capacity.

**Keywords:** softening, electrochemical activated water solution, enzyme preparations.