

Єфімчук Г.В.

*Луцький національний технічний університет*

## **ВПЛИВ ОБРОКИ ШКУРОК КРОЛЯ ЕЛЕКТРОАКТИВОВАНОЮ ВОДОЮ НА ПОРИСТУ СТРУКТУРУ ДЕРМИ**

У статті представлено узагальнені результати способу обробки хутрової сировини, яка відбувається в водному середовищі. В якості водного середовища використовують рідину, яка утворюється під час гідролізу води в присутності солі NaCl біля аноду чи катоду. Утворення шкіри в процесі відбувається внаслідок появи кисневмісних сполук як на аноді, так і на катоді в присутності розчиненої солі NaCl. Ці сполуки по дубильній здатності конкурують під час обробки шкіри з хромовим дубителем.

**Ключові слова:** електроактивована вода, пористість шкірної тканини, шкурки кроля.

**Постановка проблеми.** Технології, які забезпечують виготовлення хутра, передбачають збереження корисних властивостей як шкірної тканини, так і волосяного покриву, та забезпечують незмінність їх в часі при умовах використання хутра. Найбільш трудомісткими і тривалими процесами в технологічному циклі виробництва хутра є підготовчі та дубильні [1]. Ці процеси виконуються при значній витраті води, що виконує роль розчинника хімічних реагентів, утилізація яких в подальшому потребує значних затрат.

Властивості шкірматеріалів і їхня здатність до формостворення залежить від структури матеріалу, яка формується в процесах виготовлення хутра. Ці процеси включають в себе обробку в водних середовищах з додаванням різних хімічних реагентів. Тому саме підготовка води для технологічних процесів виготовлення хутра відіграє важливу роль для створення необхідної пористої структури та властивостей готових виробів.

**Аналіз досліджень та публікацій.** Найбільш перспективним вирішенням проблеми зменшення витрат води та матеріалоємності виробництва хутра є способи, які активізують хімічні реагенти в воді, наприклад, електричним струмом. Дія останнього широко вивчається в світі, проте сутність і механізм дії обробленої таким чином води вивчений ще не достатньо. Дана робота присвячена вивченню впливу електроактивованої води на технологічний цикл виробництва хутра. В статті розглядається вплив електроактивованої води на фізико-хімічні перетворення структури колагену шкірної тканини хутрових шкурок кроля, зокрема на її пористість, повітропроникність та гігроскопічність.

Для усіх способів формостворення необхідно, щоб матеріал мав здатність деформуватися без руйнування в таких розмірах, як це вимагається для досягнення відповідної форми. Деформація повинна бути незворотною для збереження необхідної форми, тобто матеріал повинен бути пластичним. Для досягнення достатньої пластичності використовують вплив вологи, тепла, витримування заготовки на колодках протягом значного проміжку часу тощо.

На сучасному етапі розвитку вуглецевої промисловості все більшого поширення набувають різновиди впливу на заготовку, які поєднують традиційні методи інтенсифікації тепломасообмінних процесів (підвищення температури, зниження атмосферного тиску, використання ПАР) та нетрадиційні (використання магнітних, електричних та електромагнітних полів).

В роботі [2] обґрунтовано вплив пінного способу пластифікації на комплекс властивостей матеріалів із натуральної шкіри. Встановлено, що спільна дія пінного пластифікатора та тепла впливає на релаксаційні властивості та формостійкість натуральної шкіри, зокрема знижує у 1,5–2 рази початкові та усадкові напруження, збільшує величину повної деформації при розтягуванні порівняно зі зразками, зволженими водою, а також забезпечує формостійкість зразків більше 70 %. Недоліком такого способу пластифікації є введення в структуру шкіри поверхнево-активних речовин, які в процесі експлуатації виробу мігрують назовні.

В роботах [3, 4] вивчався вплив зволоження шкіри електроактивованою водою на її фізико-механічні властивості. Проте вплив електроактивованої води як пластифікатора перед зтяжкою заготовки не дозволяє змінити структуру шкіри і суттєво покращити її здатність до формування, податливість до розтягувань та пластичність.

Відомі також можливості використання електроактивованих водних систем в технологіях опорядження текстильних матеріалів. В роботі [5] теоретично обґрунтовано й експериментально

доведено метастабільність стану електроактивованих водних систем. За наявності іонно-радикальних, іонних і радикальних елементів ступінь активності католіту й аноліту на 15,1–15,8 % вище, ніж ступінь активності вихідної води. Встановлено, що макроструктура тканин із целюлозних волокон зазнає змін в аноліті – об'єм мікропор волокна збільшується на 23,0–29,0%.

На підставі вищесказаного можна стверджувати про доцільність використання електроактивованої води в технологічних процесах виготовлення товарів широкого вжитку з метою отримання покращених споживчих властивостей матеріалів.

Тому доцільним є дослідити вплив електроактивованих водних середовищ на властивості матеріалів для виготовлення взуття, починаючи з використання електроактивованої води у підготовчих (відмочування) та подальших процесах вичинки шкурок на прикладі сировини прісносухого способу консервування.

**Постановка завдання.** Поняття пористості шкірної тканини відповідає ступеню розрихлення колагенових волокон всередині дерми, який дозволяє проникати повітрю чи рідині з однієї сторони на іншу крізь товщу шкірки. Це не можливо трактувати лише наявністю вільного простору в товщі матеріалу, тим паче, при деформації під дією різнонаправлених сил. Якщо матеріал сприймає таку деформацію при незначних зусиллях, то його можна віднести до м'яких. Забезпечення виготовлення м'якого, пластичного, гігроскопічного і податливого до незначних деформувань матеріалу для створення взуття з кроля є предметом даної роботи. Таким чином, вихідними властивостями шкіри визначаються межі її технологічної придатності при визначених технологічних параметрах процесів виготовлення виробів із неї.

**Об'єкти та методи досліджень.** В якості об'єкту дослідження було обрано шкурки кроля, оброблені по типовій технології [6] з використанням технічної води, дистильованої води з додаванням солі NaCl в кількості 0,2 г/л, а також електроактивованої води (аноліту та католіту).

Дослідження впливу обробки шкурок кроля на пористу структуру шкірної тканини проводилось з використанням термогравікалориметричного методу, який дозволяє досліджувати вологообмінні властивості та характеристики пористої структури матеріалів у широкому діапазоні розмірів пор.

На термограмі виділяли критичні точки (рис. 1), які по тривалості сушіння і вологовмісту зразка відповідали границям періодів послідовного видалення при сушінні із дисперсного тіла вологи, що різняться за формами та видами зв'язку, а також положенням в порах. Проектуючи виділені критичні точки термограми на криву сушіння, визначали кількість вологи у зразку, що відповідає різним формам і видам зв'язку вологи з матеріалом. Термограми зразків шкурок кроля, які досліджувалися, мають S-подібний вигляд, що характерно для капілярно-пористих колоїдних тіл.

ТГК метод у порівнянні з іншими методами має ряд переваг, серед яких особливо необхідно зазначити його комплексність та швидкість, завдяки чому за результатами одного-двох дослідів з сушіння досліджуваного зразка можна визначити ряд тепломасообмінних властивостей і термодинамічних характеристик матеріалу при порівняно незначних витратах часу. Крім того, за допомогою цього методу можна проводити досліди в умовах максимально наближених до реальних технологічних процесів та з урахуванням специфічних особливостей матеріалів.

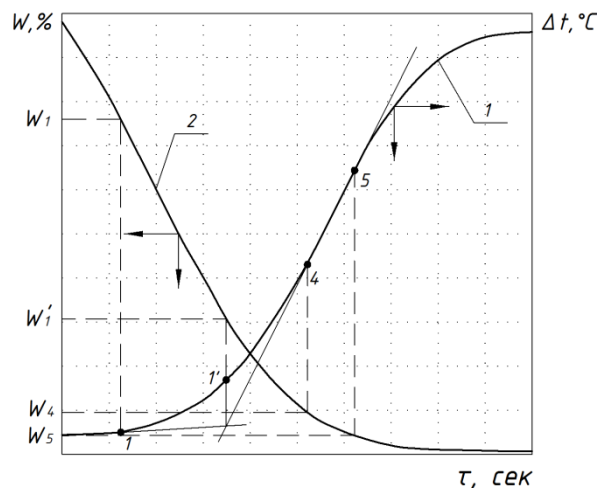


Рис. 1. Термограма сушіння (1) та крива зміни вологовмісту зразка (2)

**Основна частина.** Формування споживчих властивостей хутра неможливе без уявлень про будову та властивості волосяного покриву і шкірної тканини. Пориста структура капілярно-пористих тіл постійна і не залежить від природи зволожуючої рідини, а сорбційні властивості в основному визначаються розмірами молекул рідини, що проникає тільки в пори відповідних розмірів.

Для проведення дослідження підготували чотири групи зразків шкурок кроля, вичинених в різних середовищах. При температурі 50 °С були зняті термограми цих зразків (рис. 2), а потім розраховані їх вологообмінні властивості.

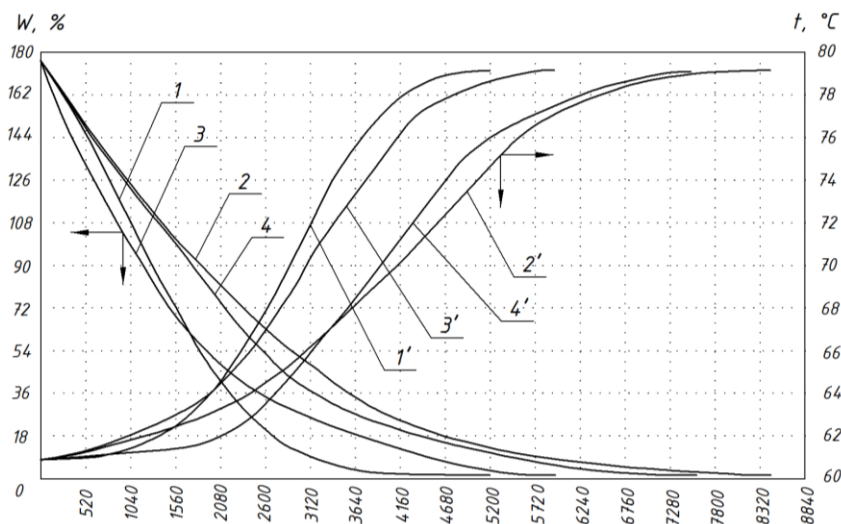


Рис. 2. Криві зміни вологовмісту (1–4) та термограми сушіння (1'–4') зразків, виготовлених в: 1 – аноліті; 2 – католіті; 3 – дистильованій воді; 4 – водопровідній воді

На рис. 3 представлена діаграма впливу виду обробки шкурки кроля на розподіл пор за розміром в товщі дерми.

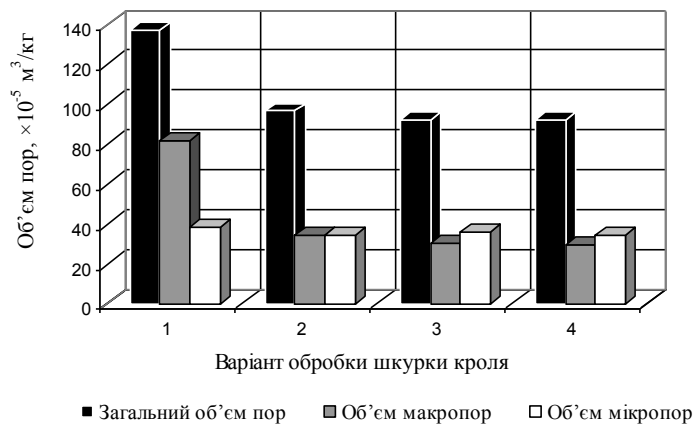


Рис. 3. Вплив способу вичинки на пористу структуру шкурки кроля з використанням на всіх технологічних етапах її виготовлення:

1 – аноліту; 2 – католіту; 3 – дистильованої води (в присутності NaCl концентрацією 0,2 г/л); 4 – водопровідної води

Визначені об'єми пор, які характеризують структуру шкірної тканини кроля, наведені в таблиці 1.

Як видно з табл. 1 та рис. 3, використання аноліту (варіант 1) в технології вичинки шкурок кроля забезпечує підвищення загальної пористості та гігроскопічності шкірної тканини, оскільки збільшує об'єм макропор на 63,4 %, а також загальний об'єм пор на 32,7% у порівнянні з технологією, що передбачає використання водопровідної води.

Створення м'якої шкірної тканини уможливується тільки після створення значного розрихлення структури нативного білка. З одного боку, це може бути можливим при вільному русі трьохспіральных спіралей колагену одна відносно одної, а з іншого – за рахунок не уможливлення появи додаткових зв'язків при їх контакті один з одним. Зазвичай це досягається насиченням структури жируючими матеріалами, що зрештою призводить до збільшення ваги шкірної тканини. А

якщо привити поверхні матеріалу структурні елементи функціональних груп, то вони можуть утворювати велику кількість водневих зв'язків, при цьому не утворюючи міцних ковалентних зв'язків. Останні, все ж, повинні бути наявні в структурі, щоб просторові особливості тканини були умовно постійні.

Таблиця 1 – Характеристика вологообмінних властивостей і пористої структури шкірки кроля

Варіант обробки	Диференційний вологовміст, %				Об'єм пор, $\times 10^{-5}$ м <sup>3</sup> /кг		
	Повний вологовміст ( $W_1$ )	Волога гігроскопічного стану ( $W_1'$ )	Адсорбована волога		макропор ( $V_{\text{мак}}$ ) $r > 10^{-7}$ м	мікропор ( $V_{\text{мік}}$ ) $r < 10^{-7}$ м	повний ( $V_{\text{пов}}$ )
			полішару ( $W_4$ )	моношару ( $W_5$ )			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
1. З використанням аноліту	136,8	55,4	17,1	7,7	81,6	38,4	137,0
2. З використанням католіту	95,3	60,8	26,4	10,8	34,5	34,5	96,4
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>
3. З використанням дистильованої води (в присутності солі NaCl 0,2 г/л)	91,8	61,2	25,3	11,0	30,6	35,9	91,9
4. З використанням водопровідної води	92,0	62,2	28,1	13,6	29,9	34,1	92,2

До умовно постійних особливостей шкірної тканини можна віднести об'єм пор, який характеризується показником формування об'єму дерми. Створення такої структури при таких вимогах існуючими методами досягнути не можливо, оскільки закріплення структури потребує значної кількості хромового дубителя, поліфенолів, диальдегідів, танідів та інших дубителів, природа зв'язку яких з колагеном дерми різноманітна і керувати цими взаємодіями практично не можливо. Крім того, відомими хімічними процесами привити структурі колагену ті чи інші функціональні групи, які б забезпечили бажаний результат, практично не можливо (мається на увазі окислення, прививка функціональних груп комплексного утворення, сульфурвання, азотування і т. ін.). Всі ці реакції пов'язані з переміщенням електронів всередині органічних сполук чи між ними, в результаті чого утворюються нові зв'язки. Щоб гарантувати відсутність побічних реакцій, необхідні спеціальні методи підготовки та проведення хімічних реакцій, що є дуже трудомістким і практично не можливим процесом для білкових структур.

Якщо взяти за основу всіх технічних рішень утворення додаткових зв'язків в дермі за рахунок переміщення носіїв різних молекул, то всі їх можна звести до окисно-відновних реакцій. Як відомо, електроактивована вода характеризується надлишком електронів (аноліт) або їх нестачею (католіт). Молекули води мають властивість поляризуватись і характеризуються певною поляризованістю. Збільшення останньої може відбутись як при надлишку електронів у системі, так і при їх нестачі. Якщо вода утворюється біля катоду чи аноду, то вона деякий час зберігає свої властивості (від кількох годин до двох діб). Якщо такою електроактивованою водою обробити колаген дерми, наприклад, шкірок кроля, це призведе до появи кисневмісних сполук, які утворюють в дермі містки, що не заважають рухомості її структурних елементів. При температурі  $\approx 70$  °C вони руйнуються, а після подальшого пониження температури відновлюються. Те ж саме відбувається при деформуючому навантаженні, після зняття якого ці містки відновлюються.

**Висновки.** При вивченні технології обробки шкірок кроля з використанням в якості розчинника води різних видів (аноліт, католіт) виявлено зміни в структурі дерми на різних рівнях колагену дерми (первинна структура – ланцюг амінокислотних залишків, вторинна – спіралі, сформовані із поліпептидних ланцюгів). Це забезпечило ефект дублення, необхідне формування структури дерми та особливі властивості шкірок (значну м'якість, податливість до формування, пружність, стійкість до розвитку бактерій). До особливих властивостей слід віднести можливість виробів зі шкіри піддавати багаторазовому пранню в присутності аніонно-катионних емульгаторів.

Це забезпечується:

1) утворенням зв'язків хрому, а також альдегідних груп, які виникають внаслідок присутності кисню у воді біля катоду і аноду, з активними групами колагену, про що вказано в спектральному аналізі обробленої шкірної тканини [7];

2) взаємодією наступних показників: вмісту жиру в шкурці, температури зварювання дерми, показника формування об'єму, пружно-пластичних властивостей шкурки кроля [8];

3) поєднанням дії комплексів водневих зв'язків, комплексних сполук хрому, утворення кисневих містків внаслідок взаємодії альдегідів, утворення сольових зв'язків та втрати на деякий час водневих зв'язків з послідовним утворенням нових [9];

4) перетворенням структури при експлуатації шкурки, що чітко відображається в моделі релаксації деформацій шкурки при постійному навантаженні [10];

5) появою особливих властивостей води при її електролізі (католіту та аноліту), значною мірою появою кисневмісних сполук, що впливають на зміни у структурі шкірної тканини при її виготовленні.

Удосконалена технологія виготовлення хутра може бути використана в промисловості як ефективний метод вичинки хутра для виробництва взуття зі специфічними властивостями [11].

1. Технологія кожи. Под ред. Н. В. Чернова. – М.: Гизлегпром, 1952.
2. Романюк О. О. Дослідження властивостей матеріалів із натуральної шкіри, пластифікованих різними способами: дис. канд. техн. наук: 05.02.01 / Романюк Оксана Олександрівна. – К., 2005. – 182 с.
3. Можливості використання електроактивованої води в технологічних процесах взуттєвого виробництва. Повідомлення 1. Оптимізація режимів утворення електроактивованої води / Луцик Р. В., Матвієнко О. А., Бовсуновський О. В. // Вісник КНУТД. – 2005. – № 2. – С. 54–59.
4. Можливості використання електроактивованої води в технологічних процесах взуттєвого виробництва. Повідомлення 2. Вплив електроактивації пластифікатора на фізико-механічні властивості натуральної шкіри / Луцик Р. В., Матвієнко О. А., Бовсуновський О. В. // Вісник КНУТД. – 2005. – № 3. – С. 77–82.
5. Романенко Н. Г. Фізико-хімічні основи застосування електроактивованих водних систем в технологіях опорядження текстильних матеріалів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора техн. наук: спец. 05.19.03 «Технологія текстильних матеріалів» / Н. Г. Романенко – Херсон, 2002. – 31 с.
6. Единая технология обработки шкур кролика. – М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1990. – 140 с.
7. Савченко Г. В. Вплив електроактивованої води на спектральні характеристики шкірної тканини шкур кроля / Г. В. Савченко, О. П. Цимбаленко, А. А. Горбачов // Вісник КНУТД. – 2010. – № 6. – С. 73-76.
8. Горбачов А. А. Вплив електропровідності води на основні характеристики хутра кроля / А. А. Горбачов, Г. В. Савченко, Б. М. Злотенко // Вісник ХНУ. – 2011. – №1. – С. 217-220.
9. Савченко Г. В. Дослідження впливу електроактивованої води на термостабільність дерми кроля / Г. В. Савченко, Б. М. Злотенко, А. А. Горбачов // Вісник ХНУ. – 2011. – №2. – с. 116-118.
10. Савченко Г. В. Вплив режиму обробки тканини шкурки кроля електроактивованою водою на структурні властивості дерми / Г. В. Савченко, Б. М. Злотенко, А. А. Горбачов // Вісник КНУТД. – 2011. – № 1. – с. 78-83.
11. Савченко Г. В. Оптимізація технологічного процесу, що забезпечує необхідні властивості шкур кроля при використанні електроактивованої води / Г. В. Савченко, Б. М. Злотенко, А. А. Горбачов // Вісник КНУТД. – 2011. – № 2. – с. 152-155.

## REFERENCES

1. Chernov, N. (1952). *Technology of leather*. [Tekhnologiya kozhi]. Moscow, Gizlegprom Publ.
2. Romanyuk, O. (2005). *Study of the properties of natural leather materials plasticized in various ways*. Ph.D. Diss. [Doslidzhennya vlastivostey materialiv iz natural'noi shkiri, plastifikovanih riznimi sposobami. Diss. kand. tekhn. nauk]. Kyiv, 182 p.
3. Lutsyk, R., Matvienko, O. & Bovsunovskii O. (2005). Possibilities of use electric active water in technological processes of footwear manufacturing. Optimization of modes of electric active water formation. [Mozhливості використання електроактивованої води в технологічних процесах взуттєвого виробництва. Оптимізація режимів утворення електроактивованої води]. *Bulletin of KNU TD*. Vol. 2, pp. 54–59.
4. Possibilities of use electric active water in technological processes of footwear manufacturing. Effect of plasticizer electric activation on physical and mechanical properties of leather. [Mozhливості використання електроактивованої води в технологічних процесах взуттєвого виробництва. Вплив електроактивної пластифікатора на фізико-механічні властивості натуральної шкіри]. *Bulletin of KNU TD*. Vol. 3, pp. 77–82.
5. Romanenko, N. (2002). *Physical and chemical bases of electric active water systems use in technologies of textile materials finishing*. Synopsis of Doct. Diss. [Fiziko-khimichni osnovi zastosuvannya yelektroaktivovanih vodnikh sistem v tekhnologiyakh oporyadzhennya tekstil'nikh materialiv: Avtoref. Doct. Diss.]. Kherson, 31 p.
6. (1990). *Uniform technology of processing of rabbit skins*. [Yedinaya tekhnologiya obrabotki shkurok krolika]. Moscow, TSNIITEIlegprom Publ., 140 p.
7. Savchenko, G., Tsimbalenko, O. & Gorbachov, A. (2010). The impact of electric active water on spectral characteristics of skin tissue of rabbit skins. [Vplyv yelektroaktivovanoi vodi na spektral'ni kharakteristiki shkirnoi tkanini shkurok krolia]. *Bulletin of KNU TD*. Vol. 6, pp. 73-76.
8. Horbachov, A., Savchenko, H. & Zlotenko B. (2011). The impact of electrical conductivity of water on the main characteristics of rabbit fur. [Vplyv elektroprovodnosti vody na osnovni kharakterystyky khutra krolia]. *Bulletin of KNU TD*. Vol. 1, pp. 217-220.



9. Savchenko, H., Zlotenko, B. & Horbachov, A. (2011). Research of influence of electric active water on the thermal stability of rabbit dermis. [Doslidzhennya vplyvu elektroaktyvovanoj vody na termostabilnist dermy krolya]. *Bulletin of KNUTD*. Vol. 2, pp. 116-118.

10. Savchenko, H., Zlotenko, B. & Horbachov, A. (2011). The impact of processing mode of rabbit fur tissue by electric active water on structural properties of the dermis. [Vplyv rezhymu obrobky tkanyny shkurky krolya elektroaktyvovanoju vodoju na strukturni vlastyvoli dermy]. *Bulletin of KNUTD*. Vol. 1, pp. 78-83.

11. Savchenko, H., Zlotenko, B. & Horbachov, A. (2011). Optimization of the technological process that provides the required properties of rabbit furs when using electric active water. [Optymizatsiya tekhnolohichnoho protsesu, shcho zabezpechuye neobkhidni vlastyvoli shkurok krolya pry vykorystanni elektroaktyvovanoj vody]. *Bulletin of KNUTD*. Vol. 2, pp. 152-155.

**Єфімчук Г.В. Влияние обработки шкурок кроля электроактивированной водой на пористую структуру дермы.** В статье представлены обобщенные результаты способа обработки мехового сырья, которая происходит в водной среде. В качестве водной среды используют жидкость, которая образуется при гидролизе воды в присутствии соли NaCl у анода или катода. Образование кожи в способе происходит вследствие появления кислородсодержащих соединений как на аноде, так и на катоде в присутствии растворенной соли NaCl. Эти соединения по дубильной способности конкурируют во время обработки кожи с хромовым дубителем.

**Ключевые слова:** электроактивированная вода, пористость кожевенной ткани, шкурки кролика.

**G. Yefimchuk. The influence of the processing rabbit skins by electro-activated water on the porous structure of derma.** The article presents the summarized results of fur raw materials processing method that takes place in an aqueous medium, and wherein the aqueous medium as used liquid that is formed by hydrolysis in the presence of salt water NaCl, near the anode or cathode. The formation of the skin in the method is due to the appearance of oxygen-containing compounds as the anode and the cathode in the presence of dissolved salts NaCl. These compounds on tanning ability to compete in the leather with chrome tanning agents.

**Keywords:** electro-activated water, porous structure of leather fabric, rabbit skins.

**АВТОР:**

**ЄФІМЧУК Галина Вячеславівна**, кандидат технічних наук, старший викладач кафедри машин легкої промисловості, Луцький національний технічний університет; e-mail: [gala-sv@ukr.net](mailto:gala-sv@ukr.net).

**AUTHOR:**

**Galyna YEFIMCHUK**, PhD., Senior Lecturer of Light Industrial Machinery Department, Lutsk National Technical University; e-mail: [gala-sv@ukr.net](mailto:gala-sv@ukr.net).

**РЕЦЕНЗЕНТИ:**

**СЕЛЕЗНЬОВ Е.Л.**, кандидат технічних наук, доцент, Луцький національний технічний університет, завідувач кафедри машин легкої промисловості, м. Луцьк, Україна.

**ОЛЕКСАНДРЕНКО В.П.**, доктор технічних наук, професор, Хмельницький національний університет, декан факультету інженерної механіки, м. Хмельницький, Україна.

**REVIEWERS:**

**Eduard SELEZNOV**, PhD., Assoc. Professor, Lutsk National Technical University, Head of Light Industrial Machinery Department, Lutsk, Ukraine.

**Viktor OLEKSANDRENKO**, Doctor of Science in Engineering, Professor, Khmelnytsky National University, Dean of the Engineering Mechanics Faculty, Khmelnytsky, Ukraine.

Стаття надійшла в редакцію 24.04.2015р.