

УДК 675.017.4.023.2

РОМАНЮК О. О., ДАНИЛКОВИЧ А. Г.

Київський національний університет технологій та дизайну

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОХІМІЧНО АКТИВОВАНОЇ ВОДИ НА ВІДМОЧУВАННЯ СИРОВИНИ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШКІРЯНОГО МАТЕРІАЛУ

Мета. Дослідження впливу відмочування у активованій воді шкіряної сировини на фізико-механічні властивості шкіри.

Методика. Ефективність відмочування шкіряної сировини різних методів консервування у електрохімічно активованій воді – католіті з різними значеннями рН досліджували за вологовмістом та пластичністю, а фізико-механічні властивості шкіри – за показниками міцності, відносного видовження та жорсткості.

Результати. Перевагами використання електрохімічно активованої води (католіт з рН 8,5; 10,0 і 11,5) для відмочування шкіряної сировини мокросолоного і прісно-сухого методів консервування із вологовмістом відповідно 56,2 і 12,3 % є забезпечення вологовмісту, близького до стану парної сировини, більша пластичність дерми та показники фізико-механічних властивостей шкіри, що відповідають вимогам стандарту.

Наукова новизна. Вплив відмочування шкіряної сировини у активованій воді на пластичність дерми і фізико-механічні властивості шкіри.

Практична значимість. Використання електрохімічно активованої води замість хімічних реагентів у розчині для процесу відмочування існуючої технології забезпечує отримання якісного шкіряного матеріалу, скорочення тривалості процесу в 1,6–2,0 рази і підвищення екологічності технології виготовлення шкіряних матеріалів.

Ключові слова: мокросолена і прісно-суха сировина, відмочування, активована вода.

Вступ. Високоякісний шкіряний матеріал може бути сформований при реалізації науково-обґрунтованих технологій із використанням вискоефективних хімічних реагентів і сировини належної якості без пошкоджень внаслідок консервування. Переважно вид сировини і визначає метод консервування – мокросоління, сухосоління та ін. При цьому крупна сировина, в основному, консервується засоленням у розстил чи тузлукуванням, дрібна може консервуватись сухосолінням та прісно-сушінням [1].

У багатостадійній технологічній обробці шкіряної сировини особливе значення належить процесу відмочування, коли відновлюється її структура за вологовмістом і забезпечується ефективно проведення всіх наступних фізико-хімічних процесів відповідної технології. Із наведених методів консервування при прісно-сухому шкіряна сировина втрачає найбільшу кількість води, вміст якої змінюється в широких межах залежно від виду, віку та умов життя тварин. Тому для процесу відмочування, що потребує значних об'ємів водних розчинів [2], особливо актуальною проблемою є пошук і розробка нових ефективних хімічних реагентів із високою дифузійною здатністю для забезпечення переміщення технологічних розчинів хімічних реагентів у структуру та дифузії, насамперед, консервувальних речовин і глобулярних білків з напівфабрикату. При цьому технологічний розчин має характеризуватись бактерицидними властивостями для попередження розвитку мікроорганізмів і появи дефектів шкіряної сировини. Для приготування такого розчину може використовуватись електрохімічно активована вода, хімічна активність якої зумовлена наявністю в ній високоактивних іонів та радикалів [3, 4] і відсутністю кластеризованої структури [5].

Відмочування хутрової сировини [6] з використанням електрохімічно активованої води – католіту інтенсифікує процес у два рази порівняно з існуючою технологією, при цьому

суттєво скорочуються витрати хімічних реагентів і води у відмочувально-дубильних процесах формування хутрового матеріалу та вилучаються з технологічного процесу такі токсичні реагенти як формалін і гексафторсилікат натрію.

Розчином на основі католіту із додаванням бензилового спирту або гліцерину можна обробляти хутро перед фарбуванням [7], а з метою покращення пластичних властивостей шкірної тканини хутра і шкіри може використовуватися розчин, який містить католіт, хлорид натрію, гліцерин, гліюксаль [8].

Отже, використання електрохімічно активованої води як основи технологічного розчину хімічних реагентів для процесу відмочування шкіряної сировини може бути перспективним, оскільки сприяє скороченню тривалості процесу, витратних матеріалів та покращенню фізико-механічних властивостей напівфабрикату.

Постановка завдання. Дослідження ефективності використання електрохімічно активованої води – католіту для відмочування шкіряної сировини великої рогатої худоби різними методами консервування та порівняльний аналіз пластичності голини, фізико-механічних властивостей готової шкіри, виготовленої за зміненою й існуючою технологіями.

Результати дослідження. У роботі для досліджень використана шкіряна сировина великої рогатої худоби мокросолоного і прісно-сухого методів консервування – чепрачна ділянка виростка з товщиною у стандартній точці 2,6 мм і вологовмістом відповідно 56,2 і 12,3 %, зразки якої розміром 5×15 см були скомплектовані у партії за методом асиметричної бахтарми [9].

Для приготування технологічного розчину використано електрохімічно активовану воду – католіт із рН 8,5; 10,0 і 11,5 (при температурі 25–27 °С), отриманий у електроактиваторі науково-виробничої фірми «Ековод», ТУ У29.1-1285006876.001-2000 при додаванні 0,2–0,5 г/л хлориду натрію [10].

Відмочування мокросолоної сировини виконувалося в католіті при рідинному коефіцієнті (РК) 1,3–1,5 л/кг протягом 4 та 6 год. Зразки виростка прісно-сухого методу консервування попередньо відмочувались у католіті протягом 10 і 12 год, при РК 2,0 л/кг із розрахунку на масу парної сировини. Після цього зразки сировини піддавалися розминанню у рухомому апараті при РК 1,5 л/кг і його обертанні з швидкістю 8–12 хв⁻¹ протягом 1,5 і 2 год та відмочуванню при РК 1,3–1,5 л/кг протягом 5, 7 і 8 год.

Для контрольного варіанту тривалість обробки зразків із мокросолоної сировини становить до 8 год з використанням 0,5 % карбонату натрію [2], а для зразків прісно-сухої сировини до 30 год з додаванням на стадії попереднього відмочування, яке тривало протягом 19 год, % маси сировини: сульфату натрію – 0,8; поверхнево-активної речовини – 0,3; гексафторсилікату натрію – 1,5. При цьому для основного відмочування використовувався карбонат натрію в кількості 1,5 % маси сировини [11].

Всі наступні процеси і операції з дослідними і контрольними зразками проводилися за існуючою технологією.

Ефективність відмочування шкіряної сировини у електрохімічно активованій воді досліджували за вологовмістом у дермі шкур [9] та їх пластичністю, що визначалась за величиною відносної деформації під дією сили, величиною 25 % від розривної (режим навантаження) та після перебування у вільному стані (режим розвантаження), тривалість кожного режиму – 5 хв [12].

Фізико-механічні показники шкіряного матеріалу – міцність і деформаційні характеристики визначались без покривного фарбування за методикою [9]. При цьому зразки деформувались на розривній машині РТ-250М зі швидкістю 80 мм/хв. Жорсткість вимірювали на приладі ПЖУ-12М. Результати дослідження обробок мокросолоної сировини за трьома варіантами наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Технологічні особливості процесу відмочування мокросолоної сировини при використанні активованої води

Показник	Варіанти відмочування			
	1	2	3	4 (існуюча технологія)
рН католіту початковий	8,5	10,0	11,5	9,5
– після відмочування	7,0	8,5	10,0	9,0
Рідинний коефіцієнт, л/кг	1,5	1,4	1,3	1,4
Тривалість обробки, год	6	4	4	8
Вологовміст, %	64,9	67,5	69,0	67,1

Як видно з отриманих результатів вологовміст шкіряної сировини залежить від рН католіту і збільшується з його підвищенням, досягаючи максимального значення у варіанті 3. При цьому кінцеві значення рН технологічного розчину порівняно з початковими в усіх дослідних варіантах знижуються на 1,5 одиниці. Порівняно з існуючою технологією у варіантах 1 і 3 спостерігається відповідно зменшення і збільшення вологовмісту, тоді як у варіанті 2 при зменшенні тривалості обробки у два рази досягається практично таке ж значення вмісту вологи в дермі шкіри. Слід відзначити, що в існуючій технології для досягнення необхідного значення вологовмісту (67,1 %) використовуються лужний і поверхнево-активний реагенти.

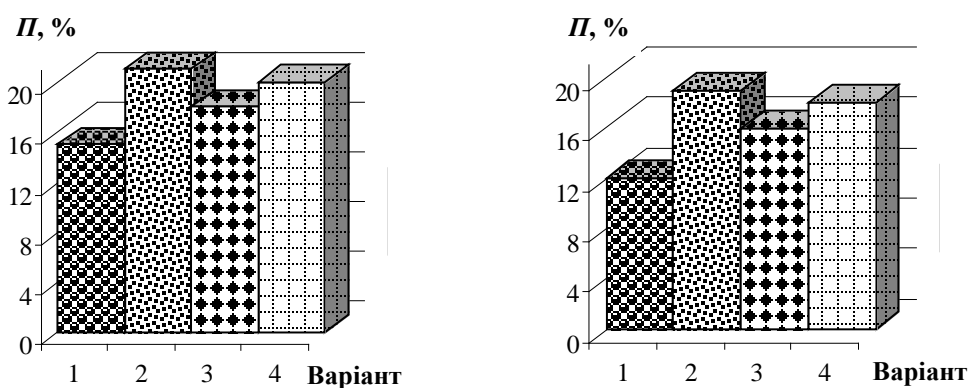
Більш щільна структура виростка прісно-сухого методу консервування через значну втрату вологи потребує попереднього відмочування і наступного розминання, що збільшує загальну тривалість процесу. Характер залежності водопоглинання сировини цього виду консервування від значення рН католіту аналогічний як і для мокросолоної сировини, але при дещо менших значеннях вологовмісту (табл. 2).

Таблиця 2

Технологічні особливості процесу відмочування прісно-сухої сировини при використанні активованої води

Показник	Варіанти відмочування			
	1	2	3	4 (існуюча технологія)
рН католіту початковий	8,5	10,0	11,5	9,5
– після відмочування	7,0	8,5	10,0	9,0
Рідинний коефіцієнт, л/кг, при				
– попередньому відмочуванні	2,0	2,0	2,0	2,0
– розминанні	1,5	1,5	1,5	1,5
– відмочуванні	1,5	1,4	1,3	1,4
Тривалість обробки, год, при				
– попередньому відмочуванні	12	10	10	19
– розминанні	2,0	1,5	2,0	1,5
– відмочуванні	8,0	5,0	7,0	8,5
Вологовміст, %	61,1	66,2	68,3	65,8

Оскільки ступінь обводнення колагену дерми шкіряної сировини визначається безпосередньо її структурним станом, то наближення величини вологовмісту до його величини в нативному стані сировини (не менше 65 %) свідчить про ефективне проведення процесу відмочування за варіантом 2. Це можна пояснити особливостями пошарової структури колагеновмісної сировини при взаємодії з активованою водою і різним впливом рН католіту на кінетику дифузії переважно з боку підшкірної клітковини та ефективною взаємодією вільних радикалів та іонів води з міжфібрилярними глікозаміногліканами, жировими включеннями та поліпептидними ланцюгами колагену. Відмочування з початковим рН католіту 8,5 завершується недостатнім обводненням шкіряної сировини внаслідок зменшеного вмісту води в дермі, а при підвищенні початкового рН до 11,5 зростає концентрація іонізованих молекул води та її вільних радикалів, які сприяють підсиленій



дифузії води в дерму з боку підшкірної клітковини, що проявляється незначною бубнявою.

а

б

Пластичність дерми шкіри виростка після відмочування консервованої сировини з використанням католіту: а – мокросолоної, б – прісно-сухої; 1, 2, 3, 4 – варіант

Після відмочування контролюється вологовміст і ступінь пружності напівфабрикату, зазвичай це здійснюється органолептично. Використаний спосіб визначення пластичності [12] дозволяє дослідити всі зразки одночасно, а за значеннями видовження, одержаними в режимі розвантаження, були здійснені розрахунки, результати яких представлені на рисунку.

М'якими на дотик по всій площі, і відповідно з більшими показниками пластичності виявилися зразки сировини мокросолоної і прісно-сухої методів консервування після відмочування католітом за варіантом 2. Це підтверджує теорію [13], згідно з якою недублений колаген має нещільну просторову сітку, яка дозволяє залежно від вмісту вологи при розтягувальному зусиллі орієнтоване розміщення ділянок поліпептидних ланцюгів, а також поздовжнє ковзання ланцюгів відносно один одного. Тому зростає величина повної деформації при розтягуванні зразка (режим навантаження), яка є зворотною еластичною деформацією (режим розвантаження), крім того, зі збільшенням вологовмісту збільшується час релаксації деформації.

Із зразків шкіряної сировини мокросолоної і прісно-сухої методів консервування, відмочування яких здійснювалося за наведеними варіантами, були одержані з виконанням всіх наступних технологічних процесів і операцій за існуючою технологією зразки шкір. Результати досліджень фізико-механічних властивостей шкіри наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Фізико-механічні властивості шкіри, отриманої з сировини різних методів консервування

Показник	Варіанти відмочування			
	1	2	3	4 (існуюча технологія)
Межа міцності при розтягуванні, МПа	22,4 / 21,0	20,0 / 19,2	18,2 / 17,3	19,5 / 18,7
Напруження при появі тріщин лицьового шару, МПа	16,5 / 14,8	19,0 / 18,5	17,8 / 16,5	18,2 / 17,0
Відносне видовження, %, при напруженні 10 МПа	21,7 / 24,0	31,0 / 33,0	24,0 / 26,0	29,0 / 32,0
при розриві	51,0 / 57,0	67,0 / 71,0	56,0 / 59,0	64,0 / 69,0
Жорсткість, сН	46,0 / 41,7	31,0 / 30,0	42,0 / 39,0	32,0 / 34,5

Примітка. Чисельник і знаменник відповідно показники шкіри, отриманої з сировини мокросоленого і прісно-сухого методів консервування

Згідно з табл. 3 найбільше значення видовження при напруженні 10 МПа зразків шкіри варіанту 2 відповідають максимальному показнику пластичності, а найменше значення видовження для зразків шкіри варіанту 1 відповідають мінімальному значенню пластичності зразків шкіряної сировини (рисунок). Таким чином, можна припустити, що величина видовження шкіри при напруженні 10 МПа або при розтягуванні узгоджується з величиною пластичності шкіряної сировини після відмочування.

Як відомо, дублення підвищує щільність просторової сітки колагену, внаслідок чого збільшується жорсткість і знижується орієнтація елементів його структури під дією зусилля. Тому у зразків шкіри (варіант 1 і 3) зі меншими значеннями видовження при напруженні 10 МПа спостерігаються більші значення жорсткості, а у зразка шкіри варіанту 2 значення жорсткості – найменше. Крім того, у зразків шкіри варіанту 2, виготовлених із сировини обох методів консервування, величина напруження при появі тріщин лицьового шару більше, ніж у зразків інших варіантів.

Отже, фізико-механічні властивості зразків шкіри всіх варіантів, що досліджувалися, за показниками межа міцності при розтягуванні, видовження при напруженні 10 МПа відповідають вимогам ДСТУ 3115-95.

Висновки. Встановлено суттєвий вплив розробленого способу відмочування натуральної сировини різних методів консервування на формування комплексу фізико-механічних властивостей отриманого шкіряного матеріалу.

Переваги використання електрохімічно активованої води для відмочування шкіряної сировини мокросоленого і прісно-сухого методів консервування полягають у забезпеченні вологовмісту, близького до стану нативної сировини, у скороченні тривалості процесу відповідно в 2 і 1,9 рази, а також у відсутності таких екологічно шкідливих реагентів як гексафторсилікат і сульфат натрію.

Шкіряний матеріал, отриманий за зміненою технологією, характеризується підвищеною пластичністю, а за комплексом фізико-механічних властивостей відповідає стандарту ДСТУ 3115-95 Шкіра для швейних виробів. Загальні технічні умови.

Література

1. Данилкович А. Г., Ліщук В. І. Технологія і обладнання шкіряно-хутрового виробництва: навч. посібник. Вид. 2-ге перероб. і доп. Київ: Фенікс, 2007. 310 с.
2. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Технологія і матеріали виробництва шкіри/ під ред. А. Г. Данилковича. Київ: Фенікс, 2009. 580 с.
3. Fidaleo M., Moresi M. Electrodialysis applications in the food industry. *Advances in Food and Nutrition Research*. 2006. V. 51. P. 265–360.
4. Shirahata S., Hamasaki T., Teruya K. Advanced research on the health benefit of reduced water. *Trends in Food Science & Technology*. 2012. V. 23(2). P. 124–131.
5. Ліщук В. І., Данилкович А. Г. Фізико-хімічні аспекти формування структури голини. *Вісник КНУТД*. 2005. № 2. С. 59–68.
6. Danylkovych A., Lishchuk V., Romaniuk O. Use of electrochemically activated aqueous solutions in the manufacture of fur materials. *SpringerPlus*, 2016, 5:214 [E-resource]. Access mode: <http://er.knutd.com.ua/handle/123456789/1766>.
7. Зорина Э. Ф., Зелева Г. М. Крашение меха различными красителями. *Омский науч. вестник*. 2002. № 19. С. 138–139.
8. Зорина Э. Ф., Зелева Г. М., Нагорная З. Е. Влияние природы дубителей и воды на пластические свойства кожевой ткани меха и кожи. *Омский науч. вестник*. 2002. № 19. С. 140–141.
9. Данилкович А. Г., Чурсин В. И. Аналитический контроль в производстве кожи и меха. Лаб. практикум: учеб. пособие. Москва: НИЦ Инфра-М, 2016. 176 с.
10. Потапенко С. І., Костюк О. М., Костюк І. О., Марінченко В. О., винахідники. Пристрій для одержання кремнієвої води. Український патент, № 16933, 2006.
11. Справочник кожевника (технология) / под ред. Н. А. Балберовой. Москва: Легпромбытиздат, 1986. 272 с.
12. Цимбаленко О. О., Стаценко Д. В., Матвієнко О. А. та ін., винахідники. Спосіб визначення пластичності шкіряної голини. Український патент на корисну модель, № 77317, 2013.
13. Кутянин Г. И. Исследование физико-механических свойств кожи. Москва: Гизлегпром, 1956. 196 с.

References

1. Danylkovych, A. H., & Lishchuk, V. I. (2007). *Tekhnolohiia i obladnannia shkiriano-khutrovoho vyrobnytstva* [Technology and equipment of leather and fur production]. Kyiv: Feniks. [in Ukrainian].
2. Danylkovych, A. H., Mokrousova, O. R., & Okhmat, O. A. (2009). *Tekhnolohiia i materialy vyrobnytstva shkiry* [Technology and materials for leather production]. Kyiv: Feniks. [in Ukrainian].
3. Fidaleo, M., Moresi, M. Electrodialysis applications in the food industry. *Advances in Food and Nutrition Research*. 2006. V. 51. P. 265–360.
4. Shirahata, S., Hamasaki, T., Teruya, K. Advanced research on the health benefit of reduced water. *Trends in Food Science & Technology*. 2012. V. 23(2). P. 124–131.
5. Lishchuk, V. I., Danylkovych, A. H. (2005). Fyzyko-khimichni aspekty formuvannia struktury holyny [Physical and chemical aspects of pelt structure formation]. *Visnyk Kyivskoho Natsionalnoho Universytetu Tekhnolohii ta Dyzainu – Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design*, 2 (22), 59–68 [in Ukrainian].
6. Danylkovych, A., Lishchuk, V., Romaniuk, O. Use of electrochemically activated aqueous solutions in the manufacture of fur materials. *SpringerPlus*, 2016, 5:214 [E-resource]. Access mode: <http://er.knutd.com.ua/handle/123456789/1766>.
7. Zorina, E. F., Zeleva, G. M. (2002). Krashenie mekha razlichnymi krasitelyami [Dyeing of fur with various dyes] *Omskiy nauch. vestnik – Omsk Scientific Bulletin*, 19, 138–139 [in Russian].
8. Zorina, E. F., Zeleva, G. M., Nagornaya, Z. E. (2002). Vliyanie prirody dubiteley i vody na plasticheskie svoystva kozhevoy tkani mekha i kozhi [The influence of the nature of tanning agents and water on the plastic properties of the leather fabric of fur and leather] *Omskiy nauch. vestnik – Omsk Scientific Bulletin*, 19, 140–141 [in Russian].
9. Danylkovych, A. G., & Chursin, V. I. (2016). *Analiticheskiy kontrol' v proizvodstve kozhi i mekha* [Analytical control in the production of leather and fur]. Moscow: NITs Infra-M [in Russian].
10. Potapenko SI, Kostyuk OM, Kostyuk IO, Marinchenko VO, inventors (2006). Prystrii dlia oderzhannia kremniievoi vody [Apparatus for receiving silicon water]. Ukrainian patent, no.16933.
11. Balberovoy, N. A. (Eds). (1986). *Spravochnik kozhevnik (tekhnologiya)* [Directory of the tanner (technology)]. Moscow: Legprombytizdat.
12. Tsybalenko OO, Statsenko DV, Matviienko OA et al, inventors (2012). Sposib vyznachennia plastychnosti shkiriano holyny [Method for determining the ductility of the pelt]. Ukrainian patent, no.77317.
13. Kutyanin, G. I. (1956). *Issledovanie fiziko-mekhanicheskikh svoystv kozhi* [Investigation of physical and mechanical properties of leather]. Moscow: Gizlegprom [in Russian].

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ВОДЫ НА ОТМОКУ СЫРЬЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЖЕВЕННОГО МАТЕРИАЛА

РОМАНИУК О. А., ДАНИЛКОВИЧ А. Г.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Исследование влияния отмоки в активированной воде кожевенного сырья на физико-механические свойства кожи.

Методика. Эффективность отмоки кожевенного сырья различных методов консервирования в электрохимически активированной воде – католите с разными значениями рН исследовали по влагосодержанию и пластичности, а физико-механические свойства кожи – по показателям прочности, относительного удлинения и жесткости.

Результаты. Преимуществами использования электрохимически активированной воды (католит с рН 8,5; 10,0 и 11,5) для отмоки кожевенного сырья мокросоленого и пресно-сухого методов консервирования с влагосодержанием соответственно 56,2 и 12,3 % является обеспечение влагосодержания, близкого к состоянию парного сырья, большая пластичность дермы и показатели физико-механических свойств кожи, соответствующие требованиям стандарта.

Научная новизна. Влияние отмоки кожевенного сырья в активированной воде на пластичность дермы и физико-механические свойства кожи.

Практическая значимость. Использование электрохимически активированной воды вместо химических реагентов в растворе для процесса отмоки существующей технологии обеспечивает получение качественного кожевенного материала, сокращение продолжительности процесса в 1,6–2,0 раза и повышение экологичности технологии изготовления кожевенных материалов.

Ключевые слова: мокросоленое и пресно-сухое сырье, отмока, активированная вода.

THE INFLUENCE OF ELECTROCHEMICALLY ACTIVATED WATER ON RAW HIDE SOAKING AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF LEATHER

ROMANIUK O.O., DANYLKOYCH A.G.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. The investigation of the influence of raw hide soaking in activated water on physical and mechanical properties of leather.

Methodology. The efficacy of soaking of hides preserved by different methods in electrochemically activated water - catholyte with different pH values was examined with regard to moisture content and plasticity, while physical and mechanical properties of leather were evaluated according to indicators of tensile strength, relative elongation and stiffness.

Findings. The advantages of using electrochemically activated water (catholyte with pH 8,5, 10,0 and 11,5) for soaking of hides treated by wet salting and air drying curing methods with moisture content 56,2 and 12,3 % respectively consist in providing moisture content close to the state of native raw materials, greater dermis flexibility and mechanical properties of the leather that meet the standard demands.

Originality. The effect of hides soaking in activated water on dermis plasticity as well as physical and mechanical properties of the leather.

Practical value. The use of electrochemically activated water in place of chemicals in the soaking liquor for the given technology provides higher quality of leather, reduces the process duration by 1,6-2,0 times and increases environmental friendliness of the leather processing technology.

Key words: wet salted and air dried hides, soaking, activated water.