спеціального взуття для спортивних танців. Апробація даного взуття танцювальними колективами м. Хмельницького показала кращу відповідність його внутрішньої форми параметрам стоп дітей-танцюристів.

Висновки

1. Визначено етапи проектування колодки для отримання раціональної внутрішньої форми дитячого спеціального взуття для спортивних танців.
2. Встановлена математична модель тильно-бокової поверхні та сліду раціональної колодки для виготовлення дитячого спеціального взуття для спортивних танців.
3. Результати апробації взуття, виготовленого на отриманій колодці, свідчать про раціональність його внутрішньої форми.

Література

1. Фукин В. А. Проектирование внутренней формы обуви / Фукин В. А. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 167 с.
2. Лыба В. П. Расчет параметров рациональной внутренней формы обуви на основе силового взаимодействия стопы с обувью: дис.... канд. техн. наук / Лыба В. П. – М., 1983. – 240 с.
3. Белгородский В. С. Усовершенствования способа измерения плантограмм стоп / В. С. Белгородский, А. П. Жихарев, В. А. Фукин // Кожевенно-обувная промышленность. – 2002. – № 2. – С. 30– 31.
4. Домбровский А. Б. Разработка конструкторско-технологических параметров проектирования детской полимерной обуви: дис.... канд. техн. наук / Домбровский А. Б. – М., 1989. – 272 с.
5. Якимова Г. П. Определение закономерностей в формообразовании стоп детей школьного возраста с разработкой методов их математического описания: дис.... канд. техн. наук / Якимова Г. П. – Л., 1984. – 190 с.
6. Ченцова К. И. Стопа и рациональная обувь / Ченцова К. И. – М.: Легкая индустрия, 1967. – 152 с.
7. Холева Э. Й. Основы рационального конструирования колодок и обуви / Холева Э. Й.; под ред. О. В. Фарниевой. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 247 с.
8. Михайловська О. А. Антропобіометричні обґрунтування удосконалення внутрішньої форми та конструкції спеціального дитячого взуття для занять спортивними танцями / О. А. Михайловська, А. Б. Домбровський, В. П // Вісник КНУТД. – 2010. – № 6.

Надійшла 30.07.2010 р.

УДК 675.01: 675.023

Я.В. КУРІВЧАК
Івано-Франківське ТзОВ „Терракіміка”
О.А. ОХМАТ, А.А. ГОРБАЧОВ
Київський національний університет технологій та дизайну

ВИВЧЕННЯ СТРУКТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ КОЛАГЕНУ ДЕРМИ ПРИ ПРОВЕДЕННІ ВІДМОЧУВАЛЬНО-ЗОЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ ДЛЯ СИРОВИНИ З ЯСКРАВО ВИРАЖЕНОЮ БОРУШИСТІСТЮ

Стаття присвячена вивченню змін властивостей колагену дерми у відмочувально-зольних процесах під впливом гідроксил- та карбоксилвмісних продуктів. В роботі вивчено комплекс структурних перетворень колагену дерми. Виявлено комбінацію хімічних матеріалів для проведення найсуттєвіших змін структури білка.

Article is devoted studying of changes of properties of collagen in liming processes under influence hydroxyl and carboxyl products. We studied a set of structural transformations of collagen. Determined the combination of chemical materials for the largest a change in the structure of the protein.

Ключові слова: колаген, структурні перетворення, молекулярна маса білка, гідроксил- та карбоксилвмісні матеріали, відмочувально-зольні процеси, сировина великої рогатої худоби, борушистість.

Постановка проблеми у загальному вигляді

В шкіряній промисловості основним об’єктом хімічних, фізико-хімічних та механічних перетворень є дерма, і її основний білок – колаген. Колагену дерми притаманна структурна упорядкованість, що може бути як примітивною, так і складною формою організації, проходячи через багаточисленні градації. При проведенні технологічних процесів структура та просторова форма колагену змінюються: руйнуються або утворюються зв’язки в самому білку, з’являється просторова структура, що поєднує кілька поліпептидних колагенових ланцюгів тощо. Особливо ці зміни стосуються відмочувально-зольних, так званих підготовчих процесів, в яких сировина піддається різнобічному впливу лужних реагентів, в результаті чого білкові складові шкури змінюють свої властивості. Зміни, що відбуваються в дермі внаслідок хімічної взаємодії колагену з компонентами, наприклад, зольної рідини і фізичного впливу лужних розчинів на структуру колагену та інші складові дерми, призводять до необоротної зміни властивостей готової шкіри.

Аналіз останніх досліджень

Технологічні процеси перетворення шкури на шкіру змінюють просторову структуру основного білка дерми – колагену. Зміни структури білка забезпечуються впливом різних хімічних матеріалів на його гідрофільну й гідрофобну (неупорядковану й упорядковану) зони, що по різному впливають на рухомість поліпептидних ланцюгів. Доступність вказаних ланцюгів для хімічних реагентів залежить від чистоти й щільності білку в згаданих зонах. Практично, найкраща доступність ланцюгів з'являється після відмочувально-зольних процесів [1]. Такі зміни в структурі колагену дерми суттєво впливають на ступінь борушистості – грубі, глибокі складки на воротковій частині шкури великої рогатої худоби (врх). Такі складки є не чим іншим як ущільненням структури, що утворилося внаслідок розростання підшкірної клітковини й епідермісу.

Постановка завдання

В основу структурних перетворень колагену дерми покладено метод фізико-хімічного усунення борушистості з поверхні шкур сировини врх [2]. Цей метод заснований на попередній обробці голини гідроксил- та карбоксилвмісними сполуками при проведенні відмочувально-зольних процесів. А отже, мета дослідження полягає у визначенні впливу попередньої обробки голини гідроксил- та карбоксилвмісними сполуками на зміну властивостей колагену дерми.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом дослідження являється процес структурних перетворень колагену дерми у відмочувально-зольних процесах під дією гідроксил- та карбоксилвмісних сполук. Для вивчення об'єкту в роботі використано традиційні та сучасні методи визначення та характеристики властивостей білків, полімерних систем та матеріалів.

Виклад основного матеріалу

Аналітичні дослідження проводять на зразках голини, отриманої із сировини врх. Для отримання дослідних зразків голини під час двох стадійних відмочувально-зольних процесів (табл. 1) використовують систему хімічних матеріалів (далі „препарат"), що включає триетаноламін (ТЕА), суміш карбонових кислот – мурашиної, щавлевої, винної, нормальної дикарбонової (НДК) та перекис водню. Всі застосовувані матеріали є продуктами вітчизняної хімічної промисловості і за своїми властивостями відповідають вимогам, обумовленим сертифікатною документацією.

Таблиця 1

Технологія відмочувально-зольних процесів виробництва дослідних шкір

Процес	РК	Температура, °С	Витрата матеріалів, % від маси сировини	Тривалість, год.	Примітка
Промивка	1,7– 2	18– 20	Вода	1,5– 2	Проводиться при постійному обертанні з 2–3 змінами води
Відмочування	поч. – 1,5 кінц. – 3,9	28	ПАР «Савенол» – 0,2 Гідроксид кальцію – 0,3 Сульфід натрію – 0,15	12	Постійне обертання 1,5 год.
Зоління	відпрацьованого розчину	28	*1-а стадія:* Пероксид водню – 0,2 *Препарат* – 0,4 Карбонат натрію – 1,7 Протосубтилін – 0,35		У відпрацьовану відмочувальну рідину додають 120 % води та пероксид водню; через 1 год дозують препарат, карбонат натрію та протосубтилін
			2-а стадія: Гідроксид кальцію – 2, Сульфід натрію – 2, Глюкоза – 0,3 Гідроксид натрію – 0,5 *Препарат* – 0,6		Через 5 год обертання перевіряють pH = 10, додають ще 120 % води та гідроксид кальцію, обертають 10 хв. Додають сульфід натрію, глюкозу, гідроксид натрію та препарат, обертають 80 хв. *Контроль*: pH=10,5– 12,5; Na_2S – 6– 9 г/л; $Ca(OH)_2$ – 8– 15 г/л
Промивка	1,5	22– 25	Вода	0,5	Проводиться при постійному обертанні, з 2–3 змінами води
Голина вивантажується з підвісного барабану для проведення механічних операцій: зневолошування, чищення лицьової поверхні та міздріння					

Для визначення оптимального впливу на білок дерми, систему хімічних матеріалів дозують в декілька етапів з різними витратами, і таким чином створюють 3 дослідні групи: *перша* – досліди, в яких спочатку дозують максимальну кількість реагентів, а потім мінімальну; *друга* – досліди, в яких спочатку дозують мінімальну кількість реагентів, а потім максимальну і *третя* (контрольна група, варіант 9) – досліди, в яких додають однакову кількість реагентів при першому і другому дозуванні. План проведення експерименту представлено в табл. 2.

Таблиця 2

План-матриця експерименту

Дослід	Витрати реагентів, %:						Витрати H_2O_2 на м'якшенні, %
	на першій стадії зоління			на другій стадії зоління			
	ТЕА	*НДК*	*H_2O_2*	*ТЕА*	*НДК*	*H_2O_2*	
1	0,45	0,3	0,4	0,15	0,1	0,14	6,0
2	0,15	0,3	0,4	0,45	0,1	0,14	4,0
3	0,45	0,1	0,4	0,15	0,3	0,14	4,0
4	0,15	0,1	0,4	0,45	0,3	0,14	6,0
5	0,45	0,3	0,14	0,15	0,1	0,4	6,0
6	0,15	0,3	0,14	0,45	0,1	0,4	4,0
7	0,45	0,1	0,14	0,15	0,3	0,4	4,0
8	0,15	0,1	0,14	0,45	0,3	0,4	6,0
9	0,3	0,2	0,27	0,3	0,2	0,27	5,0

З метою визначення якісних характеристик перетворень у колагені дерми, зразки, отримані за планом досліджень, піддають виплавлянню. Процес виплавляння для дослідних зразків голини проводять протягом 2 годин, для чого 10 грамів голини витримують у воді при температурі 70 ^oC. Співвідношення „голина: вода" при виплавлянні складає 1: 5 відповідно. Для отриманих шляхом виплавляння систем визначається поверхневий натяг, формолове число, в'язкість та молекулярна маса білкової складової. Ці ж характеристики визначаються і для наступних систем, що отримані шляхом розведення вихідної виплавленої системи.

Метод молекулярно-масового розподілу [3] дозволяє визначити молекулярну масу кожної з дослідних груп (табл. 3).

Таблиця 3

Молекулярна маса білка дослідних систем

Молекулярна маса білка, г*10^{-2}, для досліду								
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*
2156	1913	1478	2037	1914	1019	1206	1990	2104

Визначення в'язкості для виплавлених вихідних та розведених систем проводять за допомогою віскозиметра "Оствальда". Визначаючи час витікання дослідної рідини та її питому вагу, розраховують значення відносної $(\frac{\rho \cdot \tau_{розчину}}{\rho_0 \cdot \tau_{води}})$ та логарифмічної приведеної в'язкості (так званого логарифмічного числа в'язкості $\frac{\ln \eta_{відн}}{c}$). Об'єднавши отримані результати, будують графік залежності величини логарифмічної в'язкості від концентрації білка у розчині (рис. 1).

Отримуємо залежність третього порядку, для якої спостерігається зміна кута нахилу графіка до осі абсцис, що свідчить про зміну молекулярної маси білка. А отже, можна сміливо говорити про існуючу взаємодію в системах між її компонентами. Довжина макромолекули білка значно більша за її поперечний переріз, а отже, при вимірюванні в'язкості розчинів білка, його макромолекули орієнтуватимуться вздовж напрямку дії сили. Поряд з поворотом макромолекул вздовж напрямку дії сили матиме місце і їх деформація. Одночасна орієнтація і деформація макромолекул викличуть зміну структури білка, а отже, і зміну його в'язкості, яка обумовлена цією структурою. Переміщення молекул обумовлюється наявністю вільного об'єму. А чим легше переміщуються молекули білка у розчині, тим вірогідніша взаємодія між їх окремими частинами.

Таке структурування, а також орієнтація і деформація макромолекул білка, може призвести до зменшення в'язкості [4].

Особливу увагу слід приділити співвідношенню НДК, ТЕА та перекису водню, які вводять в систему при проведенні технологічного циклу. Введені в кожну дослідну систему килоти є за своєю природою дикарбоновими кислотами. Триетаноламін – нейтральна система, що набуває позитивного заряду при протонуванні (тобто частковий позитивний заряд у ТЕА з'являється в кислому середовищі під дією протону кислоти). Величина співвідношення введених в результаті обробки груп може вплинути не тільки на властивості голини і готової шкіри, але і на властивості самого білка. Окрім цього, на нашу думку, така різниця визначає заряд іонної сфери білка в дермі.

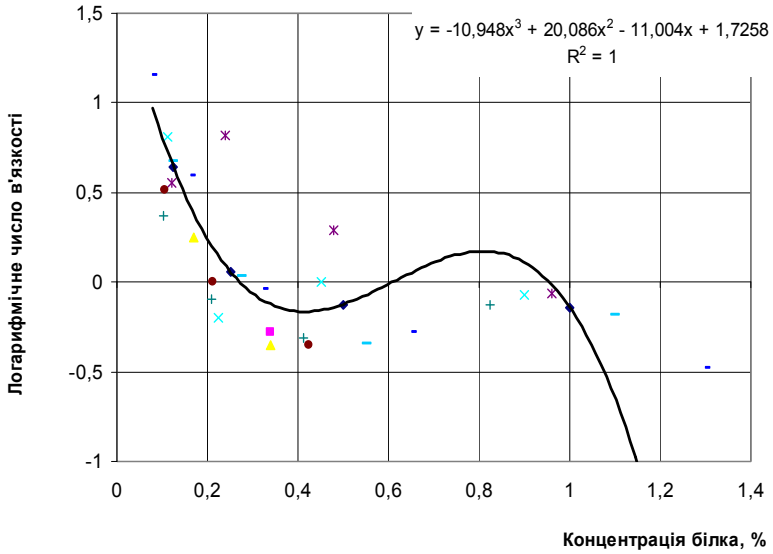

Рис. 1. Залежність логарифмічного числа в'язкості від концентрації розчину

Отже, в дослідний препарат входять три компоненти: НДК, ТЕА та пероксид водню. Суміш дикарбонових кислот вносить з собою реакційноздатні карбоксильні групи, що можуть легко взаємодіяти з аміногрупами білка. ТЕА, що несе на собі позитивний заряд, так же легко може взаємодіяти з карбоксильними групами того ж білка. Вказані взаємодії екранують активні групи білка, та протидіють їх можливій взаємодії з протилежно зарядженими групами, що робить структуру білка більш рухомою і доступною. Введення в дослідний препарат низькомолекулярного агенту, яким виступає пероксид водню, дозволяє частково зруйнувати впорядковану зону структури білка. Пероксид водню легко може зруйнувати водневі зв'язки, що утримують трьохспіральну спіраль колагену в скрученому стані, яка після цього стає більш рухомою. Окрім цього, пероксид водню високо реакційно здатна сполука з від'ємним зарядом, що уможливлює приєднання її до позитивно заряджених активних груп білка.

Із всього вище наведеного можна зробити висновок, що введений комплекс вказаних хімічних матеріалів спричиняє екранування як позитивно, так і від'ємно заряджених груп колагену дерми, що, в свою чергу, різко підвищує рухомість системи в цілому та її окремих складових елементів, і призводить до часткового розволокнення системи, що усуває борушистість у воротковій частині шкури врх. Співвідношення між введеними в систему матеріалами представлене в табл. 4.

Таблиця 4

Співвідношення різниці витрат ТЕА та дикарбонових кислот

Дослід	Різниця витрат ТЕА та карбоксильними групами дикарбонових кислот, моль/моль
1	3,000
2	– 0,201
3	– 4,975
4	– 0,333
5	3,000
6	– 0,201
7	– 4,975
8	0,333
9	1,000

Кількість карбоксильних груп дослідних систем була виявлена в результаті визначення формолового числа [3]. Визначивши кількість карбоксильних груп в дослідних системах, розрахували масу білка, що припадає на одну таку групу (табл. 5) та виявили зв'язок між загальною молекулярної масою білка та тією її частиною, що припадає на одну карбоксильну групу (рис. 2).

Як видно з графіку, на один моль припадає в середньому 370– 420 г білка, причому молекулярна маса самого білка висока, і складає приблизно 190000– 220000 г. З графічної залежності випадають лише дві точки, для яких при збільшенні молекулярної маси, що припадає на одну карбоксильну групу, зменшується молекулярна маса білка в цілому. Слід зауважити, що ці два значення відповідають 3 та 7 варіантам обробки. Якщо подивитися на дані таблиці 4, то можна побачити, що цим двом варіантам відповідає найбільша кількість карбоксильних груп, введених з дослідним препаратом (– 4,975 моль/моль), що і вплинуло на підвищення формолового числа в наведених результатах, адже, за допомогою формолового числа визначається загальна кількість карбоксильних груп в дослідній системі, а не тільки та їх частина, що притаманна білку.

Таблиця 5

Формолове число та молекулярна маса білка

Дослід	Формолове число	Молекулярна маса білка:	
		загальна, г*10^{-2}	розрахована на одну карбоксильну групу, г/моль
1	0,448	2156	406,25
2	0,301	1913	418,60
3	0,266	1478	552,63
4	0,217	2037	419,35
5	0,322	1914	382,61
6	0,224	1019	662,50
7	0,182	1206	600,00
8	0,294	1990	409,52
9	0,350	2104	380,00

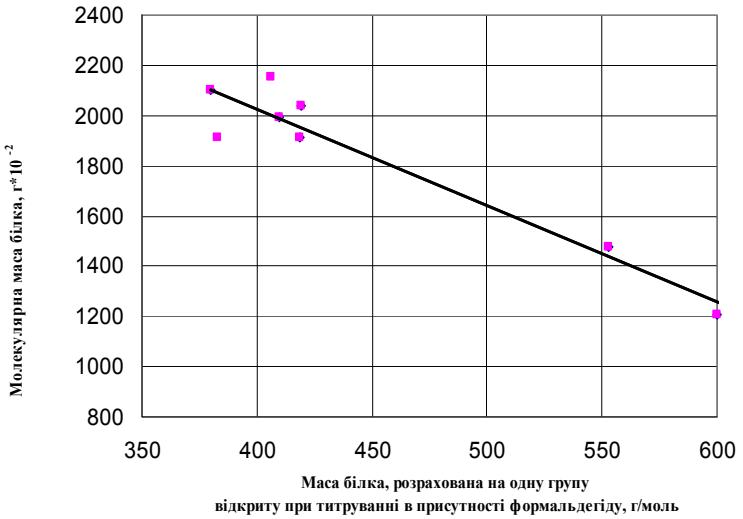

Рис. 2. Взаємозв'язок між молекулярною масою білка та тією його частиною, що припадає на одну карбоксльну групу білка

Для об'єднання всіх отриманих даних та виявлення оптимальних параметрів зміни колагену дерми у відмочувально-зольних процесах скористалися методом математичної статистики. Виконання оптимізації потребувало знаходження цільової функції [5], яка має вигляд:

$$Y_{\text{заг}.r} = \sqrt{\sum_{j=1}^{m}\left(1-D_{jr}\right)^{2} * W_{j}^{\ 2}}, \qquad (1)$$

де $Y_{\text{заг}.r}$ – значення узагальненої цільової функції для *r*-го досліду експерименту, яка у випадку пошуку оптимуму прагне до ($Y_{\text{заг}.r} \to 0$) і є оцінкою близькості цієї точки до гіпнотичного оптимального значення у кодованій формі, що дорівнює 1. D_{jr} – зведене до інтервалу 0...1 значення *j*-го відгуку (критерію якості) у r-му досліді експерименту, залежно від обраної для певного критерію якості мети це значення обчислюють за різними формулами; W_j – вага *j*-го критерію якості (відгуку) практично дорівнює $1/\sum j$; m – кількість критеріїв якості відгуків. Значення D_{jr} обчислювали за допомогою формули:

для *j*-го критерію, який є *максимумом*

$$D_{jr} = 1 - \frac{Y_{jmax} - Y_{jr}}{Y_{jmax} - Y_{j\min}}, \qquad (2)$$

при $Y_{jr} \in [Y_{j\text{нг}}, Y_{j\text{вг}}]$, а при $Y_{jr} \rhd Y_{j\text{вг}}$ або $Y_{jr} \lhd Y_{j\text{нг}}$, тоді $D_{jr} = 1$,

де $Y_{j\text{нг}}$ і $Y_{j\text{вг}}$ – відповідно нижня (мінімальна) та верхня (максимальна) границі заданого інтервалу;

$Y_{j\text{с}}$ – середина заданого інтервалу для *j*-го критерію якості (відгуку).

В якості критеріїв оптимізації обрано наступні три:

1. Загальні витрати пероксиду водню при проведенні технологічного циклу.
2. Молекулярна маса білка.
3. Дзета-потенціал системи.

Молекулярна маса білка для кожного дослідного варіанту знайдена експериментально-аналітичним способом (табл. 3.). Дзета-потенціал, тобто заряд шкіри, що утворюється в наслідок дисоціації рухомих

низькомолекулярних іонів, визначається за допомогою індикаторного методу [6], що передбачає використання індикатору „Люмінору”, який дозволяє встановити не лише знак заряду, а і його величину (табл. 6).

Таблиця 6

Дзета-потенціал дослідних систем

Величина дзета-потенціалу, для досліду								
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*
– 8,65	– 0,40	– 3,61	– 13,93	– 10,38	– 8,90	– 13,83	– 3,53	– 5,68

Дослідження показали, що всі значення заряду отриманих зразків мають від’ємний знак, а їх величина коливається в межах від – 0,4 до – 13,9. Очевидно, наявність від’ємного знаку пов’язана з введенням в систему великого числа карбоксильних та гідроксильних груп.

В таблиці 7 наведені результати проведення оптимізації дослідних систем.

Таблиця 7

Визначення цільової функції дослідних систем

Дослід	Загальні витрати H_2O_2, моль	Молекулярна маса білка, г*10^{-2}	Дзета-потенціал систем	D_{1r}	D_{2r}	D_{3r}	$Y_{\text{заг, }r}$
1	0,115412	2156	– 8,65	1,8961	2,1161	0,6141	0,165
2	0,080118	1913	– 0,40	1,0000	1,8776	0,0001	0,148
3	0,080118	1478	– 3,61	1,0000	1,4506	0,2389	0,098
4	0,115412	2037	– 13,93	6,6667	1,9993	1,0076	0,157
5	0,115412	1914	– 10,38	6,6667	1,8786	0,7428	0,151
6	0,080118	1019	– 8,90	1,0000	1,0001	0,6333	0,041
7	0,080118	1206	– 13,83	1,0000	1,1837	0,9999	0,021
8	0,080118	1990	– 3,53	1,0000	1,9534	0,2331	0,136
9	0,097765	2104	– 5,68	0,5000	2,0647	0,3935	0,147
min	*0,080118*	*1019*	*– 13,93*				
max	*0,115412*	*2156*	*– 0,40*				

Отримана цільова функція узагальнює вплив реагентів дослідних систем на перетворення колагену дерми. Оптимальними параметрами обробки є ті, де цільова функція має мінімальну величину (0,021). Отже оптимальна технологія, що суттєво впливає на зміну властивостей колагену дерми включає витрати на першій стадії зоління: ТЕА-0,45; НДК-0,1; H_2O_2-0,14; на другій стадії зоління: ТЕА-0,15: НДК-0,3; H_2O_2-0,4; витрати H_2O_2 на процесі м’якшення складають 4,0 %.

Висновки

Попередня обробка голини різними гідроксилвмісними та карбоксилвмісними сполуками спричиняє суттєві зміни будови колагену дерми. В результаті екранування активних груп колагену дерми згаданими сполуками спостерігається збільшення рухливості елементів білкової системи.

За допомогою методу молекулярно-масового розподілу в сукупності з розрахунково-графічним методом визначено молекулярну масу білка в дослідних системах, яка коливається в межах від 101900 до 215600.

За допомогою методів математичної статистики проведено оптимізацію, в результаті якої встановлено систему, що спричиняє найбільші зміни при проведенні зольних процесів, які виражаються у збільшенні доступності структури дерми для хімічних матеріалів, введених в подальших технологічних процесах (дослідний варіант 7).

Література

1. Горбачов А. А. Наукові основи технологічних процесів виробництва шкіри та похідних колагену з позиції термодинаміки: Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра техн. наук: 05.19.05 / Київ. нац. ун-т технол. та дизайну / А. А. Горбачов – К., 2002. – 44 с.

2. Пат. 41147 Україна, A.C14C11/00. Спосіб виготовлення шкіри / С. М. Кернер, Я. В. Курівчак, А. А. Горбачов, О. Д. Орлова. – № 85642C2; заявл. 15.09.2008; опубл. 10.02.2009, Бюл. № 3.

3. Воюцкий С. С. Практикум по коллоидной химии и электронной спектроскопии / С. С. Воюцкий, Р. М. Панич. – М.: Химия, 1974. – 224 с.

4. Анохін В. В. Хімія і фізико – хімія полімерів / Анохін В. В. – К.: Вища школа, 1971. – 340 с.

5. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра / [А. А. Горбачов, С. М. Кернер, О. А. Андреєва, О. Д. Орлова]. – К.: Наукова думка, 2007. – 190 с.

6. Пат. 41147 А Україна, МПК. Спосіб визначення знаку заряду (дзета-потенціалу) поверхні шкіри / О. Д. Орлова, А. А. Горбачов, О. С. Романь, С. М. Кернер (Україна). – № 20010315-08; заявл. 05.03.2001; опубл. 11.06.2002.

Надійшла 10.9.2010 р.