

На правах рукописи



БОБЫЛЕВА ОЛЬГА ВАСИЛЬЕВНА

**ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА МЕХОВОГО ПОЛУФАБРИКАТА ПРИ
ИСПОЛЬЗОВАНИИ СОЛЮБИЛИЗИРОВАННОГО КЕРАТИНА**

Специальность 05.19.01 –
«Материаловедение производств текстильной и легкой промышленности»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва
2019

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА имени К.И. Скрябина» на кафедре «Товароведения, технологии сырья и продуктов животного и растительного происхождения им. С.А. Каспарьянца».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор, профессор кафедры товароведения, технологии сырья и продуктов животного и растительного происхождения им. С.А. Каспарьянца ФГБОУ ВО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА имени К.И. Скрябина» г. Москва
Сапожникова Алла Ионовна

Официальные оппоненты: **Фукина Ольга Витальевна**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Товароведения и товарной экспертизы ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова» (г. Москва)

Койтова Жанна Юрьевна, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры материаловедения и товарной экспертизы ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна» г. Санкт-Петербург

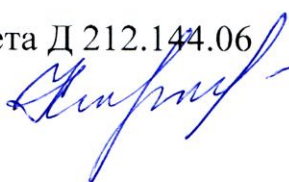
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования **Костромской государственный университет** (г. Кострома)

Защита состоится «20» февраля 2020 г. в 12:30 ч. на заседании диссертационного совета Д 212.144.06 на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: 117997, г. Москва, Садовническая ул., д 33, стр.1, к.156.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» и на сайте университета <http://kosygin-rgu.ru/>

Автореферат разослан « ____ » января 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.144.06
доктор технических наук, профессор



Е.А. Кирсанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Вопросы расширения ассортимента и улучшения качества выпускаемой продукции, ее конкурентоспособности всегда были и продолжают оставаться наиболее приоритетными для отечественного мехового производства, особенно в условиях импортозамещения.

Формирование эргономических, эстетических, эксплуатационных и других показателей качества мехового полуфабриката в первую очередь зависит от природных свойств исходного сырья, а также способов и режимов его обработки. Используемые в настоящее время способы обработки меха, являющегося уникальным природным материалом, зачастую связаны с применением химически агрессивных соединений, которые негативно сказываются на состоянии и качестве волосяного покрова. Кроме того, в процессе получения мехового полуфабриката образуется значительное количество отходов в виде шерстяного и мехового очеса, лоскута и др. При этом предприятия несут дополнительные затраты по их вывозу и утилизации, хотя могли бы получать доход от использования кератинсодержащих материалов в качестве вторичного сырья или вспомогательных средств функционального назначения. В связи с ужесточением, в настоящее время, требований к экологическому состоянию перерабатывающих предприятий, продукты рециклинга кератинсодержащих отходов могут и должны стать одним из факторов, способствующих повышению качества волосяного покрова мехового полуфабриката, за счет химического средства кератина волоса и отходов.

Проведение комплексных исследований, направленных на повышение качества и эксплуатационных свойств мехового полуфабриката благодаря использованию модифицированных вторичных производственных ресурсов в процессе изготовления основной продукции – открывает новые возможности и перспективы и является актуальным и своевременным.

Степень разработанности темы исследования. Изучением вопросов повышения качества мехового полуфабриката занимались такие авторы, как Терентьева И.В. (2001), Шарифуллин Ф.С. (2003, 2010, 2011), Абдуллин И.Ш. (2009, 2012), Фукина О.В., Панкова Е.А. (2011), Илькович Ю.В., Линева В.С., Усенко В.А. (2012), Васильев И.И. (2014), Гайнутдинов Г.Ф. (2015) и др.

Исследования, связанные с практическим применением кератинсодержащих продуктов, нашли свое отражение в работах Hardy M.H. (1992), Bowden P.E. (1993), Сапожниковой А.И. (1999, 2005, 2006, 2009, 2010 гг.), Tachibana A. (2002, 2005) Шамханова Ч.Ю. (2004), Katoh K., Tanabe T., Yamauchi K. (2004), Бычковой И.Н. (2006), Сашина Е.С. (2008), Hill P., Brantley H., Van Dyke M. (2010), Полетаева А.Ю., Зиновьева С.В. (2011) и др.

Однако, возможности использования солиubilизированного кератина в меховом производстве раскрыты далеко не полностью.

Диссертационная работа выполнена в рамках соглашения №14.607.21.0161 по теме: «Разработка комплексной технологии экологически безопасной утилизации (рециклинга) отходов животного происхождения в сырьё нового поколения товаров медицинского, фармацевтического, ветеринарного, кормового и иного назначения» при финансовой поддержке Министерства образования и науки России, ПНИЭР RFMEFI60716X161.

Цель и задачи исследований.

Цель работы - повышение показателей качества и эксплуатационных свойств мехового полуфабриката за счет применения солюбилизованного кератина, как защитного агента, на отдельных этапах мехового производства.

Для реализации поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- дать оценку современного состояния меховой промышленности в России, провести анализ причин, ведущих к снижению качества мехового полуфабриката при традиционных способах выделки, и обосновать целесообразность включения вторичных кератинсодержащих ресурсов в практику мехового производства;

- провести лабораторные и полупроизводственные испытания солюбилизованного кератина, как средства защиты мехового полуфабриката от агрессивного воздействия рабочих растворов в процессах выделки и отделки;

- разработать методику фотокolorиметрического контроля химической устойчивости волоса при щелочных воздействиях;

- охарактеризовать кутикулярный слой волоса при воздействии солюбилизованного кератина;

- обосновать выбор этапа выделки пушно-мехового сырья и отделки мехового полуфабриката, на которых можно получить максимальный защитный эффект от использования солюбилизованного кератина;

- дать комплексную оценку качества мехового полуфабриката по совокупности физико-механических, эстетических, эксплуатационных и других показателей в процессах выделки и крашения;

- разработать комплект проекта нормативно-технической документации и рекомендаций по использованию солюбилизованного кератина в меховом производстве;

- провести апробацию результатов исследований на предприятии ОАО «Русский мех».

Научная новизна работы состоит в том, что

- доказано, что качество мехового полуфабриката можно повысить за счет использования солюбилизованного кератина в качестве защитного агента в жидкостных процессах выделки и отделки;

- установлено, что солюбилизованный кератин предпочтительнее использовать на этапе дубления, чем при пикелевании, так как именно на заключительной стадии выделки дубитель, фиксируя структуру мехового полуфабриката, достигнутую в процессе предыдущих обработок, способствует закреплению молекул кератина на поверхности эпидермиса и кутикулы волоса. Подтверждена целесообразность использования данного продукта в концентрации 3 г/л на этапе дубления мехового полуфабриката.

- доказано, что увеличения срока эксплуатации возможно достичь за счет предотвращения деструктивных процессов на волосяном покрове мехового полуфабриката при отбеливании и крашении, благодаря использованию солюбилизованного кератина, цементирующего кутикулярный слой волоса;

- установлено повышение качества мехового полуфабриката за счет изменения физико-механических, эстетических, эксплуатационных показателей

волосяного покрова мехового полуфабриката при использовании солюбилизованного кератина в жидкостных отделочных процессах. Прочность волоса повышается в среднем на 16-20%; истираемость волосяного покрова уменьшается на 11-23%, снижается потеря массы волоса при действии кислоты на 20%, а щелочи - на 32%;

- доказано, что такие эстетические свойства, как внешний вид, целостность волосяного покрова, маркость, светостойкость улучшаются за счет эффекта ламинирования волосяного покрова мехового полуфабриката при использовании солюбилизованного кератина в процессе крашения;

- установлено, что для сохранения качества мехового полуфабриката в процессе эксплуатации целесообразно использовать намазную обработку волосяного покрова солюбилизованным кератином перед процессом крашения;

- показано, что при использовании разработанной методики фотоколориметрического контроля химической устойчивости волоса при щелочных воздействиях, процесс оценки качества мехового полуфабриката по данному показателю сокращается в 6 раз.

Научно - практическая значимость работы:

- улучшены эксплуатационные свойства волосяного покрова мехового полуфабриката, вследствие обработки его солюбилизованным кератином;

- предложен экспресс-метод контроля химической устойчивости волоса к щелочным воздействиям;

- разработана тактика повышения качества крашеного мехового полуфабриката за счет применения солюбилизованного кератина в качестве защитного агента волосяного покрова;

- подтверждена экономическая целесообразность использования солюбилизованного кератина для получения высококачественного мехового полуфабриката;

- теоретические и экспериментальные результаты работы внедрены в учебный процесс подготовки бакалавров по направлению 38.03.07 – «Товароведение» и магистров по направлению 38.04.07 – «Товароведение», прошли апробацию на производстве ОАО «Русский мех», что подтверждают акты внедрения.

Объекты исследования: меховой полуфабрикат лисицы, кролика и овчины, обработанный и необработанный солюбилизованным кератином. В качестве вспомогательного средства функционального назначения использован кератин, полученный по способу, описанному в патенте №2092072 «Способ получения кератина» в модификации автора.

Область исследования. Диссертационная работа выполнена в соответствии с п.п. 5, 7, 8, 11 Паспорта специальности 05.19.01 – материаловедение производств текстильной и легкой промышленности (технические науки).

Методы исследования. Выполнение работы основано на общенаучном подходе, включающем анализ теоретического материала и результатов практических исследований, методы эмпирические, систематизации, классификации, прогнозирования, анализа и сравнения, экспертных оценок, математической статистики. Экспериментальные исследования выполнены как по стандартным методам и общепринятым методикам, так и по методикам, модифицированным автором в ходе выполнения исследований.

Основные положения, выносимые на защиту:

- использование солубилизованного кератина на различных этапах мехового производства формирует свойства и показатели качества мехового полуфабриката;
- улучшение показателей эстетических и эксплуатационных свойств мехового полуфабриката обусловлено применением солубилизованного кератина как защитного агента;
- усовершенствование метода определения химической устойчивости волосяного покрова к действию щелочи существенно сокращает методику выполнения анализа.

Достоверность результатов проведенных исследований и выводов подтверждается применением современных методов исследования, апробацией основных положений диссертационной работы в научной периодической печати и на конференциях, а также актами производственной апробацией и внедрения в учебный процесс.

Апробация и внедрение результатов исследования. Теоретические положения, выводы и практические рекомендации диссертационной работы были представлены, обсуждены и одобрены в 2002-2018 гг. на: IV и V Межрегиональных научно-практических конференциях «Развитие меховой промышленности России», ОАО НИИМП (Москва 2002, 2003 гг.); Международных учебно-методических и научно-практических конференциях, посвященных 85-летию и 95-летию ФГБОУ ВПО МГАВМиБ (Москва, 2004, 2014 гг.); научно-практической конференции, посвященной 100-летию Б.А. Кузнецова, ФГБОУ ВПО МГАВМиБ (Москва, 2006); V международной научно-практической конференции, ОрелГТУ (Орел, 2009 г.); XIX международной заочной научно-практической конференции (Новосибирск, 2013 г.); круглом столе ФГБОУ ВО МГАВМиБ – МВА им. К.И. Скрябина (Москва, 2017 г.); конференции на выставке «Агрофарм-2017» (Москва, 2017 г.); национальной научно-практической конференции, посвященной 75-летию ФТЭС (Москва, 2018).

Личный вклад автора состоит в постановке цели, задач исследования и их решение; в выборе и обосновании методик экспериментов; непосредственном участии в проведении экспериментов; анализе и обобщении полученных экспериментальных результатов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, отражающих ее основное содержание, в том числе 3 статьи в изданиях, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ и одна в журнале, входящем в базу данных Web of Science.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа содержит: введение, 4 главы, выводы, список литературы и приложения. Работа изложена на 134 страницах, содержит 15 рисунков, 17 таблиц, 4 приложения. Список литературы включает 143 наименования отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлено обоснование выбора темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыты научная новизна и практическая значимость работы, перечислены основные положения, вы-

носимые на защиту, представлены данные об апробации и внедрении результатов исследования, приведены публикации по теме диссертации.

В первой главе проанализированы причины, ведущие к снижению качества мехового полуфабриката при традиционных способах выделки и отделки. Рассмотрены и проанализированы современные способы повышения качества мехового полуфабриката. Представлен анализ существующих кератинсодержащих побочных продуктов и отходов АПК, обозначены перспективы и обоснована целесообразность использования продуктов переработки кератинсодержащих отходов в технологических процессах мехового производства, в качестве вспомогательных средств функционального назначения, повышающих качество мехового полуфабриката в процессе изготовления основной продукции.

Во второй главе представлен обоснованный выбор объектов исследования, схема эксперимента, варианты выделки и крашения мехового полуфабриката, описаны выбранные методы и методики исследований, как стандартные, так и модифицированные автором. При обработке экспериментальных данных применяли графические, расчетные и аналитические средства MS Windows, MS Excel, уровень доверительной вероятности 0,95.

В третьей главе изложены результаты исследований свойств разных видов мехового полуфабриката (меховая овчина, шкурки лисицы и кролика), выделанных по традиционной технологии и с применением солубилизованного кератина на этапе пикелевания или дубления (табл. 1).

Как видно из данных таблицы 1, показатели температуры сваривания, содержание влаги, рН водной вытяжки всех образцов полуфабриката овчины, серебристо-черной лисицы и кролика соответствуют требованиям ГОСТ. При выделке по контрольному варианту значения показателей разрывного напряжения и удлинения при разрыве кожной ткани меховой овчины находились в диапазоне 27,8 – 29,2 МПа и 25,5 – 27%, соответственно, для кожной ткани шкурок серебристо-черной лисицы разрывное напряжение составило 22,5 МПа, удлинение при разрыве - 27,3%. При выделке по опытному варианту исследуемые показатели были равны в среднем 21,9 МПа и 28,0 %, соответственно. Аналогичная тенденция наблюдается и по шкуркам кролика. Полученные результаты свидетельствует о том, что меховой полуфабрикат обладал хорошими прочностными и упруго-пластическими свойствами.

Результаты исследований показали, что прочностные свойства волосяного покрова исследуемых видов полуфабриката повышаются за счет введения в рабочие растворы солубилизованного кератина, о чем свидетельствуют показатели разрывной нагрузки одиночного волоса. Для одиночного волокна меховой овчины, полученной с применением солубилизованного кератина, в среднем на 10% превышает значения для волоса со шкурок, выделанных без его добавления ($P=0,95$; t_d от 2,12 до 2,35 $\geq t_{st} 2,00$), на 12,5% для волоса с полуфабриката лисицы ($P=0,95$; t_d от 2,45 до 2,89 $\geq t_{st} 2,00$).

Согласно полученным данным, тенденция повышения прочностных показателей волосяного покрова с добавлением солубилизованного кератина в пикелевании или дублении сохраняется и для шкурок кролика. В среднем значения показателя прочности волоса шкурок, выделанных с использованием солубилизованного кератина выше на 18% ($P=0,95$; от 3,48 до 3,63 $\geq t_{st} 2,00$).

Таблица 1 – Физическо-химические и физико-механические свойства различных видов мехового полуфабриката

Вид полуфабриката	Вариант обработки *	Кол-во кератина, г/л	Анализируемые показатели по						
			кожевой ткани (n=10)				волосяному покрову (n=100)**		
			Температура сваривания, °С	Содержание влаги, %	pH водной вытяжки	Разрывное напряжение, МПа	Удлинение при разрыве, %	Относительная разрывная нагрузка одиночного волокна, сН/Текс	Относительное удлинение при разрыве, %
меховая овчина	контроль	0	72,2±0,6	12,6±0,3	5,6±0,2	28,8±0,3	27,0±0,5	9,09±0,22	36,8±1,15
	Опыт 1	3	71,4±0,7	12,8±0,4	5,7±0,2	27,8±0,3	26,5±0,5	9,98±0,35	40,5±1,22
		5	71,6±0,5	12,6±0,4	5,8±0,4	28,2±0,5	26,9±0,6	10,05±0,37	40,9±1,24
	Опыт 2	3	71,0±0,5	12,5±0,3	5,6±0,2	28,5±0,4	25,5±0,6	9,97±0,35	40,6±1,23
		5	71,2±0,5	12,4±0,4	5,8±0,4	29,2±0,3	27,0±0,6	10,10±0,37	40,4±1,22
серебристо-черная лисица	контроль	0	66,2±0,5	12,0±0,3	5,3±0,3	22,5±0,4	27,3±0,6	12,30±0,39	30,7±0,96
	Опыт 1	3	66,7±0,5	12,2±0,3	5,2±0,2	21,6±0,2	28,5±0,6	13,72±0,43	32,9±1,02
		5	65,8±0,5	12,0±0,2	5,4±0,2	22,4±0,3	27,8±0,4	13,79±0,43	32,6±1,01
	Опыт 2	3	66,5±0,5	12,4±0,2	5,3±0,3	21,7±0,4	28,0±0,6	13,86±0,44	32,0±1,00
		5	66,8±0,5	12,2±0,2	5,4±0,3	22,1±0,3	27,7±0,8	14,00±0,44	32,9±1,02
кролик меховой	контроль	0	66,8±0,4	11,4±0,4	4,6±0,2	29,5±0,5	45,2±0,5	7,11±0,20	27,4±0,85
	Опыт 1	3	66,8±0,5	11,3±0,3	4,7±0,3	28,9±0,3	42,3±0,4	8,37±0,29	29,8±0,93
		5	67,1±0,5	11,5±0,3	4,6±0,2	30,3±0,4	43,4±0,4	8,40±0,30	29,7±0,84
	Опыт 2	3	67,2±0,5	11,4±0,3	4,8±0,3	30,1±0,4	44,5±0,5	8,39±0,29	29,8±0,93
		5	66,9±0,5	11,6±0,3	5,0±0,3	29,7±0,4	43,7±0,4	8,42±0,32	29,9±0,93
Нормы ГОСТ 4661-76; ГОСТ 14781-69 ГОСТ 938.1-67	-	-	не ниже 70 не ниже 65	не более 14	4,0-7,5 3,5-7,0	-	-	-	-

Примечание: * *контроль* - типовая технология, *опыт* – типовая технология с добавлением солиобилизованного кератина на этапе: 1 - пикелевания, 2 - дубления.

** Уровень достоверности при P=0,95, ошибка эксперимента не превышала 3%.

Данные, подтверждающие защитный эффект солублизованного кератина на волосяном покрове меховой овчины, шкурок серебристо-черной лисицы и кролика в процессах выделки, представлены на рисунках 1 - 3.

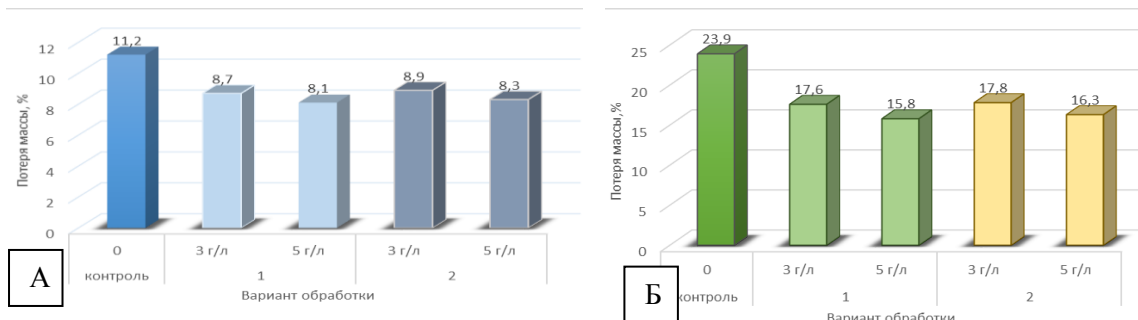


Рисунок 1 – Растворимость волоса меховой овчины в кислоте (А) и в щелочи (Б), %

Согласно полученным данным, растворимость волосяного покрова меховой овчины, выделанной с применением солублизованного кератина, существенно снижается. При воздействии кислоты показатель потери массы волоса в среднем уменьшается на 21...28%, при воздействии щелочи - на 26...34%.

Результаты исследования прочностных свойств волосяного покрова убедительно показывают, что обработка меховой овчины с использованием солублизованного кератина в жидкостных процессах выделки способствует повышению устойчивости волосяного покрова к действию химических реагентов и механических воздействий. Для показателя потери массы волоса на меховых полуфабрикатах лисицы (рис.2) и кролика (рис.3), полученных с применением солублизованного кератина в процессах выделки (пикелевании или дублении), прослеживается та же закономерность: при растворении в кислоте она снижается в среднем на 24...29% и 15...28%, в щелочи – 23...30% и 38...41%, соответственно, по сравнению с контрольными образцами.

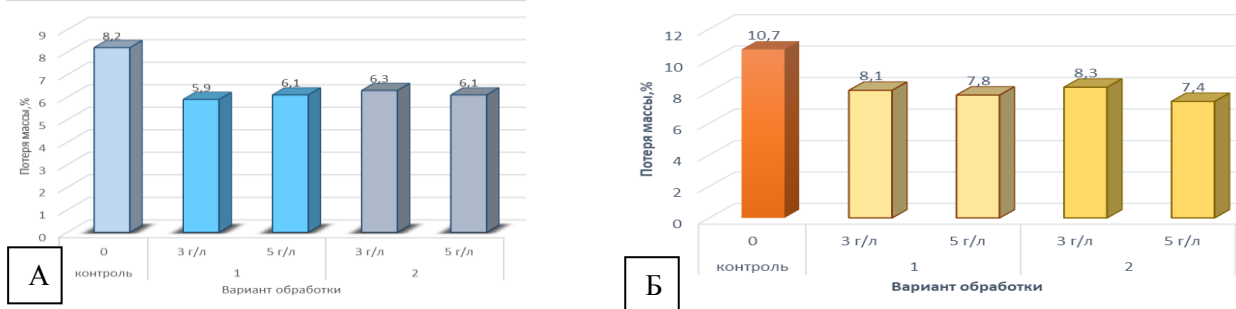


Рисунок 2 – Растворимость волоса мехового полуфабриката лисицы в кислоте (А) и в щелочи (Б), %

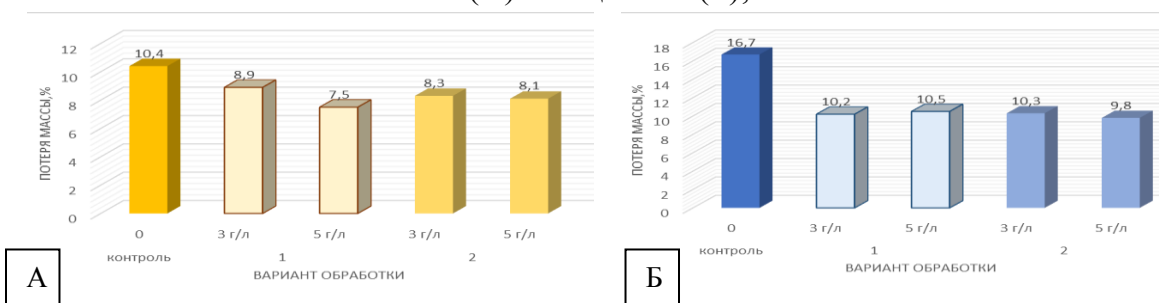


Рисунок 3 – Растворимость волоса полуфабриката кролика мехового в кислоте (А) и в щелочи (Б), %

Таким образом, полученные по всем видам мехового полуфабриката результаты, дают основание рекомендовать применение данного продукта на этапе дубления, так как именно на заключительной стадии выделки дубитель фиксируя структуру полуфабриката, достигнутую в процессе предыдущих обработок, удерживает молекулы кератина на поверхности эпидермиса и кутикулы волоса. Кроме того, использование солюбилизованного кератина в жидкостных операциях выделки является эффективным с точки зрения последующей защиты волосяного покрова мехового полуфабриката от агрессивного воздействия химических реагентов при отделочных процессах и тем самым позволит повысить его качество. При этом, на наш взгляд, во избежание излишнего расхода кератина более рационально его использование в концентрации 3 г/л.

В четвертой главе представлены результаты исследования свойств кожной ткани и волосяного покрова разных видов мехового полуфабриката, полученных с использованием солюбилизованного кератина в жидкостных отделочных процессах (отбеливании, крашении). Процесс отбеливания шкур кролика проводили по типовой технологии двумя способами: путем обесцвечивания пигментированного волоса и устранения нежелательных оттенков непигментированного волоса. Данные, характеризующие химические и физико-механические свойства волосяного покрова мехового полуфабриката кролика, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Устойчивость волосяного покрова шкур кролика к химическому и механическому воздействию после отбеливания

Наименование процесса	Вариант обработки *	Потеря массы волоса, %		Относительная разрывная нагрузка одиночного волоса, сН/Текс (n=100)**
		4Н HCl	0,1N NaOH	
обесцвечивание	контроль	6,7	20,4	6,5±0,20
	1	5,4	16,1	7,5±0,25
	2	4,8	14,6	8,3±0,26
отбеливание	контроль	6,5	16,2	6,8±0,19
	1	5,8	14,3	7,9±0,24
	2	5,2	13,6	8,7±0,26

Примечание: * контроль – без кератина, 1 - кератин добавляли в отбеливающую ванну, 2- кератин наносили на волосяной покров шкурки; ** Уровень достоверности при P=0,95, ошибка эксперимента не превышала 4%.

Согласно полученным данным, показатель потери массы волоса шкур кролика под действием кислоты у контрольных образцов, взятых после отбеливания и обесцвечивания, составил 6,5 и 6,7%, соответственно. В случае использования солюбилизованного кератина в обоих процессах потеря массы уменьшается в среднем на 25%, по сравнению с данными контроля. Потеря массы образцов под действием для контрольных вариантов имеет наибольшее значение и составляет 20,4 и 16,2%, соответственно. Добавление солюбилизованного кератина в рабочий раствор при отбеливании и обесцвечивании снижает потерю массы образца в среднем по варианту 1 на 12...21%, по варианту 2 на 18...29%. Показатель разрывной нагрузки остевого волоса шкур кролика при отбеливании и обесцвечивании контрольных вариантов имеет наименьшие значения, по сравнению с опытными образцами, обработанными с применением кератина. Достоверно больше прочность остевого волоса (8,3 и 8,7 сН/Текс) при нанесении солюбилизованного кератина в отличие от добавления его в ванну

с рабочим раствором не зависимо от вида обработки шкурок. Данный факт свидетельствует о том, что волосяной покров шкурки наиболее защищен и в большей степени оказывает сопротивление механическим воздействиям (рис.4).

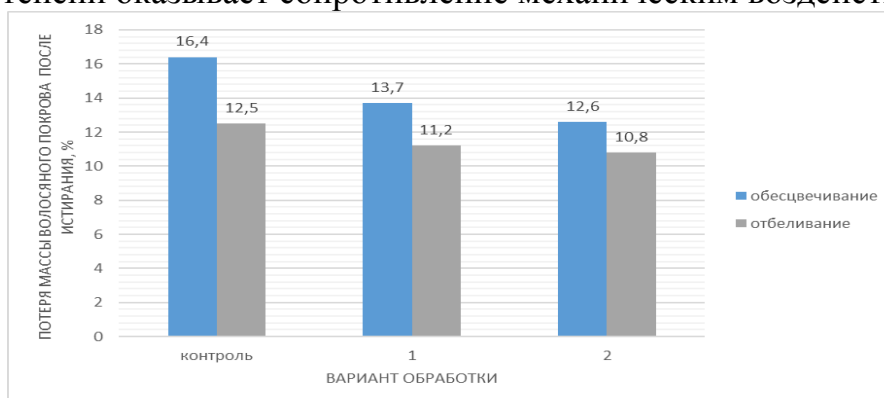


Рисунок 4 – Потеря массы волосяного покрова шкурками кролика после 10000 циклов механического воздействия, %

Истираемость волосяного покрова шкурки, обработанных по контрольным вариантам отбеливания и обесцвечивания составила 16,4% и 12,5%. При обесцвечивании и отбеливании мехового полуфабриката кролика нанесение солублизованного кератина непосредственно на волосяной покров (вариант 2) оказывает более выраженный эффект, чем добавление его в обрабатывающий раствор.

Визуальная оценка состояния чешуйчатого слоя волоса методом электронной сканирующей микроскопии позволяет утверждать, что солублизованного кератина предохраняет кутикулярный слой волоса от негативных воздействий основного отбеливающего агента и других химических реактивов. Создавая защитную пленку на поверхности волоса, он предотвращает деструктивные процессы, повышает устойчивость к истирающему воздействию, тем самым способствуя сохранению эксплуатационных и теплозащитных свойств волосяного покрова шкурки кролика.

В связи с тем, что меховой полуфабрикат довольно часто подвергают крашению, представляло интерес изучить защитный эффект от применения солублизованного кератина на этом этапе отделочных процессов (таблицы 3-5).

Согласно данным (таблица 3), показатель термостойкости у всех исследуемых видов мехового полуфабриката соответствовал нормативным требованиям. Показатель разрывного напряжения кожной ткани меховой овчины после крашения составляет $127,2 \pm 6,4$ МПа, при добавлении солублизованного кератина в красящую ванну, он незначительно отличался от значений контрольного образца и образца, обработанного по 2 варианту ($P=0,95$ $t_{\phi}0,33$; $0,01 < t_{st}2,4$). Отличия в значениях данного показателя у разных видов мехового полуфабриката обусловлены такими свойствами кожной ткани как толщина, плотность на разных топографических участках шкурки и др. Показатель разрывного напряжения кожной ткани контрольных и опытных образцов серебристо-черной лисы и кролика составил средним $29,6$ МПа и $21,0$ МПа, соответственно. Разница не достоверна при $P=0,95$ $t_{\phi}1,53$; $1,39 < t_{st}2,4$; $t_{\phi}0,08$; $0,37 < t_{st}2,4$.

Относительное удлинение, характеризующее упруго-пластические свойства полуфабриката, для меховой овчины составляет 37%, для серебристо-черной

лисицы и мехового кролика -34%. Полученные данные свидетельствуют о хорошей потяжке кожаной ткани мехового полуфабриката и указывают на перспективы их использования в скорняжном производстве.

Таблица 3 - Некоторые показатели свойств кожаной ткани крашеного мехового полуфабриката

Вид полуфабриката	Вариант обработки *	Анализируемые показатели (n=5)**		
		Температура сваривания, °С	Разрывное напряжение, МПа	Удлинение при разрыве, %
Меховая овчина	контроль	82,4±0,6	127,2±6,4	37,2±1,9
	1	82,8±0,4	130,2±6,6	37,1±1,5
	2	81,5±0,5	127,1±6,1	36,2±1,6
Серебристо-черная лисица	контроль	68,4±0,6	28,8±0,6	33,6±1,0
	1	68,2±0,9	30,1±0,6	35,2±0,9
	2	67,8±0,6	29,8±0,4	33,4±1,2
Меховой кролик	контроль	74,1±0,6	20,9±0,9	34,6±0,9
	1	73,9±0,5	21,3±0,6	33,4±1,0
	2	73,6±0,5	20,8±0,8	33,2±1,1

Примечание: * контроль – без кератина, 1 - солюбилизированный кератин добавляли в отбеливающую ванну, 2- кератин наносили на волосяной покров шкурки; ** Уровень достоверности при P=0,95, ошибка эксперимента не превышала 5%.

Выявленное отсутствие достоверной разницы в значениях исследуемых показателей кожаной ткани контрольных и опытных образцов полуфабриката лисицы, кролика и меховой овчины можно объяснить незначительным проникновением кератина в структуру кожаной ткани (вариант 1), так как пути внедрения ограничены лишь порами и волосяными луковицами. Поэтому адгезия кератина в основном происходит в верхнем слое мертвых клеток эпидермиса. При предварительной обработке кератином волосяного покрова с последующим крашением (вариант 2) происходит минимизация деструктирующих воздействий красящих растворов на кожаную ткань, в связи с тем, что в основном он взаимодействует со структурой кутикулы волоса за счет адсорбции.

Согласно полученным данным, используемые кислотные красители хорошо адсорбируются волосом и устойчивы к сухому трению (не ниже 4 баллов). При нанесении солюбилизированного кератина непосредственно на волосяной покров испытуемым образцам мехового полуфабриката был присвоен наивысший балл (5) по показателю «устойчивость к сухому трению». *Константность волоса к действию света* соответствовала 5 баллам, что отвечает требованиям стандарта на исследуемые виды. Полученные данные подтверждают тот факт, что крашение было проведено в соответствии с требованиями, предъявляемыми к данному виду обработки меха. Они свидетельствуют о прочности связи красителя с волосом, что в дальнейшем должно обеспечить сохранность цвета меховых изделий при эксплуатации.

В работе *представлена разработанная автором методика*, которая основана на регистрации различий в величине *оптической плотности растворов*, полученных при растворении опытных и контрольных образцов волоса в щелочи. Для определения химической устойчивости волоса было использовано два независимых метода оценки: потеря массы после обработки щелочью и с помощью модифицированной автором методики по определению показателя оптичес-

ской плотности полученных растворов (табл. 4).

Таблица 4 - Устойчивость волосяного покрова мехового полуфабриката к действию 0,1 Н NaOH после процесса крашения

Анализируемые показатели (n=10)	Вариант обработки	Меховая овчина	Серебристо-черная лисица	Меховой кролик
Потеря массы образцов под действием щелочи, %	контроль	13,2±0,6	19,2±0,6	22,5±0,4
	1	10,3±0,4	16,6±0,5	19,1±0,5
	2	9,7±0,4	14,7±0,5	17,3±0,4
Оптическая плотность фильтратов, ед.оп.пл.	контроль	0,59±0,11	0,58±0,09	0,45±0,07
	1	0,37±0,09	0,39±0,06	0,28±0,06
	2	0,32±0,09	0,37±0,06	0,25±0,08

Примечание: * контроль – без кератина, 1 - солюбилизированный кератин добавляли в отбеливающую ванну, 2- кератин наносили на волосяной покров шкурки. **Уровень достоверности при P=0,95.

Как видно из таблицы, *химическая устойчивость волосяного покрова меховой овчины к действию щелочи* понижается на 13,2%, в случае использования солюбилизированного кератина данный показатель достоверно снижается на 22...27 % (P=0,95; t_{ϕ} 4,02; $4,85 \geq t_{st} 2,1$). При работе с полуфабрикатами серебристо-черной лисицы и кролика, окрашенными с применением кератина в обоих вариантах обработки, установлено, что показатель «*потеря массы волоса под воздействием щелочи*» достоверно уменьшается почти на 14...23% (P=0,95, t_{ϕ} 3,33; $5,76 \geq t_{st} 2,1$; t_{ϕ} 5,31; $9,19 \geq t_{st} 2,1$), что свидетельствует о защитном эффекте кератина. Согласно данным, у растворов, полученных при растворении волоса, обработанного солюбилизированным кератином, показатель оптической плотности уменьшается примерно в 1,5 раза. Таким образом, предлагаемая методика позволяет сократить время получения результатов в 6 раз.

В процессе крашения, оказывающего деструктивное воздействие на волос, присутствие защитного агента – кератина не только снижает растворимость волоса, но и повышает его прочность за счет сорбции и частичной адгезии данного белкового компонента (табл.5).

Таблица 5 – Прочностные показатели волосяного покрова крашеного мехового полуфабриката

Анализируемые показатели**	n	Вариант обработки*	Вид полуфабриката		
			меховая овчина	серебристо-черная лисица	меховой кролик
Относительная разрывная нагрузка одиночного волокна, сН/Текс	100	контроль	9,07±0,22	12,00±0,38	7,05±0,22
		1	9,98±0,39	13,12±0,41	8,37±0,26
		2	10,15±0,41	13,89±0,43	8,56±0,27
Относительное удлинение при разрыве, %	100	контроль	37,01±1,15	31,12±0,98	27,30±0,83
		1	40,71±1,22	33,31±1,03	30,11±0,90
		2	40,92±1,21	32,90±1,02	30,42±0,86
Истираемость, %	5	контроль	12,9±0,2	14,4±0,2	16,0±0,2
		1	11,4±0,3	12,1±0,2	14,1±0,3
		2	10,2±0,2	11,0±0,3	12,4±0,3

Примечание: * контроль – без кератина, 1 - солюбилизированный кератин добавляли в красильную ванну, 2- кератин наносили на волосяной покров шкурки; ** Уровень достоверности при P=0,95, ошибка эксперимента не превышала 4%.

Из таблицы 5 видно, что значение показателя прочности одиночного во-

локна меховой овчины, окрашенной с применением кератина, достоверно выше на 9...12% ($P=0,95$; $t_{\phi} 2,03$; $2,32 \geq t_{st}(2,0)$), по сравнению с данными по полуфабрикату, окрашенному по контрольному варианту.

Аналогичная тенденция прослеживается и для шкурок серебристо-черной лисицы и мехового кролика: наибольшая прочность волоса отмечена в образцах, где кератин непосредственно наносили на волосяной покров, значение данного показателя составляет $13,89 \pm 0,43 \text{ сН/Текс}$ и $8,56 \pm 0,27 \text{ сН/Текс}$, соответственно. Возможно, в процессе крашения с применением солюбилизованного кератина в структуре волоса образуются дополнительные электровалентные и дисульфидные связи, которые и обуславливают повышение прочностных характеристик. Устойчивость волосяного покрова к истиранию доказывает, что наибольший процент потери массы характерен для образцов, окрашенных по контрольному варианту. Данный показатель составил в среднем для меховой овчины $12,9 \pm 0,2\%$, шкурок серебристо-черной лисицы - $14,4 \pm 0,2\%$ и кролика - $16,0 \pm 0,2\%$.

Данные сравнительного микроскопического анализа позволяют наглядно убедиться в защитном действии кератина (рис. 5).

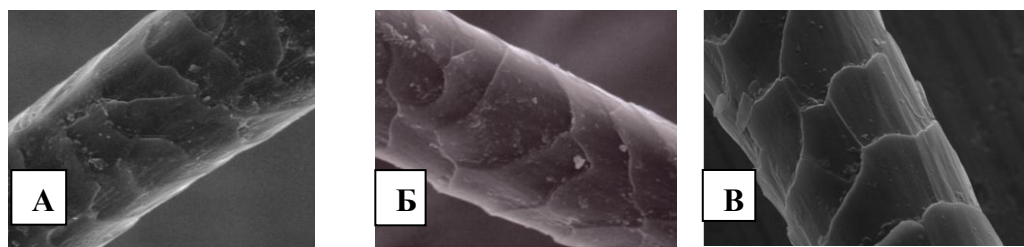


Рисунок 5 – Данные электронной сканирующей микроскопии поверхности меховой овчины после крашения по: *A* – контрольному варианту, *Б* – с добавлением кератина в красящую ванну (вариант 1), *В* – предварительное нанесение кератина на волосяной покров (вариант 2) (Увеличение 1000х)

На поверхности чешуйчатого слоя волоса меховой овчины, окрашенной по контрольному варианту, наблюдается частичное отслаивание чешуек кутикулы от поверхности волоса, наличие трещин, неровностей, что приводит к их деструкции и деформации. При обработке образцов красильными реагентами по вариантам с использованием солюбилизованного кератина заметных повреждений не обнаружено. Аналогичная тенденция характерна для образцов волос с полуфабриката серебристо-черной лисицы и кролика. Происходит значительное улучшение состояния кутикулярного слоя остевого и пухового волос: чешуйки кутикулы имеют ровный оптический край и плотно прилегают друг к другу по всей длине волоса.

Таким образом, в работе доказана эффективность применения солюбилизованного кератина в жидкостных процессах получения мехового полуфабриката. Это позволяет повысить качество меха, в частности, такие эксплуатационные свойства, как износостойкость, прочность и эстетические свойства (цвет, маркость), что в дальнейшем снизит процент возвратов изделия по вытертости и изломам волоса, плешинам и др.

ВЫВОДЫ

1. Доказана возможность улучшения эксплуатационных свойств волосяного покрова мехового полуфабриката за счет использования солюбилизованного кератина в качестве защитного агента в жидкостных процессах выделки

и отделки.

2. Установлено, что солюбилизированный кератин предпочтительнее использовать на этапе дубления, так как именно на заключительной стадии выделки дубитель, фиксируя структуру мехового полуфабриката, достигнутую в процессе предыдущих обработок, способствует закреплению молекул кератина на поверхности эпидермиса и кутикулы волоса. Подтверждена целесообразность использования данного продукта в концентрации 3 г/л на этапе дубления мехового полуфабриката. Прочностные показатели волосяного покрова мехового полуфабриката разных видов повышаются в среднем на 10...18%, при этом снижается потеря массы к действию химических реагентов: кислоты – на 15...29%, щелочи – на 23...41%.

3. Установлено, что предотвратить деструктивные процессы на волосяном покрове мехового полуфабриката при отбеливании и крашении возможно благодаря применению солюбилизированного кератина, придающего поверхности волоса устойчивость к воздействию агрессивных химических реагентов.

4. Доказано достоверное улучшение ряда физико-механических, эстетических, эксплуатационных показателей волосяного покрова мехового полуфабриката при использовании солюбилизированного кератина в жидкостных отделочных процессах. Так, прочность волоса повышается в среднем на 9...21%; истираемость волосяного покрова уменьшается на 11...23%, потеря массы волоса при действии кислоты снижается на 20%, а щелочи - на 32%.

5. Доказано, что такие эстетические свойства, как внешний вид, целостность волосяного покрова, маркость, светостойкость улучшаются за счет эффекта ламинирования волосяного покрова мехового полуфабриката при использовании солюбилизированного кератина в процессе крашения.

6. Разработана методика фотокolorиметрического контроля химической устойчивости волоса к действию щелочи. Показано, что использование предлагаемой методики позволяет сократить процесс определения степени растворимости волоса в 6 раз и повысить точность анализа по сравнению с известными.

7. Подтверждена экономическая эффективность от использования солюбилизированного кератина, как защитного агента при получении высококачественного мехового полуфабриката. При крашении мехового полуфабриката с использованием солюбилизированного кератина стоимость реактивов почти в 2 раза меньше, по сравнению с аналогичными отечественными и зарубежными препаратами.

Публикации, отображающие основное содержание диссертации:

Статьи в изданиях, входящих в «Перечень ВАК при Минобрнауки РФ»

1. **Бобылева О.В.** Солюбилизированный кератин как защитный агент в процессах выделки мехового полуфабриката/ О.В. Бобылева, А.И Сапожникова, Т.В. Сухинина//ДИЗАЙН И ТЕХНОЛОГИИ - 2016. - №54(96). - С.51-57.

2. Стрепетова О.А. Пути совершенствования переработки продукции кролиководства/ О.А. Стрепетова, Т.В. Сухинина, **О.В. Бобылева**, Горбачева М.В., А.И. Сапожникова// Международный научно-исследовательский журнал – №3(45) Часть 2. - Екатеринбург, 2016. – С.43-49.

3. **Бобылева О.В.** Роль солюбилизированного кератина в процессе отбеливания мехового полуфабриката/ О.В. Бобылева, А.И. Сапожникова// Известия

высших учебных заведения. Технология легкой промышленности. – Том 30. - №4. - СПб.: СПУГТД, 2015. – С.43-46.

Статьи в зарубежных и российских изданиях:

4. Products recycling waste fur production: new capabilities to use/ Vasilevich F.I., **Bobyleva O.V.**, Sapozhnikova A.I., Gordienko I.M., Gorbacheva M.V.// Research journal of pharmaceutical, biological and chemical sciences. Т9(№6). 2018. 1602-1606.

5. Сапожникова А.И. Новые возможности рационального использования кератиносодержащих отходов мехового производства/ А.И. Сапожникова, **О.В. Бобылева**// Развитие меховой промышленности России. 70 лет НИИ меховой промышленности. – 2002. – Изд. Икар. – С. 21-22.

6. **Бобылева О.В.** Факторы, определяющие эффективность применения дисперсий кератина в меховом производстве/ О.В. Бобылева, О.Н. Давыдов, Н.А. Коровкина, А.И. Сапожникова// Развитие меховой промышленности России: Материалы V Межрегиональной научно-практ. конф. НИИМЕХПРОМ, 2003. - С. 39-41.

7. **Бобылева О.В.** Влияние растворов кератина на прочностные характеристики волоса/ О.В. Бобылева, П.В. Бодряков// Актуальные вопросы товароведения сырья животного происхождения, продуктов животноводства, промышленных и продовольственных товаров: межведомственный юбилейный сб. науч. труд. - М.: ФГБОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии имени К.И. Скрябина», 2005. - С. 112-113.

8. **Бобылева О.В.** Модификация процесса крашения меховой овчины/ О.В. Бобылева// Актуальные вопросы товароведения сырья животного происхождения, продуктов животноводства, промышленных и продовольственных товаров: межведомственный юбилейный сб. науч. труд., 100-летию со дня рождения профессора Б.А. Кузнецова - М.: ФГБОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии имени К.И. Скрябина», 2007. - С. 72-75.

9. **Бобылева О.В.** Влияние отделочных процессов на свойства волосяного покрова шкур кролика/ О.В. Бобылева// «Потребительский рынок: качество и безопасность товаров и услуг»: Материалы V международной научно-практической конференции, декабрь 8-9, 2009/ Под общ. ред. д.т.н., профессора Ю.С. Степанова. – Орел: ОрелГТУ, 2009. – С. 298-300.

10. **Бобылева О.В.** Рациональное использование белковых препаратов животного происхождения при производстве мехового полуфабриката/ О.В. Бобылева// «Технические науки - от теории к практике»: материалы XIX междунар. заочной научно-практ. конф., Новосибирск, 20 марта 2013 г, изд. «СибАК», 2013, С.151-155.

11. **Бобылева О.В.** Экологические аспекты утилизации промышленных кератинсодержащих биоматериалов/ О.В. Бобылева, Горбачева М.В.// Современные проблемы зоологии, экологии и охраны природы Мат. чтений и науч. конф., посвящ. памяти проф. А.Г. Банникова, и 100-летию со дня его рождения. Москва, 24 апреля 2015г, «Сельскохозяйственные технологии», 2015, С.265-269.

12. **Бобылева О.В.** Кератин – высокотехнологичный продукт для выделки мехового полуфабриката/ О.В. Бобылева, А.И. Сапожникова// Проблемы зоологии, экологии и охраны природы: Мат. науч. конф., посвящ. памяти проф. Марии Ивановны Непоклоновой, и 90-летию со дня ее рождения. Москва, 6 октября 2016 г., ГАУ «Московский зоопарк»: Изд. «Сельскохозяйственные технологии», 2016, С.144-151.