

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

Кваліфікаційна наукова  
робота на правах рукопису

**КОЛЕСНИК ТЕТЯНА ОЛЕКСАНДРІВНА**

УДК 675.266

ДИСЕРТАЦІЯ

**РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА  
ШКІРЯНОГО ПЕРГАМЕНТУ**

182 – Технології легкої промисловості

Галузь знань 18 – Виробництво та технології

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ Колесник Т. О.

Науковий керівник:

Андреєва Ольга Адіславівна,  
доктор технічних наук, професор

Київ – 2021

## АНОТАЦІЯ

*Колесник Т.О.* Розробка технології виробництва шкіряного пергаменту. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 182 – Технології легкої промисловості. – Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, 2021.

У дисертаційній роботі вирішено важливе науково-практичне завдання – створення екологічно орієнтованої технології виробництва шкіряного пергаменту з овечої сировини. Складність розробки технології визначається відсутністю нормативної документації з чітким переліком показників якості даного виду шкіри. Відповідно до цього, відсутність на вітчизняних шкіряних підприємствах відпрацьованої технології та широкої практики виробництва шкіряного пергаменту (у подальшому просту пергаменту) спонукає до розроблення сучасних технологій його виготовлення за умови застосування поліфункціональних, екологічно безпечних матеріалів. При цьому комплекс властивостей пергаменту має відповідати його цільовому призначенню.

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертації є розробка екологічно орієнтованої технології виробництва пергаменту шляхом використання у підготовчих процесах сучасного ферментного препарату та вітчизняного природного мінералу цеоліту для виключення екологічно небезпечного сульфідну натрію, зменшення витрати гідроксиду кальцію без погіршення якості готової продукції.

Для досягнення зазначеної мети поставлено наступні **завдання**:

- на підставі аналізу відомих технологій виготовлення пергаменту та сучасних розробок з удосконалення підготовчих процесів шкіряного виробництва обґрунтувати науковий напрям і методологію дослідження;
- визначити основні характеристики сучасних ферментних препаратів та вітчизняного природного мінералу цеоліту;

- встановити закономірності взаємодії у системах «колаген-ферментний препарат», «гідроксид кальцію-цеоліт»;
- порівняти технологічні можливості різних хімічних матеріалів на стадії підготовчих процесів виробництва пергаменту;
- визначити раціональні параметри відмочувально-зольних процесів виробництва цього виду шкіри в присутності досліджуваних матеріалів;
- визначити показники якості шкіряного напівфабрикату та шкіри після обробки застосовуваними реагентами;
- розробити екологічно орієнтовану технологію виробництва пергаменту з використанням у підготовчих процесах сучасного ферментного препарату та вітчизняного природного мінералу цеоліту для виключення сульфідів натрію та зменшення витрати гідроксиду кальцію, що при забезпеченні якості готової продукції позитивно впливатиме на довкілля;
- провести апробацію результатів роботи в умовах виробництва.

**Об’єкт дослідження** – підготовчі процеси виробництва, а також властивості пергаменту, виготовленого зі шкірного покриву тварин.

**Предмет дослідження** – технологія виробництва шкіряного пергаменту зі зменшеною витратою екологічно шкідливих хімічних матеріалів та більш раціональним використанням сировинних і матеріальних ресурсів.

**Методи дослідження.** Для вирішення поставлених завдань у роботі задіяні традиційні фізико-хімічні та сучасні інструментальні методи аналізу, у тому числі спектроскопічний (спектрофотометрія, інфрачервона спектроскопія), енергодисперсійний рентгенофлуоресцентний (РФА), мікроскопічний, диск-електрофорез в модифікації «ензим-електрофорез», а також методи математичної статистики (повний факторний експеримент, узагальнена багатокритеріальна цільова функція).

**Наукова новизна отриманих результатів.** В результаті проведення комплексу теоретичних та експериментальних досліджень розроблено та обґрунтовано наукові положення, висновки та рекомендації, які дозволили

розробити екологічно орієнтовану технологію виробництва шкіряного пергаменту. При цьому

*\* вперше встановлено:*

– доцільність використання нового ферментного препарату та природного мінералу цеоліту у підготовчих процесах виробництва шкіряного пергаменту;

– характер взаємодії у системах «колаген-ферментний препарат» та «гідроксид кальцію-цеоліт», що дозволило сформулювати уявлення про особливості перебігу відмочувально-зольних процесів з використанням цих матеріалів;

*\* удосконалено:*

– параметри підготовчих процесів виробництва пергаменту у вигляді ферментативного відмочування та безсульфідного зоління в присутності цеоліту та меншої кількості гідроксиду кальцію;

*\* подальшого розвитку набуло:*

– застосування принципу ресурсоощадності та екологізації при створенні технології виробництва натуральної шкіри, а саме пергаменту, одержаного з овечої сировини з використанням у підготовчих процесах нового ферментного препарату та вітчизняного природного мінералу цеоліту.

**Практичне значення отриманих результатів.** Розроблено екологічно орієнтовану технологію виробництва шкіряного пергаменту різного цільового призначення (для виготовлення музичних інструментів та сувенірів, проведення реставраційних робіт) з овчини. Результати роботи мають певний екологічний та соціально-економічний ефект, а саме:

– зменшення негативного впливу на навколишнє середовище через виключення з технологічного циклу сульфідну натрію та зменшення витрати гідроксиду кальцію;

– більш раціональне використання сировинних та матеріальних ресурсів;

– розширення асортименту хімічних та шкіряних матеріалів;

– збереження об'єктів історико-культурної спадщини.

Розроблена технологія пройшла апробацію в умовах діючого шкіряного підприємства ПрАТ «Чинбар» (м. Київ). Порівняно з відомою технологією розроблена повністю виключає використання екологічно небезпечного сульфиду натрію, на 30 % зменшує витрату гідроксиду кальцію; при цьому вихід шкір по площі зростає на 0,5 %, а межа міцності при розтягу на 10,2 %; через відсутність сульфідів та зменшення у 1,6 рази вмісту гідроксиду кальцію у відпрацьованій зольній рідині покращується склад промислових стічних вод.

Очікуваний економічний ефект від впровадження нової технології становитиме 1,97 грн в перерахунку на 1 м<sup>2</sup> готових шкір внаслідок більш раціонального використання дефіцитної й досить дорогої на сьогоднішній день шкіряної сировини та зменшення витрати хімічних матеріалів.

Наукові та практичні результати дисертаційної роботи впроваджено в процес підготовки фахівців за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (освітньо-професійна програма «Технологія та експертиза шкіри і хутра») під час викладання дисципліни «Сучасні напрямки розвитку шкіряно-хутрового виробництва» для студентів другого (магістерського) рівня вищої освіти (довідка № 06-73/478 від 16.03.2021).

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання для її досягнення, визначено об'єкт і предмет дослідження, викладено наукову новизну й практичне значення роботи. Наведено відомості щодо апробації роботи та публікацій. Зазначено зв'язок роботи з науковими програмами та темами.

У **першому розділі** наведено загальні уявлення про шкіряний пергамент, його властивості та особливості виготовлення. Оскільки визначальною стадією виробництва пергаменту є відмочувально-зольні процеси, проаналізовано останні здобутки з удосконалення технології підготовчих процесів, перспективність застосування ферментів та природних мінералів. Обґрунтовано напрям та мету роботи.

У **другому розділі** наведено характеристику методів дослідження та застосованих матеріалів. Описано загальну методологію дослідження, методи аналізу структури та властивостей задіяних у роботі матеріалів. Для вирішення поставлених завдань застосовано модельний препарат колагену, шкіряний напівфабрикат у вигляді голини, виготовлений пергамент, поширені у шкіряному виробництві хімічні матеріали, а також сучасні ферментні препарати провідних іноземних фірм (Ogoron DVP – засіб для м'якшення шкір /TFL Ledertechnik GMBH, Німеччина/; Pellvit КАВ-Р – засіб для відмочування, який покращує проникнення в шкіру вапняного розчину /TFL Ledertechnik GMBH, Німеччина/; Riberzym MPX/MPX 5 – допоміжна лужна протеаза для підготовчих процесів, яка прискорює видалення волосся, роблячи шкіри більш чистими, без плям, з більш міцною лицьовою поверхнею /Cromogenia, Іспанія/; Ogoron ON-2 – концентрований засіб для м'якшення шкір /TFL Ledertechnik GMBH, Німеччина/; Pellvit С – засіб для відмочування /TFL Ledertechnik GMBH, Німеччина/) та природний мінерал цеоліт з Сокирницького родовища (Україна).

**Третій розділ** присвячений порівняльній оцінці відомих технологій, визначенню властивостей пергаменту, виготовленого за цими технологіями, встановленню його стійкості до дії різних чинників, адже розробка сучасних технологій неможлива без формування уявлення про особливості відомих технологій, визначення їх переваг та недоліків. На підставі одержаної інформації розроблено підходи до удосконалення технологічного регламенту виробництва пергаменту шляхом виключення екологічно небезпечного сульфиду натрію та зменшення витрати лужного реагенту у підготовчих процесах без погіршення якості продукції.

У **четвертому розділі** досліджено особливості структурної будови, властивості і технологічні можливості нових промислових ферментних препаратів протеолітичної дії та природного мінералу цеоліту під час підготовчих процесів у виробництві шкіряного пергаменту. Наведено

результати експериментальних досліджень зі змінювання структури та властивостей шкіри за різних умов відмочування (в присутності ферментних препаратів, сульфїду та карбонату натрію) та зоління (вапняно-сульфїдного та безсульфїдного з використанням гідроксиду кальцію або натрію в присутності цеолїту). Висунуто й підтверджено гіпотезу сповільненої дії на сировину гідроксиду кальцію в присутності цеолїту, як речовини з високою адсорбційною здатністю. Встановлено доцільність проведення процесу відмочування в присутності ферментного препарату Pellvit C та безсульфїдного вапняного зоління в присутності цеолїту.

У п'ятому розділі на основі розроблених математичних моделей та багатокритеріальної оптимізації у вигляді узагальненої цільової функції визначено раціональні параметри підготовчих процесів – ферментативного відмочування та безсульфїдного зоління в присутності цеолїту та зменшеної кількості гідроксиду кальцію, розроблено технологічну схему виробництва пергаменту. Наведено результати апробації нової екологічно орієнтованої технології в умовах київського шкіряного підприємства ПрАТ «Чинбар», показано її переваги порівняно з відомою технологією.

**Публікації.** Основні положення та результати дисертаційної роботи викладено у 22 публікаціях, які повністю відображають суть проведених досліджень. З них 6 статей у наукових фахових виданнях, рекомендованих МОН України, 2 статті у зарубіжних виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus, 1 стаття в іншому виданні України, 13 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях і симпозиумах. Наукові публікації відповідають вимогам п. 11 Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії (Постанова Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167).

**Ключові слова:** шкіряний пергамент, структура, властивості, технологія, ферментний препарат, природний мінерал цеолїт.

## ANNOTATION

*Kolesnyk T.O.* Development of technology for the production of leather parchment. – Qualifying scientific work as a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 182 – Technologies of light industry. – Kyiv National University of Technologies and Design, Kyiv, 2021.

An important scientific and practical problem of creating an environmentally oriented technology for the production of leather parchment from sheep raw materials was solved in the dissertation work. The complexity of technology development is determined by the absence of the regulatory documents with a clear list of quality indicators for this type of leather. According to this, the absence of proven technology and widespread practice in the production of leather parchment (hereinafter simply parchment) at the domestic leather enterprises prompts the development of modern technologies for its production, subject to the use of multifunctional, environmentally friendly materials. In this case, the complex of properties of parchment must correspond to its intended purpose.

The purpose and objectives of the study. The purpose of the dissertation is to develop an environmentally oriented technology for the production of parchment by using a modern enzyme preparation and a domestic natural mineral zeolite in the preparatory processes to exclude environmentally hazardous sodium sulfide, reduce the consumption of calcium hydroxide without deteriorating the quality of the finished product.

To achieve this goal, the following tasks have been set:

- based on the analysis of known technologies for the production of parchment and modern developments to improve the preparatory processes of leather production, substantiate the scientific direction and research methodology;
- to determine the main characteristics of modern enzyme preparations and the domestic natural mineral zeolite;



- to establish patterns of interaction in the systems «collagen-enzyme preparation», «calcium hydroxide-zeolite»;
- to compare the technological capabilities of various chemical materials at the stage of preparatory processes for the production of parchment;
- to determine the rational parameters of the soaking-liming production processes of this type of leather in the presence of the materials under study;
- to determine the quality indicators of semi-finished leather and leather after treatment with the applied reagents;
- to develop an environmentally oriented technology for the production of parchment using the modern enzyme preparation and the domestic natural mineral zeolite in the preparatory processes to eliminate sodium sulfide and reduce the consumption of calcium hydroxide, while ensuring the quality of finished products, positively influence the environment;
- to test the results of work in production conditions.

The **object of research** is the preparatory processes the production, as well as the properties of parchment made from the animal cutaneous appendage.

The **subject of research** is the technology for the production of leather parchment with a reduced consumption of environmentally harmful chemical materials and a more rational use of raw materials and material resources.

**Research methods.** To solve the set tasks, traditional physicochemical and modern instrumental methods of analysis are involved in the work, including spectroscopic (spectrophotometry, infrared spectroscopy), energy dispersive X-ray fluorescence (RFA), microscopic, disk electrophoresis in the modification of «enzyme- electrophoresis», as well as methods of mathematical statistics (full factorial experiment, generalized multi-criteria objective function).

**Scientific novelty of the results obtained.** As a result of a complex of theoretical and experimental studies, scientific provisions, conclusions and recommendations were developed and substantiated, which made it possible to

develop an environmentally oriented technology for the production of leather parchment. Wherein

*\* First determined:*

- the expediency of use of a new enzyme preparation and a natural mineral zeolite in the preparatory processes for the production of leather parchment;
- the nature of the interaction in the systems «collagen-enzyme preparation» and «calcium hydroxide-zeolite», which made it possible to formulate an idea of the peculiarities of the flow of soaking-liming processes using these materials;

*\* Improved:*

- parameters of the preparatory processes for the production of parchment in the form of enzymatic soaking and sulfide-free liming in the presence of zeolite and a smaller amount of calcium hydroxide;

*\* Further development was achieved by:*

- application of the principle of resource conservation and ecologization when creating a technology for the production of natural leather, namely parchment obtained from sheep raw materials using a new enzyme preparation and a domestic natural mineral zeolite in the preparatory processes.

**The practical significance of the results obtained.** An environmentally friendly technology for the production of sheep leather parchment for various purposes (for making musical instruments and souvenirs, carrying out restoration work) has been developed. The results of the work have a certain environmental and socio-economic effect, namely:

- reducing the negative impact on the environment due to the exclusion of sodium sulfide from the technological cycle and a decrease in the consumption of calcium hydroxide;
- more rational use of raw materials and material resources;
- expanding the range of chemical and leather materials;
- preserving the objects of historical and cultural heritage.

The developed technology was tested in the conditions of the operating leather enterprise CJSC «Chinbar» (Kyiv). Compared with the known technology, the developed one completely excludes the use of environmentally hazardous sodium sulfide, reduces the consumption of calcium hydroxide by 30 %, while the yield of leathers by area increases by 0.5 %, and the tensile strength by 10.2 %; due to the absence of sulfides and a 1.6-fold decrease in the content of calcium hydroxide in the spent liming liquid, the composition of industrial wastewater is improved.

The expected economic effect from the introduction of the new technology will amount to UAH 1.97 per 1 m<sup>2</sup> of finished leather as a result of more rational use of scarce and quite expensive today leather raw materials and decrease in the consumption of chemical materials.

The scientific and practical results of dissertation work were introduced into the process of training specialists in specialty 161 – Chemical technologies and engineering (educational and professional program «Technology and examination of leather and fur») while teaching the discipline «Modern trends in the development of leather and fur production» for students of the second (master's) level of higher education (certificate № 06-73/478 dated 16.03.2021).

The introduction substantiates the urgency of the topic of the dissertation work, formulates goals and objectives for its achievement, defines the object and subject of research, sets out the scientific novelty and practical significance of the work. Information about the approbation of the work and publications is given. The relationship of work with scientific programs and topics is indicated.

The **first section** provides general ideas about leather parchment, its properties and manufacturing features. Since the decisive stage in the production of parchment is soaking-liming processes, the latest achievements in improving the technology of preparatory processes, the prospects for the use of enzymes and natural minerals are analyzed. The direction and purpose of the work is substantiated.

The **second section** describes the characteristics of research methods and materials used. The general research methodology, methods of analysis of the

structure and properties of the materials involved in the work are described. To solve the set tasks, a model collagen preparation, a semi-finished leather product in the form of a pelt was used, parchment, chemical materials common in the leather industry, as well as modern enzyme preparations from leading foreign companies (Oropon DVP – means for softening leather / TFL Ledertechnik GMBH, Germany/; Pellvit KAB-P – a soaking agent that improves the penetration of lime mortar into the skin/ TFL Ledertechnik GMBH, Germany/; Riberzym MPX/MPX 5 – an auxiliary alkaline protease for preparatory processes that accelerates hair removal, making the skin cleaner, without blemishes, with stronger facial /Cromogenia, Spain/; Oropon ON-2 – concentrated skin softener /TFL Ledertechnik GMBH, Germany/; Pellvit C – soaking agent /TFL Ledertechnik GMBH, Germany/) and natural zeolite mineral from Sokirnitskoe deposit (Ukraine).

The **third section** is devoted to a comparative assessment of known technologies, the determination of the properties of parchment made using these technologies, the establishment of its resistance to the effects of various factors, because the development of modern technologies is impossible without forming an idea of the features of known technologies, determining their advantages and disadvantages. Based on the information received, approaches have been developed to improve the technological regulations for the production of parchment by eliminating the environmentally hazardous sodium sulfide and reducing the consumption of an alkaline reagent in preparatory processes without deteriorating product quality.

The **fourth section** examines the features of the structural structure, properties and technological capabilities of new industrial enzyme preparations of proteolytic action and the natural mineral zeolite during the preparatory processes in the production of leather parchment. The results of experimental studies on changes in the structure and properties of the skin under various conditions of soaking (in the presence of enzyme preparations, sodium sulfide and carbonate) and liming (lime-sulfide and sulfide-free with the use of calcium or sodium hydroxide in the presence

of zeolite) are presented. The hypothesis of delayed action of calcium hydroxide on raw materials in the presence of zeolite, as a substance with high adsorption capacity, has been put forward and confirmed. The expediency of carrying out the process of soaking in the presence of the enzyme preparation Pellvit C and sulfide-free liming in the presence of zeolite has been established.

In the **fifth section**, on the basis of the developed mathematical models and multi-criteria optimization in the form of a generalized objective function, rational parameters of preparatory processes are determined – enzymatic soaking and sulfide-free liming in the presence of zeolite and a reduced amount of calcium hydroxide, a technological scheme for the production of parchment has been developed. The results of approbation of a new environmentally oriented technology in the conditions of the Kyiv leather enterprise CJSC «Chinbar» are presented; its advantages in comparison with the known technology are shown.

**Publications.** The main provisions and results of the dissertation are set out in 22 publications, fully reflecting the essence of the research. Among them, 6 articles in scientific publications recommended by the Ministry of Education and Science of Ukraine, 2 articles in foreign publications included in the scientometric database Scopus, 1 article in another publication in Ukraine, 13 theses of reports at domestic and international scientific conferences and symposia. Scientific publications comply with the requirements of clause 11 of the Procedure for conducting an experiment to award the degree of Doctor of Philosophy (Resolution of the Cabinet of Ministers of Ukraine dated March 6, 2019 № 167).

**Key words:** leather parchment, structure, properties, technology, enzyme preparation, natural mineral zeolite.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Публікації в періодичних виданнях, проіндексованих у базі даних Scopus

1. Kolesnyk T. O., Andreyeva O. A., Nikonova A. V., Savchuk O. M. Investigation of the perspiration resistance and accelerated ageing of parchment. *Materials Science and Engineering : IOP Conference Series*. 2018. Vol. 500 P. 1-6. (Особистий внесок – дослідження впливу різних чинників на властивості шкіряного пергаменту, постановка експерименту, проведення експериментальних досліджень, обробка результатів).

URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/500/1/012019>

2. Raksha N., Halenova T., Vovk T., Savchuk O., Andreyeva O., Nikonova A., Kolesnyk T. The collagen state within the parchment after influence of artificial aging. *Leather and Footwear Journal*. 2019. 19 (2), P. 141-148. (Особистий внесок – дослідження впливу штучного старіння на шкіряний пергамент, постановка експерименту, проведення експериментальних досліджень, обробка результатів, формулювання висновків).

URL: <file:///C:/Users/2106~1/AppData/Local/Temp/The collagen state within the parchment after infl.pdf>

### Статті у наукових фахових виданнях України

1. Колесник Т. О., Андреева О. А., Майстренко Л. А. Дослідження способів виготовлення, структури та властивостей шкіряного пергаменту. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2017. № 2 (247), С. 79-83. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень та узагальнення одержаних результатів).

URL: [file:///C:/Users/2106~1/AppData/Local/Temp/Vchnu\\_tekh\\_2017\\_2\\_19-4.pdf](file:///C:/Users/2106~1/AppData/Local/Temp/Vchnu_tekh_2017_2_19-4.pdf)

2. Адакіна Н. І., Колесник Т. О., Андреева О. А. Технологічні особливості різних способів виготовлення пергаменту. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2018. №1 (257), С. 187-192. (Особистий внесок – постановка експерименту,

проведення експериментальних досліджень, обробка результатів, формулювання висновків).

URL:[http://journals.khnu.km.ua/vestnik/pdf/tech/pdfbase/2018/2018\\_1/\(257\)%202018-1-t.pdf](http://journals.khnu.km.ua/vestnik/pdf/tech/pdfbase/2018/2018_1/(257)%202018-1-t.pdf)

3. Колесник Т. О., Андреева О. А., Ніконова А. В. Дія води та електролітів на властивості шкіряного пергаменту. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2018. №6 (267), С. 54-57. (Особистий внесок – дослідження впливу різних чинників на властивості пергаменту, постановка експерименту, проведення експериментальних досліджень, обробка результатів, формулювання висновків).

URL:[http://journals.khnu.km.ua/vestnik/pdf/tech/pdfbase/2018/2018\\_6/jrn1/pdf/12.pdf](http://journals.khnu.km.ua/vestnik/pdf/tech/pdfbase/2018/2018_6/jrn1/pdf/12.pdf)

4. Колесник Т. О., Андреева О. А. Дослідження процесу відмочування шкіряної сировини в присутності ферментних препаратів. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2020. №2 (283), С. 251-254. (Особистий внесок – постановка експерименту, проведення експериментальних досліджень, обробка результатів, формулювання висновків).

URL: <http://journals.khnu.km.ua/vestnik/wpcontent/uploads/2021/01/43-4.pdf>

5. Атаманова А. А., Колесник Т. О., Андреева О. А. Сучасні дослідження властивостей та використання ферментів. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2020. № 5 (267), С. 257–263. (Особистий внесок – проведення аналізу наукової літератури за напрямом дослідження).

URL:[http://journals.khnu.km.ua/vestnik/pdf/tech/pdfbase/2020/VKNU-TS-2020-N5\\_\(289\).pdf](http://journals.khnu.km.ua/vestnik/pdf/tech/pdfbase/2020/VKNU-TS-2020-N5_(289).pdf)

6. Колесник Т. О., Андреева О. А. Оптимізація параметрів підготовчих процесів у виробництві шкіряного пергаменту. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2020. № 6 (291), С. 275-279. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, обробка результатів, формулювання висновків).

URL:<http://journals.khnu.km.ua/vestnik/wpcontent/uploads/2021/03/VKNU-TS2020-N6-291.pdf>

### Статті в інших виданнях

1. Колесник Т. О., Андрєєва О. А., Майстрєнко Л. А., Асаулова О. В. Пергамент: особливості виготовлення, структура та властивості. *Вісник Мукачівського державного університету*. 2016. №21 (16), С. 25-31.

### Тези доповідей на наукових конференціях

1. Колесник Т. О. Заходи, спрямовані на зменшення найбільш шкідливих викидів шкіряного виробництва. Інноваційні матеріали та технології шкіряно-хутрового виробництва : зб. тез доповідей міжнародного науково-практичного заочного семінару з нагоди 85-річчя Київського національного університету технологій та дизайну та кафедри біотехнології, шкіри та хутра. Київ : КНУТД, 2015. С. 78-79.

2. Domanska T., Andreyeva O., Maistrenko L. Perspectives of natural leather production. Informacje o kołach naukowych. Programa Sesji. *Streszczenia referatów 52 Konferencja studenckich kół naukowych pionu hutniczego akademii górniczo-hutniczej* (Kraków, 7 maja 2015). Kraków : Akademia górniczo-hutnicza im. Stanisława Staszica, 2015. P. 40.

URL: <https://doczz.pl/doc/1155770/sekcja-informatyki>

3. Колесник Т. О., Майстрєнко Л. А., Андрєєва О. А. Пергамент : від стародавності до сьогодення. Наукові розробки молоді на сучасному етапі : зб. тез XV Всеукраїнської наукової конференції молодих учених та студентів (Київ, КНУТД, 28-29 квітня 2016 р.). Київ : КНУТД, 2016. С. 244.

URL:[https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/5456/1/2016042829\\_TAZY\\_V2\\_P244.pdf](https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/5456/1/2016042829_TAZY_V2_P244.pdf)

4. Kolesnyk T., Andreyeva O., Maistrenko L. Writing material from the crafted leather. *53 Konferencja studenckich kół naukowych Pionu Hutniczego : Materiały konferencyjne* (Kraków, 5 maja 2016). Kraków : Akademia górniczo-hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, 2016. P. 44.



URL: <https://docplayer.pl/18213676-Akademia-gorniczo-hutnicza-im-stanislawa-staszica-w-krakowie-53-konferencja-studenckich-kol-naukowych-pionu-hutniczego.html>

5. Колесник Т. О., Адакіна Н. І., Андреева О. А., Майстренко Л. А. Особливості виготовлення пергаменту. Інноваційні матеріали та технології шкіряно-хутрового виробництва : зб. тез II Міжнарод. науково-практ. семінару (Київ, 19 листопада 2016 р.). Київ : КНУТД, 2016. С. 28-29.

URL: [https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/4741/1/20161119II\\_P028-029.pdf](https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/4741/1/20161119II_P028-029.pdf)

6. Колесник Т. О., Адакіна Н. І., Андреева О. А. Особливості технології виготовлення пергаменту. Інноваційні матеріали та технології шкіряно-хутрового виробництва : зб. тез III Міжнарод. науково-практ. семінару (Київ, 7 грудня 2017 р.). Київ : КНУТД, 2017. С. 187.

URL: [https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/8947/1/Innovative2017\\_P021-022.pdf](https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/8947/1/Innovative2017_P021-022.pdf)

7. Kolesnyk T. O., Andreyeva O. A., Nikonova A. V., Savchuk O. M. Investigation of the fastness to perspiration and accelerated-ageing of parchment. *Baltic Polymer Symposium 2018 : programmer and proceedings* (Jurmala, September 12-14, 2018). Latvia, 2018.

8. Колесник Т. О., Андреева О. А., Ніконова А. В. Змінювання модифікованого біополімеру при дії різних чинників. Наукові розробки молоді на сучасному етапі : зб. тез XVI Всеукраїн. науков. конф. молодих учених та студентів (Київ, 28-29 квітня 2018 р.). Київ : КНУТД, 2018. С. 244.

URL: [https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/11813/1/NRMSE2018\\_V2\\_P509-510.pdf](https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/11813/1/NRMSE2018_V2_P509-510.pdf)

9. Колесник Т. О., Ніконова А. В., Андреева О. А. Змінювання властивостей пергаменту при дії різних чинників. Інноваційні матеріали та технології шкіряно-хутрового виробництва : зб. тез IV Міжнарод. науково-практ. семінару (Київ, 5 грудня 2018 р.). Київ : КНУТД, 2018. С. 187.

URL:[https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/11996/1/IMTSHV2018\\_P077-078.pdf](https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/11996/1/IMTSHV2018_P077-078.pdf)

10. Колесник Т. О., Ніконова А. В., Андреева О. А. Дослідження властивостей сучасних ферментних препаратів. Наукові розробки молоді на сучасному етапі : зб. тез XVIII Всеукраїн. науков. конф. молодих учених та студентів (Київ, 18-19 квітня 2019 р.). Київ : КНУТД, 2019. С. 413-415.

URL:[https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/13947/1/NRMSE2019\\_V2\\_P414-415.pdf](https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/13947/1/NRMSE2019_V2_P414-415.pdf)

11. Колесник Т. О., Андреева О. А., Ніконова А. В. Ферменти у шкіряному виробництві. Біотехнологія XXI століття : зб. тез XIII Всеукраїнська науково-практична конференція присвячена 185-річчю з дня народження Дмитра Івановича Менделєєва (Київ, 19 квітня 2019 р.). Київ : КПІ, 2019. С. 301.

URL:[https://icbge.org.ua/re/images/a/a7/2019\\_Збірник\\_тез\\_конф\\_Біотехнологія\\_XI\\_століття.pdf](https://icbge.org.ua/re/images/a/a7/2019_Збірник_тез_конф_Біотехнологія_XI_століття.pdf)

12. Колесник Т. О., Майстренко Л. А., Андреева О. А. Екологізація підготовчих процесів шкіряного виробництва. Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти : матер. VI Міжнар. наук.-практ. конф. (Київ, 14-15 листопада 2019 р.). Київ : КПІ, 2019. С. 118-119.

URL:[https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/31961/1/Pure\\_water\\_2019-118-120.pdf](https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/31961/1/Pure_water_2019-118-120.pdf)

13. Колесник Т. О., Андреева О. А., Фордзюн Ю. І. Дослідження властивостей вітчизняного природного мінералу. Перспективні матеріали та інноваційні технології : Біотехнологія, прикладна хімія та екологія / Міжнар. наук.-техн. конф., присв. 90-річчю КНУТД і кафедри біотехнології, шкіри та хутра (Київ, 14–15 травня) : зб. тез. Київ : КНУТД, 2020. С. 12.

URL:[https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/15524/1/AMIT2020\\_P012.pdf](https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/15524/1/AMIT2020_P012.pdf)

## ЗМІСТ

	Стор.
АНОТАЦІЯ.....	2
ЗМІСТ.....	19
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	22
ВСТУП.....	23
1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	29
1.1 Шкіряний пергамент від стародавності до сьогодення: загальне уявлення, властивості, особливості виготовлення.....	29
1.2 Сучасні розробки з удосконалення підготовчих процесів шкіряного виробництва.....	36
1.3 Застосування ферментів у виробництві натуральної шкіри.....	41
1.4 Перспективність промислового застосування природних мінералів.....	49
Висновки до розділу 1.....	56
2 ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАСТОСОВАНИХ У РОБОТІ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	59
2.1 Загальна методологія дослідження.....	59
2.2 Характеристика застосованих у роботі матеріалів.....	60
2.2.1 Ферментні препарати.....	61
2.2.2 Природний мінерал цеоліт.....	62
2.2.3 Колагенвмісний препарат.....	64
2.2.4 Шкіряна сировина, напівфабрикат, готова шкіра.....	64
2.3 Характеристика застосованих у роботі методів .....	65
2.3.1 Методи обробки сировини та напівфабрикату.....	65
2.3.2 Методи дослідження застосованих у роботі матеріалів.....	66
2.3.2.1 Традиційні методи оцінювання якості сировини, голини та шкіри.....	66

2.3.2.2	Сучасні методи аналізу.....	67
2.3.2.2.1	Фотоколориметричний метод визначення загальної протеолітичної активності ферментів.....	67
2.3.2.2.2	Визначення концентрації білка у ферментних препаратах за методом Бредфорда.....	68
2.3.2.2.3	Ензим-електрофорез (зимографія) у поліакриламідному гелі за присутності додецилсульфату натрію.....	69
2.3.2.2.4	Модифікований метод виплавлення желатину.....	70
2.3.2.2.5	Метод ІЧ-спектроскопії.....	71
2.3.2.2.6	Рентгенофлуоресцентний аналіз.....	73
2.3.2.2.7	Мікроскопічний аналіз.....	73
2.3.2.2.8	Планування експерименту та обробка статистичних даних.....	74
	Висновки до розділу 2.....	76
3	ПОРІВНЯЛЬНЕ ОЦІНЮВАННЯ ВІДОМИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ПЕРГАМЕНТУ.....	78
3.1	Результати проведення першої серії досліджень.....	79
3.2	Результати проведення другої серії досліджень .....	85
3.3	Визначення впливу різних чинників на властивості пергаменту, виготовленого за відомими технологіями.....	90
3.3.1	Дія води та електролітів.....	90
3.3.2	Вплив прискореного старіння та штучного поту.....	94
	Висновки до розділу 3.....	100
4	ДОСЛІДЖЕННЯ ВІДМОЧУВАЛЬНО-ЗОЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ З ВИКОРИСТАННЯМ МАТЕРІАЛІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ.....	103
4.1	Проведення процесу відмочування з використанням нових ферментних препаратів.....	103
4.1.1	Дослідження властивостей та особливостей структури нових	

ферментних препаратів.....	104
4.1.2 Визначення технологічних можливостей ферментних препаратів на стадії відмочування.....	115
4.2 Проведення процесу зоління з використанням природного мінералу цеоліту .....	124
4.2.1 Дослідження властивостей цеоліту.....	124
4.2.2 Визначення технологічних можливостей цеоліту на стадії зоління .....	125
4.2.2.1 Проведення зоління з використанням цеоліту та хлориду кальцію.....	127
4.2.2.2 Проведення зоління з використанням цеоліту та гідроксиду кальцію.....	128
4.3 Проведення підготовчих процесів з використанням ферментного препарату та цеоліту.....	133
Висновки до розділу 4 .....	136
5 РОЗРОБКА ЕКОЛОГІЧНО ОРІЄНТОВАНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ШКІРЯНОГО ПЕРГАМЕНТУ.....	139
5.1 Визначення раціональних параметрів підготовчих процесів ...	139
5.2 Розробка технології виробництва пергаменту з використанням у підготовчих процесах ферментного препарату та цеоліту .....	147
Висновки до розділу 5.....	151
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ .....	153
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	155
ДОДАТКИ .....	172

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ**

ПАР – поверхнево-активна речовина

ВРХ – велика рогата худоба

МДМ – модифікований монтморилоніт

СВ – ступінь відпрацювання

ФП – ферментний препарат

РК – рідинний коефіцієнт

$T_{зв}$  – температура зварювання

С – концентрація

ГР – голинна речовина

## ВСТУП

Шкіряний пергамент є унікальним біогенним матеріалом, який суттєво відрізняється від інших видів натуральної шкіри технологією виготовлення, структурою та властивостями. Незважаючи на стародавнє походження, і сьогодні, завдяки міцності та довговічності, пергамент користується попитом задля виготовлення музичних інструментів, предметів інтер'єру, прикрас, створення та реставрації раритетних видань (наприклад, у Великій Британії всі державні акти виготовляються з пергаменту). Разом з тим, проблемами відновлення стародавньої або розробки сучасної технології одержання пергаменту з шкірного покриву тварин протягом останніх десятиліть ніхто не опікувався за винятком обмеженого кола фахівців-реставраторів, що й обумовило напрям даного дисертаційного дослідження.

Аналіз технологічних особливостей виготовлення пергаменту виявив важливість способу обробки шкіри, вибору сировини та відповідних хімічних реагентів. На особливу увагу заслуговують відмочувально-зольні або так звані підготовчі процеси, оскільки саме вони значною мірою визначають властивості майбутнього продукту: його міцність, пружність, щільність, товщину, стан поверхні. Відомі технології виготовлення шкіряного пергаменту (у подальшому просто «пергаменту») передбачають використання у підготовчих процесах значної кількості гідроксиду кальцію, що призводить до утворення вапняного шламу, а також сульфідів натрію. Останній, хоча й сприяє прискоренню процесу та підготовці шкіри до подальшої обробки, але суттєво забруднює промислові стоки шкідливими для гідробіонтів сірковмісними сполуками. Тому виникає нагальна потреба у зниженні витрати шкідливих та пошуку більш екологічно безпечних матеріалів.

Удосконаленню підготовчих процесів присвячені дослідження багатьох відомих українських та іноземних вчених: Олійника М.М., Ліщука В.І.,

Горбачова А.А., Журавського В.А., Данилковича А. Г., Даніш Л.В., Левенка П.І., Чурсіна В.І., Toth Bela, Коль Луї.

Узагальнений аналіз літератури свідчить про те, що найбільш перспективні напрями з удосконалення біотехнологічних процесів у виробництві натуральної шкіри пов'язані з ферментативними обробками, які підвищують якість продукції та культуру виробництва, зменшують екологічне навантаження на навколишнє середовище; завдяки чому їх традиційно відносять до «чистих технологій». Серед останніх розробок викликають інтерес роботи Мокроусової О.Р., Охмат О.А., Козарь О.П., Сакалової Г.В., присвячені дослідженню вітчизняних природних мінералів у вигляді монтморилоніту, каоліну, цеоліту, які завдяки особливостям структурної організації та високій сорбційній здатності можна успішно застосувати у якості сорбентів, наповнювачів, різноманітних допоміжних матеріалів у шкіряній, харчовій та інших сферах економіки.

З урахуванням викладеного, вирішено важливе науково-технічне завдання – розробка екологічно орієнтованої технології виробництва шкіряного пергаменту з використанням у підготовчих процесах сучасного ферментного препарату та вітчизняного природного мінералу цеоліту з дотриманням принципів екологізації та ресурсощадності при забезпеченні якості цього унікального виду шкіри. При роботі застосовано підходи, які базуються на загальних засадах, здобутках і практичному досвіді роботи у шкіряно-хутровому виробництві, сучасних уявленнях про колаген та інші складові шкірного покриву тварин й виготовленої з нього шкіри.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертація виконувалась протягом 2015-2021 рр. на кафедрі біотехнології, шкіри та хутра Київського національного університету технологій та дизайну за науковим напрямом 16 «Комплексна переробка сировини, рекуперація і утилізація відходів біотехнологічних виробництв».

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертації є розробка екологічно орієнтованої технології виробництва пергаменту шляхом використання у



підготовчих процесах сучасного ферментного препарату та вітчизняного природного мінералу цеоліту для виключення екологічно небезпечного сульфідру натрію, зменшення витрати гідроксиду кальцію без погіршення якості готової продукції.

Для досягнення зазначеної мети поставлено наступні **завдання**:

- на підставі аналізу відомих технологій виготовлення пергаменту та сучасних розробок з удосконалення підготовчих процесів шкіряного виробництва обґрунтувати науковий напрям і методологію дослідження;
- визначити основні характеристики сучасних ферментних препаратів та вітчизняного природного мінералу цеоліту;
- встановити закономірності взаємодії у системах «колаген-ферментний препарат», «гідроксид кальцію-цеоліт»;
- порівняти технологічні можливості різних хімічних матеріалів на стадії підготовчих процесів виробництва пергаменту;
- визначити раціональні параметри відмочувально-зольних процесів виробництва цього виду шкіри в присутності досліджуваних матеріалів;
- визначити показники якості шкіряного напівфабрикату та шкіри після обробки застосовуваними реагентами;
- розробити екологічно орієнтовану технологію виробництва пергаменту з використанням у підготовчих процесах сучасного ферментного препарату та вітчизняного природного мінералу цеоліту для виключення сульфідру натрію та зменшення витрати гідроксиду кальцію, що при забезпеченні якості готової продукції позитивно впливатиме на довкілля;
- провести апробацію результатів роботи в умовах виробництва.

**Об'єкт дослідження** – підготовчі процеси виробництва, а також властивості пергаменту, виготовленого з шкіряного покриву тварин.

**Предмет дослідження** – технологія виробництва шкіряного пергаменту зі зменшеною витратою екологічно шкідливих хімічних матеріалів та більш раціональним використанням сировинних і матеріальних ресурсів.

**Методи дослідження.** Для вирішення поставлених завдань у роботі задіяні традиційні фізико-хімічні та сучасні інструментальні методи аналізу, у тому числі спектроскопічний (спектрофотометрія, інфрачервона спектроскопія), енергодисперсійний рентгенофлуоресцентний (РФА), мікроскопічний, диск-електрофорез в модифікації «ензим-електрофорез», а також методи математичної статистики (повний факторний експеримент, узагальнена багатокритеріальна цільова функція).

**Наукова новизна отриманих результатів.** В результаті проведення комплексу теоретичних та експериментальних досліджень розроблено та обґрунтовано наукові положення, висновки та рекомендації, які дозволили розробити екологічно орієнтовану технологію виробництва шкіряного пергаменту. При цьому

*\* вперше встановлено:*

- доцільність використання нового ферментного препарату та природного мінералу цеоліту у підготовчих процесах виробництва шкіряного пергаменту;
- характер взаємодії у системах «колаген-ферментний препарат» та «гідроксид кальцію-цеоліт», що дозволило сформулювати уявлення про особливості перебігу відмочувально-зольних процесів з використанням цих матеріалів;

*\* удосконалено:*

- параметри підготовчих процесів виробництва пергаменту у вигляді ферментативного відмочування та безсульфідного зоління в присутності цеоліту та меншої кількості гідроксиду кальцію;

*\* подальшого розвитку набуло:*

- застосування принципу ресурсощадності та екологізації при створенні технології виробництва натуральної шкіри, а саме пергаменту, одержаного з овечої сировини з використанням у підготовчих процесах нового ферментного препарату та вітчизняного природного мінералу цеоліту.

**Практичне значення отриманих результатів.** Розроблено екологічно орієнтовану технологію виробництва шкіряного пергаменту різного цільового призначення (для виготовлення музичних інструментів та сувенірів, проведення реставраційних робіт) з овчини. Результати роботи мають певний екологічний та соціально-економічний ефект, а саме:

- зменшення негативного впливу на навколишнє середовище через виключення з технологічного циклу сульфїду натрію та зменшення витрати гідроксиду кальцію;
- більш раціональне використання сировинних та матеріальних ресурсів;
- розширення асортименту хімічних та шкіряних матеріалів;
- збереження об'єктів історико-культурної спадщини.

Розроблена технологія пройшла апробацію в умовах діючого шкіряного підприємства ПрАТ «Чинбар» (м. Київ).

Наукові та практичні результати дисертаційної роботи впроваджено в процес підготовки фахівців за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (освітньо-професійна програма «Технологія та експертиза шкіри і хутра») під час викладання дисципліни «Сучасні напрямки розвитку шкіряно-хутрового виробництва» для студентів другого (магістерського) рівня вищої освіти (довідка № 06-73/478 від 16.03.2021).

**Особистий внесок.** Здобувач брав особисту участь у виборі теми, об'єктів та методів дослідження, постановці завдань, проведенні експериментів, аналізі та узагальненні отриманих даних, розробці технології виробництва шкіряного пергаменту, формулюванні висновків та в апробації отриманих результатів.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати роботи протягом 2015-2020 рр. доповідались, обговорювались та здобули позитивну оцінку на численних конференціях і симпозіумах всеукраїнського та міжнародного рівня: Міжнародній науковій конференції «Перспективні полімерні матеріали та технології» з нагоди 85-річчя Київського національного

університету технологій та дизайну та річниці кафедри біотехнології, шкіри та хутра (Київ, КНУТД, 2015); 52 та 53 Konferencjach studenckich kół naukowych Pionu Hutniczego (Krakow, Poland, 2015-2016); Baltic Polymer Symposium 2018 (Jurmala, Latvia, 2018); VI Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (Київ, КПІ, 2019); на щорічних Всеукраїнських наукових конференціях молодих вчених і студентів «Наукові розробки молоді на сучасному етапі» (Київ, КНУТД, 2016-2019), а також на II-IV науково-практичних семінарах «Інноваційні матеріали та технології шкіряно-хутрового виробництва» (Київ, КНУТД, 2016-2018); XIII Всеукраїнській науково-практичній конференції «Біотехнологія XXI століття», присвяченій 185-річчю з дня народження Д. І. Менделєєва (Київ, КПІ, 2019); Міжнародній науковій конференції «Перспективні матеріали та інноваційні технології : Біотехнологія, прикладна хімія та екологія» з нагоди 90-річчя Київського національного університету технологій та дизайну та річниці кафедри біотехнології, шкіри та хутра (Київ, КНУТД, 2020).

**Публікації.** Основні положення та результати дисертаційної роботи викладено у 22 публікаціях, які повністю відображають суть проведених досліджень. З них 6 статей у наукових фахових виданнях, рекомендованих МОН України, 2 статті у зарубіжних виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus, 1 стаття в іншому виданні України, 13 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях і симпозіумах.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатків. Матеріали роботи викладено на 183 сторінках машинописного тексту (основний текст розміщений на 132 сторінках), ілюстровано 21 рисунком; текст містить 32 таблиці; у бібліографії наведено 174 літературних джерел; дисертація містить 5 додатків.

## Розділ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

У даному розділі наведено загальні уявлення про шкіряний пергамент, його властивості та особливості виготовлення. Оскільки визначальною стадією виробництва цього унікального матеріалу є відмочувально-зольні процеси, проаналізовано останні здобутки з удосконалення технології підготовчих процесів, перспективність застосування ферментів та природних мінералів. На підставі проведеного дослідження обґрунтовано напрям та мету роботи.

#### 1.1 Шкіряний пергамент від стародавності до сьогодення: загальне уявлення, властивості, особливості виготовлення

На сьогоднішній день з трьох, найбільш поширених форм написання інформації (папірусу, пергаменту та паперу) шкіряний пергамент є найбільш міцним і стійким до старіння та зносу. У фондах архівів, бібліотек та музеїв, у престижних приватних колекціях зберігається чимало пам'яток давньої писемності на пергаменті (Рис. 1.1) [1].

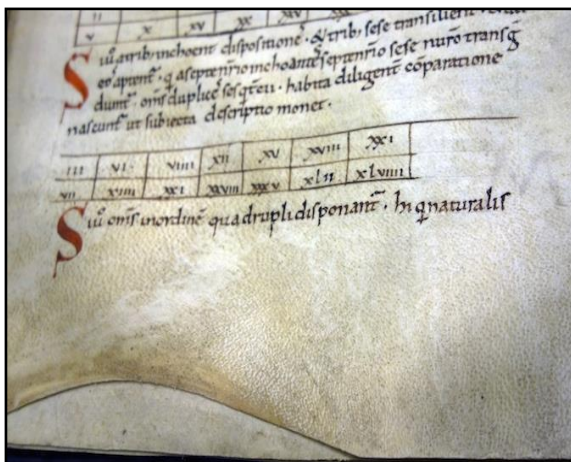


Рисунок 1.1 Фрагмент із зображенням волосяних фолікулів, нерівним краєм шкури та нерівномірним фарбуванням на пергаменті з книги, призначеної для монастирської освіти (Королівська бібліотека, Гаага) [2].

Що ж собою представляє пергамент? Згідно з енциклопедичним тлумаченням «Пергамент» нім. *Pergament*, від грец. *Pérgamos* – Пергам, місто в Малій Азії, де у 2 ст. до н.е. широко застосовувався пергамент – вид недубленої шкіри, що представляє собою золену або знезолону та висушену голину. Волокна в пергаменті склеєні у рогоподібну, часто прозору масу. Пергамент володіє відносно великою міцністю на розрив ( $100-120 \text{ Мн/м}^2$  або  $10-12 \text{ кгс/мм}^2$ ), у сильно натягнутому стані при ударі дерев'яним предметом видає чистий звук. У минулому пергамент застосовувався як основний матеріал для письма, а також для виготовлення сагайдаків і щитів. До винаходу друкарства на пергаменті були написані основні писемні пам'ятки середньовічної Русі та Європи [3].

Слід додати, що пергамент належить до гігроскопічних матеріалів і при високій вологості повітря поглинає, а при низькій – віддає вологу, і через такі процеси аркуші пергаменту можуть деформуватися та викривлятися. Крім того, при порушенні умов зберігання пергамент легко піддається біологічному ураженню і є чудовим живильним середовищем для бактерій, грибів тощо [4,5]. Саме тому так багато публікацій присвячено дослідженню та збереженню властивостей виготовлених з цього матеріалу предметів культурної спадщини [6-18].

Запорукою успіху пергаменту як біоматеріалу вважається складна морфологічна структура його основного компоненту – колагену з цілою низкою ієрархічних підструктур: молекул, фібрил, волокон. На 95 % пергамент складається з колагену. До інших присутніх в пергаменті компонентів можна віднести суміш мукополісахаридів, мукопротеїни, інші неволокнисті білки, ліпіди, а також ряд інших органічних сполук, карбонат кальцію з природного вапняку, еластин, кератин із залишків волосся. Молекули колагену, сформовані у вигляді фібрил, утворюють волокна, в проміжку між якими є порожнечі. Рельєф поверхні пергаменту, як власний, так і міздрового боку, утворений колагеновими волокнами та фібрилами, орієнтованими у різних напрямках.

У необробленому стані фібрили колагену мають безладну орієнтацію, але після обробки вони набувають більш впорядковану структуру (Рис. 1.2) [19].

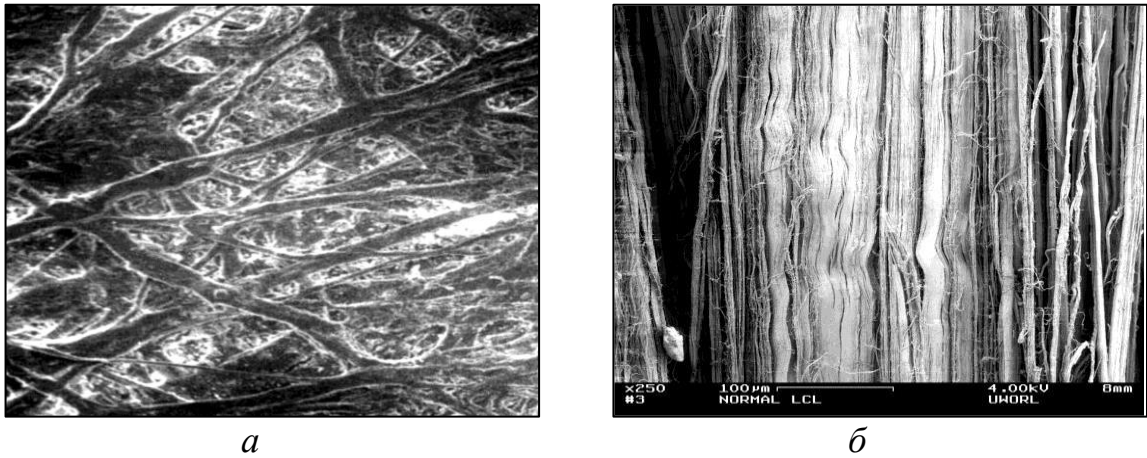


Рисунок 1.2 Фібрили колагену: *a* – шкіра; *б* – вичинений пергамент [19]

Кожна епоха, країна і навіть майстерня мали свої способи (або технології) виготовлення пергаменту. Винахід цього матеріалу зазвичай пов'язують з ім'ям царя Пергама Євмена II (197-159 рр. до н.е.). Вважається, що саме тоді було винайдено пергамент і названо за назвою грецького міста Пергам.

З давніх часів пергамент використовували у якості матеріалу-носія інформації при виготовленні тор, книг-сувоїв, кодексів, а також основи для живопису, оскільки нанесена фарба або чорнило легко вбиралася і не розпливалася [4,5,19-21].

Через широке коло призначень у давнину було створено низку спеціалізованих видів пергаменту: утробний, золотобоєць, прозорий [21].

У середні віки деякі види пергаменту виготовлялись зі шкір ненароджених тварин (так званий *утробний пергамент*). У тваринного плода шкірний покрив розвивається рано, тому він має добре сформовану шкірну тканину, яка одночасно є тонкою та міцною. На ньому мінімальний (якщо взагалі є) волосяний покрив, який легко видалити. Завдяки цим властивостям утробний пергамент оцінюється як високоякісний матеріал. Його можна легко

одержати від вівець, кіз і телят, але через невеликі розміри шкур основним матеріалом є телячі шкури, оскільки мають найбільшу площу.

*Пергамент-золотобосць* виробляли зі сліпої кишки великої рогатої худоби (ВРХ). Цей вид пергаменту виготовляли так само, як і звичайний пергамент, однак, готова шкіра була не тільки тонка, міцна та пружна, а й могла розтягуватися, не ламаючись. Пергамент-золотобосць використовували для відокремлення аркушів золота при створенні блоку, який потім перетворювали на тонкі аркуші золота.

Потреба у *прозорому пергаменті* виникла у скрипторіях – майстернях з виготовлення рукописних книг, оскільки для відстеження декоративних елементів при висвітленні рукописів така шкіра виконувала функції «кальки». Крім того, прозорий пергамент використовували при виготовленні окулярів, збільшувального скла, а також вікон, коли скло було недоступне.

Пергамент був набагато дорожчий від папірусу, адже для того, щоб написати на пергаменті хоча б невелику книгу, потрібно було ціле стадо (25-30 вівець). Таку книгу могла купити лише дуже заможна людина. Збільшення попиту на книгу привело до необхідності відмовитися від занадто дорогого пергаменту, на зміну якому прийшов папір, але все-таки навіть у наш час пергамент вважається «найкращим писальним матеріалом, який коли-небудь був розроблений» [22].

Виробництво пергаменту було дуже трудомістким процесом (Рис. 1.3) [23-25]. Сиру шкіру спочатку вимочували у воді для того, щоб вона розм'якла, і видаляли найбільш грубе, жорстке волосся. Потім знову вимочували, додавши вапно або золу для того, щоб від шкіри легше відставали залишки м'яса та шерсті. Через декілька (від 3 до 10) днів такої обробки та після промивання водою шкіри натягали на рами і майстер, користуючись спеціальним скребком у вигляді півмісяця, прибирав шерсть, що залишилася з одного боку, та залишки м'яса – з іншого.



Сушили шкури при поступовому розтягуванні, а потім шліфували та вигладжували пемзою. При останній операції в пергамент втирався крейдяний порошок для всмоктування жиру, не видаленого при попередніх обробках. Крім того, крейдяний порошок робив пергамент більш світлим та однорідним за кольором. Для вибілювання в пергамент також втирали борошно, білки або молоко. Таким чином виходила тонка, трохи жовтувата шкіра, однаково рівна та чиста з обох сторін. Чим тонше був пергамент, тим більше він коштував. У пергаменті розрізняли дві сторони: білу гладку (колишню внутрішню, бахтарм'яну сторону шкури) та більш грубу жовтувату (колишню зовнішню, вкриту волоссям сторону шкури). Однак, далеко не у всіх збережених зразках пергаменту ці відмінності помітні.



а



б

Рисунок 1.3 Виробництво пергаменту: а – стародавнє; б – на сучасному підприємстві (розтягування телячої шкіри на рамі для сушіння)

Поруч з самим технологічним процесом чинбарі велику увагу надавали й надають вибору шкіряної сировини, хоча це не входить до технологічної карти.

Традиційно пергамент виготовляється з шкірного покриву різних, переважно молодих, свійських тварин (вівець, кіз, корів) та диких звірів (оленів, білок). На якості вичиненої шкіри позначається вік, стать та забарвлення тварини, зі шкури якої вона виготовляється. Так, строкаті шкури дають нерівномірно забарвлений пергамент, а темні – жовтуватий. Для

виготовлення якісного пергаменту граничний вік теляти становить 6 тижнів (але не молодше 8 днів), вівець та кіз – 2 місяці. Дотримання вікових меж дозволяє виготовляти міцні, гнучкі шкіри з ніжною, оксамитовою поверхнею з обох сторін, що притаманно кращим зразкам західноєвропейського пергаменту.

Крім біологічного виду та географічного району існування тварини, значення має спосіб забою тварини, метод консервування, а також час від моменту забою до початку обробки шкіри [4].

Якість пергаменту значною мірою залежить і від того, як і де його виготовляли. Найдешевшою у старі часи була шкіра, виготовлена у південних районах. Там ретельно обробляли лише міздряну сторону шкіри, в результаті чого на лицьовій стороні були залишки волосяного покриву. На півночі Європи пергамент піддавали двосторонній обробці, він був білим і гладким з обох сторін, тому й був дорожчим у декілька рази [4].

У наш час шкіра, вироблена під пергамент, як і раніше, виготовляється з невичинених шкур без дублення шляхом обробки, що забезпечує її збереження. Для цього шкіри золять, зневолошують, міздять, промивають, розтягують на рамі та покривають пастою, що містить вибілювач та карбонат натрію або гідроксид кальцію, піддають струганню для отримання необхідної товщини й шліфуванню пемзою. Остаточні шкіри можуть оброблятися желатином і крохмалем [26-31].

Сучасний спосіб одержання пергаменту розроблено у Болгарії, про забуті та сучасні технології виробництва пергаменту згадує у своїй статті угорський вчений Toth Bela [32]. Спосіб (скоріше, технологію) виготовлення пергаменту шляхом вибілювання шліфованої голини хлорним вапном з подальшим втиранням в її поверхню крейди та пемзи наведено у книзі Гайдарова Л.П. [33]. Суттєвим недоліком способу є те, що він не придатний для виготовлення пергаменту для реставрації старовинних рукописів і книг через однотонний білий відтінок шкіри. Недоліком ще одного відомого способу одержання шкіряного писального пергаменту, який передбачає зоління, зневолошування,

міздріння, двоїння, промивання, знезолювання, подвійне вибілювання окисно-відновними компонентами з проміжним золінням, сушіння, шліфування [29], є трудомісткістю через необхідність постійного промивання, повторне вибілювання та зоління, застосування токсичних матеріалів.

Більш докладний аналіз технологічних особливостей виготовлення пергаменту [6-8,12-14] виявив важливість правильного вибору сировини, способу обробки шкіри та хімічних реагентів. Особливої уваги заслуговують матеріали, призначені для розпушення мікроструктури дерми, оскільки вони багато в чому визначають властивості майбутнього продукту: його щільність, товщину, якість та спосіб обробки поверхні. Спочатку для цього використовували золу, за назвою якої процес і дістав свою назву «зоління». Пізніше, поряд із золою, для розпушення структури шкіри стали застосовувати інші реагенти мінерального та органічного походження, з яких найбільш поширеним у Європі реагентом стало гашене вапно (гідроксид кальцію). На відміну від шкіри, природна структура якої фіксується за допомогою дубильних сполук, структура пергаменту закріплюється завдяки сушінню у натягнутому стані. Всі наступні операції з виготовлення пергаменту виконуються переважно у натягнутому стані, що у подальшому дозволяє використовувати пергамент як писальний матеріал [25]. Для надання пластичності пергаменту заготовку пластифікують гліцерином, жировими емульсіями і т.і., а для надання матовості обробляють крейдою, парафіном тощо [27,28].

Незважаючи на стародавнє походження, і сьогодні, завдяки міцності та довговічності, пергамент користується попитом задля виготовлення музичних інструментів (барабанів, бубнів, литавр), деяких деталей машин, книжкових палітурок, жіночих прикрас, стильних абажурів для світильників, сувенірних виробів, створення та реставрації раритетних видань. Так, наприклад, Парламентські акти у Великій Британії, як і раніше, друкуються на високоякісному пергаменті, так званому «веллумі» або «велені» [20,21]. Разом з

тим, існуючі технології здебільшого поступаються стародавнім, втраченим технологіям через погіршення якості цього унікального виду шкіри.

На підставі огляду літератури виявлено, що проблемами відновлення стародавньої або удосконалення існуючої технології виготовлення пергаменту останні десятиліття майже ніхто не займався, за винятком обмеженого кола фахівців, при цьому роботи були присвячені, в основному, питанням його збереження та реставрації. Проте, проблема вивчення, відродження та збереження цього унікального виду шкіри не втратила своєї актуальності і може вирішуватися різними шляхами, які доповнюють один одного: удосконаленням методів оцінювання та збереження, відтворенням старовинних, удосконаленням відомих або розробкою сучасних технологій, враховуючи нагальну потребу у реставрації старовинних книжкових видань та рукописів, створенні музичних інструментів, сувенірної продукції тощо, а також цінову недоступність імпортного продукту.

## **1.2 Сучасні розробки з удосконалення підготовчих процесів шкіряного виробництва**

Як зазначено вище, у технології виготовлення пергаменту особливе місце займають відмочувально-зольні процеси, оскільки через відсутність процесів дублення і традиційного рідинного оздоблення саме на цій стадії переважно формуються структура та властивості шкіри.

Застосування підвищеної витрати вапна та сульфідіду натрію негативно позначається на якості голини та готової шкіри, викликаючи стяжку, садку лицьового шару, пухкість, пухлинуватість, жорсткість і т.і., а також на екології навколишнього середовища: після проведення підготовчих процесів стічні води є найбільш забрудненими речовинами органічного та неорганічного походження.

Очищення промислових стоків після підготовчих процесів передбачає значні витрати енергії, засобів, часу, і часто пов'язано з використанням дефіцитних та небезпечних реагентів. Так, каталітичне окиснення сульфатів в присутності солей марганцю та кобальту може привести до більш сильного забруднення стоків через їх високу токсичність. Аерація сульфідвмісних стоків з використанням солей марганцю відбувається повільно та неповністю. Існує обмеження на вміст марганцю у стічних водах, що становить для шкіряних заводів 10-100 г/м<sup>3</sup> стоків [34].

У зв'язку з цим виникає необхідність в удосконаленні та розробці нових способів проведення підготовчих процесів. Найбільш перспективними з них є ті, які дозволяють виключити або істотно зменшити витрату сульфїду натрію та гідроксиду кальцію, досягти ефективного подїлу структурних елементів дерми при максимальному зменшенні об'єму стічних вод та їх забруднення [35].

Професором Чурсінім В.І. запропоновані та обґрунтовані два раціональні технологічні способи зниження екологічного навантаження на стічні води у відмочувально-зольних процесах. Перший спосіб не вимагає істотної перебудови традиційних відмочувально-зольних процесів, і полягає у використанні допоміжних препаратів Анава ПСБ та Анава СПА [36]. Обробка сировини препаратом Анава ПСБ, до складу якого входять природні полісахариди, дозволяє збільшити розчинність гідроксиду кальцію, прискорює проникнення компонентів зольної рідини в структуру дерми, запобігає пошкодження лицьової поверхні при низьких рідинних коефіцієнтах. Другий препарат – Анава СПА запобігає появу пухлинуватості та сприяє збільшенню виходу шкір по площі. Технологія проведення відмочувально-зольних процесів з використанням допоміжних матеріалів цільового призначення дозволяє підвищити якість шкіри, скоротити тривалість підготовчих процесів та витрату хімічних матеріалів, поліпшити екологічні характеристики виробництва. Крім того, нова технологія дозволяє скоротити витрату гідроксиду кальцію на 40 % і сульфїду натрію на 15 % у порівнянні з діючими технологіями; знизити вміст

сульфідів у розчині наприкінці зоління з 3,0-5,0 г/л до 1,0 г/л; підвищити сортність шкір до 2,5 % за рахунок зменшення воротистості, стяжки та ліквідації пухлинуватості; збільшити вихід шкір по площі до 3,0 % за рахунок кращого поділу структурних елементів дерми. Друга технологія передбачає кардинальну перебудову послідовності відмочувально-зольних процесів [37]. Процес відмочування починається у кислому середовищі в присутності ароматичних дикарбонових або оксикарбонових кислот, які володіють антисептичним ефектом, що дозволяє проводити кисле відмочування без застосування токсичних біоцидів. Тривалість відмочування становить 4-5 год, після чого проводиться пероксидно-лужне зневолошування без застосування гідроксиду кальцію з мінімальною витратою сульфиду натрію (1,2 % від маси сировини).

Зоління є одним з найважливіших підготовчих процесів шкіряного виробництва, оскільки зміни, які відбуваються у структурі дерми, суттєво впливають на подальші обробки, якість готової продукції [38]. До основних тенденцій, спрямованих на удосконалення цього процесу, можна віднести маловідходність, заміну екологічно шкідливих хімічних матеріалів на матеріали IV групи небезпеки за умови високої якості напівфабрикату та вичиненої шкіри. Так, розроблені та впроваджені у виробництво маловідходні технології одностадійного зоління дозволяють суттєво зменшити витрати екологічно-шкідливих матеріалів і води завдяки інтенсифікації процесів при стабільній температурі 27-29 °С. При цьому отримують зелений напівфабрикат оптимальної бубняви, що збільшує вихід по площі готової шкіри на 2,6 % [39].

На основі встановлених закономірностей відмочувально-зольних процесів і термодифузійної теорії масообміну професором Ліщуком В.І. створено п'ять ресурсощадних, екологічно орієнтованих технологій зоління мокросоленої сировини великої рогатої худоби за умови мінімізації матеріальних витрат, всі відмочувально-зольні процеси проводяться при стабільній температурі 27-29 °С [40]:

– *технологія одностадійного зоління з імунізацією волосу* – відрізняється подвійним відмочуванням сировини, зниженою витратою води (у 1,7-1,8 рази), матеріалів (на 13-30 %) та обертів апарата (з 3-4 до 2-2,5 хв<sup>-1</sup>), що сприяє ефективному розволокненню структури колагену та підвищенню якості напівфабрикату; за цією технологією одержують голину з помірним ступенем бубняви та зниженою гідротермічною стійкістю, що вказує на задовільне розкриття структурних елементів дерми; комплексний критерій ефективності цієї технології відповідає показнику 0,74 (традиційної технології одностадійного зоління зі збереженням волосу – 0,38);

– *технологія двостадійного зоління з імунізацією волосу* – передбачає використання рухомого апарата спеціальної конструкції з виведенням з технологічного процесу кератину; під час відмочування використовується неіоногенна поверхнево-активна речовина (НПАР), карбонат натрію та ферментний препарат Basozym S-20 (BASF, Німеччина), який сприяє доступу реагентів до волосяних сумок, відділенню епідермісу від дерми за незначної активності ферменту щодо колагену та ліотропної дії на нього іонів кальцію: на початку зневолошування до відмочувального розчину додаються гідроксид кальцію та формалін, а через одну годину – сульфід натрію; попередня обробка шкіур гідроксидом кальцію та формальдегідом сприяє зміцненню стрижня волоса внаслідок утворення додаткових зв'язків, стійких до дії лужних реагентів [41];

– *технологія безванняного зоління з каоліном* – характеризується застосуванням каоліну КН-77 (5-10 г/л) як сорбенту та регулятора поступового підвищення лужності розчину внаслідок десорбції ним гідроксиду натрію (16 г/л); зоління-зневолошування проводиться у розчині після другого відмочування; це дозволяє одержувати голину зі ступенем бубняви 19,0 % та дещо підвищеною пористістю, при цьому високий вихід шкіряного напівфабрикату за площею (91 % від площі обводненої сировини) вказує на високий ступінь розкриття структури дерми; використання каоліну з

гідроксидом натрію у технології зневолошування-зоління зі збереженням волосу дозволяє віднести таку обробку до техногенно безпечних;

– *технологія з терпеновою емульсією* – базується на виключенні сульфідів та використанням терпенової емульсії на першій стадії відмочування, а на другій – натрієвої солі етилендіаміно-тетраоцтової кислоти у якості комплексоутворювача;

– *універсальна сульфідно-ванняна технологія* – передбачає використання карбонату натрію, ПАР під час промивання та двостадійного відмочування, ферментного препарату, гідросульфиду натрію та гідроксиду кальцію, концентрацію яких поступово підвищують.

Всім розробленим технологіям у порівнянні з традиційними притаманне суттєве зменшення витрати шкідливих хімічних матеріалів, насамперед, сульфідів, а також гідроксиду кальцію та води. При формуванні структури голини з шкіряної сировини в екологічно безпечніших технологіях важливим є проведення зневолошування-зоління зі збереженням волосу, тому значною перевагою технологій двостадійної обробки є не лише зниження тривалості у понад 2 рази, а й зменшення вмісту кератину у розчині до 0,5 г/л [40].

Висновок про виключення надмірного розпушування структури дерми та деполімеризуючої дії луку на колаген за рахунок утворення саморегульованої зольної системи зроблено і у роботі Сакалової Г.В. [42]. Таку систему можна створити у разі сумісного використанням гідроксиду натрію та каоліну – речовини з високими іонообмінними властивостями після попереднього відстоювання розчину.

Спосіб обробки шкіряної сировини [43], що полягає у промиванні, відмочуванні та зневолошуванні шкір протягом 8-12 год при температурі 35-45 °С у водному розчині ферментного препарату протоліхетерм, отриманого з культури *Bacillus licheniformis*-103, дозволяє інтенсифікувати процес, а також знизити забруднення стічних вод шкіряних підприємств.



Відмінною особливістю способу [44] є те, що введення до складу зольного розчину поліетиленполіаміну сприяє поліпшенню поділу структури дерми на більш тонкі елементи, а його лужний характер дозволяє проводити обробку при оптимальних значеннях  $\text{pH} = 12,6-12,8$ . Технічним результатом є підвищення якості шкір та зниження вмісту аміносполук у промислових стоках.

Останнім часом все більше уваги приділяється плазменним методам модифікації матеріалів, які являються інноваційними для шкіряної промисловості. Так, у роботах [45,46] встановлена можливість модифікації шкур низькотемпературною плазмою перед відмочуванням у технології виробництва пергаменту. Знайдено найкращі режими обробки, завдяки яким підвищується вологовміст та знижується температура зварювання модифікованих зразків, що свідчить про структурні зміни дерми. З метою інтенсифікації процесів вичинки шкури автори [47] пропонують обробку у високочастотній плазмі пониженого тиску. Виявлено залежність фізико-хімічних властивостей матеріалів від режимів плазменної обробки. У роботі [48] встановлено, що обробка плазмою у лужному середовищі досить сильно руйнує дерму шкур горбуші.

### **1.3 Застосування ферментів у виробництві натуральної шкіри**

Аналіз науково-технічної літератури свідчить про актуальність використання ферментів та ферментних препаратів у різних сферах економіки, у тому числі у шкіряному виробництві, суть якого полягає у модифікації колагенвмісних матеріалів у вигляді шкіряної сировини та напівфабрикату.

Застосування ферментних препаратів є одним з перспективних трендів удосконалення технології виробництва натуральної шкіри через те, що забезпечує не лише високу якість готової продукції, надаючи їй бажаних пружно-пластичних, гігієнічних та естетичних властивостей, а й скорочує витрату реагентів і тривалість циклу при зменшенні екологічного навантаження

на навколишнє середовище. Так, завдяки ферментам уможливаються такі засади як:

- часткова або повна заміна екологічно небезпечного сульфідно-вапняного способу зоління-зневолошування, при якому промислові стоки забруднюються сульфідами;

- інтенсифікація процесів, які зазвичай перебігають повільно (наприклад, відмочування);

- модифікація структури та властивостей колагену дерми (м'якшення, рідинне оздоблення, переробка білок- та жиромісних відходів) [49].

Ферменти є надзвичайно ефективними каталізаторами, здатними прискорювати хімічні реакції в сотні разів. Як і всі білки, вони мають ряд характерних властивостей: амфотерність, електрофоретичну рухливість, особливості структурної організації (ієрархічне підпорядкування у вигляді взаємопов'язаних первинного, вторинного, третинного і четвертинного рівнів структури). Деякі ферменти (наприклад, протеази, ліпази, рибонуклеаза) є простими білками, які побудовані з поліпептидних ланцюгів і розкладаються при гідролізі переважно на амінокислоти. У більшості випадків ферменти є складними білками, у структурі яких поряд з білковою частиною присутній небілковий компонент (простетична група). Каталітична активність ферментів пов'язана з наявністю активного центру – чітко орієнтованого у просторі комплексу функціональних груп білка (іноді за участю іонних кофакторів та коферментів), здатних до вибіркової хемосорбції молекул субстрату з утворенням єдиного комплексу, всередині якого перебігають хімічні реакції (відбувається перерозподіл електронів, руйнування існуючих або утворення нових зв'язків) [50].

У роботі [51] досліджено вплив різних факторів: концентрації субстрату казеїну й тривалості гідролізу останнього за різних концентрацій, рН середовища на протеолітичну активність як нативного, так і іммобілізованого сичужного ферменту пепсину. З цією метою автори використали гідролітичні ферменти

різної каталітичної дії: амілолітичні, які мають високу специфічність щодо глікозидних зв'язків, та протеолітичні з відносною специфічністю щодо пептидних зв'язків. За результатами проведених досліджень встановлено значення рН середовища, в межах яких ферменти виявляють максимальну активність. Так, оптимальне значення активності ферментів амілолітичної дії складає 5-6, протеолітичної – 7-9. Також визначено температурні межі активності досліджуваних ферментів, вплив на їх активність деяких активаторів та інгібіторів.

Додатковим джерелом цінних харчових та біологічно активних речовин можуть служити відходи, що утворюються в результаті глибокої переробки риби. На підставі вивчення масового складу ставкових риби Волзько-Каспійського рибогосподарського басейну (білий амур, короп, товстолобик) авторами [52] виявлено, що основний обсяг рибних відходів становить кісткова тканина (близько 62,8 %) та внутрішні органи (21,2 %). В результаті проведеного експерименту встановлено хімічний склад внутрішніх органів (печінка, серце, кишковик, жовчний та плавальний міхури, молока, ікра) об'єктів дослідження. Показано, що раціональним підходом до використання кісткової тканини є отримання структуроутворюючих елементів, зважаючи на значний вміст колагену (40,5 % від загальної кількості білкових речовин), з подальшим отриманням з них мінеральних добавок завдяки високому вмісту мінеральних сполук (25,9 % від загального хімічного складу). Внутрішні органи білого амура та коропа характеризуються високим вмістом білка, що дозволить використовувати їх для отримання білкових комплексів, у тому числі комплексів протеолітичних ферментів і клеєвмісних препаратів, а внутрішні органи товстолобика, що відрізняються високим вмістом жиру, – для отримання біопалива та ліполітичних ферментів. Результати визначення властивостей та можливості застосування для обробки шкіри ферментів, одержаних з відходів рибопереробної промисловості, наведено у роботі [53].

На думку авторів [54], ферментні препарати протеолітичної, глікозидної та ліполітичної дії доцільно використовувати у відмочувально-зольних процесах. Процес знезолування може бути здійснений за допомогою ферментів LITHUDACL та NovoBateWB, які активні у кислому середовищі [55]. Для проведення процесу знежирювання та підвищення його ефективності можуть бути використані лужні ліпази або комбінація лужних протеаз і ліпази [56]. Перспективним для процесу зневолошування шкурок кроля є ферментний препарат протосубтилін Г10х [57,58].

Протеолітичні ферменти можуть бути використані для переробки хромвмісних відходів [59].

У публікації індійських вчених [60] повідомляється про нову кератиназу від *Bacillus subtilis*, яка може замінити сульфід натрію під час зневолошування шкіряної сировини. Синтезований у лабораторних умовах фермент виявляє високу швидкість каталітичної дії, яку автори визначили за різних значень рН і температури. Фермент, вироблений у пілотному масштабі, застосували при дії таких саме чинників *in vitro* (спектрофотометрично), а також *in vivo* (для зневолошування відмоченої козячої шкіри). Протеолітична активність ферменту, продукованого у синтетичному середовищі барвника при 5,3 мг/мл сухої маси клітин, становила 548 од/мл. Активність ферменту *in vitro* зростає з підвищенням температури від 25 до 35 °С й досягла максимуму при температурі 45 °С, рН = 11,0. У порівнянні з відомим сульфідним методом індекс зневолошування був досягнутий після семигодинної обробки відмоченої козлини.

У Воронежському державному університеті за допомогою методів ІЧ-спектроскопії та гравіметрії досліджено характер зв'язування інулази з носієм та стан води у фазі сорбенту. Розраховано параметри водневих зв'язків, що характеризують зв'язок ферменту з носієм при абсорбційній іммобілізації; вивчено вплив іммобілізації на зміну конформації білка [61].

Винахід [62] відноситься до біотехнології і стосується ферментативної обробки шкур великої рогатої худоби та свиней при виробництві натуральної

шкіри. Суть винаходу полягає у способі ферментативного зневолошування шкір у розчині ферменту колагенолітичної протеази з гепатопанкреасу краба у кількості 0,001-0,005 % від маси сировини та подальшому золінні з використанням сульфід натрію у кількості 0,5-1,1 % від маси сировини. Порівняно з відомими способ має ряд переваг, які полягають у виключенні витрати ПАР та сульфідів; скороченні у 10 разів витрати колагенази та мінімум у два рази – сульфід натрію; у багаторазовому використанні ферментного розчину з підкріпленням; в отриманні більш м'яких шкір; у зниженні трудових витрат під час відмочування та зоління, значному поліпшенні економічної ситуації на підприємстві, скороченні непродуктивних витрат за рахунок зниження штрафних санкцій за перевищення гранично-допустимих концентрацій шкідливих речовин, що викидаються у стічні води.

Під керівництвом проф. Антипової Л.В. проведено підбір ферментів мікробного і тваринного походження для виділення та очищення функціональних біополімерів, а також шкіряних матеріалів. Встановлено їх вихідну активність, обґрунтовано оптимальну кількість та умови дозування. Запропоновано технологічні схеми отримання риб'ячої шкіри, сухого та замороженого колагену, препаратів гіалуронової кислоти [63].

У бразильській Laboratory of Leather and Environmental Studies досліджено можливість застосування ферментного екстракту, виділеного штамом *Bacillus subtilis*, у поєднанні з пероксидом водню для зневолошування коров'ячої шкіри. Протестовано дві концентрації ферментного екстракту (100 і 300 од/г шкіри) та дві концентрації пероксиду водню (4,0 та 8,0 %). Стан шкір оцінювали візуально, а стічні води – за вмістом загального азоту, фіксованих та летючих розчинних твердих речовин, глікозаміногліканів, протеогліканів та гідроксипроліну. Авторами встановлено, що окисно-ферментативне видалення волосся не викликає його руйнування та скорочує тривалість процесу у порівнянні зі звичайним та ферментативним зневолошуванням. Результати роботи показали, що окисно-ферментативне зневолошування може бути життєздатною альтернативою застосуванню вапна та сульфід натрію [64].

На думку авторів [65], за попередні роки ферментативні процеси стали незамінними у шкіряному виробництві, оскільки роблять шкіру м'якою, еластичною та гладкою. При цьому у якості основної сировини для м'якшення використовуються різноманітні засоби – від собачого посліду, голуб'ячих фекалій до синтетичних ферментів. Проте, використання природних матеріалів досить складне, а якість продукції є невідтворюваною та нестабільною, не кажучи вже про низьку культуру виробництва. Шкіра може бути перем'якшеною чи недом'якшеною в залежності від активності пом'якшувача та вмісту ферментів у використаних матеріалах. Протягом багатьох років поширеним матеріалом для виготовлення м'яких шкіряних виробів була коров'яча підшлункова залоза, змішана з речовиною-носієм у відповідній концентрації, що забезпечує активність близько 1300 одиниць. З урахуванням цього автори порівняли шкіру, отриману із застосуванням цього традиційного матеріалу, зі шкірою, виробленою із застосуванням поширеного комерційного матеріалу для м'яких виробів (Ogoron, Rohm та Naas) за якістю, міцністю та м'якістю. У роботі використали різні композиції, починаючи від 0,5 % з інтервалом 0,25 до 1,50 % у перерахунку на масу вапна. Дослідні групи порівнювались з контрольною, у якій використали 0,5 % комерційного пом'якшувача, активність якого складає 1500 одиниць, що підтверджено результатами аналізу. Під час експерименту 72 мокросолені шкури вівцець та кіз поділили на дві групи з включенням до кожної групи шкур кожного типу. Після відмочування, зневолошування, вапняного зоління, знезолювання, м'якшення, пікелювання, хромового дублення, додублювання, сушіння та оздоблення одержали шкіру гарної якості, яка не відрізнялася від шкіри, виробленої з використанням імпортованих матеріалів.

Як відомо [66], для ефективної обробки шкіряної сировини необхідно, щоб мікроструктура дерми після відмочування наближалася до мікроструктури парних шкур. При цьому з відмочених шкур повинні бути видалені всі забруднення, а також розчинні білки у вигляді альбумінів та глобулінів. Механізм обводнення шкур пов'язують з основною міжволоконною речовиною, яка обволікає волокнисті

елементи дерми. Через наявність епідермісу вода та інші хімічні речовини надходять до шкіри з боку підшкірно-м'язового шару. Для обводнення висушеної шкіри треба зруйнувати додаткові зв'язки, що утворилися при сушінні, та розчинити мукополісахариди, що склеюють структурні елементи. Для цього слід провести довготривале або двостадійне відмочування. У разі останнього варіанта при першому відмочуванні використовуються такі реагенти як антисептики, загострювачі та ПАР; при другому – антисептики, ПАР та ферментний препарат. Значення рН відмочувального розчину не повинно перевищувати 5,5 [67].

Останнім часом більшість методик пропонує проведення процесу відмочування з використанням ферментних препаратів. Для більш ефективної дії на міжволоконну речовину краще використовувати ферментні препарати, що володіють комплексом різних активностей, наприклад, препарати «лінії» мальтаваморинів: П2х, Пп10х, Г10х. При використанні ферментних добавок під час відмочування завдяки гідролізу міжволоконної речовини зростає монолітність шкіряної сировини при одночасному покращенні її проникності та доступності для хімічних матеріалів. Це сприяє кращому обводненню сировини, спрощує міздріння, внаслідок чого зменшується вірогідність пошкодження шкір [68].

У Казанському технологічному університеті проведено серію експериментів [69-71], присвячених використанню ферментних препаратів під час відмочування шкір бобра великих розмірів.

У шкіряному виробництві ферментативна обробка шкір є перспективною технологією. Однак, кінетика реакцій комерційних ферментів, доступних шкіряній промисловості, до кінця не вивчена та їх діяльність в основному визначалася з модельними білками, такими як казеїн – субстратом, який не має прямого відношення до шкір ВРХ. Тому важливо визначити активність ферментів щодо колагену та кератину – основних білків шкіри для того, щоб використовувати ці ферменти в обробці шкіри. У роботі [72] наведено результати дослідження п'яти протеаз, комерційно використовуваних на шкіряних підприємствах, для оцінювання їх здатності впливати на колаген і кератин та визначення їх

можливостей при зневолошуванні. Результати показали, що всі випробувані комерційні ферменти мали більшу активність щодо колагену, ніж кератину. Також було протестовано зневолошування, і чотири з п'яти випробуваних ферментів показали деяку зневолошуючу дію. Оптимуми температури та рН ферментів були дуже подібними для всіх п'яти ферментів, з максимальною активністю близько 55 °С та рН = 9-12 відповідно.

Автори роботи [73] зробили наголос на тому, що обов'язковою умовою при роботі з ферментними препаратами є техніка безпеки. Потрібно звертати увагу на розчинність ферментів, що використовуються у вигляді порошку. При пересипанні та зважуванні порошку утворюється пил, який може викликати алергічні захворювання.

У роботі [74] зазначається, що свіжий, непрозолений та необроблений нейтральними солями колаген руйнується панкреатином. Для підтвердження цього шматок шкіри обробляли панкреатином при температурі 40 °С. Втрати азоту склали 27 %. Дослідження ізольованих колагенових волокон з мікроскопічним контролем у камері з підігрівом показали, що волокна розчиняються після п'ятигодинної обробки 5 %-вим розчином панкреатину при температурі 40 °С. При цьому через розчинення проміжної речовини нативні волокна колагену спочатку розпадаються на елементарні волокна, а потім – на окремі відрізки, які переходять у розчин.

Застосування при м'якшенні шкіри електрохімічно активованої води (католіту) та вітчизняного ферментного препарату *Bacillus Sp* зменшує величину питомого об'єму макро- та мікропор, збільшує величину питомого об'єму ультрамікропор полішару порівняно з використанням католіту та польського ферментного препарату *Chemizum ВН*. При застосуванні дистильованої води ця різниця дуже мала. Тому у готовій натуральній шкірі, при м'якшенні якої використали розчин одного з досліджуваних ферментних препаратів в електрохімічно активованій воді, спостерігаються зовсім інші фізико-механічні та релаксаційно-деформаційні характеристики [75].



#### 1.4 Перспективність промислового застосування природних мінералів

Проблема захисту довкілля від шкідливих для людства та природи викидів ставить перед промисловістю важливе технічне завдання – створення більш екологічно безпечних процесів виробництва.

Сучасні технології виробництва натуральної шкіри передбачають застосування великої кількості токсичних речовин, які забруднюють промислові стоки, а очищення їх потребує додаткових значних витрат, що призводить до збільшення собівартості продукції. Тому ще одним перспективним напрямом удосконалення технології шкіряного виробництва є використання природних мінералів, наприклад, у вигляді каоліну, монтморилоніту, цеоліту, з метою розширення асортименту хімічних матеріалів, покращення якості готової продукції та рівня екологізації виробництва. Враховуючи те, що вітчизняні запаси природних мінералів доволі великі, їх використання у різних сферах економіки, у тому числі у шкіряному виробництві, останнім часом стає все більш актуальним й набуває все більшого поширення [76-90].

Як зазначено вище, за участі Ліщука В.І. та Сакалової Г.В. [40,42] розроблена нетрадиційна технологія відмочувально-зольних процесів, що забезпечує поліпшення якості голини та готової шкіри. У роботі застосовано природний мінерал каолін, здатний проявляти іонообмінні властивості та створювати у зольному розчині умови для поступового дозування луку по мірі його поглинання дермою і таким чином регулювати процес зоління. Це дає змогу рівномірно прозолити голину, уникнути надмірного розпушення дерми, отримати шкіру з високими фізико-механічними властивостями. Запропоновано механізм поступового дозування гідроксиду натрію при золінні без зовнішнього втручання, з використанням каоліну.

Введення мінеральних сполук у дубильні розчини сприяє інтенсифікації процесу дублення. Експериментально доведено [76], що суміщене застосування

сполук хрому з модифікованими дисперсіями монтморилоніту (МДМ) покращує відпрацювання робочих рідин під час дублення, що підтверджено зменшенням на 30 % концентрації дубильних речовин у відпрацьованих рідинах. Такий ефект досягається за рахунок утворення додаткових зв'язків хромового дубителя з функціональними групами колагену дерми та активними центрами монтморилоніту. Технологія цікава ще й тим, що у порівнянні з типовою технологією виробництва шкір хромового дублення для верху взуття показники хімічного та біохімічного споживання кисню знижуються мінімум у 1,5 рази, зменшуючи тим самим екологічне навантаження на навколишнє середовище. Для реалізації технології використовують дисперсію хром-монтморилоніту, отриману шляхом поступового додавання розчину хромового дубителя (концентрація 100 г/л) до дисперсії модифікованого глинистого мінералу [77].

Сучасні дослідження китайських вчених [78] встановили можливість застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту на стадії рідинного оздоблення. Додублювання шкіряного напівфабрикату органічно-мінеральним складом на основі монтморилоніту та лігносульфонату натрію сприяє ефективному формуванню структури дерми, що підтверджується показниками об'ємного виходу, виходу по площі та товщині шкіри, її високою температурою зварювання.

У публікаціях [79,80] представлені ефективні технології наповнювання шкір у присутності МДМ. Завдяки сумісності з колагеном монтморилоніту, модифікованого натрієвими солями, і монтморилоніту, модифікованого цис-13-декозеновою кислотою, відбуваються одночасно процеси хімічного структурування та наповнювання-пластифікації дерми. При цьому підвищується термостійкість, покращуються фізико-механічні властивості шкіри.

Доцільність застосування МДМ на різних стадіях шкіряного виробництва показана у серії досліджень, проведених на кафедрі біотехнології, шкіри та хутра КНУТД під керівництвом професора Мокроусової О.Р. Так, у роботі [81] розкрито позитивний вплив цих матеріалів на формування структури та експлуатаційних

властивостей шкіри під час процесів додублювання, жирування та наповнювання, що підтверджується підвищенням показників об'ємного виходу на 3,2-6,4 %, виходу по площі на 1,9-3,9 %, покращенням показників фізико-механічних та пружно-пластичних властивостей, пористості, паро- та повітропроникності шкіри. Це пояснюється механізмом дії МДМ, який полягає в більш ефективній дифузії матеріалу у міжструктурний простір дерми та екрануванні макромолекул колагену, що, у свою чергу, сприяє підвищенню рухомості та орієнтації структурних елементів при зовнішньому впливі. В іншій роботі [82] запропоновано модифікацію дисперсій монтморилоніту сполуками аніонної та катіонної природи, що забезпечує високий рівень диспергування монтморилоніту карбонатом натрію при витраті 6,0 % від маси мінералу та наступним катіонуванням поверхні його частинок основним сульфатом хрому з витратою 10,0 % від маси мінералу, що в цілому сприяє ефективному формуванню структури та показників якості шкір.

В Україні знаходяться значні запаси природних цеолітів – гідратованих алюмосилікатів лужних елементів. Цеоліти є найціннішими у промисловості мінералами з відкритою каркасно-порожнинною структурою типу  $[(Si, Al) O_4]$ , яка має негативний заряд. Цей заряд компенсується нейтралізуючими, позитивно зарядженими катіонами Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba та Ca, що містяться в цеолітах. Природний цеоліт є досить ефективним дешевшим замінником штучного та деяких природних мінеральних сполук типу крейди, каоліну, діатоміту. У багатотоннажних технологічних процесах, де застосування синтетичних цеолітів не вигідно, велике значення набуває використання цих природних матеріалів у зв'язку з охороною навколишнього середовища та їх дешевизною. Цеоліти визнані як нетоксичні матеріали без мутагенних дій і можуть застосовуватися як адсорбенти у природоохоронних технологіях у хімічній, харчовій, легкій промисловості, медицині, будівництві, енергетиці, сільському господарстві [83].

Цеоліти володіють значною вибірковою адсорбційною та іонообмінною здатністю, що дає змогу прогнозувати високу ефективність у процесі очищення

стічних вод і відповідно до існуючих вимог очищені промислові стоки можуть скидатись до природних водойм або повторно використовуватись. З урахуванням цього у дисертаційній роботі Гивлюд А.М. [84] запропоновано технологічну схему очищення стічних вод молокопереробних підприємств, які забруднюються молочною кислотою, білком, жирами, а також фосфорними сполуками, що виникають під час промивання тари. У якості сорбенту автор пропонує застосовувати цеолітову породу Сокирницького родовища (фракції 1-3 мм), основною складовою якого є клиноптилоліт. Співвідношення компонентів сорбент : вода становить 1 : (10-15). Експериментально досліджено статичну активність природного цеоліту щодо білка (альбуміну) та фосфорних сполук. Встановлено, що зі збільшенням іонів гідрогену у фосфорних сполуках зростає сорбційна здатність, що пояснюється іонообмінним характером сорбції та більш високою імовірністю заміни іонів гідрогену на протіони лужних та лужноземельних металів, які знаходяться у кристалічній решітці цеоліту. Доведено зростання рН розчину під час сорбції цеолітом, це означає нейтралізацію кислих стоків молокопереробних підприємств, тобто можливість покращення водного середовища, що підлягає скиданню до водних басейнів.

Технологічний процес обробки шкіри полягає у послідовному виконанні різноманітних процесів та операцій: відмочування, зоління, міздріння, знезолювання, м'якшення, пікелювання, дублення, фарбувально-жирувальних та сушильно-зволожувальних процесів, промивання напівфабрикату і т.і., що вимагає застосування таких реагентів, як сульфід, хлорид, бікарбонат і формиат натрію; сульфат амонію; жирувальні речовини, ПАР, дубильні та полімерні сполуки, барвники тощо. У зв'язку з цим технологічний процес очищення стічних вод шкіряного виробництва видається досить трудомістким і вирішення питання вимагає застосування комплексу комбінованих фізико-хімічних методів очищення.

Співробітниками Інституту фізики НАН Азербайджану проведені комплексні дослідження з очищення скидних вод підприємства «Азмехшуба» (м.

Баку). У роботі використано комбіновані фізико-хімічні методи очищення, у тому числі адсорбційне очищення в умовах впливу озону, електричних полів та розрядів. Експерименти проводились з використанням кліноптолиту (цеоліт-природні молекулярні сита), великі запаси якого виявлені на території Азербайджану. Адсорбент піддавали терморегенерації при температурі 700 °С протягом п'яти год.

Раніше було встановлено, що електророзрядна активація природних цеолітів сприяє більш повному поглинанню домішків з вуглеводневих рідин [85], і цеоліти відіграють бар'єрну роль щодо ряду речовин (ксилолу, толуолу, бензолу, фенолу тощо). Зазначені властивості цеолітів, активованих електричними розрядами, дозволяють використовувати їх для очищення стічних вод промислових підприємств.

Таблиця 1.1

Результати аналізу окремих способів очищення проб стічних вод [85]

Показник	Вміст у воді			
	вихідна	необроблена	оброблена озоном O <sub>3</sub>	попередня обробка (O <sub>3</sub> + цеоліт)
Значення рН	12,5	12,3	12,25	9,0
Питома електропровідність, мСм/см	46400,0	44100,0	46,3	40400,0
ТДС (total dissolved solids), мг/л	–	31000,0	3100,0	2000,0
Сухий залишок (105 %), мг/л	42425,0	40480,0	39760	36860,0
Сухий залишок (150 %), мг/л	36875,0	35882,0	30000,0	2500,0
Втрати при прожарюванні, мг/л	40,4	39,0	37,8	30,0
Ca(OH) <sub>2</sub> , мг/л	592,6	201,6	0,0	0,0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/л	875,0	209,9	212,0	0,66
Сполуки сірки, що окиснюються йодом (по H <sub>2</sub> S), мг/л	32846,0	2846,7	1750,0	0,0
Σ H <sub>2</sub> S + HS <sup>-</sup> + S <sup>2-</sup> , мг/л	6166,0	6091,0	6234,0	–
S <sup>2-</sup> , мг/л	809,0	667,0	600,0	470,0
HS <sup>-</sup> , мг/л	5499,0	5282,0	5634,0	123,0
Хлориди Cl <sup>-</sup> , мг/л	90000,0	5167,0	5148,0	213,7

Вплив електричного розряду здійснювали у спеціальному скляному реакторі з вбудованою електродною системою, що утворює у міжелектродному проміжку конфігурацію слабо неоднорідного електричного поля з діелектричними бар'єрами. Вплив бар'єрним розрядом виконували при змінному напруженні 15 кВ, розрядному струмі 80 мА протягом 60 хв. Природний цеоліт, попередньо оброблений бар'єрним електричним розрядом, завантажувався до реактора.

Деякі експерименти проводились з використанням впливу озону на стічні води як окремо, так в комбінації з адсорбційними методами. Стічні води шкіряного виробництва пропускалися крізь озонатор та послідовно включений цеолітовий фільтр з певною постійною швидкістю. Після очищення кожна проба води разом з пробєю неочищеної води піддавалась хімічному аналізу на вміст різних домішків.

З Табл.1.1 видно, що кількість шкідливих домішок в очищеній воді суттєво зменшилась порівняно з вихідною водою. Слід зазначити фактичну відсутність в очищеній воді іонів  $\text{NH}_4^+$  у випадку озонування води з подальшим пропусканням через фільтр, завантажений природним цеолітом. Крім того, активація сорбенту та озонування води виключає використання реагенту, що здешевлює процес очищення. Таким чином, результати дослідження [85] дозволяють передбачити новий технологічний процес очищення стічних вод шкіряних підприємств з використанням цеоліту.

Метою винаходу [86] є здешевлення процесу консервування шкірсировини, поліпшення санітарних умов праці та зниження забрудненості стічних вод. Зазначена мета досягається тим, що зневоднення шкір здійснюється природним дрібнодисперсним, відносно дешевим у порівнянні з кухонною сіллю мінералом – цеолітом, що володіє високою адсорбційною здатністю. Цеоліт наносять на шкіри у кількості 15-35 % від їх маси перед нанесенням антисептика. Потім шкіри укладають на пролежування протягом 3-4 діб, під час якого водночас із зневоднюванням відбувається консервування.

Подальший розвиток цього напрямку знайшов у розробці способу консервування шкур ВРХ методом зневоднення за допомогою природного цеоліту Пегаського родовища [87]. Було встановлено, що обробка шкур цеолітом з розміром частинок 0,1-0,3 мм у кількості 40 % від маси вихідної шкіряної сировини та пролежування протягом 120 діб при температурі 23-25 °С дає змогу отримати законсервовані шкури з вмістом вологи 18,3-19,4 %, що забезпечує бактеріостатичні умови середовища та зберігання шкур протягом 14 місяців. Показано, що природний мінерал цеоліт володіє більш високою бактеріостатичною дією щодо визначальних у законсервованій сировині видів мікроорганізмів, ніж хлорид натрію. Використання способу зневоднення шкур цеолітом дозволяє зменшити скорочення товщини законсервованих шкур на 4,5 % і збільшити їх площу на 1,7 % у порівнянні зі шкурами прісного сушіння при однаковій кінцевій вологості 18 %. Результати мікробіологічних досліджень показали, що в процесі зберігання шкур, законсервованих за допомогою цеоліту, зростання плісняви мінімальне. Це свідчить про фунгіостатичні властивості пегасіну. Шкури, зневоднені цеолітом, зберігали свою якість після 14 місяців зберігання, про що свідчить кількість утвореного аміаку.

На основі мінерального цеоліту компанія Smit&Zoon розробила інноваційні безхромові катіонні допоміжні матеріали для додублювання. Застосування цих продуктів з високими експлуатаційними характеристиками забезпечує підвищену спорідненість аніонних хімікатів та високе поглинання всіх матеріалів для додублювання, жирування та фарбування шкіри. Це знижує витрату хімічних матеріалів, необхідних для додублювання, а також кількість хімікатів, що потрапляють у стічні води, тим самим скорочуючи витрати шкіряного підприємства, як на закупівлю, так і на очищення стічних вод. Продукти підходять для додублювання всіх видів шкір, призначених, наприклад, для виготовлення верху взуття, оббивки меблів та автомобілів, ручних сумок [88].

Запатентований у Фінляндії винахід [89] відноситься до композиції, придатної для дублення шкіри, що містить цеоліт, оброблений монокарбоною кислотою, і до способу виготовлення зазначеної композиції. Спосіб включає подачу цеоліту в реактор і підтримання зазначеного цеоліту в русі при введенні в нього концентрованої монокарбонової кислоти за умови, що середня температура отриманої композиції становить 50 °С або нижче. Крім того, винахід передбачає використання зазначеної композиції для обробки шкіри та одержуваного продукту, а також у якості активатора у детергентних складах.

Модифікування устілкових каркасних матеріалів тексону та шкіркартону дрібнодисперсним природним мінералом цеоліт у кількості 10 % від маси сухого зразка сприяє підвищенню показників формостійкості матеріалів – міцності у сухому та вологому стані, жорсткості та стійкості до багаторазового вигину. Застосування модифікованого тексону призведе до подовження терміну формозбереження виробу в період експлуатації. Проведені авторами дослідження дозволяють передбачати ймовірність використання цеоліту для покращення формостійкості устілкових матеріалів, що експлуатуються в нормальних умовах. Встановлення впливу цеоліту на гігієнічні показники, сорбційну та десорбційну здатність устілкових матеріалів потребує проведення подальших досліджень [90].

## **Висновки до розділу 1**

Зважаючи на сучасні тенденції розвитку шкіряної промисловості у напрямку створення якісних шкіряних виробів при раціональному використанні сировинно-матеріальних та енергетичних ресурсів, зниженні негативного впливу на навколишнє середовище, актуальним завданням галузі залишається удосконалення відомих або розробка нових технологій з дотриманням принципів конкурентоспроможності, ресурсощадності та екологізації



виробництва. Це нерозривно пов'язано з пошуком та впровадженням ефективних хімічних матеріалів, розширенням асортименту готової продукції.

Аналіз науково-технічної літератури виявив те, що і у наш час певним попитом користується пергамент – унікальний, стародавній вид недубленої шкіри, вироби з якої у вигляді раритетних видань зберігаються у фондах архівів, музеїв, бібліотек, престижних приватних колекціях протягом багатьох років завдяки довговічності та міцності вихідного матеріалу. Сьогодні з пергаменту виготовляються музичні інструменти, прикраси, сувеніри, предмети інтер'єру та побуту і т.і.

На підставі огляду доступних першоджерел встановлено, що виготовлення пергаменту за старими способами (або технологіями) було довготривалим, трудо- і матеріаломістким процесом, який до того ж негативно впливав на навколишнє середовище та здоров'я людей через використання багатьох шкідливих матеріалів. При цьому було з'ясовано, що у давнину виготовлявся пергамент самого різного призначення (насамперед, для письма, музичних інструментів, предметів побуту тощо) та якості, що залежало від багатьох чинників: виду, умов одержання та обробки шкіряної сировини, професійного рівня майстрів, попиту та можливостей різних верств населення. Сучасні технології, хоча й зберегли основну послідовність обробки у виготовленні пергаменту (підготовчі процеси – сушильно-зволожувальні процеси – остаточне оздоблення), мають такі самі недоліки, а виготовлена за більш новими технологіями шкіра за якістю поступається стародавній. Це обумовлено втратою або не розкриттям стародавніх рецептів й тим, що питаннями технології виготовлення пергаменту останніми десятиріччями майже ніхто не займався. Переважна більшість публікацій, присвячених пергаменту, належить фахівцям в області музеєзнавства, консервування та реставрації історико-культурних об'єктів. Крім того, у наш час зросли вимоги до екологічної чистоти виробництва, відомі ж технології виготовлення пергаменту передбачають застосування ряду шкідливих речовин, особливо у

відмочувально-зольних процесах, які є визначальними у формуванні структури та властивостей дерми через відсутність традиційних для інших видів шкіри процесів дублення та рідинного оздоблення.

Виходячи з викладеного, виникає нагальна потреба у розробці екологічно орієнтованої технології виробництва шкіряного пергаменту в результаті удосконалення відмочувально-зольних процесів шляхом застосування ефективних реагентів.

У наш час до найбільш екологічно безпечних матеріалів, поширених у різних галузях промислового виробництва, належать ферментні препарати. Застосування останніх у шкіряному виробництві вважається одним з перспективних напрямів розвитку галузі, оскільки забезпечує високу якість продукції, зниження шкідливого навантаження на довкілля, підвищення культури виробництва.

Дослідження останніх років суттєво розширили діапазон промислового застосування природних мінералів, відкривши їх нові технічні можливості. Адсорбційні, іонообмінні властивості, здатність поглинати електрично заряджені частинки одного з природних мінералів – цеоліту – обумовлюють перспективність його використання у наукових, технічних і технологічних цілях.

Таким чином, за результатами аналізу літератури було обґрунтовано *мету дисертаційного дослідження* – розробка екологічно орієнтованої технології виробництва пергаменту шляхом використання у підготовчих процесах сучасного ферментного препарату та вітчизняного природного мінералу цеоліту для виключення екологічно небезпечного сульфід натрію, зменшення витрати гідроксиду кальцію без погіршення якості готової продукції.

## Розділ 2

### ХАРАКТЕРИСТИКА ЗАСТОСОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДІВ

У цьому розділі представлена характеристика обраних методів дослідження та застосованих у технологічних процесах матеріалів. Для оптимізації експерименту, обробки одержаних даних і визначення раціональних параметрів технологічних процесів у роботі використано метод математичного планування та узагальнену цільову функцію.

#### 2.1 Загальна методологія дослідження

Сучасний етап розвитку науки і техніки висуває нові, набагато вищі вимоги до виробництва, що передбачають володіння новими методами, пошук більш раціональних конструкторських, технологічних та організаційних рішень, сучасних ефективних матеріалів [91].

Для розширення асортименту хімічних матеріалів та готової продукції з дотриманням принципів ресурсоощадності та екологізації у виробництві натуральної шкіри сформульована *мета дисертаційної роботи* – розробка екологічно орієнтованої технології виробництва пергаменту шляхом використання у підготовчих процесах сучасного ферментного препарату та вітчизняного природного мінералу цеоліту для виключення екологічно небезпечного сульфідів натрію, зменшення витрати гідроксиду кальцію без погіршення якості готової продукції.

*Об'єкт дослідження* – підготовчі процеси виробництва, а також властивості пергаменту, виготовленого зі шкірного покриву тварин.

*Предмет дослідження* – технологія виробництва шкіряного пергаменту зі зменшеною витратою екологічно шкідливих хімічних матеріалів, більш раціональним використанням сировинних і матеріальних ресурсів.

Дослідження виконували з використанням загального методологічного підходу, що ґрунтується на здобутках вітчизняних та зарубіжних вчених у галузі колагену шкіряного покриву тварин, особливостей формування його структури та властивостей під час виготовлення та експлуатації натуральної шкіри [92-97].

Дослідження проводили за такою *методологічною схемою*:

обґрунтування напряму дослідження → формулювання мети роботи та завдань → порівняльне оцінювання відомих технологій виготовлення пергаменту як підходу до визначення шляхів їх удосконалення → оцінювання властивостей і технологічних можливостей сучасних ферментних препаратів та природного мінералу цеоліту на стадії відмочувально-зольних процесів → встановлення особливостей взаємодії у системах «колаген-ферментний препарат» та «гідроксид кальцію-цеоліт» → дослідження впливу умов обробки на властивості шкіряного напівфабрикату (голини) та готової шкіри (пергаменту) → встановлення раціональних параметрів підготовчих процесів → розробка, апробація та екологічне оцінювання технології виробництва пергаменту з використанням безсульфідного ферментативного відмочування та зоління в присутності цеоліту та зменшеної витрати гідроксиду кальцію.

## **2.2 Характеристика застосованих у роботі матеріалів**

Щоб реалізувати поставлену мету, у роботі застосовано як нові, так і поширені у шкіряному виробництві матеріали: модельний препарат колагену, шкіряна сировина, шкіряний напівфабрикат (голина), готова шкіра (пергамент), органічні та мінеральні речовини.

Нижче наведено перелік матеріалів, що були використані у якості реагентів або об'єктів дослідження під час проведення фізико-хімічних випробувань і технологічних процесів:

- вода дистильована (ГОСТ 6709-72);
- карбонат натрію (ТУ 38401-67-108-92);
- сульфід натрію вищого сорту (ГОСТ 382-76);
- гідроксид кальцію (ГОСТ 9262-77);
- сульфат амонію (ТУ 00203826-014-96);
- хлорид натрію (ТУ 9192-002-00352816-2004);
- алюмокалієві галуни (ГОСТ 4329-77);
- борошно пшеничне (ДСТУ 46. 044-99);
- цинкові білила (ГОСТ 202-84);
- альбумін (сухий яєчний білок) (ДСТУ 8719:2017);
- гліцерин (ГОСТ 6823-2017);
- гідроксид натрію (ГОСТ 4328-77);
- хлорид кальцію (ГОСТ 450-70);
- сучасні ферментні препарати;
- природний мінерал цеоліт;
- колагенвмісний препарат;
- шкіряна сировина;
- шкіряний напівфабрикат;
- готова шкіра тощо.

Більш докладна характеристика деяких з них наведено нижче.

### **2.2.1 Ферментні препарати**

У дисертаційній роботі досліджувалась низка комерційних ферментних препаратів (ФП) провідних іноземних фірм з виробництва хімічних матеріалів для шкіряної промисловості:

- *препарат №1* – Ogoron DV P – засіб для комбінованого м'якшення (фірма-виробник TFL Ledertechnik GMBH, Німеччина);

– *препарат №2* – Pellvit КАВ-Р – засіб для відмочування, який покращує проникнення вапняного розчину (фірма-виробник TFL Ledertechnik GMBH, Німеччина);

– *препарат №3* – Riberzym MPX/MPX 5 – допоміжна лужна протеаза для підготовчих процесів; прискорює процес видалення волосся, роблячи шкіри більш чистими, без плям, з більш міцною лицьовою поверхнею (фірма-виробник Cromogenia, Іспанія);

– *препарат №4* – Ogoron ON-2 – концентрований засіб для м'якшення шкіри (фірма-виробник TFL Ledertechnik GMBH, Німеччина);

– *препарат №5* – Pellvit С – засіб для відмочування (фірма-виробник TFL Ledertechnik GMBH, Німеччина).

Препарати представляють собою розчинні у воді порошки від білого до бежового кольору, без запаху.

Більш докладно властивості цих матеріалів розглянуто у розділі 4.

### **2.2.2 Природний мінерал цеоліт**

При розробці нової технології виробництва пергаменту розглянуто доцільність використання у підготовчих процесах природного цеоліту Сокирницького родовища, який належить до групи близьких за складом мінералів вулканічно-осадового походження, каркасних алюмосилікатів лужних та лужноземельних металів.

Цеоліти мають пористу тривимірну структуру тетраєдрів, хімічна формула найбільш поширеного природного цеоліту –  $(K_2Na_2Ca)[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 6 H_2O$ . Мінерал має широку область застосування у промисловості [98-101], сільському господарстві [102-104], охороні природного середовища [105-110].

За масштабами поширення природних мінералів Україна посідає одне з провідних місць у світі: загальні промислові запаси перевищують 300 млн тон. Одними з поширених мінералів є цеоліти – тверді неорганічні сполуки каркасної

структури, складені алюмокремнекисневими тетраедрами  $\text{Al/SiO}_4$  з відкритими порожнинами між ними у формі каналів та камер. Завдяки цим порожнинам у каркасі мінерали можуть як адсорбувати воду, невеликі органічні та неорганічні молекули, так і десорбувати їх, повертаючи до зовнішнього середовища (Рис. 2.1).

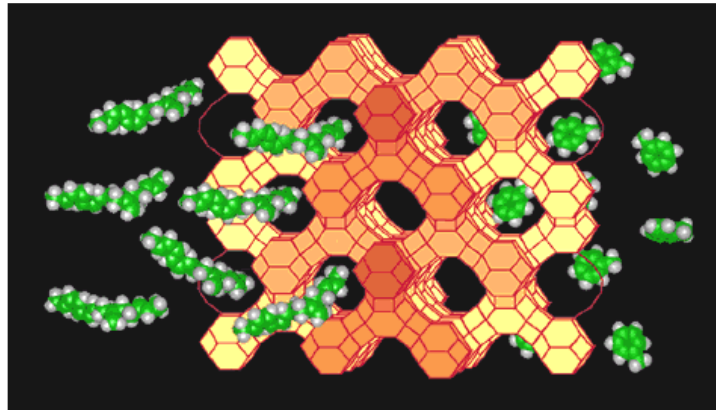


Рисунок 2.1 Каркасна структура цеолітів з каналами

У порожнини цеолітів можуть проникати лише ті молекули, величини яких не перевищують розміри їх капілярів, тобто від 0,0002 до 0,0009 мкм. Саме у капілярах утримуються оксиди кальцію, калію, натрію, магнію, фосфору, мікроелементи. Цеоліт зберігає свою структуру і не змінює дифрактометричних характеристик навіть після прожарювання до температури 550 °С протягом трьох годин [111-113].

Мінеральний склад цеолітової породи представлений клиноптилолітом (60-90 %), кварцом і польовим шпатом (6-7 %), глинистими мінералами (2-6 %), плагіоклазом (до 2 %) [111-113].

Мінерал відомий своїми селективними іонообмінними властивостями, згідно із [114-117] в процесі іонного обміну для різних катіонів сорбційна здатність зменшується у послідовності:



### 2.2.3 Колагенвмісний препарат

Одним з найпоширеніших природних високомолекулярних сполук є волокнистий колаген – основна складова шкірного покриву тварин, що слугує об'єктом дослідження для фахівців різного профілю та застосовується під час виготовлення товарів широкого асортименту [95].

Складність колагену обумовлена ієрархічною багаторівневою будовою, що являє собою систему високопорядкованих фібрил – надмолекулярних волокнистих структур, утворених з поліпептидних ланцюгів колагену різних типів, занурених в аморфну матрицю з неколагенових білків, вуглеводів та інших речовин [50,95,118]. Характер модифікації колагену шляхом обробки хімічними реагентами визначає специфіку його переробки та застосування. Тому виявлення механізму взаємодії у системі «колаген-хімічні речовини» має науково-практичне значення, оскільки дозволяє пояснити особливості формування структури та властивостей дерми під час проведення технологічних процесів.

У якості моделі колагену використано високомолекулярний волокнистий білковий препарат «ГЕЛІОС 11» (ТУ У 15.8-13848909-001-2008, ТОВ «ТОМІГ»), отриманий з очищених недублених голинних відходів зі шкур ВРХ. Продукт містить близько 93 % очищеного колагену у сухій речовині [119-121].

### 2.2.4 Шкіряна сировина, напівфабрикат, готова шкіра

У якості *сировини* було використано найбільш поширені види шкіряної сировини: шкури овець (овчину), а у пошукових дослідженнях – шкури великої рогатої худоби (ВРХ), які завдяки особливостям гістологічної будови та фізико-механічних властивостей придатні для виготовлення різноманітних видів натуральної шкіри, у тому числі пергаменту [122].



Процес виробництва шкіряного пергаменту є сукупністю багаточисельних послідовно виконуваних обробок, під час яких шкура тварин піддається дії різноманітних хімічних матеріалів та механічних чинників [123]. Після проведення відмочувально-зольних процесів та операцій зі шкіри видаляється волос, епідерміс, підшкірна клітковина й отримується шкіряний напівфабрикат, який дістав назву *голина*. Після зоління голина має бути повністю зневолошена, за органолептичною оцінкою пружна та з достатньою бубнявою (при натисканні пальцем на поверхні голини не повинні залишатися відбитки), розріз по всій товщині вздовж хребтової лінії однорідний та напівпрозорий. Маса нормально прозолоної голини повинна збільшитися на 20-30 % щодо вихідної маси [124].

Характеристику *пергаменту* наведено у розділах 1, 3-5.

### **2.3 Характеристика застосованих у роботі методів**

Для вирішення поставлених завдань у роботі задіяні традиційні фізико-хімічні [124-130] та сучасні інструментальні методи аналізу, у тому числі спектроскопічний (спектрофотометрія, інфрачервона спектроскопія), енергодисперсійний рентгенофлуоресцентний (РФА), мікроскопічний, диск-електрофорез в модифікації «ензим-електрофорез», а також методи математичної статистики (повний факторний експеримент, узагальнена багатокритеріальна цільова функція) [131-142].

#### **2.3.1 Методи обробки сировини та напівфабрикату**

Експериментальні дослідження з виявлення впливу умов обробки на властивості шкіряного напівфабрикату та пергаменту проводили, дотримуючись загальної схеми технології виготовлення цього виду шкіри: підготовчі

(відмочувально-зольні) процеси та операції → сушильно-зволожувальні процеси та операції → оздоблення. Більш докладно умови обробки наведено у розділах 3-5.

У лабораторних умовах обробку проводили у ємностях об'ємом 1 та 10 л на установці з вмонтованими полицями для перемішування, завдяки чому забезпечується необхідний температурний режим і частота обертання. У виробничих умовах застосовували рухому апаратуру (підвісні барабани) та інші наявні на підприємстві види технологічного обладнання.

Під час лабораторних досліджень порівняльні групи зразків сировини формували за методом асиметричної бахроми для виключення впливу топографічних ділянок. У виробничих умовах партії комплектували за методом половинок, що чередуються [124].

## 2.3.2 Методи дослідження застосованих у роботі матеріалів

### 2.3.2.1 Традиційні методи оцінювання якості сировини, голини та шкіри

Для проведення фізико-механічних випробовувань та хімічного аналізу проби зразків сировини, голини та готових шкір відбирали згідно вимог нормативно-технічної документації (НТД) [125]. Найбільш поширені методи їх дослідження наведені у Табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Методи дослідження шкіряної сировини, голини та шкіри

Метод <i>1</i>	НТД <i>2</i>
Підготовка та відбирання проб	ISO 2418:2017
Визначення масової частки вологи	ISO 4684:2005
Визначення масової частки мінеральних речовин (золи)	ДСТУ ISO 4047:2006
Визначення вмісту азоту (масової частки голинної речовини)	ДСТУ ISO 5397:2006
Визначення масової частки гідроксиду кальцію	ДСТУ 13538-68
Визначення масової частки оксиду алюмінію	ISO 11885:2007

Продовження Таблиці 2.1

<i>1</i>	<i>2</i>
Визначення межі міцності при розтягу	ДСТУ ISO 3376:2008
Визначення міцності лицьового шару	ДСТУ ISO 3376:2008
Визначення відносного видовження при напруженні 10 МПа	ДСТУ ISO 3376:2008
Визначення відносного видовження при розриві	ДСТУ ISO 3376:2008
Визначення товщини	ДСТУ ISO 2589:2005
Визначення площі	ДСТУ ISO 11646:2005
Визначення температури зварювання	ДСТУ 3177-95

Формування структури дерми оцінювали за показниками її виходу за площею, товщиною та об'ємом [126, 127]. Визначення пружно-пластичних властивостей голини проводили за методом Г. І. Кутянїна з використанням пластоміру [128].

### 2.3.2.2 Сучасні методи аналізу

#### 2.3.2.2.1 Фотоколориметричний метод визначення загальної протеолітичної активності ферментів

Загальну протеолітичну активність ферментних препаратів визначали відповідно до методу [129], використовуючи казеїн як субстрат. 4 %-вий розчин казеїну готували шляхом розчинення 4 г казеїну у 80 мл 50 мМ трис-НСІ-буферу (рН = 7,4), що містив 130 мМ хлориду натрію, після чого додавали 1,6 мл 1000 мМ гідроксиду натрію та залишали при кімнатній температурі на 40 хв для набухання казеїну.

Далі розчин кип'ятили 15 хв на водяній бані, періодично помішуючи. Після охолодження казеїну до кімнатної температури коригували рН розчину до значення 7,4, використовуючи для цього 1000 мМ гідроксиду натрію, та доводили до кінцевого об'єму 100 мл 50 мМ трис-НСІ буфером (рН = 7,4), що містив 130 мМ хлориду натрію. До проби (75 мкг білка) у 100 мл трис-НСІ буфері (рН = 7,4)

додавали 4 %-вий розчин казеїну, ретельно перемішували та інкубували на водяній бані при температурі 37 °С протягом 30 хв. Реакцію зупиняли додаванням трихлороцтової кислоти (15 %-вої концентрації), після чого проби центрифугували при 10 000 об/хв протягом 30 хв.

Ферментативну активність визначали у надосадовій рідині за накопиченням розчинних тирозинвмісних пептидів. Оптичну щільність проб вимірювали при довжині хвилі 280 нм проти контрольного зразка, який замість досліджуваної проби містив відповідний об'єм дистильованої води.

Загальну протеолітичну активність  $A$ , од/мг білка, розраховували:

$$A = (E_{280} \cdot K) / C \quad (2.1)$$

де  $C$  – концентрація білка у пробі;  $E_{280}$  – оптична щільність;  $K$  – коефіцієнт перерахунку часу інкубації на 1 год кінцевого об'єму суміші (мл) та показника оптичних властивостей тирозину:

$$K = 2 \cdot 5 \cdot (147 \cdot 1/450) = 3,27 \quad (2.2)$$

де 2 – перерахунок часу інкубації на 1 год; 5 – кінцевий об'єм суміші, мл;  $147 \cdot 1/450$  – показник оптичних властивостей тирозину.

### **2.3.2.2.2 Визначення концентрації білка у ферментних препаратах за методом Бредфорда**

Концентрацію білка у ферментних препаратах визначали за методом Бредфорда, який базується на здатності білків зв'язуватися з кумасі діамантовим синім G-250. Для визначення концентрації білка до проби додавали 30 %-вий розчин гідроксиду натрію, дистильовану воду та робочий розчин реактиву Бредфорда.

Для приготування робочого розчину змішували стоковий розчин реактиву, 95 %-вий етанол та 88 %-ову ортофосфорну кислоту у співвідношенні 2:1:2 та доводили водою до об'єму 100 мл. Стоковий розчин містив 10 мл 95 %-вого етанолу, 20 мл 88 %-вої ортофосфорної кислоти та 35 мг кумасі

діамантового синього. Інтенсивність забарвлення, яке утворювалось через 2-5 хв, вимірювали спектрофотометрично при довжині хвилі 595 нм проти контролю, який замість проби містив дистильовану воду.

Концентрацію білка у досліджуваному зразку визначали за калібрувальним графіком і виражали у мг/мл.

### **2.3.2.2.3 Ензим-електрофорез (зимографія) у поліакриламідному гелі за присутності додецилсульфату натрію**

Ензим-електрофорез у поліакриламідному гелі за присутності додецилсульфату натрію застосовується для якісної ідентифікації білків у біологічних препаратах та контролю їх чистоти. Метод дозволяє ідентифікувати та оцінювати гомогенність білків у препаратах, визначати молекулярну масу білкових субодиниць та субодиничного складу очищених білків [130].

Ензим-електрофоретичний аналіз проводили відповідно до [131]. Розділяючий гель полімеризували за присутності субстратних білків (желатин, колаген, фібриноген) з розрахунку 1 мг/мл. Концентрація розділяючого гелю складала 15 %, що унеможливило міграцію заполімеризованих у розділяючий гель субстратних білків.

Електрофорез проводили в камерах для вертикального препаративного диск-електрофорезу («BioRad», США) у пластинах товщиною 1 мм при силі струму 19 мА для концентруючого та 36 мА для розділяючого гелів. Після закінчення електрофоретичного розділення гелі відмивали у 2,5 %-вому розчині тритону X-100 протягом однієї год для видалення залишків додецилсульфату натрію. Далі гелі заливали 50 мл трис-НСІ буфером (рН = 7,4), що містив 130 мл хлориду натрію та інкубували протягом 12 год.

Після закінчення інкубації гелі фіксували у розчині 7,5 %-вої оцтової кислоти та 37,5 %-вого ізопропілового спирту протягом 10 хв. Проявлення ділянок, які містять білки, здійснювали шляхом забарвлення гелів у розчині, що

містив 2,5 %-вий кумасі діамантовий синій G-250, 10 %-вий етанол, 10 %-ову оцтову кислоту та 15 %-вий ізопропанол. Гелі фарбували протягом 15 хв на автоматичному шейкері. Для видалення залишків барвника гелі відмивали кип'ятінням у 2-8 %-вому розчині оцтової кислоти.

#### **2.3.2.2.4 Модифікований метод виплавлення желатину**

Для визначення гідротермічної стійкості колагену дерми після обробки застосували модифікований метод виплавлення желатину [126]. Останній полягає у тому, що наважку подрібненого матеріалу (голини чи готової шкіри) у кількості 0,5 г (у перерахунку на абсолютно суху речовину) вносять у колбу ємністю 100 мл з притертою кришкою і наливають туди 50 мл дистильованої води. Колбу закривають і при періодичному перемішуванні витримують у термостаті при температурі 70 °С протягом 2 год, після чого охолоджують. Вміст колби фільтрують через ватний фільтр у мірну колбу ємністю 100 мл, ретельно ополіскуючи посудину дистильованою водою, яку зливають на фільтр для промивання виплавленого желатину. Далі в мірну колбу додають по 1 мл 10 %-вого розчину гідроксиду натрію та 5 %-вого розчину сульфату міді. Об'єм доводять до мітки дистильованою водою. Колбу переносять у темне місце, де витримують протягом 20 хв, після чого на спектрофотометрі вимірюють оптичну густину розчину при довжині хвилі 520 нм у кюветі шириною 10 мм. Концентрацію желатину, мг/см<sup>3</sup>, визначають екстраполяванням по калібрувальній кривій, побудованій за результатами визначення оптичної густини розчинів желатину встановленої концентрації: 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30, 0,42, 0,52 та 0,75 мг/см<sup>3</sup>.

Роботу виконували на спектрофотометрі ULAB 102UV. Функції даного спектрофотометра: 1. Основний режим: вимірювання поглинання, пропускання та концентрації; 2. Кількісний аналіз: а) калібрувальна крива (до 9 стандартних зразків можуть бути використані для створення калібрувальної кривої, сама

крива та її рівняння будуть показані на екрані одночасно; б) метод коефіцієнтів, якщо відомі коефіцієнти  $K$  і  $B$ , тоді, використовуючи формулу  $C = kA + B$ , можна вводити інформацію вручну, а потім тестувати розчини невідомої концентрації.

### 2.3.2.2.5 Метод ІЧ-спектроскопії

У лабораторній практиці серед всіх методів фізичного аналізу одним з найбільш поширених є спектроскопічний метод, який являє собою сукупність методів якісного та кількісного спектроскопічного аналізу, заснованих на вибіркового поглинанні електромагнітного випромінювання молекулами досліджуваної речовини або компоненту у видимих областях ІЧ-спектру.

ІЧ-спектри отримують вимірюванням оптичної густини ( $D$ ) речовини, яку визначають згідно закону Бугера-Ламберта-Бера [132]:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot L_1 \quad (2.3)$$

де  $I_0$  – інтенсивність монохроматичного світлового потоку, що діє на речовину;  $I$  – інтенсивність світлового потоку, що проходить крізь речовину;  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання;  $C$  – концентрація (моль/кг або моль/л);  $L_1$  – товщина шару, см.

Для ідентифікації ферментних препаратів з метою виявлення функціональних груп у їх структурі, а також для дослідження системи «колаген-ферментний препарат» використали метод ІЧ-спектроскопії. Спектри записували на ІЧ-спектрофотометрі TENSOR-37 (фірма-виробник «BRUCER», Німеччина; Табл. 2.2).

Прилад призначений для вимірювання оптичних спектрів пропускання, відбиття в ІЧ-діапазоні, визначення концентрації різних органічних та неорганічних речовин у твердих і рідких фазах. При дослідженні скористалися методом «твердих пігулок або дисків», який оснований на тому, що зразок (0,5-1,0 мг) ретельно подрібнюється з речовиною матриці (приблизно 100 мг сухого порошкоподібного бромиду калію).

Змішування та подрібнювання можуть виконуватися у полірованій агатовій ступці або більш ефективно – у невеличкому вібраційному шаровому млині. Суміш пресується у прозорі диски у спеціальній прес-формі при тиску 4000-10000 кгс/см<sup>2</sup>. Якість спектра залежить від якості перемішування та розміру зважених частинок (2 мкм чи менше). З мікрооб'єктива можна використовувати мікродиски діаметром до 1 мкг [133].

Таблиця 2.2

Технічні характеристики ІЧ-спектрометра TENSOR 37

Показник	Значення
Спектральний діапазон	7500-370 см <sup>-1</sup> ; 15000-370 см <sup>-1</sup>
Розширення	0,6 см <sup>-1</sup> ; 0,3 см <sup>-1</sup>
Співвідношення сигнал-шум	8,000 : 1 (5 с, дозвіл 4 см <sup>-1</sup> ) 45,000 : 1 (1 хв, дозвіл 4 см <sup>-1</sup> )
Максимальна швидкість сканування, мм/с	1,4-25,5
Границя дозволеної абсолютної похибки вимірювань, см <sup>-1</sup>	± 0,05

Одержані спектрограми пропускання в діапазоні 400-4000 см<sup>-1</sup> обробляли за методами «базової лінії» та «внутрішнього стандарту» [134-139]. За внутрішній стандарт обрали смуги при частотах 2940-2920 та 1340-1330 см<sup>-1</sup>, що відповідають валентним ( $\nu$ ) і деформаційним ( $\delta$ ) коливанням груп -СН та -СН<sub>2</sub>, оскільки зміна оптичної густини у цьому діапазоні частот несуттєва.

З метою інтерпретації ІЧ-спектрів досліджуваних об'єктів при віднесенні тих чи інших смуг до конкретних функціональних груп чи структурних фрагментів враховували не лише положення піків характерних частот, а і їх інтенсивність, форму, положення щодо інших смуг. Для цього використали різні джерела інформації в області інфрачервоної спектроскопії [140,141].

ІЧ-спектри вихідних ферментних препаратів та системи «колаген-ферментний препарат» представлені у розділі 4.



### 2.3.2.2.6 Рентгенофлуоресцентний аналіз

Для визначення складу природного мінералу цеоліту було використано рентгенофлуоресцентний аналіз, що проводився на спектрометрі X-Supreme 8000. Принцип дії спектрометра заснований на методі енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу. Спектрометр складається з джерела рентгенівського випромінювання, пристрою для установки та зміни досліджуваних зразків, приймача вторинного випромінювання, системи управління, реєстрації та обробки даних, автоподавача досліджуваних зразків на 10 вимірювальних позицій. У якості джерела рентгенівського випромінювання у спектрометрі використовується рентгенівська трубка ( $U_{\max} = 30$  кВ,  $I_{\max} = 1$  мА, максимальна потужність 3 В·А, матеріал анода – вольфрам, паладій або титан). У вимірювальному каналі застосована система первинних фільтрів, кремнієвий дрейфовий детектор (Silicon Drift Detector – SDD) з двоступеневою системою охолодження на елементах Пельт'є [142].

Таблиця 2.3

Технічні характеристики спектрометра X-Supreme 8000

Елементи, що реєструються	Від Na(11)K $\alpha$ до U(92)L $\alpha$
Енергетична роздільна здатність детектора, еВ, не більше	200
Чутливість (за контрольним зразком – Zn <sup>1</sup> ), імп/с, не менше	6000
Відносне СКО вихідного сигналу, %, не більше	0,3
Напруга живлення змінного струму частотою 50 Гц, В	220
Споживана потужність, В · А, не більше	400
Маса, кг, не більше	45

### 2.3.2.2.7 Мікроскопічний аналіз

Застосування мікроскопічного аналізу для дослідження характеристик хімічних реагентів та шкіряних матеріалів, а також контролю технологічних процесів дозволяє оперативно отримати показники якості досліджуваних

об'єктів, виявити зміни, що відбуваються у структурі шкірної тканини, дерми та волосу в залежності від умов обробки.

Мікроскопічні дослідження у роботі проводили у декількох напрямках та з використанням різних приладів. Наприклад, при порівняльному оцінюванні відомих технологій виготовлення пергаменту мікроструктуру аналізованих зразків шкіри вивчали за допомогою цифрового мікроскопа MICROmed XS 3330, який дозволяє отримувати збільшення до 1600x (розділ 3) [7].

Морфологію поверхні природного мінералу цеоліт, розподіл елементів вибраної площі зразка на субмікронному рівні та розмір частинок вивчали за допомогою стереоскопічного мікроскопа МБС-9, який дає збільшення до x100 [143]. Середній розмір частинок визначали шляхом вимірювання розмірів щонайменше 50 частинок мінералу (розділ 4, *Додаток А*) [144].

#### **2.3.2.2.8 Планування експерименту та обробка статистичних даних**

Науковою основою для досліджень та ефективного управління різними системами служить системний підхід, сутність якого полягає у тому, що вивчається кожний елемент системи у його зв'язку та взаємодії з іншими елементами [91].

Для виявлення закономірностей технологічних процесів, визначення впливу різних факторів на формування структури та властивостей голини та шкіри необхідно отримати кількісні та якісні оцінки впливу цих факторів на показники якості вказаних матеріалів. З урахуванням викладеного для визначення раціональних параметрів відмочувально-зольних процесів у виробництві пергаменту застосували *метод повного факторного експерименту типу 2<sup>3</sup>*. До переваг ПФЕ слід віднести те, що він дає якісну та кількісну інформацію про вплив кожного з факторів на перебіг технологічного процесу, дозволяє розрахувати значення функції відгуку при заданому режимі

проведення технологічного процесу з виходом на більш прийнятні умови обробки [145-149].

Найбільш вагомі фактори ( $X_1$  – витрата ферментного препарату для процесу відмочування, %;  $X_2$  та  $X_3$  – витрата гідроксиду кальцію та цеоліту відповідно для процесу зоління, %), а також рівні їх варіювання визначили за результатами попередніх, пошукових експериментів. За вихідні змінні (функції відгуку) обрали показники голини, які дають достатньо повне уявлення про ефективність відмочувально-зольних процесів:  $Y_1$  – температура зварювання, °C;  $Y_2$  – загальна деформація, %;  $Y_3$  – виплавлення желатину, %.

Для створення математичної моделі підготовчих процесів у виробництві пергаменту за допомогою комп'ютерної програми MathCAD розраховували коефіцієнти Стюдента  $t$ , який дозволяє встановити значущість коефіцієнтів рівняння регресії, Фішера  $F$  – виявляє адекватність (правомірність) виявлених залежностей та Кохрена  $G$  – підтверджує відтворюваність результатів експерименту. Отримана математична модель, яка представляла собою сукупність рівнянь, надала інформацію для визначення необхідних режимів роботи, уточнення уявлень щодо досліджуваних процесів.

У виробничих умовах розв'язання задач оптимізації та математичного моделювання складних технологічних систем має певну специфіку, яка обумовлена вузькою прикладною спрямованістю одержаних рішень або відсутністю достатньої інформації про механізм, який відбувається у системі, що призводить до випадкового характеру зміни критеріїв оптимізації та деяких факторів, а також до значної кількості показників якості та факторів, задіяних при оптимізації та моделюванні. Для пошуку оптимального або найкращого режиму проведення технологічного процесу у науково-дослідних роботах застосовуються різні статистичні методи обробки одержаних експериментальних даних. Виходячи з цього, до пошуку більш раціонального технологічного режиму підготовчих процесів залучили також *метод багатокритеріальної оптимізації у вигляді узагальненої цільової функції* [150]:

$$Y_{заг,r} = \sqrt{\sum_{j=1}^m (1-D_{jr})^2 \cdot W_j^2} \quad (2.4)$$

де  $Y_{заг,r}$  – значення узагальненої цільової функції r-го дослідження експерименту, яка під час пошуку оптимуму прагне до ( $Y_{заг,r} \rightarrow 0$ ) і дозволяє оцінити близькість цієї точки до гіпотетичного оптимального значення у кодованій формі, що дорівнює 1;  $D_{jr}$  – зведене до інтервалу 0-1 значення j-го відгуку (критерію якості) у r-му дослідженні експерименту, залежно від обраної для певного критерію якості мети це значення обчислюють за різними формулами;  $W_j$  – значимість j-го критерію якості (відгуку) практично дорівнює  $1/\sum_j$ ; m – кількість критеріїв якості відгуків.

За допомогою даного методу знайдено один з можливих раціональних варіантів технології виробництва пергаменту з овчини. Приклад розрахунку показника узагальненої цільової функції  $Y_{заг,r}$  наведено у *Додатку Б*.

При побудові графічних залежностей до уваги брали лише ті з них, величина достовірності апроксимації яких була не нижче 0,7500 ( $R^2 \geq 0,7500$ ).

## Висновки до розділу 2

Виходячи з нагальної потреби у більш раціональному використанні сировинно-матеріальних ресурсів та екологізації шкіряного виробництва, розширенні асортименту хімічних матеріалів та натуральної шкіри, *метою дисертаційного дослідження* є розробка екологічно орієнтованої технології виробництва пергаменту шляхом використання у підготовчих процесах сучасного ферментного препарату та вітчизняного природного мінералу цеоліту для виключення екологічно небезпечного сульфідів натрію, зменшення витрати гідроксиду кальцію без погіршення якості готової продукції.

Для реалізації поставленої мети *розроблено загальну методологію дослідження, застосовано низку матеріалів природного та синтетичного походження*. Наприклад, у якості моделі колагену задіяно його волокнистий

препарат, одержаний з недублених відходів шкіряного виробництва; у якості шкіряної сировини – шкури овець (у пошукових дослідженнях – шкури ВРХ), шкіряний напівфабрикат у вигляді голини, готову шкіру у вигляді пергаменту. Для обґрунтування параметрів виготовлення останнього та проведення необхідних аналітичних досліджень застосовано поширені у шкіряному виробництві хімічні матеріали, а також сучасні ферментні препарати протеолітичної дії та природний мінерал цеоліт Сокирницького родовища.

Для оцінювання особливостей структури та властивостей зазначених матеріалів, виявлення закономірностей технологічних процесів, їх впливу на показники якості голини та шкіри використано ряд *традиційних фізико-хімічних та сучасних інструментальних методів аналізу*, у тому числі спектроскопічний (спектрофотометрія, інфрачервона спектроскопія), енергодисперсійний рентгенофлуоресцентний (РФА), мікроскопічний, диск-електрофорез в модифікації «ензим-електрофорез».

З метою одержання достовірних даних та визначення раціональних технологічних параметрів у роботі задіяно методи планування експерименту у вигляді *повного факторного експерименту типу  $2^3$*  та *багатокритеріальної оптимізації у вигляді узагальненої цільової функції*; крім того, при аналізі графічних залежностей враховано величину достовірності апроксимації.

### *Розділ 3*

## **ПОРІВНЯЛЬНЕ ОЦІНЮВАННЯ ВІДОМИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ПЕРГАМЕНТУ**

В залежності від призначення шкіряний пергамент уявляє собою висушену (переважно на рамах) або знезолену голину. Волокна у пергаменті склеєні у рогоподібну, здебільшого прозору масу. Завдяки значному зменшенню товщини під час сушіння пергамент має відносну міцність при розриві, а у сильно натягнутому стані при ударі видає чистий звук. Основною метою технологічного процесу при виробництві пергаменту є збереження у найменш зміненому ступені колагену як основної білкової складової шкіри. Тому при проведенні підготовчих процесів рекомендується механічне зневолошування або хімічне руйнування волосу на шкірі [151].

Розробка сучасних технологій неможлива без формування уявлення про особливості відомих технологій, визначення їх переваг та недоліків. З урахуванням цього для реалізації основної мети дисертаційного дослідження проведено аналіз вже існуючих технологічних рішень.

На жаль, через відсутність типової методики виробництва, як і нормативної документації для шкіряного пергаменту, прийшлося задовольнятися лише тим матеріалом, що був знайдений у доступних джерелах. Тому було відтворено та проаналізовано технології виробництва пергаменту, опис яких наведено переважно у публікаціях 70-х років минулого століття, а також у деяких більш ранніх або пізніх виданнях.

Через невелику площу овечих шкур, що використовувались на цьому етапі роботи, проведено декілька серій досліджень: з порівняльного оцінювання відомих технологій, визначення властивостей пергаменту, виготовленого за цими технологіями, встановлення його стійкості до дії різних чинників.

### 3.1 Результати проведення першої серії досліджень

У першій серії досліджень виконали порівняльне оцінювання перших чотирьох технологій та отриманих за відповідним регламентом шкір.

Відома технологія виробництва пергаменту різного призначення [33] передбачає відмочування у присутності сульфід натрію, суміщення процесів зоління та зневолошування через використання високої концентрації сульфід натрію. Характер подальших обробок цілком залежить від призначення шкіри, наприклад, якщо при виробництві більшості видів пергаменту передбачено змащування бахтарми гліцерином, то для пергаменту писального або для палітурки книг – ретельне шліфування з обох боків, вибілювання хлорним вапном, повторне втирання крейди та пемзи.

Недоліком технології є її непридатність для реставрації старовинних рукописів та книг, оскільки отриманий при цьому писальний пергамент має надто однотонний білий колір. Тому за відомою технологією отримання писального шкіряного пергаменту (А.с. 260074, 1970 [29]) голину піддають золінню, міздрінню, двоїнню (залежно від виду сировини), промиванню, знезолюванню, сушінню, шліфуванню й пресуванню, а з метою скорочення технологічного циклу та трудових затрат голину після знезолювання двічі вибілюють окисно-відновними компонентами, нейтралізують та промивають після кожного вибілювання, повторно золять у вапняному зольнику перед другим вибілюванням, піджировують та зневоднюють перед сушінням. До недоліків даної технології слід віднести відносно низьку продуктивність праці, використання токсичних реагентів під час вибілювання та зневоднення, що знижує якість пергаменту, ускладнює умови праці. Крім того, за такого регламенту не досягається варіювання відтінків пергаменту, що не дозволяє використовувати цю технологію для реставрації стародавніх рукописів та книг. Проте, технологія (А.с. 704990, 1979 [30]) дозволяє виготовити пергамент, який за своїми властивостями наближається до зразків старовинного пергаменту, що

дуже важливо під час реставрації раритетів. За цією технологією шкіри золять, міздряють, зневолошують на машині, піддають бубнявному золінню, промиванню, віджиманню (до вологості 44-48 %), промиванню, струганню, а вибілювання виконують розчином хлорного вапна концентрацією 5,0-8,0 г/л.

Виробнича технологія виготовлення пергаменту для музичних інструментів (70-і роки минулого століття) [30] передбачає проведення підготовчих процесів в присутності карбонату та сульфїду натрію, гідроксиду кальцію, а також кислотнo-сольове пікелювання.

Для оцінювання згаданих технологій [7] використали овчину мокросоленого методу консервування. Характерними ознаками овчини у порівнянні зі шкірами ВРХ є менша міцність, велика тягучість, пухкість та жирність шкірної тканини. Дерма овчини має чіткий поділ на сосочковий та сітчастий шари, при цьому товщина сосочкового шару здебільшого переважає товщину сітчастого. Сосочковий шар овчих шкір сильно розпушений через велику кількість волосяних сумок, сальних і потових залоз, а також м'язів, що піднімають волос. Сітчастий шар овчини утворений з тонких колагенових волокон, які порівняно зі шкірами інших тварин укладені менш щільно та переважно горизонтально [152]. З овчини виготовляють високоякісний пергамент для рукописів, музичних інструментів, галантерейних виробів тощо [4].

На початку експерименту визначили показники вихідної овчеї сировини: температура зварювання 58,5 °С; масова частка вологи 51,5 %. Потім за методом асиметричної бахроми скомплектували групи зразків по три зразка у кожній групі. Обробку проводили у лабораторних умовах з урахуванням регламенту відомих методик, а також застосованого обладнання; рідинний коефіцієнт (РК) на всіх рідинних процесах становив 4,0:

– група I – технологія виробництва пергаменту, яку проводили за наступною схемою [33]: відмочування / $\text{Na}_2\text{S}$  – 0,8 г/л/ - зоління / $\text{Na}_2\text{S}$  – 10,0 г/л,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – 15,0 г/л/ - знезолування / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 3,0 %/ - сушіння - пластифікація /гліцерин – 2,6 %/;



– *група II* – технологія виробництва писального пергаменту за схемою [29]: відмочування - зоління I /Ca(OH)<sub>2</sub> – 20,0 г/л/ - зоління II /Ca(OH)<sub>2</sub> – 20,0 г/л/ -знезолування / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 3,0 %/ - сушіння;

– *група III* – технологія виробництва писального пергаменту за схемою [30]: відмочування - зоління I /Ca(OH)<sub>2</sub> – 10,0 г/л/ - зоління II /Ca(OH)<sub>2</sub> – 16,0 г/л/ - знезолування / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 3,0 %/ - сушіння – вибілювання /хлорне вапно – 8,0 г/л/;

– *група IV* – технологія виробництва пергаменту для музичних інструментів, яку проводили за схемою [30]: відмочування / Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 1,2 %, ПАР – 0,3 %/ - зоління / Na<sub>2</sub>S – 10,0 г/л, Ca(OH)<sub>2</sub> – 25,0 г/л / - знезолування / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 0,5 %,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 4,0 %/ - пікелювання / NaCl – 6,0 %, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 1,2 %/ - сушіння - пластифікація /гліцерин – 2,6 %/.

Після закінчення обробки виконували органолептичне оцінювання, мікроскопічний та фізико-хімічний аналіз отриманих шкір. Було встановлено, що за тактильно-візуальною оцінкою зразки пергаменту *груп I-III* відрізнялись від зразків, вичинених за виробничою технологією (*група IV*), меншою прозорістю та білувато-сірим кольором (Рис. 3.1).

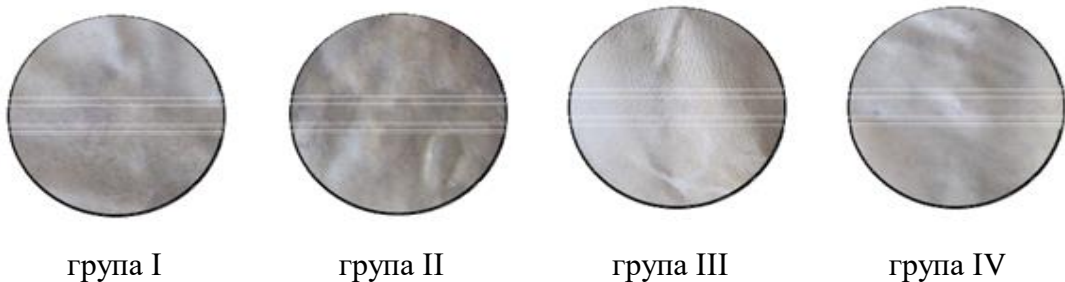


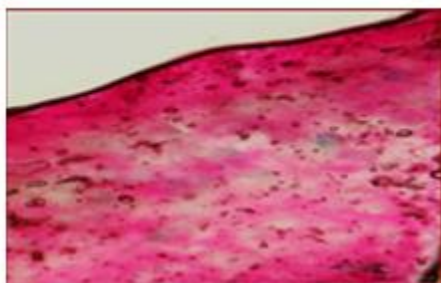
Рисунок 3.1 Фотографії зразків пергаменту  
(перша серія досліджень)

Певні відмінності спостерігались і між зразками пергаменту окремих груп; так, найбільш приємними на дотик виявилися зразки *групи III*, у яких чітко прослідковувалась фактура лицьової поверхні; яка була світлою та чистою.

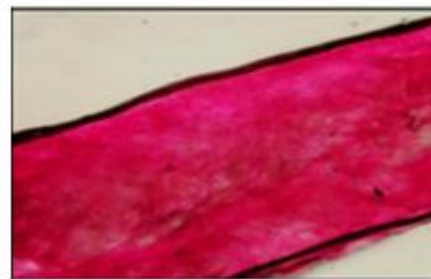
Найменш привабливими візуально, а на дотик більш грубими були зразки *групи II*, виготовлені за технологією без пластифікації гліцерином.

Результати мікроскопічних досліджень аналізованих зразків наведено нижче (Рис. 3.2); перед дослідженням зрізи зафарбували спочатку фуксином кислотним, а потім метиленовим синім; загальне збільшення 40х):

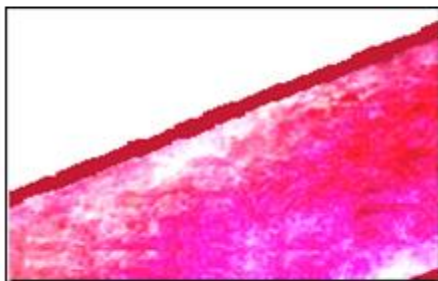
- *група I*: структура зразків більш пухка, ніж у *групі II*; можна побачити залишки волосся та волосяні цибулини;
- *група II*: структура шкірної тканини однорідна, досить щільна; не видно волосяних цибулин, залишків волосся та продуктів розпаду білків;
- *група III*: структура шкірної тканини однорідна, найщільніша з усіх зразків; відсутні волосяні цибулини, залишки волосся, продукти розпаду білків;
- *група IV*: видно розшарування між сосочковим та сітчастим шарами, що може бути однією з причин низької міцності зразків; ані цибулин, ані волосся, ані залишків продуктів розпаду білків не виявлено.



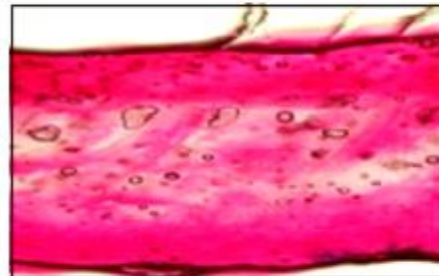
група I



група II



група III



група IV

Рисунок 3.2 Мікроскопічні зображення зразків пергаменту  
(перша серія досліджень)

Результатам мікроскопічних досліджень цілком відповідали показники хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань. З даних Табл. 3.1 видно вплив лужних реагентів, які застосували у підготовчих процесах, на формування показників шкіри. Так, порівняно з сульфідно-вапняним золінням (групи I, IV) чисто вапняне зоління (групи II, III) підвищує вміст у шкірі мінеральних речовин в 2,8-5,2 рази, міцність в цілому  $\sigma_p$  – в 1,6-1,9 рази, міцність лицьового шару  $\sigma_l$  – в 1,6-1,9 рази. Відносне видовження шкіри при розриві, навпаки, знижується в 1,1-1,8 рази. Гідротермічна стійкість шкір (визначали за температурою зварювання  $T_{зв}$ ) порівняно з сировиною знижується на 2-5 °С, що можна пояснити руйнуванням частини зв'язків у структурі колагену внаслідок зоління, а у групі IV – ще й дією кислотно-сольової обробки (пикелювання).

Таблиця 3.1

Показники пергаменту, виготовленого за відомими технологіями  
(перша серія досліджень)

Показник	Група			
	I	II	III	IV
Масова частка, %				
- волога	14,4	14,0	14,0	14,2
- мінеральні речовини *	1,32	4,30	3,90	1,41
Товщина, мм	0,54	0,63	0,57	0,45
Межа міцності при розтягу, 10 МПа	1,49	2,54	2,90	1,57
Міцність лицьового шару, 10 МПа	1,32	2,42	2,51	1,56
Відносне видовження при напруженні 10 МПа, %	25,0	14,0	16,0	18,0
Відносне видовження при розриві, %	52,0	41,0	44,0	49,0
Температура зварювання, °С	56,5	54,5	56,5	53,5

Примітка: \* у перерахунку на абсолютно суху речовину

Виявлено певний взаємозв'язок між окремими показниками шкіри, так, наприклад, зі збільшенням вмісту мінеральних речовин зростають показники міцності (як шкіри в цілому  $\sigma_p$ , так і її лицьового шару  $\sigma_l$ ; Рис. 3.3, а), у той час як показники відносного видовження зменшуються (як при напруженні 10 МПа  $L_{10}$ , так і при розриві  $L_p$ ; Рис. 3.3, б), що, ймовірно, обумовлено

наповнювальною дією мінеральних речовин та зміною ступеня рухомості структурних елементів дерми. Слід зазначити, що при розгляданні графічних залежностей до уваги брали лише ті, величина достовірності апроксимації яких  $R^2$  була не  $< 0,7500$ .

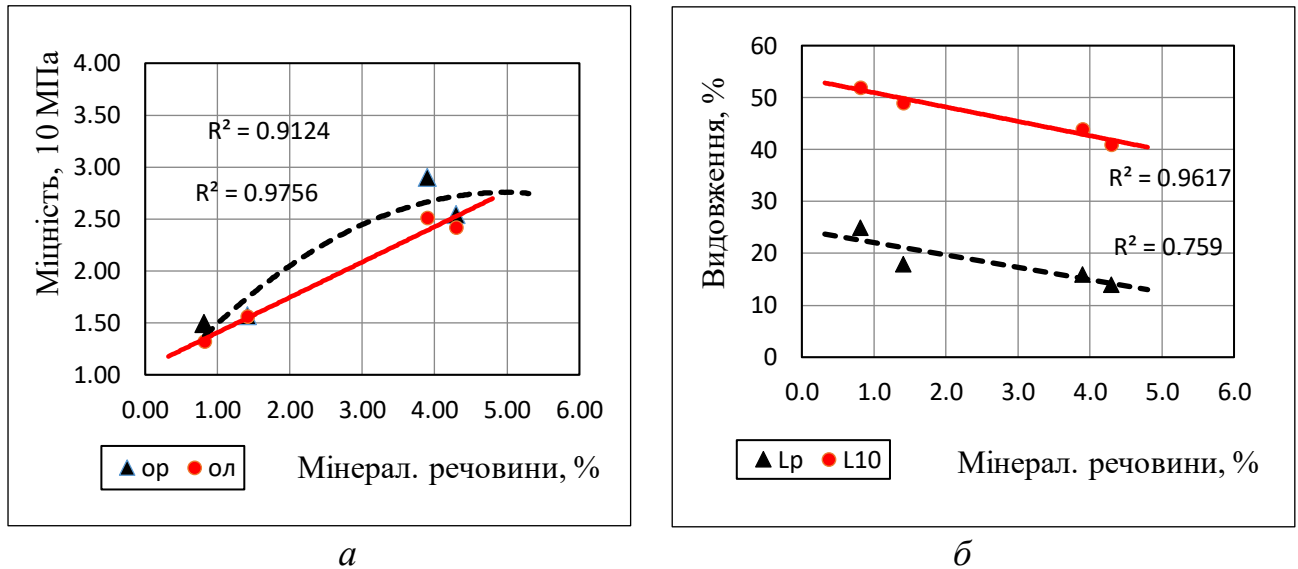


Рисунок 3.3 Вплив вмісту мінеральних речовин на міцність (а) та видовження (б) пергаменту

На підставі одержаних даних можна констатувати, що кращими виявились зразки пергаменту *групи III*, які мали гарну тактильно-візуальну оцінку, прийнятні фізико-хімічні показники, наприклад, високу міцність та гідротермічну стійкість (Табл. 3.1). Тому у подальшому, при удосконаленні технології виробництва пергаменту орієнтувалися на регламент, описаний у винаході [30] (*група III*), який передбачає поступове введення гідроксиду кальцію при зменшенні його витрати на 35 % порівняно з *групою II*, та виключає використання шкідливого для довкілля сульфід натрію.

### 3.2 Результати проведення другої серії досліджень

Оскільки основним процесом у технологічному ланцюжку виробництва пергаменту є зоління, удосконалення способів виготовлення цього виду шкіри має бути спрямоване, насамперед, на цей процес.

Традиційним способом зоління-зневолошування шкіряної сировини у виробництві різних видів шкір є лужно-сульфідний спосіб. З точки зору екології він є найбільш небезпечним: найбільшу частку забруднень у стоках шкіряних підприємств складають забруднення саме після зоління-зневолошування за цим способом. Сучасний екологічний підхід до технологічних процесів змушує переглядати традиційні способи виробництва шкір. Альтернативою традиційній технології процесу зоління можуть стати безсульфідні, окиснювальні та ферментативні способи або технології [153]. Тому у другій серії досліджень [8] проаналізували відомі технології виробництва шкіряного пергаменту [26,30,31,154], які різною мірою відповідають наведеним міркуванням і відрізняються послідовністю обробок, видом застосованих матеріалів та способом їх введення. Наприклад, процес зоління виконується з використанням матеріалів мінерального та органічного походження у дві (*групи I, II*) або в одну стадію (*групи III, IV*). Також по-різному проводиться оздоблення шляхом вибілювання, пластифікації та парафінування пергаментної заготовки:

– *група I* – сучасна технологія виробництва пергаменту для письма за схемою [30]: промивання - відмочування - міздріння I - промивання - зоління I /Ca(OH)<sub>2</sub> – 10,0 г/л/ - зганяння волосу - міздріння II - промивання - зоління II /Ca(OH)<sub>2</sub> – 16,0 г/л/ - промивання - міздріння III - промивання - знезолування / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 2,0 %/ - промивання - вибілювання /хлорне вапно – 8,0 г/л/ - промивання - сушіння I - шліфування I - пластифікація [155] /яєчний жовток – 40,0 г, гліцерин – 20,0 мл, 10 %-вий водний розчин аміаку – 3,0 мл, мило нейтральне – 10,0 мл, вода – 30,0 мл, ланолін – 2,0 %/ - сушіння II - шліфування II;

– *група II* – сучасна технологія виробництва пергаменту для реставраційних потреб за схемою [154]: промивання - відмочування - міздріння I - промивання - зоління I /хлорне вапно – 15,0 г/л/ - промивання - зганяння волосу - міздріння II - промивання - зоління II /Ca(OH)<sub>2</sub> – 20,0 г/л/ - промивання - міздріння - промивання - знезолювання - промивання - сушіння - шліфування - пластифікація /етиловий спирт – 62,0 мл, гліцерин – 8,0 мл, ланолін – 5,0 мл, мило нейтральне – 2,0 г, вода – 100,0 мл/ - сушіння - крейдування - парафінування;

– *група III* – старовинна технологія виробництва пергаменту «транспарант» за схемою [26]: промивання - відмочування /хлорне вапно – 0,2 %/ - промивання - міздріння - промивання - зоління /NaCl – 5,0 %, Na<sub>2</sub>S – 5,0 %, Ca(OH)<sub>2</sub> – 8,0 г/л/ - промивання - зганяння волосу - міздріння - промивання - знезолювання - промивання - наповнювання для захисту від вологи /алюмокалієві галуни – 5,0 г/л, борошно – 2,5 г/л/ - промивання - вибілювання /цинкові білила – 2,0 %, сухий яєчний альбумін – 10,0 %/ - промивання - віджимання - сушіння - шліфування - пластифікація /гліцерин/ - сушіння;

– *група IV* – сучасна технологія виробництва пергаменту, яка передбачає прискорене зоління й виконується за схемою [31]: промивання - відмочування /хлорне вапно – 0,2 %/ - промивання - міздріння - промивання - зоління /сухий яєчний альбумін – 0,2 %, глюкоза – 0,1 %, меркаптоетанол – 0,2 %, тіогліколева кислота – 0,2 %, сечовина – 0,2 %, CaCl<sub>2</sub> – 1,0 %, NaOH – 2,0 %, Na<sub>2</sub>S – 0,5 %/ - промивання - зганяння волосу - міздріння - промивання - знезолювання - промивання - віджимання - сушіння - шліфування - пластифікація (олія та гліцерин – по 1,0 мл, мило нейтральне – 0,5 мл, вода – 5,0 мл, ланолін – 0,5 мл/ - сушіння - шліфування - парафінування.

Експеримент проводили у лабораторних умовах на овчині мокросолоного методу консервування площею 79,4 дм<sup>2</sup> з товщиною у стандартній точці 2,6 мм і температурою зварювання 69 °С. Групи зразків у кількості трьох штук у кожній підбирали за методом асиметричної бахроми та обробляли у ємності 10 дм<sup>3</sup> з

вмонтованими полками для перемішування при неперервному обертанні зі швидкістю  $18-20 \text{ хв}^{-1}$  на установці кулькового двовалкового млина М-188-01.

Загальна тривалість зоління-зневолошування становила: *група I* – 130 год; *група II* – 130 год; *група III* – 26 год; *група IV* – 6,5 год. Під час відмочування зразків всіх груп застосували неіоногенну ПАР у кількості 2,0-5,0 %, а під час нейтралізації – сульфат амонію у кількості 2,0 % від маси зразків [28].

Характеристику робочих розчинів на підготовчих процесів наведено у Табл. 3.2, з якої видно, що ступінь відпрацювання зольних розчинів стосовно гідроксиду кальцію найкращий у *групі I* (94,3 % на першій, 87,8 % на другій стадії); у *групах II і III* він нижче: у *групі II* – 88,3 % на першій та 82,8 % на другій стадії процесу, у *групі III* – 93,1 % (зоління проводили в одну стадію). Ступінь використання сульфиду натрію при золінні знаходився на рівні 35,0 % у *групі III* та 49,8 % у *групі IV*.

Таблиця 3.2

## Характеристика робочих розчинів

Група	Процес	Значення рН		Концентрація речовин, г/л				
		почат.	кінц.	NaCl	Ca(OH) <sub>2</sub>		Na <sub>2</sub> S	
				кінц.	почат.	кінц.	почат.	кінц.
I	Відмочування	8,4	7,7	20,0	–	–	–	–
	Зоління I	11,3	9,2	–	10,08	0,57	–	–
	Зоління II	10,8	10,0	–	16,12	1,96	–	–
II	Відмочування	8,2	7,5	15,0	–	–	–	–
	Зоління I	11,4	10,0	–	14,83	1,74	–	–
	Зоління II	10,0	7,0	–	20,16	3,46	–	–
III	Відмочування	8,0	7,3	10,0	–	–	–	–
	Зоління	12,9	11,7	–	7,66	0,53	1,11	0,72
IV	Відмочування	8,5	7,0	10,0	–	–	–	–
	Зоління	11,3	11,1	–	–	–	0,27	0,14

Спосіб обробки вплинув як на фізико-хімічні показники готової шкіри, так і на її органолептичне оцінювання (Рис. 3.4):

– *група I* – зразки пергаменту пластичні, приємні на дотик, мають приємний запах та шовковисту лицьову поверхню рівномірного жовтого забарвлення, що можна пояснити пластифікацією емульсією з ячного жовтка, гліцерину та

ланоліну; рівномірність зразків по товщині та біле забарвлення бахтарм'яної сторони є наслідком шліфування до та після пластифікації;

– *група II* – зразки шовковисті на дотик, але менш м'які та пластичні, ніж у *групі I*. Після сушіння, як і в *групі I*, шкіри були твердими та непластичними, проте, подальше шліфування бахтарм'яної та лицьової поверхонь дозволило вирівняти товщину дерми, покращити поглинання ланолінової емульсії, що позитивно позначилось на пружно-пластичних властивостях шкіри. Подальше парафінування та крейдування лицьової поверхні надало їй приємної матовості;

– *група III* – порівняно зі зразками попередніх груп пергамент-транспарант відрізнявся прозорістю, надзвичайною м'якістю та пластичністю, що можна пояснити умовами його обробки, у тому числі пластифікацією бахтарм'яної сторони гліцерином. Як і в інших групах, бахтарма має рівномірне біле забарвлення;

– *група IV* – зразки пергаменту відрізнялися тонкістю, абсолютною прозорістю, маслянистістю на дотик, мали білувате забарвлення лицьової та бахтарм'яної поверхонь. Парафінування після підсушування по завершенні пластифікації надало шкірам більшої матовості.



група I



група II



група III



група IV

Рисунок 3.4 Фотографії отриманих зразків пергаменту  
(друга серія досліджень)



Що стосується результатів хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань шкіри, то з даних Табл. 3.3 випливає чітка залежність отриманих показників від умов обробки. Так, підвищення витрати мінеральних речовин приводить до збільшення їх вмісту у зразках *групи I* та *групи II* порівняно з двома іншими групами відповідно на 1,8-2,6 та 3,6-4,4 % абс.

Таблиця 3.3

Показники пергаменту, виготовленого за відомими технологіями  
(друга серія досліджень)

Показник	Група			
	I	II	III	IV
Масова частка, %:				
- волога	13,8	14,3	13,3	15,9
- мінеральні речовини*	5,3	7,1	3,5	2,7
- голинна речовина*	81,4	85,5	83,7	82,6
К-ть виплавленої голинної речовини, %	47,2	51,6	47,9	55,8
Товщина, мм	0,40	0,50	0,48	0,40
Межа міцності при розтягу, 10 МПа	3,9	5,6	5,5	4,9
Міцність лицьового шару, 10 МПа	3,8	5,4	5,1	4,2
Відносне видовження при напруженні 10 МПа, %	16,0	15,0	18,0	17,3
Відносне видовження при розриві, %	41,0	40,5	46,5	43,5
Об'ємний вихід, см <sup>3</sup> /100 г білка	150,4	181,8	197,3	145,9

Примітка: \* у перерахунку на абсолютно суху речовину

Високі показники міцності шкір (Табл. 3.3) можна пояснити зближенням сусідньо розташованих поліпептидних ланцюгів з утворенням численних зв'язків, а також склеюванням елементів мікроструктури міжволоконною речовиною.

За результатами спектрофотометричного аналізу виявлено, що кількість виплавленої голинної речовини при двостадійному вапняному золінні становить 47,2 та 51,6 % (*група I* та *група II* відповідно), при сульфідно-вапняному (*група III*) – 47,9 %, а при прискореному (*група IV*) – 55,8 %. Тобто найбільш розпушувальну дію на структуру дерми з усіх задіяних способів чинять прискорений (*група IV*) та двостадійний вапняний з більшою витратою гідроксиду кальцію (*група II*),

найменшу – двостадійний вапняний спосіб з меншою витратою гідроксиду кальцію (*група I*) та лужно-сульфідний спосіб (*група III*).

Слід зазначити, що показники зразків пергаменту *групи II* та *групи IV* відрізняються від показників інших груп більшим вмістом голинної речовини, визначеним за методом К'ельдаля – це свідчить про більшу збереженість колагену і підтверджується високою міцністю як шкіри в цілому, так і її лицьового шару. Найкраще формування об'єму та пружно-пластичних властивостей дерми при добрій текстурі спостерігається у разі виготовлення пергаменту-транспаранту (*група III*), а найкраща органолептична оцінка та найбільша міцність при достатньо високих інших показниках – у разі пергаменту для реставраційних потреб (*група II*).

### **3.3 Визначення впливу різних чинників на властивості пергаменту, виготовленого за відомими технологіями**

Під час експлуатації шкіряні вироби можуть зазнавати суттєвих змін при дії багатьох зовнішніх чинників: температури, води, хімічних матеріалів, старіння. Виходячи з цього, були проведені дослідження з визначення властивостей пергаменту при дії води, електролітів, штучного старіння та поту.

#### **3.3.1 Дія води та електролітів**

Для визначення впливу води та електролітів на пергамент досліджували зразки пергаменту, отриманого з овчини за різними технологіями:

– *група 1* – за сучасною технологією виготовлення пергаменту для письма з використанням двостадійного вапняного зоління;

– *група 2* – за сучасною технологією виготовлення пергаменту для реставраційних потреб з використанням двостадійного вапняного зоління;

- група 3 – за стародавньою технологією виготовлення пергаменту-транспаранту шляхом сульфідно-вапняного зоління;
- група 4 – за сучасною технологією, яка передбачає прискорене окиснювальне зоління.

Як відомо [95], вода має надзвичайно важливе значення для стабілізації та пластифікації структури колагену – основної складової дерми, а також для споживчих властивостей готової шкіри. Тому цікаво було оцінити поведінку пергаменту під впливом води. Відношення пергаменту до дії води визначали шляхом витримування у ній зразків шкіри протягом 24 год; ступінь набухання розраховували за формулою (3.1):

$$C_{\text{вод}} = \frac{M_{\text{вод}}}{M_0} \cdot 100 \quad (3.1)$$

де  $C_{\text{вод}}$  – ступінь набухання пергаменту у воді щодо вихідної маси зразка, %  
 $M_{\text{вод}}$  – маса обводненого зразка, г;  $M_0$  – маса вихідного зразка, г.

З Рис. 3.5 видно, що у разі використання двостадійного вапняного зоління при більшій витраті вапна (група 2) ступінь набухання найвищий (223,2 %), а при сульфідно-вапняному золінні (група 3), навпаки, найнижчий (170,3 %).

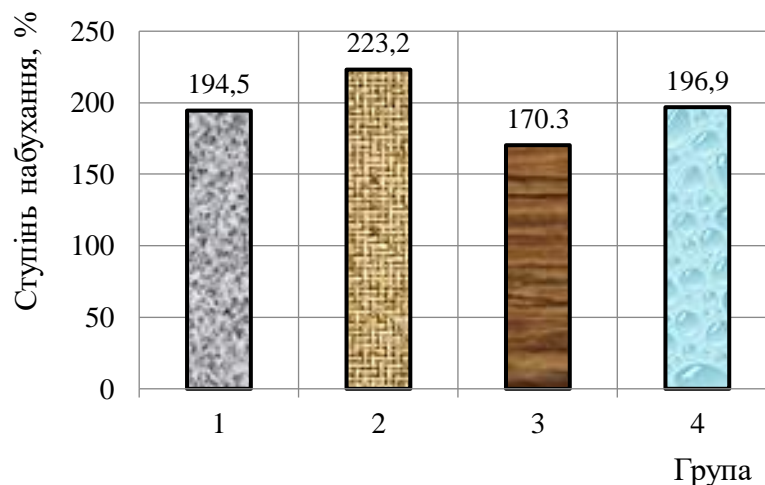


Рисунок 3.5 Ступінь набухання пергаменту у воді

Через те, що колаген є амфотерним електролітом, він здатен реагувати як з кислотами, так і з лугами. Відмінністю набухання колагену у воді від

набухання в електролітах є те, що у першому випадку пучки колагенових волокон потовщуються при майже незмінній довжині, у другому відбувається не лише більше потовщення пучків, а й помітне їх скорочення.

Для встановлення стійкості пергаменту до дії електролітів застосували відомий метод [156], за яким обводнені зразки вміщують у розчин електроліту на 0,5-3,0 год при температурі 20 °С. Через кожні 30 хв зразки промокають фільтрувальним папером та зважують на технічних вагах.

Ступінь набухання визначають за формулою (3.2):

$$C = \frac{M_{\text{обр}}}{M_{\text{обв}}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

де  $C$  – ступінь набухання колагену у розчині певного електроліту щодо маси обводненого зразка, %;  $M_{\text{обр}}$  – маса зразка, після обробки водою та у розчині електроліту, г;  $M_{\text{обв}}$  – маса зразка після обробки водою протягом певного часу, г.

У якості електролітів використали: хлоридну та сульфатну кислоти, гідроксид калію, хлорид натрію та сульфат амонію у вигляді розчинів концентрацією 0,2 та 2,0 н.

Експериментально встановлено (Табл. 3.4), що після 3 год обробки максимальне набухання зразків всіх чотирьох груп досягається при дії 2,0 н розчину гідроксиду калію (254,4-345,9 %), особливо у *групі 2* (345,9 %). При зменшенні концентрації лугу до 0,2 н ступінь набухання зменшується в 1,12-1,46 разів, залишаючись доволі високим (209,7-254,9 %) у *групах 2-4*. Зі збільшенням тривалості обробки з 30 до 180 хв інтенсивність дії електроліту зростає. Це пояснюється тим, що луги більш активно, ніж кислоти, беруть участь у гідратації колагену, викликаючи більш глибоку деструкцію білка. У лужному середовищі порушуються та ослаблюються деякі водневі зв'язки, частково розриваються мембрани навколишніх пучків в результаті їх потовщення [95].

При дії 0,2 н розчину хлоридної кислоти ступінь набухання пергаменту найбільший у *групі 2* (232,5 %), найменший у *групі 3* (170,8 %).

У разі застосування сульфатної кислоти найбільший ступінь набухання спостерігався у *групі 2* – 135,5 та 209,5 % для 2,0 та 0,2 н відповідно, а от у *групі 1* при 2,0 н концентрації ступінь набухання становив лише 90,0 %, тобто мало місце зневоднювання зразків. Останнє можна пояснити умовами виготовлення пергаменту: більшою витратою гідроксиду кальцію при двостадійному золінні.

Таблиця 3.4

## Набухання пергаменту у розчинах електролітів

Група	Ступінь набухання, %				Група	Ступінь набухання, %			
	0,5 год	1,0 год	2,0 год	3,0 год		0,5 год	1,0 год	2,0 год	3,0 год
2,0 н HCl					0,2 н HCl				
1	93,0	92,0	94,8	96,2	1	141,9	153,1	163,4	179,5
2	92,9	94,8	93,3	95,1	2	179,2	209,1	216,4	232,5
3	102,2	103,4	104,5	104,5	3	154,5	167,8	166,5	170,8
4	96,0	96,9	97,5	103,1	4	154,0	169,2	184,0	189,6
2,0 н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					0,2 н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
1	88,4	88,4	90,2	90,5	1	139,4	144,6	152,4	152,4
2	117,1	123,9	135,5	135,5	2	139,5	173,6	202,1	209,5
3	117,6	119,9	124,1	125,7	3	133,4	148,5	148,2	149,4
4	119,0	119,0	128,1	128,1	4	142,2	156,1	171,7	175,1
2,0 н KOH					0,2 н KOH				
1	172,6	197,0	247,9	275,3	1	151,4	161,1	180,1	189,9
2	225,5	276,8	300,8	345,9	2	196,3	215,3	224,1	245,3
3	184,7	203,6	241,8	254,4	3	166,0	187,7	192,0	209,7
4	206,8	240,0	269,8	286,3	4	177,2	200,0	227,2	254,9
2,0 н NaCl					0,2 н NaCl				
1	104,4	107,1	113,6	117,6	1	103,2	104,5	104,5	107,9
2	109,8	115,3	124,6	132,9	2	109,0	113,9	124,1	133,0
3	107,1	112,9	120,4	125,3	3	107,4	111,8	110,3	113,5
4	107,3	119,9	133,7	196,9	4	107,8	107,8	115,1	115,1
2,0 н (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					0,2 н (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
1	85,8	87,8	88,9	89,9	1	100,7	103,5	107,8	107,8
2	92,2	92,9	93,6	95,5	2	106,3	108,4	119,6	125,0
3	93,7	95,7	97,3	99,2	3	102,5	105,7	111,0	111,5
4	93,4	95,2	99,4	102,3	4	108,3	113,6	114,7	115,5

З підвищенням концентрації та зменшенням коефіцієнту активності мінеральних кислот набування колагену зменшується. Так, наприклад, у 2,0 н розчині сульфатної та хлоридної кислот колаген набухає менше, ніж у воді.

При обробці хлоридом натрію властивості досліджуваних зразків суттєво не змінюються. Це, ймовірно, обумовлено тим, що солі проникають по місцях розташування бічних ланцюгів, довжина колагенових волокон при цьому не змінюється, змінюється їх товщина, тому при низьких та високих концентраціях відбувається незначне набування. При концентрації хлориду натрію 2,0 н найбільше набування відбувається у *групі 4* (196,9 %), найменше – у *групі 1* (117,6 %). Для 0,2 н розчину луку найбільший показник у *групі 2* (133,0 %), найменший – у *групі 1* (107,9 %).

Сульфат амонію належить до тієї групи солей, які містять іон з незначною адсорбуючою здатністю, тому після обробки цим реагентом ступінь набування зразків невисокий. Показник найбільшого ступеня набування спостерігається у разі 0,2 н концентрації у *групі 2* (125,0 %), а 2,0 н – у *групі 4* (102,3 %); найменший показник у *групі 1* для обох концентрацій (89,9 % та 107,8 % відповідно).

### **3.3.2 Вплив прискореного старіння та штучного поту**

Для удосконалення відомих та розробки нових технологій виготовлення, розширення можливостей використання та зберігання пергаменту важливо мати уявлення щодо зміни його властивостей у часі за різних умов. З цією метою досліджено прискорене штучне старіння та потостійкість пергаменту, виготовленого за різними технологіями [10,26,30,31,154]. При цьому за визначальні чинники обрано дію підвищеної температури та штучного поту, що певною мірою відображає той вплив, якому може піддаватись шкіра при зберіганні та експлуатації.

Метод штучного старіння полягає у витримуванні зразків у термостаті протягом трьох діб при температурі 70 °С [157]. При випробуванні на

потостійкість зразки витримували у розчині штучного поту (хлорид натрію + карбонат амонію + динатрійфосфат + карбамід + молочна кислота) протягом трьох діб при температурі 22-25 °С, після чого висушували у природних умовах протягом 22-24 год [158].

Біохімічні зміни структури колагену визначали за методами виплавлення желатину та диск-електрофорезу в поліакриламідному гелі з додаванням додецилсульфату натрію [126,159,160].

Для отримання чіткого уявлення про зміну властивостей пергаменту в результаті проведених маніпуляцій проаналізовано такі важливі фізико-механічні показники шкіри як гідротермічна стійкість, межа міцності при розтягу, відносне видовження, жорсткість і товщина, які оцінювали за стандартними методами випробування шкіряних матеріалів на стандартному обладнанні [161-164].

Результати випробування зразків пергаменту до та після прискореного старіння та випробування на потостійкість наведено у Табл. 3.5, з якої випливає, що після термообробки та дії поту виплавлення желатину зменшується у *групах 1, 2, 4* (особливо у *групі 4* – на 28,2 та 53,1 % відповідно) і зростає у *групі 3* (на 69,8 та 8,7 % відповідно). Найменша (на рівні 3,6-4,0 %) зміна показника спостерігається у *групі 1* після дії поту та у *групі 2* після штучного старіння. Зміни структури зразків пергаменту, викликані більшим ступенем її розпущення, руйнацією або ослабленням внутрішньо- та міжмолекулярних зв'язків, виявляються у більш глибокому виплавленні желатина у *групах 2, 3* (19,1 та 24,9 %) після штучного старіння, а також у *групах 1, 2* (21,1 та 17,5 %) після дії поту.

Гідротермічну стійкість шкіри визначали за показником температури зварювання, який зменшується у всіх випадках: у *групах 1-3* суттєво – майже на третину (26,4-30,9 %), у *групі 4* – лише на кілька (2,1-4,3) відсотків. Слід зазначити, що у *групі 4* від самого початку цей показник був найнижчим ( $\leq 70$  °С) серед усіх інших груп, для яких він знаходився на рівні 87-94 °С.

Як і для будь-якого іншого виду шкіри, однією з важливих функціональних властивостей пергаменту є міцність, її визначали за показником межа міцності при

розтягу методом двовісного розтягування. В результаті випробування виявлено зменшення цього показника у *групах 1,2* на 24,4-62,8 % після двох маніпуляцій, а у *групі 4* лише після дії поту (на 19,9 %).

Таблиця 3.5

## Результати фізико-механічних випробувань пергаменту

Стадія дослідження	Група 1	Група 2	Група 3	Група 4
Виплавлення желатину, %				
Вихідний зразок	21,90	19,90	14,30	22,20
Після старіння	13,97	19,10	24,28	15,94
Після дії поту	21,12	17,55	15,54	10,42
Температура зварювання, °С				
Вихідний зразок	94,0	87,0	93,0	70,0
Після старіння	65,5	64,0	68,0	68,5
Після дії поту	65,0	63,0	66,0	67,0
Межа міцності при розтягу $\sigma_p$ , 10 МПа				
Вихідний зразок	3,94	6,58	2,48	4,93
Після старіння	2,59	3,26	3,44	5,95
Після дії поту	2,98	2,45	3,06	3,95
Коефіцієнт рівномірності розподілу показника $\sigma_p$				
Вихідний зразок	0,65	0,74	0,71	0,77
Після старіння	0,45	0,67	0,62	0,65
Після дії поту	0,29	0,50	0,56	0,53
Відносне видовження при напруженні 10 МПа, %				
Вихідний зразок	16,0	15,0	18,0	17,3
Після старіння	11,6	10,0	13,5	11,0
Після дії поту	12,5	11,5	13,0	10,5
Відносне видовження при розриві, %				
Вихідний зразок	41,0	40,5	46,5	33,5
Після старіння	19,3	21,7	28,8	24,2
Після дії поту	23,0	23,5	29,0	29,0
Товщина, мм				
Вихідний зразок	0,44	0,50	0,48	0,40
Після старіння	0,37	0,42	0,45	0,30
Після дії поту	0,48	0,48	0,61	0,39
Жорсткість, сН				
Вихідний зразок	2,75	3,34	2,67	2,29
Після старіння	1,43	1,99	1,47	0,91
Після дії поту	1,87	1,93	2,63	1,60



Міцність пергаменту-транспаранту (*група 3*), навпаки, зросла на 23,4-38,7 %, а пергаменту, виготовленого за прискореним способом зоління (*група 4*), після проведених маніпуляцій змінилась неоднозначно: збільшилась на 20,7 % після штучного старіння і зменшилась на 19,9 % при визначенні потостійкості.

Після штучного старіння пергаменту виявлена лінійна залежність між виплавленням желатину та межею міцності при розтягу зразків шкір, зоління яких проводили без використання сульфїду натрію (*групи 1, 2, 4*;  $R^2 = 0.7697$ , Рис. 3.6): чим менше глибина виплавлення, тим міцніша шкіра.

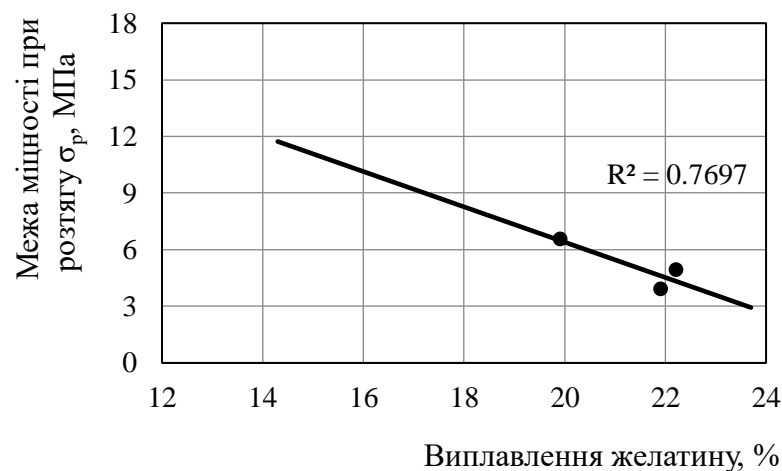


Рисунок 3.6 Взаємозв'язок між виплавленням желатину та межею міцності при розтягу після штучного старіння пергаменту

Найменше значення коефіцієнту рівномірності розподілу показника межі міцності при розтягу  $\sigma_p$  у різних напрямках шкіри виявлено у *групи 1* (двостадійне зоління з меншою витратою гідроксиду кальцію) на всіх стадіях дослідження; найбільше – у зразків *групи 2* (двостадійне зоління зі збільшеною витратою гідроксиду кальцію) до та після штучного старіння. У всіх випадках вплив штучного старіння та дії поту виявляється у зменшенні розкрійних властивостей шкіри в межах 9,5-30,8 та 21,1-55,4 % відповідно.

Пружно-пластичні властивості пергаменту визначали за допомогою показника відносного видовження. Експериментально встановлено зменшення відносного видовження при напруженні 10 МПа після штучного старіння на

25,0-36,4 %, після дії поту – на 21,9-39,3 %. Найбільше зменшення показника спостерігається у *групі 4* (36,4-39,3 %, прискорений спосіб зоління), найбільше – у *групі 3* (пергамент-транспарант). Після штучного старіння та дії поту відносно видовження при розриві зразків всіх шкір зменшилось: найбільше у *групі 1* (на 53,0 та 43,9 %), найменше – у *групі 4* (на 27,8 та 13,4 %). До речі, вихідні зразки пергаменту були найменш тягучими у *групі 4*, а у *групі 3*, навпаки, відразу були найбільш тягучими і зберегли цю здатність після додаткових маніпуляцій.

Під час виготовлення пергаменту для виключення впливу топографічних ділянок, які відрізняються не лише будовою, а й товщиною шкіри, групи зразків комплектували за методом асиметричної бахроми. Товщина вихідного пергаменту знаходилась на рівні 0,40-0,50 мм. Вплив штучного старіння виявився у зменшенні товщини зразків всіх груп: мінімальному (на 6,3 %) у *групі 3*, максимальному (25,0 %) у *групі 4* і майже однаковому (15,9-16,0 %) у *групах 1 і 2*. Дія поту на товщину пергаменту була зовсім інша. Так, у *групах 2 і 4* має місце зменшення цього показника лише на кілька (2,5-4,0 %) відсотків, у той час як у *групі 1* та особливо у *групі 3* спостерігалось більш суттєве його змінення – на 9,1 і 27,1 % відповідно.

Для оцінювання зміни структури пергаменту в результаті проведених маніпуляцій дослідили процес вивільнення білків та їх фрагментів у навколишній розчин, у якому інкубували зразки цього модифікованого біополімеру, шляхом визначення кількості загального білка та якісного складу білків/білкових фрагментів у розчині методом диск-електрофорезу.

Таблиця 3.6

Концентрація загального білка (мг/мл) у розчинах,  
у яких інкубували пергамент

Стадія дослідження	Група 1	Група 2	Група 3	Група 4
Вихідний зразок	5,50	3,75	8,00	7,00
Після старіння	13,25	1,62	7,37	9,37
Після дії поту	10,37	4,50	6,25	3,62

Як видно з Табл. 3.6, штучне старіння та дія поту істотно впливають на структуру пергаменту, призводячи до певного вивільнення білкових макромолекул та їх фрагментів у навколишній розчин. При цьому мінімальний маніпуляційний вплив на цей процес виявлено у *групі 2*, максимальний – у *групі 1*.

На підставі аналізу електрофореграм зразків, отриманих методом диск-електрофорезу в ПААГ, встановлено (Табл. 3.7), що маніпуляції різним чином впливають на якісний склад білків, які переходять у розчин. Виявлено повну відсутність білків та їх фрагментів з молекулярною масою < 35 кДа та найбільш гетерогенну за молекулярною масою групу білків в діапазоні 150-100 кДа.

Таблиця 3.7

Результати електрофоретичного аналізу розчинів,  
у яких інкубували пергамент

Стадія дослідження	Група 1	Група 2	Група 3	Група 4
Молекулярна маса >150 кДа				
Вихідний зразок	163	164,155,151	156	151
Після старіння	161	159	152	152
Після дії поту	161	158	150	–
Молекулярна маса 150-100 кДа				
Вихідний зразок	143,118,112	133,119,114	141, 115, 107	122,115,107
Після старіння	146,125,116	146, 123, 111	141, 117, 107	128,117,110
Після дії поту	143,121,111, 104	141,115,108,10 0	120, 110	124,115,104
Молекулярна маса 100-67 кДа				
Вихідний зразок	79	90,82,73	79	–
Після старіння	–	84	89, 78	95
Після дії поту	78	94,75	92, 84	94,84
Молекулярна маса 67-35 кДа				
Вихідний зразок	65,45	63,58,52,49,46	63	–
Після старіння	–	66	62	–
Після дії поту	65	62,44,42	62,51,46	64,51,46
Молекулярна маса < 35 кДа				
Вихідний зразок	–	–	–	–
Після старіння	–	–	–	–
Після дії поту	–	–	–	–

Можливо, це пов'язане з тим, що пергамент складається, головним чином, з колагенових структур і проведені маніпуляції призводять до часткового руйнування колагену та переведення його у розчин. Це, у свою чергу, може бути причиною зміни стійкості пергаменту. Також виявлено певну кількість білка з молекулярною масою в діапазоні 100-67 та 67-35 кДа. Остання група складається переважно з фрагментів фібрилярних білкових комплексів, що входять до структури біополімеру.

### Висновки до розділу 3

У якості підходу до розробки екологічно орієнтованої технології виробництва пергаменту проведено порівняльне оцінювання низки відомих технологій та аналіз властивостей шкір, виготовлених за цими технологіями.

Встановлено, що технологічний цикл виробництва пергаменту виключає дублення та звичайне для більшості інших видів шкіри оздоблення, проте, передбачає певну послідовність обробки, у якій можна виокремити такі основні блоки (стадії):

– *перший блок* – підготовчі процеси та операції, основними з яких є відмочування, зоління та зневолошування; сюди можна віднести й знезолування;

– *другий блок* – сушильно-зволожувальні процеси та операції;

– *третій блок* – власне оздоблення у вигляді пластифікації, шліфування, вибілювання для остаточного формування структури та властивостей шкіри, надання їй належного товарного вигляду.

Крім того, аналіз відомих технологій виробництва пергаменту виявив те, що всі вони передбачають застосування небезпечних для людини та навколишнього середовища матеріалів, а також харчових продуктів як під час підготовчих процесів, так і під час оздоблення (наприклад, сульфід натрію, хлорного вапна, перманганату калію, меркаптоетанолу, великої кількості

гідроксиду кальцію, борошна тощо). Це обумовлює нагальну потребу у розробці технологічного регламенту з покращеним екологічним імперативом.

Експериментально встановлено, що кращими за органолептичною оцінкою показниками хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань є зразки пергаменту, виготовленого за допомогою двостадійного вапняного зоління, а також пергаменту-транспаранту для реставраційних потреб, проте, і ці технології не відповідають сучасним вимогам до екологічної чистоти виробництва.

Проведено дослідження зміни властивостей отриманого за різними відомими технологіями пергаменту при дії води та електролітів у вигляді розчинів кислот, лугів та солей різної концентрації. Експериментально встановлено, що найбільше набухання всіх зразків відбувається при дії розчину гідроксиду калію як 2,0, так і 0,2 н концентрації, найменше – у разі 2,0 н розчину сульфату амонію. При порівнянні результатів набухання впливає висновок про те, що серед усіх досліджуваних зразків пергаменту найбільш стійкими до дії води та електролітів є зразки пергаменту-транспаранту (*група 1*) та пергаменту для письма (*група 3*).

Досліджено процеси штучного старіння зразків пергаменту, виготовленого з овечої сировини за різними технологіями. У якості визначальних чинників обрано дію підвищеної температури та штучного поту, які достатньою мірою відображають той вплив, якому може піддаватись цей унікальний модифікований біополімер при зберіганні та експлуатації.

Для отримання чіткого уявлення про зміну властивостей пергаменту після проведених маніпуляцій проаналізовано такі важливі фізико-механічні показники як гідротермічна стійкість, межа міцності при розтягу та відносне видовження. Для встановлення біохімічних змін структури колагену, як основного компоненту дерми, використано методи виплавлення желатину та гель-електрофорезу в поліакриламідному гелі. Експериментально встановлено, що за показниками гідротермічної стійкості та видовження найбільш стійкими

до дії підвищеної температури і поту є зразки пергаменту, виготовленого шляхом прискореного зоління, за показником міцності – пергаменту-транспаранту. Отримані дані можуть бути обумовлені різним ступенем розділення структурних елементів під час зоління, а також наявністю пластифікуючих компонентів, здатних попереджати вплив зовнішніх чинників.

Оцінювання процесу вивільнення білкових речовин з пергаменту у навколишній розчин виявило різноспрямований вплив проведених маніпуляцій на структуру пергаменту, що дозволяє прогнозувати ймовірність порушення цілісності пергаменту і, як наслідок, його опір до зношування. Дана інформація допоможе у подальшому коригувати витрати, пов'язані з удосконаленням способу (технології) виготовлення, реставрацією або заміною пергаменту при зберіганні предметів побутово-виробничого призначення та історичної спадщини. Крім того, отримані результати будуть корисними при розробці технології виготовлення пергаменту у напрямку вирішення такого важливого проблемного питання як екологізація підготовчих процесів при забезпеченні якості готової продукції, ощадливому використанні сировинно-матеріальних ресурсів. Перспективним у цьому ракурсі бачиться повне виключення з технологічного циклу сульфідів натрію та окиснювально-відновних компонентів, більш раціональне використання гідроксиду кальцію завдяки залученню сучасних хімічних матеріалів для створення належних умов для підвищення ефективності кожної стадії виробництва.

## *Розділ 4*

### **ДОСЛІДЖЕННЯ ВІДМОЧУВАЛЬНО-ЗОЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ З ВИКОРИСТАННЯМ МАТЕРІАЛІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ**

У цьому розділі досліджено особливості структурної будови, властивості і технологічні можливості нових промислових ферментних препаратів протеолітичної дії та природного мінералу цеоліту під час підготовчих процесів у виробництві шкіряного пергаменту. Наведено результати експериментальних досліджень зі змінювання структури та властивостей шкіри за різних умов відмочування (в присутності ферментних препаратів, сульфїду та карбонату натрію) та зоління (вапняно-сульфїдного та безсульфїдного з використанням гідроксиду кальцію або натрію в присутності цеоліту). Висунуто й підтверджено гіпотезу сповільненої дії на сировину гідроксиду кальцію в присутності цеоліту, як речовини з високою адсорбційною здатністю.

#### **4.1 Проведення процесу відмочування з використанням нових ферментних препаратів**

У формуванні структури та властивостей пергаменту – унікального стародавнього виду натуральної шкіри – особливу роль відіграють відмочувально-зольні процеси. З аналізу літератури (розділ 1) та результатів попередніх досліджень (розділ 3) відомо про застосування на цій стадії екологічно шкідливих хімічних матеріалів: сульфїдів та сульфїтів натрію, хлорного вапна, великої кількості гідроксиду кальцію тощо. Це обумовлює необхідність пошуку доступних, більш екологічно чистих матеріалів, до яких можна віднести ферментні препарати.

Застосування ферментних препаратів для обробки шкіряного покриву тварин вважається одним з перспективних трендів удосконалення технології

виробництва натуральної шкіри, оскільки забезпечує високу її якість через надання бажаних споживчих властивостей, скорочення витрати реагентів і тривалості технологічного циклу при зменшенні екологічного навантаження на навколишнє середовище. Виходячи з природи субстрату (білки, ліпіди, вуглеводи), у шкіряному виробництві використовуються ферменти, які належать переважно до класу гідролаз (протеази, ліпази, амілази) та відрізняються один від одного активним центром та способом дії [59].

З урахуванням викладеного, досліджено властивості сучасних ферментних препаратів протеолітичної дії виробництва провідних іноземних фірм для з'ясування можливості їх використання у виробництві пергаменту.

#### **4.1.1 Дослідження властивостей та особливостей структури нових ферментних препаратів**

Під час проведення технологічних процесів суттєву роль відіграють такі фактори як вид та витрата хімічних матеріалів. На практиці потребу у ферментних препаратах (тобто їх витрату) встановлюють з урахуванням їх активності, останню визначають шляхом повного розщеплення субстрату, на який діють мінімальною кількістю ферментів за певних умов [59].

У дисертаційній роботі досліджувалась низка комерційних ферментних препаратів (ФП) провідних іноземних фірм, які займаються виробництвом хімічних матеріалів для шкіряної промисловості:

– *препарат №1* – Oropon DVP – засіб для комбінованого м'якшення (фірма-виробник TFL Ledertechnik GMBH, Німеччина);

– *препарат №2* – Pellvit KAV-P – засіб для відмочування, який покращує проникнення вапняного розчину у дерму (фірма-виробник TFL Ledertechnik GMBH, Німеччина);

– *препарат №3* – Riberzym MPX/MPX 5 – допоміжна лужна протеаза для підготовчих процесів, яка прискорює видалення волосся, роблячи шкіри більш



чистими, без плям, з більш міцною лицьовою поверхнею (фірма-виробник Cromogenia, Іспанія);

– препарат №4 – Oropor ON-2 – концентрований засіб для м'якшення шкіри (фірма-виробник TFL Ledertechnik GMBH, Німеччина);

– препарат №5 – Pellvit C – засіб для відмочування (фірма-виробник TFL Ledertechnik GMBH, Німеччина).

Зазначені матеріали представляють собою розчинні у воді порошки від білого до бежевого кольору, без запаху.

Активність цих препаратів спочатку визначали за поширеним на практиці методом осадження казеїну, що базується на непрямому визначенні кількості перевареного ферментним препаратом казеїну, як субстрату, за певних умов та різницею кількості кислоти, витраченої на осадження казеїну до та після переварювання.

Експериментально встановлено (Табл. 4.1), що значення рН 10 %-вої водної витяжки досліджуваних ферментних препаратів знаходяться на рівні 5,2-6,5, а їх активність – в межах 59,8-109,8 од/г.

В цілому за показником активності досліджувані ферментні препарати можна розташувати у такій послідовності:

препарат №1 > препарат №2 > препарат №4 > препарат №3 ≈ препарат №5.

Крім визначення активності за методом осадження, при дослідженні задіяних у роботі ферментних препаратів застосували декілька інших аналітичних методів:

– метод гідролізу казеїну, за яким оцінювали активність присутніх у ферментних препаратах пептидаз;

– метод визначення вмісту білка за Бредфордом – для аналізу білкової складової ферментних препаратів;

– метод диск-електрофорезу в модифікації «ензим-електрофорез» (за яким у якості субстратів використали фібриноген, колаген та желатин) для

якісної ідентифікації та оцінювання гомогенності білків у препаратах, а також визначення молекулярної маси білкових субодиниць;

– метод ІЧ-спектроскопії – для оцінювання особливостей їх структури.

Таблиця 4.1

Активність та рН досліджуваних ферментних препаратів

Препарат	Значення рН (10 %-вий розчин)	Активність $A_1$ , од/г
№1	5,5	109,8
№2	5,6	100,0
№3	5,2	59,8
№4	6,5	89,9
№5	5,3	59,9

При дослідженні загальної протеолітичної (казеїнолітичної) активності виявлено, що зразки ферментних препаратів містять різну кількість білка (його концентрацію визначали фотоколориметрично за калібрувальним графіком) і мають різну протеолітичну активність (Табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Результати дослідження загальної протеолітичної  
(казеїнолітичної) активності

Препарат	Концентрація білка, мг/г сухої речовини	Казеїнолітична активність $A_2$ , од/мг білка
№1	2,97	63,96
№2	1,57	4,50
№3	6,06	1,76
№4	5,61	56,50
№5	1,28	3,07

Результати визначення загальної протеолітичної активності коригують з результатами, одержаними за методом осадження – коефіцієнт достовірності апроксимації  $R^2$  становить 0,9399 (Рис. 4.1).

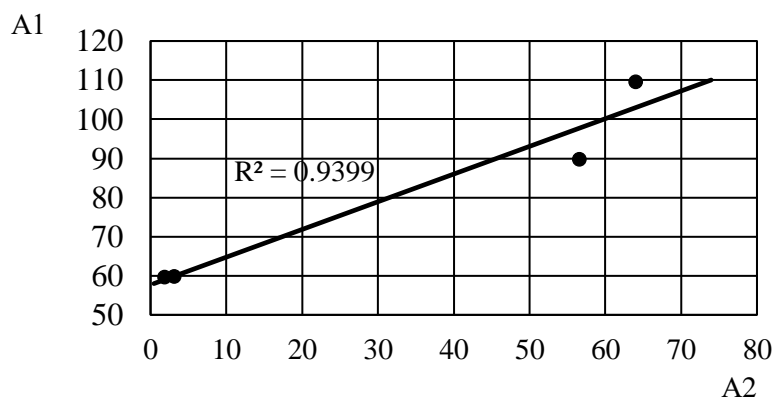


Рисунок 4.1 Достовірність апроксимації  $R^2$  тренду функціональної залежності між показниками активності препаратів, визначеними за різними методами

При оцінюванні здатності ферментних препаратів до розщеплення певних цільових субстратів за методом ензим-електрофорезу в поліакриламідному гелі встановлено наявність у них фрагментів з молекулярною масою MW в діапазоні від 28 до 129 од (Табл. 4.3).

Таблиця 4.3

Результати ензим-електрофоретичного аналізу досліджуваних ферментних препаратів

Препарат №1		Препарат №2		Препарат №3		Препарат №4		Препарат №5	
смуга	MW	смуга	MW	смуга	MW	смуга	MW	смуга	MW
<i>Желатин</i>									
1	85	1	126	1	48	1	34	1	97
2	31					2	28		
<i>Колаген</i>									
1	86	1	129	1	47	1	86	1	97
2	31	2	64	2	23	2	29		
<i>Фібриноген</i>									
1	111	1	126	1	79	1	89	1	97
						2	36		
						3	31		

При цьому виявлено як співпадаючі фрагменти, здатні розщеплювати всі застосовані субстрати (желатин, колаген, фібриноген), так і окремі фрагменти,

що розщеплюють лише один або два цільових субстрати. Даний факт свідчить про гетерогенний склад досліджуваних препаратів, які щодо використаних субстратів мають цільову активність протеолітичного характеру.

Зазвичай у документації фірм-виробників надається дуже обмежена інформація про ферментні препарати, в основному зазначено напрям їх використання. З цієї причини для визначення особливостей структури досліджуваних препаратів, виявлення певних функціональних угруповань використали *метод ІЧ-спектроскопії*. Дослідження проводили на спектрофотометрі TENSOR-37 (фірма-виробник BRUCER, Німеччина) з використанням пігулок броміду калію. Після обробки отриманих спектрограм (Рис. 4.2) за методами «базової лінії» та «внутрішнього стандарту» виконали інтерпретацію смуг поглинання [134,137,141] та розрахували їх відносну оптичну густину  $D_i/D_o$  (Табл. 4.4).

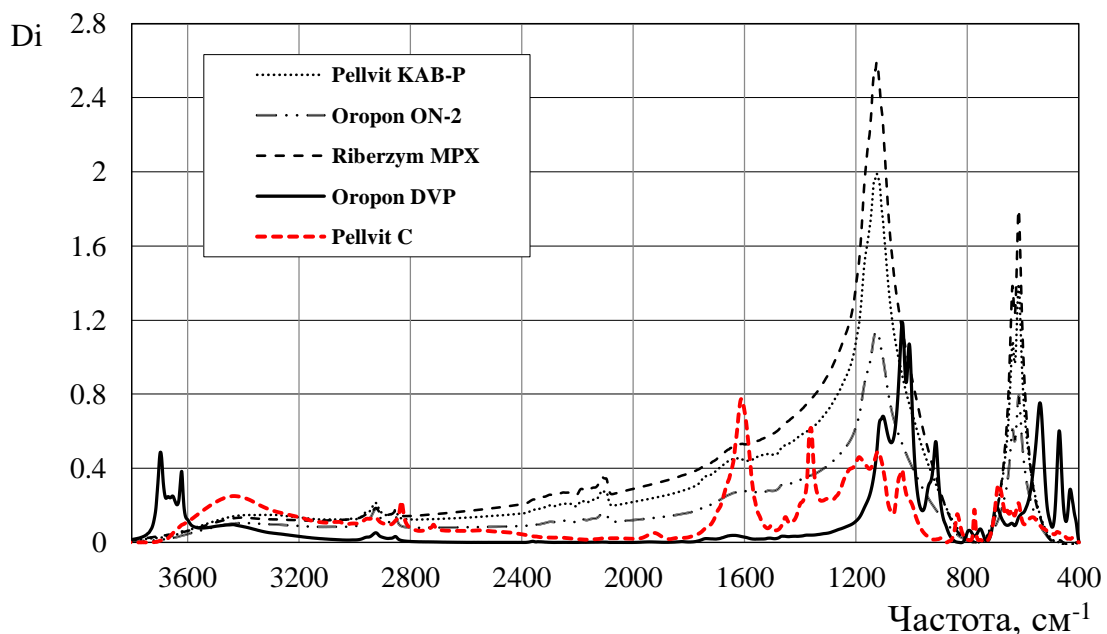


Рисунок 4.2 ІЧ-спектри досліджуваних ферментних препаратів

З Рис. 4.2 видно, що ІЧ-спектри досліджуваних препаратів містять різні характеристичні смуги поглинання, наприклад, широку смугу, що відповідає валентним коливанням водневозв'язаної ОН-групи в області частот 3700-3400

см<sup>-1</sup>. Також у даному діапазоні проявляються асиметричні та симетричні валентні коливання груп NH<sub>2</sub>-, NH-. При цьому в ІЧ-спектрограмі препарату № 2 є дві додаткові смуги в області 3700-3600 см<sup>-1</sup>, їх можна інтерпретувати як коливання груп OH, NH<sub>2</sub>.

Таблиця 4.4

Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрах досліджуваних ферментних препаратів

Інтерпретація смуг поглинання		Експериментальні дані **				
1	2	3	4	5	6	7
Частота λ, см <sup>-1</sup> *	Віднесення	препарат № 1	препарат № 2	препарат № 3	препарат № 4	препарат № 5
3690-3480	вільна група NH <sub>2</sub> , дві смуги (розведені розчини), іноді так звані Амід А та В	-	<u>3699</u> 12,04 <u>3625</u> 9,32	-	-	-
3670-3580	спирти та феноли: ν OH, вільні групи OH	-	<u>3675</u> 12,04	-	-	-
		-	<u>3653</u> 5,62	-	-	-
		-	<u>3621</u> 9,32	-	-	-
3590-3420	внутрішньомолекулярний водневий зв'язок					
3500-3300	аміни: ν NH (первинні), R <sub>2</sub> N-H (вторинні)					
3460-3420	ν N-H, вільна група NH <sub>2</sub>					
3440-3420	вторинні амід (вільна група NH /цис/)	<u>3418</u> 1,34	-	<u>3413</u> 0,61	<u>3435</u> 1,30	<u>3399</u> 0,75
3420-3380	первинні амід -CO-NH-, вільна група NH <sub>2</sub>					
3400-3200	спирти та феноли: ν OH, внутрішні та міжмолекулярні Н-зв'язки в димерах та полімерах; іміни: C=NH					

Продовження Табл. 4.4

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
3400-3100	асоційована група NH					
2940-2915	алкани: $\nu$ , as CH <sub>2</sub> зв'язки	$\frac{2924}{1,00}$	$\frac{2924}{1,00}$	$\frac{2924}{1,00}$	$\frac{2927}{1,00}$	$\frac{2924}{1,00}$
2870-2845	алкани: s CH <sub>2</sub> (коливання зв'язків в C-H алканах)	-	-	$\frac{2853}{0,04}$	$\frac{2851}{0,32}$	$\frac{2854}{0,01}$
1630-1510	Амід II ( $\delta$ NH + $\nu$ CN)	-	$\frac{1634}{0,01}$	-	$\frac{1611}{2,12}$	-
1650-1550	карбоксилат-аніон	-	-	-	$\frac{1505}{0,12}$	-
~1400-1300	карбоксилат-аніон	-	-	-	$\frac{1362}{1,41}$	-
1200-1180	форміати HCOOR (коливання за участю зв'язку C-O)	-	-	-	$\frac{1188}{0,92}$	-
1125-1030	вторинні спирти				$\frac{1120}{1,00}$	
1170-1100	третинні спирти					$\frac{1125}{1,00}$
1150-1060	прості ефіри -C-O-C, аліфатичні	-	$\frac{1033}{2,47}$	-	$\frac{1034}{0,74}$	
1064-1031	ефіри первинних спиртів					
900-630	позаплощинні віялові коливання NH-груп	-	$\frac{913}{0,74}$	-	-	-
		-	$\frac{792}{0,08}$	-	-	-
		$\frac{638}{0,38}$	$\frac{695}{0,07}$	$\frac{638}{0,39}$	-	$\frac{638}{0,40}$
~620	Амід IV ( $\delta$ O=C-N)	$\frac{616}{0,54}$	-	$\frac{616}{0,56}$	$\frac{616}{0,35}$	$\frac{616}{0,57}$
960-100	гетероциклічні сполуки (піримідини та пурини, $\delta$ C-H)	-	$\frac{539}{1,27}$	-	-	-
~450	KBr	-	$\frac{470}{0,91}$	-	-	-
		-	$\frac{431}{0,36}$	-	-	-

Примітка: \* as - асиметричні, s - симетричні,  $\nu$  - валентні,  $\delta$  - деформаційні коливання; с - сильна смуга, срд - смуга середньої інтенсивності, сл - слабка смуга, д. сл - дуже слабка смуга, ш - широка смуга, пер - смуга змінної інтенсивності; \*\* чисельник - частота  $\lambda$ , см<sup>-1</sup>; знаменник - відносна оптична густина D<sub>i</sub>/D<sub>c</sub>.

Для всіх препаратів в області частот 2920 і 2850 см<sup>-1</sup> спостерігаються асиметричні валентні коливання СН-зв'язку у СН-, СН<sub>2</sub>-, СН<sub>3</sub>-групах.

Смуга поглинання, що відповідає деформаційним коливанням NH-груп, проявляється в області 1630-1510  $\text{cm}^{-1}$ . Це так звана вторинна амідна смуга. Тут же розташована смуга асиметричних валентних коливань карбоксилат-іона.

Поява на ІЧ-спектрограмі препарату № 4 смуги при частоті 1362  $\text{cm}^{-1}$  також обумовлена наявністю карбонових кислот (коливаннями карбоксилат-іона), а при частоті 1188  $\text{cm}^{-1}$  – їх похідних у вигляді формиатів  $\text{HCOOR}$  (коливання за участю зв'язку C-O).

В областях частот 1120-1030  $\text{cm}^{-1}$  присутні смуги поглинання, зумовлені валентними коливаннями зв'язку C-O спиртів і фенолів, а також простих ефірів.

Позаплощинні віялові коливання NH-груп зумовлюють появу смуг поглинання в діапазоні від 900 до 630  $\text{cm}^{-1}$ .

В області 620  $\text{cm}^{-1}$  може себе проявляти Амід IV ( $\text{NH}_4$ ).

У низькочастотній частині спектру препарату № 4 спостерігаються лише притаманні йому смуги: при частоті 539  $\text{cm}^{-1}$ , яку можна віднести до деформаційних коливань СН-груп гетероциклічних сполук (піримідинів та пуринів); а також при частотах 470 та 431  $\text{cm}^{-1}$  – їх можна пояснити присутністю броміду калію, піки поглинання якого починаються саме у цій області й тому він не маскує піки поглинання органічних сполук [165].

Таким чином, представлені ІЧ-спектри показують, що всі досліджувані ферментні препарати містять у структурі характерні функціональні групи: -ОН, -NH, -NH<sub>2</sub>, -CH, -CH<sub>2</sub>, -COOH. Крім того, в усіх спектрах присутні амідні групи -CO-NH-. На підставі цього зроблено припущення, що завдяки своїй поліфункціональності ферментні препарати здатні до взаємодії з колагеном – основною складовою дерми.

Для встановлення особливостей взаємодії у системі «колаген-ферментний препарат» проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження волокнистого препарату колагену, обробленого задіяними у роботі ферментними препаратами (витрата 2,0 % від маси колагенвмісного препарату). Після сушіння та подрібнення

зразки пресували з бромідом калію у пігулки такою товщиною, щоб максимум робочих смуг коливання знаходився в області 20-80 % пропускання.

Отримані ІЧ-спектри (Рис. 4.3), як і у попередньому випадку, обробили за методами «базової лінії» та «внутрішнього стандарту».

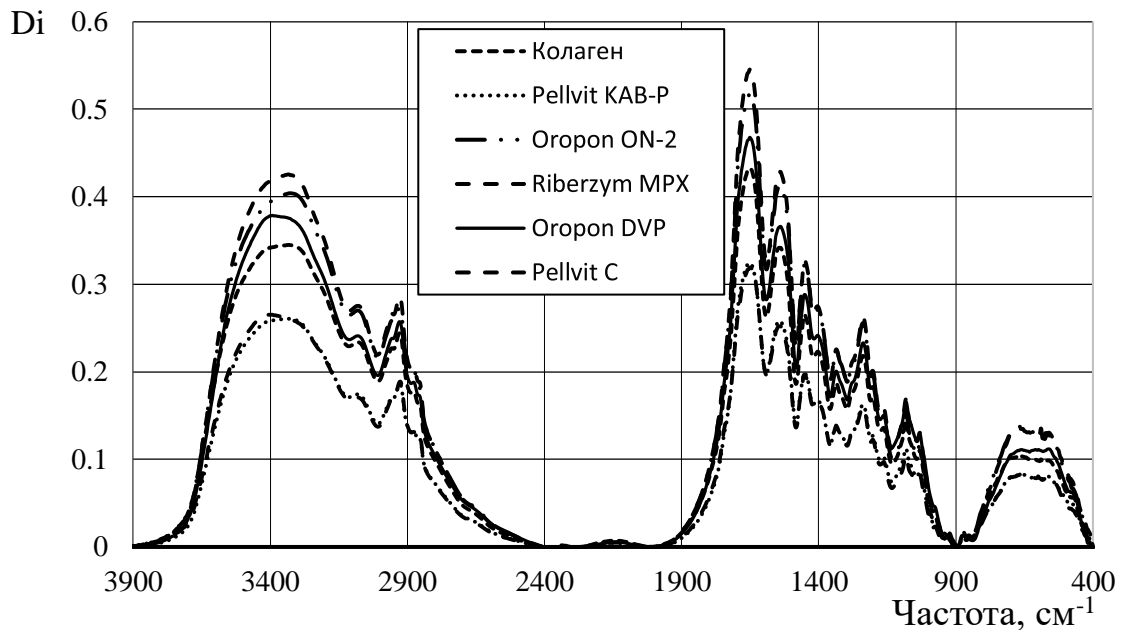


Рисунок 4.3 ІЧ-спектри колагену, обробленого ферментними препаратами

Аналіз одержаних спектрограм виявив змінювання оптичної густини окремих смуг поглинання препаратів колагену після ферментативної обробки. Кількісно це явище оцінювали за показником  $Z$ , який розраховували у вигляді відношення відносної оптичної густини вихідного препарату колагену  $D_i/D_c$  (К) до його відносної оптичної густини після обробки ферментами  $D_i/D_c$  (К+Ф) (Табл. 4.5-4.6). При цьому врахували те, що зменшення інтенсивності смуг поглинання на спектрограмах обробленого ферментами колагену, викликане взаємодією у системі «колаген-ферментний препарат», відповідає збільшенню величини показника  $Z$  ( $Z > 1,0$ ). У той же час, збільшення інтенсивності смуг поглинання, обумовлене присутністю функціональних угруповань (зв'язків) ферментів, відповідає зменшенню цього показника ( $Z < 1,0$ ).



Таблиця 4.5

Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрах препарату колагену  
після обробки ферментними препаратами

Інтерпретація смуг поглинання		Експериментальні дані*					
Частота, см <sup>-1</sup>	Віднесення						
		колаген	колаген + препарат № 1	колаген + препарат № 2	колаген + препарат № 3	колаген + препарат № 4	колаген + препарат № 5
3378	Амід А ( $\nu$ NH); іміни ( $\nu$ C=N), що перекриваються між- та внутрішньомолекулярними водневими зв'язками бічних ланцюгів; $\nu$ OH	<u>3378</u> 1,74	<u>3392</u> 1,82	<u>3349</u> 1,74	<u>3409</u> 1,89	<u>3332</u> 1,82	<u>3335</u> 2,06
2928	алкани ( $\nu$ CH <sub>2</sub> ); алкени ( $\nu$ CH)	<u>2928</u> 1,00	<u>2928</u> 1,00	<u>2927</u> 1,00	<u>2926</u> 1,00	<u>2928</u> 1,00	<u>2928</u> 1,00
1651	Амід I, кислоти та їх похідні ( $\nu$ C=O); алкени ( $\nu$ C=C)	<u>1651</u> 3,45	<u>1651</u> 3,52	<u>1651</u> 3,46	<u>1651</u> 3,52	<u>1651</u> 3,46	<u>1651</u> 3,50
1539	Амід II; карбонові кислоти (COO <sup>-</sup> )	<u>1539</u> 2,28	<u>1539</u> 2,25	<u>1542</u> 2,34	<u>1540</u> 2,30	<u>1539</u> 2,32	<u>1542</u> 2,28
1452	спирти ( $\delta$ OH); заміщені алкени ( $\delta$ CH); алкани ( $\nu$ CH <sub>3</sub> )	<u>1452</u> 1,57	<u>1451</u> 1,61	<u>1451</u> 1,57	<u>1453</u> 1,60	<u>1451</u> 1,63	<u>1452</u> 1,25
1403	спирти, феноли, кислоти ( $\delta$ OH)	<u>1403</u> 1,25	<u>1404</u> 2,27	<u>1403</u> 1,27	<u>1404</u> 1,30	<u>1404</u> 1,28	<u>1403</u> 1,52
1336	алкани ( $\delta$ CH <sub>3</sub> )	<u>1336</u> 1,00	<u>1336</u> 1,00	<u>1336</u> 1,00	<u>1336</u> 1,00	<u>1336</u> 1,02	<u>1336</u> 1,77
1239	Амід III; аміни втор., трет. ( $\nu$ CN); естери ( $\nu$ COC); спирти ( $\delta$ C=O, $\nu$ C=O)	<u>1239</u> 1,23	<u>1237</u> 1,23	<u>1239</u> 1,22	<u>1239</u> 1,22	<u>1238</u> 1,21	<u>1238</u> 1,17
1082	спирти перв., втор., трет. ( $\nu$ CO)	<u>1082</u> 0,76	<u>1082</u> 0,83	<u>1082</u> 0,80	<u>1082</u> 0,72	<u>1082</u> 0,65	<u>1082</u> 0,52
1031	спирти перв. ( $\nu$ CO)	<u>1031</u> 0,56	<u>1032</u> 0,61	<u>1031</u> 0,57	<u>1032</u> 0,57	<u>1031</u> 0,50	<u>1031</u> 0,52
556	Амід VI	<u>556</u> 0,57	<u>557</u> 0,60	<u>561</u> 0,56	<u>553</u> 0,62	<u>552</u> 0,54	<u>561</u> 0,60

Примітка: \* чисельник - частота  $\lambda$ , см<sup>-1</sup>; знаменник - відносна оптична густина.

З даних Табл. 4.5 видно, що поліфункціональність досліджуваних ферментних препаратів, а також їх спорідненість з колагеном виявляються в

утворенні різноманітних взаємодій, головним чином, з азотовмісними, гідроксильними та карбоксильними групами основного білка дерми.

Таблиця 4.6

Зміна відносної оптичної густини на ІЧ-спектрограмах препарату  
колагену після обробки ферментними препаратами

Частота, см <sup>-1</sup>	Тип сполуки, група	Зміна відносної оптичної густини Z				
		колаген + препарат № 1	колаген + препарат № 2	колаген + препарат № 3	колаген + препарат № 4	колаген + препарат № 5
1539	Амід II (40 % $\nu$ CN, 60 % $\delta$ NH); карбонові кислоти (COO <sup>-</sup> )	1,013	–	–	–	–
1336	Амід III (10 % $\nu$ CO, 30 % $\nu$ CN, 30 % $\delta$ NH, 10 % CN=O); аміни ( $\nu$ CN); спирти ( $\delta$ C=O, $\nu$ C=O)	–	1,008	1,008	1,051	1,017
1239	спирти перв., втор., трет. ( $\nu$ C=O); Амід III (10 % $\nu$ CO, 30 % $\nu$ CN, 30 % $\delta$ NH, 10 % $\delta$ O=CN); аміни втор., трет. ( $\nu$ CN); спирти ( $\nu$ OH)	–	–	1,056	1,462	1,169
1082	спирти перв., втор. та феноли ( $\nu$ C-O)	–	–	–	1,077	1,120
556	Амід VI	–	1,018	–	–	1,056
	Загал значимих взаємодій $Z_{знач}$ (для $Z > 1$ )	<b>1,013</b>	<b>2,036</b>	<b>2,064</b>	<b>3,590</b>	<b>4,362</b>

За загальною кількістю значимих взаємодій  $Z_{знач}$  у системах «колаген-ферментний препарат» досліджувані системи можна розташувати у такій послідовності: (колаген + препарат № 5) > (колаген + препарат № 4) > (колаген + препарат № 3)  $\approx$  (колаген + препарат № 2) > (колаген + препарат № 1).

Особливості взаємодії у цих системах, безумовно, впливатимуть на перебіг технологічних процесів, формування структури та властивостей шкіряного напівфабрикату та готової шкіри.

#### 4.1.2 Визначення технологічних можливостей ферментних препаратів на стадії відмочування

Придатність ферментних препаратів до практичного використання, у тому числі у шкіряному виробництві, визначається як природою ферменту та субстрату, на якій він діє, так і умовами середовища, від яких залежить ефективність дії застосовуваних реагентів.

Однією з характерних особливостей ферментів (ферментних препаратів) є їх надзвичайна чутливість до рН середовища. Кожний фермент (ферментний препарат) має свій оптимум рН, при якому він найбільш активний. Зсув рН-оптимуму до кислого або лужного середовища пояснюється будовою матриці-носія та ферменту, впливом заряду носія на ті іоногенні групи ферменту, які беруть участь в реакції. В результаті електростатичної взаємодії ферменту з субстратом змінюється концентрація іонів водню в області активного центру ферменту, зв'язаного з носієм, відбувається зміщення рН оптимуму активності. Отже, за рахунок закріплення ферменту на носії розширюється діапазон рН, у якому він виявляє більшу активність щодо вихідного (нативного) стану [6].

Оскільки рідинні процеси шкіряного виробництва супроводжуються постійною зміною рН середовища (наприклад, процеси відмочування та м'якшення проводяться переважно у нейтральному середовищі, зоління-зневолошування – у лужному, пікелювання та хромове дублення – у кислому і т.і.), цікаво було визначити активність задіяних у роботі ферментних препаратів у широкому діапазоні рН: від низького (4,01), який відповідає сильно кислому середовищу, до високого (12,45), який притаманний сильно лужному середовищу [6]. З даних, наведених у Табл. 4.7, а також з Рис. 4.4 видно, що у кислому середовищі (рН = 4,01) всі ферментні препарати суттєво інактивуються, оскільки порівняно з вихідним станом (рН = 5,2-6,5) їх активність зменшується в 2-10 разів. З підвищенням рН середовища від 4,01 до 6,86 активність всіх препаратів зростає. Тенденція росту продовжується до рН =

9,18 у препаратів № 1, № 2, № 5 на відміну від препаратів № 3 та № 4. У сильнолужному середовищі (рН = 10,85-12,45) показник знижується у всіх випадках.

Таблиця 4.7

## Вплив рН середовища на активність ферментних препаратів

Препарат	Активність, од/г, при рН						
	4,01	4,76	5,2-6,5*	6,86	9,18	10,85	12,45
№1	20,0	65,1	109,8	120,2	135,0	110,2	110,2
№2	10,0	58,3	100,0	109,8	110,0	79,9	79,9
№3	20,0	40,2	59,8	110,0	89,8	74,9	74,9
№4	40,0	65,0	89,9	150,0	139,7	94,9	94,9
№5	30,0	47,4	59,9	170,4	210,0	160,0	160,0

Примітка: \* вихідний препарат (10 %-ий розчин)

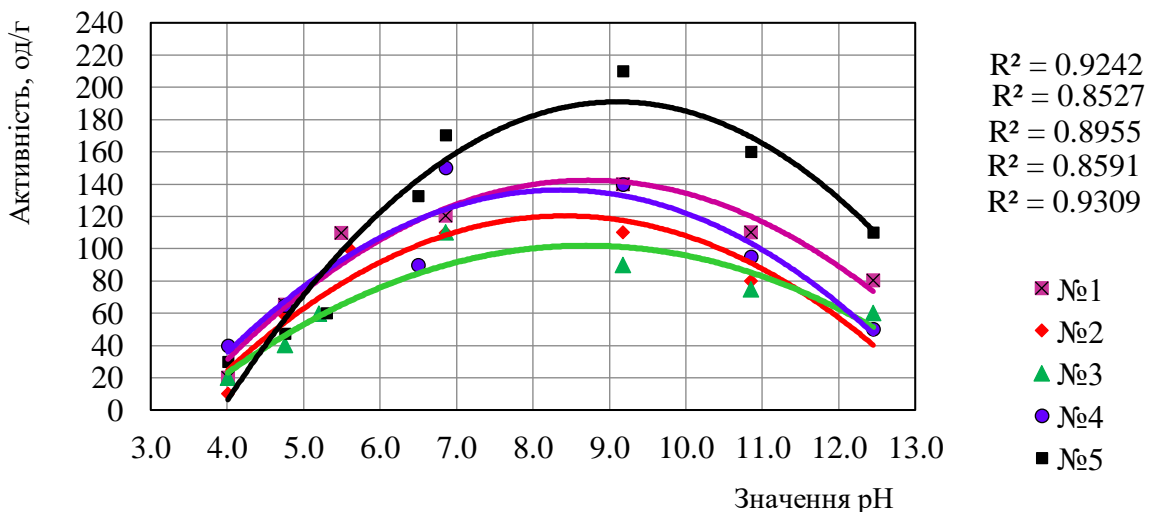


Рисунок 4.4 Залежність активності ферментних препаратів від значення рН середовища

На підставі одержаних експериментальних даних можна констатувати, що найбільшу активність ферментні препарати виявляють в діапазоні рН 6,86-9,18.

Встановлено пряму лінійну залежність між максимальною активністю ферментних препаратів та загальною кількістю взаємодій у системі «колаген-ферментний препарат», що призводять до утворення додаткових зв'язків (Рис. 4.5).

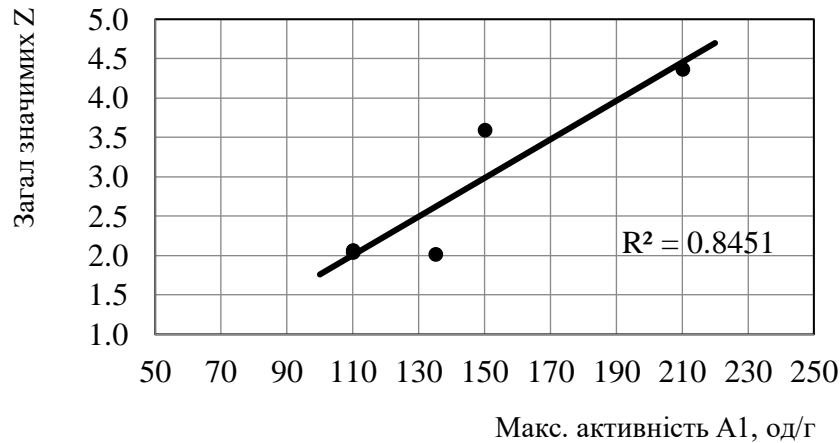


Рисунок 4.5 Залежність між максимальною активністю ферментних препаратів та загальом значимих взаємодій Z у системі «колаген-ферментний препарат»

Основна складова шкіри та натуральної шкіри – волокнистий колаген є гідрофільним, обмежено набухаючим капілярно-пористим матеріалом. При обводненні абсолютно сухого колагену розпізнають дві основні стадії: поглинання води гідратації та поглинання води набухання. Вода, що поглинається колагеном на першій стадії, міцно зв'язана з активними групами білка молекулярними силами так само, як і під час утворення гідратів, її повністю видалити її з колагену неможливо. Вода, що поглинається на другій стадії, за своїми властивостями не відрізняється від звичайної води, її молекули проникають у структуру колагену завдяки молекулярно-кінетичному рухові та рівномірно розташовуються між структурними елементами [66,167].

Вода має важливе значення для структури колагену, оскільки стабілізує та пластифікує її, і, крім того, є своєрідним розчинником та засобом для проникнення хімічних матеріалів всередину дерми [69,168]. Це суттєво впливає на проведення технологічних процесів, властивості напівфабрикату та готової шкіри. При надходженні на переробні підприємства шкіряна сировина містить сторонні домішки у вигляді бруду, крові, білків, консервантів і т.і. Видалення цих домішок, а також компенсація вологи, втраченої на стадії консервування та

зберігання сировини, здійснюються під час відмочування – одного з перших фізико-хімічних процесів шкіряного виробництва.

На практиці для прискорення процесу відмочування використовуються різноманітні хімічні матеріали, найбільш поширеними з яких є біологічно розкладні ПАР, сульфід та карбонат натрію. У деяких методиках рекомендується додавати у відмочувальну рідину гідроксид натрію [123]. Відома технологія відмочування шкур, призначених для виготовлення шкіряного пергаменту [33], передбачає використання сульфиду натрію, що хоча й сприяє прискоренню процесу та підготовці сировини до подальшої обробки, але забруднює промислові стоки шкідливими для гідробіонтів сірковмісними сполуками. Тому виникає потреба у пошуку більш екологічно безпечних матеріалів для відмочування шкур у виробництві пергаменту.

У наш час до найбільш екологічно безпечних матеріалів, поширених у різних галузях промислового виробництва, належать ферментні препарати. Застосування цих матеріалів у шкіряному виробництві вважається одним з перспективних напрямів розвитку галузі, оскільки забезпечує високу якість готової продукції та зменшує екологічне навантаження на навколишнє середовище [69,71,168,169]. З урахуванням викладеного, у цій серії експериментів досліджували можливість використання нових ферментних препаратів під час відмочування шкур, призначених для виготовлення пергаменту. Для цього використали шкуру вівець (овчину) мокросолоного способу консервування (масова частка вологи 45,5 %) та п'ять сучасних ферментних препаратів виробництва фірм TFL Ledertechnik GMBH (Німеччина) та Cromogenia (Іспанія).

За результатами попередніх досліджень встановлено підвищення активності цих препаратів у слабко-лужному (pH ~ 9) середовищі [166], тому відмочування частини дослідних груп провели в присутності карбонату натрію, який володіє поліфункціональною дією. Крім того, утворюване при його застосуванні слабко-лужне середовище (pH ~ 9) є достатнім для гальмування

розвитку бактерій та виключення різкого перепаду між значеннями рН відмочувальної та зольної рідини (за традиційною технологією ~12), що запобігає появі зольної стяжки [123].

Експеримент проводили у лабораторних умовах у ємності об'ємом 3 дм<sup>3</sup> з вмонтованими полицями для перемішування та при безперервному обертанні зі швидкістю 18-20 хв<sup>-1</sup>.

Групи зразків комплектували за методом асиметричної бахроми для виключення впливу топографічних ділянок. Умови обробки окремих груп відрізнялись видом та витратою застосованих матеріалів: ферментних препаратів та карбонату натрію (Табл. 4.8).

Спочатку дозували певний ферментний препарат, а через 10 хв після його розчинення карбонат натрію (за необхідності); витрату матеріалів визначали з урахуванням активності ферментних препаратів [166] та маси зразків. Відмочування *контрольної групи 21к* проводили за вже згаданою технологією відмочування пергаменту [33] в присутності сульфиду натрію.

Таблиця 4.8

## Умови відмочування сировини

Група	Препарат	Карбонат натрію	Сульфід натрію	Група	Препарат	Карбонат натрію	Сульфід натрію
1	№1	0,1	–	13	№4	0,1	–
2		0,5	–	14		0,5	–
3		0,1	1,5	15		0,1	1,5
4		0,5	1,5	16		0,5	1,5
5	№2	0,1	–	17	№5	0,1	–
6		0,5	–	18		0,5	–
7		0,1	1,5	19		0,1	1,5
8		0,5	1,5	20		0,5	1,5
9	№3	0,1	–	21к	–	–	0,7
10		0,5	–	РК становив 10; температура 35 °С; тривалість 6,0 год; витрата матеріалів у % від маси зразків			
11		0,1	1,5				
12		0,5	1,5				

Ніяких ускладнень під час обробки дослідних груп не виникало. Після відмочування сировина була м'якою по всій площі, молочно-білого кольору у розрізі. Для оцінювання ефективності технологічного режиму визначали масову частку вологи у сировині у часі – після 1,0, 2,0, 4,0 та 6,0 год відмочування. З цією метою наважку подрібненої сировини зважували на аналітичних вагах у доведеному до постійної маси алюмінієвому бюксі та витримували у сушильній шафі при температурі 170-180 °С протягом 1,0 год. Після охолодження в ексікаторі над прожареним хлоридом кальцію до температури 20 °С бюкс з наважкою зважували. Потім наважку ставили ще на 15 хв у сушильну шафу, після чого знову зважували. Після доведення маси бюксу з наважкою до постійної маси масову частку вологи визначали за формулою (4.1):

$$B = \frac{H_1 - H_2}{H_1} \cdot 100 \quad (4.1)$$

де  $B$  – масова частка вологи, %;  $H_1$ ,  $H_2$  – маса наважки до та після сушіння, г.

Таким чином було виявлено загальну тенденцію підвищення масової частки вологи у всіх зразках внаслідок відмочування. Так, вже після 1,0 год від початку відмочування мало місце зростання цього показника від 45,5 % (вихідна сировина) до 61,5-76,9 % (обводнені зразки), тобто на 16,0-31,4 % абс. (Табл. 4.9). Порівняно з контрольною групою більш ефективно обводнення відбулось у дослідних групах 1-3, 9, 11, 14, 16, 17, 20 (масова частка вологи більше на 0,6-6,3 % абс.).

За відсутності карбонату натрію підвищення витрати ферментів з 0,1 до 0,5 % покращує обводнення сировини протягом 1,0 год у разі використання препаратів Ogoron DVP та Ogoron ON-2 та, навпаки, погіршує у разі використання інших препаратів (Riberzym MPX/MPX 5, Pellvit КАВ-Р та Pellvit С). За наявності карбонату натрію при меншій (0,1 %) витраті препаратів Ogoron DVP, Riberzym MPX/MPX 5, Pellvit С масова частка вологи збільшується у порівнянні з контрольною групою на 0,4-2,7 %, а при такій самій витраті препаратів Ogoron ON-2 та Pellvit КАВ-Р зменшується на 0,2-1,7 %. При більш високій витраті ферментних препаратів (0,5 %) за наявності карбонату натрію підвищення показника на 0,6-4,0



% порівняно з контрольним спостерігається лише у *групах 16, 20* (препарати Ogoron ON-2, Pellvit C); при використанні трьох інших препаратів (Ogoron DVP, Riberzym MPX/MPX 5, Pellvit КАВ-Р) масова частка вологи зменшується на 1,3-9,1 %.

Таблиця 4.9

## Результати відмочування сировини

Група	Препарат	Масова частка вологи, %				рН розчину	
		1,0 год	2,0 год	4,0 год	6,0 год	почат.	кінц.
1	№1	71,9	77,7	77,9	77,9	7,5	6,5
2		76,5	76,8	77,3	78,0	7,4	6,4
3		72,7	74,2	75,9	77,0	8,8	8,1
4		69,3	77,1	78,4	79,8	8,5	8,0
5	№2	68,0	70,2	72,5	74,4	7,3	6,1
6		70,0	72,7	75,3	75,9	7,1	6,0
7		68,9	72,0	76,4	80,7	8,9	8,2
8		64,9	72,1	73,7	75,1	9,0	7,9
9	№3	76,9	78,7	79,4	80,4	7,2	6,3
10		69,6	77,0	79,1	79,4	7,0	6,2
11		73,3	75,2	77,6	79,2	8,9	8,1
12		61,5	77,5	79,5	80,7	8,6	7,5
13	№4	69,1	73,9	75,4	76,2	7,2	6,3
14		73,2	76,6	79,6	80,4	7,2	6,2
15		70,4	70,6	75,2	77,8	8,9	7,0
16		71,2	73,8	77,2	79,1	8,9	8,0
17	№5	72,6	72,7	76,1	78,3	7,0	6,7
18		68,4	74,6	77,9	80,6	6,9	6,6
19		71,0	75,5	76,0	77,9	8,8	7,7
20		74,6	76,2	79,6	81,8	8,7	8,2
21к	–	70,6	71,7	74,6	77,9	8,0	7,9

Як зазначено вище, з підвищенням тривалості обробки масова частка вологи у сировині поступово зростає і після 6 год відмочування знаходиться у *дослідних групах* на рівні 74,4-81,8 % (*контрольна група* – 77,9 %). При цьому найбільш ефективно обводнення виявлено у *групі 20* при використанні 0,5 % ферментного препарату № 5 та 1,5 % карбонату натрію: після оброблення масова частка вологи

на 1,1-7,4 % вище порівняно з іншими дослідними групами та на 3,9 % – з контрольною (Табл. 4.9, Рис. 4.6, 4.7).

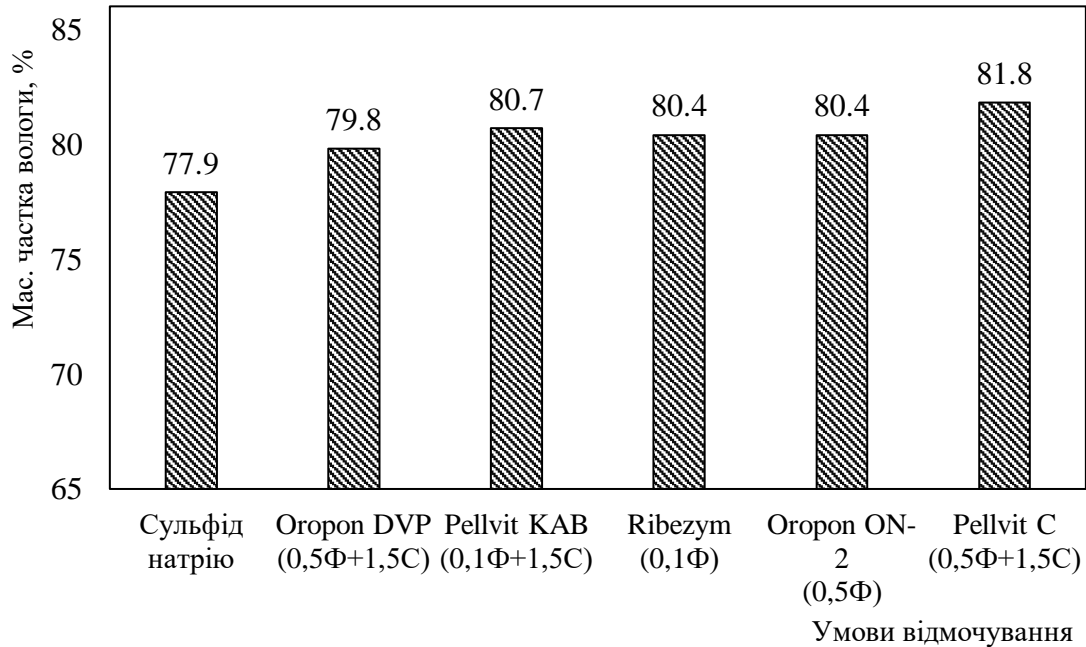


Рисунок 4.6 Масова частка вологи після відмочування сировини протягом 6,0 год (Φ – ферментний препарат; С – карбонат натрію)

Кращими групами для інших препаратів виявилися *група 7* (0,1 % Pellvit КАВ-Р + 1,5 % карбонату натрію), *група 12* (0,1 % Ribezym МРХ/МРХ 5) та *група 14* (0,5 % Oropon ON-2), у яких остаточний показник вологовмісту знаходиться на рівні 80,4-80,7 % (Рис. 4.6).

Оскільки одним з факторів, який впливає на каталітичну активність ферментів, є рН середовища (від нього залежить ступінь іонізації активного центру ферменту), за допомогою рН-метра марки РН-013М (похибка  $\pm 0,01$ рН) проаналізували рН розчину на початку та наприкінці обробки. З Табл. 4.9 видно, що витрата ферментних препаратів не впливає суттєво на цей показник, у той час як використання карбонату натрію підвищує його значення на 1,1-1,9 одиниць. Після відмочування дослідних зразків рН розчину зменшується на 0,5-

1,9 одиниць (у контрольній групі лише на 0,1 одиниці). Це можна пояснити впливом ферментів, рН водної витяжки яких знаходиться на рівні 5,2-6,5 [166].

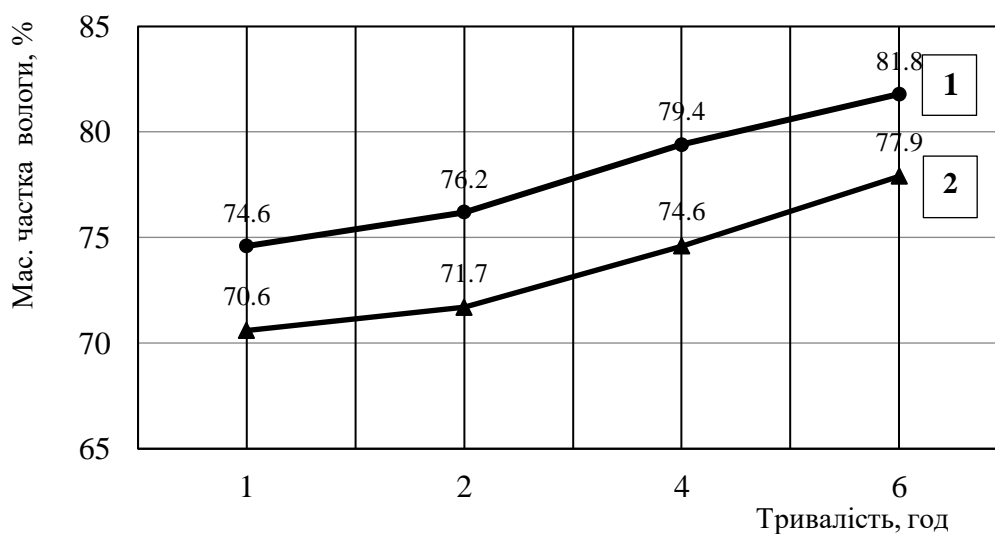


Рисунок 4.7 Зміна показника масової частки вологи у часі:

1 – 0,5 % препарату № 5 + 1,5 % карбонату натрію;

2 – 0,7 % сульфідіду натрію

Встановлено взаємозв'язок між кількістю значимих взаємодій у системі «колаген-ферментний препарат» та масовою часткою вологи у шкірі (Рис. 4.8).

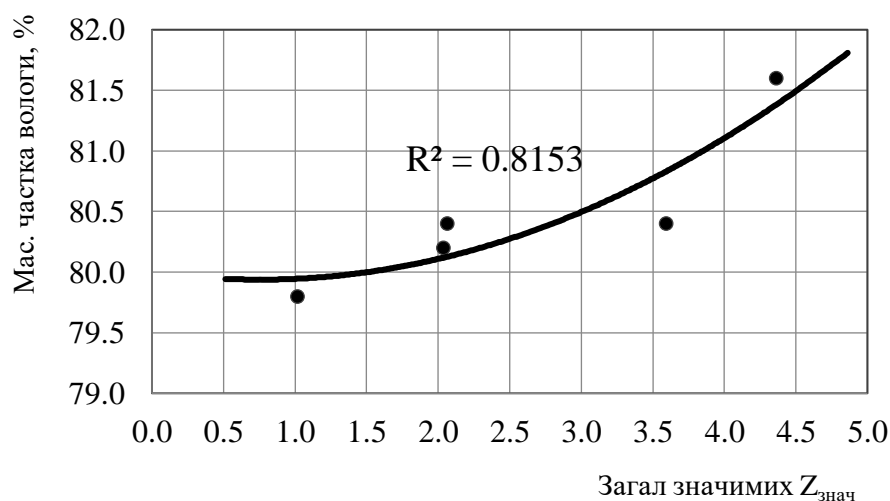


Рисунок 4.8 Взаємозв'язок між кількістю значимих взаємодій у системі

«колаген-ферментний препарат» та масовою часткою вологи у шкірі

## 4.2 Проведення процесу зоління з використанням цеоліту

### 4.2.1 Дослідження властивостей цеоліту

Останнім часом з'явилось ряд публікацій щодо використання мінералів природного походження у різних галузях промисловості, у тому числі у виробництві натуральної шкіри. Це пояснюється їх низькою вартістю та доступністю завдяки чисельним родовищам, а також екологічністю, високою адсорбційною здатністю, певним ступенем дисперсності, специфічними колоїдними властивостями, сумісністю з колагеном тощо [111,112].

З метою розширення асортименту хімічних матеріалів для виробництва шкір різного цільового призначення, підвищення ефективності та екологічної безпечності технологічних процесів проведено дослідження вітчизняного природного мінералу цеоліту Сокирницького родовища [144].

З урахуванням того, що основною складовою шкіряної сировини та напівфабрикату є колаген, доцільність модифікації якого значною мірою залежить від хімічної природи та властивостей застосовуваних матеріалів, проведено інструментальний аналіз цієї речовини.

Хімічний склад цеоліту досліджено за допомогою спектрометра нового покоління X-Supreme 8000, принцип дії якого заснований на методі енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА). Під час експерименту зразок мінералу вкладали у стандартний тримач Oxford Instruments P/No Q59 та розміщували у приладі. Далі зразок вимірювали при постійному обертанні для сканування більшої поверхні. Виходячи з умови, що зразок складається з наведених у списку елементів на 100 %, розраховували вміст кожного елемента. Вміст сірки та фосфору встановили на підставі того, що ці елементи входять до складу зразка в окисненому вигляді.

З Табл. 4.10 видно, що досліджуваний мінерал містить 65,88 %  $\text{SiO}_2$ , не менше 8,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , характеризується середнім вмістом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5,66 %), значним

вмістом лужноземельних (CaO, MgO) та лужних (K<sub>2</sub>O) оксидів (відповідно 6,68 та 5,27 %).

Таблиця 4.10

Хімічний склад природного мінералу цеоліту  
Сокирницького родовища

Хімічна сполука	Вміст, %	Хімічна сполука	Вміст, %
SiO <sub>2</sub>	65,88	Cl	0,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,50	MnO <sub>2</sub>	0,30
CaO	6,53	MgO	0,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,66	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05
K <sub>2</sub> O	5,27	ZnO	0,03
SO <sub>3</sub>	4,88	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,10	CoO	< 0,01
TiO <sub>2</sub>	0,88	CuO	< 0,01
Na <sub>2</sub> O	0,46	SrO	< 0,01

За результатами мікроскопічних досліджень, виконаних за допомогою мікроскопа МБС-9, встановили, що розмір частинок мінералу в середньому дорівнює 150 мкм (1 мкм = 10<sup>-6</sup> м = 10<sup>-3</sup> мм, Додаток А).

Експериментально доведено, що досліджуваний цеоліт не набухає ані у воді, ані в органічних розчинниках. Значення рН водного розчину (вірніше, суспензії) в залежності від концентрації (2,5-10,0 г/л) знаходиться на рівні 5,7-6,0. Вміст мінеральних речовин у цеоліті становить 88,1 %, вологи – 4,9 %. Одержані результати використано у подальших дослідженнях, присвячених виявленню технологічної здатності даного мінералу.

#### 4.2.2 Визначення технологічних можливостей цеоліту на стадії зоління

У багатьох методиках виробництва натуральних шкір процеси зоління-зневолошування проводяться з використанням таких мінеральних речовин як токсичний для гідробіонтів сульфід натрію, малорозчинний гідроксид кальцію

тощо, це підвищує ступінь забруднення стічних вод, ускладнює роботу очисних споруд. Для покращення екологічної ситуації у роботах Ліщука В.І. та Сакалової Г.В. [40, 42] пропонується заміна поширеного сульфідно-вапняного зоління на двостадійне чистовапняне або шляхом сумісного використання гідроксиду натрію з каоліном. У розвитку цього напрямку у даній роботі розглядається можливість застосування у зольних процесах іншого природного мінералу – цеоліту, відомого своєю високою сорбційною здатністю.

З теорії та практики проведення зольних процесів відомо, що для розпушення структури дерми та видалення волосу велике значення має рН [38,40,66]. Виходячи з цього, проаналізовано рН розчинів (суспензій) деяких мінеральних речовин, які можна б було використати на цій стадії: гідроксиду кальцію та натрію, хлориду кальцію та цеоліту. З Табл. 4.11 видно, що в залежності від концентрації рН гідроксиду кальцію та натрію сильно лужний (на рівні 11,40-11,95), а хлориду кальцію та цеоліту він ближчий до нейтрального (в межах 5,60-7,20).

Таблиця 4.11

Значення рН розчинів (суспензій) деяких мінеральних речовин

Концентрація, г/л	Значення рН			
	CaCl <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	NaOH	Цеоліт
2,5	–	–	–	6,00
5,0	6,90	11,40	11,50	5,60
10,0	7,10	11,90	11,54	5,70
15,0	7,20	11,95	11,80	–

Для визначення поведінки цих матеріалів у зольних процесах в присутності цеоліту провели серію пошукових експериментів із зоління овчини мокросоленого методу консервування після відмочування без використання ферментних препаратів та інших допоміжних матеріалів. Групи зразків у кількості трьох штук, підібрані за методом асиметричної бахроми, обробляли у ємності 3 дм<sup>3</sup> з вмонтованими полицями для перемішування при обертанні зі швидкістю 18-20 хв<sup>-1</sup> на установці кулькового двовалкового млина М-188-01.

#### 4.2.2.1 Проведення зоління з використанням цеоліту та хлориду кальцію

Хлорид кальцію є сіллю сильного лугу  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та сильної кислоти  $\text{HCl}$ . При температурі  $20\text{ }^\circ\text{C}$  розчинність хлориду кальцію становить  $74,5\text{ г/100 мл}$ , розчинність гідроксиду кальцію (або гашеного вапна) –  $0,165\text{ г/100 мл}$ , тобто розчинність хлориду кальцію у  $451,5$  рази більша від розчинності його гідроксиду. З урахуванням викладеного і досвіду використання хлориду кальцію для намазного зневолошування та зоління дрібної сировини [170], було вирішено провести зоління пергаменту з використанням цеоліту та цієї солі.

Після відмочування масова частка вологи у шкурі становила  $70,2\%$ , мінеральних речовин –  $3,46\%$  (або  $11,61\%$  у перерахунку на абсолютно суху речовину). Процес зоління здійснювали з використанням хлориду кальцію концентрацією  $10,0\text{ г/л}$  в присутності різної кількості цеоліту ( $2,5$ ;  $5,0$ ;  $10,0\text{ г/л}$ ); обробку контрольної групи проводили без природного мінералу (Табл. 4.12).

Таблиця 4.12

Показники голини (цеоліт + хлорид кальцію)

Група	Витрата цеоліту, г/л	Мас. частка, %		Органолептична оцінка	
		волога	мінеральні речовини	наявність бубняви	видалення волосу
1	–	72,5	8,3	відсутня	ускладнене
2	2,5	73,4	9,8	відсутня	ускладнене
3	5,0	74,7	10,0	відсутня	ускладнене
4	10,0	70,9	10,3	відсутня	ускладнене

Після зоління голина у всіх групах була без бубняви, волос хоча і знімався, але дуже важко (залишався підсід). Тому у подальшому від використання хлориду кальцію відмовились і залучили до роботи гідроксид кальцію з наміром зменшити його витрату завдяки додаванню цеоліту.

#### 4.2.2.2 Проведення зоління з використанням цеоліту та гідроксиду кальцію

Гідроксид кальцію добре зарекомендував себе при проведенні відмочувально-зольних процесів, оскільки здатний добре розпушувати структуру дерми, створювати лужну бубняву, вилучати міжволоконні білки. Недоліком цього матеріалу є його низька розчинність: з водою він утворює не розчин, а суспензію; це не дозволяє йому поступово та рівномірно розподілятися у товщі дерми, яка побудована з дуже відмінних за структурою сосочкового та сітчастого шарів. Все це обумовлює ризик виникнення таких небажаних дефектів голини як стяжка та пухлинуватість, а через недостатнє відпрацювання робочого розчину та значну кількість вапняного відвалу (так званого «шламу») після зоління ускладнює роботу очисних споруд, екологічний стан шкіряного підприємства в цілому. Виходячи з викладеного, було поставлене завдання не просто зменшити витрату гідроксиду кальцію при золінні, а й більш ефективно його використати.

Враховуючи високу сорбційну здатність цеоліту, зроблено припущення щодо можливості регулювання концентрації гідроксиду кальцію у зольному розчині, тобто його поступової дифузії в дерму та сповільненої дії на неї. З метою підтвердження цього припущення досліджено систему «гідроксид кальцію-цеоліт» для визначення закономірностей процесу сорбції-десорбції гідроксиду кальцію в залежності від витрати (концентрації) як самого вапна, так і цеоліту.

Експеримент проводили з розчинами (вірніше, суспензіями) гідроксиду кальцію концентрацією 5,0, 10,0 та 15,0 г/л, до яких додавали розчини цеоліту різної концентрації (0,5; 1,5; 2,5; 3,5 та 5,0 г/л). Одержані системи відстоювали не менше 48,0 год, постійно контролюючи концентрацію  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ : через 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 12,0; 24,0; 30,0; 36,0; 48,0 год. За результатами спостереження було виявлено поступове зменшення концентрації гідроксиду кальцію протягом



перших 6,0 год відстоювання з подальшим її підвищенням у напрямку відновлення початкового рівня (Рис. 4.9).

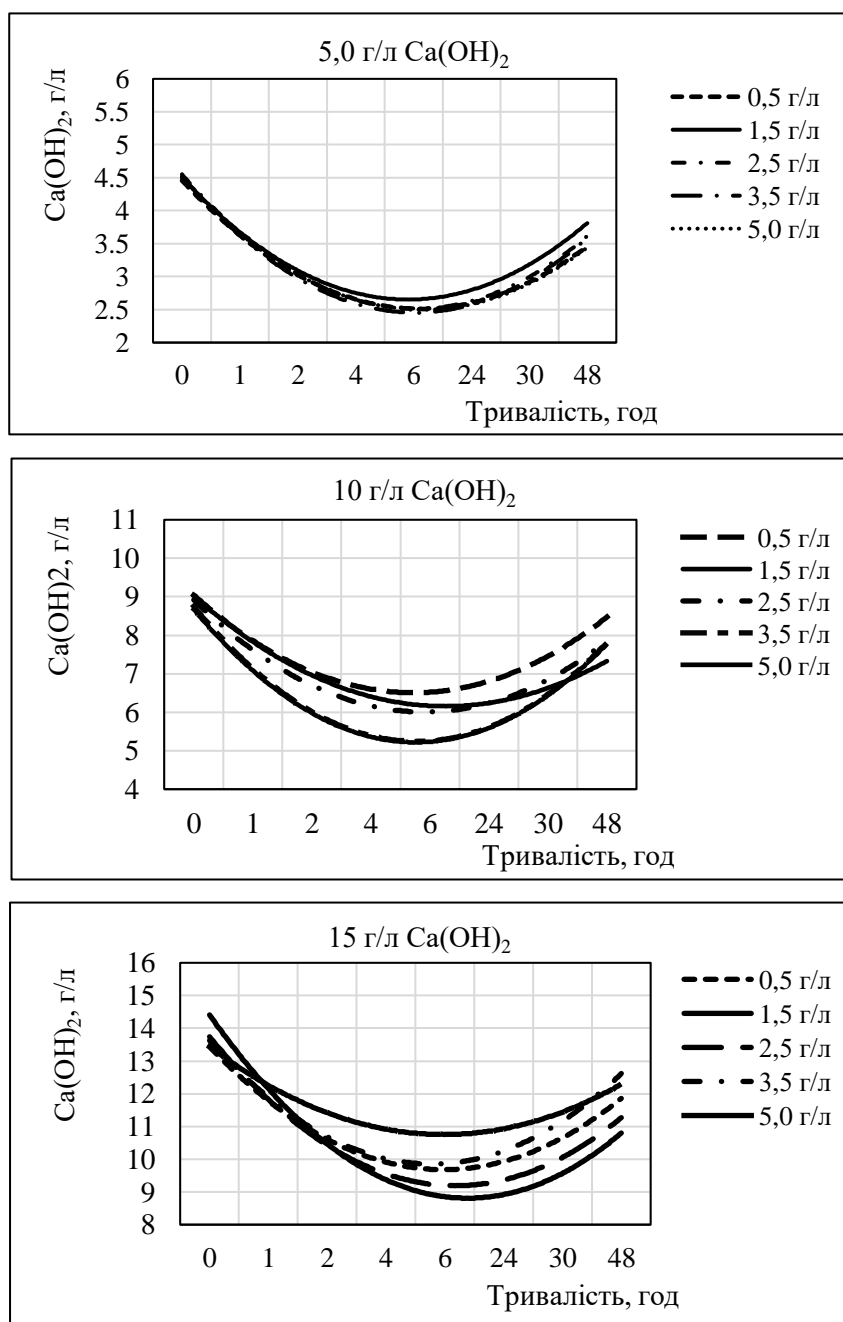


Рисунок 4.9 Кінетика сорбції-десорбції гідроксиду кальцію в залежності від витрати (концентрації) цеоліту

Це можна пояснити тим, що цеоліт спочатку сорбує гідроксид кальцію у вигляді іонів  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{OH}^-$ , а через певний час віддає їх назад у розчин.

Максимальне поглинання гідроксиду кальцію відбувається в одному часовому інтервалі (від 6,0 до 24,0 год) незалежно від концентрації гідроксиду кальцію або цеоліту. Проте, характер сорбції-десорбції іонів залежить від концентрації обох компонентів системи. Так, у розчинах гідроксиду кальцію концентрацією 5,0 г/л найменший ступінь сорбції-десорбції вапна спостерігається при концентрації цеоліту 1,5 г/л; найбільший ступінь сорбції – у разі концентрації цеоліту 3,5 г/л, а десорбції – 5,0 г/л.

У розчинах гідроксиду кальцію концентрацією 10,0 г/л найменший ступінь сорбції-десорбції вапна при концентрації цеоліту 0,5 г/л, найбільший – при 5,0 г/л. У розчинах гідроксиду кальцію концентрацією 15,0 г/л найменший ступінь сорбції-десорбції вапна має місце при концентрації цеоліту 5,0 г/л, найбільший – при 1,5 г/л.

Одержані дані використали у подальшому дослідженні процесу безсульфідного зоління, під час проведення якого мінеральну систему «гідроксид кальцію-цеоліт» застосовували після попереднього вистоювання протягом доби. Як і у попередній серії дослідів, процес відмочування виконували однаково для всіх груп – у чистій воді, без використання інших матеріалів.

Таблиця 4.13

Умови процесу зоління (цеоліт + гідроксид кальцію)

Група	Вид та витрата матеріалів, г/л			Група	Вид та витрата матеріалів, г/л		
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	цеоліт	$\text{Na}_2\text{S}$		$\text{Ca}(\text{OH})_2$	цеоліт	$\text{Na}_2\text{S}$
1	10,0	2,5	–	7	30,0	2,5	–
2		5,0	–	8		5,0	–
3		10,0	–	9		10,0	–
4	20,0	2,5	–	10	40,0	2,5	–
5		5,0	–	11		5,0	–
6		10,0	–	12		10,0	–
1к	10,0	–	–	13к	15,0	–	9,0

Варіанти обробки окремих груп відрізнялись видом та витратою реагентів під час зоління-зневолошування (Табл. 4.13-4.14): у дослідних групах застосували вапно у кількості 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 г/л в присутності 2,5; 5,0 та 10 г/л цеоліту; контрольну групу 1к обробляли лише одним гідроксидом кальцію при витраті 10,0 г/л; контрольну групу 13к – за відомою технологією сульфідно-вапняного зоління з використанням 15,0 г/л гідроксиду кальцію та 9,0 г/л сульфиду натрію. Загальна тривалість обробки однакова у всіх групах – 18 год.

Після відмочування вміст вологи у шкурі становив 74,2 %; температура зварювання була на рівні 64,0 °С. Процес зоління проходив без відхилень як у дослідних, так і у контрольних групах.

Таблиця 4.14

## Результати зоління (цеоліт + гідроксид кальцію)

Група	Витрата, г/л		Ca(OH) <sub>2</sub> у відпрац. р-ні		Голина						
					Мас. частка, %		Т <sub>зв</sub> , °С	Органолептична оцінка			
	Ca(OH) <sub>2</sub>	цеоліт	С, г/л	СВ, %	волога	мінерал. речов.		склопод. переріз	бубнява	підсід	знімання волосу
1к	10,0	0,0	4,7	53,0	80,5	6,2	57,0	+++	+++	+	++
1	10,0	2,5	4,5	57,0	80,2	8,7	57,0	+++	+++	-	++
2		5,0	3,4	66,0	80,9	8,9	56,5	+++	+++	-	++
3		10,0	3,4	66,0	80,7	9,3	56,0	+++	+++	-	++
4	20,0	2,5	8,4	58,0	81,5	9,7	58,0	+++	++	-	++
5		5,0	8,4	58,0	80,5	10,1	55,0	+++	+++	-	++
6		10,0	8,7	56,5	81,6	9,6	56,0	+++	++	+	+
7	30,0	2,5	14,5	51,7	81,1	9,8	58,0	+++	+++	-	++
8		5,0	15,2	49,3	82,9	10,3	55,0	+++	++	-	+++
9		10,0	16,8	44,0	82,8	11,0	56,0	+++	++	+	+
10	40,0	2,5	17,1	57,3	81,7	12,0	56,0	+++	+++	-	++
11		5,0	18,7	53,3	80,7	13,0	57,0	+++	+++	-	++
12		10,0	19,6	51,0	81,7	15,0	56,5	+++	++	-	+
13к*	15,0	Na <sub>2</sub> S	6,7	55,3	82,6	10,3	55,0	+++	+++	-	розчин.

Примітка: \* концентрація Na<sub>2</sub>S у відпрацьованому розчині 3,5 г/л; відпрацьовання 61,1 %; \*\* +++ дуже добре; ++ добре; + погано; - відсутнє; С – концентрація; СВ – ступінь відпрацьовання; Т<sub>зв</sub> – температура зварювання.

Проведення безсульфідного зоління з використанням гідроксиду кальцію у кількості 10,0-20,0 г/л за будь-якої витрати цеоліту (дослідні групи 1-6) покращує відпрацювання зольного розчину на 3,5-13,0 % абс. порівняно з чистовапняним (контрольна група 1к) та на 1,2-10,7 % порівняно з сульфідно-вапняним золінням (контрольна група 13к). Найкращий результат (СВ = 66,0 %) спостерігається у разі використання 10,0 г/л вапна та 5,0-10,0 г/л цеоліту (дослідні групи 2 та 3) (Табл. 4.14, Рис. 4.10).

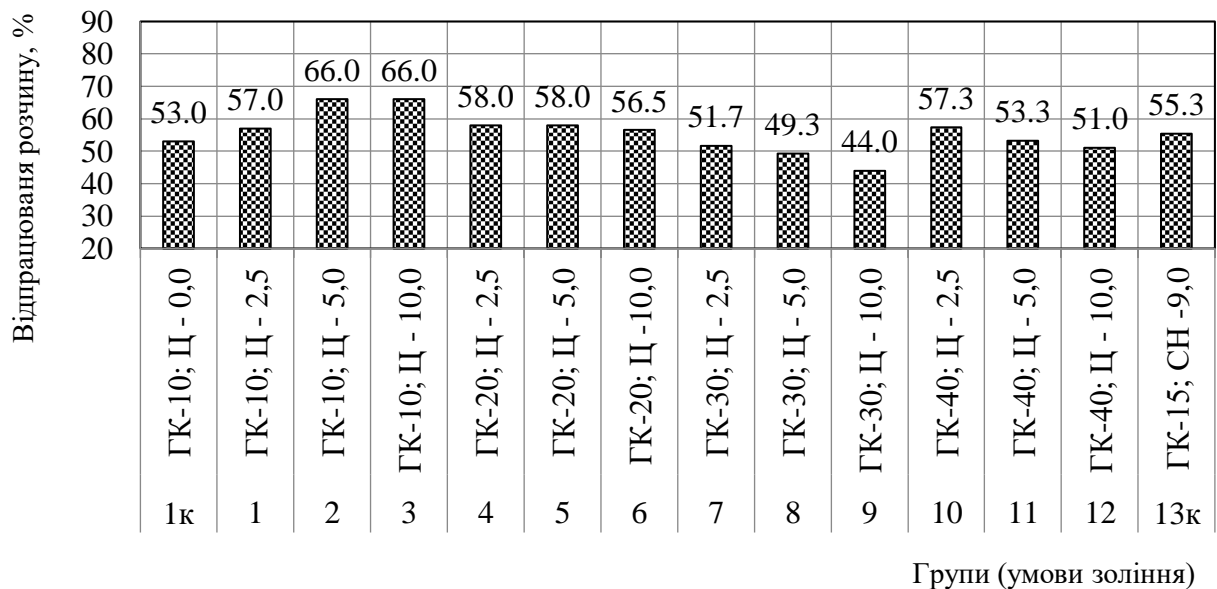


Рисунок 4.10 Вплив умов зоління на ступінь відпрацювання робочого розчину

Підвищення витрати гідроксиду кальцію до 30,0-40,0 г/л в цілому негативно позначається на відпрацюванні зольного розчину: порівняно з контрольними групами спостерігається зниження цього показника до 9-11 % абс.

Умови зоління не позначилися суттєво на вмісті вологи у голині та її температурі зварювання, які знаходилися на рівні 80-83 % та 55-58 °С відповідно. Більш вагомим був їх вплив на вміст золи у голині, який підвищувався зі збільшенням витрати мінеральних речовин на 5,0-20,0 % відн. (Табл. 4.14, Рис. 4.11).

Після зоління шкіряний напівфабрикат (голину) оцінювали органолептично: за наявністю склоподібного перерізу, бубняви, підсиду та легкості видалення волосу

з поверхні шкіри (Табл. 4.14). Гідроліз кератину мав місце лише у *контрольній групі 13к*, в інших групах волос видаляли механічно (вручну). При цьому волос знімався гірше – треба було прикладати більше зусиль для його видалення – у разі високої (10,0 г/л) витрати цеоліту для всіх витрат гідроксиду кальцію, крім 10,0 г/л.

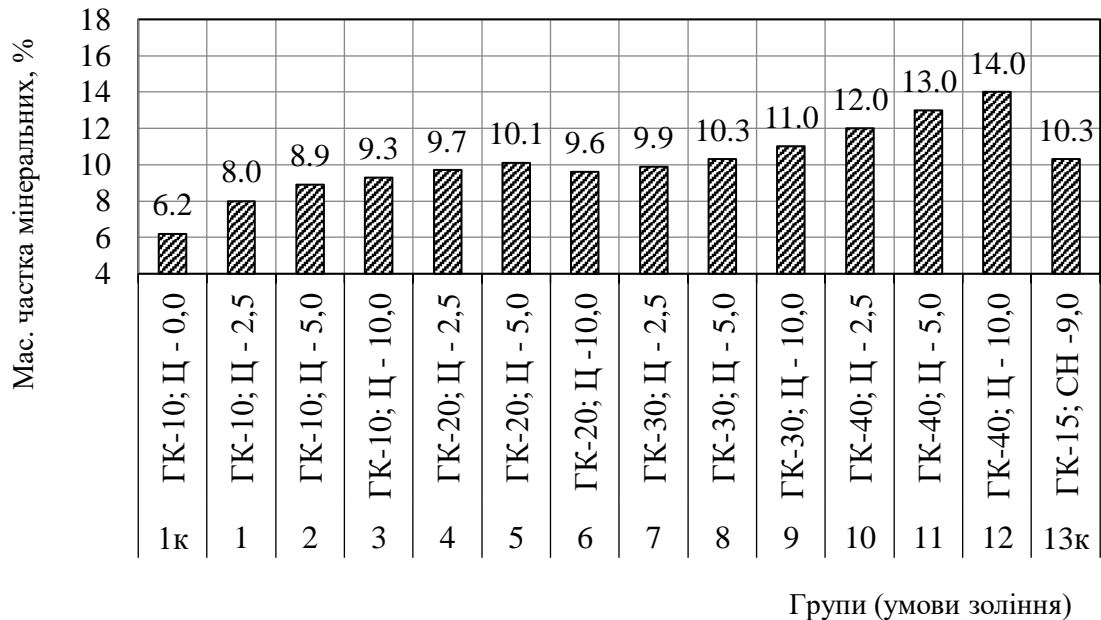


Рисунок 4.11 Вплив умов зоління на вміст мінеральних речовин у голині

Таким чином, за результатами даної серії дослідів встановлено можливість проведення безсульфідного зоління шляхом використання гідроксиду кальцію та природного мінералу цеоліту без погіршення якості голини, але з кращим відпрацюванням робочого розчину при витраті вапна не більше 20,0 г/л. З урахуванням результатів органолептичного оцінювання голини при концентрації вапна 20,0 г/л більш доцільна витрата цеоліту в межах 2,5-5,0 г/л.

### 4.3 Проведення підготовчих процесів з використанням ферментного препарату та цеоліту

На цьому етапі також використано овчину мокросоленого методу консервування (масова частка вологи 47,5 %, товщина 1,89 мм, температура

зварювання 64 °С). Групи зразків у кількості трьох штук у кожній підбирали за методом асиметричної бахроми та обробляли у ємності 10 дм<sup>3</sup> з вмонтованими полицями для перемішування зразків при обертанні зі швидкістю 18-20 хв<sup>-1</sup> на установці кулькового двовалкового млина М-188-01.

Відмочування двох дослідних груп I та II проводили з використанням 0,5 % ферментного препарату № 5 (Pellvit C) та 1,5 % карбонату натрію, а безсульфідне зоління – в присутності гідроксидів металів (концентрація 10,0 г/л) та цеоліту (концентрація 2,5 г/л). Відмінність між цими групами була у виборі лужного реагенту: у групі I це був гідроксид кальцію, у групі II гідроксид натрію.

Зразки контрольної групи IIIк обробляли за відомою методикою: відмочування в присутності 0,7 г/л сульфід натрію, сульфідно-вапняне зоління – 14,0 г/л гідроксиду кальцію та 9,0 г/л сульфід натрію (Табл. 4.15). Загальна тривалість зоління-зневолошування однакова для всіх груп – 18 год.

Для характеристики вихідної сировини, голини, вичиненої шкіри та робочих розчинів використали поширені у шкіряному виробництві методи кількісного аналізу, завдяки яким визначили ті показники, які дозволяють скласти достатнє уявлення про вплив умов обробки на формування структури та властивості шкіряних матеріалів. У роботі застосували метод виплавлення желатину за допомогою сучасного спектрофотометру марки Ulab 102UV – однопроменевого пристрою, що включає 128×64 точковий матричний ЖК-дисплей для колориметричного аналізу при діапазоні хвиль 190-1000 нм.

Ніяких відхилень під час обробки овчини за всіма варіантами не виникало. Після зоління у дослідних групах I та II проводили механічне зневолошування, яке у групі I проходило дещо легше, ніж у групі II. У контрольній групі IIIк волос повністю розчинився, тому механічне зневолошування виключили.

Експериментально було встановлено, що зоління з використанням цеоліту та зменшеної в 1,4 рази витрати гідроксидів лужних металів (групи I-II)

у порівнянні з сульфідно-вапняним золінням (група IIIк) покращує відпрацювання зольних розчинів на 7,8-15,0 % абс. При цьому вміст оксиду лужного металу у відпрацьованому розчині зменшується на 18,6-35,7 %. Особливо це проявляється у разі сумісного використання вапна з цеолітом (35,7 % проти 18,6 % у разі сумісного використання луку з цеолітом).

Таблиця 4.15

Порівняльне оцінювання способів проведення підготовчих процесів  
(цеоліт + MeOH)

Група	Умови обробки		Значення рН робочих розчинів				Відпрацьований зольний розчин			
	Відмочування	Зоління	Відмочування		Зоління		Me(OH)		Na <sub>2</sub> S	
			почат.	кінц.	почат.	кінц.	С, г/л	СВ, %	С, г/л	СВ, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I	0,5 % препарат № 5, 1,5 % сода	10 г/л Ca(OH) <sub>2</sub> 2,5 г/л цеоліт	9,5	8,8	11,5	11,3	2,70	73,0	–	–
II	0,5 % препарат № 5, 1,5 % сода	10 г/л NaOH 2,5 г/л цеоліт	9,5	8,8	11,7	11,3	3,42	65,8	–	–
IIIк	0,7 г/л Na <sub>2</sub> S	14 г/л Ca(OH) <sub>2</sub> 9,0 г/л Na <sub>2</sub> S	8,1	7,7	11,2	11,0	4,20	58,0	2,46	72,7

Продовження Таблиці 4.15

Голина				Вичинена шкіра					
T <sub>зв</sub> , °C	Набування, %	ГР, %	К-ть виплавл. желатину, %	T <sub>зв</sub> , °C	Товщина, мм	ГР, %	Мінер. речов., %	σ <sub>p</sub> , 10 МПа	L <sub>10</sub> , %
12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
54,0	27,4	81,4	7,25	69,5	0,67	89,2	7,49	5,8	22,5
52,5	50,0	74,6	5,65	67,5	0,58	85,4	7,06	4,1	24,5
53,0	38,3	74,8	7,50	69,5	0,69	85,6	7,10	4,9	20,7

Примітка: ГР - голинна речовина, σ<sub>p</sub> - межа міцності при розтягу, L<sub>10</sub> - видовження при напруженні 10 МПа.

Що стосується результатів хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань голини та шкіри, то з даних Табл. 4.15 випливає чітка залежність отриманих показників від умов обробки. Так, зоління гідроксидом кальцію в усіх випадках очікувано викликає менше набухання голини, ніж зоління гідроксидом натрію, проте, судячи по виплавленню желатину, воно сприяє більш повному видаленню міжволоконних білків.

Спільним для шкір *дослідної групи I* та *контрольної групи III* є більш високі показники міцності порівняно з *дослідною групою II*. За сукупністю показників більш привабливою виглядає *дослідна група I*, умови обробки якої дозволяють отримати міцну, наповнену шкіру при зменшеній витраті (або навіть при повному виключенні) екологічно шкідливих реагентів.

#### **Висновки до розділу 4**

Досліджено властивості, особливості структурної будови і технологічні можливості п'яти нових промислових ферментних препаратів та цеоліту – природного мінералу Сокирницького родовища на стадії відмочувально-зольних процесів у виробництві шкіряного пергаменту.

За допомогою незалежних аналітичних методів (осадження по казеїну, гідролізу казеїну, визначення вмісту білка за Бредфордом, диск-електрофорезу в модифікації «ензим-електрофорез») встановлено гетерогенний склад досліджуваних ферментних препаратів, які відносно застосованих субстратів виявляють протеолітичну активність. При цьому найбільша активність (особливо препарату № 5 /Pellvit C/) спостерігається в діапазоні рН 6,86-9,18.

За результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень встановлено функціональну природу ферментних препаратів – наявність різноманітних груп (-ОН, -NH, -NH<sub>2</sub>, -CH, -CH<sub>2</sub>, -COOH) та зв'язків, а також їх спорідненість з колагеном, яка виявляється у взаємодії, головним чином, з азотовмісними, гідроксильними та карбоксильними групами основного білка дерми. За



загальною кількістю значимих взаємодій  $Z_{знач}$  у системі «колаген-ферментний препарат» одержано послідовність: (колаген + препарат № 5 / Pellvit C/) > (колаген + препарат № 4 /Oropon ON-2/) > (колаген + препарат № 3 /Riberzym MPX/MPX 5/)  $\approx$  (колаген + препарат № 2 /Pellvit КАВ-Р/) > (колаген + препарат № 1 /Oropon DVP/). Експериментально підтверджено доцільність проведення процесу відмочування овечої сировини в присутності 0,5 % ферментного препарату № 5 (Pellvit C) та 1,5 % карбонату натрію, оскільки після 6-тигодинної обробки масова частка вологи в шкірі на 1,1-7,4 % вище порівняно з іншими дослідними групами та на 3,9 % – з контрольною. Встановлено пряму лінійну залежність між максимальною активністю ферментних препаратів та загальною кількістю взаємодій у системі «колаген-ферментний препарат», що призводять до утворення додаткових зв'язків, а також між загальною кількістю взаємодій у системі «колаген-ферментний препарат» та масовою часткою вологи у шкірі після відмочування.

За допомогою традиційного хімічного та сучасного енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу досліджено хімічний склад цеоліту (вміст вологи 4,9 %, мінеральних речовин 88,1 %, з них 65,9 % припадає на  $\text{SiO}_2$ ), а мікроскопічного аналізу – розмір його частинок (в середньому 150 мкм).

Досліджено гіпотезу сповільненої дії на шкіряну сировину гідроксиду кальцію при додаванні цеоліту, як речовини з високою адсорбційною здатністю. Гіпотеза передбачає такий механізм: поглинаючий комплекс цеоліту сорбує іони гідроксиду кальцію, а через деякий час поступово відбувається зворотній процес – цеоліт віддає назад у розчин іони  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{OH}^-$ . Це підтверджено результатами вивчення кінетики сорбції-десорбції гідроксиду кальцію цеолітом в залежності від концентрації вапна та мінералу. Розглянуто вплив умов зоління (вапняно-сульфідного та безсульфідного з використанням гідроксиду кальцію або натрію в присутності цеоліту) на формування структури та властивостей шкіряного напівфабрикату (голини) та готової шкіри (пергаменту). Встановлено доцільність безсульфідного вапняного зоління в

присутності цеоліту, яке дозволяє отримати міцну, наповнену шкіру при зменшеній витраті (або навіть при повному виключенні) екологічно шкідливих матеріалів.

Одержані результати використано у подальшому при створенні екологічно орієнтованої технології виробництва пергаменту зі шкірного покриву тварин.

## Розділ 5

### РОЗРОБКА ЕКОЛОГІЧНО ОРІЄНТОВАНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ШКІРЯНОГО ПЕРГАМЕНТУ

У цьому розділі на основі розроблених математичних моделей та багатокритеріальної оптимізації у вигляді узагальненої цільової функції визначено раціональні параметри підготовчих процесів – ферментативного відмочування та безсульфідного зоління в присутності цеоліту та зменшеної кількості гідроксиду кальцію, розроблено технологічну схему виробництва пергаменту. Наведено результати апробації нової екологічно орієнтованої технології виробництва пергаменту в умовах київського шкіряного підприємства ПрАТ «Чинбар», показано її переваги порівняно з відомою технологією.

#### 5.1 Визначення раціональних параметрів підготовчих процесів

Необхідність більш раціонального використання матеріальних ресурсів, а також екологізації шкіряного виробництва висуває досить жорсткі вимоги до способів проведення технологічних процесів та застосовуваних хімічних матеріалів. Відповідно до підготовчих процесів це стосується, насамперед, скорочення тривалості обробки, обмеженого використання або навіть повного виключення з технологічного циклу сульфиду натрію.

У попередніх дослідженнях (розділ 4) розглянута можливість використання у підготовчих процесах виробництва пергаменту зі шкур тварин екологічно безпечних матеріалів у вигляді протеолітичного ферментного препарату Pellvit C фірми TFL Ledertechnik GMBH (Німеччина) та цеоліту (природного мінералу Сокирницького родовища) з метою заміни сульфиду натрію та зменшення витрати гідроксиду кальцію. Експериментально встановлено, що відмочування в присутності ферментного препарату, а зоління з використанням гідроксиду кальцію

сумісно з цеолітом позитивно впливають на органолептичну оцінку, міцність шкіри, відпрацювання робочого розчину.

Для подальшого удосконалення технології виробництва шкіряного пергаменту у напрямку покращення екологічного імперативу та якості продукції необхідно визначити раціональні параметри підготовчих процесів у разі використання ферментного препарату при відмочуванні та мінеральних речовин при золінні. З цією метою застосували метод повного факторного експерименту типу  $2^3$  (Додаток Б), що дозволило мінімально обмежити кількість дослідів, побудувати математичну модель процесу, обрати найбільш раціональний варіант обробки [171].

Після серії попередніх дослідів визначили такі найбільш важливі фактори як:  $X_1$  – витрата ферментного препарату для процесу відмочування, %;  $X_2$  та  $X_3$  – відповідно витрата гідроксиду кальцію та цеоліту для процесу зоління, г/л, а також їх рівні варіювання (Табл. 5.1).

Таблиця 5.1

## Характеристика плану експерименту

Рівні та інтервал варіювання	$X_1$ витрата ферментного препарату, %	$X_2$ витрата гідроксиду кальцію, %	$X_3$ витрата цеоліту, %
Основний рівень	0,5	10,0	2,5
Інтервал варіювання	0,3	5,0	1,0
Верхній рівень	0,8	15,0	3,5
Нижній рівень	0,2	5,0	1,5

Дослідження виконували у лабораторних умовах у скляних ємностях об'ємом 1 л на установці для збовтування, завдяки чому забезпечувалися необхідний температурний режим та перемішування (частота обертання 8-10 хв<sup>-1</sup>). У якості вихідної сировини використали овчину, при цьому для виключення впливу топографічних ділянок групи комплектували за методом асиметричної бахроми. Умови обробки наведено у Табл. 5.2-5.3.

За вихідні змінні (функції відгуку) обрали показники голини, які дають достатньо повне уявлення про ефективність проведення відмочувально-зольних процесів:  $Y_1$  – температура зварювання, °С;  $Y_2$  – загальна деформація, %;  $Y_3$  – виплавлення желатину, %.

Для статистичної обробки одержаних даних й отримання математичної моделі процесів відмочування та зоління застосували критерії Стьюдента  $t$ , який дозволяє встановити значущість коефіцієнтів рівняння регресії, Фішера  $F$  – виявляє адекватність /правомірність/ встановлених залежностей та Кохрена  $G$  – підтверджує відтворюваність результатів експерименту) з використанням комп'ютерної програми MathCAD [172].

Таблиця 5.2

Параметри відмочувально-зольних процесів та операцій

Процес, операція	РК	Температура, °С	Матеріал	Тривалість, год	Примітка
Промивання	4,0	20–25	вода	0,5	постійне обертання
Відмочування	4,0	30–35	Табл. 5.3	6,0	те саме
Промивання	4,0	почат. 28–30 кінцев. 20–25	вода	0,5	-«-«-«-«-
Міздріння	–	–	–	–	–
Промивання	4,0	20–25	вода	0,5	постійне обертання
Зоління	4,0	25-26	Табл. 5.3	18,0	перемінний режим

Таблиця 5.3

Витрата матеріалів

Група	Витрата, г/л				
	Відмочування		Зоління		
	фермент. препарат*	карбонат натрію	гідроксид кальцію	цеоліт	сульфід натрію
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
1	0,8	1,5	15,0	3,5	-
2	0,8	1,5	15,0	1,5	-

Продовження Таблиці 5.3

1	2	3	4	5	6
3	0,8	1,5	5,0	3,5	-
4	0,8	1,5	5,0	1,5	-
5	0,2	1,5	15,0	3,5	-
6	0,2	1,5	15,0	1,5	-
7	0,2	1,5	5,0	3,5	-
8	0,2	1,5	5,0	1,5	-
9к	-	-	15,0	-	9,0

Примітка: \* Pellvit C

Після обробки результатів експерименту (Табл. 5.4) отримали адекватні математичні моделі рівнянь регресії 5.1–5.3 в кодованих одиницях, які описують залежності найбільш вагомих показників шкіряного напівфабрикату (голини) від витрати основних матеріалів.

Таблиця 5.4

## Значення факторів та параметри оптимізації

Група	Значення факторів			Значення функцій відгуку								
				Температура зварювання, °С			Загальна деформація, %			Виплавлення желатину, %		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1u'</sub>	Y <sub>1u''</sub>	Y <sub>1u</sub>	Y <sub>2u'</sub>	Y <sub>2u''</sub>	Y <sub>2u</sub>	Y <sub>3u'</sub>	Y <sub>3u''</sub>	Y <sub>3u</sub>
1	+1	+1	+1	54,0	54,5	54,3	69,4	69,1	69,3	9,9	9,9	9,9
2	+1	+1	-1	56,0	56,0	56,0	62,9	64,5	63,7	12,1	11,0	11,6
3	+1	-1	+1	64,0	63,0	63,5	43,8	44,0	43,9	7,9	7,7	7,8
4	+1	-1	-1	62,0	63,0	62,5	53,1	56,5	54,8	8,7	7,8	8,3
5	-1	+1	+1	61,5	61,0	61,3	64,0	63,8	63,9	10,0	9,6	9,8
6	-1	+1	-1	60,0	60,0	60,0	61,4	60,0	60,7	10,5	10,2	10,4
7	-1	-1	+1	63,0	62,5	62,8	56,3	62,0	59,2	8,3	9,6	8,9
8	-1	-1	-1	66,0	65,0	65,5	49,7	50,8	50,3	8,0	7,0	7,5

Коефіцієнти при незалежних змінних вказують на силу впливу факторів. Так, чим більше чисельна величина коефіцієнта, тим більший вплив чинить фактор. Якщо коефіцієнт має знак плюс, то зі збільшенням значення фактора параметр оптимізації збільшується, а якщо мінус, то зменшується. Величина коефіцієнта відповідає внеску даного фактора у величину параметра оптимізації при переході фактора з нульового рівня на верхній або нижній.

**Температура зварювання:**

$$\hat{Y}_1 = 60,72 - 1,66X_1 - 2,84X_2 - 1,09X_1X_2 - 0,84X_1X_2X_3 \quad (5.1)$$

Критерій Фішера = 1,28 <  $F_{табл}$  = 3,69 (рівень значущості  $\alpha = 0,05$ ; число ступенів свободи у знаменнику  $f1 = 8$ ; число ступенів свободи у числівнику  $f2 = 6$ ), рівняння адекватне. Похибка досліду 0,68 %.

Критерій Кохрена = 0,27 <  $G_{табл}$  = 0,68 (рівень значущості  $\alpha = 0,05$ ; число ступенів свободи  $f1 = m - 1 = 1$ ; число ступенів свободи  $f2 = N = 8$ ), дисперсія відтворювана, похибка досліду 0,47 %.

Критерій Стьюдента = 2,31, тоді  $t_{b0} = 354,74 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b1} = 9,68 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b2} = 16,61 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b3} = 1,64 < t_{табл}$ , незначущий;  $t_{b12} = 6,39 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b13} = 0,55 < t_{табл}$ , незначущий;  $t_{b23} = 0,91 < t_{табл}$ , незначущий;  $t_{b123} = 4,93 > t_{табл}$ , значущий. Похибка досліду 0,1 %.

**Загальна деформація:**

$$\hat{Y}_2 = 58,21 + 6,18X_3 + 2,38X_1X_2 - 2,18X_1X_3 + 2,77X_1X_2X_3 \quad (5.2)$$

Критерій Фішера = 2,22 <  $F_{табл}$  = 3,69 (рівень значущості  $\alpha = 0,05$ ; число ступенів свободи у знаменнику  $f1 = 8$ ; число ступенів свободи у числівнику  $f2 = 6$ ), рівняння адекватне. Похибка досліду 2,5 %.

Критерій Кохрена = 0,65 <  $G_{табл}$  = 0,68 (рівень значущості  $\alpha = 0,05$ ; число ступенів свободи  $f1 = m - 1 = 1$ ; число ступенів свободи  $f2 = N = 8$ ), дисперсія відтворювана, похибка досліду 6,2 %.

Критерій Стьюдента = 2,31, тоді  $t_{b0} = 93,18 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b1} = 0,47 < t_{табл}$ , незначущий;  $t_{b2} = 9,89 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b3} = 1,35 < t_{табл}$ , незначущий;  $t_{b12} = 3,81 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b13} = 3,49 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b23} = 2,15 < t_{табл}$ , незначущий;  $t_{b123} = 4,43 > t_{табл}$ , значущий. Похибка 0,1 %.

**Виплавлення желатину**

$$\hat{Y}_3 = 9,26 + 1,14X_2 \quad (5.3)$$

Критерій Фішера = 1,67 <  $F_{табл}$  = 3,69 (рівень значущості  $\alpha = 0,05$ ; число ступенів свободи у знаменнику  $f1 = 8$ ; число ступенів свободи у числівнику  $f2 = 5$ ), рівняння адекватне. Похибка досліду 0,79 %.

Критерій Кохрена =  $0,34 < G_{табл} = 0,68$  (рівень значущості  $\alpha = 0,05$ ; число ступенів свободи  $f1 = m - 1 = 1$ ; число ступенів свободи  $f2 = N = 8$ ), дисперсія відтворювана, похибка досліду  $0,63 \%$ .

Критерій Стьюдента =  $2,31$ , тоді  $t_{b0} = 46,86 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b1} = 0,57 < t_{табл}$ , незначущий;  $t_{b2} = 5,76 > t_{табл}$ , значущий;  $t_{b3} = 0,76 < t_{табл}$ , незначущий;  $t_{b12} = 1,08 < t_{табл}$ , незначущий;  $t_{b13} = 1,9 < t_{табл}$ , незначущий;  $t_{b23} = 2,02 < t_{табл}$ , незначущий;  $t_{b123} = 0,51 < t_{табл}$ , незначущий. Похибка  $0,1 \%$ .

Для управління технологічним процесом одержані рівняння можна виразити через натуральні перемінні, користуючись співвідношенням:

$$X_1 = \frac{x_1 - x_{01}}{\Delta X_1} = \frac{x_1 - 0,5}{0,3} \quad (5.4),$$

$$X_2 = \frac{x_2 - x_{02}}{\Delta X_2} = \frac{x_2 - 10,0}{5,0} \quad (5.5),$$

$$X_3 = \frac{x_3 - x_{03}}{\Delta x_3} = \frac{x_3 - 2,5}{1,0} \quad (5.6),$$

де  $x_{01}$ ,  $x_{02}$ ,  $x_{03}$  – значення факторів в центрі плану;  $\Delta x$  – інтервал варіювання.

Тоді рівняння (5.1) матиме такий вигляд:

$$Y_1 = 58,68 + 1,73x_1 - 0,91x_2 + 0,93x_3 + 0,68x_1x_2 + 0,09x_2x_3 - 0,18x_1x_2x_3 \quad (5.7).$$

Аналізуючи рівняння 5.7, можна зробити висновок, що показник температури зварювання збільшується зі збільшенням витрати ферментного препарату ( $x_1$ ) та цеоліту ( $x_3$ ), але зменшується зі збільшенням витрати гідроксиду кальцію ( $x_2$ ); при цьому внесок фактора «витрата ферментного препарату» у даний параметр оптимізації майже вдвічі більший від внеску двох інших факторів – «витрати гідроксиду кальцію» та «витрати цеоліту». Виявлено позитивний взаємний вплив «витрата ферментного препарату-витрата гідроксиду кальцію» ( $x_1x_2$ ) та «витрата гідроксиду кальцію-витрата цеоліту» ( $x_2x_3$ ), але відсутній ефект взаємодії «витрата ферментного препарату-витрата цеоліту» ( $x_1x_3$ ). Взаємодія всіх трьох факторів ( $x_1x_2x_3$ ) має негативний вплив.

Рівняння (5.2) перетвориться на рівняння (5.8):

$$Y_2 = 64,20 + 2,31x_1 - 1,51x_2 + 6,29x_3 - 8,24x_1x_2 - 0,3x_2x_3 - 0,61x_1x_2x_3 \quad (5.8)$$



Рівняння 5.8 показує, що на загальну деформацію найбільший вплив має витрата природного мінералу ( $x_3$ ): чим вона більше, тим більше значення параметра оптимізації. Також показник загальної деформації збільшується зі збільшенням витрати ферментного препарату ( $x_1$ ), а от дія гідроксиду кальцію ( $x_2$ ) протилежна. Обидві значимі взаємодії – «витрата ферментного препарату-витрата гідроксиду кальцію» ( $x_1x_2$ ) та «витрата гідроксиду кальцію-витрата цеоліту» ( $x_2x_3$ ) – мають від’ємний знак. Це свідчить про те, що одночасне зменшення, як і одночасне збільшення, значень цих факторів призводить до зменшення параметра оптимізації (без урахування лінійних ефектів). Ефект взаємодії трьох факторів ( $x_1x_2x_3$ ) також має негативний вплив на показник загальної деформації: зі збільшенням витрат всіх матеріалів даний показник зменшується.

Рівняння (5.3) перетвориться на рівняння (5.9):

$$Y_3 = 6,98 + 0,23x_2 \quad (5.9)$$

Рівняння 5.9, як і відповідне кодоване рівняння, вказує на те, що на виплавлення желатину впливає лише один фактор – витрата гідроксиду кальцію ( $x_2$ ): чим вона більше, тим більше значення даного показника.

Аналіз отриманих рівнянь 5.7–5.9 дозволяє зробити висновок, що на показники оптимізації параметрів відмочувально-зольних процесів в обраному факторному діапазоні всі фактори мають різний вплив.

Крім оцінювання впливу умов підготовчих процесів на показники шкіряного напівфабрикату у вигляді голини, не менш важливим було з’ясувати їх вплив на показники вичиненої шкіри (готового пергаменту). З цією метою для порівняння обробили ще одну *контрольну групу 9к* за відомою технологією, що передбачає використання сульфідів натрію при відмочуванні та золінні при витраті 0,7 та 9,0 г/л відповідно; витрата гідроксиду кальцію при золінні – 15,0 г/л. Після сушіння та оздоблення зразків пергаменту всіх груп виконали їх фізико-механічні випробування, одержані результати наведено у Табл. 5.5. Остаточний вибір найбільш раціонального варіанту обробки в межах експерименту для показників

готового пергаменту здійснили на підставі розрахунку узагальненої багатокритеріальної цільової функції  $U_{zag,r}$  [150] (Додаток В).

Таблиця 5.5

## Фізико-механічні показники пергаменту

Група	Межа міцності при розтягу, 10 МПа	Відносне видовження при розриві, %	Температура зварювання, °С	Товщина, мм	$U_{zag,r}$
1	4,8	37,0	64,0	0,86	0,059
2	6,0	34,0	60,5	0,66	0,083
3	6,7	37,0	66,0	0,72	0,036
4	4,0	36,0	64,0	0,74	0,078
5	5,9	29,0	63,5	0,52	0,098
6	6,8	40,5	62,0	0,72	0,056
7	6,3	40,0	65,0	0,70	0,041
8	6,9	29,0	68,0	0,56	0,083
9к	5,9	30,0	68,0	0,84	0,061

З даних Табл. 5.5 видно, що найменші значення узагальненої багатокритеріальної цільової функції  $U_{zag,r} = 0,036-0,041$ , тобто найбільш прийнятні умови підготовчих процесів виготовлення пергаменту з овчини у дослідних групах 3 та 7:

- витрата ферментного препарату при відмочуванні – 0,8 або 0,2 г/л;
- витрата гідроксиду кальцію при золінні – 5,0 г/л;
- витрата цеоліту при золінні – 3,5 г/л.

На підставі перевірки одержаних результатів у лабораторних та виробничих умовах для надання необхідних пружно-пластичних властивостей пергаменту рекомендується проводити додаткову обробку гідроксидом кальцію при витраті 5,0 г/л. Поступове введення лужного реагенту при основному та додатковому золінні покращує рівномірність розподілу матеріалів в товщі дерми, що позитивно позначається не лише на показниках якості шкіри, а й на її виході по площі (Табл. 5.6).

## **5.2 Розробка технології виробництва пергаменту з використанням у підготовчих процесах ферментного препарату та цеоліту**

Згідно з багаточисельними дослідженнями, одним з чинників негативного впливу на навколишнє середовище є діяльність підприємств шкіряної промисловості. Тому питання впровадження природозберігаючих технологій у сфері життєдіяльності стоїть особливо гостро. Основною причиною забруднення поверхневих вод є скид на очисні споруди неочищених промислових стоків, які забруднені поверхнево-активними речовинами, іонами важких металів, сульфідами, сульфатами, різноманітними барвниками, дубильними речовинами тощо, що має катастрофічні наслідки для природних водойм – забруднення води, повітря, замори риби і, врешті-решт, перетворення чистої водойми на болото. Очищення стоків потребує значних затрат, що призводить до збільшення собівартості продукції. Як наслідок, існує тенденція до закриття зольно-дубильних цехів шкіряних заводів в Європі, переміщення їх виробництва до країн, що розвиваються [173].

Технології відмочувально-зольних процесів з використанням гідроксиду кальцію та сульфіду натрію, відносяться до екологічно небезпечних через високу кількість застосовуваних хімічних реагентів. В процесі зоління шкур із спалюванням шерсті підвищується рівень забруднення стічних вод, що містять білкові продукти у розчинному вигляді або ж у формі завислих речовин. Наявність цих речовин, а також малорозчинного гідроксиду кальцію і токсичного сульфіду натрію ускладнює роботу очисних споруд та представляє небезпеку для біоценозу водойм. Спроби заміни шкідливих неорганічних речовин часто призводять до застосування більш дорогих амінів, тіорганічних сполук або ж до погіршення якості голини і тим самим готової шкіри [173,174].

З урахуванням результатів дослідження відмочувально-зольних процесів виготовлення пергаменту розроблено технологію його виробництва (Рис. 5.1).

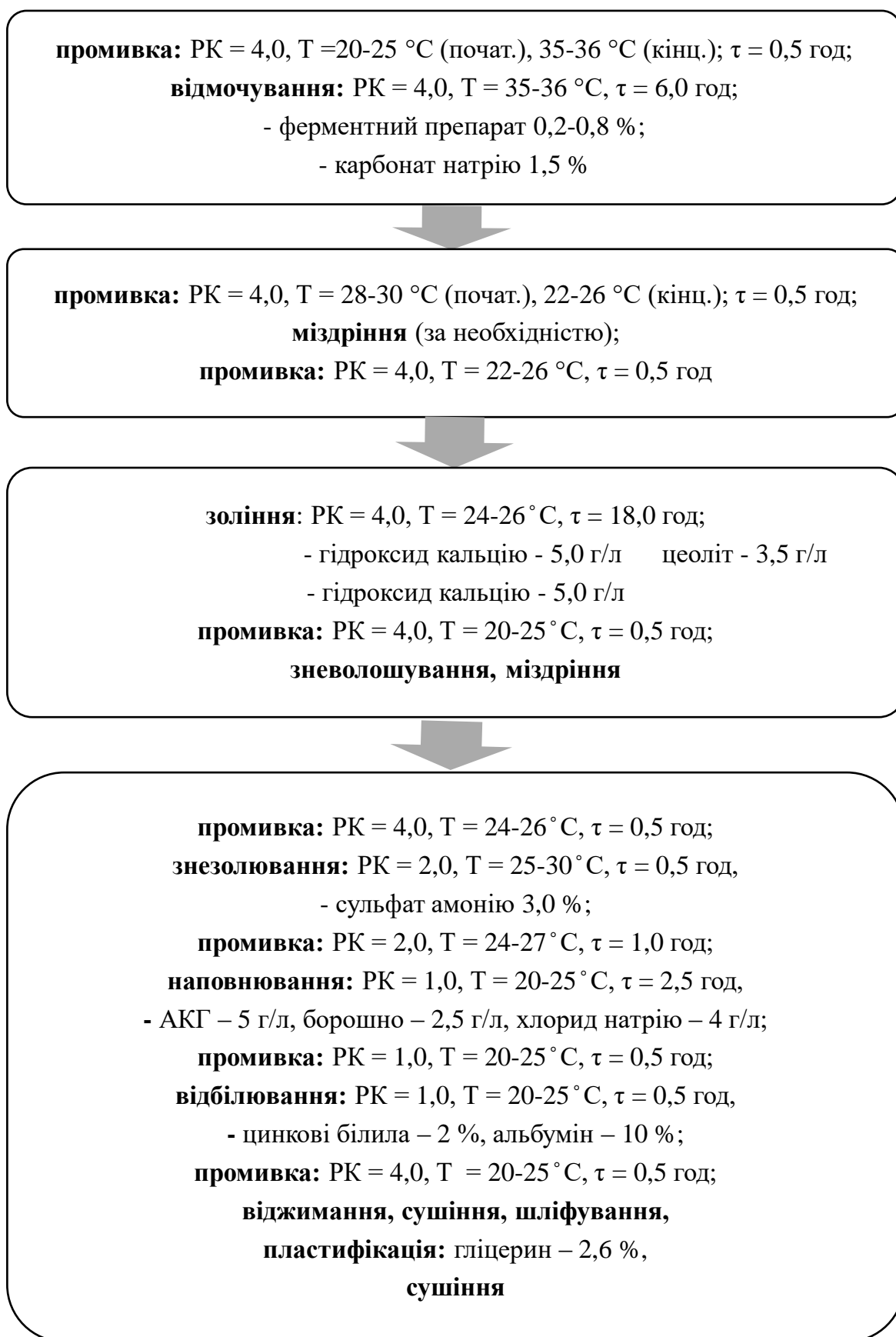


Рисунок 5.1 Схема технології виробництва шкіряного пергаменту з овчини

В умовах київського шкіряного підприємства ПрАТ «Чинбар» проведено апробацію розробленої технології виробництва шкіряного пергаменту різного цільового призначення (для виготовлення музичних інструментів та сувенірів, проведення реставраційних робіт) з використанням у якості сировини овчини мокросолоного методу консервування (*Додаток Г*).

Ферментативне відмочування проводили після промивки сировини при рідинному коефіцієнті 4,0 з поступовим підвищенням температури до 36 °С протягом 0,5 год. Спочатку дозували ферментний препарат, а через 10 хв після його розчинення карбонат натрію; витрату матеріалів визначали з урахуванням активності ферментних препаратів та маси сировини. Після відмочування протягом 6,0 год проводили промивку при РК 4,0, температурі 28-30 °С (почат.), 22-26 °С (кінц.) протягом 0,5 год та міздріння у сировині.

Таблиця 5.6

## Порівняльна оцінка технологій виробництва шкіряного пергаменту

Показник	Технологія	
	відома	нова
Межа міцності при розтягу, 10 МПа	5,80	6,46
Видовження при напруженні 10 МПа, %	20,7	22,5
Товщина, мм	0,69	0,67
Загальна деформація, %	56,04	57,06
Температура зварювання, °С	69,0	69,5
Масова частка, %:		
- волога	13,9	14,1
- голинна речовина*	84,6	85,4
- мінеральні речовини*	8,10	7,49
Вихід по площі, %	92,5	93,0
<i>Відпрацьований розчин після підготовчих процесів:</i>		
Вміст сульфиду натрію, г/л	2,90	–
Вміст гідроксиду кальцію, г/л	4,18	2,66

Примітка: \* у перерахунку на абсолютно суху речовину

Процес зоління-зневолошування здійснювали за таких параметрів: РК 4,0, температура 24-26 °С, тривалість 18,0 год; витрата гідроксиду кальцію 5,0 г/л, природного мінералу цеоліт – 3,5 г/л; при цьому ці матеріали попередньо на

24,0 год об'єднували у водному розчині. З метою збільшення ступеня бубняви голини й надання пергаменту необхідних пружно-пластичних властивостей за 6,0 год до закінчення процесу зоління дозували ще 5,0 г/л гідроксиду кальцію. Далі при РК 4,0, температурі 20-25 °С, проводили промивку голини протягом 0,5 год. Після механічного знімання волосу та міздріння голину знову промивали (РК 4,0, температура 20-25 °С, тривалість 0,5 год).

Процес знезолювання проводили при РК 2,0, температурі 25-30 °С, протягом 0,5 год з використанням сульфату амонію – 3,0 %. Після останнього виконувалася промивка (РК 2,0, температура 24-27 °С, тривалість 1,0 год).

При наступному наповнюванні застосували алюмокалієві галуни – 5 г/л, пшеничне борошно – 2,5 г/л та хлорид натрію – 4 г/л ( РК 1,0, температура 20-25 °С, тривалість 2,5 год). По закінченні процесу наповнювання проводили промивку (РК 1,0, температура 20-25 °С, протягом 0,5 год).

Процес відбілювання здійснювали за таких параметрів: РК 1,0, температура 20-25 °С, тривалість 0,5 год; витрата цинкових білил – 2,0 %, альбуміну (сухого яєчного білка) – 10,0 % з наступною промивкою (РК 4,0, температура 20-25 °С, тривалість 0,5 год).

Після промивки виконувалося віджимання, сушіння (у натягнутому стані), шліфування, пластифікація (гліцерин – 2,6 %).

Ніяких ускладнень під час обробки дослідної партії не виявлено. За органолептичною оцінкою, показниками хімічного аналізу та фізико-механічних випробовувань голина та готовий пергамент не поступалися контрольним. Для екологічного оцінювання розробленої технології провели аналіз відпрацьованих зольних розчинів (Табл 5.6).

Таким чином, результати апробації підтверджують ефективність нової технології виробництва шкіряного пергаменту, яка полягає у виключенні з технологічного циклу сульфід натрію, зменшенні витрати та більш раціональному використанні сировинних та матеріальних ресурсів (витрата гідроксиду кальцію зменшується на 30 %, а вихід по площі зростає на 0,5 %),

покращенні фізико-механічних показників шкіри (підвищення межі міцності на 10,2 %) та складу стічних вод (відсутність сульфідів, зменшення вмісту гідроксиду кальцію у відпрацьованому зольному розчині в 1,6 рази).

### **Висновки до розділу 5**

На основі розроблених математичних моделей та багатокритеріальної оптимізації у вигляді узагальненої цільової функції визначено раціональні параметри підготовчих процесів виробництва пергаменту у вигляді ферментативного відмочування та безсульфідного зоління в присутності цеоліту та меншої кількості гідроксиду кальцію.

За результатами проведених досліджень розроблено екологічно орієнтовану технологію виробництва шкіряного пергаменту, яка передбачає відмочування сировини ферментним препаратом Pellvit C у кількості 0,2-0,8 % з додаванням 1,5 % карбонату натрію при температурі 35-36 °C протягом 6,0 год. Процес зоління-зневолошування здійснюється за таких параметрів: РК 4,0, температура 25-26 °C, тривалість 18,0 год, витрата гідроксиду кальцію 5,0 г/л, цеоліту – 3,5 г/л. З метою підвищення ступеня бубняви голини, надання дермі необхідних пружно-пластичних властивостей за 6,0 год до закінчення процесу дозується ще 5,0 г/л гідроксиду кальцію.

Результати лабораторних досліджень підтверджені результатами апробації нової технології в умовах діючого підприємства ПрАТ «Чинбар». Порівняно з відомою технологією розроблена повністю виключає використання екологічно небезпечного сульфиду натрію з процесів відмочування та зоління, на 30 % зменшує витрату гідроксиду кальцію; при цьому вихід шкір по площі зростає на 0,5 %, межа міцності на 10,2 %; через відсутність сульфідів та зменшення в 1,6 рази вмісту гідроксиду кальцію у відпрацьованому зольному розчині покращується склад стічних вод.

Технологічну ефективність нової розробки можна пояснити, по-перше, особливостями взаємодії у системі «колаген-ферментний препарат» при відмочуванні, які полягають в утворенні зв'язків з азотовмісними, гідроксильними та карбоксильними групами білка, що сприяє підвищенню активності ферменту та обводненню шкіри; по-друге, сорбційно-десорбційними процесами у системі «гідроксид кальцію-цеоліт», завдяки яким регулюється концентрація гідроксиду кальцію у розчині, здійснюється його поступовий вплив на шкіру, внаслідок чого забезпечується більш рівномірний розподіл та краща фіксація реагентів у структурі дерми, підвищуються показники міцності, виходу шкіри по площі. Екологічний імператив розробленої технології ґрунтується на зменшенні кількості або взагалі повному виключенні з обігу екологічно небезпечних матеріалів.

Очікуваний економічний ефект від впровадження нової технології становитиме 1,97 грн у перерахунку на 1 м<sup>2</sup> за рахунок більш раціонального використання дефіцитної та досить дорогої на сьогоднішній день шкіряної сировини та хімічних матеріалів.



## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливе науково-технічне завдання – розроблено технологію виробництва шкіряного пергаменту з використанням у підготовчих процесах сучасного ферментного препарату та вітчизняного природного мінералу цеоліту.

2. За результатами порівняльного оцінювання відомих технологій виробництва пергаменту та аналізу виготовлених за цими технологіями шкір розроблено підходи до створення нової технології шляхом удосконалення відмочувально-зольних процесів у напрямку зменшення кількості або повного виключення екологічно небезпечних матеріалів при збереженні якості шкіряного напівфабрикату та готової шкіри.

3. Визначено особливості будови, фізико-хімічні властивості і технологічну придатність для проведення підготовчих процесів у виробництві пергаменту нового ферментного препарату протеолітичної дії Pellvit C та природного мінералу цеоліту Сокирницького родовища.

4. Встановлено особливості взаємодії у системі «колаген-ферментний препарат» при відмочуванні, які полягають у взаємодії препарату з азотовмісними, гідроксильними та карбоксильними групами білка, що сприяє підвищенню активності ферменту та обводненню шкіри при відмочуванні; а також особливості сорбційно-десорбційних процесів у системі «гідроксид кальцію-цеоліт», завдяки яким регулюється концентрація гідроксиду кальцію у розчині, здійснюється його поступовий вплив на шкіру, внаслідок чого забезпечується більш рівномірний розподіл та краща фіксація реагентів у структурі дерми, підвищуються показники міцності та виходу шкіри по площі.

5. На основі розроблених математичних моделей та багатокритеріальної оптимізації у вигляді узагальненої цільової функції встановлено раціональні параметри відмочувально-зольних процесів при виготовленні пергаменту.

6. За результатами проведених досліджень розроблено та апробовано у виробничих умовах екологічно орієнтовану технологію виробництва пергаменту з овечої сировини, яка передбачає ферментативне відмочування в присутності препарату Pellvit C у кількості 0,2-0,8 % з додаванням 1,5 % карбонату натрію при температурі 35-36 °C протягом 6 год. Процес зоління здійснюється зі збереженням шерсті при температурі 25-26 °C протягом 18 год, витрата гідроксиду кальцію 5,0 г/л, цеоліту 3,5 г/л. З метою підвищення ступеня бубняви голини, надання дермі необхідних пружно-пластичних властивостей за 6,0 год до закінчення процесу дозується ще 5,0 г/л гідроксиду кальцію. Порівняно з відомою технологією розроблена повністю виключає використання екологічно небезпечного сульфідів натрію, на 30 % зменшує витрату гідроксиду кальцію; при цьому вихід шкір по площі зростає на 0,5 %, а межа міцності при розтягу на 10,2 %; через відсутність сульфідів та зменшення у 1,6 рази вмісту гідроксиду кальцію у відпрацьованому зольному розчині покращується склад промислових стічних вод.

7. Очікуваний економічний ефект від впровадження нової технології становитиме 1,97 грн у перерахунку на 1 м<sup>2</sup> готової шкіри внаслідок більш раціонального використання дефіцитної та досить дорогої на сьогоднішній день шкіряної сировини, зменшення витрати хімічних матеріалів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Палеха Ю. М., Леміш Н. О. Загальне документознавство : навч. посіб. Київ : Ліра-К, 2008. 395 с.
2. Parchment (the good, the bad and the ugly). [Электронный ресурс] – Режимдоступу:<https://www.khanacademy.org/humanities/medievalworld/medievalbook/making-medieval-book/a/parchment-the-good-the-bad-and-the-ugly>.
3. Большая советская энциклопедия: в 30 т. / ред. А. М. Прохоров. 3-е изд. Москва : СЭ., 1969-1978.
4. Киреева В. Н. Средневековый пергамент : сравнительный анализ технологий (по историческим и экспериментальным данным) : автореф. дисс. ... канд. культурол. наук : 24.00.03 – Музееведение, консервация и реставрация историко-культурных объектов. Москва : Гос. науч.-исслед. ин-т реставрации, 1998. 16 с.
5. Дзендзелюк Л. С., Льода Л. М., Стемпіцька Ю. С. Виготовлення пергаменту. Теорія і практика матеріально-художньої культури : зб. матеріалів VIII електрон. науков. конф. (Харків, 20 грудня 2006 р.). Харків : ХДАДМ, 2006. С. 17-19.
6. Колесник Т. О., Андреева О. А., Майстренко Л. А., Асаулова О. В. Пергамент : особливості виготовлення, структура та властивості. Вісник МДУ. 2016. №21 (16). С. 25-31.
7. Колесник Т. О., Андреева О. А., Майстренко Л. А. Дослідження способів виготовлення, структури та властивостей шкіряного пергаменту. Вісник ХНУ. Технічні науки. 2017. №2 (247). С. 79-83.
8. Адакіна Н. І., Колесник Т. О., Андреева О. А. Технологічні особливості різних способів виготовлення пергаменту. Вісник ХНУ. Технічні науки. 2018. №1. (257). С. 187-192.

9. Колесник Т. О., Андреева О. А., Ніконова А. В. Дія води та електролітів на властивості шкіряного пергаменту. Вісник ХНУ. Технічні науки. 2018. №6 (267). С. 54-57.

10. Kolesnyk T. O., Andreyeva O. A., Nikonova A. V., Savchuk O. M. Investigation of the perspiration resistance and accelerated ageing of parchment. Materials Science and Engineering : IOP Conference Series. 2018. Vol. 500. P. 1-6.

11. Raksha N., Halenova T., Vovk T., Savchuk O., Andreyeva O., Nikonova A., Kolesnyk T. The collagen state within the parchment after influence of artificial aging. Leather and Footwear Journal. 2019. 19 (2). P. 141-148.

12. Колесник Т. О., Майстренко Л. А., Андреева О. А. Пергамент : від стародавності до сьогодення. Наукові розробки молоді на сучасному етапі : зб. тез XV Всеукраїнської наукової конференції молодих учених та студентів (Київ, 28-29 квітня 2016 р.). Київ : КНУТД, 2016. С. 244.

13. Колесник Т. О., Адакіна Н. І., Андреева О. А., Майстренко Л. А. Особливості виготовлення пергаменту. Інноваційні матеріали та технології шкіряно-хутрового виробництва : зб. тез II Міжнарод. науково-практ. семінару (Київ, 19 листопада 2016 р.). Київ : КНУТД, 2016. С. 28-29.

14. Колесник Т. О., Адакіна Н. І., Андреева О. А. Особливості технології виготовлення пергаменту. Інноваційні матеріали та технології шкіряно-хутрового виробництва : зб. тез III Міжнарод. науково-практ. семінару (Київ, 7 грудня 2017 р.). Київ : КНУТД, 2017. С. 187.

15. Kolesnyk T. O., Andreyeva O. A., Nikonova A. V., Savchuk O. M. Investigation of the fastness to perspiration and accelerated-ageing of parchment. Baltic Polymer Symposium 2018 : programmer and proceedings (Jurmala, September 12-14, 2018). Latvia, 2018.

16. Колесник Т. О., Андреева О. А., Ніконова А. В. Змінювання модифікованого біополімеру при дії різних чинників. Наукові розробки молоді на сучасному етапі : зб. тез XVI Всеукраїн. науков. конф. молодих учених та студентів (Київ, 28-29 квітня 2018 р.). Київ : КНУТД, 2018. С. 244.

17. Колесник Т. О., Ніконова А. В., Андрєєва О. А. Змінювання властивостей пергаменту при дії різних чинників. Інноваційні матеріали та технології шкіряно-хутрового виробництва : зб. тез IV Міжнарод. науково-практ. семінару (Київ, 5 грудня 2018 р.). Київ : КНУТД, 2018. С. 187.

18. Wess T. J. Collagen fibrillar structures and hierarchies. In: Fratzl P, editor. Collagen: structure and mechanics. New York : Springer. 2008. 49 p.

19. Badea E., Poulsen Sommer D., Munhlen Axelsson K., Larsen R., Kurysheva A., Miu L., Della Gatta G. Damage ranking of historic parchment: from microscopic studies of fibre structure to collagen denaturation assessment by micro DSC. E-Preservation science. 2012. P. 97-109.

20. Badea E., Della Gatta G., Usacheva T. Effects of temperature and relative humidity on fibrillar collagen in parchment: A micro differential scanning calorimetry (micro DSC) study. Polymer Degradation and Stability. 2012. №3. P. 346-353.

21. Brown M. Parchment-making. Cornell University Library Conservation, 3<sup>rd</sup> of April, 2015. [Электронный ресурс] – Режим доступу: <https://blogs.cornell.edu/culconservation/2015/04/03/parchment-making>.

22. Рукописні книги та стародруки. [Электронный ресурс] – Режим доступу: [http://irbis-nbuv.gov.ua/E\\_LIB/PDF/EIF00000037.pdf](http://irbis-nbuv.gov.ua/E_LIB/PDF/EIF00000037.pdf).

23. Галаберда А. Пергамент : проблеми збереження та реставрації. Вісник Львівського ун-ту. Серія книгозн. бібліот. та інф. технол. 2014. Вип. 9. С. 53-58

24. Meliora di Curci. The History and Technology of Parchment Making. Lochac College of Scribes. 2003. 29 p.

25. Kite M., Thomson R., Oddy A. British Library Cataloguing in Publication Data : Conservation of leather and related materials : 2<sup>nd</sup> ed. The manufacture of parchment. Oxford. 2006. 198 p.

26. Коль Луи. Квасцовое и замшевое дубление. Москва : ОНТИ, 1932. 38 с.

27. Newman W., Quandt A. Parchment treatments. Copyright AIC/BPG, 1994. 65 p.
28. Yusupova M. V. Conservation and Restoration of Manuscripts and Bindings on Parchment: Restaurator. International Journal for the Preservation of Library and Archival Material. 1980. Vol. 4. P. 57-69.
29. А. с. 260074 СССР, МПК С14С. Способ получения писчего пергамента / В. А. Кутянин (СССР). – №1259373/28-12; заявл. 22.07.1968; опубл. 22.12.1969, Бюл. № 3.
30. А. с. 704990 СССР, МКИЗ С14С 13/00. Способ получения писчего пергамента из шкур / А. М. Игнатов, Л. А. Шлякова, В. Т. Сарычева, М. М. Дорофеев (СССР). – № 2471699/28-12; заявл. 29.03.77; опубл. 25.12.79, Бюл. № 47.
31. Patent 4310328 U.S., Appl. № : 122,041, С14 С1 / 06. Process for liming pelts of animal hides and skins / Inventors: R. Monsheimer, E. Pfleiderer // Filed: Feb. 19, 1980; Posted: Jan. 12, 1982.
32. А. с. 30858 Болгария, МКИ С14С 13/00. Метод за получаване на пергамент / П. И. Пенчев, М. Д. Алексиева (Болгария). – № 48466 ; заявл. 11.07.80 ; опубл. 25.09.81, Бюл. №7.
33. Гайдаров Л. П. Технология кожи. Москва : Легкая индустрия, 1974. 174 с.
34. Гурьянова Т. И., Потушинская Е. В. Решение экологических проблем при проведении подготовительных процессов кожевенного производства. Техническое регулирование : базовая основа качества товаров и услуг. Шахты. 2008. С. 184-185.
35. Чурсин В. И. Теоретические основы и практика новых нетрадиционных технологий кожевенного производства : автореф. дис. ... д-ра. техн. наук : 05.19.05 – Технология кожи и меха. Москва : МГАЛП, 1999. 50 с.
36. Маллашахбанов Ш. А., Чурсин В. И. Совершенствование отмочно-зольных процессов кожевенного производства с использованием вспомогательных материалов. Тезисы докладов II международной конференции. Киев. 2005. С. 79.

37. Маллашахбанов Ш. А., Чурсин В. И. Интенсификация подготовительных процессов кожевенного производства с использованием целевых вспомогательных материалов. Труды ЦНИИКП. Москва. 2004. С. 36.

38. Журавський В. А., Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. Технологія шкіри та хутра : підручник. Київ : ДАЛПУ, 1996. 744 с.

39. Michel Amanda. The implications of opening up Leather Int. 2009. № 479. Vol. 211. P. 18-19.

40. Ліщук В. І. Наукові основи відмочувально-зольних процесів у виробництві шкіри : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.18.18 – Технологія взуття, шкіряних виробів і хутра. Київ : КНУТД, 2011. 40 с.

41. Патент 68772А Україна, МПК7С14С1/06. Спосіб знешерстювання-зоління шкіряної сировини / Л. В. Стрембулевич, В. І. Ліщук, В. Й. Бехарський та ін. – 2003109551; заявл. 23.10.2003; опубл. 16.08.2004.

42. Сакалова Г. В. Розробка екологічно безпечної технології зоління шкіряної сировини : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.19.05 – Технологія шкіри та хутра. Київ : КНУТД, 2001. 147 с.

43. Патент 2213785РФ, МПК7С14С1/06, С12S7/00. Способ обработки кожевенного сырья / В. И. Чурсин, Н. П. Шапкарина. – 2002129397/12, заявл. 06.11.2002; опубл.10.10.2003.

44. Патент 2233337РФ, МПК7С14С1/04, С14С1/06. Способ обработки кожевенного сырья / В. И. Чурсин, Ш. А. Маллашахбанов. – 2003128906/12, заявл. 29.09.2003; опубл. 27.07.2004

45. Тихонова В. П., Рахматуллина Г. Р., Ахвердиев Р. Ф. Исследование влияния неравновесной низкотемпературной плазмы на отмочно-зольные процессы производства пергамента из шкур козы. Вестник Казанского технологического университета. 2017. Т. 20. №16. С. 69-71.

46. Абдуллин И. Ш., Тихонова В. П., Ахвердиев Р. Ф. Исследование влияния неравновесной низкотемпературной плазмы на изменение температуры сваривания разных видов и способов консервирования

кожевенного сырья. Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, №20. С. 21-23

47. Вознесенский Э. В., Дресвянников А. Ф., Мухаметшин А. М., Красина И. В. Влияние плазменной обработки на качество проведения процессов выработки натуральной кожи. Вестник Казанского технологического университета. 2005. Т. 20, №16. С. 269-273.

48. Рахматуллина Г. Р., Абдуллин И. Ш., Ахвердиев Р. Ф., Тихонова В. П., Низамова Д. К., Матвеева О. В. Влияние различных химических материалов в процессе зольения шкур горбуши с применением неравновесной низкотемпературной плазмы на структуру дермы. Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 19, №22. С. 24-26.

49. Атаманова А. А., Колесник Т. О., Андреева О. А. Сучасні дослідження властивостей та використання ферментів. Вісник ХНУ. Технічні науки. 2020. № 5 (267), С. 257-263.

50. Андреева О. А. Фізика та хімія протеїнів : підручник. Київ : КНУТД, 2003. 224 с.

51. Степанова Л. С., Піголь І. А. Дослідження впливу субстрату на активність іммобілізованого пепсину. Вісник ХНУ. Технічні науки. 2010. №2. С. 240-243.

52. Самойлова Д. А., Цибизова М. Е. Вторичные ресурсы рыбной промышленности как источник пищевых и биологически активных добавок. Вестник АГТУ. Серия : Рыбное хозяйство, 2015. №2. С. 129-136.

53. Атаманова А. А., Андреева О. А., Савчук О. М. Дослідження властивостей ферментів, одержаних з відходів промисловості. Achievements and prospects of modern scientific research. Abstracts of the 1st International scientific and practical conference. Editorial EDULCP. Buenos Aires, Argentina. 2020. P. 144-149.



54. Justa Širvaitytė, Virgilijus Valeika, Kęstutis Beleška, Violeta Valeikienė. Bating of pelts after deliming with peracetic. Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. 2006. Vol. 55. P. 93-100.
55. Altan Afsar, Fatma Cetinkaya. Studies on the degreasing of skin by using enzyme in liming process. Indian Journal of Chemical Technology. 2008. Vol. 15. P. 507-510.
56. Суховеркова А. М., Антипова Л. В., Косенко И. С., Василенко О. А. Современные методы получения обезволоженных шкурок кролика. Современные проблемы науки и образования. 2009. №3, Ч.2. С. 74-75.
57. Антипова Л. В., Василенко О. А., Косенко И. С., Суховеркова А. М. Ферментная технология обезволашивания шкурок кролика. Вестник Воронежской гос. технолог. академии. 2008. №3 (37). С. 61-65.
58. Choundhary R. B., Jana A. K., Jha M. K., Choundhary R. B. Enzyme technology applications in leather processing. Indian Journal of Chemical Technology. 2004. Vol. 11. P. 659-671.
59. Сысоев В. А. Ферменты и их использование в технологии кожи и меха. Казань : Изд-во КГТУ, 2002. 33 с.
60. Saritha K. Protease enzyme: an eco-friendly alternative for leather industry. Indian Journal of Science and Technology. 2009. Vol.2. №12. P. 29-32.
61. Шкутина И. В., Стоянова О. Ф., Семёнов В. Ф. ИК-спектроскопия для исследования комплекса индулаза-носитель. Вестник ВГУ. Серия : Химия, биология, фармации, 2004. №1. С. 110-113.
62. Пат. RU 2061046. Способ ферментативного обезволашивания шкур / Козловский А. С., Артюков А. А., Козловская Э. П., Сенчило Л. Н., Анишкова З. Л., Сахаров И. Ю., Федосов Ю. В. – заявл. 20.06.1994; опубл. 27.05.1996.
63. Антипова Л. В., Соколов А. В., Горбунков М. Д., Сторублевцев С. А. Выбор ферментных препаратов для обработки рыбных шкур. Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК – продукты здорового питания. 2014. №1. С. 48-53.

64. Andrioli E., Gutterres M. Associated Use of Enzymes and Hydrogen Peroxide for Cowhide Hair Removal. JALCA. 2014. 109(2). P. 41-48.
65. Ahmed M. M., Gasmelseed G. A. Application of an enzymatic bate from local materials. Environmental Chemistry Letters. 2020. №3. P. 747-769.
66. Левенко П. И. Химия и технология отмочно-зольных процессов. Москва : Легкая индустрия, 1976. 200 с.
67. Абдуллин И. Ш., Абуталипова Л. Н., Островская А. В. Химия и технология кожи и меха. Казань : Изд-во КГТУ. 2002. 72 с.
68. Ресурсосберегающие технологии получения пушно-мехового полуфабриката из шкур с плотной, утолщенной кожаной тканью [Электронный ресурс] – Режим доступа: [http://www.taxidermy.su/news1/2012/otmoka\\_shkur/](http://www.taxidermy.su/news1/2012/otmoka_shkur/).
69. Берселева М. Ю., Лутфуллина Г. Г., Абдуллин И. Ш. Исследование совместного влияния ферментных препаратов и плазменной обработки на процесс отмоки шкур бобра. Кожевенно-обувная пром-сть. 2012. №1. С. 28-30.
70. Берселева М. Ю., Лутфуллина Г. Г., Абдуллин И. Ш., Ягафарова А. А. Особенности процессов выделки шкур. Новые технологии и материалы в производстве кожи и меха : сб. статей IX Междунар. научно-практ. конференции студентов и молодых ученых. Казань : КНИТУ, 2013. С. 138-143.
71. Берселева М. Ю., Лутфуллина Г. Г., Абдуллин И. Ш., Солдаткина Е. А., Журавлев Л. Б. Ферментативная отмока шкур бобра. Вестник Казанского технолог. ун-та. Казань. 2012. №13. С. 61-62.
72. Dettmer, M. A. Z. Ayub and M. Gutterres. Hide unhairing and characterization of commercial enzymes used in leather manufacture. Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2011. Vol. 28, №3. P. 373-380.
73. Шестакова И. С., Моисеева Т. Ф., Миронова Т. Ф. Ферменты в кожевенном и меховом производстве. Москва : Легпромбытиздат, 1990. 128 с.
74. Ферменты и технологии для текстиля, моющих средств, кожи, меха [Электронный ресурс] – Режим доступа: [http://main.isuct.ru/files/publ/PUBL\\_ALL/146.pdf](http://main.isuct.ru/files/publ/PUBL_ALL/146.pdf).

75. Стаценко Д. В., Романюк О. О., Матвієнко О. А. Вплив спільної дії ферментних препаратів і активованих розчинів на вологообмінні властивості натуральної шкіри. Вісник КНУТД. 2013. №1. С. 123-127.

76. Марухленко М. О., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Розробка технологічних параметрів хромзбережної технології дублення шкір. Вісник ХНУ. Технічні науки. 2016. №2. С. 258-262.

77. Mokrousova O., Palamar V., Danylkovych A. Resources-saving Chromium Tanning of Leather with the Use of Modified Montmorillonite. Revista de Chimie. 2015. №3. P. 353-357.

78. Chen Y., Fan and Bi Shi. Nanotechnologies for leather manufacturing: A review. JALCA. 2011. Vol. 106, Issue 8. P. 261-273.

79. Sanchez-Olivares G., Sanchez-Solis A., Calderas et al F. Sodium montmorillonite effect on the morphology, thermal, flame retardant. Applied Clay Science. 2014. Vol. 102. P. 254-260.

80. Lyu B. Nanocomposite based on erucic acid modified montmorillonite sulfited rapeseed oil: Preparation and application in leather. Applied Clay Science. 2016. Vol. 121. P. 36-45.

81. Мокроусова Е. Р., Охмат Е. А., Козарь О. П. Формирование эксплуатационных свойств кож с использованием монтмориллонита. Кожа и мех в XXI веке : технология, качество, экология, образование : материалы IX Международной конференции. Улан-Удэ : Изд-во ВСГУТУ, 2020. С. 83-92.

82. Паламар В. А. Формування безпечності натуральних шкір з використанням монтморилоніту: дис. ... канд. техн. наук. : 05.18.08 – Товарознавство непродовольчих товарів. Київ : КНТЕУ, 2018. 132 с.

83. Васильянова Л. С., Лазарева Е. А. Цеолиты в экологии. Новости науки Казахстана. 2016. №1 (127). С. 61-85.

84. Гивлюд А. М. Знешкодження забруднень стічних вод молокопереробних комплексів сорбційними методами: автореф. дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 – Екологічна безпека. Львів, 2016. 24 с.

85. Гашимов А. М., Гурбанов К. Б., Мехтизаде Р. Н., Гасанов А. М. Физико-химический метод очистки сточных вод кожевенного производства с применением электрических воздействий. Електронна обробка матеріалів. 2004. №5. С. 96-98.

86. Патент РФ №2054046, С14С1/02 Способ консервирования шкур / Л. С. Кудряшов, Д. В. Кецелашвили – заявл. 21. 09.1992; опубл. 10.02.1996.

87. Кудряшов Л. С. Консервирование шкур животных без использования поваренной соли. Всё о мясе. 2018. №3. С. 24-27.

88. Zeolite based performance products for leather. [Электронный ресурс] – Режим доступа: FPML\_Product\_Registry\_Spec\_Sheet\_Zeolite\_d2.pdf).

89. EP 2574682B1 Environmentally friendly composition, suitable for leather tanning, comprising zeolite, C14C 3/04 (2006.01), C01B 39/02 (2006.01), C11D 3/12 (2006.01) / Kemira Oyj, Bagiran Cuneyit, Brendler Dominicus, Wegener, Frank. – Application number: 11183499.0, Date of publication and mention of the grant of the patent: 30.10.2013. Bulletin 2013/44.

90. Козарь О. П., Кривич І. Г., Садовнікова Т. М. Вивчення впливу модифікатора на формостійкість устілкового картону. Наукові нотатки. Луцьк. 2013. №40. С. 112-117.

91. Важинський С. Є., Щербак Т. І. Методика та організація наукових досліджень : навч. посіб. Суми : СумДПУ ім. А. С. Макаренка, 2016. 260 с.

92. Ковальчук В. В. Основи наукових досліджень. Київ : Професіонал, 2009. 239 с.

93. Конверський А. Є. Основи методології та організації наукових досліджень : навч. посіб. Київ : Центр учбової літератури, 2010. 352 с.

94. Wallimanis N. Research Methods. The Basics. London. 2010. 208 p.

95. Михайлов А. Н. Химия и физика коллагена кожного покрова. Москва : Легкая промышленность, 1980. 232 с.

96. Горбачов А. А., Кернер С. М., Андреева О. А., Орлова О. Д. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра : кол. моногр. Київ : КНУТД, 2007. 190 с.
97. Данилкович А. Г., Грищенко І. М., Ліщук В. І., Гаркавенко С.С. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів : кол. моногр. Київ : Фенікс, 2012. Ч. І. 344 с.
98. Mumpton F. A. Development of uses for natural zeolites: a critical commentary. Occurrence, properties and utilization of natural zeolites. Akademiai Kiado. Budapest. 1988. P. 333-366.
99. Рапчинская С. Е., Васюнина С. А., Ларин В. А. Использование цеолитов в синтезе полимерных композиций. Использование природных цеолитов Сокирницкого месторождения в народном хозяйстве: Республиканская научно – практическая конференция, 23-24 октября. 1991. С. 56-57.
100. Мальований М., Захарів О., Канда М., Браташук А., Сакалова Г., Одноріг З., Черномаз Н. Синтез пролонгованих добрив шляхом адсорбції елементів живлення та мікроелементів природними сорбентами з промислових та сільськогосподарських відходів. Науковий вісник Нац. ун-ту біоресурсів та природокористування України. 2016. №240. С. 168-175.
101. Гарсия Г., Элиас А. Использование природных цеолитов в кормлении крупного рогатого скота. Применение природных цеолитов в животноводстве и растениеводстве. Тбилиси : Мецниереба, 1984. С. 31.
102. Мальований М. С., Сакалова Г. В., Бунько В. Я., Черномаз Н. Ю. Природні сорбенти України та перспективи їх застосування у природоохоронних технологіях. Розвиток прикладної екології на Буковині: матеріали ювілейної конф. Херсон: НТУ «ХП», 2012. С.147-152.
103. Мочалов И. П., Родзиллер И. Д., Жук Е. Г. Очистка и обеззараживание сточных вод малых населенных мест. Москва : Стройиздат, 1991. 160 с.

104. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Киров Г. Н., Филизова Л. Д. Природные цеолиты. Москва : Химия, 1985. 224 с.

105. Соболев Н. В., Белицкий И. А., Панин Л. Е. Физико-химические и медико-биологические свойства природных цеолитов. Новосибирск : Изд-во АН СССР, 1990. 286 с.

106. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Київ : Наукова думка, 1981. 302 с.

107. Маслякевич Я. В., Висоцький В. В. Звіт про пошукові роботи на цеоліти, проведених Закарпатською геологічною експертизою в 1973-1974 рр. В Солотвинській впадині Закарпатської області УССР. Берегово, 1974. 117 с.

108. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. Москва : Мир, 1976. 778 с.

109. Горшкова Н. В., Нефедова Т. И., Мельникова В. Н. Возможность использования клиноптилолита в качестве адсорбента диоксида углерода, водяных паров, модификатора карбамида. Использование природных цеолитов Сокирницкого месторождения в народном хозяйстве : республиканская научно - практическая конференция (23-24 октября. 1990 г). 1991. С. 30-31.

110. Wykorzystanie tyfow zeolitowych w inzenierij srodowiska: monografia. Lublin : Polska academia. Lublin, 2015. 149 p.

111. Козарь О. П., Мокроусова О. Р. Екологічно-орієнтовані технології застосування природних мінералів у виробництві шкіри. Вісник ХНТУ. 2014. №1. С. 128-136.

112. Никашина В. А., Кац Э. М., Серова И. Б., Гембицкий П. А. Модифицированные природные цеолиты как многофункциональные ионообменники для решения экологических задач. Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т.4, №5. С. 579-591.

113. Кравченко В. А., Кравченко Н. Д. Обесфторивание природных вод с использованием клиноптилолита. Химия и технология воды. 1990. Т.12, №7. С. 647-649.

114. Langwaldt J. Ammonium removal from water by eight natural zeolites: a comparative study. *Separation Science and Technology*. 2008. №43 (8). P. 2166-2182.

115. Suhr L. G. Experience with ammonia removal by selective ion exchange and closed-cycle air stripping regenerant renewal. *International seminar on control of nutrients in municipal wastewater effluents. USA : California, 1980*. P. 137-184.

116. Demir A., Günay A., Debik E. Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite. *Water SA*. 2002. №28 (3). P. 329-336.

117. Овчаренко Ф. Д., Кириченко Н. Г., Островская А. Б., Довгий М. Г. Черкасское месторождение бентонитовых и палегорскитовых глин. Київ : Наукова думка, 1996. 124 с.

118. Birk D. E., Silver F. H. Collagen fibrillogenesis invitro: comparison of type I, II and III. *Arch. Biochem. Biophys*, 1984. №235. P.178-185.

119. Животный белок Гелиос-11. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://tomig.biz-gid.ru/products/unit?pid=181379>.

120. Тегза М. М., Андреева О. А. Дослідження препаратів колагену. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2011. №4. С. 128-132.

121. Андреева О. А., Тегза М. М. Визначення амінокислотного складу препаратів колагену, одержаних з відходів шкіряного виробництва. *Вісник КНУТД*. 2011. №2. С. 121-126.

122. Страхов И. П., Шестакова И. С., Куциди Д. А. Химия и технология кожи и меха : учеб. пособ. Москва : Легпромбытиздат, 1985. 496 с.

123. Куциди Д. А. Предупреждение и устранение дефектов кож. Москва : Легпромбытиздат, 1990. 144 с.

124. Еремина И. А., Иванова Р. А. Технический анализ и контроль кожевенного производства. Москва : Легпромбытиздат, 1989. 240 с.

125. ISO 2418:2017. Шкіра. Хімічні, фізичні і механічні випробування та випробування стійкості. Відбирання проб. Міждержавний стандарт, (IULTCS/IUP 2), 2017. 9 с.
126. Головтеева А. А., Куциди Д. А., Санкин Л. Б. Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха. Москва : Легпромбытиздат, 1982. 312 с.
127. Данилкович А. Г. Практикум з хімії та технології шкіри та хутра. Київ : Фенікс, 2006. 340 с.
128. Кутянин Г. И. Исследования физико-механических свойств кожи. Москва : Гизлегпром, 1956. 196 с.
129. Hummel B. C. A modified spectrophotometric determination of chymotrypsin, trypsin, and thrombin. Canadian Journal of Biochemistry and Physiology. №12 (1). P. 1393-1995.
130. Электрофорез белков в полиакриламидном геле, содержащем додецилсульфат натрия [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.eurasiancommission.org/ru>.
131. Ostapchenko L., Savchuk O., Burlova-Vasilieva N. Enzyme electrophoresis method in analysis of active componenets of hemostasis system. Advances in Bioscience and Biotechnology. 2011. Vol. 2, №1. P. 20-26.
132. Тарутина Л. И. Спектральный анализ полимеров. Ленинград : Химия, 1986. 248 с.
133. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. Москва : Мир, 1977. 592 с.
134. Гармаш А. В. Введение в спектроскопические методы анализа. Оптические методы анализа. Москва : РАН ВХК, 1995. 39 с.
135. Отто М. Современные методы аналитической химии. Москва : Техносфера, 2008. 544 с.
136. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. Москва : Мир, 1982. 256 с.



137. Миронов В. А., Янковский С. А. Спектроскопия в органической химии. Москва : Химия, 1985. 232 с.
138. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Москва : Иностранная литература, 1963. 592 с.
139. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Москва : Химия, 1976. 472 с.
140. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Москва : Мир, 1991. 269 с.
141. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Москва : МГУ, 2012. 55 с.
142. Спектрометры рентгенофлуоресцентные X-Supreme8000 [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.ktopoverit.ru/prof/opisanie/47599-11.pdf>.
143. Микроскоп стереоскопический МБС-9 [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.laboratorium.dp.ua/item/12/manual>.
144. Колесник Т. О, Андреева О. А., Фордзюн Ю. І. Дослідження властивостей вітчизняного природного мінералу. Перспективні матеріали та інноваційні технології : Біотехнологія, прикладна хімія та екологія / Міжнар. наук.-техн. конф., присв. 90-річчю КНУТД і кафедри біотехнології, шкіри та хутра (Київ, 14-15 травня) : зб. тез. Київ : КНУТД, 2020. С. 12.
145. Кислий В. М. Організація наукових досліджень : навч. посіб. Суми : Університетська книга, 2011. 224 с.
146. Полтавець В. В. Планування і обробка даних наукового експерименту : конспект лекцій. Донецьк : ДВНЗ ДонНТУ, 2008. 52 с.
147. Білей П., Адамовський М., Ханик Я., Довга Н., Сорока Л. Методологія наукових досліджень технологічних процесів. Львів : НУ ЛП, 2003. 352 с.
148. Засименко В. М. Основи теорії планування експерименту : навч. посіб. Львів : ДУ ЛП, 2000. 205 с.

149. Стеченко Д. М., Чмир О. С. *Методологія наукових досліджень*. Київ : Знання, 2005. 309 с.
150. Радченко С. Г. *Математичне моделювання та оптимізація технологічних систем : навч. посіб.* Київ : ІВЦ Політехніка, 2001. 88 с.
151. Parchment in the history of writing supplies. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://www.sca.org.au/scribe/articles/parchment.htm>.
152. Андреева О. А., Цеменко Г. В. *Товарознавство шкіряно-хутрової сировини*. Київ : Кондор, 2012. 355 с.
153. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. *Технологія і матеріали виробництва шкіри*. Київ : Фенікс, 2009. 481 с.
154. Дзензелюк Л. С. Реставрация документов на пергаментной основе. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://www.lsl.lviv.ua/wp-content/uploads/Z/Z2013/JRN/PDF/18.pdf>
155. Newman W., Quandt A. *Parchment treatments*. Copyright AIC/BPG. 1994. 65 p.
156. Аверьянов Н. Н. *Лабораторный практикум по химии кожи, меха и дубильных экстрактов*. Санкт-Петербург : ЛТИ, 1957. 180 с.
157. ISO 17227:2002 Measurement of dry heat resistance of leather.
158. Патент RU 2314525. Способ определения потостойкости кожи / Чурсин В. И., Львова А. Н., Сафронов Д. А. – 2006117369/12; заявл. 22.05.2006; опубл. 10.01.2008.
159. Hockfield S., Carlson S., Evans C. *Selected methods for antibody and nucleic acid probes*. 1993. Vol 1. 679 p.
160. Bradford M. M. A rapid and sensitive method for the quantization of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analyt Biochem*. 1976. Vol 72. P. 248-254.
161. Visotskite V. K., Dobrusina S. A. Influence of chemical treatments on physico-mechanical properties of parchment in the process of aging. St Petersburg. 1995. P. 34-41.
162. ISO 3380:2002 Measurement of shrinkage temperature up to 100 °C.

163. ISO 3376:2011 Measurement of tensile strength and percentage elongation.
164. ISO 2589:2002 Measurement of thickness.
165. Москаленко О. В., Циганков С. А., Янченко В. О., Суховєєв О. В. Сучасні методи аналізу сполук і матеріалів (спектральні методи аналізу). Ніжин : НДУ ім. М. Гоголя, 2017. 250 с.
166. Колесник Т. О., Ніконова А. В, Андрєєва О. А. Дослідження властивостей сучасних ферментних препаратів: зб. тез XVIII Всеукраїн. науков. конф. молодих учених та студентів «Наукові розробки молоді на сучасному етапі» (18-19 квітня 2019 р.). Київ : КНУТД. 2019. С. 414-415.
167. Андрєєва О. А. Поліфункціональна природа колагену як основа одержання та застосування сполук багатоцільового призначення для обробки шкір. Вісник КНУТД. 2005. №3. С. 90-97.
168. Чурсин В. И., Шапкарина Н. П. Влияние ферментативной обработки на свойства голя и полуфабриката. Кож.-обувная пром-сть. 2005. №5. С. 35-36.
169. Feigel T. H. The role of soaking enzymes on collagen destruction in bovin hide. World Leather. 2001. №9. P. 66-72.
170. Балберова Н. А. Справочник кожевника. Москва : Легпромбытиздат, 1986. 272 с.
171. Пінчук С. І. Організація експерименту та оптимізація технологічних систем. Київ : Діва, 2008. 324 с.
172. Холоднов В. А., Лебедева М. Ю. Системный анализ и принятие решений. Решение задач оптимизации химико-технологических систем в среде Mathcad и Excel. Санкт-Петербург : СПбГТИ, 2005. 220 с.
173. Сакалова Г. В., Ліщук В. І., Журавський В. А. Вдосконалення безвапняного способу отримання голини. Вісник ДАЛПУ. 2000. №3. С. 73-75.
174. Саблій Л. А. Очищення стічних вод шкіряних заводів фізико-хімічними та біологічними методами. Вісник КНУТД. 2012. №6 (68). С. 91-97.

## ДОДАТОК А

## Усереднений розмір частинок цеоліту

Таблиця А.1

Визначення усередненого розміру частинок цеоліту Сокирницького родовища

Точка виміру	Група					
	дослідна			контрольна		
	$x_i$	$\Delta=x_i-\bar{x}$	$\Delta^2$	$x_i$	$\Delta=x_i-\bar{x}$	$\Delta^2$
1	147,9	-2,00	4,00	123,90	-26,21	686,96
2	127,6	-22,30	497,29	156,40	6,29	39,56
3	165,6	15,70	246,49	171,30	21,19	449,02
4	153,8	3,90	15,21	110,30	-39,81	1584,84
5	134,4	-15,50	240,25	112,60	-37,51	1407,00
6	119,3	-30,60	936,36	136,50	-13,61	185,23
7	153,3	3,40	11,56	180,10	29,99	899,40
8	117,6	-32,30	1043,29	179,90	29,79	887,44
9	160,1	10,20	104,04	201,70	51,59	2661,53
10	158,3	8,40	70,56	169,30	19,19	368,26
11	139,9	-10,00	100,00	145,40	-4,71	22,18
12	112,4	-37,50	1406,25	169,90	19,79	391,64
13	160,8	10,90	118,81	146,60	-3,51	12,32
14	158,3	8,40	70,56	127,80	-22,31	497,74
15	147,7	-2,20	4,84	162,20	12,09	146,17
16	194,5	44,60	1989,16	162,60	12,49	156,00
17	127,6	-22,30	497,29	126,00	-24,11	581,29
18	143,7	-6,20	38,44	110,90	-39,21	1537,42
19	172,8	22,90	524,41	148,30	-1,81	3,28
20	134,4	-15,50	240,25	141,90	-8,21	67,40
21	176,8	26,90	723,61	190,70	40,59	1647,55
22	153,9	4,00	16,00	152,20	2,09	4,37
23	166,6	16,70	278,89	152,20	2,09	4,37
24	172,4	22,50	506,25	164,50	14,39	207,07
25	147,9	-2,00	4,00	109,60	-40,51	1641,06
Розмір	<b>149,90</b>			<b>150,11</b>		
Похибка (+/-)	9,69			5,37		

Таким чином, усереднений розмір частинок цеоліту становить 150 мм.

## ДОДАТОК Б

### Повний факторний експеримент типу $2^3$

Визначили такі найбільш важливі фактори як:

$X_1$  – витрата ферментного препарату для процесу відмочування, %;

$X_2$  – витрата гідроксиду кальцію для процесу зоління, г/л;

$X_3$  – витрата цеоліту для процесу зоління, г/л; та їх рівні варіювання.

За вихідні змінні (функції відгуку) обрали показники голини, які дають достатньо повне уявлення про ефективність проведення відмочувально-зольних процесів:

$Y_1$  – температура зварювання, °С;

$Y_2$  – загальна деформація, %;

$Y_3$  – виплавлення желатину, %.

#### 1. Температура зварювання

Таблиця Б.1

План та результати експерименту

Група	Значення факторів				Значення вихідної змінної (параметри оптимізації)			Дисперсія
	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_{1u}$	$Y_{2u}$	$Y_u$	$S^2_u$
1	1	1	1	1	54,0	54,5	54,3	0,3
2	1	1	1	-1	56,0	56,0	56,0	0,0
3	1	1	-1	1	64,0	63,0	63,5	1,0
4	1	1	-1	-1	62,0	63,0	62,5	1,0
5	1	-1	1	1	61,5	61,1	61,3	0,3
6	1	-1	1	-1	60,0	60,0	60,0	0,0
7	1	-1	-1	1	63,0	62,5	62,8	0,3
8	1	-1	-1	-1	66,0	65,0	65,5	1,0

Одержано рівняння регресії:

$$\hat{Y}_1 = 60,72 - 1,66X_1 - 2,84X_2 - 1,09X_1X_2 - 0,84X_1X_2X_3$$

Значущість коефіцієнтів перевірено за допомогою критерію Стюдента. Якщо витримується вимога  $|b_i| \geq t_{\text{табл}}$ , то коефіцієнт регресії значущий. У нашому випадку рівень значущості  $\alpha = 0,05$ ; число ступенів свободи  $f_1 = m - 1 = 1$ ; число ступенів свободи  $f_2 = N = 8$ , табличний критерій Стюдента  $t_{\text{табл}} = 2,31$ , тоді:

$$t_{b_0} = 354,74 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b_1} = 9,68 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b_2} = 16,61 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b_3} = 1,64 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий};$$

$$t_{b_{12}} = 6,39 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b_{13}} = 0,55 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий};$$

$$t_{b_{23}} = 0,91 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий};$$

$$t_{b_{123}} = 4,93 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий}.$$

Таблиця Б.2

## Перевірка адекватності регресійної моделі

					Критерій Фішера		Похибка, %
$\hat{Y}_u$	$ \hat{Y}_u - Y_u $	$(\hat{Y}_u - Y_u)^2$	$\Sigma(\hat{Y}_u - Y_u)^2$	$S^2_{\text{ад}}$	F	$F_{\text{табл}; 0,05; 6; 8}$	
54,29	0,04	0,02	0,90	0,60	1,28	3,69	0,68
55,97	0,03	0,01					
63,83	0,33	0,11					
62,15	0,35	0,12					
61,47	0,22	0,05					
59,79	0,21	0,04					
63,29	0,54	0,29					
64,97	0,53	0,28					
					адекватна		

Для управління технологічним процесом одержане рівняння можна виразити через натуральні перемінні:

$$Y_1 = 58,68 + 1,73x_1 - 0,91x_2 + 0,93x_3 + 0,68x_1x_2 + 0,09x_2x_3 - 0,18x_1x_2x_3$$

## 2. Загальна деформація

Таблиця Б.3

План та результати експерименту

Група	Значення факторів				Значення вихідної змінної (параметри оптимізації)			Дисперсія
	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1u</sub>	Y <sub>2u</sub>	Y <sub>u</sub>	S <sup>2</sup> <sub>u</sub>
1	1	1	1	1	69,4	69,1	69,3	0,1
2	1	1	1	-1	62,9	64,5	63,7	2,6
3	1	1	-1	1	43,8	44,0	43,9	0,1
4	1	1	-1	-1	53,1	56,5	54,8	11,6
5	1	-1	1	1	64,0	63,8	63,9	0,1
6	1	-1	1	-1	61,4	60,0	60,7	2,0
7	1	-1	-1	1	56,3	62,0	59,1	32,5
8	1	-1	-1	-1	69,4	69,1	69,2	0,1

Одержано рівняння регресії:

$$\hat{Y}_2 = 58,21 + 6,18X_3 + 2,38X_1X_2 - 2,18X_1X_3 + 2,77X_1X_2X_3$$

Значущість коефіцієнтів перевірено за допомогою критерію Стюдента.

Якщо витримується вимога  $|b_i| \geq t_{\text{табл}}$ , то коефіцієнт регресії значущий. У нашому випадку рівень значущості  $\alpha = 0,05$ ; число ступенів свободи  $f_1 = m - 1 = 1$ ; число ступенів свободи  $f_2 = N = 8$ . Табличний критерій Стюдента  $t_{\text{табл}} = 2,31$ , тоді:

$$t_{b_0} = 93,18 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b_1} = 0,47 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий};$$

$$t_{b_2} = 9,89 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b_3} = 1,35 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий};$$

$$t_{b_{12}} = 3,81 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b_{13}} = 3,49 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b_{23}} = 2,15 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий};$$

$$t_{b_{123}} = 4,43 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий}.$$

Таблиця Б.4

## Перевірка адекватності регресійної моделі

					Критерій Фішера		Похибка, %
$\hat{Y}_u$	$ \hat{Y}_u - Y_u $	$(\hat{Y}_u - Y_u)^2$	$\Sigma(\hat{Y}_u - Y_u)^2$	$S^2_{ад}$	F	$F_{табл; 0,05; 6; 8}$	
67,36	1,89	3,57	20,83	13,89	2,22	3,69	2,50
66,18	2,48	6,15					
44,70	0,80	0,64					
54,60	0,20	0,04					
61,42	2,48	6,15					
62,60	1,90	3,61					
59,36	0,21	0,04					
49,46	0,79	0,62					
					адекватна		

Для управління технологічним процесом одержане рівняння можна виразити через натуральні перемінні:

$$Y_2 = 64,20 + 2,31x_1 - 1,51x_2 + 6,29x_3 - 8,24x_1x_2 - 0,3x_2x_3 - 0,61x_1x_2x_3$$

## 3. Виплавлення желатину

Таблиця Б.5

## План та результати експерименту

Група	Значення факторів				Значення вихідної змінної (параметри оптимізації)			Дисперсія $S^2_u$
	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_{1u}$	$Y_{2u}$	$Y_u$	
1	1	1	1	1	9,9	9,9	9,9	0,0
2	1	1	1	-1	12,1	11,0	11,6	1,2
3	1	1	-1	1	7,9	7,7	7,8	0,0
4	1	1	-1	-1	8,7	7,8	8,3	0,8
5	1	-1	1	1	10,0	9,6	9,8	0,2
6	1	-1	1	-1	10,5	10,2	10,4	0,1
7	1	-1	-1	1	8,3	9,6	8,9	1,7
8	1	-1	-1	-1	80,0	7,0	7,5	1,0



Одержано рівняння регресії:

$$\hat{Y}_3 = 9,26 + 1,14X_2$$

Значущість коефіцієнтів перевірено за допомогою критерію Стьюдента. Якщо витримується вимога  $|b_i| \geq t_{\text{табл}}$ , то коефіцієнт регресії значущий. У нашому випадку рівень значущості  $\alpha = 0,05$ ; число ступенів свободи  $f_1 = m - 1 = 1$ ; число ступенів свободи  $f_2 = N = 8$ . Табличний критерій Стьюдента  $t_{\text{табл}} = 2,31$ , тоді:

$$t_{b_0} = 46,86 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b_1} = 0,57 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий};$$

$$t_{b_2} = 5,76 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b_3} = 0,76 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий};$$

$$t_{b_{12}} = 1,08 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий};$$

$$t_{b_{13}} = 1,9 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий};$$

$$t_{b_{23}} = 2,02 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий};$$

$$t_{b_{123}} = 0,51 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий}.$$

Таблиця Б.6

Перевірка адекватності регресійної моделі

					Критерій Фішера		Похибка, %
$\hat{Y}_u$	$ \hat{Y}_u - Y_u $	$(\hat{Y}_u - Y_u)^2$	$\Sigma(\hat{Y}_u - Y_u)^2$	$S^2_{\text{ад}}$	F	$F_{\text{табл}; 0,05; 6; 8}$	
10,40	0,50	0,25	3,13	1,04	1,67	3,69	0,79
10,40	1,15	1,32					
8,12	0,32	0,10					
8,12	0,13	0,02					
10,40	0,60	0,36					
10,40	0,05	0,00					
8,12	0,83	0,69					
8,12	0,62	0,38					

Для управління технологічним процесом одержане рівняння можна виразити через натуральні перемінні:

$$Y_3 = 6,98 + 0,23x_2$$

## ДОДАТОК В

### Розрахунок багатокритеріальної цільової функції

Таблиця В.1

Приклад розрахунку узагальненої цільової функції  $Y_{заг,r}$   
методом багатокритеріальної компромісної оптимізації  
для шкіряного пергаменту

П.ч	Фізико-механічні показники			
	$\sigma_p$ , МПа	$L_p$ , %	$T_{зв}$ , °С	$T$ , мм
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
1	4,8	37,0	64,0	0,86
2	6,0	34,0	60,5	0,66
3	6,7	37,0	66,0	0,72
4	4,0	36,0	64,0	0,74
5	5,9	29,0	63,5	0,52
6	6,8	40,5	62,0	0,72
7	6,3	40,0	65,0	0,70
8	6,9	29,0	68,0	0,56
9	5,9	30,0	68,0	0,84

$\sigma_p$  – межа міцності при розтягу, 10 МПа;

$L_p$  – відносне видовження при розриві, %;

$T_{зв}$  – температура зварювання, °С;

$T$  – товщина, мм.

Продовження Таблиці В.1

П.ч.	$\sigma_p$	$L_p$	$T_{зв}$	$T$	$\sigma_p$	$L_p$	$T_{зв}$	$T$	$\sigma_p$	$L_p$	$T_{зв}$	$T$
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
	$(max-Y_j)$				$(max-Y_j)/(max-min)$				$D_{jr}=1-(max-Y_j)/(max-min)$			
1	2,10	3,50	4,00	0,00	0,720	0,300	0,530	0,000	0,280	0,700	0,470	1,000
2	0,90	6,50	7,50	0,20	0,310	0,570	1,000	0,590	0,690	0,430	0,000	0,410
3	0,20	3,50	2,00	0,14	0,070	0,300	0,270	0,410	0,930	0,700	0,730	0,590
4	2,90	4,50	4,00	0,12	1,000	0,390	0,530	0,350	0,000	0,610	0,470	0,650
5	1,00	11,50	4,50	0,34	0,340	1,000	0,600	1,000	0,660	0,000	0,400	0,000
6	0,10	0,00	6,00	0,14	0,030	0,000	0,800	0,410	0,970	1,000	0,200	0,590
7	0,60	0,50	3,00	0,16	0,210	0,040	0,400	0,470	0,790	0,960	0,600	0,530
8	0,00	11,50	0,00	0,30	0,000	1,000	0,000	0,880	1,000	0,000	1,000	0,120
9	1,00	10,50	0,00	0,02	0,340	0,910	0,000	0,060	0,660	0,090	1,000	0,940

Продовження Таблиці В.1

П.ч.	$\sigma_p$	$L_p$	$T_{зв}$	$T$	$\sigma_p$	$L_p$	$T_{зв}$	$T$	Сума	$Y_{заг,r}$
	$(1-D_{jr})$				$(1-D_{jr})^2$					
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
1	0,720	0,300	0,530	0,000	0,524	0,093	0,284	0,000	0,900	0,059
2	0,310	0,570	1,000	0,590	0,096	0,319	1,000	0,346	1,761	0,083
3	0,070	0,300	0,270	0,410	0,004	0,093	0,071	0,169	0,340	0,036
4	1,000	0,390	0,530	0,350	1,000	0,153	0,284	0,125	1,560	0,078
5	0,340	1,000	0,600	1,000	0,118	1,000	0,360	1,000	2,481	0,098
6	0,030	0,000	0,800	0,410	0,001	0,000	0,640	0,169	0,812	0,056
7	0,210	0,040	0,400	0,470	0,043	0,002	0,160	0,222	0,430	0,041
8	0,000	1,000	0,000	0,880	0,000	1,000	0,000	0,779	1,781	0,083
9	0,340	0,910	0,000	0,060	0,119	0,834	0,000	0,004	0,961	0,061

## ДОДАТОК Г

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Заступник генерального директора  
ПрАТ «Чинбар»  
Д. П. АНТОНЕНКО  
«25» вересня 2020 р.



## А К Т

**проведення виробничих випробувань  
екологічно орієнтованої технології виробництва  
шкіряного пергаменту з використанням  
ферментного препарату та природного мінералу цеоліту**

Цей акт укладений у тому, що у виробничих умовах шкіряного підприємства ПрАТ «Чинбар» (м. Київ) у період з 07.09.2020 р. по 23.09.2020 р. проведено апробацію розробленої у Київському національному університеті технологій та дизайну (КНУТД) екологічно орієнтованої технології виробництва шкіряного пергаменту з використанням нового протеолітичного ферментного препарату Pellvit С (Німеччина) та цеоліту – природного мінералу Сокириницького родовища.

Під час випробувань у якості сировини використали овчину мокросолоного методу консервування. Маса партії сировини – 150 кг.

Процес відмочування дослідної партії виконували після промивання (тривалість 0,5 год, рідинний коефіцієнт /РК/ 4,0, температура початкова 20-25 °С з поступовим підвищенням до 30 °С) за таких умов: РК 4,0, температура 35-36 °С, тривалість 6 год, витрата ферментного препарату 0,5 % (у перерахунок на активність), карбонату натрію 1,5 %. Закінчення процесу контролювали органолептично: шкури після відмочування були м'якими по всій площі, молочно-білого кольору у розрізі. Потім при РК 4,0, температурі 20-25 °С проводили промивання протягом 0,5 год. Після промивання проводили міздріння у сировині, після якого шкури знову промивали (РК 4,0, температура 20-25 °С, тривалість 0,5 год).

Процес безсульфідного зоління-зневолошування здійснювали за таких параметрів: РК 4,0, температура 26 °С, тривалість 18 год, витрата гідроксиду кальцію 5,0 г/л, цеоліту 3,5 г/л. З метою підвищення ступеня бубняви голини та надання їй необхідних пружно-пластичних властивостей за 6 год до закінчення процесу дозували ще 5,0 г/л гідроксиду кальцію. Процес контролювали за станом голини, значенням рН розчину.

По закінченні процесу зв'язок волосу з дермою був послаблений та знімався досить легко механічним шляхом; голина була пружною, з достатньою бубнявою (при натисканні пальцем на поверхні голини не залишався відбиток) та склоподібним розрізом. Далі при РК 4,0, температурі 20-25 °С, проводили промивання голини протягом 0,5 год. Після механічного знімання волосу та міздріння голину знову промивали (РК 4,0, температура 20-25 °С, тривалість 0,5 год).

Підготовчі процеси у контрольній партії проводили за відомою технологією, згідно з якою під час відмочування та сульфідно-вапняного зоління застосовується сульфід натрію (концентрація 0,7 та 9,0 г/л відповідно); під час зоління – гідроксид кальцію (концентрація 15,0 г/л).

Подальші процеси та операції для всіх партій проводили за відомою технологією виробництва шкіряного пергаменту, яка передбачає сушіння на рамах та остаточне оздоблення шляхом підшліфовування, пластифікації та вибілювання шкір.

Ніяких ускладнень під час обробки дослідної партії не виникало; за органолептичним оцінюванням голина мала чисту лицьову поверхню без залишків волосу, ознак пухлинувості, стяжки лицьової поверхні та інших дефектів.

За органолептичним оцінюванням та показниками якості готова шкіра дослідної партії не лише не поступалась шкірі контрольної партії, а була більш міцною (межа міцності при розтягу вище на 10,2 %), мала більш однотонну, чисту лицьову поверхню, більш високий (на 0,5 %) вихід по площі. Відсутність сульфідів та зменшення у 1,6 рази вмісту гідроксиду кальцію у відпрацьованому зольному розчині вказує на те, що нова технологія сприяє покращенню складу промислових стічних вод.

Таблиця 1

Порівняльна оцінка нової та відомої технологій  
виробництва шкіряного пергаменту

Показник	Технологія	
	відома	нова
<i>Готова шкіра:</i>		
Температура зварювання, °С	69,0	69,5
Границя міцності під час розтягування, 10 МПа	5,80	6,46
Видовження при напруженні 10 МПа, %	20,7	22,5
Товщина, мм	0,69	0,67
Загальна деформація, %	56,04	57,06
Масова частка, %:		
- волога	13,7	14,5
- голинна речовина (на абс. суху речовину)	84,6	85,4
- мінеральні речовини (на абс. суху речовину)	8,10	7,49
Вихід по площі, %	92,5	93,0
<i>Відпрацьований розчин після проведення підготовчих процесів:</i>		
Вміст сульфиду натрію, г/л	2,90	–
Вміст гідроксиду кальцію, г/л	4,18	2,66

Визначено економію за рахунок зменшення витрати застосованих хімічних матеріалів в перерахунку на 1 м<sup>2</sup> готової продукції (табл. 2). У розробленій технології виключено використання сульфиду натрію, як екологічно небезпечної речовини, скорочено на 30 % витрату гідроксиду кальцію.

Економія за рахунок зменшення витрати по хімічних матеріалах в перерахунку на 1 м<sup>2</sup> шкіряного пергаменту з овчини становить:

$$E_{m,c} = E_{m,c} \text{ діюча} - E_{m,c} \text{ нова} = 6,04 - 4,07 = 1,97 \text{ (грн.)}$$

Таблиця 2

## Матеріалоемність технологій

Сировина та хімічні матеріали	Ціна, грн./ кг	Витрата хімічних матеріалів				Вартість хімічних матеріалів, грн./м <sup>2</sup>	
		% або г/л		кг/м <sup>2</sup>		відома	нова
		відома	нова	відома	нова		
<i>Хімічні матеріали:</i>							
Сульфід натрію	22,65	9,0 г/л	–	0,184	–	4,17	–
Ферментний препарат	136,00	–	0,5 %	–	0,016	–	2,24
Карбонат натрію	11,29	–	1,5 %	–	0,050	–	0,56
Сульфід натрію	22,65	0,7 г/л	–	0,014	–	0,33	–
Цеоліт	5,00	–	3,5 г/л	–	0,049	–	0,25
Гідроксид кальцію	6,45	15,0 г/л	10,0 г/л	0,238	0,159	1,54	1,02
ЗАГАЛ:						6,04	4,07

За результатами проведених випробувань можна зробити висновок про те, що впровадження нової екологічно орієнтованої технології виробництва шкіряного пергаменту з овчини дозволить розширити асортимент хімічних матеріалів для підготовчих процесів, зменшити екологічне навантаження на навколишнє середовище, підвищити ефективність використання сировинно-матеріальних ресурсів.

Одержаний ефект можна пояснити особливостями взаємодії застосовуваних хімічних матеріалів з колагеном та іншими реагентами, характером їх розподілу у мікроструктурі дерми.

**Представники від підприємства:**

Технолог виробництва



Н. П. БРАГИНЮК

Головний бухгалтер

Л. С. КАЗАНЦЕВА

**Представники від КНУТД:**Професор кафедри біотехнології,  
шкіри та хутра


О. А. АНДРЕЄВА

Аспірант кафедри біотехнології,  
шкіри та хутра


Т. О. КОЛЕСНИК

## ДОДАТОК Г



**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ**

вул. Немировича-Данченка, 2, м. Київ, 01011, тел./факс: 280-05-12, тел. 256-84-23  
E-mail: knutd@knutd.edu.ua Web: <http://www.knutd.edu.ua> Код ЄДРПОУ 02070890

16.03.2021 № 06-43/1178

На № \_\_\_\_\_ від \_\_\_\_\_

## АКТ

**впровадження результатів наукового дисертаційного дослідження  
у навчальний процес**

На базі кафедри біотехнології, шкіри та хутра Київського національного університету технологій та дизайну в період з 1 по 10 жовтня 2020 р. в навчальний процес підготовки фахівців спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія (освітня програма «Технологія та експертиза шкіри та хутра») під час проведення занять впроваджені результати наукового дисертаційного дослідження Колесник Тетяни Олександрівни на тему «Розробка технології виробництва шкіряного пергаменту». З дисципліни «Сучасні напрямки розвитку шкіряно-хутрового виробництва» проведено практичні заняття для студентів групи МгШХ-20 на тему «Особливості та шляхи удосконалення підготовчих процесів у виробництві шкіряного пергаменту».

Використання результатів наукового дисертаційного дослідження Колесник Тетяни Олександрівни забезпечило формування сучасних наукових знань під час підготовки фахівців-технологів.

Проректор з науково-педагогічної діяльності

(освітня діяльність) КНУТД

Виконавець Олена Мокроусова  
тел. 050-463-95-97



Оксана МОРГУЛЕЦЬ