

conditions for high quality training for energy management.

Keywords: energy management, energy efficiency, energy conservation, educational programs.

УДК 685.34.01:685.34.072

Б.М. ЗЛОТЕНКО, Д.В. СТАЦЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

ЕНЕРГО- ТА РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧА ТЕХНОЛОГІЯ М'ЯКШЕННЯ ЕНЗИМАМИ ШКІРИ, ДЛЯ ВЕРХУ КОМФОРТНОГО ВЗУТТЯ

В статті наведені результати теоретичних досліджень, пов'язаних з впливом ензимів на шкіру в процесі м'якшення, а саме з метою формування пористої структури шкіряного матеріалу й ефективного видалення з неї продуктів розпаду білків та інших неколагенових компонентів, у тому числі залишків епідермісу, а також кератинових залишків волосяного покриву, хімічної пластифікації колагенових волокон, при виробництві шкіри.

Ключові слова: ензими, м'якшення, формування верху взуття, деформація шкіри, колодка

Сьогодні існує ряд натуральних шкіряних матеріалів для виготовлення верху взуття, але за експлуатаційними характеристиками вони не завжди забезпечують необхідну формостійкість та еластичність. Тому, використання у взуттєвій промисловості матеріалів із натуральної шкіри потребує удосконалення технологічних процесів, як виробництва шкіри так і процесів формування верху взуття.

Постановка проблеми. Для того, щоб вирішити ці практичні завдання необхідно удосконалити методи виробництва шкіри, а саме покращити її структуру та фізично-хімічні властивості.

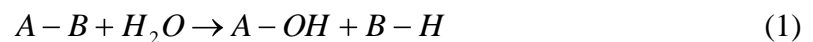
Одним з методів впливу на структуру і фізико-механічні властивості шкіри є використання ензимів на етапі процесу м'якшення. Позитивну дію на властивості шкіри можуть мати ензими в технологічному процесі виготовлення шкіри, що в подальшому покращує й процеси формування верху взуття.

Проте механізм цього впливу і закономірності процесів виготовлення виробів з отриманих таким чином матеріалів на сьогодні ще не достатньо вивчені.

Актуальність дослідження. Вдосконалення технологічних процесів м'якшення шкіри ензимами та формування верху взуття є актуальною науково-технічною задачею, вирішення якої дозволить покращити якість готової продукції у шкіряній та взуттєвій галузях.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Проведено аналіз використання ензимів у шкіряному виробництві. На сьогоднішній день їх використовують на стадії м'якшення голини [1–3]. Використання ензимів на даній стадії призводить до покращення ефектів видалення із дерми залишків гнейсу та міжволоконних продуктів розпаду кератину, вуглеводів і жирів шкіри. Внутрішня структура шкіри стає розпорошеною, що покращує ефект дублення, але ще не достатньо обґрунтовано вибір раціональних технологічних параметрів м'якшення ензимами шкіри для виробництва верху комфортного взуття [4].

Протеолітичні ензими, досліджені у даній роботі, відносяться до класу гідролази [5], відповідно до роботи Діксона, які каталізують гідроліз ковалентного зв'язку. Реакція каталізу має наступний вигляд:



Протеази розщеплюють пептидний зв'язок між амінокислотами в білках.

Пептидний зв'язок є хімічним зв'язком, який виникає між двома молекулами внаслідок реакції конденсації між карбоксильною групою (-COOH) однієї і аміногрупою (-NH₂) іншої, при цьому виділяється одна молекула води (H₂O). Молекула, що містить пептидний зв'язок називається амідом. Чотирьохатомна функціональна група -C(=O)NH- є амідною групою або, коли мова йде про білки, пептидною [1,3,4].

Протеолітичні ензими діють на колагеномісткі матеріали відмінно в залежності від методів обробки колагену.

Основні результати дослідження. Фізико-механічні властивості шкіри, виготовленої при використанні ензимів на етапі м'якшення, відрізняються від властивостей існуючих матеріалів і зумовлюють досить значні деформації під час розтягання, для розрахунку технологічних параметрів затягування взуттєвих заготовок необхідно розробити математичну модель процесу формування, яка б врахувала цю відмінність.

Уявно розділимо матеріал верху, що затягується на колодці на елементарні смужки і визначимо залежність між зусиллям, прикладеним до елементарної смужки та її деформацією (рис. 1) [6].

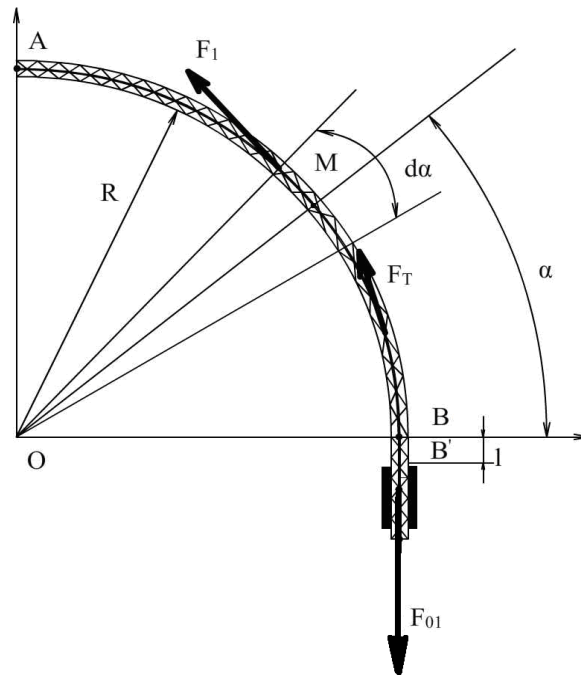


Рис. 1. Розташування сил, які діють на заготовку верху при затягуванні

Оскільки деформація обох шарів в процесі затягування буде відбуватися практично одночасно, а матеріали, з яких вони виготовлені, однакові за природою, представимо верх взуття у вигляді одношарової заготовки, з відповідними фізико-механічними властивостями.

Для полімерних матеріалів, в тому числі шкіри, характерна залежність між напруженням та деформацією:

$$\sigma^m = E \cdot \varepsilon, \quad (2)$$

де σ – напруження, Па; m – показник степені; ε – відносна деформація; E – умовний модуль пружності, Па.

Представимо напруження в матеріалі верху у вигляді:

$$\sigma = k \frac{F}{S}, \quad (3)$$

де F – зусилля, Н; S – площа поперечного перерізу, m^2 ; k – коефіцієнт, що враховує потоншення матеріалу при розтяганні.

Підставляючи (3), у (2), отримаємо:

$$\varepsilon = \frac{k^m \cdot F^m}{E \cdot S^m}. \quad (4)$$

Елементарна відносна деформація заготовки верху взуття при зтяжці на колодці буде:

$$d\varepsilon = \frac{dl}{R \cdot d\alpha}, \quad (5)$$

де l – абсолютна деформація, м; $d\alpha$ – елементарний кут, рад.

Для ділянки верху, яка визначається кутом $d\alpha$, згідно закону Ейлера, можна записати:

$$F_1 = F_{01} - F_T = F_{01} \cdot e^{-f\alpha} \quad (6)$$

де F , F_1 – сили натягу, Н; F_T – сила тертя, Н; f – коефіцієнт тертя.

З рівнянь (4), (5), (6) отримаємо:

$$dl = \frac{k^m \cdot R}{E \cdot S^m} \cdot F_{01}^m \cdot e^{-mf\alpha} \cdot d\alpha. \quad (7)$$

Інтегруючи в межах від 0 до $\frac{\pi}{2}$, маємо:

$$l = \frac{k^m \cdot R}{m \cdot E \cdot S^m \cdot f} \cdot F_{01}^m \cdot (1 - e^{-mf \frac{\pi}{2}}), \quad (8)$$

або:

$$F_{01} = \frac{S}{k} \cdot \sqrt[m]{\frac{l \cdot E \cdot m \cdot f}{R \cdot \left(1 - e^{-m_1 f \frac{\pi}{2}}\right)}}. \quad (9)$$

Рівняння (9) дозволяє встановити зв'язок між зусиллям зтяжки, яке діє на елементарну смужку матеріалу верху і його деформацією.

Використовуючи залежність наведену у рівнянні (9), можна визначити залежність деформації верху від зусилля зтягування, з урахуванням радіуса кривизни колодки та фізико-механічних властивостей шкіри.

Одержані теоретичним шляхом рівняння (9) підтверджено експериментально. У розділі 4 дисертаційної роботи наведені результати експериментальних досліджень з доказу справедливості теоретично встановлених залежностей.

З метою зменшення відходів під час розкрою на основі використання методу кінцевих елементів розроблено математичну модель процесу зтягування на колодці заготовок верху взуття із шкіри, обробленої ензимами.

За результатами досліджень ензимів *Bacillus Sp.*, розроблений в Інституті мікробіології і вірусології НАН України та «Chemizum ВН», що випускається фірмою «Chemipol» (Польща), було виявлено залежність відносної в'язкості субстрату (Геліос–12) від тривалості дії ензимів з різними його концентраціями в водних розчинах. Відносна в'язкість визначена за формулою:

$$BV_t = \frac{\tau_o}{\tau_{me}} \quad (10)$$

де τ_{me} – час витікання дистильованої води, с; τ_o – час витікання розчину субстрату, обробленого ензимом, с.

Аналіз отриманих залежностей (рис. 2) дозволяє стверджувати, що відразу після додавання ензимів (при температурі 30-320С) зі збільшенням тривалості їх реагування з субстратом відносна в'язкість має тенденцію до зменшення.

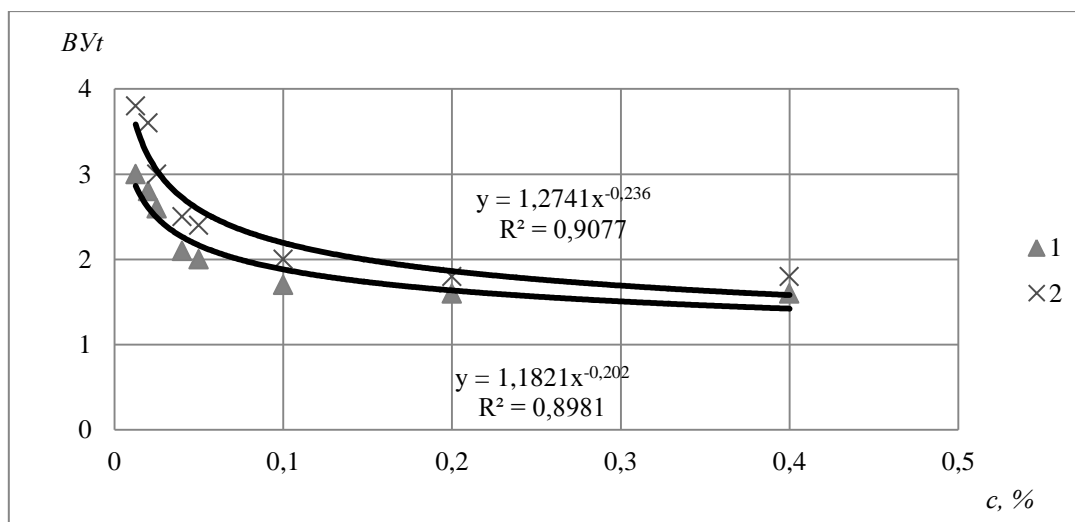


Рис. 2. Залежність відносної в'язкості від концентрації ензимів:

1 – *Bacillus Sp.*; 2 – Chemizum ВН.

Також у всіх випадках видно, що відносна в'язкість розчинів оброблених ензимом *Bacillus Sp.* у середньому на 10% нижче, ніж у розчинах оброблених Chemizum ВН, що свідчить про те, що активність ензиму *Bacillus Sp.* вища ніж ензиму Chemizum ВН.

На рис. 3 наведена залежність відносної деформації напівфабрикату шкіри, оброблених ензимами *Bacillus Sp.* та Chemizum ВН, від рН середовища, у якому відбувся процес м'якшення.

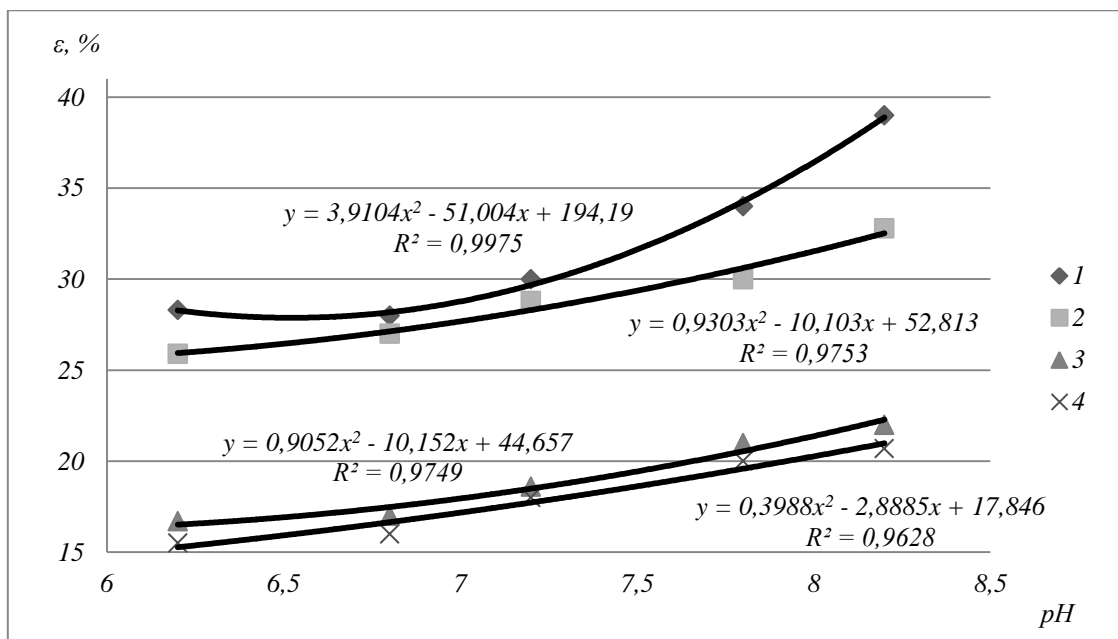


Рис. 3. Залежність відносної деформації напівфабрикату шкіри від pH після м'якшення ензимами: 1 – ЕнзиVacillus Sp. під дією навантаження; 2 – Chemizum ВН під дією навантаження; 3 – Bacillus Sp. після зняття навантаження; 4 – Chemizum ВН після зняття навантаження.

Деформація під дією навантаження і після зняття навантаження більша в голині пом'якшеної за допомогою ензиму Vacillus Sp. (крива 1) і становить 5% в порівнянні з ензимом Chemizum ВН (крива 2). Деформація після зняття навантаження має аналогічні результати (крива 3,4), але з невеликим коливанням (4%) при різних значеннях pH.

Результати дослідження надали змогу визначити ефект м'якшення голини в різних середовищах з використанням ензимів, на основі яких можна зазначити, що ензим Vacillus Sp. має на 12% більшу пом'якшувальну дію на голину в порівнянні з ензимом Chemizum ВН. Особливо це характеризує деформація під дією навантаження. Вимірювання деформації зразків голини після зняття навантаження показали подібну закономірність, але з меншим відхиленням дії ензиму Vacillus Sp. та ензиму Chemizum ВН.

Для оцінки ефективності впливу на процес формування верху взуття м'якшення шкіри ензимами визначені її релаксаційно-деформаційні характеристики в процесі сушіння (рис. 4).

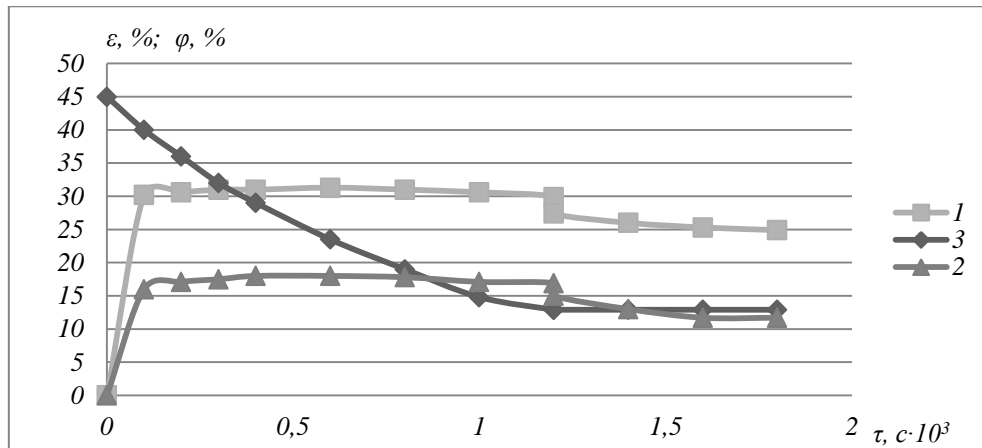


Рис. 4. Залежність деформації зразків від часу: 1 – обробка ензимом *Bacillus Sp.*; 2 – обробка ензимом *Chemizum ВН.*; 3 – зміна вологості зразків.

З вищенаведеного рисунка видно, що у разі використання ензиму *Bacillus Sp.* деформація шкіри більша на 30% в порівнянні з обробкою ензиму *Chemizum ВН.* Таким чином, найкращий ефект пом'якшення досягається у випадку обробки шкіри ензиму *Bacillus Sp.*

Для визначення констант E і m залежність (2) перетворена до вигляду:

$$\ln \varepsilon = -\ln E + m \ln \sigma, \quad (11)$$

На основі виразу (11) для верхнього і нижнього шарів, а також для двохшарової заготовки верху взуття встановлені експериментальні залежності, наведені на рис. 5.

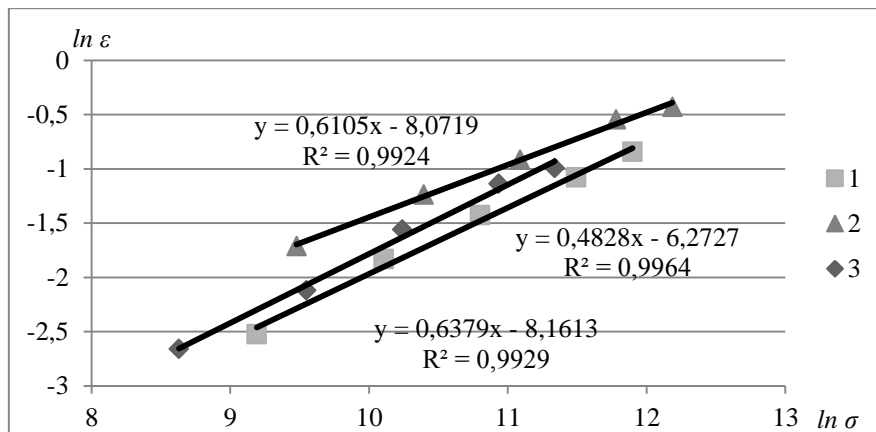


Рис. 5. Залежності для визначення параметрів кривої розтягання верху взуття:

1 – верхній шар; 2 – нижній шар; 3 – двохшарова заготовка.

Виходячи з отриманого рівняння регресії визначені параметри кривих розтягання двохшарової заготовки верху: $E = 3502 \text{ Н/м}^2$; $m = 0.638$.

З метою підтвердження аналітичного виразу (9) визначена експериментальна залежність зусилля, яке діє на заготовку верху взуття від його деформації. В результаті статистичної обробки експериментальних даних отримано рівняння регресії:

$$y = 114574 \cdot x^2 + 348.16 \cdot x + 0.0087 \quad (13)$$

де x – поточне зусилля розтягування, Н;

y – миттєва абсолютна деформація матеріалу, м.

Порівняння аналітичної та експериментальної графічних залежностей представлені на рис. 6.

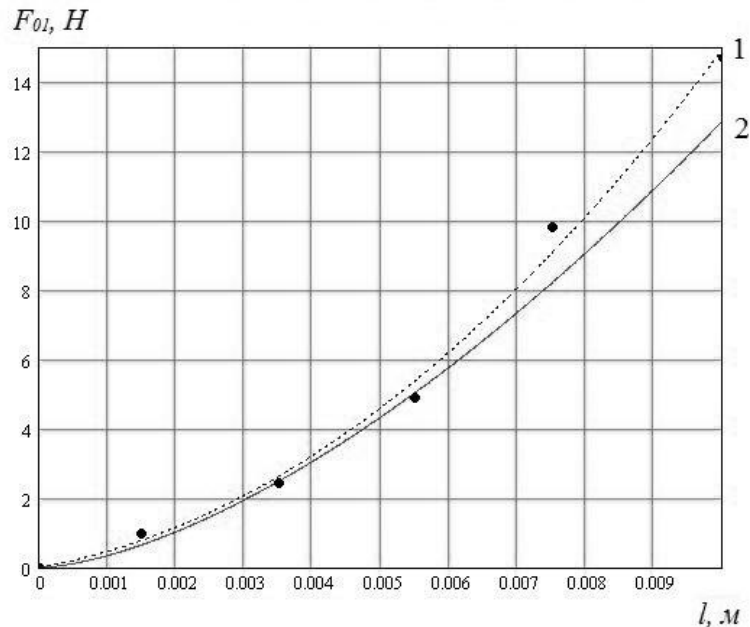


Рис. 6. Залежність між технологічного зусилля від абсолютної деформації верху взуття при формуванні на колодці: 1 – експериментальна залежність; 2 – аналітична залежність

Як видно з рис. 5, різниця між значеннями величини деформації при одних і тих самих значеннях навантаження, розрахованих за аналітичною та експериментальною залежностями, не перевищує 10%.

Висновки. Виявлено, що відносна в'язкість розчинів субстрату зменшується відразу після додавання ензимів на основі *Bacillus Sp.* з 3 до 1,6 одиниць умовної в'язкості, а на основі *Chemizum ВН.* з 3,8 до 1,8. Також встановлено, що при обробці ензимом *Bacillus Sp.* шкіри призводить до того, що її деформація при розтяганні збільшиться на 30%, в порівнянні з традиційною технологією використання ензиму *Chemizum ВН*, що допоможе зменшити витрати ресурсів. За допомогою створеної математичної моделі встановлено закономірності процесу формування верху комфортного взуття із шкіри, м'якшеної ензимами, при цьому різниця між значеннями величини деформації, розрахованих за аналітичною та експериментальною залежностями, не перевищує 10%.

Список використаної літератури

1. Шестакова И.С. Энзимы в кожевенном и меховом производстве / И.С.Шестакова, Л.В. Моисеева, Т.Ф. Миронова. – М.: Легпромбытиздат, 1990. – 128 с.
2. Crispim A., Unharing with enzymes / A. Crispim, M. Mota //, Journal of the leather Technologists and Chemists, Vol. 87, 2003, pp. 198.
3. Страйер Л. Биохимия. / Л. Страйер, Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 13, – С. 104-130.
4. Диксон М., Ферменты / М. Диксон, Э. Уэбб: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – Т. 1 – 392 с.
5. Варбанець Л.Д. Протеолітичні ензими мікроорганізмів та методи їх дослідження./ Л.Д. Варбанець, О.В. Мацелюх. – К.: 2008. – 108 с.
6. Куприянов М.П. Деформационные свойства кожи для верха обуви / М.П.Куприянов – М.: Легкая индустрия, 1969. – 248 с. – (Монография).

Стаття надійшла до редакції 19.09.2013

Энерго- и ресурсосберегающие технологии смягчения энзимами кожи для верха комфортной обуви

Злотенко Б.М. Стаценко Д.В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

В статье приведены результаты теоретических исследований, связанных с воздействием растворов энзимов на кожу в процессе размягчения, а именно с целью формирования пористой структуры кожного материала и эффективного удаления из него продуктов распада белков и других неколлагеновых компонентов, в том числе остатков эпидермиса, а также кератиновых остатков волосяного покрова, химической пластификации коллагеновых волокон при производстве кожи.

Ключевые слова: энзимы, смягчение, формования верха обуви, деформация кожи, колодка.

Energy and resources saving technology of softening of leather by enzymes, for the top of comfortable shoes

Zlotenko B., Statsenko D.

Kyiv national university of technology and design

The paper presents the results of theoretical studies related to exposure of leather to solutions of enzymes during softening, namely to form a porous structure of leather material and effectively remove from it the degradation products of proteins and other waste components, including remnants of the epidermis, and residual hair keratin, chemical plasticization of collagen fibers in the production of leather.

Keywords: enzymes, bating, upper footwear forming, leather deformation, boottree.