

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

На правах рукописи



АХВЕРДИЕВ РУСТЕМ ФАХРАДДИНОВИЧ

**НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ КОЖЕВЕННЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИЗ РЫБЬИХ ШКУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОТОКА
НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ**

2.6.16. Технология производства изделий текстильной и легкой промышленности

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических
наук, доцент
Желтухин Виктор Семенович

Казань – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ И ВОЗМОЖНОСТИ РАЗВИТИЯ	
ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА КОЖ ИЗ ШКУР РЫБ.....	
	20
1.1. Возможности и необходимость совершенствования производства кож из шкур пресноводных (речных) и морских рыб	20
1.2 Шкуры рыб – как сырье для получения кож	23
1.3 Строение и химический состав шкур рыб	24
1.4 Первичная обработка сырья из шкур рыб	38
1.5 Создание и продвижение технологий производства кож из шкур морских и пресноводных рыб	46
1.6 Анализ качества хромовой кожи из шкур рыб.....	57
1.7 Электрофизические процессы при обработке кожевенных материалов различного происхождения	61
1.8 Исследование влияния ВЧЕ-плазмы на технологии получения волокнисто-пористых материалов.....	64
1.9 Задачи диссертации.....	68
ГЛАВА 2 – ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ	
РЕГУЛИРОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СВОЙСТВ КОЖ ИЗ	
РЫБЬЕГО СЫРЬЯ С ПОМОЩЬЮ ПОТОКА	
НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ.....	
	71
2.1 Физическая модель объемной модификации кожевенных материалов аркатурной структуры в ВЧ плазме пониженного давления	71
2.2 Математическая модель процесса объемной модификации кожевенных материалов аркатурной структуры в ВЧ плазме пониженного давления	79

2.3 Научно-технологические основы модификации кожевенных материалов аркатурной структуры с применением неравновесной низкотемпературной плазмы.....	83
Выводы по второй главе	85
ГЛАВА 3. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТОВ И ИСПОЛЬЗОВАННЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	87
3.1 Описание исследуемых материалов.....	87
3.2 Описание методов и методик исследования сырья, полуфабрикатов и хромовой кожи из шкур рыб, их структуры и физико-механических характеристик свойств	94
3.3 Методика обработки объектов потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления и ВЧ-плазменные установки применяемые для модификации кожи из шкур рыб.	103
3.4 Обработка экспериментальных данных.....	105
Выводы по третьей главе.....	109
ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ (ПНЭИ) НА СТАДИИ ВЫДЕЛКИ КОЖ ИЗ РЫБЬЕГО СЫРЬЯ	110
4.1 Экспериментальные исследования воздействия ПНЭИ на физическо -химические характеристики свойств кожевенного сырья из рыбьих шкур.....	110
4.2 Экспериментальные исследования влияния обработки дермы рыб ПНЭИ при протекании отмочно-зольных и преддубильных процессов в производстве хромового полуфабриката из сырья рыб.....	116
4.3 Исследования влияния обработки ПНЭИ дермы рыб на процесс дубления и получения хромового полуфабриката из сырья морских и пресноводных рыб.....	134
4.4 Структура и состав дермы хромовых полуфабрикатов из шкур морских и пресноводных рыб под воздействием ПНЭИ	145

4.5 Исследование устойчивости эффекта модификации ПНЭИ на стадии хромового полуфабриката морских и пресноводных рыб	166
Выводы по четвертой главе.....	169
ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПНЭИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СВОЙСТВ КОЖ ИЗ РЫБЬИХ ШКУР НА СТАДИИ ОТДЕЛКИ.....	
5.1 Экспериментальные исследования влияния ПНЭИ на гигиенические и механические характеристики свойств кож из рыбьих шкур на стадии крашения и отделки	171
5.2 Исследования изменения структуры дермы кож из рыбьего сырья на стадии отделки под влиянием ПНЭИ.....	190
5.3 Исследование состава дермы хромовой кожи пресноводных и морских рыб под влиянием ПНЭИ.....	195
5.4 Механизм модификации рыбьей кожи с применением ПНЭИ.....	211
5.5 Исследования грибостойкости к плесневым грибам кожи из шкур морских и пресноводных (речных) рыб, модифицированных ПНЭИ.....	213
Выводы по пятой главе	220
ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ПРОИЗВОДСТВУ КОЖ ИЗ РЫБЬЕГО СЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДИФИКАЦИИ ПОТОКОМ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ (ПНЭИ).....	
6.1 Научно-технологические основы получения эксклюзивных модифицированных кож с использованием ПНЭИ.....	223
6.2 Особенности методики технологических процессов производства кож из шкур морских и пресноводных рыб	225
6.3 Технологические рекомендации по производству кож из шкур морских рыб и пресноводных рыб	227
6.4 Технологические рекомендации по производству хромовых кож из ослабленных рыбьих шкур рыб с применением ПНЭИ и аминосмолы КФС-ИПС	230

6.5 Оценка экономической эффективности разработки технологий производства кож из рыбьего сырья для кожевенных предприятий	237
Выводы по шестой главе	245
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	247
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	250
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	253
Акты внедрений и испытаний.....	294
Методики производства кож из шкур рыб	312

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Спад в объемах выпуска продукции на кожевенных заводах России обусловлен невыгодным ценовым положением по сравнению с зарубежными аналогами. Чтобы поддержать и в дальнейшем укрепить национальную отрасль, а также продвинуть процесс замещения импорта, ключевой задачей становится усиление конкурентных преимуществ кожевенных изделий путем одновременного роста их качества и сокращения издержек. Достичь этого можно только через интеграцию передовых инноваций, опирающихся на последние научные, технические и технологические открытия.

На данный момент создано и применяется множество химических веществ, интегрируемых в материал во время кожевенного процесса, что позволяет придавать коже гидрофильные или гидрофобные характеристики. Эти методы обработки формируют желаемую поверхность натуральной кожи, однако они провоцируют ряд негативных последствий, ухудшающих потребительские свойства конечных продуктов из такого сырья. В частности, используемые реагенты уменьшают способность впитывать влагу, пропускать пар, воздух и влагу, заполняя межволоконные пространства (капилляры и поры), что создает идеальную среду для развития вредных бактерий.

В сфере легкой промышленности товары из натуральных сырьевых ресурсов продолжают пользоваться устойчивым интересом у покупателей. К сегодняшнему дню переполнение рынка иностранной кожаной продукцией значительно сократило долю российских изделий, что создает риски не только для экономики, но и для государственной безопасности в целом. Если эта динамика не изменится, отрасль рискует полностью исчезнуть.

Чтобы переломить ситуацию, требуется внедрение местных кожевенных материалов, способных увеличить объемы продаж, заметно улучшить характеристики товаров, удешевить производство, снизить вред для экологии и разнообразить линейку выпускаемых изделий. Одним из многообещающих подходов служит использование потока низкоэнергетических ионов (ПНЭИ) для

модификации кожевенного сырья, что дает возможность изменять его структуру и, следовательно, управлять эксплуатационными и визуальными параметрами натуральных материалов.

Диссертационная работа направлена на решение актуальной проблемы создания технологий производства кожи из рыбьих шкур с применением ПНЭИ, позволяющих за счет модификации сырья, полуфабриката из шкур морских и речных рыб существенно улучшить качество рыбьих кож.

Внедрение обработки ПНЭИ на стадии сырья и хромового полуфабриката из шкур рыб обусловлено тем, что такая модификация позволяет получить готовые кожи с высокими физико – механическими и гигиеническими характеристиками свойств.

Отсюда следует, что создание технологий получения кож из рыбьего сырья с необходимыми, заданными свойствами (гидрофильными или гидрофобными), а также с повышенными эксплуатационными свойствами и имеющие аркатурное строение, отличное от шкур млекопитающих с эксклюзивной лицевой поверхностью, что за счет ПНЭИ позволяет придать рыбьим кожам неповторимый вид. Кроме этого, сырье из шкур рыб является отходам производства по изготовлению рыбьих консерв. Использование такого дешевого кожевенного сырья позволит сохранить экологию окружающей среды. Такой подход к решению данной проблемы является актуальным для кожевенных предприятий.

Степень разработанности темы

В развитие теории и практики применения ПНЭИ для обработки натуральных полимеров в том числе кожевенных материалов существенный вклад составили работы российских исследователей В.К. Афанасьева, Б.Л. Горберга, А.И. Максимова, В.Е. Кузьмичева, И.Ш. Абдуллина, Б.Н. Меньшикова, С.Ф. Садовой, А.Б. Гильман, Л.В. Шарниной, Л.Н. Абуталиповой и др. Данное исследование продолжает изыскания в направлении развития теории и практики использования ПНЭИ в производстве натуральных кож. Вопросы регулирования свойств натуральных кож с помощью ПНЭИ ВЧЕ разряда рассмотрено в работах И.Ш. Абдуллина, Г.Р. Рахматуллиной, Г.Н. Кулевцова. Однако, существенным отличием кож из рыбьего сырья являются требования, предъявляемые к ним, а

именно защита от воздействия влаги, агрессивных сред и термического воздействия, устойчивость к внешним деформирующим и разрушающим воздействиям, повышенная износостойкость, достаточная для обеспечения комфортного микроклимата пододежного и внутриобувного пространства, воздухопроницаемость, паропроницаемость, теплопроводность и гигроскопичность, в связи с этим требуется углубленное исследование воздействия ПНЭИ на натуральные кожи из шкур рыб с целью придания им заданных свойств, таких как гидрофобность, улучшенные физико-механические, гигиенические и антибактериальные характеристики свойств.

Диссертационное исследование проведено в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ») в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 гг.» по теме «Разработка технологии управления микроструктурой натуральных материалов легкой промышленности для отраслей экономики РФ (энергетического, строительного, нефтехимического и оборонно-промышленного комплекса)», в рамках проекта № 2196 от 01.02.2014 по теме «Создание научных основ и разработка новых высокоэффективных технологий модификации материалов различной физической природы, включая формирование наноструктур, электрофизическими и электрохимическими методами».

Результаты, представленные в диссертационном исследовании, получены в течение периода с 2013 по 2025гг. по разработке технологии получения кож из шкур рыб с улучшенными физико-механическими, гигиеническими и антибактериальными характеристиками свойств, с применением модифицирования ПНЭИ на стадии сырья и полуфабриката после дубления.

Цель и задачи диссертационного исследования

Целью диссертационной работы является создание научно-технологических основ получения кож из шкур рыб по разработанной технологии с улучшенными физико – механическими и гигиеническими характеристиками свойств с помощью обработки потоком низкоэнергетических ионов.

Для выполнения поставленной цели диссертационной работы решались следующие задачи:

1. Анализ мирового и отечественного рынков кожевенных производств, обувных и галантерейных предприятий показал недостаточность ассортимента выпускаемых кож, их разновидностей, а также качественных характеристик эксплуатационных свойств выпускаемых кожевенных материалов.

2. Обоснование объектов, методов и методик исследования рыбьего сырья и хромового полуфабриката из шкур морских и пресноводных - речных рыб.

3. Исследование влияния модификации потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ разряда пониженного давления с продувом инертного газа аргона натуральных волокнисто-пористых коллагеновых материалов на их физические и механические показатели свойств, состав и микроструктуру.

4. Создание физической и математической моделей взаимодействия потока низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления с продувом инертного газа аргона с кожевенными натуральными материалами, полученными из шкур морских и пресноводных речных рыб.

5. Исследование эксплуатационных и гигиенических характеристик свойств, полученных до и после модификации потоком низкоэнергетических ионов капиллярно – пористых кожевенных материалов из шкур рыб.

6. Разработка технологических методик получения кожи из шкур морских и пресноводных речных рыб обработанных потоком низкоэнергетических ионов.

Объект диссертационного исследования. Шкуры морских и пресноводных – речных рыб, полуфабрикатов в сырье и после процесса дубления при получении хромовой кожи.

Предмет диссертационного исследования. Теоретические и практические исследования получения рыбьей кожи с улучшенными физико-механическими и гигиеническими характеристиками свойств путем обработки ПНЭИ.

Соответствие исследования паспорту научной специальности. Диссертация выполнена в соответствии с паспортом научной специальности 2.6.16

«Технология производства текстильной и легкой промышленности» ВАК Минобрнауки РФ (технические науки) и подпунктами 6, 18, 19, 20, 21.

Научная новизна диссертационного исследования

1. Впервые созданы научно-технологические основы выделки кожи из шкур рыб с улучшенными физическими и механическими характеристиками свойств за счет обработки их в сырье и хромовом полуфабрикате потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧ-разрядов пониженного давления с продувом инертного газа аргон, базирующихся на физико-математической модели взаимодействия потока низкоэнергетических ионов с особым видом капиллярно-пористых материалов. Несмотря на отмеченные отличия от кож млекопитающих за счет специфической аркатурной структуры, которая влияет на все характеристики кожевенных материалов из сырья рыб, а существенным отличием вследствие этого технологических процессов выделки и отделки кож из рыбьего сырья, а также значительным отличием этих кож из-за существенной разницы в величинах относительной диэлектрической проницаемости от значений диэлектрической проницаемости кож млекопитающих. Такая плазменная обработка приводит к высокой степени упорядоченности структуры, к созданию активных радикалов и функциональных групп без каких-либо деструктивных процессов, позволяющих существенно повысить смачиваемость поверхностного слоя (п.20 паспорта специальности 2.6.16).

2. Определены механизмы модификации рыбьей кожи с использованием ПНЭИ в следующем диапазоне: $P=13,3-26,6$ Па, $G=0,02-0,04$ г/с, $W_p=0,3-2,00$ кВт, $\tau=30-360$ секунд, энергия ионов составляет $W_i=50-70$ Эв, а плотность ионного тока $j=0.5-1.5$ А/м². Этой энергии ионов при вышеуказанных плотностях ионного тока достаточно для повышения упорядоченности структуры за счет конформационных превращений, расщепления волокон, изменения пористости, повышения равномерности свойств. Впервые установлен единый механизм обработки кожевенных материалов из сырья морских и речных рыб, заключающийся в воздействии на поверхность потока низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления с продувом инертного газа аргон, а в объеме капиллярно-пористой аркатурной структуры за счет процессов

рекомбинации в несомостоятельных разрядах, формируемых в порах и межволоконных пространствах (п.21 паспорта специальности 2.6.16).

3. Впервые за счет плазменной объемной модификации капиллярно-пористых кожевенных материалов аркатурной структуры из шкур речных и морских рыб достигнуто улучшение физических, механических характеристик свойств, структуры и длительной сохранности эффекта модификации во времени (п.19 паспорта специальности 2.6.16).

4. Установлено, что для модификации капиллярно-пористых кожевенных материалов из сырья как морских, так и пресноводных речных рыб применяется один и тот же плазмообразующий газ – аргон, позволяющий повысить смачиваемость кож из рыбьего сырья. Несмотря на то, что по своим физическим свойствам хромовой кожи рыб, характеризуется существенным отличием их относительных диэлектрических проницаемостей от кожи млекопитающих, что переводит их в отдельный подкласс диэлектриков. (п.6 паспорта специальности 2.6.16).

5. Впервые установлено, что вторичная обработка готовых хромовых полуфабрикатов из шкур морских и речных рыб позволяет повысить прочность на 20% по сравнению с кожевенными материалами после первой обработки ПНЭИ (п.19 паспорта специальности 2.6.16).

6. Разработаны и рекомендованы технологии получения рыбьих кож из шкур морских и пресноводных речных рыб с использованием ПНЭИ с целью создания прочных, ярких, неповторимых кож для обувной и галантерейной промышленности (п.18 паспорта специальности 2.6.16).

Теоретическая и практическая значимость

1. Установлены параметры воздействия потока низкоэнергетических ионов, при которых происходит наиболее существенное изменение физических, механических характеристик свойств кожевенных капиллярно - пористых материалов с аркатурным строением:

1.1. Для сырья из морских и речных рыб давление в камере $P=26,6$ Па, расход газа $G=0,04$ г/с, продолжительность обработки $\tau=3$ минуты, частота разряда $f=13.56$ МГц, плазмообразующий газ аргон.

1.2. Вышеуказанные параметры одинаково постоянными для морских и пресноводных речных рыб, изменяется только мощность разряда.

2. Выбранные режимы обработки ПНЭИ исследуемых материалов позволили увеличить показатели характеристик свойств сырья и полуфабриката из шкур морских и речных рыб:

- для сырья морских рыб: $W_p=1,55$ кВт,
- для полуфабриката после дубления морских рыб: $W_p=1,60$ кВт,
- для сырья речных рыб: $W_p=1,80$ кВт;
- для полуфабриката после хромового дубления речных рыб: $W_p=1,85$ кВт.

2.1. В подготовительных процессах производства хромовых кож из шкур морской рыбы содержание влаги в дерме уже через 2-4 часа процесса отмоки устанавливается, более чем 65%, температура сваривания после отмоки, зольения и пикелевания снижается на 10% при сравнении с образцом без модификации, что необходимо для подготовки полуфабриката к процессу дубления, температура сваривания хромового полуфабриката после дубления из шкур морских рыб возрастает от 10% до 15% по сравнению с не модифицированной кожей из сырья рыб.

2.2. Для речных рыб, после процесса отмоки в течении 4-х часов содержание влаги в модифицированных шкурах речных рыб повышается на 15%, а температура сваривания снижается в подготовительных процессах: отмока, зольение, пикелевание на 6%, 8%, 25%, что свидетельствует о лучшем разделении микроструктуры дермы после воздействия ПНЭИ.

Для речных рыб: температура сваривания хромового полуфабриката после дубления увеличивается в цепочке щука, судак, сом, сазан на 6%, 12%, 9%, 7%. И при этом повышаются показатели гигроскопичности от 11% до 24% и влагоотдачи от 7% до 14%.

Прочностные характеристики хромового полуфабриката из шкур речных рыб в ряду сазан, судак, сом, щука изменяются в сторону увеличения соответственно на 27%-22%-31%-26%.

2.3. Для морских рыб обработка ПНЭИ сырья в зависимости от вида рыб улучшает гигиенические свойства, т.е. увеличивает их гигроскопичность от 8% до 37% и влагоотдачу от 12% до 16%.

Пористость модифицированных образцов возрастает от 14% до 25%.

Прочностные показатели повысились от 10% до 28% в зависимости от вида рыб, относительно полуфабрикатов, не обработанных ПНЭИ.

2.4. Установлено влияние ПНЭИ на хромовый полуфабрикат из шкур речных и морских рыб перед процессом отделки, т.е. красильно-жировальными процессами. Доказано, что обработка ПНЭИ хромового полуфабриката позволяет:

- сократить продолжительность процесса крашения в 2 раза;
- уменьшить концентрацию дорогостоящего красителя на 25 – 30%;
- получить яркий, интенсивный, однородный окрас лицевой поверхности кожи.

3. Изучение микроструктуры дермы полуфабрикатов из шкур морских и речных рыб под воздействием ПНЭИ после всех основных технологических процессов производства кожи: отмока, золение, пикелевание, показало, что происходит разделение структуры дермы, но аркатурный слой сохраняется на всех исследуемых образцах, что способствует увеличению эксплуатационных свойств кожи.

4. Установлено, что воздействие ПНЭИ на состав дермы кожи из шкур морских и речных рыб не оказывает существенных изменений химического состава кожи. ИК-спектры показали наличие функциональных групп коллагена амид, А, В, I, II, III, однако происходит повышение термостабильности.

При этом, такая модификация способствует уменьшению потери массы образца от температуры воздействия, что связано с уплотнением структурных элементов дермы, которое приводит к увеличению прочности от 26% до 50%.

5. Установлено, что эффект модификации ПНЭИ хромового полуфабриката из рыбных шкур сохраняется длительное время, до трех месяцев.

6. Определено влияние ПНЭИ на процесс крашения хромового полуфабриката из шкур морских и речных рыб (м. и р. р.)

6.1. Установлено, что обработка ПНЭИ хромового полуфабриката для кожи морских рыб с мощностью разряда 1,6 кВт, позволяет увеличить пористость от 5% до 25%.

6.2. Для кожи из шкур речных рыб происходит усреднение размеров пор (малые возрастают в диаметре на 42%, большие уменьшаются на 50%) в результате обработки ПНЭИ $W_p=1,85$ кВт, что способствует получению упорядоченной структуры дермы кожи рыб.

6.3. Прочностные характеристики свойств хромовой кожи после процесса дубления перед процессом крашения, обработанная ПНЭИ существенно изменяются:

- из шкур речных рыб прочность увеличивается от 11% до 48% ($W_i = 1,85$ кВт)

- из шкур морских рыб предел прочности при растяжении растет от 9% до 34%, относительное удлинение повышается от 11% до 33% ($W_p = 1,60$ кВт).

6.4. Установлено, что в процессе крашения, выбираемость красителя из красильной ванны повышается у кож, после воздействия ПНЭИ у кожи из шкур м.р. на 18%-20% больше: у кож из шкур речных рыб на 10% - 20% больше, чем у кож необработанных ПНЭИ.

6.5. Показано, что обработка ПНЭИ хромового полуфабриката из шкур морских и речных рыб способствует быстрому поглощению красителя, что сокращает продолжительность времени крашения в 2 раза и одновременно увеличивает выбираемость красителя из рабочей ванны, что экономит расход дорогостоящего красителя и снижает себестоимость кож.

7. Показано, что рыбы кожи, модифицированные ПНЭИ грибостойки к плесневым грибам. Такая обработка позволяет получить чистые, стойкие к плесени кожи.

8. Разработаны технологии для выделки хромовых кож из шкур морских и речных рыб с высокими гигиеническими и прочностными характеристиками с применением обработки ПНЭИ как на стадии сырья, так и на стадии хромового полуфабриката после дубления.

9. Разработана технология получения кож из шкур речных и морских рыб с ослабленной кожной тканью. Применение аминсмола кррбамидоформальдегидной модифицированной изопропиловым спиртом и ПНЭИ позволило получить прочные кожи. Это дает возможность увеличить количество кожевенного сырья. Результаты диссертационной работы по получению хромовых кож из шкур морских и речных рыб внедрены на ООО «Первый меховой» в городе Георгиевске и на ООО «Ялкын» в городе Казани с суммарным годовым экономическим эффектом 10910144 руб.

Методология и методы исследования

При выполнении работы применяли современные методы исследования: комплекс диагностической аппаратуры и приборов для определения параметров и их контроля в ВЧ-разрядах и плазменной струе, а также в слое положительного заряда. Для исследования характеристик капиллярно-пористых волокнистых материалов в сырье и полуфабрикатах шкур речных и морских рыб использовались как стандартные, так и разработанные в работе методы, а также высокотехнологичные методы: инфракрасная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ.

Оптимизация режимов воздействия ПНЭИ в плазме ВЧЕ-разрядов пониженного давления применялся метод многофакторного планирования эксперимента и статистического метода обработки результатов экспериментов с использованием пакета программ Statistica 10.0. При создании молекулярно-динамической модели воздействия ПНЭИ на капиллярно-пористые волокнистые материалы использовалась программа расчета на основе уравнений математической модели. Результаты диссертационной работы сравнивались и сопоставлялись с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными других авторов.

Положения выносимые на защиту

1. Научно-технологические основы получения кожи из рыбьего сырья с улучшенными физическими и механическими характеристиками свойств за счет обработки их потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧ-разрядов пониженного давления с продувом газа аргон, базирующихся на физико-

математической модели воздействия потока низкоэнергетических ионов с волокнистыми капиллярно – пористыми кожевенными материалами, имеющими аркатурное строение и существенным отличием относительных диэлектрических постоянных от кож млекопитающих.

2. Результаты комплексных исследований физических и механических характеристик свойств кожевенных материалов из шкур морских и речных рыб при воздействии на них потока низкоэнергетических ионов инертного газа аргона, который позволил установить единый механизм обработки, а именно создание активных радикалов, функциональных групп с содержанием кислорода и ОН-группы, упорядочивания структуры за счет конформационных изменений без деструктивных изменений и приводящих к существенному повышению гидрофильности, позволяющей качественно проводить все жидкостные технологические процессы выделки кож из шкур морских рыб и речных рыб.

3. Результаты экспериментальных исследований состава и структуры капиллярно – пористых волокнистых кожевенных материалов аркатурной структуры при воздействии на них потока низкоэнергетических ионов, позволившие подтвердить, что данная обработка приводит к упорядочиванию структуры, формированию гидроксильных групп за счет внедрения ионов плазмы в поверхностный слой и как следствие формирования свободных радикалов, которые и образуют гидроксильные группы. Именно захороненные слои частиц из плазмы обеспечивают сохранение описанных эффектов не менее чем три месяца для всех капиллярно – пористых волокнистых кожевенных материалов с аркатурной структурой и с особыми диэлектрическими параметрами.

4. Результаты получения кожевенных материалов из шкур морских и речных рыб с наибольшими прочностными и гигиеническими характеристиками за счет объемной плазменной модификации капиллярно – пористых кожевенных материалов, имеющих аркатурное строение, реализуемой формированием в порах и межволоконном пространстве несамостоятельных разрядов.

5. Результаты исследования, полученных хромовых кож из шкур морских и речных рыб, подвергнутых воздействию потока низкоэнергетических ионов, показывающее, что за счет увеличения их гидрофильности существенно возрастает

выбираемость красителя из рабочей ванны, что позволяет уменьшить расход красителя, продолжительность процесса крашения, и значительно снизить себестоимость выпускаемых кож.

6. Воздействие потока низкоэнергетических ионов на готовые хромовые кожи из шкур морских и речных рыб перед процессом крашения, позволяют дополнительно повысить прочностные характеристики рыбьей кожи от 11% до 40%.

7. Технологические рекомендации создания экологичных высокоэффективных технологий и схем получения хромовой кожи из шкур морских и речных рыб с улучшенным физическо-химическими и механическими характеристиками свойств за счет модификации потоком низкоэнергетических ионов кожевенных материалов аркатурного строения для производства изделий обувной и галантерейной промышленности.

Достоверность достигнутых результатов и сделанных выводов подтверждается применением передовых исследовательских подходов, интегрированных со стандартными и специализированными методиками оценки параметров и качеств капиллярно-пористых волокнистых кожевенных материалов с аркатурной структурой, взаимной корреляцией полученных данных, а также их количественным и качественным сопоставлением с теоретическими и эмпирическими данными, представленными в работах других ученых.

Апробация работы

Основные результаты диссертационного исследования доложены и обсуждены на: VI Международная научно-практическая конференции студентов и молодых ученых «Новые технологии и материалы легкой промышленности», Казань (2010), VIII Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы современных наук – 2012», Польша (2012), VII Международная конференция Физика плазмы и плазменные технологии, Минск (2012), Материалы Научной сессии КГТУ. Казань (2013), Материалы Научной сессии КНИТУ. Казань (2014), LIV международная научно-практическая конференция «Технические науки - от теории к практике», Новосибирск (2016), II международный научно-практический семинар «Инновационные материалы и

технологии кожевенно-мехового производства» г. Киев (2016), Материалы VII-ой Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Новые технологии и материалы легкой промышленности». Казань (2016), Материалы VIII-ой Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Новые технологии и материалы легкой промышленности». Казань (2017), III международный научно-практический семинар «Инновационные материалы и технологии кожевенно-мехового производства». Сборник тезисов. г. Киев (2017), XIII международная науч.-практическая конференции «Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование», Улан-Удэ (2017), XIV Международная научно-практическая конференция с элементами научной школы для студентов и молодых ученых «Новые технологии и материалы легкой промышленности», Казань (2018), X Юбилейная международная научно-техническая конференция «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий», Казань (2018), XV Международная научно-практическая конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых «Новые технологии и материалы легкой промышленности», Казань (2019), Всероссийская научно-практическая конференция «Техническое регулирование: базовая основа качества материалов, изделий и услуг», Новочеркасск(2019), Международная научно-техническая конференция «Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности», Белоруссия, Витебск (2019), XVI международная научно-практическая конференции «Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование», Улан-Удэ (2020), Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы», Казань (2020), XVII Всероссийской научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых «Новые технологии и материалы легкой промышленности», Казань (2021), II Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур», GDP NANO Казань (2021), Всероссийская научная конференция «Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире» с международным участием Казань (2021), Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий. I Всероссийская конференция с международным участием,

Казань (2023), Новые технологии и материалы легкой промышленности: XX Всероссийская с международным участием научно-практическая конференция с элементами научной школы для студентов и молодых ученых, Казань (2024), IV Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез нано-структур», Казань (2023), X Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии, Иваново (2024).

Личный вклад автора заключается в формулировке проблемы, определении направления и способов исследования, достижению, анализе, обобщении и объяснении полученных результатов. Работа представляет обобщение исследований автора в области воздействия потока низкоэнергетических ионов на кожуемую ткань капиллярно - пористых волокнистых материалов, применяемых для обувных и галантерейных изделий, а также создания хромовой кожи из шкур морских и пресноводных-речных рыб с улучшенными физическими и механическими характеристиками свойств. Представленные в диссертации результаты являются личными исследованиями автора, его опубликованных трудов, и опубликованных в соавторстве.

Структура и объем диссертации.

Диссертационное исследование содержит введение, шесть глав, заключение, список литературы из 264 наименований, и двух приложений. Работа изложена на 328 страницах машинописного текста, включая 73 таблицы и 126 рисунков.

Выражаю искреннюю благодарность и признательность профессору д.т.н. Абдуллину И.Ш., д.т.н. Рахматуллиной Г.Р., к.т.н. Тихоновой В.П., к.т.н. Низамовой Д.К. за помощь в проведении экспериментальных и теоретических исследований.

ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ И ВОЗМОЖНОСТИ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА КОЖ ИЗ ШКУР РЫБ

В первой главе проанализировано положение и возможности инновационных технологий, показывающих улучшение гигиенических, прочностных, эстетических свойств кож из шкур рыб (ШР) морей и рек. Исследуются классические методы и методики с применением модификации потоком низкоэнергетических ионов рыбьих шкур, так же с использованием собственных публикаций [1-4].

1.1. Возможности и необходимость совершенствования производства кож из шкур пресноводных (речных) и морских рыб

1.1.1 Характеристика кожевенного сырья из ШР

Несмотря на обилие имеющихся видов рыб, можно в основном всю массу рыбьих шкур разделить на группы, значительно различающихся между собой по своим сырьевым свойствам, а, следовательно, и по методикам их обработки.

В настоящее время наиболее распространенную группу составляют рыбы шкуры северных морских побережий, включая Белое море, Северный Ледовитый океан и часть побережья Дальнего Востока. В эту группу входят такие виды, как треска, сом, пестрый и синий сом, пикша, налим, акула. Ко второй группе относятся шкуры рыб (ШР) южных водоемов - Каспийского, Азовского и Черного морей - по видам: сом, судак, осетровые и белуга. К промежуточной группе между ними следует отнести ШР кеты, налима, щуки. К третьей группе относятся лососевые – лосось, семга, горбуша.

Разница между сырьевыми и структурными свойствами выше указанных групп выражается, главным образом, во влиянии на них температурных условий и щелочей. В то время как первая группа в состоянии сохраняться без порчи при температуре 22-23°C, шкуры второй группы свободно выдерживают температуру, обычную при переработке обычных видов кожевенного сырья.

То же и по отношению к щелочам: шкуры первой группы или вовсе не выдерживают зольников (зубатка), или выдерживают зольник слабой щелочности, а шкуры второй группы могут обрабатываться в зольниках при рН до 12,5.

Однако во всех группах кожа после обработки как щелочами, так и кислотами меняет свойства коллагена настолько, что волокна не возвращаются в первоначальное состояние [4].

Рыбьи шкуры поступают, главным образом, с рыб, идущих на изготовление консервов. Съемку шкуры рекомендуется производить со спины чтобы сохранить в целости часть шкуры на брюхе дающие наиболее полезную площадь в готовом товаре. Шкуры, снятые по животу, разделяются на две половинки, так как спинная часть разделена плавниками на две части.

Снятые шкуры обрабатываются в тузлуке, кладутся на стол и после обтекания натираются солью. После пролежки шкуры скатываются и в таком состоянии поступают в обработку.

Создание методик производства кож из рыбьих шкур показывает хорошие возможности для увеличения базы сырья и расширения ассортимента материалов производства изделий из кож. Такой кожевенный материал может применяться для изготовления обуви, галантерейных изделий. Главным преимуществом использования рыбьих кож является экзотический внешний вид, высокие физико-механические свойства. Сырье – как отход производства консервных заводов. Особенности применения рыбьих кож связаны с малой площадью и необходимостью разработки методик выделки под каждый вид речных и морских рыб, что связано и с их разным строением.

За разведение морских рыб и их поголовье отвечает Министерство сельского хозяйства Российской Федерации. Выпущен приказ Министерства сельского хозяйства РФ от N 10 «Об утверждении отраслевой программы «Развитие товарной аквакультуры (товарного рыбоводства) в Российской Федерации на 2014–2020 годы». Целью программы являлось создание условий для комплексного развития товарной аквакультуры. На рисунке 1.1 рост разведения морских и речных рыб к 2025 году [5].

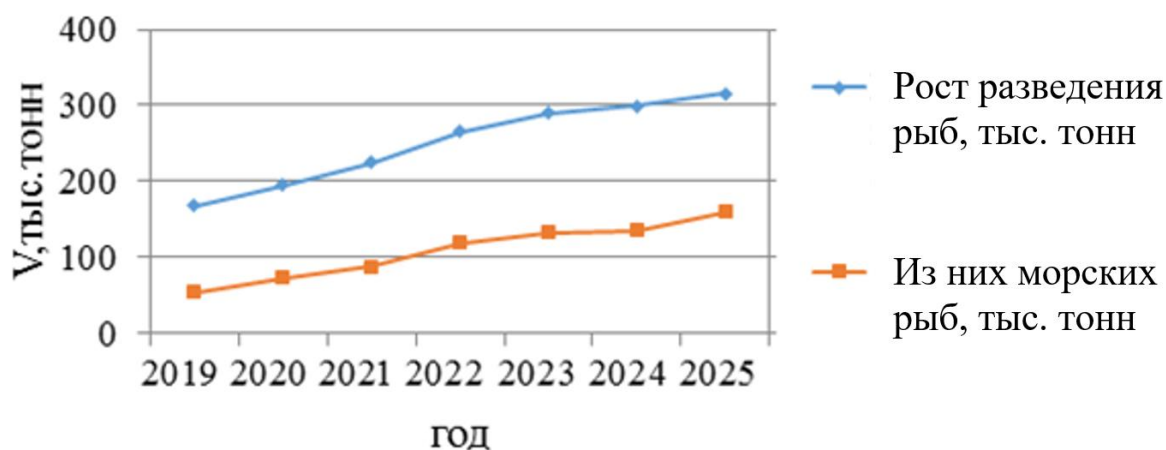


Рисунок 1.1 – Рост разведения производства морских и речных рыб

Кожи из ШР широко используются модельерами и дизайнерами в мире высокой моды. Особенность этих моделей заключается в их оригинальном решении, экологичности и высоких гигиенических свойствах. На рисунке 1.2 представлена фотография мужской обуви из кожи морских рыб [6].



Рисунок 1.2 – Мужская обувь из кожи морских рыб

Продукция (обувь, галантерея), изготовленная из кожи рыб, имеет высокую стойкость к износу, плохо впитывает воду. Лицевая поверхность рыбьей кожи обладает уникальным рисунком и многообразием расцветок, что говорит о возможности использования такой кожи в изделиях высокой моды.

На рисунке 1.3 показан размер половинки кожи из шкуры лосося, имеющий площадь от 5 до 8 дм².

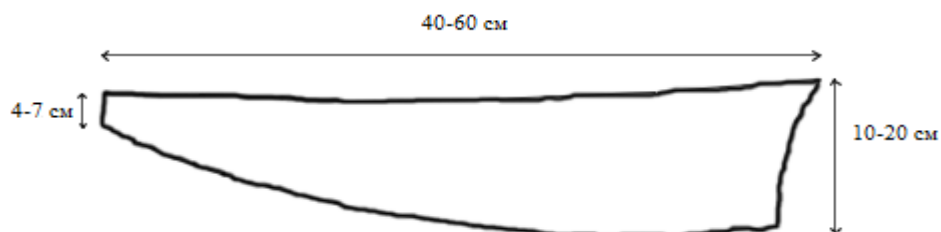


Рисунок 1.3 – Половина кожной ткани лосося

Анализ показателей прочности и растяжимости кож, полученных из шкур форели и КРС представлены в таблице 1.1 [7, 8].

Таблица 1.1 – Показатели прочности и удлинения кож из шкур КРС и форели

Типы кож	Предел прочности (МПа)	Удлинение (%)
Форель	29,9	46,5
КРС	20,0	17,0

Анализ данных о способности выдерживать растягивающее усилие и растягиваться под нагрузкой шкур форели и крупного рогатого скота показывает бóльшую прочность до разрыва кожи из шкур форели на 33%, а разрывного удлинения - на 29,5%.

Результаты, полученные в исследованиях [7] очень хорошо коррелируют с данными механических свойств кож из сырья КРС и рыб, показанных в работах [8].

В связи с этим можно использовать рыбы кожи для изготовления различных изделий галантереи: сумочек, кошельков, ремней, а также обуви. Поэтому разработка способов получения высококачественной кожи из шкур морских и речных рыб является острой необходимостью, о чем свидетельствуют повышенные прочностные свойства исследуемой кожи и наличие сырьевой базы.

1.2 Шкуры рыб – как сырье для получения кож

Традиционные методики производства кож из шкур животных могут использоваться для получения кож из шкур речных и морских рыб. Для

производства кож чаще всего берутся шкуры больших рыб, например кеты, форели, трески. Таким образом необходимо отметить, что целесообразно перерабатывать шкурки рыб величиной более 50 см.

От процентного соотношения и состава белков в исходном сырье зависят физические и химические свойства готовой кожи, следует учитывать, что белки претерпевают изменения во всех процессах получения готовых кож. Анализ состава и структуры дермы кеты и акулы позволил установить, что доля коллагена в кожной ткани кеты вдвое больше, чем в кожной ткани акулы, а доля H_2O в кожной ткани акулы до 20% больше, чем в кожной ткани кеты.

Повышение объема рыбной продукции дало возможность организовать производство кожи из ШР, в том числе из продуктов холодного копчения, из которых кожа не производилась. Краснодарские исследователи создали технологический процесс, который позволяет производить кожи из шкур, снятых с тушек, прошедших процесс копчения. Обнаружено, что такие шкуры хорошо проходят дубильный техпроцесс и крашение различными видами красителей, применяемых в кожевенной промышленности. Полученные кожи характеризуются высокими показателями прочности, эластичности и мягкостью по сравнению с овчиной и КРС.

Объем сырья определялся по размеру кожи полученной при переработке дальневосточной кеты. При длине от 53 до 77 см, в зависимости от возраста и пола рыбы, возможно изготовление кожевенного материала площадью $8,4 \div 17,6 \text{ дм}^2$.

Для сохранения шкур рыб в течение длительного времени после съема, который производится разрезом по спине или по животу в зависимости от вида, их хранят в тузлучном растворе [9].

1.3 Строение и химический состав шкур рыб

Кожа рыб выполняет множество важнейших функций: обеспечивает защиту от окружающей среды и вредных внешних факторов, выступает в качестве органа чувств с различными рецепторами: механо-, термо-, хемо-, болевые, собирающими

информацию из окружающей среды. Разнообразные и важные функции кожи подчеркивают ее сложную структуру [10].

Шкура рыб состоит из:

- 1 - наружного чешуйчатого – защитного слоя (ЧЗС);
- 2 - эпидермиса со слизью (или из слизи);
- 3 - дермы – главного слоя;
- 4 - подкожно-жировой клетчатки.

ЧЗС ШР состоит из чешуек, которые удаляются механически. Вся поверхность шкуры от головы до хвоста покрыта чешуйками, которые обеспечивают однородный слой в виде черепицы [11].

У костистых рыб ЧЗС находится также в дерме, полностью в эпидермисе. У осетровых или ганоидных рыб вместо чешуи имеются костные пластинки, не входящие в дерму, а располагающиеся в поверхностном слое [10]. У костистых рыб ЧЗС состоит из карманов, содержащих чешуйки. При росте рыбы происходит удлинение ЧЗС, что влечет формирование толстых карманов слоистой структуры. Коллагеновые пучки, расположенные внизу, в карманчиках беспорядочны и хаотичны, что похоже на соединительно тканевые волокна [11].

Чешуя, с кожи рыб удаляется механическим путем при вращении в подвесных барабанах. Чешуйки сами выпадают из сумки, которая раскрывается при постоянном вращении, а также от растягивающих и изгибающих воздействий на ШР. У осетровых рыб пластинки остаются на поверхности кожи при выделке.

Регуляция, массо- и теплообмен кожей у всех рыб происходит с минимальной нагрузкой. Для этого крайне важно минимизировать трение при движении в воде и защитить организм от неблагоприятных условий, таких как резкие перепады температур или обезвоживание. Эти проблемы решаются функцией секреции слизи, присутствующей у всех рыб [10, 11].

Зернистая структура клеток эпидермиса рыб железистая и состоит из мукополисахаридов, муцинов и мукоидов. Когда эти гранулы вступают в контакт с водой, они набухают и образуют гель. Этот гель хорошо прилипает к живой ткани рыбы, но удаляется в процессе производства кожи [12]. Важно отметить, что

эпидермис продолжает образовывать гель-слизь даже после снятия кожи с тушки рыбы, что ухудшает дубление кожной ткани. В связи с этим это накладывает специальные требования при производстве кожи из ШР.

Консервирование ШР помогает полностью удалить эпидермис. Это можно объяснить структурой эпидермиса. Слизь эпидермиса может повлиять на качество ШР, так как в ней происходит размножение микробов и, следовательно, разрушение поверхности шкуры. Известно, что эпидермис слабо связан с дермой, это влияние будет небольшим.

Эпидермис состоит из нижнего слоя – это клетки в виде цилиндров, способных к делению, из среднего слоя – это промежуточные клетки и верхнего слоя – это плоские клетки [10]. Все клетки эпидермиса соединяются межклеточными мостиками, по которым идет питание клеток через циркуляцию лимфы.

Особенность эпидермиса рыб заключается в том, что он имеет одноклеточные бокаловидные железы, генерирующие слизь, колбовидные железы, выделяющие серозную жидкость в межклеточные пространства, и шаровидные железы, имеющие зерна. Сам по себе эпидермис рыб очень тонкий, он внедряется в дерму и образует сумки, где сидит чешуя. Дерма рыб подвергается переработке после удаления эпидермиса. Проходя, подготовительный и дубильные процессы, шкура рыб считается полуфабрикатом.

Структура дермы ШР включает поверхностный и глубокий слой, образованных переплетением волокон коллагена и эластина. Волокон эластина мало, и они развиты слабо.

Дерма рыб имеет три белковых слоя: верхний — тонкий и соединительный; средний — толстый, сетчатый, состоит из волокон коллагена и эластина; нижний представляет собой тонкий базальный слой, который производит и дает начало верхнему и среднему слоям.

Рыбы делятся на быстро плавающих и медленно плавающих. У первых средний слой дермы представлен несколькими рядами коллагеновых волокон, которые еще пронизаны поперечными волокнами, то есть у активных рыб толщина дермы повышена на участках, отвечающих за интенсивное движение.

Медленно плавающие рыбы (литоральный и донные) имеют рыхлую и слабо развитую дерму, но подкожная клетчатка у них развита достаточно хорошо, в отличие от быстро плавающих (у них подкожная клетчатка отсутствует) [11].

Рыбьи шкуры различаются по содержанию пигмента и жира, а также по толщине и плотности дермы. Эти характеристики свойств имеют решающее значение для определения качества кожи, производимой из рыбьей шкуры [12].

Азотистые вещества составляют большую часть сухого вещества рыбьей кожи, причем 90% составляют протеиноиды – фибриллярные белки кожной ткани.

Коллаген ШР содержит меньшее количество межмолекулярных связей в дерме, чем коллаген дермы шкур животных. Поэтому рыбьи шкуры в свежем и консервированном виде очень чувствительны и разрушаются под действием кислот и щелочной среды [9].

Шкура рыб имеет большое количество слизи в отличие от шкур других животных. Слизь образуется в бокаловидных, колбовидных и зернистых клетках в эпидермисе. Наличие всех трех форм клеток дает возможность выделять огромное количество слизи. Отсутствие хотя бы одной из форм снижает количество слизи. Разные рыбы выделяют слизь неодинаково. Лососевые и окуневые рыбы с плотным развитием слоя чешуи имеют меньше слизи.

Рыбы без чешуи (сом, линь) выделяют слизи большее количество, что дает возможность сохранять высокую устойчивость к заражению паразитами, но представители семейства карповых не имеют такой устойчивости [13].

Исследование гистоморфологических и биохимических свойств рыбных источников (шкура сазана, щуки, толстолобика) проводилось в научной работе [14]. Определено, что шкуры таких рыб, как толстолобик и сазан, имеют наибольшую массовую долю белка по сравнению со шкурами других рыб: 25 - 26 г белка на 100 г шкуры. Последовательным экстрагированием водо-, соле- и щелочерастворимых белков, был определен фракционный состав белков в шкурах рыб. Результаты исследований показали, что основной белковой фракцией во всех случаях является щелочерастворимая - составляет 80,18 - 90,73 % от содержания

общего белка в шкурах исследуемых рыб. Данная фракция объединяет протеиноидные белки, такие как коллаген и эластин.

Сравнительная характеристика аминокислотного состава коллагеновых субстанций ШР и КРС показала, что коллагеновые белки различного происхождения (рыбного и животного) имеют одинаковый качественный, но различный количественный аминокислотный состав.

В работе [15] приведены результаты изучения особенностей строения ШР на р. Волге и Каспийском бассейне.

Анализ полученных результатов по изучению морфологического строения ШР условно разделил их на три группы (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Анализ строения дермы шкур речных и морских рыб

Названия рыб (шкура)	Анализ строения
1	2
Белуга и сом	- у белуги и сома нет чешуи и карманов для них;
	- эпидермис состоит из трех слоев, выделяет значительное количество слизи и прочно прикреплен к дерме. Коллагеновые пучки в дермальных волокнах имеют диаметр от 1,8 до 7,2 микрон; - волокна эластина плотно расположены в нижнем слое дермы; - дерма шкуры сома соответствует модели «матрас»; - плотно упакованные горизонтальные пучки коллагеновых волокон «прошиты» толстыми вертикальными пучками; в дерме шкуры белуги пучки коллагеновых волокон сгруппированы в параллельные, хаотично расположенные пласты, при этом вертикальные «тяжки» отсутствуют; - подкожная клетчатка развитая, жировые включения присутствуют также в нижней части дермы
Щука и судак	- есть чешуя и карманы; - эпидермис тонкий и слабо прилегает к дерме; - пучки коллагеновых волокон дермы имеют диаметр от 1,9÷12,0 мкм; - дерма имеет строение в виде «матраса»; - жир равномерно распределяется по всей дерме; - клетчатки подкожной нет; - эластиновые волокна очень ровные

Окончание таблицы 1.2

1	2
Сазан и толстолобик	<ul style="list-style-type: none"> - большие чешуйчатые карманы и чешуя; - эпидермис тонкий; - дерма имеет структуру, напоминающую «матрас»; - пучки коллагеновых волокон имеют диаметр от 3,2 до 19,4 микрон; - верхняя часть дермы имеет густую сеть эластиновых волокон; - подкожная клетчатка развита слабо; - жир равномерно распределяется по дерме; - кожа сазана содержит значительное количество жировых отложений в чешуйчатых карманах.

Результаты исследований показали, что строение шкур различных видов рыб неодинаково. Однако, для большинства костных рыб дерма организована по «матрасной» схеме, обеспечивающей точную ориентацию структурных элементов кожи в трех взаимно перпендикулярных координатах. Подобная структура создает неодинаковость упругоэластических характеристик дермы шкуры.

Показатели свойств дермы ШР определяет качество полуфабриката и готовой кожи.

Хромофоры – это клетки пигмента – окраски кожной поверхности рыб, получаемой в процессе жизненной деятельности.

Пигментные клетки делятся на следующие группы: меланофоры (содержат меланин – коричнево-черный пигмент); ксантофоры (содержат ксантофилы – желтый пигмент); гуанофоры (содержат гуанин – серебристый пигмент) [16].

Верхний слой дермы рыхлый, так как содержит корневой участок чешуй, много жира и кровеносные сосуды. Этот слой показывает окрас ШР [17].

Тонкие параллельные волокна подобно основе и извилистые волокна, выполняющие функции утка составляют дерму ШР, связанные толстыми перпендикулярными волокнами, в которых имеется малое количество волокон из эластина. Кожевая ткань брюха как у сома и трески имеет самую большую толщину, и, в связи с этим является более востребованной в производстве [15]. Большинство авторов дает подобные описания: дерма состоит из волокон,

параллельных поверхности кожи, образующих слои, которые накладываются друг на друга. Данные волокна в плоскостях дермы ШР расположены в пространственных декартовых координатах [18].

В итоге, опорная структура дермы у рыб формируется из сети фибр, строго выровненных по трем перпендикулярным осям, что существенно отличается от нечеткой объемной решетки, характерной для млекопитающих. Нижний слой дермы образует компактный блок соединительной ткани, где пучки коллагеновых волокон укладываются в горизонтальные волнообразные пласты. Интересно отметить, что этот глубокий слой у рыб обладает аркообразной конфигурацией, где перекрестные и продольные коллагеновые пучки создают свод, обеспечивающий поддержку фибр [19].

Специалисты в работе [20], анализируя анатомию дермы у шкур океанических рыб, пришли к выводу о ее однородности во всех анатомических зонах. У рыб в дерме нет сальных или потовых желез, как показано в исследованиях [21] и подкреплено анализом химических характеристик полуфабрикатов из рыбы. В той же работе [20] выделены определенные виды морских рыб (включая осетра, акулу и белугу), у которых жировая прослойка примыкает непосредственно к дерме.

В публикации [22] автор рассмотрел подкожную ткань в ключевых зонах — спине и хвосте — на примере кожи лосося. Выяснилось, что наибольшее скопление жира наблюдается в хвостовом сегменте, и его следует устранять в процессе мездрения. Доказано, что эта подкожная жировая ткань занимает примерно пятую часть от общей толщины кожи лосося.

Во время начальных этапов обработки (отмоки и золення) у рыбьих шкур (ШР) ликвидируются эпидермис, чешуя и подкожная жировая прослойка [23].

Проблемы появляются при элиминации гликопротеинов, поскольку они крепко интегрированы с коллагеном дермы и являются компонентом слизи на эпидермисе [24].

На иллюстрации 1.4 отображены пропорции слоев в шкуре лосося по сравнению со шкурой крупного рогатого скота (КРС).

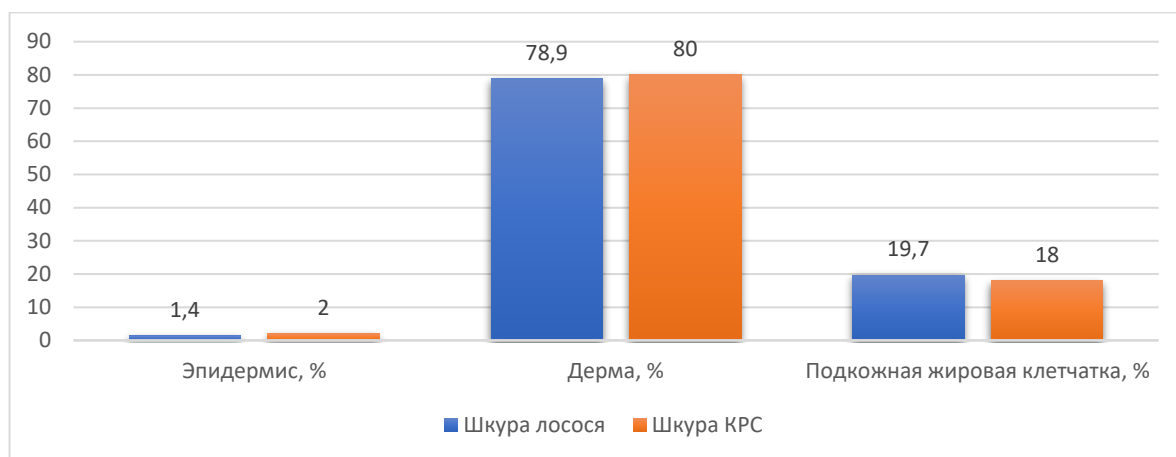


Рисунок 1.4 – Соотношение слоев шкуры лосося и шкуры КРС

Как видно из иллюстрации 1.4, существенных различий в строении слоев кожи лосося и кожи крупного рогатого скота не наблюдается.

Коллаген выступает ключевым белком в дерме шкуры и ее элементах. В отличие от прочих белков, он характеризуется высоким уровнем остатков пролина и гидроксипролина, которые занимают около четверти всех аминокислотных фрагментов. Доля глицина в коллагене может достигать до 34% от общего числа остатков. Процесс синтеза коллагена стартует с формирования предшественника — проколлагена [25]. Согласно исследованию [26], коллаген из шкур рыб (ШР) описывается как проколлаген, то есть вещество с незавершенной организацией и ограниченным объемом межмолекулярных связей.

В публикации [27] автор сравнил характеристики шкур пресноводных и океанических рыб с целью получения коллагеновых материалов, оценив такие параметры, как протеиновый состав, концентрацию липидов, профиль кислот и суммарное содержание белка. На основе этих результатов была выстроена иерархия предпочтительного сырья из рыб: щука — сазан — горбуша — семга. Ряд экспертов установил корреляцию между концентрацией аминокислотных остатков пролина и гидроксипролина в коллагене и пороговой температурой варки дермы, которая существенно ниже по сравнению со шкурами КРС (см. таблицу 1.3) [28].

Из результатов таблицы 1.3 можно сделать вывод, что ШР имеют более низкую температуру сваривания дермы, чем шкуры КРС, поэтому требуется

проводить все техпроцессы при выделке при меньших Т, чем при выделке КРС.

Таблица 1.3 – Содержание оксипролина в структуре коллагена и температура сваривания ШР и шкур КРС

Вид сырья (шкура)	Содержание оксипролина, масс. %*	Температура сваривания, °С
Кета	8,7	38,0–40,0
КРС	12,5	62,9
Щука	9,7	54
Сазан и толстолобик	10,9	56-58
Карп	11,0	56-58
* - от общего числа остатков аминокислот коллагена		

Химический состав шкуры животного зависит от вида и пола животного; условий кормления и содержания от возраста. Шкура животного состоит из органических и неорганических веществ. К первым относятся белки, жиры, углеводы, гормоны, витамины, ферменты. К неорганическим относится вода до 70% и минеральные соли. Химический состав ШР и КРС приведен в таблицах 1.4а и 1.4б [18-25].

Как видно из таблиц 1.4а и 1.4б количество воды в шкурах рыб и шкурах КРС близки по своим показателям, содержание жировых веществ наиболее велико в шкурах сазана (почти на 30% более, чем в шкурах КРС). В связи с этим авторы [29-30] исследований отмечают некоторые трудности удаления липидов из ШР.

Таблица 1.4а – Химический состав шкур морских рыб и шкур КРС

Вид сырья (шкура)	Количество воды, %	Количество белка, %	Количество коллагена, %	Количество липидов, %	Количество минеральных веществ, %
Кета	64,2	29,2		3,1	1,2
КРС	69,0-72,0	28,0-35,0		1,5-3,0	0,5
Минтай	67,1-68,6		18,26-22,42	0,93-1,25	1,01-1,37
Хек	66,1-73,3		14,21-22,59	0,79-1,60	1,19-1,25
Путассу	69,5-72,5		12,54-21,70	0,90-1,26	1,90-2,00
Макрурус	69,7-72,3		15,76-18,81	0,47-0,70	1,23-1,39
Акула	80,4	12,7-14,4	-	2,8	1,1

Таблица 1.46 – Химический состав шкур речных рыб и шкур КРС

Вид сырья (шкура)	Количество воды, %	Количество углеводов, %	Общие количество липидов, %	Количество неорганических веществ, %
Сазан	58,84±2,75	29,85±1,20	9,71±3,45	0,74±0,05
Голстолобик	67,21±0,36	32,00±0,30	0,45±0,15	0,90±0,04
Сом	69,31±0,56	29,30±0,60	1,1 (НО,43)	0,85±0,08
Щука	72,34±0,43	26,60±0,30	0,73±0,15	1,00±0,08
Судак	70,06±0,68	28,24±0,55	1,15±0,26	0,86±0,05
КРС	67,0±8,0	22,0±0,54	7,0±3,0	0,45±0,10

Определено, что количество азотистых веществ в ШР составляет до 96% по содержанию коллагена. Межволоконные белковые вещества состоят из следующих белков: альбуминов, глобулинов, муцинов, мукоидов и мукополисахаридов. Количество этих веществ равно 1,78-3,24% от массы кожи [29]. В таблице 1.5 приведены показатели азотистых веществ и углеводов шкур речных рыб.

Таблица 1.5- Азотные вещества и углеводы шкур речных рыб

Вид сырья	Содержание					
	Общий азот, мг	Коллаген, %	Альбумины, глобулины, мг %	Углеводно-белковые комплексы и углеводы, мг %	Протео-липиды, мг %	Сумма азотных веществ и углеводов, %
Шкуры сазана	5270±250	27,75±1,40	1340±85	770±35	390±12	29,95±1,20
Шкуры сома	5360±130	27,30±0,60	1050±75	880±42	75±8	29,30±0,60
Шкуры щуки	4800±100	44,30±0,45	1760±95	500±20	35±3	26,60±0,30

По степени неопределенности липидов ШР делятся на группы:

- среднее содержание жиров-липидов - 60,0-65,0 % (щука),
- высокое содержание жиров-липидов более 70,0 % (сом, сазан).

Соотношение дикарбоновых кислот к диаминовым кислотам варьируется, при этом изоэлектрическая точка коллагена находится в слабокислой среде:

pH=5,7-7,0. Исследователь обнаружил, что на кристаллические области внутри молекулы коллагена влияет количество аминокислотных остатков в полипептидных цепях. Установлено, что коллаген кожи рыб содержит меньшую долю кристаллических участков и обладает меньшей степенью структурированности по сравнению с коллагеном животного происхождения.

Показатель «температура сваривания» $t_{св}$ является параметром прочностных характеристик любой кожи. По этому показателю ШР можно разделить на следующие группы:

- высокая $t_{св}^{\circ}$ - 57÷58°C (сазан, толстолобик);
- средняя $t_{св}^{\circ}$ - 52÷57°C (судак, щука, лещ);
- низкая $t_{св}^{\circ}$ - 51÷52°C (сом, осетр);
- очень низкая $t_{св}^{\circ}$ - 38÷42°C (треска, камбала).

Результаты исследований кожевенного сырья из шкур речных и морских рыб позволили разделить их на 4 группы в зависимости от показателей химического состава кож (таблица 1.6).

Анализ результатов показал что кожевенное сырье III группы сильно отличаются по содержанию жира (липидов) в дерме шкуры: сазан - 9,0÷12,16% толстолобик - 0,35 %. Однако шкуры этих рыб имеют высокую температуру сваривания, а следовательно и хорошую прочную структуру [11, 31].

По данным, представленным в таблице 1.4, наблюдается, что химический состав кожи кеты (разновидность лососевых рыб) несколько ниже по содержанию воды, белков, жиров и липидов по сравнению с кожей крупного рогатого скота. Однако количество минеральных веществ в коже кеты в 2,5 раза больше, чем в КРС. Дерма рыбьей кожи состоит из простых и сложных белков, включая альбумины, глобулины, гликопротеины (такие как муцины, мукоиды и протеогликаны), липопротеины, коллаген и эластин [25-27].

Анализ результатов таблиц 1.4а, 1.4б и 1.5 показал, что по содержанию азотистых, минеральных веществ и углеводов шкуры речных рыб доминируют над шкурами КРС, однако по содержанию общих липидов ШР существенно им уступают, исключение представляют только шкуры сазана.

Таблица 1.6 - Показатели химического состава коллагена дермы групп кожевенного сырья из ШР.

Группы кожевенн ого сырья из ШР	Содержан ие углеводов и углеводно протеинов ых комплекс ов в пересчете на гекзосы, мг/%	Показатели коллагена дермы				Липидные показатели	
		Содержание, % суммы аминокислот		Темпе ратур а свари вания, °С	Степень структу рирован ности	Содержание	
		Оксип ролин	Продин+ оксипро лин			Общие липиды, %	Проте олипи ды, %
1	2	3	4	5	6	7	8
I Шкуры белуги, сома	1090-880 (высокое)	9,6	19,0	51-52	низкая	1,2-3,3	2,0
II Шкуры щуки, судака	500-590 (низкое)	9,7	19,3	52-54	средняя	0,7-1,3	1,57- 1,78
III Шкуры толстоло бика, сазана	770-845 (среднее)	10,9	20,5	57-58	высокая	0,3-12,2	2,15- 3,20
IV Шкуры трески, камбалы	770-845 (среднее)	10,9	20,5	38-42	средняя	0,3-4,5	2,15- 3,20

Шкур речных рыб по содержанию общих липидов, можно разделить на следующие группы:

- с малым содержанием жира (щука, толстолобик);
- со средним содержанием жира (судак, сом);
- с высоким содержанием жира (сазан).

Содержание ненасыщенных жирных кислот составляет: в коже щуки 60-65%, в коже судака 65-70%, в шкурах сома и карпа более 70% от суммы жирных кислот в липидах [27].

Известно, что липиды дермы рыб отличаются от жиров дермы наземных млекопитающих высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот. Из-за высокой степени ненасыщенности рыбий жир быстро окисляется. Недостаточное удаление липидов из рыбных полуфабрикатов может привести к появлению стойкого рыбного запаха в готовых кожаных изделиях [32].

В исследовании [33] были проведены исследования шкур прудовых рыб (толстолобика, щуки и карпа) с целью изучения возможности извлечения биополимеров, таких как коллаген и гиалуроновая кислота. Установлено, что белок эластин в шкурах пресноводных рыб составляет около 0,5-1,5% всех белковых веществ; межфиброзное вещество состоит из растворимых белков типа альбуминов, глобулинов, мукоидов, мукополисахаридов и др., составляющих 1,78-3,24% массы кожи. Липиды в тканях рыб заметно отличаются от таковых в тканях животных, прежде всего, за счет высокого содержания в них ненасыщенных жирных кислот. Содержание минеральных веществ колеблется в пределах 0,6-1,2% [27].

Анализ вышеизложенного показывает, что рыбы шкуры по строению и химическому составу отличаются от шкур млекопитающих. Такие различия нужно отразить при составлении технологического процесса выделки кожи из ШР, т.к. от характеристик сырья зависят не только продолжительность обработки и количество использования химических реагентов, но и свойства готовой продукции.

Анализ показывает, что ШР существенно отличаются по строению и химическому составу от шкур млекопитающих. Эти различия необходимо учитывать при разработке технологии дубления рыбьей кожи, так как характеристики свойств сырья влияют не только на продолжительность обработки и количество используемых химических реагентов, но и на свойства готового продукта.

Количество белковых фракций в шкурах кеты, акулы и КРС представлено в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Показатели белковых фракций в шкурах рыб и КРС, от массы шкур

Белковая фракция	Вид сырья		
	шкура кеты	шкура акулы	шкура КРС
Коллаген, %	22,48	13,0	33,20
Эластин, %	1,20	0,09	0,34
Альбумин, глобулин, %	3,73	1,05	0,70
Мукоид, муцин, %	1,80	0,28	0,47

Количество альбуминов и глобулинов в коже кеты в пять раз больше, чем в коже крупного рогатого скота, что приводит к быстрому гниению кожи кеты из-за высокого содержания серы в глобулярных белках. Авторы исследования [34] подтвердили, что шкура морских и речных рыб более склонны к гниению, чем шкура животных. Белок коллагена в рыбе как в свежем состоянии, так и после засолки разрушается под действием ферментов.

Выделка кож из шкур любых рыб предполагает процесс обезжиривания ПАВ, так как рыба имеет свой запах, который трудно удалить [32]. Сложные белки, (муцины и мукоиды) могут растворяться в слабых растворах щелочей, то есть в зольниках, где большое количество их удаляется.

В таблице 1.7 показано, что количество белка коллагена в дерме кеты на 20% меньше, чем в дерме КРС, что подтверждает низкую температуру сваривания сырья морских рыб из группы лососевых. Содержанием белка эластина в дерме кеты в 3,5 раза больше, чем у шкура КРС, что придает ей эластичность и дает устойчивость при обработке кислотами и щелочами.

Работы с сырьем рыб происходят поэтапно: снятия шкура, консервирование шкура, выделка. Снимать ШР вручную очень тяжело и непроизводительно, поэтому имеется специальное оборудование для обесшкуривания [35]. Кроме этого способа, изобретен способ снятия шкура с сохранением всех ее максимальной площади без пороков [36].

Второй этап предполагает консервирование для сохранения рыбного сырья. В работе [37] для исследования исследователи выбрали морских рыб из группы

лососевых — форель и лосось. Эту рыбу предварительно солили, а снятую шкурку консервировали мокро-солевым способом. Чтобы определить оптимальное количество поваренной соли, шкурки консервировали в разных количествах, а именно 5%, 15% и 25% от веса сырья. Эксперименты проводились на 20 шкурах с учетом условий хранения. Сырье первой группы хранилось при температуре от +4 до -8°C; вторую группу хранили при температуре от -1 до -15°C, с ежедневным контролем температуры. Результаты данного исследования показали, что консервирование слабосоленой рыбной шкурки оптимально достигается при содержании от 5% до 15% поваренной соли от массы сырья, что экономически выгодно и эффективно для консервации сырья. Известны различные способы консервирования, но для рыбного сырья наиболее эффективен мокро-солевой способ (до 5 месяцев).

В работе [38] показано что необходимо проводить тузлукование ШР (плотность раствора 1,2 г/см³) а затем провести засол сухой солью в расстил. Шкурки просаливаются в рассоле 5-7 суток. Хранятся такие шкурки в холоде.

Пресносухой и сухосоленый способы консервирования для ШР не подходят, так как при этом удаляется влага и структурные элементы дермы склеиваются, поэтому выделывать такие шкурой невозможно. ШР, а также полуфабрикат нужно оберегать от высушивания при проведении всех технологических процессов и операций.

Таким образом шкурки сняты с рыбы необходимо консервировать мокросолением с концентрацией соли от 5 до 15%, причем парное сырье обрабатывается сначала в тузлуке, а затем сухим посолом в расстил. Хранение только на сухом складе до процесса дубления. На всех этапах технологического цикла шкурки нужно беречь от высыхания.

1.4 Первичная обработка сырья из шкур рыб

При снятии шкуры с рыбы важно сохранить бóльшую площадь, авторы [39] предлагают делать разрез по спине с сохранением брюшка трески. Обычно сырые

рыбные шкуры сортируют по размеру, длине и площади на три группы: мелкие, средние и крупные (табл. 1.8).

Тресковые рыбы относятся к отряду костных рыб, образуя особый подотряд мягкоперых. Как и остальные костные рыбы, они имеют костный (а не хрящевой, как у осетровых и акулловых рыб) скелет; их жаберные щели покрыты жаберной крышкой, а тело одето костной чешуей.

Рыба треска отличается плавниками с мягкими рассеченными лучами. Брюшные плавники либо отсутствуют, либо обычно расположены перед грудными плавниками или под ними. Среди семейства тресковых имеются значимые промысловые виды наших северных морей, такие как треска, пикша, сайгак, навага, а также пресноводный вид — налим. Треска распространена в северной части Атлантического и Тихого океанов и прилегающих к ним морей. Они могут вырасти до 115 см в длину. Площадь кожи трески коррелирует с весом рыбы. Шкурки трески подразделяются на крупные, средние и мелкие категории (таблица 1.8). Гистологическое строение кожи трески имеет четкие особенности: эпидермис очень тонкий и содержит многочисленные слизистые клетки.

Таблица 1.8 - Показатели химико-физических свойств тресковых шкур по размерам

Размеры трески	Размеры шкуры			Вес шкуры в г	Средний вес 1 см ² шкуры в г	Удельный вес	Толщина в мм	Влага в %
	основание (ширина) в см	высота (длина) в см	площадь в см ²					
Крупная	45	62	1407	174	0,122	1,10	2,21	66,4
Средняя	35	52	921	109	0,117	1,13	2,22	68,9
Мелкая	27	48	561	60	0,113	1,08	2,16	67,5

Подэпидермальный слой несет хроматофоры; последние встречаются и в дерме. Шкурки трески имеют рыхлый верхний слой, в карманчиках которого находится чешуя. Нижняя часть дермы, мы имеет обычное строение. Много тонких вертикальных пучков коллагеновых волокон, подкожная жировая клетчатка имеет незначительное количество жировых отложений. Белок эластин находится в

небольшом количестве. Содержание влаги в парных шкурах трески колеблется от 66,4 % до 68,9%.

Далее рассмотрены характеристики свойств ШР, наиболее распространенных в нашей стране.

Сомовые рыбы образуют особое семейство отряда карповых рыб. Эти рыбы отличаются огромной широкой и плоской головой, по бокам большего рта которой сидят длинные усики. Тело, быстро утончающееся к заду. Кожа голая. Спинной плавник очень мал. Заднепроходный плавник напротив, тянется широкой каймой до хвоста.

Шкура особо крупных сомов имеет площадь до 50 дм². Толщина отдельных участков шкур сомов, имеющих длину около 1 метра, колеблется от 0.5 до 1 миллиметра. Передняя часть шкуры несколько толще задней; толщина шкуры на брюхе и на спине значительно не отличаются.

Шкуры сомов характеризуются большой плотностью. Эпидермис кожи сома очень толстый, на отдельных участках шкуры даже превышает толщину дермы.

Наружный слой эпидермиса имеет много слизистых одноклеточных желез, которые образуют большое количество слизи на поверхности шкурки. Эпидермис имеет очень слабую связь с дермой, которая осуществляется длинными сосочками, вдающимися в эпидермис с поверхности дермы. Строение дермы шкуры сома обычное. Средние слои дермы состоят из тонких коллагеновых пластов, а глубинные слои имеют более толстые пласты коллагеновых волокон. Жировых отложений в дерме шкуры сома почти не наблюдается. Но они очень обильны в подкожной клетчатке, где образуют большие дольки, разделенные пленками и тяжами рыхлой соединительной ткани. Подкожная клетчатка сома богата эластиновыми волокнами, сопутствующим тянущимся кверху от нее вертикальным пучкам коллагеновых фибрилл. Наличие сильно развитых в коже сомов сосочков дермы, вдающихся в эпидермис, обуславливает сползание лицевого слоя в процессе выработки, поэтому сомовые кожи выделывают по технологии спилка.

Камбала, представитель семейства камбаловых, хорошо переносит и адаптируется к различным условиям жизни. Камбалу ловят в северной Норвегии и

вдоль северного побережья Африки. Эта рыба может жить как в море, так и в реке. Речная камбала обитает в морских заливах с небольшим содержанием соли и за счет прилива перемещается в реку за пищей [40]. Нерестится речная камбала в море на глубинах 20-40 метров. Икринки плавают в воде, пока не опускаются на дно, прежде чем вылупиться. Мальки держатся у поверхности воды и питаются планктоном. Их способность менять цвет и сливаться с окружающей средой обеспечивает надежную защиту.

К особенностям строения покрова тела камбалы относятся слизистый эпидермис с чешуей, дерма и подкожно-жировая клетчатка. На рисунках 1.5 и 1.6 показано строение эпидермиса с чешуйками и базальными пластинками на коже камбалы, где дерма имеет две основные части - верхнюю и нижнюю. Верхняя часть состоит из тонких, плотно упакованных пучков волокон коллагена, а нижняя - более толстые и менее плотно упакованные. Кроме того, существуют толстые пучки волокон, ориентированные вертикально [41].

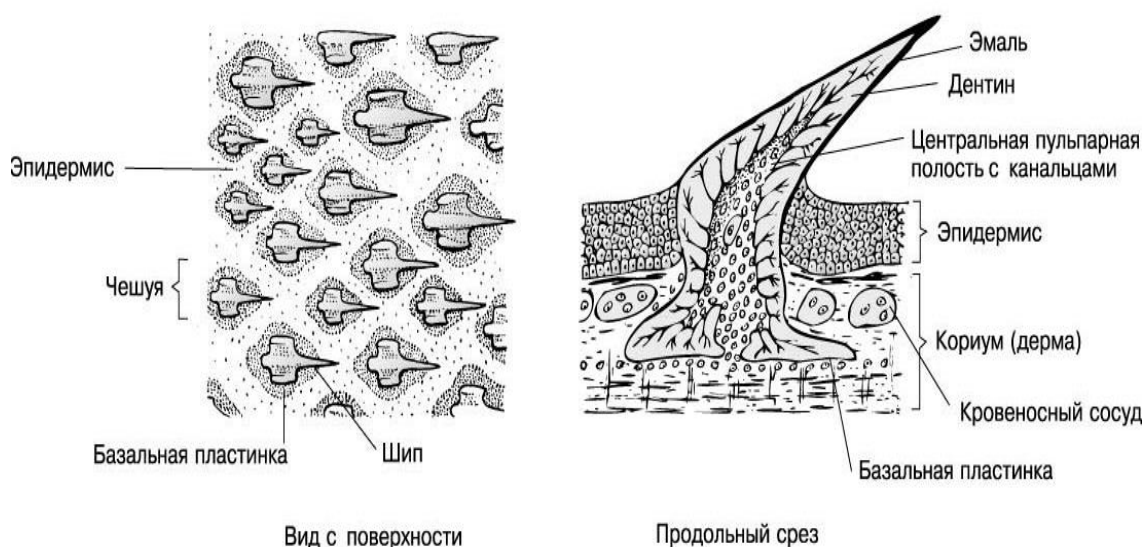


Рисунок 1.5 – Строение шкуры камбалы

Дерма камбалы имеет строение в виде модели «матрас». Также можно отметить слабо развитую неплотную сеть белка эластина, которая достаточно равномерно распределена по толщине дермы. На срезе не показаны чешуйчатые карманы, но они состоят из тонких коллагеновых волокон и белка эластина.

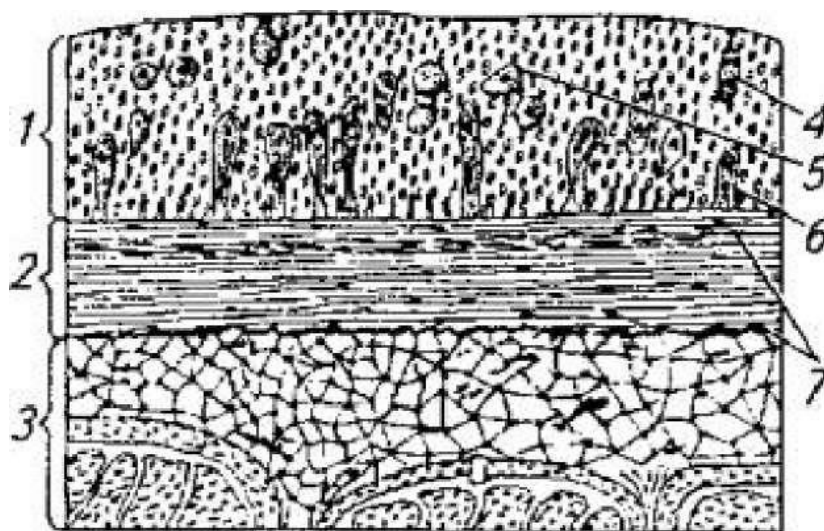


Рисунок 1.6 – Особенности строения шкуры камбалы, где 1 – эпидермис; 2 – дерма; 3 – подкожная клетчатка; 4 – бокала-видные клетки; 5 – ороговевшие клетки; 6 – колба-видные клетки; 7 – пигментные клетки

Таким образом, поверхностный слой дермы имеет индивидуальный микрорельеф, который определяет степень изменения толщины покрова по всей длине шкурки рыбы.

Природная окраска ШР также зависит от поверхностного слоя дермы, так как большая часть клеток пигмента находится в верхнем слое. Своеобразный ободок черного цвета состоит из зерен меланоцитов и повторяется по всему микрорельефу поверхности, в основном на «спине» шкурки. В брюшной части шкурки цвет ослабевает и становится намного светлее. Необходимо отметить, что в процессе выделки кожи из такого сырья пигменты исчезают.

Известно [18], что, воздействуя на шкуру рыбы различными веществами можно сильно изменить гистологическую структуру рыбьего кожного сырья. Основные технологические процессы производства кожи проводятся в рабочих растворах, где происходит воздействие применяемых химических веществ на коллаген дермы.

Горбуша является единственным видом лососевых, успешно прижившимся как в морской, так и в пресноводной среде. Тело горбуши окрашено в серебристый цвет, имеет красивую лицевую поверхность. Горбуша является ценной промысловой рыбой, её можно купить в магазине, на рынках по приемлемой цене.

Также распространено применение обесшкуреного филе горбуши в приготовлении различных блюд.

Горбуша (*Oncorhynchus gorbuscha*) – миграционная рыба семейства лососевых. Горбуша имеет дополнительный плавник, который находится между спинным плавником и хвостом. Среди других отличительных черт этой рыбы можно назвать рот белого цвета, большие чёрные овальные пятна на спине. На нерест горбуша мигрирует из океанов в реки и озёра, то есть в пресную воду. За это время у самцов горбуши меняется окраска от светло-синего до бледно-серого. Их живот также меняет цвет на желтовато-белый, вероятно, из-за пресноводной среды рек. Кроме того, на спине у них имеется выступающий горб, от которого вид и получил свое название, а также большие зубы на челюстях.

Горбуша, по-видимому — самый теплолюбивый вид в роде *Oncorhynchus*. Зимует она в тех районах океана, где температура на поверхности не снижается ниже 5°C. Это обстоятельство, по-видимому, также способствует ее быстрому росту [42].

Гистоструктура верхних слоев кожи горбуши представлена на рисунке 1.7. На рисунке видно, что кожи горбуши делится на три слоя.



Рисунок 1.7 – Структура слоев дермы горбуши

Дерма горбуши состоит из трех слоев: верхнего, среднего и нижнего. Верхний слой очень тонкий и состоит из соединительной ткани. Средний слой в пять-шесть раз толще верхнего и состоит из гиалиноподобных плотных структур. Самый нижний слой в десять раз толще первых двух слоев и содержит большое количество пучков коллагеновых волокон (рисунок 1.8).



Рисунок 1.8 – Общий вид трехслойной структуры дермы горбуши

Три слоя дермы горбуши свободно отделены друг от друга. Нижний слой лишен жировой клетчатки, но имеет на поверхности черные пигментные включения в виде круглых палочек (рисунок 1.9).

Все слои кожи горбуши четко отделены друг от друга, жировая клетчатка в нижнем слое отсутствует. Поверхность нижнего слоя на некоторых участках имеет крупные палочковидные включения черного пигмента.



Рисунок 1.9 – Палочкообразные включения в нижнем слое дермы горбуши

Такое строение дермы ШР подобно строению верхнего покрова млекопитающих. На рисунке 1.9 ясно прослеживаются коллагеновые структуры, плотно соединенные друг с другом [42]. Целесообразность получения кожи из шкур горбуши подтверждается данными микроструктурного анализа, которые согласуются с аминокислотным составом белков шкуры горбуши. Шкуры горбуши приготовленные для производства кожи должны быть законсервированы

мокросолением, что позволит получить материал высокого качества [43].

Авторами работы [44] показаны результаты исследования качественных характеристик кожевенного законсервированного сырья из ШР кеты при сравнении с парной шкурой только что снятый с тушки. Показана зависимость сохранности шкуры от продолжительности хранения. Причем шкурки сняты и засолены мокросолением со свежей рыбы или соленой [45].

Исходя из показателей исследования можно отметить, что шкуры, снятые со свежего сырья и законсервированные и мокросолением устойчивы к загниванию при хранении гораздо дольше (5 месяцев), чем шкурки и снятые с соленой рыбой (3 месяца).

Таблица 1.9 - Показатели микробиологических характеристик шкурки кеты в процессе хранения.

Шкура рыбы кеты	Продолжительность хранения*, мес.	МАФА, нМ	Психрофиллы, галофиллы	Плесени	Психрофиллы, возбудители гниения
Парная	0	$2,1 \times 10^8$	1×10^5	1×10^3	н/о
	3	$2,0 \times 10^5$	н/о	$1,3 \times 10^1$	н/о
Шкура снята со свежей рыбы и законсервирована мокросолением	5	$2,4 \times 10^5$	н/о	$1,5 \times 10^1$	н/о
	7	$2,4 \times 10^5$	н/о	$2,4 \times 10^5$	1×10^1
Шкура снята с солёной рыбы и законсервирована мокросолением	1	$1,0 \times 10^4$	н/о	$1,1 \times 10^1$	н/о
	3	$1,2 \times 10^4$	н/о	$1,3 \times 10^1$	н/о
	5	$1,0 \times 10^5$	н/о	$1,0 \times 10^5$	$1,1 \times 10^1$

* - Примечание: хранение мокрыосоленого сырья осуществлялось при температуре от - 4 до 0°C.

Из таблицы 1.9 видно, что при хранении ШР, законсервированные методом мокрого посола и приготовленные из свежего сырья (срок годности 5 месяцев), более устойчивы, чем шкурки, снятые с соленой рыбы (срок годности 3 месяца).

1.5 Создание и продвижение технологий производства кож из шкур морских и пресноводных рыб

В глубокой древности люди, проживающие в Сибири южной Европе на Юго-Востоке Азии и на севере Америки занимались обработкой ШР, в основном морских: зубатки, акулы и ската для получения кож. Технология выделки в основном — это растительное дубления. Готовые коже шли для изготовления одежды, обуви, но очень грубой и жесткой. Эти кожа использовали при строительстве судов и для утепления жилища [46-47].

В 1923 г. вышла работа Вильсона [48], в которой даны подробные сведения о микроструктуре морских рыб, таких как акулы, лососи и скаты; эта книга работа получила мировое признание.

В 1929 году американский учёный подтвердил, что шкуры ската и акулы пригодны для дубления кожи [49-53]. Эти исследователи также изучили влияние кислот и щелочей на структуру кожи трески.

В 1930-е годы началось производство кожи из шкур сома, но без лицевого слоя. Кожа, произведенная с искусственной лицевой поверхностью, не проявляла естественной красоты и цвета кожи сома, тем самым снижая ее ценность [54].

В середине 20 века создали производство по пошиву обуви в основном женской из шкур трески, но она не отличалась изяществом так как была жесткой и ломкой [55]. В СССР уже в 1929 году стали делать заготовки шкур различных рыб для изучения и дальнейшего использования кож из этих рыб в народном хозяйстве. Все консервные заводы, рыболовные суда, пищеблоке стали запасать ШР и консервировать их [56]. Производились запасы из шкур трески, налима, ската, акулы, белуги и т.д. На кожевенном заводе в городе Архангельске было поставлено промышленное производство кожи из шкур морских рыб. Кожу стали покупать и к 1932 году объем производства кож достиг 2900 тыс. штук [57].

Изучением гистологии шкур морских и речных рыб занималась Е.А. Кочарова [58, 59], данным автором также исследовались методы консервирования

ШР с добавлением антисептиков. Это позволило сохранять шкуры более длительное время.

Изучение гистологических структур кож костистых рыб провел А. Браун со своими с авторами [60]. В своих работах Я.Н. Каплунова и Г. Кацевас [61] показали примерную технологию производства кож из белуги, осетра и севрюги.

Во время Второй мировой войны все исследования рыбьих шкур как сырья для производства кожи были отложены. Интерес к коже из рыбьей шкуры возродился в 1990-х годах. Автор работы [62] исследовал физико-механические свойства, химические свойства и влияние ферментативной обработки на шкуры белухи, судака и толстолобика. Качественные характеристики свойств данного сырья оправдались. Сырье автор разделил на несколько групп: нежирное - менее 1% жира (щука), среднее - от 1% до 1,8% жира (судак, сом) и жирное - более 1,8% жира (каarp). .

По химическому составу автор [62] установил, что аминокислотный состав состоит из глицина на 20% и гидроксипролина на 9,6-10,9%, при этом остальные аминокислотные остатки составляют 19,1-26,5% от общего числа. Сделан вывод, что коллаген в дерме ШР мало структурирован и упорядочен, о чем свидетельствует низкая температура сварки дермы рыб по сравнению с этими показателями у животных.

Таким образом, разработка промышленной технологии производства кожи из ШР позволило бы увеличить использование рыбных ресурсов на 6-7%, снизив тем самым себестоимость производства. Подсчитано, что из тонны рыбы после снятия шкуры можно получить более 500 дм² кожи [63]. В таблице 1.10 показано соотношение частей тела к коже рыб различных пород.

Таблица 1.10 – Соотношение частей тела к коже рыб различных пород рыб

Порода рыбы	Мясо	Внутренние органы	Голова	Кожа	Кости (хрящи)	Плавники	Чешуя
1	2	3	4	5	6	7	8
Акула	50	16	14	3	3,0	13	1

Окончание таблицы 1.10

1	2	3	4	5	6	7	8
Горбуша	62	14	8	2	8	3	3
Зубатка	46	11	24	5	8	6	-
Кета	56	151	13	2	8	3	3
Лещ	49	14	13	4	12	4	4
Палтус	63	13	16	4	3	1	-
Треска	34	21	32	2	9	2	-

Известно [62], что кожи ШР растительного дубления являются более экологически чистыми чем хромовые. В работе [15] изучено влияние обработки ферментами ШР, изменение их свойств в процессе производства. Автором работы были использованы ферменты липоризин ГЗ-Х, протосубтилин ГЗ-Х, коллагеназа. Показана возможность применения их в производстве кож из ШР на основании фракционного состава белков.

Новый вид кожевенного сырья - шкуры атлантического лосося была изучена автором работы [65]. Исследователи изучили гистологическую структуру: защитный слой – эпидермис, дерму, подкожную клетчатку шкуры лосося; показаны технологические свойства ШР и товарные показатели готовых кож. Установлено, что шкуры атлантического лосося содержат $18,3 \div 25,9\%$ жира — это сравнимо с показателями жира шкур овец и свиней; минеральных веществ шкуре содержатся $1,3\% \div 2,5\%$.

Изучая строение и характер переплетения пучков белка коллагена, исследователь [66] заключает, что из шкуры атлантического лосося можно сделать эластичный, прочный с хорошими эксплуатационными свойствами кожевенный материал. По химическому составу авторами работы [67] проведено исследование химического состава рыбьих шкур и установили, что количество коллагена в шкурах речных рыб всех видов составляет 86-90% от всего белка; содержание минералов 1-1,5%; и жирность 0,9-4,7%. Автор [68] предлагает использовать для производства пищевого желатина рыбьи шкуры жирностью более 2%.

Установлено, что рыбы шкуры являются коллагенсодержащим ценным сырьем, так как по содержанию белка коллагена они близки к шкурам животных, у которых белка коллагена содержится 90÷94% от общего содержания всех белков.

Литературный обзор показал, что начиная с 90-х годов 20-го века постоянно ведутся исследования структуры, свойств и химического состава рыбьих шкур, как морских, так и пресноводных, для производства кож из ШР с высокими физико-механическими характеристиками, включая прочностные.

Производственный цикл выделки кож из ШР состоит из значительного количества технологических жидкостных процессов и механических воздействий.

Чтобы сохранить шкурки в течение длительного времени после съема, который производится разрезом по спине или по животу в зависимости от вида, их принято хранить в тузлучном растворе. Отмоку шкурок производят в емкости с холодной водой в течение суток при редком перемешивании. С отмоченной шкурки удаляют прирези мяса и жира, плавники и промывают под проточной водой. Затем их обезжиривают в растворе соды при температуре 25°C в течение 2-3 ч и вновь промывают [69-70].

После обезжиривания полностью удаляют остатки чешуи и заливают шкурки 3%-ным раствором соли и алюминиевых квасцов, взятых в количестве 4-5% от массы шкур после удаления чешуи. Через 1 час шкурки заливают раствором хромового дубителя, взятого в количестве 2.5 % от массы шкур. Спустя 7-8 ч в емкость вводят 10%-ный раствор соды в количестве 0.2% от массы шкурок. Через 2 ч шкурки выгружают и оставляют на сутки. Хорошо продубленная шкурка имеет светло голубой оттенок, и называется Вет-блю.

Затем шкурки красят, путем погружения в емкость с красящим раствором, но перед крашением выдерживают 1 ч в 15%-ом растворе пищевой соды и промывают. После крашения их жируют составом из 40% ализаринового, 30% касторового и 30% веретенного масла. Общий расход жира 10% от массы шкурок. Прожированные шкурки набивают на ровную поверхность в расправленном состоянии и сушат при температуре 25-30°C. после чего складывают на пролежку. [69]

Высушенные шкурки подшлифовывают с бахтармянной стороны не крупной наждачной бумагой. Для получения блестящей и глянцевой поверхности используют раствор, состоящий из 1 л молока и 1 л воды и 100 г казеина, который наносится щетками. Кожи подсушивают на шестах при температуре 30°C, а затем растягивают вручную в различных направлениях и повторяют предыдущую операцию. В заключение для выравнивания поверхности и придания блеска кожу проглаживают горячим (70°C) утюгом.

Первые основные жидкостные процессы производства кожи — это отмока и золение. В отмоке удаляются растворимые белки альбумины, образуется влага гидратации за счет связывания воды с активными группами CO^- , $-\text{NH}-$, NH_3^+ , COO^- , OH^- силами электростатического притяжения и водородных связей, которая не может быть удалена из шкурки за счет отжима. А вот влага набухания может быть удалена путем отжима. Следующий основной процесс — это золение, способствующий разделению структуры дермы и удалению глобулинов, муционов и мукоидов [71].

Авторами патента [72] предложен вариант процесса отмоки шкур леща, карпа и толстолобика в растворе NaCl . Последующую операцию мездрения выполняют вручную, удаляя подкожную клетчатку; обезжиривают шкурки ПАВ и золят в растворе Na_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, затем проводят обеззоливание шкуры раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и кислотой перед дублением.

В патенте [73] предложена последовательность технологических операций получения кож из рыбьих шкур, позволяющая сократить производственный цикл обработки, уменьшить расход воды, поваренной соли и продолжительность технологического процесса, что позволяет снизить загрязненных сточных вод и повысить эксплуатационные свойства готовых кож.

Суть изобретения состоит в том, что отмоку совмещают с обезжириванием. Такой подход сокращает продолжительность процесса, расход воды и поваренной соли. После мездрения подкожной клетчатки, сырье обрабатывают ферментом протеолитического действия. Фермент, обладая гидролитическими свойствами, ослабляет связи, удерживающие чешую в кармашках, и частично разрывает связи

между белковыми образованиями, извлекая мукополисахариды и белковые межволоконные вещества из дермы. В результате устраняется процесс пикеливания, что сокращает продолжительность производственного цикла и улучшает качество готовых кож. А исключение муравьиной кислоты способствует снижению экологической нагрузки, улучшению условий труда рабочих. Дубление голя проводят хромовым дубителем в одну стадию. Далее полуфабрикат подвергают крашению, жированию и отделке по известным стандартным методикам. Предлагаемый способ позволяет получить готовую продукцию из ШР разных видов, также возможно использование свежих шкур или консервированных любым способом.

В патенте [74] также предлагается совместить процесс отмоки с обезжириванием, применяя бикарбонат натрия и поваренную соль. Продолжительность отмоки, в зависимости от вида рыбы составляет от 48 до 8 часов. Дальнейшая обработка полуфабриката производится ферментом поджелудочной железы.

Авторы патента [75] предлагают первый процесс производства кожи - отмоку ШР проводить следующим образом: температура раствора 37-40°C; поваренная соль - 4,5-5,0 %; антисептик – 0,1%, продолжительность - от 4 до 6 часов. Шкура рыб содержат много жира поэтому предлагают в течении полутора - двух часов проводить обезжиривания мыльным раствором 0,8-1,0%, при температуре 37-40°C. Далее промывается в проточной воде, удаляется чешуя и производят мездрение, последующее пикелевание проводят с добавлением NaCl (3,0-3,5%) и ледяной кислоты (6,0%), длительностью 8÷12 ч., при 18÷20°C. Затем следует процесс дубление с отдушкой и сушка.

Такой способ позволяет получить дубленый полуфабрикат высокого качества при сокращении продолжительности производственного процесса. Данная технология может быть использована для шкур всех видов пресноводных рыб, что повысит экологию окружающей среды.

В патенте [76] авторы предлагают метод, в котором в качестве сырья в производстве кож используются ШР различных способов консервирования:

сухосоления, мокросоления, холодного копчения, вяления. Кожа может быть использована в швейной, галантерейной и другой промышленности. Метод включает процесс отмоки, обезжиривания, мездрения, дубления. В отмоку и обезжиривание добавляют ферментный препарат, моющие средства, NaCl, процесс проходит при температуре 30-40°C, жидкостной коэффициент 3÷7, продолжительность от 2 до 48 часов в зависимости от разновидности рыб.

В работе используются ферменты химического происхождения протосубтилин Г-3Х и животного происхождения - поджелудочной железы при расходе первого от 0,5 до 4,0%, а второго от 0,5 до 3,0% от массы голя, при температуре 35-40°C, продолжительностью 0,5÷4,0 часа, при жидкостном коэффициенте 1÷4. Далее, после внедрения шкурки рыб проходит процесс пикелевания с добавлением соли и кислоты в течении от 2 до 12 часов. Дубление хромовыми солями идет в течении 8-24 часов при температуре 38-40°C. После дубления проводятся красильно-жировальные и отделочные процессы [77]. Предлагаемый способ использует классические химические реагенты без дефицита, в тоже время кожи получают высокого качества.

Технология [78] включает отмоку с применением оксида третичного амина, дубления органическими дубителями: Альдор-30, Альтан-40, Карбамол-ЦЭМ, с присутствием оксида третичного амина. Метод исключает нейтрализацию и полуфабрикат направляется на красильно-жировальные процессы.

Технологию отмоки-обезжиривания ШР проводят, применяя щелочную липазу, липоазурин и нейтральную протеазу ПРОК при pH 6–10,5 и температуре 20–35°C [79].

Авторами [80] предлагается метод обезжиривания шкур разных видов рыб в три этапа: ЖК-1,5÷2, t-25°C, синтетические ПАВ – 1,5% от массы шкур; обезжиривающий состав при соотношении полуфабрикаты и рабочего состава 1 : 2 до 1 : 4; заполнение барабана от 15 до 30% его объема; после растяжки и разбивки краста - обезжиривание органическими растворителями при ЖК-1,0, t-25°C, продолжительность 8÷15 минут, соотношение 1:1.

Результатом применения такого способа является полное удаление жира и исключение характерного рыбного запаха окисленного жира. Недостаток предложенного способа – это использование органического растворителя, что оказывает токсическое воздействие на организм человека.

Известно, что в процессе известкования структура дермы сырых шкур разделяется вследствие отталкивания между полипептидными цепями коллагена и проникновения воды в дермальные элементы, вызванного осмотическим давлением. Этот процесс приводит к набуханию мышечных волокон. Водородные связи разрываются, и структура дермы разъединяется. Этот эффект набухания обусловлен тремя факторами: созданием осмотического давления, ионно-дипольным взаимодействием диполей воды с заряженными группами белка коллагена и электростатическим отталкиванием между одноименно заряженными группами [81].

Авторами [82] изучено влияние ферментов класса гликозидаз на процесс удаления натурального жира (обезжиривание) из структуры дермы ШР. Шкуры щуки и толстолобика нежирные, содержание общих липидов в них составляет 0,7 - 1,3 %. Шкуры сазана являются очень жирными, для них содержание общих липидов составляет 9,7 - 12,2 %. Удаление жировых составляющих и межволоконного вещества (липиды, углеводы и т.д.) необходимо для разделения структуры и возможности хорошего проникновения дубящих веществ к активным центрам белка и коллагена (амино- и карбоксильных групп). Результаты исследований содержания липидов, в исследуемых шкурах перед процессом дубления показали, что при обезжиривании нужно использовать концентрацию ферментных препаратов в количестве 2 г/дм³ при продолжительности обработки 60 минут.

В ходе эксперимента в преддубильных процессах рыбы шкуры обрабатывались веществами класса гликозидаз: пектофоептидином Г-20Х и целловиридином Г-20Х, которые хорошо расщепляют пектиновые вещества и крахмал, дополняя в процессе друг друга. Для почти полного удаления липидов,

как из структуры дермы, так и с поверхности рыбьих шкур, нужно добиться содержания жира не более 0,15-0,20% сухих веществ.

Для предотвращения неприятного запаха кожи из жирных рыбьих шкур (сазан), вызванного окислением липидов, предлагается применение дополнительного экстракционного обезжиривания дубленого полуфабриката этилацетатом (ЖК = 2 -3, время обработки 15 минут).

В исследованиях [83] автор предлагает процесс зольения проводить в два этапа: на первом этапе, обрабатывать сырье только Na_2SO_3 , на втором этапе подключить $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Это, как пишут, авторы работы, способствует рациональному использованию рабочего раствора и дает быстрое осветление сохранением качественных свойств кожи.

В работе [84] изучен процесс зольения рыбьих шкур. При зольении использовали Na_2SO_3 от 2,1 до 6,4 г/дм³ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в количестве 25 г/дм³. Выявлено, что повышение концентрации Na_2SO_3 при зольении влечет увеличение N_2 , что свидетельствует об ускоренном растворении белков. Результаты эксплуатационных свойств дермы показали, что в зольении необходимо использовать концентрацию Na_2SO_3 в пределах 2 г/дм³.

Многие авторы [85], помимо классических химических реагентов, используемых в процессе зольения, исследовали применение ферментативных веществ микробиологического происхождения, проявляющих протеолитическую активность в процессе получения голя из ШР.

В работе [86] показано, что после зольения, голяе подвергается промывке на проточной воде с целью удаления свободного кальция. Далее проводится по методике процесс обеззоливания для удаления связанного кальция, который химически связанной с карбоксильными группами коллагена в количестве приблизительно 1,7%. После обеззоливания, голяе индикатором фенолфталеина проверяется на окрашивание среза. Окраска не допускается. За обеззоливанием проводится процесс мягчения ферментами с целью повышения мягкости и воздухопроницаемости голяю из ШР.

Другие авторы [87] изучили двухстадийный процесс обеззоливания: на первой стадии обработка идет $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, на второй стадии в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ добавляют мягчитель.

В [88] рассмотрен двухстадийный процесс размягчения рыбьей шкуры: на первом этапе мягчение происходит перед золением веществом с пектолитическим и целлюлолитическим действием; на втором этапе в рабочую ванну добавляют щелочную протеазу. В этом случае отмечают исследователи с поверхности ШР удаляется слизь и эпидермис, а щелочная протеаза расщепляет структуру дермы.

Дубление - основной технологический процесс, позволяющий получить дубленной полуфабрикат со сшитой структурой.

Для повышения качества готовой продукции из шкур речных рыб. Предложена методика получения полуфабриката после дубления [89]. Способ заключается в следующем: отмоку ШР проводят в жидкости, содержащей NaCl и антисептика. В течение 4-6 часов при $t=18-20^\circ\text{C}$, обезжиривания происходит в растворе (0,8÷1,0%) фермента липоризина Г-3Х при $t=37\div 40^\circ\text{C}$ в течении полутора - двух часов. Далее шкурки обрабатываются ферментом протосубтилином Г-3Х при этой же температуре в течение полутора - двух часов при вращении в барабане. Третья стадия ферментативной обработки связана с применением фермента коллагеназы в количестве 0,3÷0,6% в течении полутора – двух часов при температуре $t=37\div 40^\circ\text{C}$ при вращении барабана. После каждой стадии обработки ферментом шкуры промывали, но проточной холодной воде.

Удаление подкожно-жировой клетчатки – мездрения, и чешуи проводили после промывки. Готовое голье поступало на процесс пикеливания при $t=18\div 20^\circ\text{C}$ в течении 8÷12 часов. Процесс растительного дубления от отваром ивы проходил при $t=18\div 20^\circ\text{C}$ в течении 12÷20 часов. Полуфабрикат ШРы после растительного дубления жировался и сушился. Такой подход позволил использовать вторичное сырье при разделке речной рыбы в кожевенной промышленности, это сохраняет экологию окружающей среды и расширяет ассортимент выпускаемой кожи.

Удаление подкожного жира (мездрения) и чешуи осуществляли после промывания. Готовую массу затем подвергали процессу травления при $18-20^\circ\text{C}$ в

течение 8-12 часов. Процесс растительного дубления отваром ивы происходил при температуре 18-20°C в течение 12-20 часов. Такой подход позволил использовать вторичное сырье из речной рыбы в кожевенной промышленности, сохранить окружающую среду и расширить ассортимент кожаных изделий.

Авторы работы [90] предложили метод технологию получения кожи из ШР, имеющей большое содержание природного жира - сазана и карпа. Технология данного изобретения заключается в следующем: шкуры проходят отмоку, мездрение, пикелевание и дубление; дубленый полуфабрикат обезжиривают, затем красят и жируют; жированный полуфабрикат (краст) направляется на отделку. Необходимо отметить, что процесс обеззоливания идет в две стадии: на первой стадии обработка идет в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при $t=15\div 20^\circ\text{C}$, продолжительностью 40÷60 минут, на второй стадии добавляется мягчитель при $t=30^\circ\text{C}$ в течение полутора - двух часов. Процесс дубления проводится смесью растительных и синтетические дубителей с применением соединений алюминия. Красильно-жировальные процессы кожи из ШР осуществляли кислотными красителями в сочетании с текстильными. Жирование кожи проводили в жировой эмульсии в присутствии гидрофобизатора, что позволяет повысить качество полученных кож.

Все способы, перечисленные выше, в которых применяются ферменты имеет недостатки. Процесс проводится при высоких температурах, что снижает прочность дермы. Приводит к снижению прочности готовой кожи и возможности ферментного гидролиза коллагена дермы.

Технология изготовления кож из шкур рыб (ШР) [91] предусматривает последовательность операций: отмоку, удаление жира, мездрение, ферментативную обработку с использованием протеолитических энзимов, а также дубление с применением сухого хромового дубителя в единой фазе. Владелец патента [92] разработал подход к красильно-жировальным операциям, включая нейтрализацию, крашения-жироваение, а также отделка – сушка, тяжка и покрывное крашения.

В публикации [93] рекомендуется применять в дубильном процессе композицию, основанную на химических соединениях, синтезированных путем

конденсации пропиленкарбоната, формальдегида и моноэтаноламина. В роли поверхностно-активных веществ (ПАВ) выступает смесь, включающая неионогенные ПАВ, органический растворитель и вспомогательные компоненты. Стандартная процедура иллюстрируется на случае изготовления кож из шкур рыб камбалы (ШР камбалы).

Все указанные инновации, касающиеся модификации технологий обработки и отделки кож из ШР, ориентированы на использование разнообразных химических материалов, которые наносят вред экологии.

Альтернативой традиционным способам производства кожи из ШР служат электрофизические технологии, отличающиеся высокой эффективностью и экологической безопасностью.

1.6 Анализ качества хромовой кожи из шкур рыб

Изучение показателей свойств готовой кожи из ШР, сравнение её с кожами из шкур животных в настоящее время представляет большой интерес. Большое количество работ исследователей в производстве кожи из рыбьих шкур дали возможность разработать методики выделки кожи и шкур разных видов рыб морей и рек. В работе [94] дано сравнение физико-механических свойств из рыбьих шкур и шкур КРС. Результаты свойств показаны в таблице 1.11

Таблица 1.11 - Физико-механические свойства кож из ШР и КРС

Наименование свойства	Показатели кож из ШР	Показатели кож из шкур КРС
Толщина, мм	0,8-1,2	0,6-2,4
Предел прочности при растяжении, МПа	25-45	15-18
Удлинение при напряжении 10МПа, %	30-40	20-40
Температура сваривания, °С	65-75	>100

Анализ характеристик кожи из ШР и КРС показал, что по толщине кожа рыб меньше толщины кожи КРС почти в два раза, но по прочности превосходит ее на

40÷60%. Вероятно, такая разница дает возможность предположить, что дерма ШР имеет более высокоупорядоченную, плотную структуру чем дерма КРС.

В работах [95, 96] изучено влияние механических операций в процессе отделки кожи из ШР, то есть тяжки.

Известно, что для кожной ткани многих видов рыб характерна зависимость от направления (анизотропия) прочностных свойств, обусловленная структурными особенностями дермы. Анализ результатов исследований показал, что меньше всего предельное напряжение проходит вдоль хребтовой линии ШР, а наименьшие деформации идут в поперечном направлении, у наземных животных распределение прочностных свойств имеет другой характер.

В ходе исследования были определены предельные разрушающие напряжения и деформации кожи из шкур карпа до операции тяжки и после нее. По результатам экспериментов были построены диаграммы распределения данных показателей, рисунки 1.10 и 1.11.

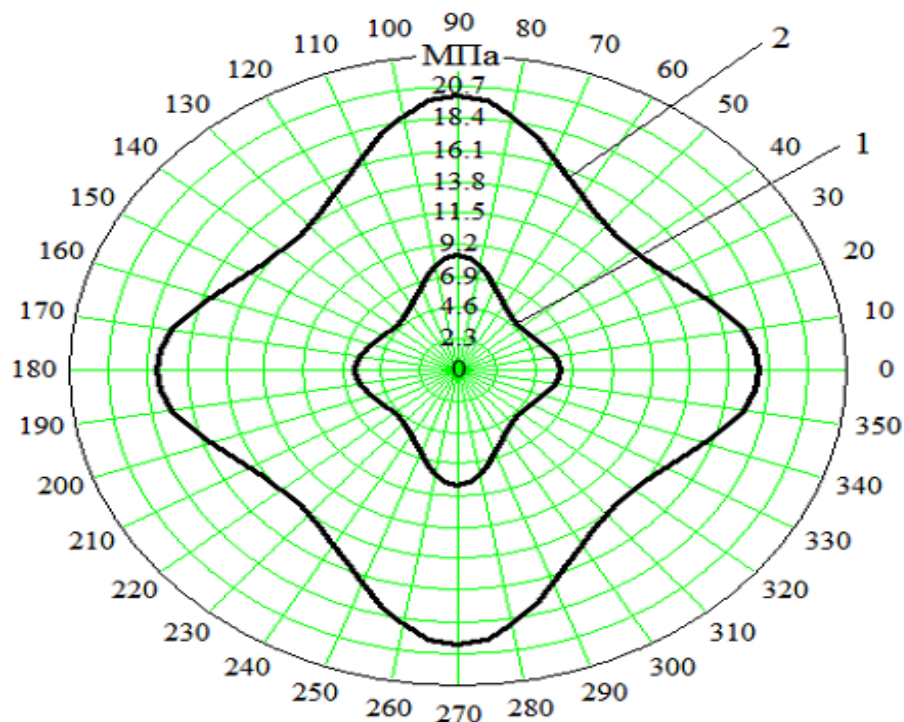


Рисунок 1.10 - Диаграмма распределения предельных напряжений: 1 - до механической операции тяжка, 2 - после механической операции тяжка

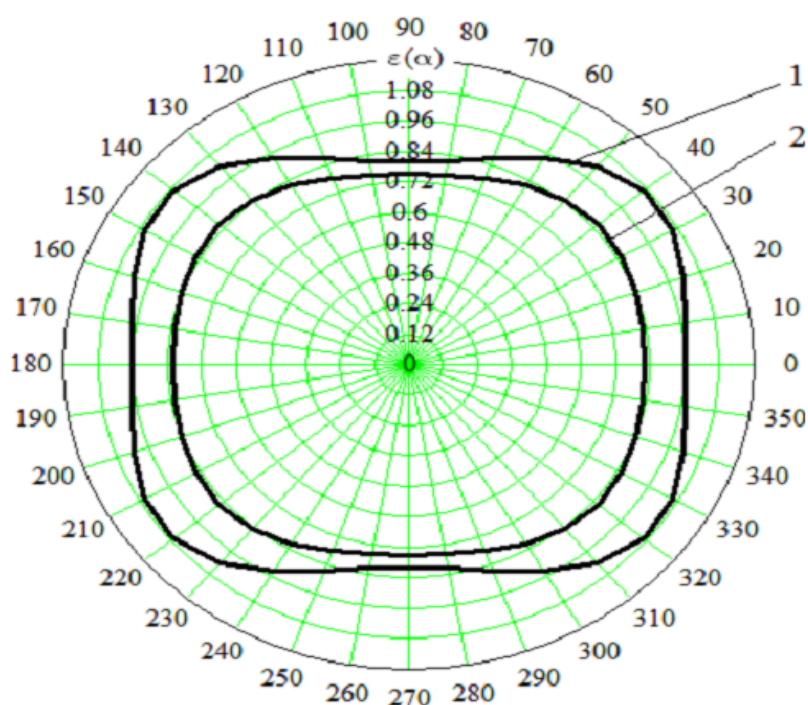


Рисунок 1.11 - Диаграмма распределения предельных деформаций: 1 - до механической операции тяжка, 2 - после механической операции тяжка

Анализ полученных диаграмм предельных напряжений и деформаций кожи из шкуры карпа до тяжки и после нее показал, что данная механическая операция увеличивает прочность кожи, и при этом предельные деформации уменьшаются. Вероятно, данный эффект возникает вследствие разволокнения и упорядоченности распределения структуры материала [96].

Оценка упругопластических, прочностных и внешних свойств кож из шкур морских и пресноводных рыб, возможность их применения в изготовлении изделий легкой промышленности приведена авторами в научных работах [94, 96-99].

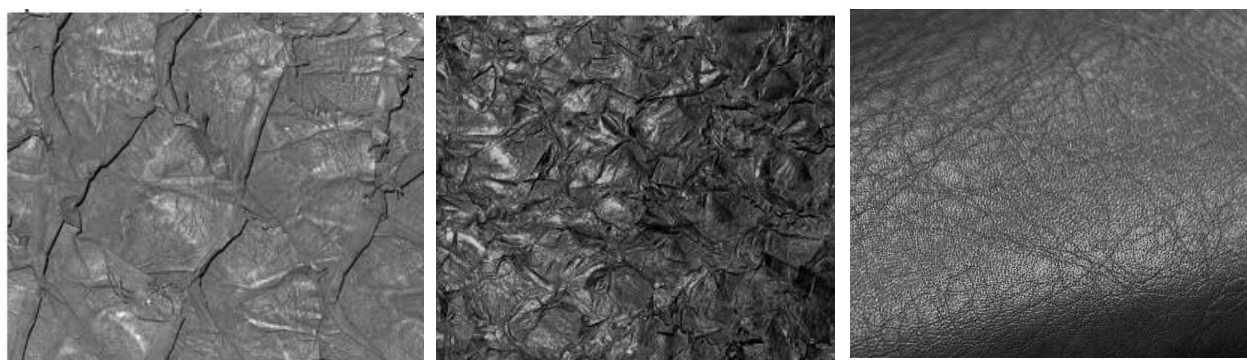
Результаты экспериментов по изучению упругопластических характеристик кожи из рыбьих шкур приведены в таблице 1.12 [94, 96-99].

Таблица 1.12 – Упругопластические свойства натуральных полимерных материалов из ШР

Наименование показателя	Материал		
	Кожа из шкуры сазана	Кожа из шкуры щуки	Кожа из шкуры КРС
Полная деформация, %	32,2	35,3	37,7
Остаточная деформация, %	6,8	7,1	8,5

Из данных таблицы 1.12 видно, наиболее высокое значение показателя упругопластических свойств, по сравнению с другими образцами эксперимента, имеет кожа из шкур КРС, ее полная деформация при напряжении 10 МПа составляет около 37,7 %, а остаточная – 8,5 %, что свидетельствует о превосходной формовочной способности такой кожи. Это дает возможность получить более сложные формы без дополнительной сегментации материала в пределах заданной площади. Однако, показатели деформации ШР отличаются ненамного от показателей шкур из КРС, это свидетельствует о том, что кожа из рыбьих шкур также обладает формовочной способностью.

Лицевая поверхность рыбьей кожи отличается наличием интересного выразительного рисунка, образуемого за счет разнообразных чешуйчатых карманов, по сравнению с лицевой поверхностью кожи из КРС. Изображение представлено на рисунке 1.12 [94, 96-99].



1

2

3

Рисунок 1.12 - Поверхность кожи из ШР и КРС: 1 - сазана, 2- щуки, 3 - КРС

На рисунке 1.12 показана лицевая поверхность кожи из шкур сазана, щуки и КРС. Видно, что поверхность кожи из шкур сазана имеет крупные кармашки от чешуек с четким и ярким рисунком. Лицевая поверхность кожи из шкур щуки имеет очень рыхлые чешуйчатые карманы, что придает им ее внешнему виду ворсистость. Кожа из шкур КРС на лицевой поверхности имеет рисунок в виде мерей, это классический вариант. Кожа из ШР имеют небольшую толщину, но отличается от кожи из шкур КРС высокими физико-механическими свойствами, что показано в работе [98]. Прочность кожи сазана в полтора - два раза выше прочности кожи из шкур КРС. Важной особенностью кож из рыбьих шкур является их устойчивость к воздействию воды [98].

Таким образом, исследователями установлено, что кожа из ШР, как природный полимерный материал, обладает высокими эстетическими, прочностными, упругопластическими и гигиеническими характеристиками, что дает возможность рекомендовать ее для успешного производства кожгалантереи, одежды и обуви.

1.7 Электрофизические процессы при обработке кожевенных материалов различного происхождения

Электрофизические методы – это методы получения поверхности материалов, имеющих необходимые, заданные свойства. С целью изменения характеристик поверхностных слоев применяется: электромагнитные поля; электрический ток и его разряд; плазменная струя электрического излучения; плазменная струя оптического излучения; импульсов, имеющих значительную энергию; эффект трения за счет воздействия магнитных полей.

Для удаления загрязнений с поверхности материалов используется метод ультразвукового (УЗ) воздействия [100, 101]. Этот же метод используется при сушке капиллярно-пористых структур [102], для уменьшения длительности технологического цикла [103] для улучшения качественных показателей кожи

[104]. Наиболее эффективно используются УЗ в процессах крашение [105]. С точки зрения здоровья УЗ отрицательно влияет на получение рабочего персонала. В технологии происходит нагрев материалов при помощи УЗ волн.

Облучению ультрафиолетом (УФ) применяются в основном в отделочных процессах при покрывном крашении кожи. Этот метод дает возможность увеличить устойчивость пигмента повысить срок эксплуатации [106-108]. Но УФ отрицательно влияет на структуру материала, изменяет строение дермы и является стимулятором в разрушение коллагена. Присутствует негативное влияние на рабочих. В кожевенной промышленности также была попытка применения гамма-излучения, СВЧ-энергий и электронного облучения.

В [109] для создания в водной дисперсии сополимера бутилакрилата, акрилонитрила и метакриловой кислоты применялось γ -излучение дозой $4\div 6$ кГр при $W_{\text{изл}} = 0,1$ Гр/с в пропорциях 66:32:2 для покрывных красок при отделке гидрофобных кож. Полученный состав придает поверхности облагороженных кож гидрофобный характер с высокой термоустойчивости.

В работе [110] показано, что облучение кожи γ -лучами позволяет повысить ее плотность и уменьшить коэффициент теплопроводности на $20\div 24\%$. При воздействии гамма-лучей на кожу снижается паропроницаемость и параемкость, и чем выше доза облучения, тем выше эти показатели [111]. В работе [112] также отмечено, что такое излучение имеет небольшую глубину зондирования (проникновения), но влияние на состояние поверхности исследуемого материала очень большое. Установлено [113], что механические свойства материала меняются, если провести электронное облучение при дозах $60\div 100$ кДж/кг, но гигиенические характеристики свойств при этом не меняются.

Применение СВЧ-энергии при обработке кожевенных материалов и ее положительное влияние на свойства кож показано в работах [114, 115]. Определенно [116], что главными параметрами при облучении СВЧ является продолжительность обработки материалов и уровень СВЧ мощности, поглощенной материалом. Необходимо иметь в виду, что недостатком СВЧ-излучения являются большие энергозатраты, а также отрицательное влияние на организм человека.

Плазменно-растворные процессы [117] оказывают существенное влияние на все химические свойства исследуемых образцов материалов, т.к. разряд образуется в виде сгустков плазмы в растворе, где и находится материал при облучении [118].

Электрофизические методы включают в свой состав плазму тлеющего, барьерного и коронного разрядов (ПТР, ПБР, ПКР).

Модификация полимерных материалов в ПТР [119-121] повышает адгезионные свойства поверхности, очищают ее от сильных загрязнений и дает возможность различными методиками нанести тонкие металлические покрытия [122-123].

В плазменном реакторе при пониженном давлении появляется тлеющий разряд. Установлено [124], что обработка такой плазмой дает возможность уменьшить продолжительность жидкостных процессов при выделке мехов.

Для модификации материалов, как пишут авторы [125], экономически обосновано применение ПБР, который происходит при нормальном давлении. Исследуя обработку шерсти в плазме барьерного разряда, авторы работ [126 - 127], установили повышение показателей механических свойств шерсти и сокращения продолжительности процесса крашения.

Модификация поверхности материалов коронным разрядом повышает адгезию, сцепление лицевого слоя с красками, клеями и лаками.

Анализ исследований обработки шерсти ПКР в смеси воздуха с хлором показал, что сцепление между волокнами увеличивается на 23% в начальный период обработки, а потом падает до 38% за счет ограниченного проникновения смеси. Данный метод также вреден для окружающих людей, так как при модификации в воздух выделяется озон, который подвергает коррозии оборудование. Поэтому возникает необходимость использовать нейтрализаторы озона [128]. Исходя из указанного выше, можно отметить, что несмотря на все вышеперечисленные достоинства электрофизических методов они имеют недостатки: отрицательное воздействие на организм человека, способствует нагреву и изменению химического состава волокнистых материалов, тлеющий,

барьерный и коронные разряды способны облучать только поверхность волокнистого материала.

В настоящее время при обработке плазмой капиллярно-пористых и волокнистых материалов широко применяется ННТП высокочастотного емкостного разряда [129-131] пониженного давления. Этот вид облучения - модификации протекает не только на поверхности, но и во всем объеме исследуемого вещества [132-135].

Анализ работ [136-140] позволяет сделать вывод, что ВЧЕ разряд пониженного давления в настоящее время достаточно эффективно стал применяться в обработке изделий легкой промышленности, при этом модификации подвергается не только поверхностный слой, но и весь объем изделия и при этом не происходят конформационные изменения [141-143].

1.8 Исследование влияния ВЧЕ-плазмы на технологии получения волокнисто-пористых материалов

Применение модификации материалов легкой промышленности ННТП является экологически чистым методом без применения химических материалов.

Плазма различается двух видов – низкотемпературная, когда имеет место частичная ионизация, и высокотемпературная – 100% ионизации. Низкотемпературная плазма состоит из нейтральных частиц, возбужденных и ионизированных. Ее применение позволяет решить множество проблем кожевенной меховой отраслях:

- повысить физико-механические, потребительские и технологические параметры сырья, полуфабриката и готовых материалов данных отраслей (менять лиофильность и лиофобность, ликвидировать отдушистость, снизить усадку, сформировать лицевою поверхность с эффектом «лотоса»;

- создать поверхность с заданными адгезионными свойствами для покрывного украшения;

- убрать из дермы органические соединения;

- увеличить прочностные свойства материалов [144-146].

В связи с вышеизложенным, можно отметить, что модификация материалов плазмой – это один из наилучших и эффективных методов повышения - улучшение качественных характеристик материалов народного хозяйства легкой промышленности, в частности, кожи и меха.

Авторами работы [146] установлено изменение смачивающих способности шерсти сторону увеличения после модификации ее плазмой пониженного давления. Кроме этого показано, что значительно увеличивается разрывная нагрузка, то есть прочность исследуемого материала. На готовой коже с покрытием после обработки плазмой увеличилась адгезионная прочность покрытия, нанесенного на поверхность кожи [147-151]. В работах [152, 153] установлено улучшение физико-механических, гигиенических характеристик для кожевой ткани из КРС и овчины за счет модификации в ВЧЕ разряде пониженного давления. При обработке меховой овчины, наблюдается увеличение температуры сваривания кожевенного покрова и как следствие – предела прочности [154-157].

Для зажигания ВЧЕ-разряда необходимо электризованное поле с $f \geq 440$ кГц. При этом природа ВЧ-разрядов пониженного давления полностью отличается от разрядов постоянного тока [145].

При возникновении ВЧ-разряда вся энергия передается электронам и только за счет столкновений их с тяжелыми частицами происходит ионизация плазмообразующего газа.

Электромагнитную энергию высокой частоты можно передать разрядному промежутку как через емкость, создаваемую электродами, передающими энергию от ВЧ-генератора. Возможно передать энергию и от источника, находящегося на расстоянии от разрядной камеры. Однако во всех случаях разряд относится к безэлектродным, т.е. он не поддерживается за счет эмиссионных процессов или электродных, и организуется за счет передачи энергии от электродов к тяжелым частицам [145].

Все ВЧ-разряды делятся в зависимости от преобладания определенных электронных составляющих электромагнитного поля. В случае преобладания E_z составляющей, элементарные токи приводимости не замкнуты, а для замкнутой

цепи возможны токи смещения и разряд называется E-формой ВЧ разряда. Если преобладает E_{ϕ} , тогда токи проводимости замкнуты и разряд имеет H-форму ВЧ-разряда. Существенным отличием этих видов разрядов являются величины энергии ионов и плотность ионного тока, поступающего на поверхность.

Для понимания процессов происходящих при взаимодействии ВЧЕ разряда пониженного давления рассмотрим более детально капиллярно-пористую структуру натуральной кожи [158-162]. При этом поверхностный слой составляет всего 5% от общей площади в объеме. Поэтому механизмы воздействия ВЧЕ-разряда на поверхности кожевенных материалов существенно отличается от процессов, происходящих в объеме кожи. При низкоэнергетическом ионном бомбардировании поверхности происходит распыление и испарение частиц вещества, десорбция атомов и молекул, а также модификация структуры и фазового состояния поверхностного слоя [144, 145, 163-168].

С целью установления наиболее значимых процессов, ответственных за модификацию при воздействии ВЧ-плазмы пониженного давления проведен анализ всех возможных элементарных процессов, которые могут оказывать влияние на параметры натуральных ВМС (таблица 1.13) [144, 145].

Таблица 1.13 – Основные процессы воздействия плазмы ВЧ разряда пониженного давления на волокнисто-пористые материалы

Процессы взаимодействия	Энергия взаимодействия, эВ	Плотность потока мощности, Вт/м ²
Кинетический удар атомами	$0,5 \cdot 10^{-3}$	10^{-1}
Гашение энергии частиц	3-5	10^2-10^3
Кинетический удар ионами (ионная бомбардировка)	10-90	$2 \cdot 10^2-10^3$
Кинетический удар электрона	1-2 (тепловые электроны)	$10^{-1}-10^1$
Рекомбинация ионов	12,1-24,4	$5 \cdot (10-10^2)$
Термический поток	-	$5 \cdot (10^3-10^5)$
Магнитное поле	-	$5 \cdot (10^{-4}-10^{-5})$
Световое излучение	-	$2,5 \cdot (10^{-2}-10^{-3})$

С целью оценки возможного энергетического воздействия на структурные элементы капиллярно-пористых веществ проведем анализ энергетических связей

ответственных за создание структурных образований в капиллярно-пористых материалах (таблица 1.14).

Таблица 1.14 – Типы связей капиллярно - пористого (кожевенного) материала

Тип связей	Энергия взаимодействия, эВ
Ковалентная	10-20
Электровалентная	5-10
Водородная	0,08-0,6
Вандерваальсовыи силы	0,1-0,2

Физическая модель возникновения струйного ВЧ-разряда пониженного давления с натуральными ВМС представляют следующее:

1. Около образца формируется двойной слой, а сам образец заряжается отрицательно относительно плазмы.
2. Доказано, что образец, помещенный в струйный ВЧЕ-разряд пониженного давления, является дополнительным электродом и около него формируется слой положительного заряда (СПЗ) глубиной 10^{-3} м. Причем формирование СПЗ – это колебания электризуемого газа в осциллирующем электрическом поле не затрагивающей ионной составляющей плазмы.

Возникает разность потенциалов между образцами и СПЗ до 100В. В связи с этим ионы в СПЗ получают энергию порядка 100эВ. Поэтому воздействие потока низкоэнергетических ионов является основным фактором поверхностной модификации натуральных ВМС.

Как видно из таблицы 1.14 ионы, подавляющей части энергии, способны разрывать связи и осуществлять конформационные преобразования в коллагене. Кроме того ионы, бомбардирующие поверхность при соприкосновении с ней рекомбинируют с выделением дополнительной энергии рекомбинации, которая выделяется в зависимости от вида плазмообразующего газа от 12,1 до 24,4 эВ. Этой суммарной энергии вполне хватает для разрыва 4 – 6 водородных связей, следующих друг за другом, а это приводит к конформационным изменениям надмолекулярной структуры натуральных ВМС. Таким образом ионная

бомбардировка и процессы рекомбинации являются основными процессами, ответственными за регулирование характеристик капиллярно-пористых материалов.

Исходя из вышеизложенного, можно отметить, что главными процессами, отвечающими за модификацию материалов неравновесной низкотемпературной плазмой, является бомбардировка и рекомбинация ионов. Авторы работ [169-177] исследовали влияние плазменной обработки на прочность кожи из ШР. Целью этих исследований было нахождение режимов плазмы для получения высоких показателей прочностных характеристик после модификации.

Анализ работ, представленных выше позволяет сделать вывод, что модификация кожевенных материалов за счет струйного ВЧЕ-разряда пониженного давления представляется актуальной.

1.9 Задачи диссертации

Уменьшение производственных показателей на кожевенных заводах в России вызвано слабой конкурентной ситуацией по сравнению с зарубежными эквивалентами, особенно в аспекте затрат. Чтобы гарантировать стабильность и прогресс национальной промышленности, а также стимулировать замену импорта, ключевое место в этом занимает усиление конкурентных качеств товаров. Достижение этой цели реально благодаря интеграции передовых инноваций, основанных на последних открытиях в науке, инженерных разработках и изучении материалов.

На сегодняшний день создано и апробировано множество химических реагентов, которые внедряются в состав сырья во время процессов изготовления кожи, обеспечивая материалам способность впитывать или отталкивать воду. Эти техники жидкостной модификации создают желаемую текстуру на натуральных кожах, но при этом провоцируют серию нежелательных эффектов, ухудшающих пользовательские параметры готовой продукции. Используемые реагенты снижают способность к поглощению влаги, проницаемость для воды, пара и

воздуха из-за закупорки внутренних пустот (капилляров и пор) в структуре кожи, что в итоге способствует развитию вредных бактерий.

В области легкой промышленности изделия на основе природных материалов продолжают пользоваться устойчивым интересом у покупателей. В настоящее время переполнение рынка иностранными изделиями из кожи привело к резкому сокращению доли местных товаров, создавая риски не только для экономики, но и для общей безопасности государства. Если эта динамика сохранится, отрасль рискует полностью угаснуть.

Среди многообещающих стратегий выделяется использование низкоэнергетических ионных потоков (ПНЭИ) для модификации кожевенного сырья, что дает возможность точно изменять его строение и тем самым корректировать практические и визуальные качества натуральных материалов.

Данная диссертация ориентирована на разрешение насущной задачи по созданию технологий изготовления кожи из рыбных шкур с применением ПНЭИ. Такой метод гарантирует заметный рост качества кож из рыбного сырья благодаря трансформации исходного материала из шкур пресноводных и морских рыб.

Интеграция ПНЭИ на этапах подготовки сырья и хромового дубления рыбных шкур оправдана тем, что эта процедура обеспечивает производство конечных кож с улучшенными механическими, физическими и санитарно-гигиеническими параметрами. Таким образом, формирование технологий создания кожи из рыбного сырья с заданными характеристиками позволяет добиться уникальной внешней фактуры. Задействование ПНЭИ придает рыбным козам оригинальный облик. Более того, рыбные шкуры являются побочным продуктом консервного изделия рыбного производства. Применение этого бюджетного сырья для кожи способствует поддержанию экологической гармонии. Эта стратегия решения вопроса крайне востребована на кожевенных производствах.

ПНЭИ является разновидностью электрофизической модификации, дающей контроль над трансформациями характеристик как внешнего слоя, так и внутреннего объема материала.

Анализ работ, представленных в первой главе диссертации позволяет сделать вывод, что модификация кожевенных материалов за счет струйного ВЧЕ-разряда пониженного давления представляется актуальным.

Целью диссертационной работы является создание научно-технологических основ получения кож из шкур рыб по разработанной технологии с улучшенными физико – механическими и гигиеническими характеристиками свойств с помощью обработки потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ разряда пониженного давления с продувом инертного газа аргона.

Для выполнения поставленной цели диссертационной работы решались следующие задачи:

1. Анализ мирового и отечественного рынков кожевенных производств, обувных и галантерейных предприятий показал недостаточность ассортимента выпускаемых кож, их разновидностей, а также качественных характеристик эксплуатационных свойств выпускаемых кожевенных материалов.

2. Обоснование объектов, методов и методик исследования рыбьего сырья и хромового полуфабриката из шкур морских и речных рыб.

3. Исследование влияния модификации потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ разряда пониженного давления с продувом инертного газа аргона натуральных волокнисто-пористых коллагеновых материалов на их физические и механические показатели, состав и микроструктуру.

4. Создание физической и математической моделей взаимодействия потока низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления с продувом инертного газа аргона с кожевенными натуральными материалами, полученными из шкур морских и речных рыб.

5. Исследование эксплуатационных и гигиенических характеристик свойств, полученных до и после модификации потоком низкоэнергетических ионов капиллярно – пористых кожевенных материалов из шкур рыб.

6. Разработка технологических методик получения кожи из шкур морских и речных рыб обработанных потоком низкоэнергетических ионов.

ГЛАВА 2 – ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РЕГУЛИРОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СВОЙСТВ КОЖ ИЗ РЫБЬЕГО СЫРЬЯ С ПОМОЩЬЮ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ

В настоящей главе рассмотрены особенности дермы кожи речных и морских рыб, от которых зависят результаты их модификации при обработке ПНЭИ. Рассмотрены физические процессы их совокупное влияние, которые приводят к объемной обработке дермы рыбы путем модификации пор частичными потоком низкоэнергетических ионов. Разработанная математическая модель, позволяет оценить вышеуказанные процессы. Результаты, изложенные в главе, опубликованы в работах [181-187].

2.1 Физическая модель объемной модификации кожевенных материалов аркатурной структуры в ВЧ плазме пониженного давления

В главе 1 показано, что обработка ПНЭИ кож морских и речных является перспективным методом регулирования показателей их физических, механических и эксплуатационных свойств. В процессе плазменной обработки изменяются как физико-механические свойства поверхности материала, так и структуры глубинных слоев [144, 145]. Это приводит к изменению показателей не только свойств, зависящих от поверхности, таких как смачиваемость, адгезия, но и показателей объемных свойств. К последним относятся, например, прочностные характеристики, капиллярность, паропроницаемость и другие.

Воздействие ПНЭИ на кожевенные полуфабрикаты из шкур млекопитающих зависит от многих параметров; химический состав кожи, ее структура и строением, этап выделки и других. Основой кож из шкур млекопитающих (КШМ) является белок коллаген, так же, как и кожи рыб. Поэтому можно ожидать, что их обработка ПНЭИ позволит получить аналогичные результаты. Вопрос лишь в том, как подобрать параметры режима обработки с наименьшими трудовыми и временными ресурсами. Для этого можно провести математическое моделирование процесса

взаимодействия с кожей рыб. Но для начала необходимо выяснить, в чем состоят отличия кож рыб и кож из шкур млекопитающих, влияющие на обработку, и соответственно, разработать физический механизм такой обработки.

Как показано в главе 1, рыба кожа отличается от КШМ аркатурным строением и другим сочетанием коллагена, эластина, ретикулина, других белков, а также она более рыхлая. На результат плазменной обработки могут влиять также химические составы, применяемые при выделке. Однако различие в составе этих веществ незначительны, по сравнению со структурой кожи, в связи с чем их влияние в настоящей не учитывается. В связи с этим, необходимо детально рассмотреть механизм воздействия ПНЭИ на кожу рыб с учетом особенностей ее строения.

Кожа рыб, как и кожа из шкур млекопитающих, является многоуровневой иерархической пористой системой. В ней есть волокнистые элементы различных диаметров. Например, макромолекулы коллагена (тропоколлаген) объединяются в микрофибриллы, микрофибриллы объединены в субфибриллы, субфибриллы – в фибриллы, последние – в волокна, волокна - в пучки волокон. При объединении эти элементы не слипаются друг с другом, остаются разделенными, а между ними имеются пустоты в виде нанопор, микропор и макропор. Это связано с тем, что волокнистые элементы имеют оболочку из гликозаминогликанов. Например, размер пор между фибриллами коллагена составляет от 8 до 20 нм.

Исследований обработки кожи рыб с помощью ПНЭИ, генерируемых в ВЧЕ-разряде пониженного давления, не проводилось. В самом общем виде механизмы воздействия плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления на различные материалы описаны в научной литературе, например, в [189, 190]. Основные физические процессы воздействия ПНЭИ, генерируемых в ВЧЕ-разряде пониженного давления, на материалы описаны в главе 1.

Обработка материалов с помощью ПНЭИ материала приводит к появлению на поверхности отрицательного заряда вследствие того, что подвижность электронов на два порядка выше подвижности ионов [189]. Образец обрабатываемого материала приобретает плавающий потенциал

$$V_{fl}[\text{В}] = -\frac{kT_e[\text{К}]}{2e} \ln\left(\frac{m_i}{\gamma m_e}\right) \approx 6,3 T_e[\text{эВ}], \quad (2.1)$$

где m_i – масса иона, k – постоянная Больцмана, T_e – электронная температура, e – элементарный электрический заряд, $\gamma \approx 4,04$ – константа, учитывающая распределение ионов по скоростям на границе в СПЗ [192].

Второй эффект характерен только для обработки ПНЭИ, возникающих при обработке материалов ВЧЕ-разрядом пониженного давления. Так электрическое поле в ВЧ-разрядах осциллирует с заданной генератором частотой (для технологических применений обычно выбирают частоту 13,56 МГц), то электронный газ совершает колебания с амплитудой

$$A \approx e \left(\frac{V_a}{L}\right) / m_e \omega v_m = \frac{e E_a m_e}{\omega v_m}. \quad (2.2)$$

Здесь m_e – масса электрона, $\omega = 2\pi f$ – круговая частота, v_m – частота столкновений для передачи импульса, $E_a = V_a/L$ – амплитуда напряженности электрического поля [192]. При $p = 13,3 - 133$ Па, $V_a = 200 - 400$ В, $f = 13,56$ МГц амплитуда колебаний электронов $A \approx 1,5 - 5,0$ мм, что подтверждено экспериментальными измерениями [190].

Влияние второго эффекта проявляется в том, что у поверхности образца формируется слой положительного заряда (СПЗ), то есть слой, в котором в среднем за период колебаний электромагнитного поля положительный заряд преобладает над отрицательным [192]. Отметим, что толщина СГР динамически изменяется в связи с периодическими волнообразными приходами и отступлениями электронного газа. Согласно экспериментальным данным, толщина СПЗ составляет до 5 мм, а потенциал СПЗ, соответственно, достигает 100 В [190].

Ионы, сгенерированные в ВЧЕ разряде, в СПЗ формируют поток ускоренных до энергии 50-100 эВ ионов, поступающий на поверхность образца [191-193], где они рекомбинируют и взаимодействуют с макромолекулами коллагена. Энергия взаимодействия, в соответствии с законами сохранения импульса и энергии, трансформируется в энергию колебаний атомов. Полученная макромолекулами энергия частично превращается в энергию тепловых колебаний атомов, частично

используется для расщепления пучков и волокон, деструкции макромолекул, и изменения их конформации. В результате поверхность материала активируется, что и является причиной модификации поверхности кожи рыб.

Так как во всей разрядной области электронный колеблется с одинаковой фазой и амплитудой, а обрабатываемый материал размещается между электродами, то СПЗ формируется по обе стороны образца (рисунок 2.1). При этом приход электронов к одной стороне образца соответствует отходу электронного газа от противоположной стороны [200]. Поэтому потенциалы разных сторон $\varphi_s(\omega t, \mathbf{x}_1)$, $\varphi_s(\omega t, \mathbf{x}_2)$, где $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ – координаты точек на противоположных поверхностях также изменяются в противофазе. Амплитуда разности потенциалов $\Delta V_{p,обр}(\omega t, \mathbf{x}) = \varphi_s^{(1)}(\omega t, \mathbf{x}_1) - \varphi_s^{(2)}(\omega t, \mathbf{x}_2)$ при этом достигает значений 100–200 В. Здесь \mathbf{x} – координаты точки внутри образца на прямой, соединяющей точки \mathbf{x}_1 и \mathbf{x}_2 .

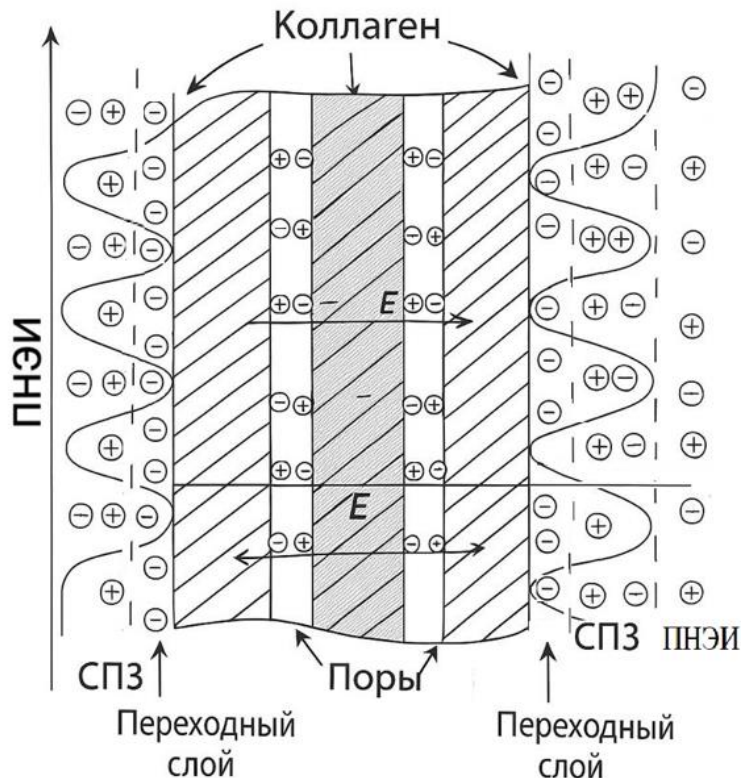


Рисунок 2.1 – Схема поляризации кожи в ВЧЕ-разряде пониженного давления и образования переменного электрического потенциала в пористом диэлектрике

Наличие разности потенциалов означает, что между противоположными поверхностями создается электрическое поле. Величина напряженности этого поля определяется по формуле

$$E_{sp} = \frac{2\Delta V_{p,обр} \sin 2\omega t}{\varepsilon_{обр}}, \quad (2.3)$$

где $\varepsilon_{обр}$ – относительная диэлектрическая проницаемость [190-193].

Учтем, что на поверхности образца имеется поверхностный отрицательный заряд, который также индуцирует электрическое поле. Электроны на поверхность поступают импульсно, в моменты наименьшего значения $\varphi_s(\omega t, \mathbf{x}_1)$, $\varphi_s(\omega t, \mathbf{x}_2)$ [192], тогда как поток ионов, в силу их массы, практически постоянен. Поэтому плотность поверхностного заряда $\sigma(t)$ периодически изменяется вместе с изменениями толщины СПЗ (рисунок 2.2).

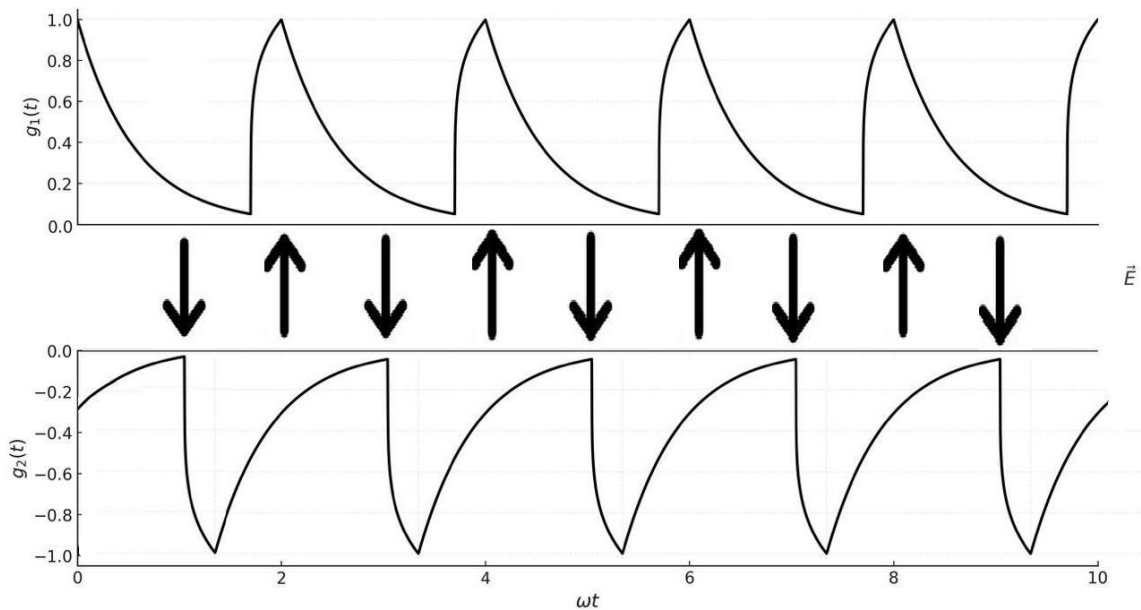


Рисунок 2.2 – Схема изменения плотности поверхностного заряда на противоположных сторонах поверхности образца в ВЧЕ-разряде пониженного давления и направлений индуцированного поверхностными зарядами электрического поля

Поверхностный электрический заряд индуцирует электрическое поле,

$$E_{\sigma} = \frac{\sigma}{2\varepsilon_0} \quad (2.4)$$

а так как максимальные значения $|\sigma(t)|$ с разных сторон образца достигаются в разные моменты времени, то направление индуцированного поверхностным зарядом электрического поля также изменяются периодически на противоположное.

Таким образом, во время обработки ПНЭИ в ВЧЕ-разряде пониженного давления образец кожи рыб подвергается воздействию импульсов переменного электрического поля, индуцированного изменениями потенциала СПЗ и поверхностного заряда с разных сторон образца.

Это означает, что внутри пористого образца во время ВЧ-плазменной обработки существует электрическое поле

$$E_{sp}(\omega t, \mathbf{x}) \approx \frac{1}{\varepsilon_{обр}} \left(\frac{2\Delta V_{p,обр}(\omega t, x)}{h_{обр}} + E_{\sigma} \right), \quad (2.5)$$

где $\varepsilon_{обр}$ – относительная диэлектрическая проницаемость материала, $h_{обр}$ – толщина образца. При толщине кожи рыб $h_{обр} = 0,5$ мм, $W_i = 80$ эВ, $j_i = 0,7$ А/м² мгновенное значение напряженности электрического поля внутри образца достигает значений $E_{sp,a} \sim 10^9$ В/м.

Коллаген является полярным диэлектриком и электретом [194], поэтому он поляризуется в поле $\mathbf{E}_{sp}(\omega t, \mathbf{x})$. В соответствии с законами электромагнетизма [195], на границах двух диэлектриков возникают поверхностные связанные заряды. Отсюда следует, что на внутренних поверхностях пор появляется связанный электрический заряд,

$$\sigma'(\omega t, \mathbf{r}_p) = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_{обр} - 1)\mathbf{E}_{sp}(\omega t, \mathbf{r}_p) \cdot \mathbf{n}_p}{\varepsilon_{обр}}. \quad (2.6)$$

Здесь ε_0 – электрическая постоянная, \mathbf{r}_p – точка на поверхности поры, \mathbf{n}_p – нормаль к поверхности поры. Так как поверхностные заряды на противоположных стенках пор разного знака, то в их объеме создается локальное электрическое поле

$$\mathbf{E}_{св}(\omega t, \mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum \frac{\sigma'(\omega t, \mathbf{r}_p)\hat{\mathbf{r}}_p}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_p|^2}, \quad (2.7)$$

где \mathbf{r} – точка внутри поры, $\hat{\mathbf{r}}_p = (\mathbf{r} - \mathbf{r}_p)/|\mathbf{r} - \mathbf{r}_p|$ – единичный вектор, в направлении от точки \mathbf{r} к точке \mathbf{r}_p . В итоге электрическое поле внутри пор является суперпозицией нескольких полей: созданного разностью потенциалов СПЗ, индуцированного зарядом поверхности $\sigma(t)$, и локального поля поверхностных связанных зарядов $\mathbf{E}_{св}$.

Оценка напряженности электрического поля внутри поры $E_{пор} = E_{сп} + E_{св}$ показала, что при толщине образца рыбьей кожи $h_{обр} = 0,5$ мм, параметрах ПНЭИ $W_i = 80$ эВ, $j_i = 0,7$ А/м² максимальное значение $E_{пор}$ достигает значений $\sim 10^9 - 10^{10}$ В/м. Энергия ионизации коллагена составляет 0,2 эВ [194]. При таких значениях $E_{пор}$ происходит автоэлектронная эмиссия [199], что приводит к появлению в объеме поры свободных электронов. Электроны эмиттируются с поверхности поры, на которой сосредоточен отрицательный поверхностный заряд. Следовательно, они транспортируются к противоположно заряженной поверхности поры, где рекомбинируют с положительным поверхностным связанным зарядом. Дальнейшие процессы зависят от энергии, приобретенной электроном на пройденной им траектории.

Из формул (2.5)-(2.6) видно, что напряженность локального электрического поля в поре зависит от относительной диэлектрической проницаемости материала (таблица 2.1), которая разная у различных видов рыб, а также отличается от кожи млекопитающих.

Появление в порах свободных электронов означает пробой порового объема, или частичный разряд [195]. Возникновение пробоя порового объема может объяснить наблюдаемый эффект объемной обработки дермы кожи с помощью ПНЭИ, которая влияет на изменения капиллярности, пористости, и других показателей объемных свойств материалов. Для доказательства возможности описанного эффекта проведено исследование возникновения пробоя пор в коже с помощью математического моделирования.

Таблица 2.1 – Значения диэлектрической проницаемости различных кож из дермы морских и речных рыб

Образец	Размеры образца, м	Результаты измерений относительной диэлектрической проницаемости ϵ				Среднее значение	Станд. Отклонение
Семга контр.	$a = 52 \times 10^{-3}$ $b = 49 \times 10^{-3}$ $S = 2548 \times 10^{-6} \text{ м}^2$ $h = 0,5 \times 10^{-3}$	3,88 3,88	3,88 3,81	4,03 3,88	3,88 3,88	3,89	0,05
Семга опыт.	$a = 53,5 \times 10^{-3}$ $b = 50,9 \times 10^{-3}$ $S = 2723,15 \times 10^{-6} \text{ м}^2$ $h = 0,5 \times 10^{-3}$	3,78 3,71	3,65 3,67	3,73 3,73	3,65 3,57	3,69	0,06
Щука контр.	$a = 50 \times 10^{-3}$ $b = 51 \times 10^{-3}$ $S = 2550 \times 10^{-6} \text{ м}^2$ $h = 0,5 \times 10^{-3}$	3,15 3,13	3,01 3,01	3,19 3,01	3,17 3,19	3,11	0,07
Щука опыт.	$a = 49,3 \times 10^{-3}$ $b = 50,5 \times 10^{-3}$ $S = 2489,65 \times 10^{-6} \text{ м}^2$ $h = 0,5 \times 10^{-3}$	2,79 3,01	3 2,95	3,04 3	3,04 3,11	2,99	0,07
Сазан контр.	$a = 52,6 \times 10^{-3}$ $b = 48 \times 10^{-3}$ $S = 2524,8 \times 10^{-6} \text{ м}^2$ $h = 0,8 \times 10^{-3}$	5,55 5,55	5,69 5,55	5,62 5,62	5,87 5,51	5,62	0,06
Сазан опыт.	$a = 51,5 \times 10^{-3}$ $b = 51,8 \times 10^{-3}$ $S = 2667,7 \times 10^{-6} \text{ м}^2$ $h = 0,7 \times 10^{-3}$	4,09 4,57	4,36 4,36	4,33 4,24	4,15 3,85	4,24	0,17
Овчина	$a = 50,6 \times 10^{-3}$ $b = 49,5 \times 10^{-3}$ $S = 2504,7 \times 10^{-6} \text{ м}^2$ $h = 0,96 \times 10^{-3}$	7,10	7,45	—	—	7,275	—
КРС	$a = 47,7 \times 10^{-3}$ $b = 50,2 \times 10^{-3}$ $S = 2394,54 \times 10^{-6} \text{ м}^2$ $h = 2,19 \times 10^{-3}$	11,47	11,78	—	—	11,625	—
КРС крашенный	$a = 49 \times 10^{-3}$ $b = 50,3 \times 10^{-3}$ $S = 2464,7 \times 10^{-6} \text{ м}^2$ $h = 0,91 \times 10^{-3}$	7,80	7,96	—	—	11,625	—

2.2 Математическая модель процесса объемной модификации кожевенных материалов аркатурной структуры в ВЧ плазме пониженного давления

Движение заряженных частиц в электрическом поле описывается системой начальных задач Коши

$$\frac{d\mathbf{v}_{i,e}}{dt} = \pm \frac{e\mathbf{E}_{\text{св}}}{4\pi\epsilon_0 m_{i,e}}, \quad \mathbf{v}_{i,e}(0) = \mathbf{v}_{i,e}^0, \quad (2.8)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_{i,e}}{dt} = \mathbf{v}_{i,e}, \quad \mathbf{r}_{i,e}(0) = \mathbf{r}_{i,e}^0, \quad (2.9)$$

где $\mathbf{v}_{i,e}(x, y, z)$ – вектор скорости иона (индекс i) или электрона (индекс e), $\mathbf{r}_{i,e}(x, y, z)$ – радиус-вектор заряженной частицы, $m_{i,e}$ – масса иона/электрона, t – время, $\mathbf{r}_{i,e}^0, \mathbf{v}_{i,e}^0$ – начальные положение и скорость заряженной частицы, знак «+» соответствует иону, знак «-» электрону.

Энергия заряженных частиц при достижении ими внутренней поверхности поры определяется по формуле

$$W_{i,e} = \frac{m_{i,e} v_{i,e}^2}{2}, \quad (2.10)$$

где $v_{i,e}^2 = |\mathbf{v}_{i,e}|^2$.

Результаты расчетов показаны на рисунках 2.3, 2.4. Начальное направление движения эмиттированных частиц является случайным, оно зависит от рельефа поверхности поля и направления вектора электрического поля относительно нее. Начальный угол частиц задавался $\pm\pi/3$ относительно направления вектора \mathbf{E} , чтобы определить влияние первоначального направления вылета эмиттированной частицы на ее траекторию.

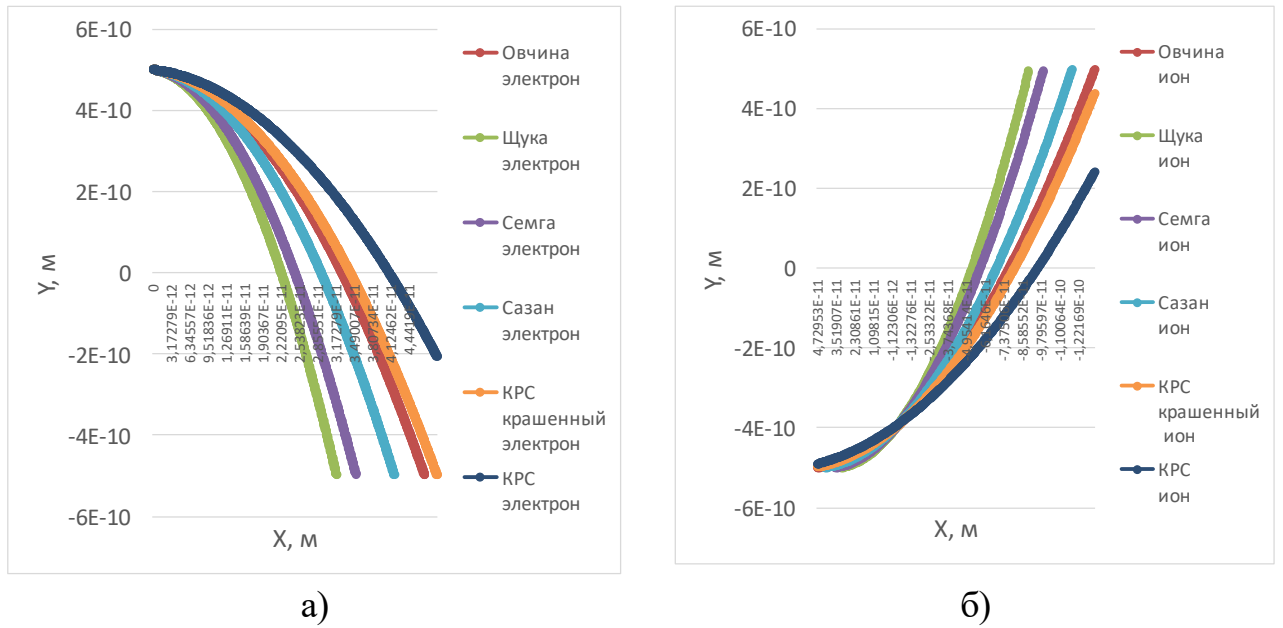


Рисунок 2.3 – Траектории заряженных частиц в поре при $W_i=60$ эВ, $j_i=-0,7$ А/м²: а) электроны, б) ионы.

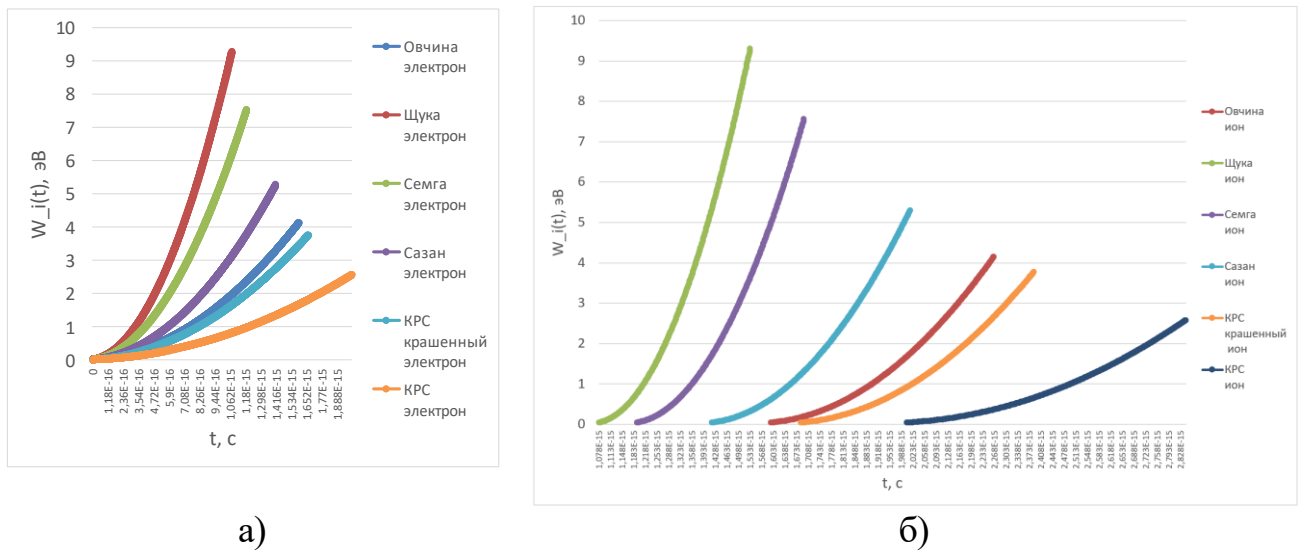


Рисунок 2.4 – Энергии заряженных частиц в поре, приобретаемые при движении в поре при $W_i=60$ эВ, $j_i=-0,7$ А/м²: а) электроны, б) ионы.

В расчетах нижняя поверхность заряжена положительно, верхняя отрицательно. Вектор напряженности электрического поля в поре направлен снизу вверх перпендикулярно к поверхности. Толщина всех образцов в расчетах была одинаковой и равнялась $0,5 \times 10^{-3}$ м.

Процесс начинается с эмиссии электрона. По достижении положительно

заряженной поверхности поры энергия электрона достигает значений от 5,5 до 9 эВ (рисунок 2.4), в зависимости от, того к какому виду относится рыба кожа. Этой энергии достаточно для инициирования электронно-стимулированной десорбции ионов, которая приводит к появлению в поровом объеме свободного положительного иона [199]. Этот ион, в свою очередь ускоряется, приобретает энергию от 5,5 до 9 эВ. Достигая противоположной стороны, ион рекомбинирует. Выделение энергии рекомбинации и передача кинетической энергии ионов молекулам коллагена приводит к их деструкции и сопровождается процессом вторичной электронной эмиссии. Таким образом, получаем каскад процессов эмиссии электронов и электронно-стимулированной десорбции ионов. Деструкция молекул коллагена при бомбардировке низкоэнергетичным ионом приводит к объемной модификации кожи.

Из рисунка 2.3 видно, что при увеличении диэлектрической проницаемости кожи сдвиг траекторий частиц в направлении оси Ox уменьшается. Уменьшается при этом также и энергия, приобретаемая частицей в конце траектории, при достижении противоположной поверхности (рисунок 2.4). Обнаруженные эффекты объясняются влиянием диэлектрической проницаемости на напряженность электрического поля внутри пористого образца и поверхностный заряд пор. При одинаковых внешних условиях (давление газа p , энергия ионов W_i , плотность ионного тока на поверхность j_i) увеличением диэлектрической проницаемости $\epsilon_{обр}$ напряженность электрического поля внутри образца E_{sp} уменьшается, при этом уменьшается также и плотность связанного поверхностного заряда на поверхности пор σ' . Напряженность локального электрического поля в непосредственной близости к поверхности поры, в соответствии с формулой (2.7), в большей степени зависит от расстояния до поверхности. Если плотность связанного заряда $\sigma' \sim \epsilon_{обр}^{-1}$, то $|\mathbf{E}_{св}| \sim r^{-2}$. Так как электрическое поле в поре является суперпозицией $\mathbf{E}_{св}$ и \mathbf{E}_{sp} , то при уменьшении E_{sp} влияние локального электрического поля на заряженные частицы на начальном участке траектории увеличивается, и частицы быстрее «выпрямляют» свою траекторию в направлении «внешнего» поля \mathbf{E}_{sp} .

Энергия, которую приобретают заряженные частицы в электрическом поле

пропорциональная разности потенциалов, пройденной ими в этом поле. Разность потенциалов $\Delta\varphi_{\text{пор}}$ между противоположными сторонами поры

$$\Delta\varphi_{\text{пор}} \approx d_{\text{пор}} (\langle \mathbf{E}_{\text{св}} \rangle + \mathbf{E}_{\text{сп}}) \cdot \mathbf{n}_p. \quad (2.11)$$

где $d_{\text{пор}}$ – расстояние между противоположными поверхностями поры. В формуле (2.11) угловые скобки означают среднее значение. С увеличением $\varepsilon_{\text{обр}}$ оба компонента поля в правой части формулы (2.11) уменьшаются, следовательно уменьшается $\Delta\varphi_{\text{пор}}$, и, соответственно, $W_i = e|\Delta\varphi_{\text{пор}}|$.

При обработке ПНЭИ заряженные частицы в порах в коже исследованных видов рыб ускоряются до энергии 5,5–9,0 эВ (рисунок 2.4), тогда как для овчины и кожи КРС энергия частиц в порах составил 2,5-4,0 эВ. С точки зрения физического механизма процесса разница в энергиях заряженных частиц, достигаемых ими при обработке кож ПНЭИ, объясняется различной диэлектрической проницаемостью материалов. С точки зрения показателей свойств материала последнее, скорее всего, обусловлено разной плотностью кож, так как относительная диэлектрическая проницаемость пористых материалов является усреднением по объему ε коллагена и воздуха. Чем больше рыхлой является кожа, тем меньше будет ее относительная диэлектрическая проницаемость.

Таким образом, механизм поверхностной и объемной модификации кожи рыб с помощью ПНЭИ одинаков. Как наружные, так и внутренние поверхности обрабатываются низкоэнергетичными ионами. Разница заключается в источниках ионов и соотношениях между кинетической и потенциальной энергиями. В обработке поверхности участвуют ионы, поступившие из разрядного объема и ускоренные в СПЗ. Потенциальная энергия (энергия, выделяющаяся при рекомбинации) составляет 13-20% от кинетической. Эффект объемной обработки создается ионами, диссоциированными из коллагена на внутренней поверхности пор. При этом влияние потенциальной энергии ионов на результат взаимодействия с коллагеном в 1.5-3 раза больше кинетической. Отметим, что при всей разнице во вкладах кинетической и потенциальной энергий в результат обработки,

первопричиной всех эффектов являются колебания электронного газа в ВЧ-поле и образование СПЗ у поверхности образца.

В соответствии с формулой (2.8) результат модификации кожи рыб с помощью ПНЭИ зависит от величины относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{обр}$. Этот показатель зависит от вида рыб, чья шкура послужила сырьем для выработки кожи. Также на $\epsilon_{обр}$ может влиять и технологические операции, которые выполнялись до этапа ПНЭИ обработки. При выделке кож они пропитываются различными составами, в результате чего $\epsilon_{обр}$ может измениться. Поэтому режимах обработки кожи с помощью ПНЭИ на разных этапах выделки должны быть разными. Для этого необходимо проводить экспериментальное исследование показателей физико-химических и физико-механических свойств кож.

2.3 Научно-технологические основы модификации кожевенных материалов аркатурной структуры с применением неравновесной низкотемпературной плазмы

Разработанный физический механизм и результаты математического моделирования позволили сформулировать теоретические основы воздействия ПНЭИ на кожу рыб. Они заключается в следующем: при обработке кожи рыб с помощью ПНЭИ, создаваемого в ВЧЕ разряде пониженного давления, у поверхности образца формируется СПЗ, в котором ионы ускоряются до энергии 30-100 эВ при плотности ионного тока на поверхность 0,5–1,5 А/м². Эти ионы обеспечивают модификацию поверхностного слоя кожи рыб путем передачи поверхностным атомам кинетической энергии и (30-100 эВ) и энергии рекомбинации (для аргона – 15,76 эВ). Воздействие ПНЭИ приводит, таким образом, к разрыву межатомных и межмолекулярных связей, возникновению активных центров, и после взаимодействия с кислородом воздуха – к образованию гидрофильных функциональных групп. В результате поверхность приобретает гидрофильные свойства.

Особенностью обработки кожи рыб с помощью ПНЭИ является объемная обработка материала, позволяющая модифицировать показатели таких свойств, как прочность на разрыв, капиллярность, пористость и других свойств, зависящих от внутренней структуры. Объемная обработка происходит благодаря двум эффектам взаимодействия ПНЭИ с кожей рыб: разности потенциалов СПЗ с разных сторон образца и переменного отрицательного заряда поверхности.

Оба эффекта является следствием колебаний электронного газа в ВЧ электрическом поле и образования СПЗ. Так СПЗ изменяются по толщине с частотой поля, причем фазы этих колебаний противоположны, то между ними возникает переменное электрическое поле напряженностью $\sim 10^4\text{--}10^5$ В/м.

Любое тело в плазме приобретает отрицательный заряд, в ВЧ разрядах, в отличие от разрядов постоянного тока, заряд поверхности является переменным. Вследствие колебаний плотности электронного газа в разряде с частотой поля, максимальное значение плотности поверхностного заряда σ достигается, когда толщина СПЗ минимальна. После достижения максимума σ уменьшается линейно вследствие поступления постоянного потока ионов. Переменный поверхностный заряд индуцирует импульсно-периодическое электрическое поле, которое внутри пористого образца достигает в импульсе значений $\sim 10^9\text{--}10^{10}$ В/м.

Суперпозиция электрических полей, созданного разностью потенциалов СПЗ и индуцированного поверхностным зарядом образца, поляризует коллаген в коже рыб, в результате чего внутренних поверхностях пор создаются поверхностные связанные электрические заряды. Высокие пиковые значения поля поляризации способствуют пробоем пористого объема, в результате чего в нем появляются свободные электроны и ионы. Эти ионы в процессе движения к противоположно заряженной поверхности поры, ускоряются до энергии 5,5–9 эВ. Этой энергии достаточно для разрыва химических связей в молекулах коллагена на поверхности поры, и активации поверхности.

Таким образом, механизм поверхностной и объемной модификации кожи рыб един. В результате низкоэнергетичной ионной бомбардировки наружная и внутренняя поверхности кожи активируются, более эффективно реагируют с веществами, используемыми при выделке, поверхности очищаются.

Совместное воздействие обработки кожи рыб с помощью ПНЭИ приводят к разделению волокон, увеличению пористости, активации внешних и внутренних поверхностей, что означает модификацию поверхностной и объемной структуры, физико-механических и физико-химических показатели свойств кожи.

Выводы по второй главе

В результате выполненных теоретических исследований сделаны следующие выводы:

1. В результате детального рассмотрения физического механизма обработки кожи рыб ПНЭИ, генерируемыми в ВЧЕ-разряде пониженного давления, усовершенствованы существующие представления о взаимодействии низкоэнергетических ионов с пористыми телами. Установлено существенное влияние на поляризацию кожи импульсно-периодического изменения поверхностного заряда образца и колебаний СПЗ у поверхности образца. Первопричиной обоих эффектов являются ВЧ-колебания электронного газа в разряде, которого являются импульсно-периодические колебания электронного газа в ВЧ-поле и образование СПЗ. Поляризация кожи возникает вследствие того, что амплитуда напряженности импульсно-периодического электрического поля, индуцированного разностью потенциалов СПЗ и поверхностным зарядом достигает значений $\sim 10^9$ - 10^{10} В/м.

2. Расчеты, произведенные с помощью разработанной математической модели, показали, что при энергии ионов $W_i=60$ эВ, плотности ионного тока на поверхность $j_i=0,7$ А/м² энергия электронов и ионов, возникающих при пробое пористого объема в коже рыб, достигают значений 5,5-9 эВ, в зависимости от относительной диэлектрической проницаемости образца, которая отличается для разных видов рыб. Причиной появления свободных электронов в поровом объеме является автоэлектронная эмиссия, ионов – электронно-стимулированная десорбция.

3. При одинаковых значениях W_i , j_i и толщины образца энергия заряженных частиц, возникающих при пробое пор в овчине и коже из шкур КРС составляет 2,5-4 эВ, чего недостаточно для объемной обработки этих материалов с помощью ПНЭИ. Это означает, что режимы обработки ПНЭИ кожи рыб должны быть более щадящими, чем при аналогичной обработке кожи из шкур млекопитающих.

ГЛАВА 3. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТОВ И ИСПОЛЬЗОВАННЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Данная глава содержит информацию о характеристиках объектов исследования, приводятся аргументы в пользу их выбора, а также представлены методы и методики исследования характеристик свойств начиная с сырья и полуфабрикатов ШР до хромовой кожи.

Методика облучения исследуемых объектов неравновесной низкотемпературной плазмой также приведена в данной главе. Кроме этого, выполнен расчет погрешности измерений по экспериментальным данным на основе методов статистического анализа [7, 45, 176, 186, 200-203].

3.1 Описание исследуемых материалов

Увеличение выпуска изделий из экзотических кож, в том числе из ШР морских и пресноводных-речных, обусловил выбор объектов исследований. В настоящее время в Российской Федерации очень активно идет увеличение объемов выращивания лососевых рыб. В частности, одной из причин подобного наращивания объемов производства является решение России об объявлении ответного продуктового эмбарго на введенные санкции западных стран.

В Российской Федерации по объему выращивания (после карповых и других растительноядных рыб, таких как сазан, белый амур, карп, красноперка, толстолобик и т.д.) лососевые рыбы (ЛР) стоят на втором месте. Наибольшую популярность из искусственно выращиваемых морских рыб получили горбуша, форель, сёмга, кета и лосось.

В состав рода лососей (лат. salmo) входят около 50 видов рыб. Назвать точное число видов в этом семействе, невозможно, так как внешний вид, окраска, особенности внутреннего строения и образ жизни отдельных форм так сильно варьируются, что порой сложно провести границу между близкими видами. Считается, что в российских водах обитают более 17 видов лососевых рыб. Именно

к этому роду относится и тот вид, который чаще всего имеется в виду, когда речь идет о лососе – а именно Атлантический лосось, или озёрный лосось, он же благородный лосось или сёмга (лат. *Salmo salar*). Так что семга и лосось, с точки зрения биологии, это одно и то же.

Семга обитает в северных морях Атлантического океана. Эта разновидность ЛР характеризуется удлинённым телом с уплощенными боками и выраженной нижней челюстью. Отличается серо-голубой окраской спинки и серебристым с жемчужным отливом брюшком. Так же, в этот период кожа этих рыб утолщается. Встречаются особи, длина тела которых достигает полутора метров и весом около сорока килограммов [200].

Форель в основном обитает в горных реках и озерах центральной Европы. Форма тела этой ЛР близка к семге, однако самцы их имеют меньшие размеры, чем самки. При этом, чешуя ее более мелкая и уложена плотнее, чем у других ЛР. Вес форели может достигать 25 кг, а длина – 110 см [7].

К роду Тихоокеанские лососи (*Oncorhynchus*) относятся нерка, кижуч, кета, горбуша, чавыча и др.

Горбуша – анадромная (совершает миграции) ЛР. Горбуша известна своим быстрым ростом, что обеспечивает ее постоянный спрос в пищевой отрасли. Тело этой ЛР имеет неравномерную окраску, так спина ее синяя или сине-зеленая, белое брюшко, а бока – серебристые. Однако, при возвращении в нерестилища окрас горбуши меняется, особенно цвет брюшка – от желтовато-белого оттенка до зеленого. Хвостовой плавник имеет много мелких темных пятнышек. Во время миграции к нерестилищам самцы горбуши претерпевают заметные физические трансформации. На спине у них появляется ярко выраженный горб (отсюда и происходит название «Горбуша»), челюсти их увеличиваются в длину, приобретают заметный изгиб, отрастают более крепкие и острые зубы. Эта ЛР предпочитает температуру среды обитания - 10,1°C (5,6 - 14,6°C – диапазон температур, который подходит для жизни горбуши), если температура будет выше 20°C, то рыба погибает. Горбуша нерестится один раз в жизни. Она живет от 1,5 до 2 лет.

Первоначально горбуша населяла преимущественно прибрежные районы Тихого и Северного Ледовитого океанов, однако позже ее завезли на территорию Великих озер, где она прижилась и в настоящий момент, этот вид ЛР уникальным образом приспособился к жизни в исключительно пресной воде. Средний вес горбуши — 1,5 - 2,2 кг (но бывают и более крупные особи), длина 45 - 49 см. Самцы немного тяжелее и длиннее самок.

Кета – эта также миграционная рыба. Эта ЛР отличается конической формой головы, а верхняя челюсть у нее длинная, узкая и прямая. Тело кеты длинное и слегка сжатое с боков. Кета имеет более крупную чешую и очень похожа на горбушу.

В морской и речной воде кета имеет разную окраску: морская кета имеет серебристый оттенок без каких-либо полос и пятен, а речная их окраска меняется на буровато-желтую с темно-фиолетовыми или темно-малиновыми полосами.

В России кета распространена в таких регионах, как Камчатка, Курильские острова, Сахалин, она обитает на реках Амур и Охота. Ареал их обитания распространяется на Северный Ледовитый и Тихий океаны. Обычно кета имеет длину до 75 см, хотя может вырасти до 1 м, обычный их вес – до 5 кг, однако, встречаются особи весом до 10 кг. Кету искусственно разводят в Японии, Канаде, США, России (на Дальнем Востоке).

Треска обитает в Атлантическом и Тихом океанах. Ее тело вытянуто в длину и покрыто мелкой чешуей. Оттенок кожи бурый, зеленоватый, иногда оливковый, с многочисленными коричневыми пятнами, с боков посветлее, желтоватый. По окончании головы располагаются грудные плавники. У трески есть три спинных и два подхвостных плавника. На боках имеется тонкая светлая полоса.

Длина трески - до 1,8 м (масса (m) - до 90 кг), но средний промысловый размер от 40 см до 60 см (вырастает до этого размера в среднем за 3-4 года). Вес, в зависимости от конкретного вида тресковых рыб, может меняться в диапазоне от 3 до 10 кг.

Треска — ценная промысловая рыба. Ежегодно в мире вылавливают около 900 тысяч тонн трески. В настоящее время треску также выращивают искусственно, но основная масса промысловой добычи все-таки «дикая».

Камбала - ценная промысловая рыба. Рыба имеет сплющенное тело. Длина камбалы – до 50 см, m - до 3 кг. Отличительная особенность этой рыбы в том, что ее глаза располагаются только с одной верхней стороны, такое изменение произошло вследствие малоподвижного придонного образа жизни.

Верхняя сторона имеет более яркий темно-коричневый окрас, а нижняя часть рыбы имеет бледный цвет и шершавую поверхность. У камбалы имеются сильные, хорошо развитые зубы. Некоторые виды камбал обладают способностью подстраиваться под цвет дна, т.е. меняют свою пигментацию подобно хамелеону. Среда обитания – Атлантический океан, Балтийское, Белое, Карское и Охотское море. В Черном море водится камбала калкан, есть и речная камбала – глосса. Мировые лидеры по добыче камбалы – Нидерланды и Дания.

Все вышеперечисленные рыбы достаточно широко распространены в водоемах Российской Федерации. В настоящее время рыбы шкуры мало используются в дальнейшей переработке. В основном они утилизируются.

Одним из направлений развития рыбоводства в России является рациональное использование рыбных отходов, применение комплексного подхода к их переработке для получения различной продукции народного потребления, а также решения экологической проблемы.

Выделка рыбьих шкур представляет интерес, так как их использование в производстве изделий из натуральных кож может значительно разнообразить ассортимент продукции. Все из-за того, что рыбы шкуры имеют необычный вид и расцветку. Кроме этого, рыбы шкуры можно использовать при производстве детских изделий, так как они являются экологически чистым и гипоаллергенным сырьем в отличие от шкур животных.

Кроме шкур морских рыб интересно исследовать шкуры речных рыб, которые также имеют экзотический лицевой слой.

В настоящее время есть возможность в основных водных объектах рыбохозяйственного значения на территории Российской Федерации накапливать ШР в объемах, которых будет достаточно для организации их промышленной переработки. Учитывая, что ШР состоят, в основном, из коллагена и эластина соединительнотканых белков, имеющих малую пищевую ценность, их используют, как правило, в производстве кормовой муки и клея.

Изготовление высококачественной натуральной рыбьей кожи – это новое направление переработки рыбьих шкур и в нынешних условиях является очень актуальным [4].

Ежегодно Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии проводит исследования по общим допустимым уловам (ОДУ) водных биологических ресурсов в основных водных объектах рыбохозяйственного значения на территории Российской Федерации.

В таблице 3.1 даны общие допустимые уловы (ОДУ) рыб в Пермском крае за 2023 год.

Таблица 3.1 – Масса ОДУ биоресурсов Пермского края в тоннах за 2023 год

Виды водных биоресурсов Виды рыб	Озера	Реки			Водохранилища				Итого
		Кама	Прочие	Всего	Камское	Воткинское	Прочие (малые)	Всего	
Стерлядь		3		3		0,2		0,2	3,2
Сазан	3	25	5	30	178	211	1	390	423
Судак	1	16	1	17	57	61		118	136
Щука	10	2	9	11	68	30	2	100	121
Сом		1		1	13	11		24	25
Всего	14	47	15	62	316	313,2	3	632,2	708,2

Согласно таблице 3.1 наиболее распространёнными представителями пресноводных рыб по общим допустимым уловам являются сазан, судак, щука и сом.

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны четыре вида представителей пресноводных рыб: щука, судак, сом и сазан.

Щука (лат. *Esox lucius*) — род пресноводных рыб, единственный представитель в семействе щуковых, озерно-речная рыба-хищница. Ареал обитания щуки самый обширный среди всех пресноводных рыб. Щука не любит холодные, быстрые, каменистые реки. Любимые места – это спокойные реки и проточные озера с травянистыми берегами, зарослями камыша и заливами. Места обитания щуки – Европа, Северная Америка, Россия.

Как и практически у всех рыб, тело щуки вытянутое и немного сжато с боков, длиной в среднем до 1,5 м, $m \leq 35$ кг. В целом цвет тела щуки серо-желто-зеленый. Плавники щуки имеют такую же окраску дополненную бурыми крапинами.

У костистых рыб чешуйчатый покров состоит из глубоко прорезающих дермы и покрытых слоев эпидермиса чешуек. Кармашки чешуи - верхняя часть эпидермиса, он растет и вытягивается по мере роста и удлинения чешуи. Тело щуки покрыты мелкой циклоидной чешуей. Строение дермы щуки соответствует модели «матраса». Необходимо отметить слаборазвитую сеть эластиновых волокон, которые распределены в толще дермы достаточно равномерно [201].

Судак (лат. *Sander lucioperca*) — вид лучепёрых рыб из семейства окунёвых. Судак обитает в Восточной Европе, Азии, в России – реках и озерах практически по всей территории. Длина рыбы до 1,3 м, $m \leq 18$ кг.

В пищевой промышленности судак и лещ занимают второе место после красной рыбы. Тело рыбы – удлиненное и сжатое по бокам с плотной чешуей. В дерме соединительная ткань из коллагена обуславливает опорную функцию. Соединительная ткань состоит из двух слоев: верхний – это небольшая рыхлая прослойка, окружающая чешую, а нижний – плотный, формирующий кармашек [203]. Судак имеет на спинке серо-зеленый и серо-коричневый цвет, а со стороны брюшка – белый.

Сом не имеет чешуек. В длину до 5 м, $m \leq 400$ кг. Среда обитания в реках и озёрах Европы и Европейской части России. Волокна дермы у сома расположены рыхло и не образуют мощных пластов [204]. Кожевой покров этой рыбы характеризуется высоким содержанием клеток, вырабатывающих слизь с бактерицидным эффектом, что связано с отсутствием чешуи [204].

Сазан (лат. *Syrpinus carpio*) - пресноводная рыба, семейства карповых. Бывает два вида сазана – полупроходная (живет в море, а размножается в низовьях рек) и жилая (постоянно обитает в пресной воде). Основное место обитания крупного сазана – глубоководные ямы. Сазан достаточно распространен на территории России, в длину достигает 1 м, $m \leq 20$ кг [205].

Тело у сазана толстое, умеренно длинное, покрытое крупной плотной чешуей. Сазан имеет изменчивую окраску. У сазана брюшко светлое, спина коричневато-зеленая, бока желто-золотистые. Плавники темные и имеют легкий красноватый оттенок. Строение шкуры сазана соответствует строению покрова костистых рыб и состоит из эпидермиса, дермы и подкожно-жировой клетчатки [205].

Толщина шкуры сазана варьируется от 0,5 до 1,0 мм в зависимости от расположения: наиболее толстые участки находятся в области головы и спины, наиболее тонкие - в области хвоста и на брюхе.

Вспомогательные вещества, использованные в работе для проведения исследований, приведены на рисунке 3.1.

№ п/п	Вещество	ГОСТ
1	дистиллят H ₂ O	ГОСТ 6709-72
2	HCON(CH ₃) ₂	ГОСТ 20289-74
3	C ₂ H ₅ OH	ГОСТ 18300-87
4	C ₆ H ₅ CH ₃	ГОСТ 9880-76
5	C ₆ H ₆	ГОСТ 8448-78
6	C ₆ H ₁₂ O ₂	ГОСТ 22300-76
7	Ar	ГОСТ 10157-79
8	CH ₂ CH ₃ -CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	ГОСТ 20448-90

Рисунок 3.1 – Вещества, используемые в работе как вспомогательные

3.2 Описание методов и методик исследования сырья, полуфабрикатов и хромовой кожи из шкур рыб, их структуры и физико-механических характеристик свойств

Для повышения достоверности результатов в экспериментах применялось одно оборудование с сохранением параметров обработки, образцы (не менее десяти) получали из одной партии на одних топографических участках ШР.

Необходимо постоянно контролировать возможное появление в сырье процесса гниения. Данный процесс обнаружить органолептически (с помощью органов чувств) невозможно. Однако есть возможность оценить бактериальное повреждение образцов микроорганизмами, а также их морфологические изменения структуры с помощью гистолого-бактериологического контроля, соответственно для определения качества исследуемого сырья ШР всех видов применялся данный метод, который осуществлялся следующим образом:

- ополоснутые дистиллированной водой навески в 5 г образцы помещаются в колбу объемом 100 мл и заполняется охлажденной до + 20°C кипяченной дистиллированной водой;

- выдерживается в течении 60 минут при закрытой пробке в условиях + 22°C ± 2°C;

- отдельно подготавливают пробирки, содержащие по 2 мл водного р-ра крахмала, р-ра Люголя и дистиллированной воды, в которые добавляется по 2 мл полученной в колбе водной вытяжки ткани ШР, одна пробирка – контрольная дополняется 2 мл дистиллированной воды.

Степень зараженности бактериями исходных образцов определяется по скорости обесцвечивания полученных растворов [206-208], так, если обесцвечивание происходит за период от 1 до 10 минут, то говорят о сильной степени бактериальной зараженности, при интервале от 10 до 30 минут – о средней степени и при 30 – 60 минутах – о слабой степени.

Ниже приведены методы и методики, с помощью которых изучались свойства сырья, кожевенных материалов-полуфабрикатов и готовых кож из ШР после основных стадий производства и обработки плазмой.

С помощью химического анализа определяют такие составные части кожи, как влага, жирующие вещества, связанные дубящие вещества (содержание оксида хрома) и т. д. Химический состав кожи различных видов рыб неодинаков и в наибольшей мере зависит от первоначального способа обработки.

С целью определения основных качественных параметров кож из ШР использовался перечень показателей качества кож по ГОСТ 939-88 [209].

Рассмотрим метод определения содержания оксида хрома в образцах. Для всех видов кож этот способ определяет количество Cr в пересчете на Cr₂O₃ йодометрически. Оно нормируется по ГОСТ 938.3 - 77 [210] и дает возможность примерно определить Cr по формуле: величина Cr₂O₃ × 2,29. Содержание Cr₂O₃ варьируется из-за вида кожи от 3,7 до 4,3%. Повышение концентрации Cr₂O₃ позволяет улучшить наполненность кож, а также пластические характеристики свойств лицевого слоя. При этом, важно учитывать состав комплексных хромовых солей. Массовую долю Cr₂O₃ (X_x) в процентах вычисляют по формуле 3.1.

$$X_x = (V - V_1) \times 0,0025 \times \frac{100}{m}, \% \quad (3.1)$$

- здесь V и V₁ объемы изучаемого и контрольного материала (0,1 нормального раствора Na₂S₂O₃, см³); m – масса кожной ткани, г.

При этом $m_{Cr_2O_3} = 0,00253$ г эквивалентно 1 см³ нормальному раствору Na₂S₂O₃.

В кожной ткани влага (H) и ее количество влияют на массу (m), толщину (A), площадь (S), теплопроводность (λ), прочность (σ), твердость (H_{ТВ}), тягучесть (σ_Т), воздухо- (CFM_В) и паропроницаемость (CFM_П). Процентное содержание H высчитывают по формуле 3.2.

$$H = \frac{m - m_1}{m} \times 100, \quad (3.2)$$

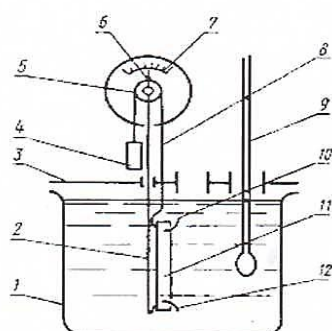
- здесь m – масса кожной ткани до сушки, г; m_1 – масса кожной ткани до сушки, г.

Характеристики свойств готовой кожи, так же, как и ее зависимость от содержания влаги определяется содержанием жирующих веществ (ж.в.), а именно σ , σ_T , $N_{ТВ}$, водопоглощение и водопроницаемость, износостойкость при эксплуатации, не связанные ж.в. вычисляются (ГОСТ 938.5-68) по формуле 3.3.

$$X = \frac{m_1}{m} \times 100, \quad (3.3)$$

- здесь m – масса кожной ткани, г; m_1 – масса остатка жира, г.

Основным показателем структурной устойчивости коллагена является температура сваривания ($T_{св}$), для определения которой применяется ГОСТ 938.25-73 [209] с использованием специальной установки (рисунок 3.2).



1	стеклянная емкость 500 см ³
2	стержень
3	металлическая крышка
4	груз, массой 3 г
5	ролик
6	стрелка
7	шкала
8	нитка
9	термометр
10	крючок
11	образец, длиной 50 мм и шириной от 5 мм
12	неподвижный крючок

Рисунок 3.2 – Функциональная схема установки для определения $T_{св}$

Для испытания образец закрепляют на крючках 10 и 12, заливают в емкость 1 дистиллированную воду и равномерно нагревают, как только стрелка шкалы отмечает изменение размеров образца, фиксируется значение $T_{св}$, при погрешности измерения $\pm 1^\circ\text{C}$.

Для определения краевого угла смачивания (к.у.с.) используют метод растекающейся капли (рисунок 3.3), где θ – это угол, образованный касательной АВ к капле и исследуемой поверхностью АА, направленный в сторону капли.

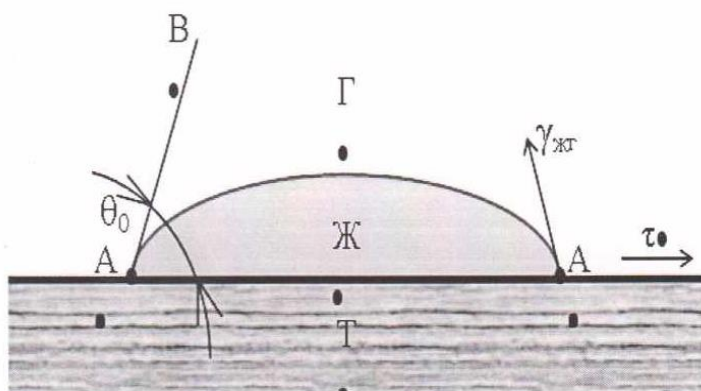


Рисунок 3.3– Способ определения к.у.с. по растекающейся капле: к.у.с. – θ_0 ; Ж – капля; Т – поверхность; Г – окружающая среда

Величина к.у.с. определяется по формуле 3.4.

$$\cos \theta = \frac{\frac{d^2}{2} - h^2}{\frac{d^2}{2} + h^2} \quad (3.4)$$

При этом h высота и d диаметр капли измеряют на оборудовании, представленном на рисунке 3.4 [212].

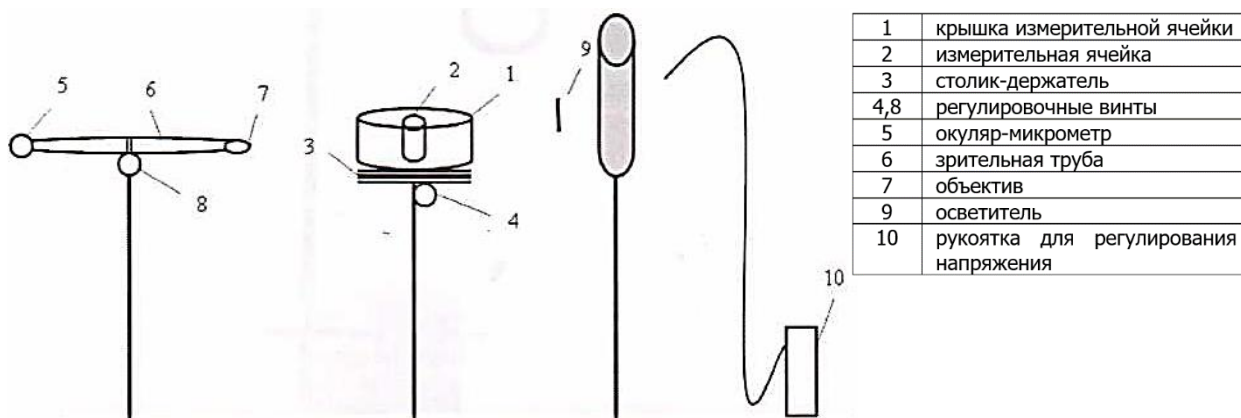


Рисунок 3.4 – Функциональная схема оборудования для определения к.у.с.

Смачиваемость поверхности, ее гидрофильность и гидрофобность исследовали для определения влияния потока низкоэнергетических ионов на живую ткань из ШР, реализовывалась с помощью измерения к.у.с. методом Уошборна. При этом t полного впитывания капли дистиллированной воды являлось параметром впитывания материала.

Статический к.у.с. измеряли с помощью установки Easy Drop [213, 214]. Тензиометр Dataphysics DCAT-21 использовался для измерения методом

Уошборна динамического угла смачивания. Погрешность измерения - $\pm 0,01^\circ$ [225].

Для осуществления установления выбираемости красителя из раствора находили оптическую плотность раствора через одинаковые интервалы времени [216], для чего применялся прибор ПЭ-5300ВИ (спектрофотометр). Погрешность измерения - 0,05%.

Область измерения от 325 до 1000 нм. Результаты измерения обрабатываются микропроцессором спектрофотометра, на дисплее представляются результаты - коэффициент поглощения, оптическая плотность, концентрация. В приборе заложен выбор режима измерения.

Определение выбираемости красителя из раствора можно представить как последовательность следующих этапов:

- 1) необходимо включить прибор в сеть и прогреть в течение 30 минут;
- 2) далее задают длину волны, которая является условием сканирования спектра (длина волны в данной работе была выбрана равной 560 нм) ;
- 3) затем размещают кюветы с раствором в специальном отделении в приборе;
- 4) процедуру повторяют через 20, 40, 60, 80, 100, 120 минут с момента крашения и определяют оптическую плотность красителя;
- 5) определяют выбираемость красителя по формуле 3.5:

$$V = (DH - DK) \times 100\% \quad (3.5)$$

- здесь DH и DK оптическая плотность красильного раствора до и в конце крашения.

Определение порометрии капиллярных потоков. Кожа имеет пористый характер, т.е. обладает порами (свободными пространствами) различной величины и формы, а также расположения. Поры обеспечивают воздухообмен между внутренним пространством изделия и внешней средой. Одним из основных характеристик и гигиенических свойств кожной ткани является соотношение объема пор и общего объема материала, то есть пористость (П).

Для этого применяется порометр POROLUX™ 100, он измеряет сквозные поры кожной ткани, методом сканирующего давления. Погрешность прибора -

$\pm 0,5\%$ для всех видов пор: средних минимальных и максимальных. Кроме того, есть возможность получать диаграммы распределения пор по размерам. Данный метод также позволяет получать результаты с хорошей воспроизводимостью. Еще одним его плюсом является быстрота получения результатов.

Для заполнения пор используются жидкость Porefil (перфторэфир). Эта жидкость должна заполнить поры в образце полностью, для чего между жидкостью и образцом нужен хороший контакт. Далее образец помещается в специальную ячейку прибора, исследование осуществляется с применением встроенного ПО. По результатам строят две аналитические кривые. Мокрая кривая - со смачивающей жидкостью, другая - без нее [216].

В целях исследования гигроскопичности кожаной ткани из ШР использован параметр гигроскопичности, определяемый по формуле:

$$\Gamma = \frac{g - g_0}{g_0} \times 100, \% \quad (3.6)$$

Здесь g_0 и g - массы образцов в граммах 50×50 мм до и после измерений. Погрешность - $\pm 0,001$ г. При этом g измеряют на электронных весах после нахождения в эксикаторе с водой в течение 4 часов вертикальном положении.

Исследование влагоотдачи осуществляли с использованием стандартных испытаний [218] с применением формулы 3.7:

$$B = \frac{g - g_1}{g_0} \times 100, \% \quad (3.7)$$

Здесь g_0 , g_1 и g - массы образцов после нахождения в эксикаторе, до испытания и в нормальных условиях при измерении гигроскопичности. Измерения массы образцов проводились на тех же электронных весах что и для гигроскопичности, единицы измерения – граммы.

Исследования предела прочности кожаной ткани σ (МПа) при растяжении кож из ШР является главным показателем прочностных свойств наряду с ϵ (относительным удлинением при разрыве, %), σ вычисляется по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{F} \quad (3.8)$$

Здесь на разрывной машине Autograph AGS-X устанавливают нагрузку при разрыве P (Н), а F вычисляют как произведение ширины и толщины образца (m^2).

На рисунке 3.5 представлены специально вырезанные образцы из кожи продольного и поперечного направления в виде двухсторонней лопатки [218].

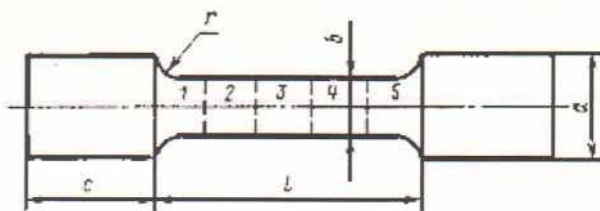


Рисунок 3.5 - Форма образца кожи, испытываемого на растяжение

Размеры образцов выбираются соответствующих размеров, которые указаны в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Размеры образцов кожи, при определении ε и σ

Топография образца	Величина элемента образца, мм
l	50
b	10
c	25
a	20
r	5

Элемент кожной ткани используется для испытаний в воздушно-сухом виде. Напряжение, при котором произошел разрыв, и деформация образца в мм фиксируются специальной машиной в момент разрыва. σ_p (МПа) и ε (%) рассчитывается с учетом величины и размеров образцов [218]. ε вычисляется по формуле 3.9:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \times 100, \% \quad (3.9)$$

Здесь учитывается сумма упругого и остаточного удлинения, при этом l - начальная величина материала, мм, а Δl - значение суммарного удлинения при разрушении, мм.

Для установления изменения химического состава кожной ткани из ШР исследовалась ИК - спектрофотометрия с помощью МНПВО. Для этого применяли спектрофотометр IRAFFINITY-1 (Shimadzu) при нормальных условиях, с приставкой Frontier «Perkin Elmer» для реализации МНПВО с разрешающей

способностью $0,5\text{см}^{-1}$ и ПО Spectrum. При этом применялись кристаллы КРС-5, обеспечивающие угол падения 45° и количество отражения светового пучка 25В для осуществления МНПВО. Для описания полученных ИК - спектров применялись справочные данные [219].

Для определения структурных изменений использовался Olympus LEXT OLS 4000 (конфокальный лазерный сканирующий микроскоп), работающий на отраженном свете с разрешающей способностью $0,12\text{ мкм}$ и увеличением $120\times - 14400\times$. Погрешность прибора - $\pm 1,5\%$ [220, 221]. Внешний вид аппаратуры для исследования среза кожи с помощью микроскопа дан на рисунке 3.6.



Рисунок 3.6 – Внешний вид микроскопа Olympus LEXTOLS 4000

Плотность и пористость кожной ткани из шкур рыб определялась с использованием данных о массе элементов кожной ткани ($50\times 10\text{ мм}^2$) при помощи электронных весов с точностью $\pm 0,01\text{ г}$. Для определения пористости использовали керосин, который в отличие от воды не приводит к набуханию кожи. Кажущийся объем (V_1) элемента кожной ткани, включающий объем твердой фазы, пор и является произведением длины (l), толщины (d) и ширины (b) [222].

$$d_k = \frac{g_1}{V_1}, \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \quad (3.9)$$

$$V_2 = \frac{g_2 - g_1}{\rho_{\text{кер.}}}, \text{см}^3 \quad (3.10)$$

$$d_u = \frac{g_1}{V_1 - V_2}, \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \quad (3.11)$$

$$S = \frac{V_2}{V_1} \times 100, \% \quad (3.12)$$

Здесь g_1 (г) – исходная масса элемента кожной ткани; g_2 (г) – масса элемента кожной ткани, пропитанного керосином; V_1 (см³) – кажущийся объем элемента кожной ткани; V_2 (см³) – объем пор кожной ткани; d_u – истинная плотность элемента кожной ткани; S (%) – общая пористость элемента кожной ткани.

С целью исследования структурных изменений дермы кожаного материала из ШР на основных этапах производства кожи и отделки под воздействием обработки плазмой применялся метод рентгеноструктурного анализа.

Применялся дифрактометр «Broker D2·Phaser» на основе метода Брегга-Брентано с погрешностью $\pm 0,02^\circ$. Степень кристалличности устанавливали по формуле 3.14, где S_o – общая площадь дифрактограммы, а S_K – кристалличности.

$$K = \frac{S_K}{S_o} \times 100, \% \quad (3.14)$$

При обработке данных использовали ПО DIFFRAC.SUITE.

Способ гравиметрии применялся для определения изменения массы элемента кожи, подвергнутого плазменному воздействию, с применением микроаналитических весов по формуле 3.15, где δ_m – уменьшение массы после модификации в ПНЭИ, m_0 и m_p – массы контрольного и обработанного в ПНЭИ элемента кожаного материала.

$$\delta_m = \frac{m_0 - m_p}{m_0} \times 100, \% \quad (3.15)$$

Исследование влияния ПНЭИ на термостойкость определяли с помощью синхронного термического анализа ТГА-ДТГ, ДСК [161] на термоанализаторах SDT·Q·600 и STA·409·PC Luxx.

Остальные характеристики свойств кожной ткани из ШР определялись по гостированным методам, данным на рисунке 3.7.

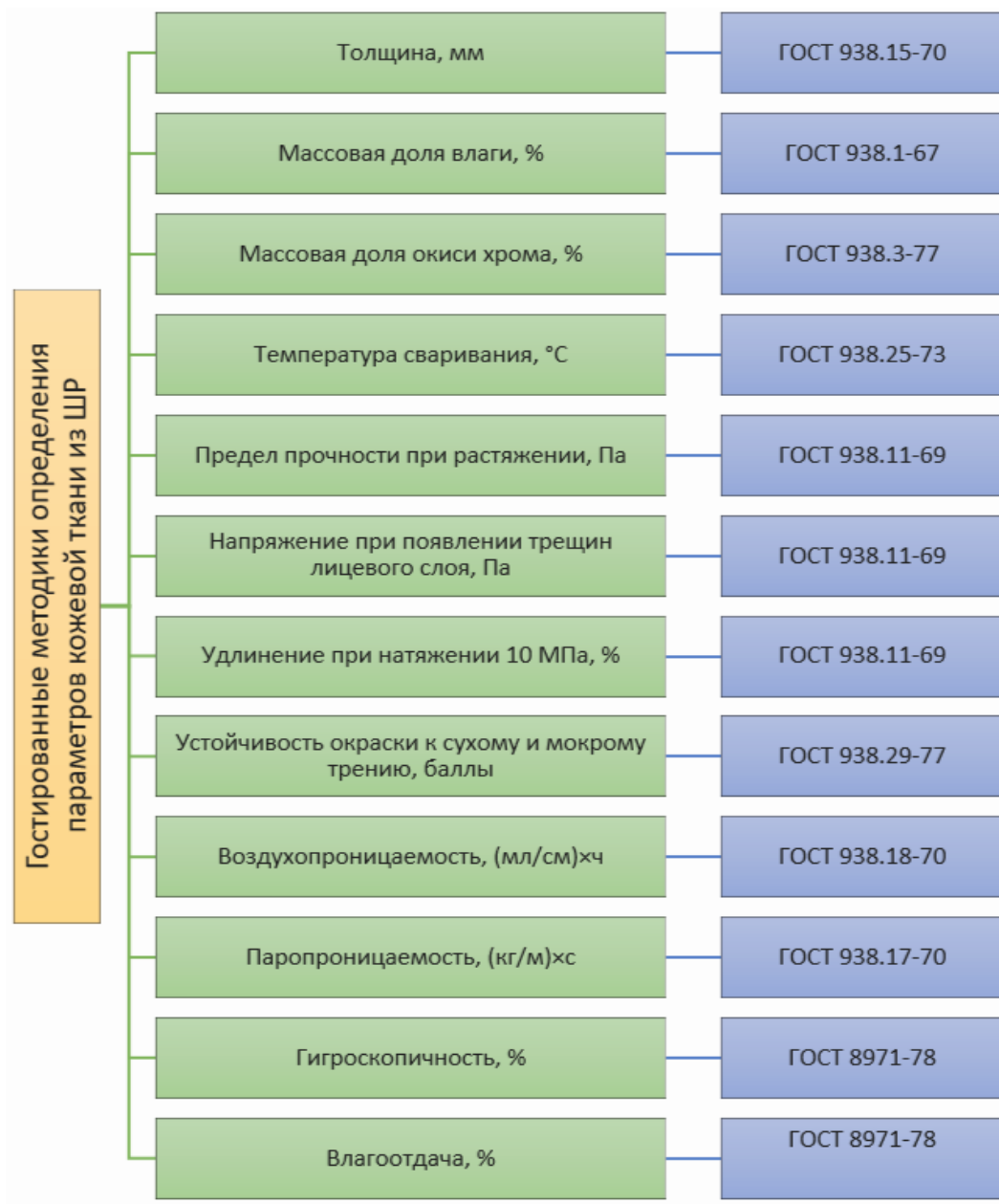


Рисунок 3.7 – Гостированные методики определения параметров кожной ткани из ШР

3.3 Методика обработки объектов потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых из плазмы ВЧЕ-разряда пониженного давления и ВЧ-плазменные установки применяемые для модификации кожи из шкур рыб.

На рисунке 3.8 изображена функциональная схема ВЧЕ-плазменной установки п.д.

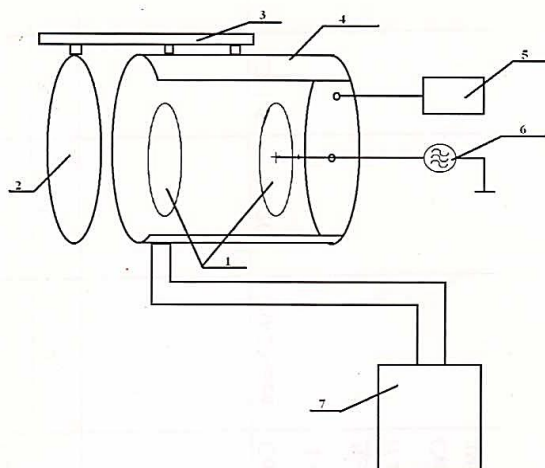


Рисунок 3.8 – Функциональная схема оборудования модификации элементов кожи из ШР

ВЧЕ-плазменная установка п.д. включает в себя: 1 – электроды, незаземленный электрод охлаждается водой; 2 – фланец; 3 – балка для перемещения фланца, закрывающего вакуумный блок; 4 – вакуумный блок; 5 – расходомеры; 6 – генератор с согласующим устройством для подачи электромагнитной энергии на электроды; 7 – вакуумные насосы. При приведении фланца в рабочее состояние электроды занимают фиксированное положение.

Внешний вид оборудования для плазменной обработки кожаной ткани ШР дан на рисунке 3.9.

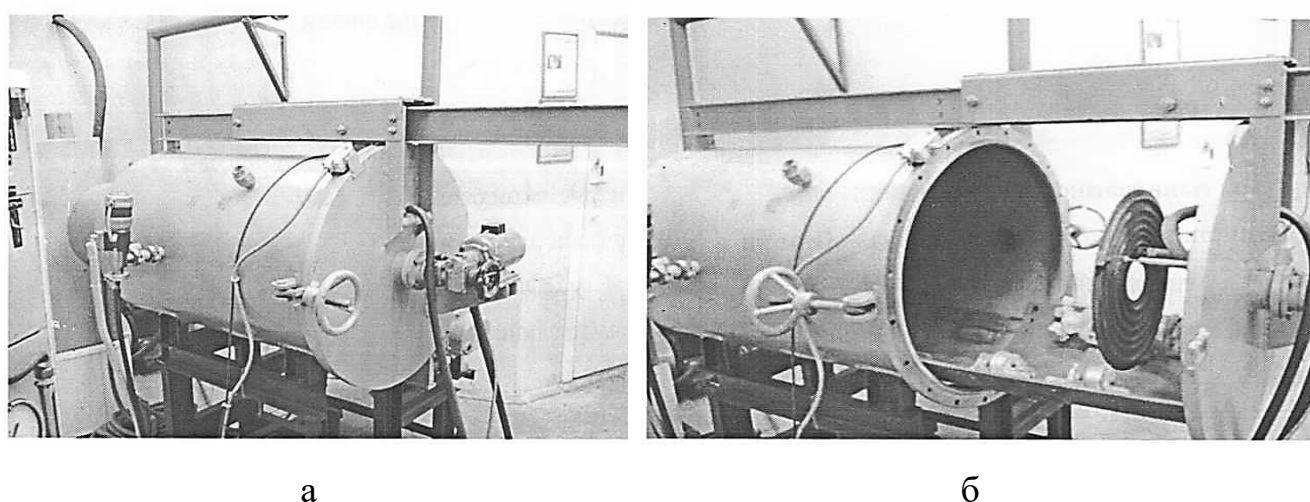


Рисунок 3.9 – Внешний вид оборудования плазменной модификации кожаной ткани ШР: а - вакуумный блок, б – блок, готовый к загрузке

Параметры ВЧ-генератора [144, 145] даны на рисунке 3.10.

Характеристики высокочастотного генератора	Напряжение питающей сети, В	380
	Частота питающей сети, Гц	50
	Число фаз питающей сети	3
	Мощность, потребляемая от сети, кВт, не более	10,0
	Мощность колебательная, кВт	0,5-5
	Частота рабочая, МГц	13,56
	Коэффициент полезного действия генератора %, не менее	75
	Отклонение стабилизированного анодного напряжения при регулировании в пределах 6-9,5 кВ при изменении напряжения питающей сети $\pm 5\%$, не более	$\pm 0,1$
	Напряжение анодное, стабилизированное, кВ, не более	9,5
	Ток анодный при анодном напряжении 9,5 кВ, А не более	1
	Расход охлаждающей воды, л/ч, не менее	1700
	Масса, кг, не более	2160

Рисунок 3.10 – Входные и выходные параметры ВЧ-генератора

Плазменная обработка [144,145] производилась следующим образом: 1) загрузка кожаной ткани из ШР; 2) достижение рабочего вакуума; 3) подача плазмообразующего газа или смеси газов; 4) создание потока ВЧЕ-плазмы п.д.; 5) установка диапазона изменения характеристик оборудования: $W_p = 0,1 - 1,8$ кВт, $G = 0,04$ г/с, $P = 26$ Па, $f = 13,56$ МГц, $t = 1 - 10$ мин. Плазмообразующие газы – Ar, воздух, пропан-бутан [166].

3.4 Обработка экспериментальных данных

Детальное описание алгоритма статистической обработки рассмотрено на примере определения t , мин. впитывания капли и краевого угла смачивания (θ) исходного сырья из шкур МР (рисунок 3.11).

Образцы	Краевой угол смачивания, град	Время впитывания капли дистиллированной воды, сек
Опытный образец 1	87,26	210
	88,63	212
	86,94	208
Опытный образец 2	108,09	300
	110,77	298
	109,24	303
Опытный образец 3	90,91	255
	95,45	260
	93,67	258
Опытный образец 4	80,16	150
	79,84	149
	81,25	152
Опытный образец 5	55,91	28
	60,85	26
	58,84	28
Опытный образец 6	70,59	32
	72,45	34
	71,27	35
Контрольный образец	65,37	30
	67,25	32
	66,51	29

Рисунок 3.11 - Время впитывания капли дистиллированной воды (t, мин.) и краевой угол смачивания (θ) сырья из шкур МР

Для установления статистической значимости уравнения регрессии производилась оценка разброса экспериментальных значений в поле корреляции. С этой целью применяются следующие формулы (3.17 – 3.19):

$$r = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{\sqrt{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \times \sqrt{n \sum y^2 - (\sum y)^2}}, \quad (3.17)$$

$$r = \frac{\overline{xy} - \bar{x} \times \bar{y}}{\sigma_x \times \sigma_y}, \quad (3.18)$$

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \times \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}, \quad (3.19)$$

В случае прямолинейной парной зависимости r изменяется от -1 до +1, когда $|r| < 0,1$ - связь отсутствует, а при $0,1 < |r| < 0,3$ – имеется слабая связь, при $0,3 < |r| < 0,5$ – заметная, при $0,5 < |r| < 0,7$ – умеренная, $0,7 < |r| < 0,9$ – существенная, $0,9 < |r| < 0,99$ – очень значительная связь.

r^2 - коэффициент детерминации, имеющий дополнительное обозначение d и выражает то, как изменяются зависимые признаки, определяется изменениями независимого. При этом d варьируется от 0 до 100 %. Связь θ с t , мин. впитывания изображена на рисунке 3.12.

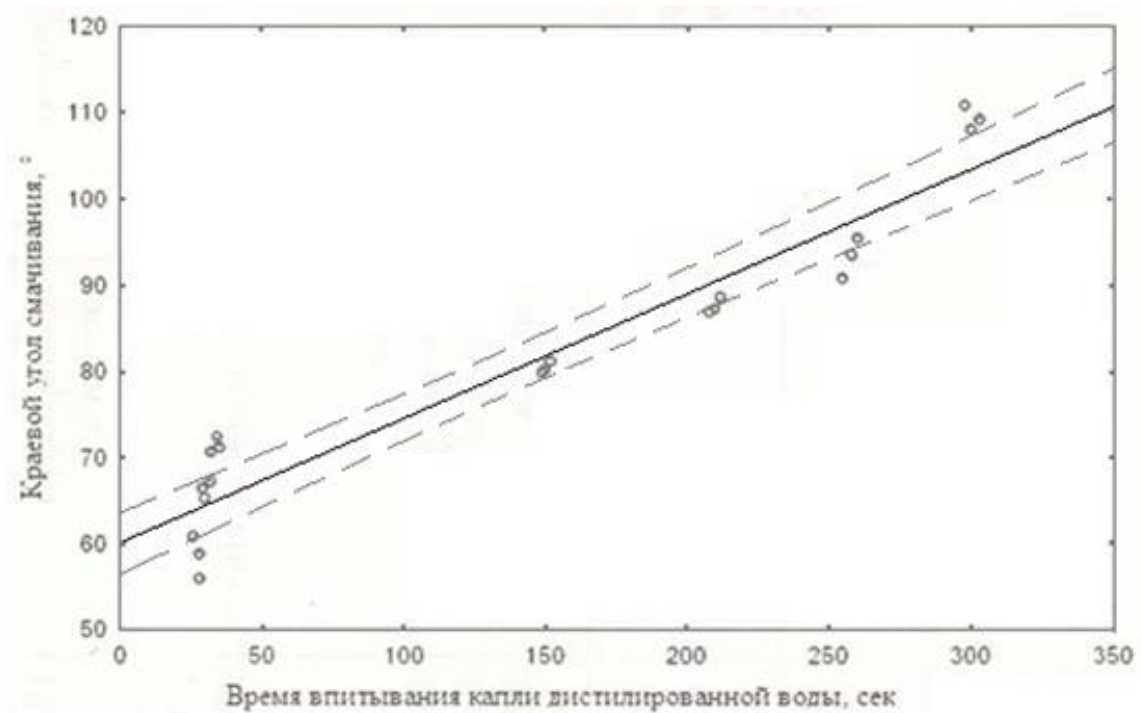


Рисунок 3.12 - Связь θ с t , мин. впитывания

Доверительная вероятность 95% представлена пунктирными линиями. Уравнение прямой регрессии будет: $y = 0,1443 \times x + 60,198$, при этом x - t , мин. впитывания, а y - θ . В этом случае при $p = 0,95$, $r = 0,96$, а $d = 92,16\%$.

Алгоритм статистической обработки экспериментов представлен на примере определения содержания влаги в сырье из шкур горбуши, при этом применялись аналитические весы.

После обработки полученных значений при нахождении содержания влаги сырья из шкур горбуши контрольного образца на примере определения погрешности была проведена статистическая обработка экспериментов.

Для проведения эксперимента, в частности, использовались аналитические весы.

1) Среднеарифметическое значение содержания влаги в сырье:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}$$

$$X_{cp} = (46,4 + 46,3 + 46,5 + 46,4 + 46,5 + 46,3 + 46,3 + 46,4 + 46,5 + 46,4) / 10 = 46,4;$$

2) Среднеквадратическое отклонение:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum p_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$S_x = (0 + 0,01 + 0,01 + 0 + 0,01 + 0,01 + 0,01 + 0,01 + 0 + 0,01 + 0) / 9 = 0,0067 = 0,08;$$

3) критерий Стьюдента – $tg = 2,3$;

4) математическое ожидание:

$$M_x = X_{cp} \pm tg \times S_x / N$$

$$M_x = 46,4 \pm 2,3 \times 0,08 / 3,1623 = 46,4 \pm 0,46$$

С учетом приведенных расчетов значения по содержанию влаги в сырье для шкур горбуши варьируются от 46,86 до 45,64 при $p = 0,95$.

Погрешности существующих остальных физико-математических параметров для кож морских и речных рыб приведены в таблице 3.3.

Статистическую обработку опытных данных на образцах кожи речных рыб проводили также классическим методом [223, 224].

Таблица 3.3 – Погрешность физико-математических параметров для кож морских и речных рыб

Параметр	Значение Δ для кож из шкур морских рыб, %	Значение Δ для кож из шкур речных рыб, %
$T_{св}$	$\pm 1,1$	$\pm 1,1$
θ	$\pm 1,0$	$\pm 1,0$
σ	$\pm 1,0$	$\pm 1,1$
ε	$\pm 1,1$	$\pm 1,1$
Π	$\pm 1,0$	$\pm 1,0$
Γ	$\pm 1,2$	$\pm 1,2$
B	$\pm 1,2$	$\pm 1,2$
X_x	$\pm 1,0$	$\pm 1,0$
H	$\pm 1,0$	$\pm 1,0$
m	$\pm 1,2$	$\pm 1,2$
V	$\pm 1,2$	$\pm 1,2$

Анализ полученных экспериментальных погрешностей показал, что среднеквадратическая погрешность значительно меньше приборной погрешности. В связи с этим в работе пренебрегают погрешностью, создаваемой при экспериментальных исследованиях и их значение не выносят как пределы отклонения на графики [223].

Выводы по третьей главе

- 1) Представлено обоснование значимости выбора в качестве объектов исследований кож из ШР морских и речных.
- 2) Представлена ВЧЕ-плазменная установка п.д. ее описание, методика проведения экспериментов по взаимодействию ПНЭИ с кожной тканью ШР.
- 3) Описаны и обоснованы методы и методики определения параметров кожной ткани из ШР.
- 4) Представлены результаты статистической обработки данных экспериментов по взаимодействию ПНЭИ с кожной тканью ШР.

ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОТОКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ (ПНЭИ) НА СТАДИИ ВЫДЕЛКИ КОЖ ИЗ РЫБЬЕГО СЫРЬЯ

Главной задачей данной главы является исследование влияния ПНЭИ на всех стадиях выделки кожи из шкур рыб, направленные на улучшение качества готовых кож и расширение ассортимента кожевенных материалов, представленных на рынке.

В главе показаны результаты исследования физико-механических и гигиенических характеристик свойств полуфабрикатов из шкур рыб, полученных с использованием потока низкоэнергетических ионов (ПНЭИ). Найдены оптимальные режимы модификации ПНЭИ кожной ткани из шкур речных и морских рыб, а также изучены структура и состав дермы кожной ткани из шкур морских и речных рыб, на всех стадиях выделки модифицированных ПНЭИ [2, 7, 8, 23, 45, 98, 200-202, 225-239].

4.1 Экспериментальные исследования воздействия ПНЭИ на физическо-химические характеристики свойств кожевенного сырья из рыбьих шкур

На первом этапе работы проведено комплексное исследование физических свойств кожевенного сырья, полученного из шкур морских и речных рыб.

В рамках исследования объектом анализа выступало кожевенное сырьё, подвергнутое консервированию методом мокросоления. С целью комплексной характеристики свойств как структурных, так и влагоудерживающих свойств данного материала были определены два ключевых показателя: $T_{св}$ и $H_{вл}$. Хотя $T_{св}$ традиционно измеряется на этапе получения хромового полуфабриката, поскольку она отражает степень организованности и прочности коллагеновой структуры дермы, в данном исследовании данный параметр был дополнительно зарегистрирован и на стадии сырья. Это позволило определить исходный уровень

естественных межволоконных связей, отличающих биологические ткани различных видов рыб. В таблице 4.1 представлены данные по T_{cb} дермы МР.

Таблица 4.1 – Значения T_{cb} , полученные по сырью из шкур морских рыб

Наименования сырья	T_{cb} , °С
Горбуша	33
Форель	39
Треска	40
Семга	41
Камбала	42
Кета	44
Лосось	46

Как видно, этот показатель варьируется от 33 °С у горбуши до 46 °С у лосося. Подобная градация указывает на возрастание плотности структуры дермы и количества межволоконных связей по направлению от горбуши к лососю. Таким образом, кожевенное сырьё, полученное из шкур ЛР, обладает наибольшей степенью природной структурной организованности среди исследованных МР. В таблице 4.2 приведены значения T_{cb} из шкур РР.

Таблица 4.2 – Значения T_{cb} , полученные по сырью из шкур РР

Наименование сырья	T_{cb} , °С
Щука	52
Судак	53
Сом	55
Сазан	56

Анализ данных, приведенных в таблице 4.2, показывает, что температура сваривания возрастает по мере перехода от щуки (52 °С) к сазану (56 °С). Важно отметить, что эти значения превышают аналогичные показатели для сырья морских рыб, но при этом уступают температуре сваривания шкур млекопитающих, таких как крупный рогатый скот. Данный факт подчёркивает, что кожевенное сырьё рыб речного происхождения занимает промежуточное положение по структурной

плотности дермы, а сам процесс выделки кож из шкур рыб требует особого технологического подхода, отличного от применяемого к шкурам млекопитающих.

Содержание влаги в структуре дермы сырья морских и речных рыб представлено в таблицах 4.3 и 4.4.

Таблица 4.3 – Содержание влаги в шкурах морских рыб

Вид сырья	$H_{вл}$ в сырье, %
Горбуша	49
Форель	52
Треска	50
Семга	51
Камбала	48
Кета	53
Лосось	46

Результаты содержания влаги (таблица 4.3) в сырье морских рыб мокросоленого способа консервирования показывают, что количество влаги в дерме морских рыб колеблется в пределах от 46% до 53%, что требует проведения процесса отмоки.

Таблица 4.4 – Содержание влаги в шкурах речных рыб

Вид сырья	$H_{вл}$ в сырье, %
Щука	55
Судак	52
Сом	44
Сазан	40

Из таблицы 4.4 видно, что содержание влаги уменьшается в ряду щука → судак → сом → сазан, что связано, в большей степени, с наличием жира в структуре дермы исследуемых рыб. Содержание влаги в консервированных шкурах речных рыб также свидетельствует о необходимости проведения процесса отмоки.

Для выявления возможности влияния ПНЭИ на физические характеристики свойств дермы шкур морских и речных рыб осуществляли варьирование режимов воздействия ПНЭИ данных видов кожевенного сырья. Режимы обработки ПНЭИ

представлены в таблице 4.5. При этом следующие показатели обработки оставались постоянными: $G_{ap}=0,04$ г/с, $P=26,6$ Па. Это связано с получением наиболее эффективного воздействия ПНЭИ в условиях работы ВЧЕ-генератора на $f=13,56$ МГц при пониженных давлениях [145].

Таблица 4.5 – Режимы обработки ПНЭИ объектов исследования

Образцы обработанные ПНЭИ	Мощность разряда, кВт	Время обработки, мин
Опытный №1	0,10	1, 3, 5
Опытный №2	0,35	
Опытный №3	0,77	
Опытный №4	1,08	
Опытный №5	1,55	
Опытный №6	1,80	

Объекты исследования, подвергнутые воздействию ПНЭИ, в дальнейшем по тексту обозначаются как опытные образцы, тогда как необработанные ПНЭИ материалы рассматриваются как контрольные.

Поскольку начальный этап модификации проводился на стадии сырья — до начала жидкостных технологических операций — ключевым параметром, характеризующим состояние дермы, выступает показатель содержания влаги в её структуре. Установлено, что при обработке ПНЭИ образцов сырья вначале происходит снижение количества влаги в сырье, за счет испарения ее из образцов при создании вакуума и воздействия ПНЭИ. Полученные показатели влаги представлены в таблицах 4.6, 4.7 (для морских и речных рыб).

Таблица 4.6 – Содержание влаги в дерме морских рыб под влиянием ПНЭИ

Опытные образцы, обработанные ПНЭИ	Изменение содержания влаги в сырье шкур морских рыб, %																				
	Горбуша			Форель			Семга			Кета			Лосось			Треска			Камбала		
Время обработки	1	3	5	1	3	5	1	3	5	1	3	5	1	3	5	1	3	5	1	3	5
№1 - $W_p=0,10$ кВт	37,2	32,6	30,1	35,9	28,8	27,7	35,2	28,7	27,5	39,0	33,1	31,9	37,0	31,8	30,6	35,1	28,9	27,8	36,1	28,4	27,8
№2 - $W_p=0,35$ кВт	36,7	35,6	28,5	34,0	27,9	26,3	33,1	27,4	26,5	38,1	31,2	30,0	35,1	29,6	29,0	33,5	27,2	27,0	35,7	27,8	27,4
№3 - $W_p=0,77$ кВт	34,5	26,8	24,4	33,2	26,3	23,4	32,8	27,1	25,4	36,9	30,0	28,9	34,8	29,4	28,8	34,8	26,8	26,6	34,5	27,2	27,0
№4 - $W_p=1,08$ кВт	32,1	25,4	23,4	32,8	25,9	22,8	30,3	26,8	24,3	35,7	28,8	28,6	32,1	27,2	27,0	31,7	25,2	25,0	33,7	26,5	26,0
№5 - $W_p=1,55$ кВт	30,2	23,8	22,8	30,4	23,6	22,7	28,8	23,4	23,8	33,1	28,0	28,0	30,6	26,3	26,0	30,6	24,1	24,0	31,6	25,8	25,3
№6 - $W_p=1,30$ кВт	28,0	23,0	22,1	27,9	22,9	22,0	27,7	23,1	23,1	31,8	27,8	27,0	30,1	26,0	25,9	28,9	23,5	23,2	29,6	25,2	24,9
Контрольный образец без модификации	49			52			51			53			46			50			48		

Как показывают данные таблицы 4.6, изменение содержания влаги в шкурах морских рыб напрямую зависит от параметров плазменной обработки. Установлено, что воздействие ПНЭИ приводит к снижению влажности дермы по сравнению с контрольными образцами, не подвергавшимися модификации. Наиболее выраженное обезвоживание наблюдается при мощности разряда $W_p = 1,55$ кВт.

Таблица 4.7 – Изменение содержания влаги в дерме речных рыб под влиянием ПНЭИ

Образцы, обработанные ПНЭИ с мощностью разряда W_p , кВт	Изменение содержания влаги в сырье шкур речных рыб, %			
	Щука	Судак	Сом	Сазан
$W_p=1,08$	32,8	33,1	26,5	25,2
$W_p=1,55$	29,1	29,7	25,3	24,8
$W_p=1,80$	24,8	24,6	23,5	22,4
Контрольный образец без модификации	55,0	52,0	44,0	40,0

Снижение содержания влаги под воздействием плазмы прослеживается и для речных рыб. При этом также, с повышением мощности разряда ПНЭИ при обработке происходит наибольшее снижение влаги из дермы речных рыб.

Как видно, из таблиц 4.6 и 4.7 наименьшее содержание влаги наблюдается у морских и речных рыб, имеющих большее количество натуральных липидов в структуре дермы (семга, сазан). Исходя из результатов (таблиц 4.1-4.4, 4.6-4.7) можно выбрать следующие наилучшие режимы обработки ПНЭИ сырья из шкур морских и речных рыб.

Морские рыбы:

Ar – плазмообразующий газ;

G – расход газа – 0,04г/с;

P – давление в камерах – 26,6 Па;

T – продолжительность обработки – 3 мин.;

W_p – мощность разряда – 1,55кВт.

Речные рыбы:

Ar – плазмообразующий газ;

G – расход газа – 0,04г/с;

P – давление в камерах – 26,6 Па;

T – продолжительность обработки – 3 мин.;

W_p – мощность разряда – 1,80кВт.

Как видно из выше приведенных режимов, структура кожи морских рыб существенно отличается от структуры кожи речных рыб. Использование W_p для морских рыб, которые применены для речных рыб приводит к частичной деструкции. Это связано с тем, что несмотря на единую структуру, прочность связей у речных рыб значительно выше, что связано с тем, что и коэффициент диэлектрической проницаемости речных рыб выше.

4.2 Экспериментальные исследования влияния обработки дермы рыб ПНЭИ при протекании отмочно-зольных и преддубильных процессов в производстве хромового полуфабриката из сырья рыб

В отличие от выделки кожевенных полуфабрикатов из традиционного сырья, в настоящее время отсутствует стандартизированная технологическая схема переработки рыбьих шкур в кожевенные материалы. При этом следует подчеркнуть, что сырьё рыбного происхождения обладает рядом специфических особенностей, влияющих на технологию его переработки. Одной из них является относительно высокая концентрация природных липидов в структуре дермы — по результатам предварительных исследований она колеблется в пределах от 5 до 13%. Это обстоятельство обуславливает необходимость обязательного проведения стадии обезжиривания перед применением потока низкоэнергетических ионов.

Учитывая специфический запах рыбного сырья, рекомендуется в процессе отмоки добавлять отдушку-ароматизатор в количестве 1%. В качестве средства для отмоки рекомендуется применять неионогенный ПАВ в количестве от 3% до 5% от массы сырья.

К числу ключевых параметров, подлежащих контролю на этапе проведения отмоки, относятся уровень влажности дермы и температура сваривания. Для оценки влияния данной технологической операции указанные характеристики свойств определялись как до, так и после её осуществления. На рисунках 4.1–4.4 представлены графические зависимости, отражающие изменение $H_{вл}$ и $T_{св}$ шкур МР под воздействием различных режимов обработки потоком низкоэнергетических ионов при пониженном давлении.

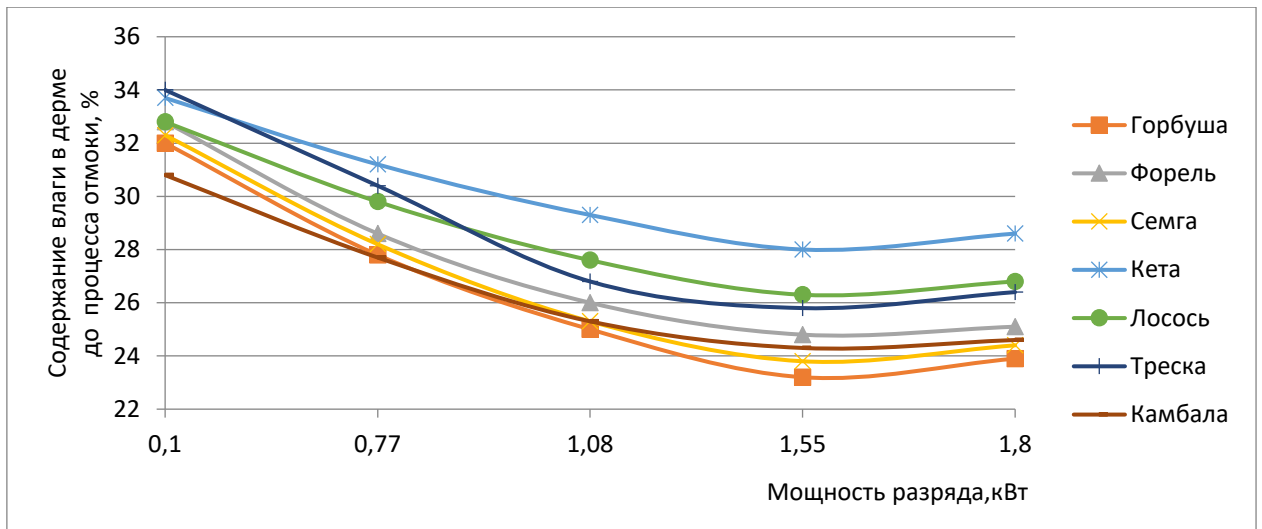


Рисунок 4.1 – Изменение $H_{вл}$ в сырье из шкур МР до процесса отмоки от W_p ($G=0,04$ г/с, $P=26$ Па, $t=3$ мин)

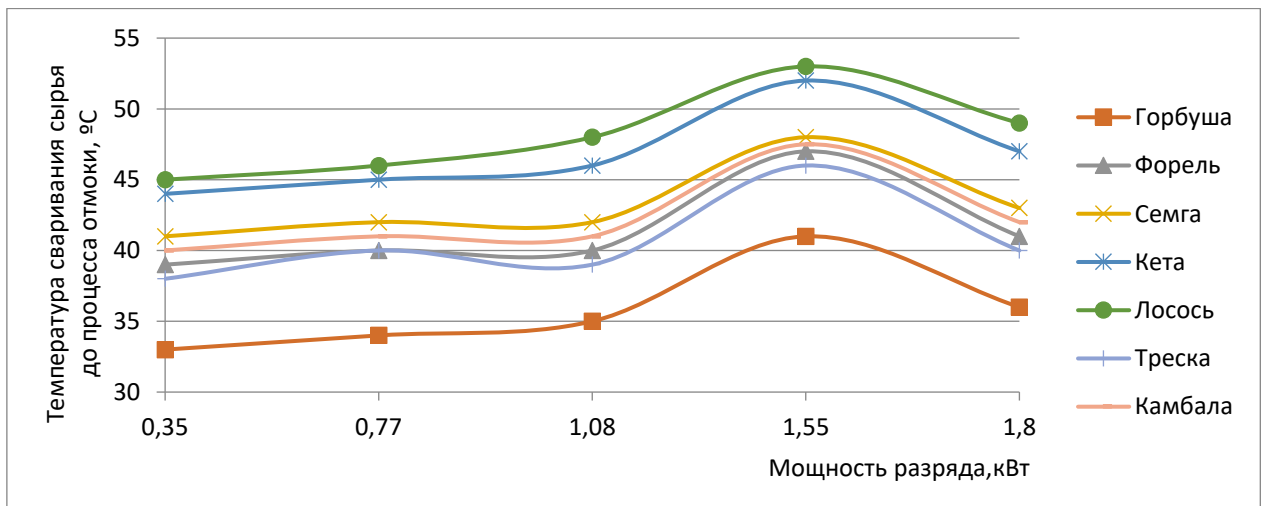


Рисунок 4.2 – Изменение $T_{св}$ сырья из шкур МР до процесса отмоки от W_p ($G=0,04$ г/с, $P=26$ Па, $t=3$ мин)

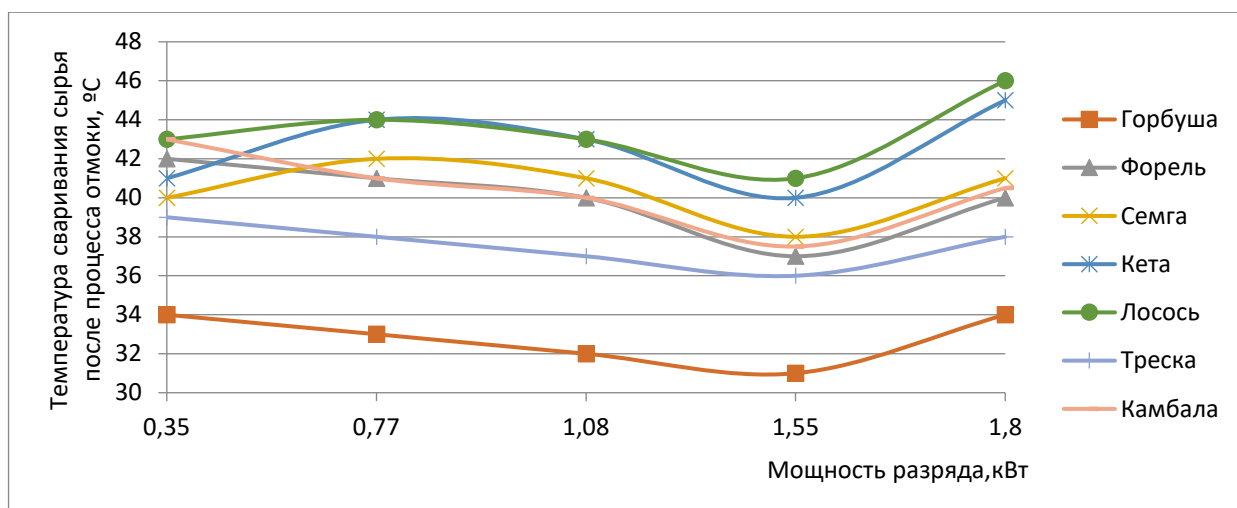


Рисунок 4.3 – Изменение $T_{св}$ сырья из шкур МР после процесса отмоки от W_p ($G=0,04$ г/с, $P=26$ Па, $t=3$ мин)

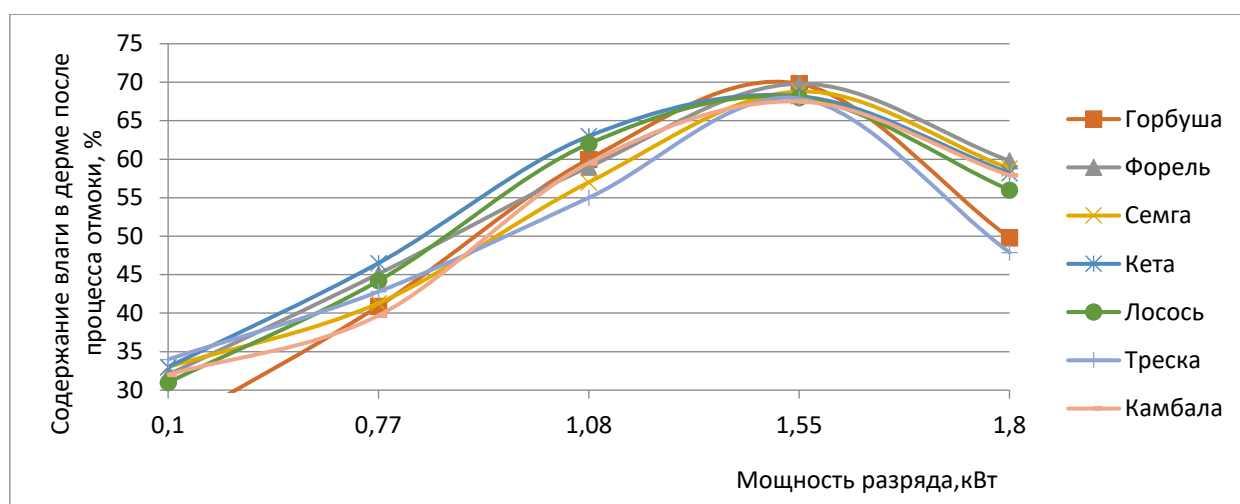


Рисунок 4.4 – Изменение $H_{вл}$ в сырье из шкур МР после процесса отмоки от W_p ($G=0,04$ г/с, $P=26$ Па, $t=3$ мин)

К числу ключевых параметров, подлежащих контролю на этапе проведения отмоки, относятся уровень влажности дермы и температура сваривания. Для оценки влияния данного технологического процесса указанные характеристики свойств определялись как до, так и после её осуществления. На рисунках 4.1–4.4 представлены графические зависимости, отражающие изменение $H_{вл}$ и $T_{св}$ шкур МРб под воздействием различных режимов обработки потоком низкоэнергетических ионов при пониженном давлении.

На основании анализа представленных данных можно заключить, что для шкур морских рыб наилучший эффект модификации достигается при следующих параметрах ПНЭИ: мощность разряда $W_p = 1,55$ кВт, давление $P = 26$ Па, расход плазмообразующего газа $G = 0,04$ г/с и продолжительность обработки $t = 3$ минуты.

С целью уточнения оптимальных условий модификации сырья из шкур морских и речных рыб была проведена статистическая обработка экспериментальных данных [223] на примере образцов горбуши и судака. Методика включала оценку адекватности полученных уравнений регрессии и степени корреляционной зависимости между экспериментальными и расчетными значениями. Статистическая значимость устанавливалась на основе анализа степени отклонения эмпирических точек от теоретической регрессионной линии в корреляционном поле. Для линейной зависимости параметров использовался парный коэффициент корреляции как количественная мера прочности связи между переменными. Значения коэффициентов парной корреляции, рассчитанные для образцов шкур горбуши и судака, представлены соответственно в таблицах 4.8 и 4.9.

Таблица 4.8 – Коэффициенты парной корреляции показателей свойств МР горбуши

Переменная	W_p , кВт	До процесса отмоки		После процесса отмоки	
		$H_{вл}$, %	$T_{св}$, °С	$H_{вл}$, %	$T_{св}$, °С
W_p	1,000000	-0,708430	0,706013	-0,349316	-0,405269
$H_{вл}$ до отмоки, %	-0,708430	1,000000	-0,999052	0,725823	0,755123
$T_{св}$ до отмоки, °С	0,706013	-0,999052	1,000000	-0,751086	-0,779669
$H_{вл}$ после отмоки, %	-0,349316	0,725823	-0,751086	1,000000	0,998146
$T_{св}$ после отмоки, °С	-0,405269	0,755123	-0,779669	0,998146	1,000000

Анализ значений, приведённых в таблице 4.8, свидетельствует о наличии сильной положительной связи между температурой сваривания

сырья до проведения отмоки и содержанием влаги после её завершения. Это подтверждается высоким значением парного коэффициента корреляции, равным 0,89, что указывает на статистическую значимость зависимости и её приближение к линейной связи.

На рисунке 4.5 представлена графическая интерпретация зависимости между $T_{св}$ шкур МР горбуши до отмоки и параметрами W_p , а также уровня влажности материала до проведения отмочного процесса. Для описания данной зависимости было составлено регрессионное уравнение, построенное на основе метода наименьших квадратов:

$$T_{св} = 65,01684 - 0,59366 * x - 0,99098 * y$$

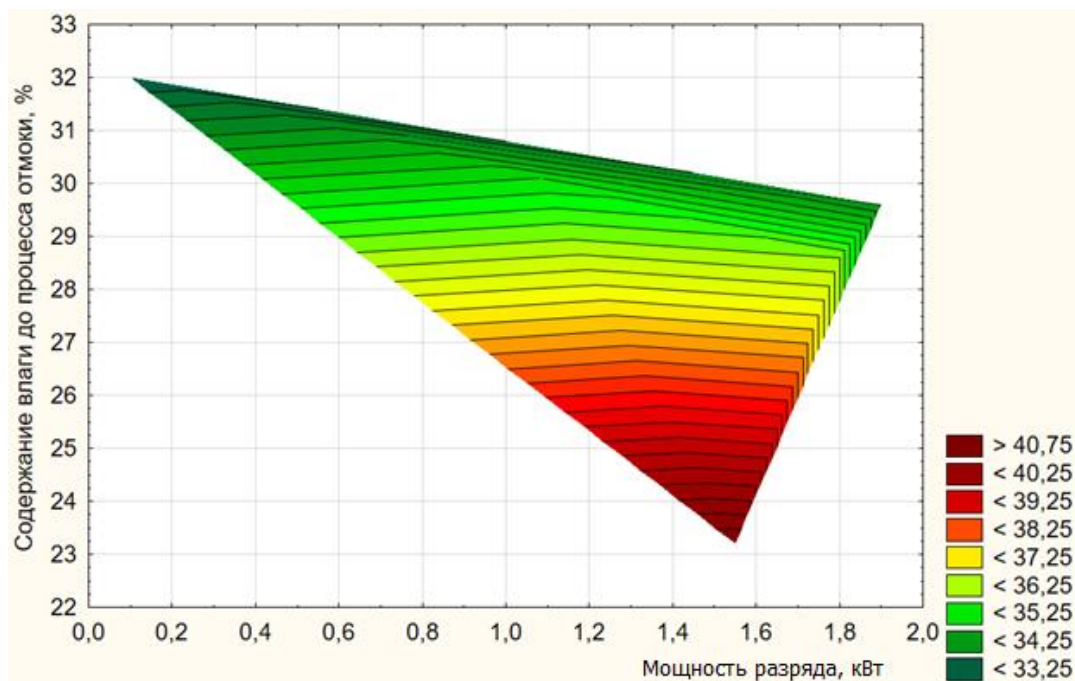


Рисунок 4.5 - Зависимость $T_{св}$ шкур МР (горбуши) до процесса отмоки от W_p (x) и $H_{вл}$ до отмоки (y)

На основании анализа установлено, что $W_p = 1,55$ кВт, наблюдается наименьшее $H_{вл}$ в сырье до начала отмоки, а также достигается наибольшее значение $T_{св}$ на этом этапе технологического процесса.

На рисунке 4.6 представлена взаимосвязь $T_{св}$ после завершения отмоки и двух ключевых параметров: W_p и уровня остаточной влаги в сырье. Для

описания этой зависимости построено уравнение регрессии, с использованием метода наименьших квадратов:

$$T_{\text{св}} = 14,2741 - 1,9291 * x + 0,323 * y$$

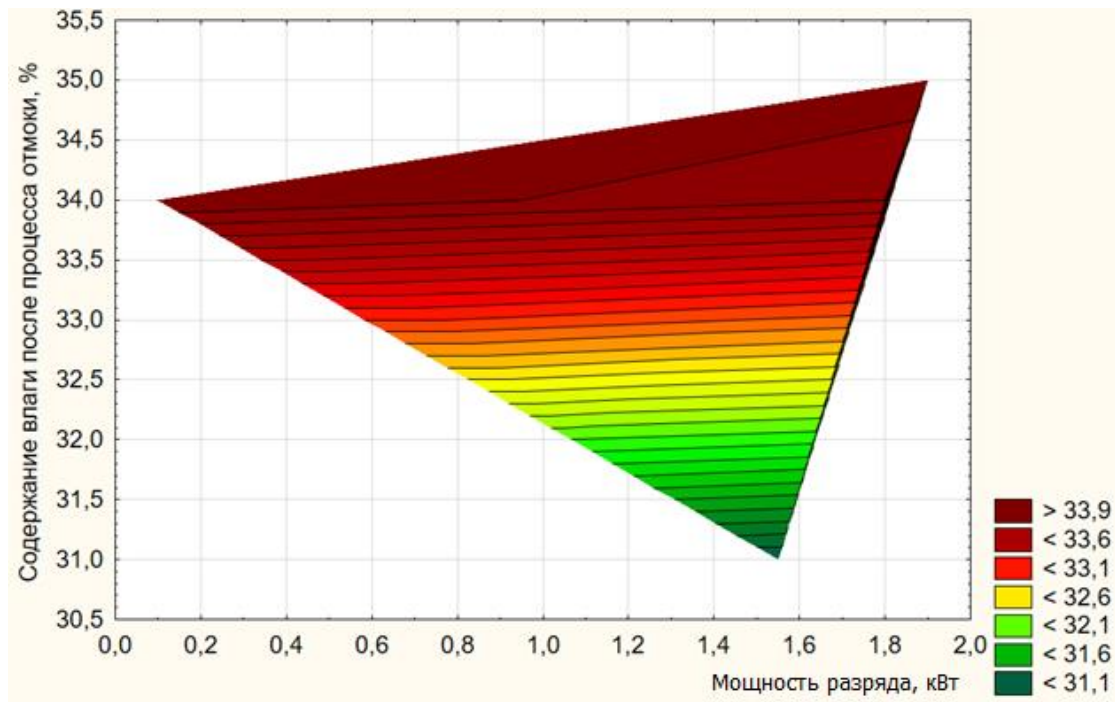


Рисунок 4.6 - Изменение $T_{\text{св}}$ шкур МР (горбуши) после процесса отмоки от $W_p(x)$ и $H_{\text{вл}}$ после процесса отмоки (y)

Таким образом, можно сделать вывод, что при воздействии ПНЭИ с мощностью разряда 1,55 кВт на сырьё из шкур морских рыб, после проведения отмоки наблюдается наибольшее влагосодержание, сопровождающееся снижением температуры сваривания. Это может свидетельствовать о частичном разрушении структурных связей, сформированных до отмоки, и активном поглощении влаги вследствие изменения структуры дермы.

Рисунок 4.7 иллюстрирует изменение $H_{\text{вл}}$ в сырье после стадии отмоки в соответствии с варьированием W_p и $T_{\text{св}}$, зафиксированной до начала обработки. Для количественного описания взаимосвязи между параметрами использовано уравнение, составленное по методу наименьших квадратов.

$$H_{\text{вл}} = 47,6919 + 1,8276 * x + 0,4772 * y$$

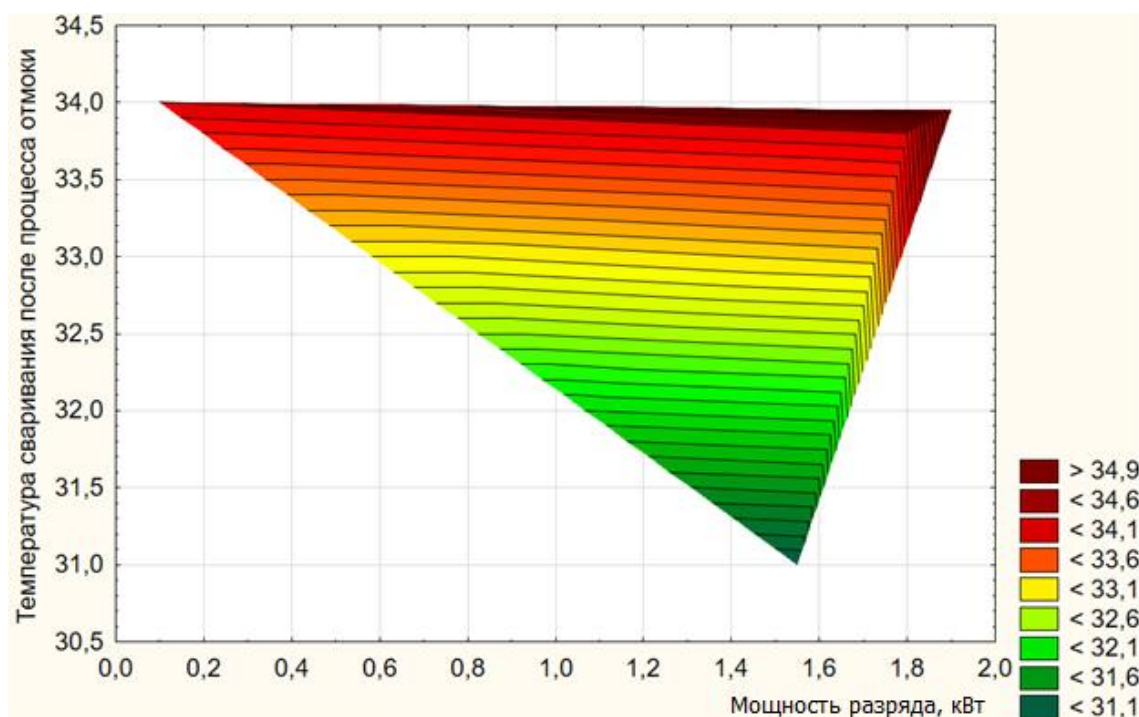


Рисунок 4.7 - Изменение $H_{\text{вл}}$ шкур МР (горбуши) после процесса отмоки от $W_p(x)$ и $T_{\text{св}}$ до процесса отмоки (y)

На основании аналогичного подхода к анализу свойств сырья шкур речных рыб, для них установлен наиболее эффективный режим воздействия ПНЭИ: $W_p = 1,80$ кВт, $P = 26$ Па, $G = 0,04$ г/с, $t = 3$ минуты.

Таблица 4.9 – Коэффициенты парной корреляции показателей свойств РР судака

Переменная	W_p , кВт	До процесса отмоки		После процесса отмоки	
		$H_{\text{вл}}$, %	$T_{\text{св}}$, °С	$H_{\text{вл}}$, %	$T_{\text{св}}$, °С
W_p	1,000000	-0,923236	0,950369	-0,949078	0,908022
$H_{\text{вл}}$ до отмоки, %	-0,923236	1,000000	-0,979221	0,993289	-0,966845
$T_{\text{св}}$ до отмоки, °С	0,950369	-0,979221	1,000000	-0,984878	0,986479
$H_{\text{вл}}$ после отмоки, %	-0,949078	0,993289	-0,984878	1,000000	-0,961144
$T_{\text{св}}$ после отмоки, °С	0,908022	-0,966845	0,986479	-0,961144	1,000000

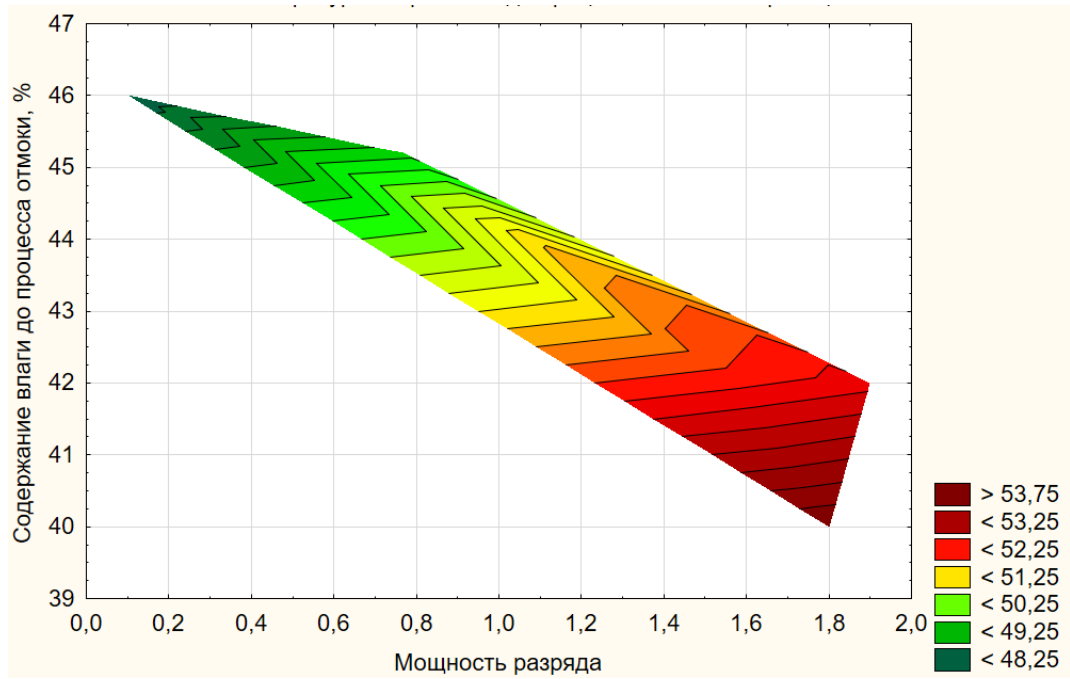


Рисунок 4.8 - Изменение $T_{св}$ шкур РР (судака) до процесса отмоки от $W_p(x)$ и $H_{вл}$ до отмоки (y)

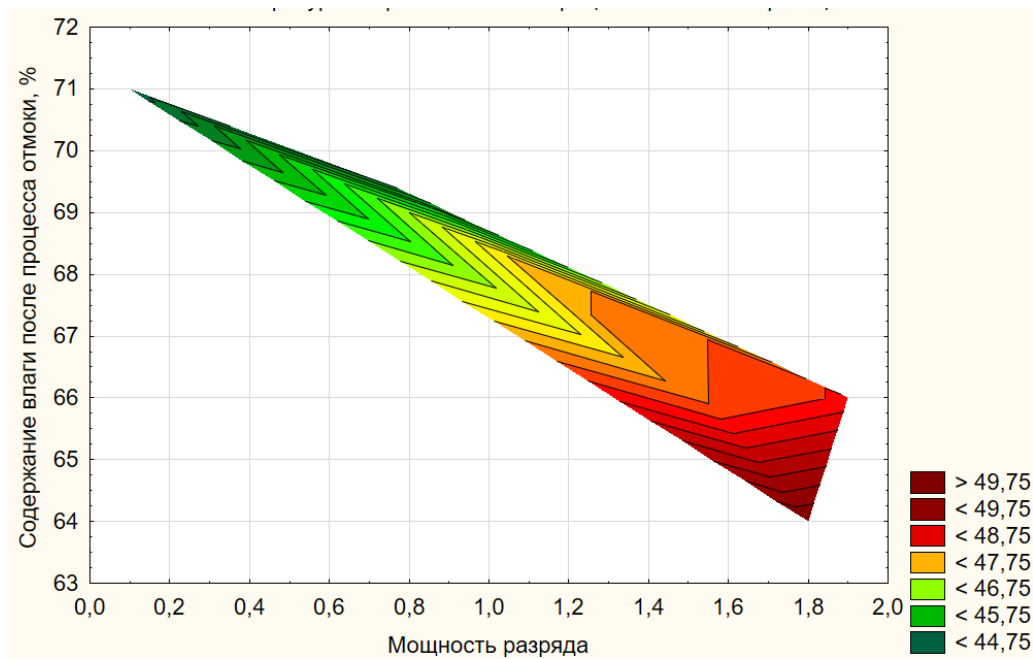


Рисунок 4.9 - Изменение $T_{св}$ шкур РР (судака) после процесса отмоки от $W_p(x)$ и $H_{вл}$ после процесса отмоки (y)

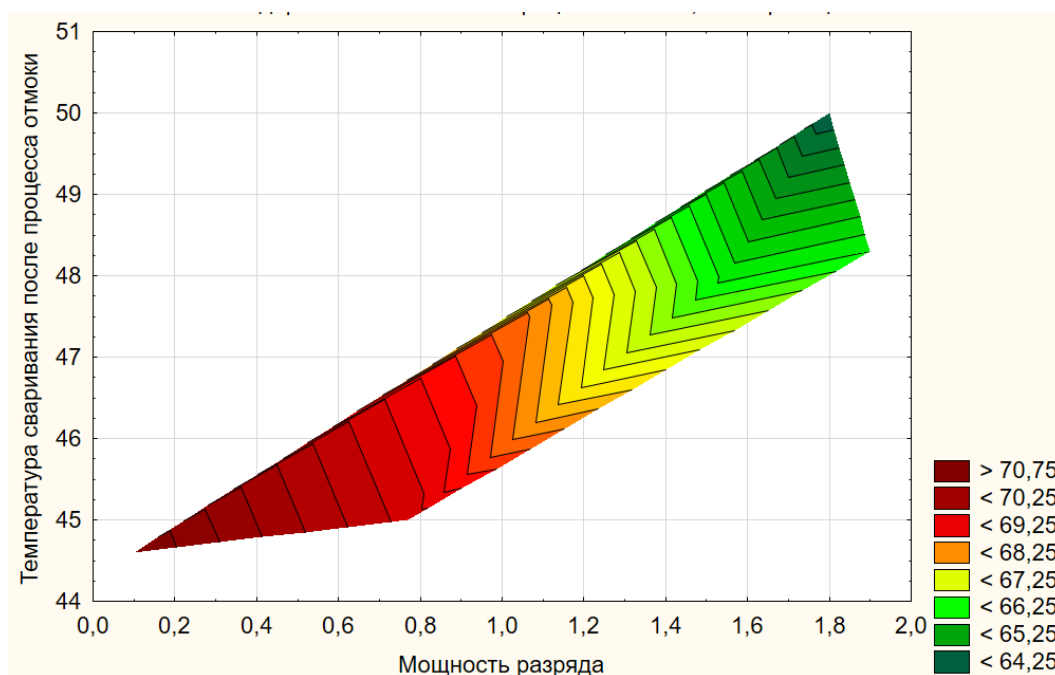


Рисунок 4.10 - Изменение $H_{вл}$ шкур РР (судака) после процесса отмоки от W_p (x) и $T_{св}$ до процесса отмоки (y)

Таким образом, было выявлено, что повышение $T_{св}$ сырья из шкур МР и РР до стадии отмоки сопровождается увеличением $H_{вл}$ в дерме после её завершения. При этом остальные параметры не продемонстрировали статистически значимой взаимосвязи. Указанная закономерность позволила обосновать целесообразность применения режима плазменной обработки ПНЭИ с мощностью разряда $W_p = 1,55$ кВт, давлением $P = 26$ Па, расходом газа $G = 0,04$ г/с и продолжительностью воздействия $t = 3$ минуты [144-145]. Этот режим согласуется с ранее установленными экспериментально оптимальными параметрами модификации.

Для кожевенного сырья речных рыб, на основе анализа зависимостей, представленных на рисунках 4.8–4.10, подтверждается эффективность обработки ПНЭИ в условиях: плазмообразующий газ — аргон, давление в камере $P = 26,6$ Па, расход газа $G = 0,04$ г/с, длительность обработки $t = 3$ минуты, мощность разряда $W_p = 1,80$ кВт.

С целью верификации указанного режима как наиболее рационального проведены дополнительные исследования по оценке изменения $H_{вл}$ после

процесса отмоки при модификации ПНЭИ ($W_p = 1,55$ кВт) для всех видов шкур МР, рассмотренных в работе. Сравнительные результаты с контрольными образцами приведены на рисунке 4.11.

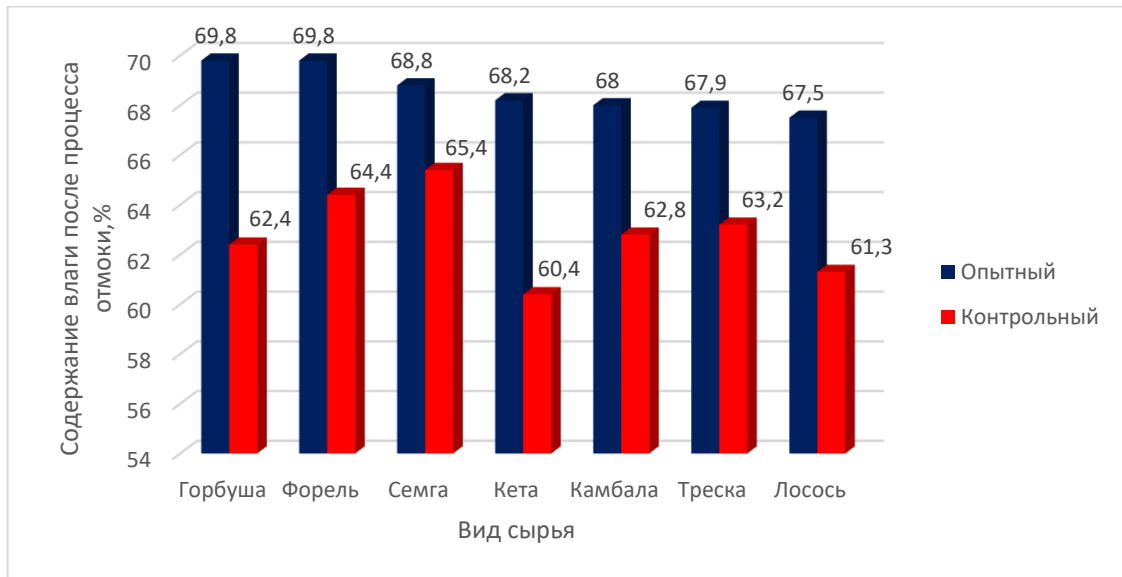


Рисунок 4.11 - Воздействие ПНЭИ-обработки сырья из шкур МР на $H_{вл}$ после процесса отмоки

В результате воздействия потока низкоэнергетичных ионов при пониженном давлении дерма шкур МР подвергается множественным физико-химическим изменениям, включая частичное разрушение межпучковых связей, что способствует перестройке её структурной организации. Одновременно с этим, под действием вакуума и самих ионных потоков происходит потеря определённого объёма влаги, что приводит к сближению коллагеновых волокон и повышению температуры сваривания, отражающей степень плотности и структурированности дермы.

На последующих этапах выделки, в условиях жидкостных технологических процессов, предварительно модифицированное ПНЭИ сырьё демонстрирует более интенсивное влагопоглощение, в результате чего $H_{вл}$ в опытных образцах возрастает в среднем на 13 % по сравнению с контрольными. Этот эффект свидетельствует о высокой реакционной способности модифицированного материала и обоснованности использования ПНЭИ для интенсификации технологических стадий.

Учитывая выявленное влияние ПНЭИ на кинетику водообмена, особый интерес представляют возможности сокращения продолжительности процесса отмоки. В этой связи была проведена серия экспериментов, в рамках которых определялось содержание влаги в дерме рыбьих шкур на различных временных этапах отмоки — через 4, 6, 12 и 18 часов от старта процесса. Результаты исследований представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Влияние ПНЭИ на $N_{вл}$ в сырье из шкур МР в процессе отмоки

Образец сырья из ШР		$N_{вл}$, % после			
		4 часов	6 часов	12 часов	18 часов
Горбуши	контрольный	60,10	60,40	61,80	62,4
	опытный	65,00	65,10	68,40	69,8
Форели	контрольный	60,15	60,30	62,5	64,4
	опытный	65,00	65,10	65,8	69,2
Семги	контрольный	61,30	62,65	63,70	65,4
	опытный	65,10	65,20	65,80	68,8
Кеты	контрольный	57,5	58,00	58,90	60,4
	опытный	65,10	65,00	65,7	68,2
Лосося	контрольный	58,6	59,10	60,20	61,3
	опытный	65,10	65,00	65,5	67,5
Трески	контрольный	58,7	59,8	60,3	63,2
	опытный	65,10	65,2	66,2	67,9
Камбалы	контрольный	59,8	60,2	61,1	62,8
	опытный	65,5	65,8	66,9	68,0

Анализ значений, представленных в таблице 4.10, позволяет сделать вывод о том, что обработка сырья из шкур морских рыб потоком низкоэнергетичных ионов при мощности разряда $W_p = 1,55$ кВт способствует значительному ускорению процесса отмоки. Уже спустя 4 часа обработки достигается необходимый уровень влагонасыщения — не менее 65 %, что соответствует состоянию, близкому к парному, и позволяет перейти к последующим технологическим стадиям [229]. Это означает, что продолжительность отмоки может быть сокращена в четыре раза по сравнению с традиционными методами.

Таким образом, применение ПНЭИ-модификации к шкурам морских рыб, прошедшим мокрым солением, обеспечивает выраженную

интенсификацию стадии отмоки, позволяя достичь требуемой степени обводнения в течение всего 4 часов. При этом распределение влаги по площади шкуры происходит равномерно, охватывая все топографические участки материала, что повышает однородность и качество подготовительного этапа выделки.

Влияние обработки ПНЭИ сырья морских рыб в основных технологических процессах (на примере трески) можно проследить на диаграмме (рисунок 4.12).

Зависимость $T_{св}$ шкуры трески обработанной плазмой от проведения основных процессов производства кожи показана на рисунке 4.12.

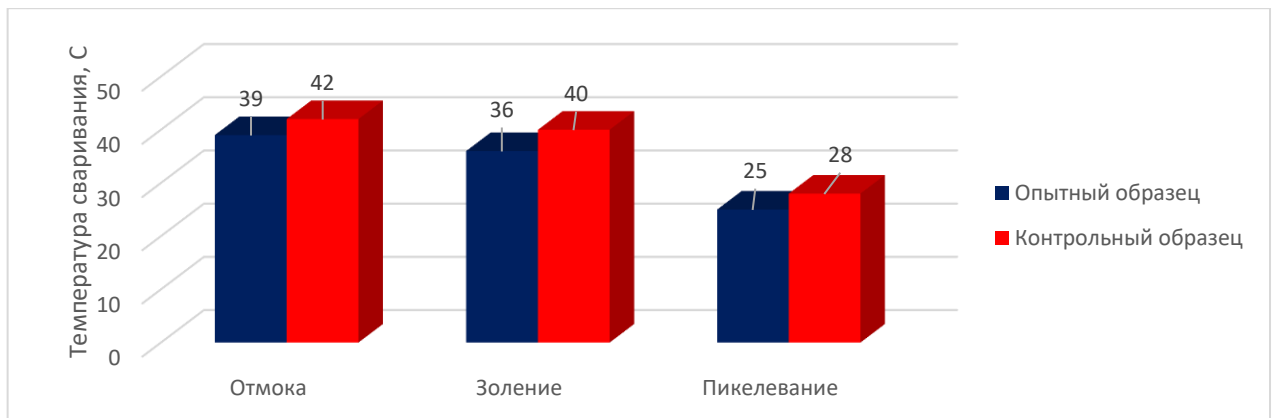


Рисунок 4.12 – Диаграмма изменения $T_{св}$ шкур трески в основных подготовительных процессах производства кожи

Отмочно-зольные и преддубильные процессы производства кож направлены на разделение структуры и удаление растворимых белков.

Один из основных технологических процессов производств кожи является процесс золениа, в результате проведения которого измеряется, т.е. разделяется структура дермы, что хорошо прослеживается по снижению температуры сваривания. Результаты исследования изменения температуры сваривания в процессе золениа шкур морских рыб представлена на рисунке 4.13.

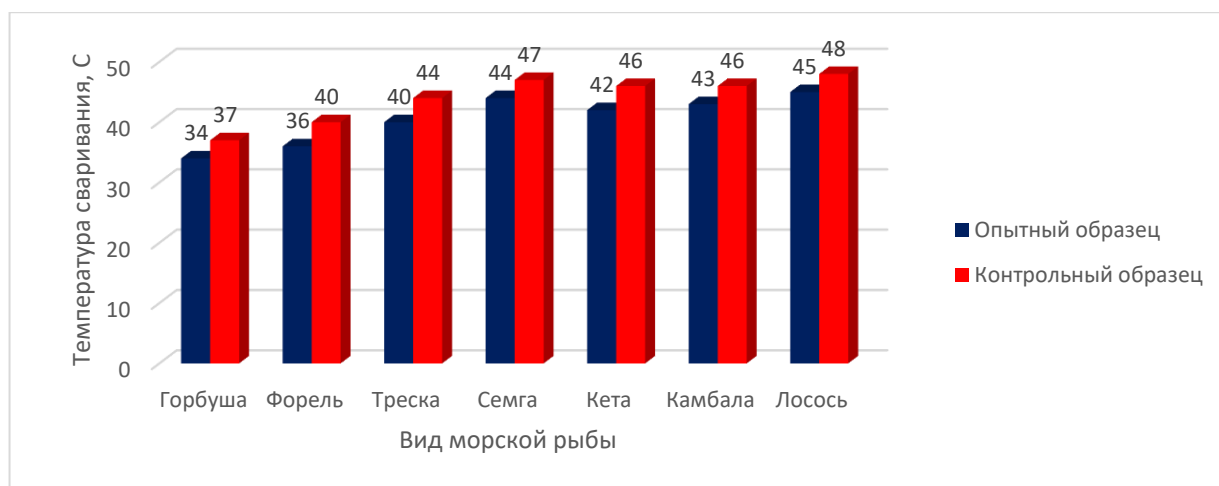


Рисунок 4.13 – Изменения $T_{св}$ голя морских рыб после процесса золения под влиянием ПНЭИ

Анализ данных, представленных на рисунке 4.13, показывает снижение $T_{св}$ на 3–4 °C у образцов, подвергнутых модификации потоком низкоэнергетичных ионов, в сравнении с контрольными образцами прошедшими золение. Этот результат указывает на более выраженное разволокнение дермы в модифицированных образцах, что облегчает последующее проникновение реагентов.

На основании полученных результатов можно рекомендовать проведение золения шкур МР, обработанных ПНЭИ, при длительности 1–2 часа с использованием Na_2S и $Ca(OH)_2$. Это обеспечивает более полное разделение структурных элементов дермы и, как следствие, улучшает подготовку голя к преддубильным стадиям и непосредственному дублированию, повышая эффективность этих стадий.

С целью верификации выбранного режима плазменной модификации были также исследованы особенности воздействия ПНЭИ на дерму шкур РР, в частности — щуки. Для этого провели сравнительный анализ шести режимов обработки, направленных на формирование гидрофильной структуры в высокомолекулярных компонентах дермы, что особенно важно для интенсификации предварительных этапов технологического процесса [227]. Конкретные параметры режимов модификации приведены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Режимы обработки ПНЭИ сырья шкур РР

Наименование параметров	Режимы					
	1	2	3	4	5	6
Плазмообразующий газ	Ar-аргон					
Расход газа, G, г/сек	0,04					
Давление в разрядной камере, P, Па	26,6					
Мощность разряда, W_p , кВт	1,30	1,60	1,68	1,80	1,90	2,00
Время обработки, t, мин.	3	3	3	3	3	3

На рисунке 4.14 представлена гистограмма зависимости температуры сваривания дермы шкуры щуки от мощности разряда после процесса отмоки.

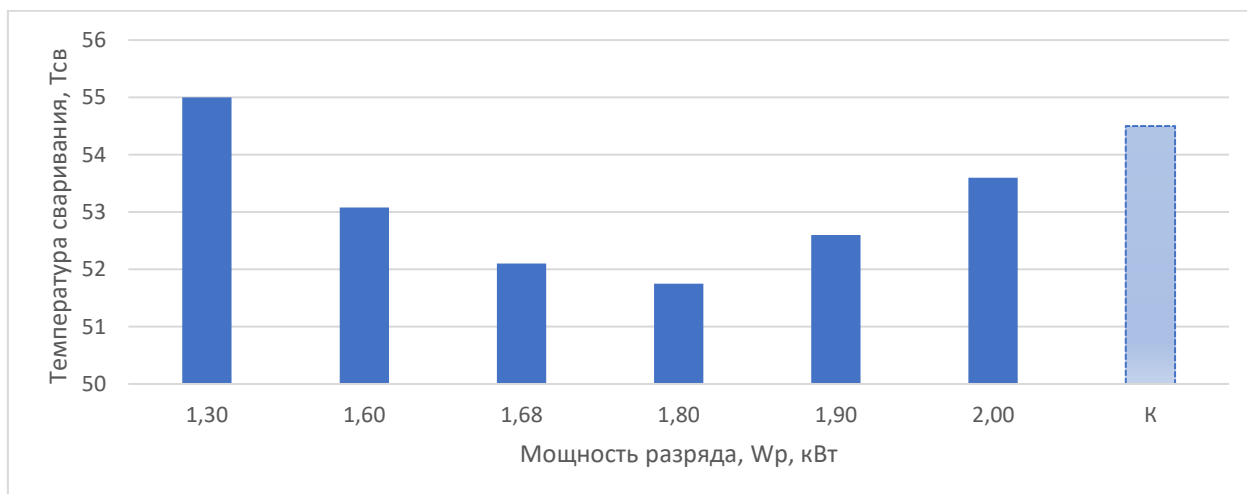


Рисунок 4.14 - Изменение $T_{св}$ модифицированной плазмой дермы шкуры щуки после процесса отмоки (в сырье)

- Образцы сырья шкурки щуки обработанные ПНЭИ при разных значениях W_p
- Контрольный образец шкурки щуки без обработки ПНЭИ

Как видно, из диаграммы на рисунке 4.14 температура сваривания опытных образцов в ряде режимов ниже температуры сваривания контрольного образца, что связано с повышением влаги при плазменной обработке после отмоки и разделением, а также с удалением пучков дермы растворимых белков. Анализ показателей температуры сваривания дермы после обработки ПНЭИ показал наилучший режим воздействия плазмы на

дерму речных рыб с мощностью разряда $W_p=1,80$ кВт (остальные параметры режимов обработки представлены в таблице 4.11).

Анализ влияния обработки режимов ПНЭИ на свойства дермы речных рыб под влиянием обработки ПНЭИ на примере сазана и судака показано в таблицах 4.12-4.13.

Таблица 4.12 - Влияние режимов ПНЭИ на $H_{вл}$ шкур сазана (остальные параметры режимов плазмы аналогичны обработке морских рыб с разными мощностями разряда)

Режимы обработки	$H_{вл}$, %
Режим 1 $W_p=1,30$ кВт	55
Режим 2 $W_p=1,60$ кВт	56
Режим 3 $W_p=1,68$ кВт	58
Режим 4 $W_p=1,80$ кВт	60
Режим 5 $W_p=1,90$ кВт	55
Режим 6 $W_p=2,00$ кВт	53
Контрольный (без ПНЭИ)	51

Таблица 4.13 - Результаты обработки ПНЭИ шкуры судака при $W_p=1,80$ кВт на $H_{вл}$ и $T_{св}$

Параметры образцов	Опытный с ПНЭИ	Контрольный без ПНЭИ
$T_{св}$ до отмоки, °С	54	56
$T_{св}$ после отмоки, °С	50	53
$H_{вл}$ до отмоки, %	40	55
$H_{вл}$ после отмоки, %	64	58

Как видно из таблиц 4.12 и 4.13 наилучшие результаты по содержанию влаги в модифицированных шкурах сазана и судака получены при обработке ПНЭИ с мощностью разряда $W_p=1,80$ кВт.

Контроль процесса отмоки проводится с целью доведения шкуры до состояния близкого к парному. На рисунке 4.15 показано содержание влаги (обводненности) в структуре дермы шкуры сома, которое должно быть не менее 65%, что является показателем подготовленности кожной ткани шкуры к последующим процессам производства кожи.

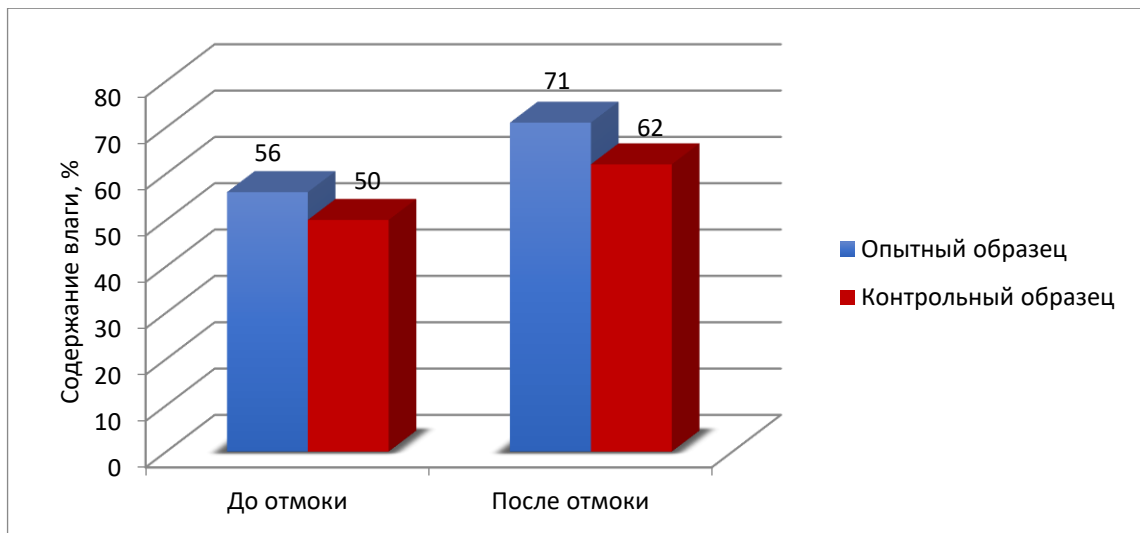


Рисунок 4.15 - Показатели содержание влаги кожной ткани шкур сома

Как видно из рисунка 4.15 опытный образец, обработанный ПНЭИ имеет после отмоки содержание влаги на 5% выше, чем контрольный, что говорит о лучшем разделении структуры дермы шкуры сома и большим удалением межволоконных растворимых белков.

Таким образом, найден гидрофильный режим обработки сырья шкур речных рыб ПНЭИ, позволяющий увеличить проникновение химических жидкостных реагентов в структуру дермы и сократить продолжительность процесса.

В таблицах 4.14-4.16 представлены результаты исследований модифицированной ПНЭИ дермы шкур речных рыб: сазана, судака, сома по температуре сваривания после всех жидкостных процессов от отмоки до дубления при сравнении с образцами, не обработанными плазмой.

Таблица 4.14 – $T_{св}$ дермы полуфабрикатов из шкур сазана по основным технологическим процессам выделки до и после применения ПНЭИ

Жидкостные процессы	$T_{св}$, контрольного образца, °С	$T_{св}$, полуфабриката, обработанного ПНЭИ, °С
Сырье	61	63
Отмока	59	57
Золение	51	48
Пикелевание	42	31
Дубление	88	96

Таблица 4.15 - $T_{св}$ дермы полуфабриката из шкур судака по технологическим процессам до и после применения ПНЭИ

Жидкостные процессы	$T_{св}$, контрольного образца, °С	$T_{св}$, полуфабриката, обработанного ПНЭИ, °С
Сырье	54	56
Отмока	51	52
Золение	47	44
Пикелевание	39	33
Дубление	82	90

Таблица 4.16 - $T_{св}$ кожной ткани шкур сома в технологических процессах производства кожи до и после применения ПНЭИ

Процессы	$T_{св}$ образцов, °С	
	Контрольный	Опытный
До обработки ННТП	50	53
Отмока- обезжиривание	50	46
Золение	46	43
Пикелевание	39	29
Дубление	70	83

Анализ результатов, представленных в таблицах 4.14-4.16 показывает, что происходит снижение температуры сваривания дермы шкур речных рыб сазана, судака, сома от отмоки до пикелевания, причем наиболее сильное снижение от 11-17°С происходит в процессе пикелевания модифицированного образца и от 7-9°С у образца без обработки плазмой. Это свидетельствует о лучшем разделении микроструктуры дермы после воздействия ПНЭИ, что дает возможность качественно провести процесс дубления. Как видно из таблиц 4.14-4.16, температура сваривания повысилась у всех исследуемых объектов от 8-13°С, что говорит об эффективной диффузии хромового дубителя после воздействия ПНЭИ с образованием новых поперечных связей.

Анализ полученных результатов процессов выделки хромового полуфабриката из сырья морских и речных рыб показал, что температура сваривания дермы у речных рыб значительно выше (от 5°С и до 19°С), что связано во многом со средой обитания: соленая и пресная вода и

необходимости для морских рыб реализовать за счет процесса осмоса, а также при выработке кислорода из морской воды. При этом воздействии соленой воды так или иначе разрушаются поперечные связи в белке шкур рыб и ухудшается упорядоченность структуры шкуры морских рыб и как следствие уменьшение температуры сваривания.

Жизнь в водной среде предъявляет к организму рыб специфические осморегуляторные требования, обусловленные разницей в концентрации растворённых веществ между внутренней средой организма и окружающей водой. Как морские, так и пресноводные рыбы сталкиваются с необходимостью компенсировать осмотические градиенты, возникающие в результате этой разницы.

У морских рыб осмотическое давление крови, как правило, ниже, чем у окружающей солёной воды, в то время как у пресноводных видов рыб оно, наоборот, выше, чем у внешней среды. Хрящевые рыбы относятся к изоосмотическим организмам, однако концентрация солей в их теле значительно уступает уровню, характерному для морской воды. Осмотическое равновесие у таких организмов достигается за счёт увеличенного содержания органических соединений — мочевины и триметиламинооксида — в плазме крови. Избыточные ионы солей удаляются почками и специализированной ректальной железой, связанной с пищеварительным трактом.

Костистые рыбы, в отличие от хрящевых, не являются изоосмотическими и в ходе эволюции приобрели специализированные физиологические механизмы регуляции ионного состава. У морских костистых рыб, вследствие низкой концентрации ионов в их тканях, происходит постоянная потеря воды в результате осмотического давления. Эти потери компенсируются путём активного питья и фильтрации морской воды. Излишки ионов натрия и хлора удаляются через жаберные эпителии, в то время как магний и сульфат-ионы выводятся преимущественно почками.

Пресноводные рыбы, напротив, находятся в среде с низкой концентрацией солей и подвержены постоянному притоку воды. Для

поддержания осмотического баланса они захватывают ионы из окружающей среды через жаберные мембраны, одновременно удаляя излишки воды через мочевыводящие пути.

4.3 Исследования влияния обработки ПНЭИ дермы рыб на процесс дубления и получения хромового полуфабриката из сырья морских и пресноводных рыб

Для выявления закономерностей изменения $T_{св}$ дермы из сырья МР в ходе дубильных процессов производства кож построены диаграммы, показывающие отличие поведения модифицированной ПНЭИ дермы морских рыб от контрольной без обработки (рисунок 4.16).

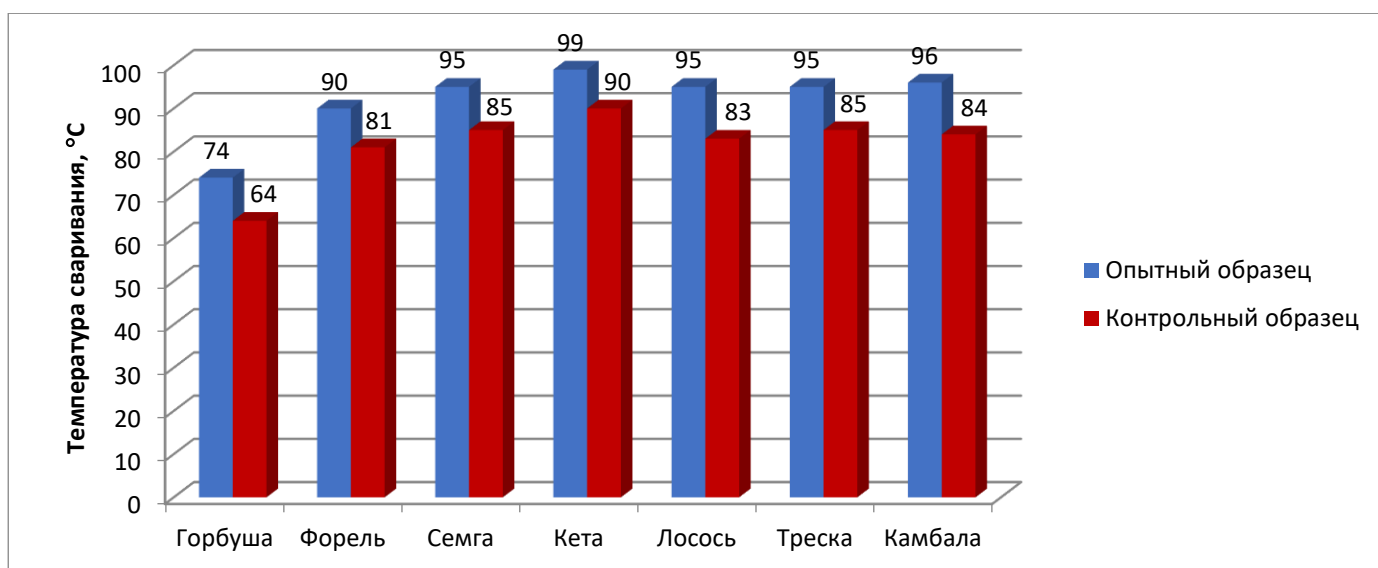


Рисунок 4.16– Диаграмма изменения $T_{св}$ хромового полуфабриката (кожи) из сырья МР после процесса дубления

Как видно на рисунке 4.16 температура сваривания кожи из сырья, модифицированного ПНЭИ значительно выше, чем кожа, не проходившая обработку плазмой. Анализ показателей температуры сваривания подтверждает влияние плазмы на разделение структуры дермы, что в конечном итоге увеличивает связывание хромовых комплексов с активными центрами белка, что и повышает температуру сваривания кожи. Кожа,

обработанная ПНЭИ имеет температуру сваривания на 11-14% выше, чем кожа без обработки плазмой, что способствует повышению прочности кожи и ее эксплуатационных свойств.

Для кожи речных рыб также исследовался процесс дубления.

В качестве критерия прохождения технологических процессов для речных рыб выбран показатель температуры сваривания (рисунок 4.17).

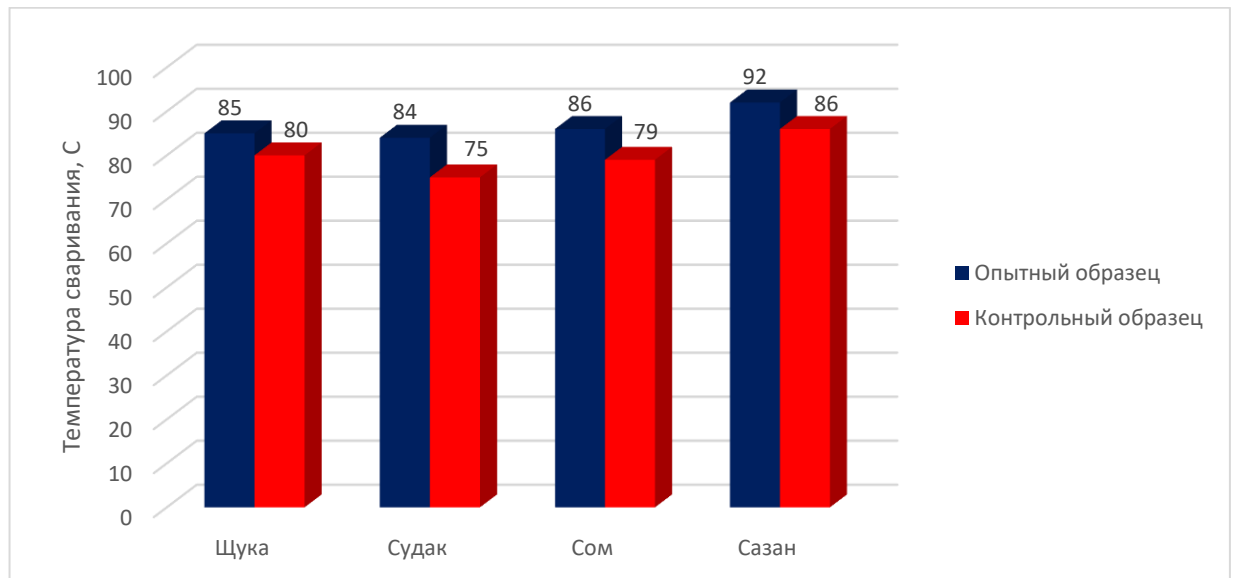


Рисунок 4.17 – Диаграмма изменения $T_{св}$ хромового полуфабриката из сырья РР после процесса дубления (опытный – обработанный ПНЭИ, контрольный – без обработки плазмой)

Температура сваривания после процесса дубления (рисунок 4.17) показывает, что полученный модифицированный ПНЭИ хромовый полуфабрикат имеет устойчивую структуру белкового вещества, что является одним из основных показателей качественного полуфабриката, который не даст усадку при дальнейшей выделке и не усложнит протекание красильно-жировальных процессов. Модифицированная кожа, полученная из сырья РР, по показателю X_x соответствует требованиям [209]. Установленные значения составляют: для кожи из ШР щуки — 4,49 %, сома — 4,65 %, судака — 4,30%, сазана — 4,80 %.

Установлено, что для обеспечения более полного взаимодействия дубителя с активными функциональными группами белка необходимо

проведение пролежки хромовых кож на протяжении 12–24 часов. Данные по изменению показателя $T_{св}$ хромового полуфабриката, полученного из шкур различных видов МР, исследуемых в работе, до и после пролежки приведены в таблице 4.17.

Полученные данные свидетельствуют о целесообразности проведения этапа пролежки после завершения процесса дубления: у контрольных образцов наблюдается увеличение $T_{св}$ на 1–2 °С, тогда как у модифицированных ПНЭИ образцов этот показатель возрастает на 3–5 °С. Данный эффект объясняется дополнительным упорядочиванием структуры дермы, происходящим за счёт связывания оставшихся в полостях дермы дубящих соединений с белковыми центрами, не успевшими вступить в реакцию во время основного этапа дубления.

Таблица 4.17 – Влияние обработки ПНЭИ сырья на температуру сваривания кожи из шкур морских рыб после дубления и пролежки

Образцы кож из шкур		$T_{св}$ кож, °С	
		После дубления	После пролежки
Горбуши	опытный	74	79
	контрольный	64	66
Форели	опытный	90	94
	контрольный	81	83
Семги	опытный	95	98
	контрольный	85	87
Кеты	опытный	96	99
	контрольный	90	92
Лосося	опытный	95	98
	контрольный	83	85
Трески	опытный	95	98
	контрольный	85	87
Камбалы	опытный	96	99
	контрольный	84	86

Данные таблицы 4.17 демонстрируют, что после пролежки у всех образцов кожевенного полуфабриката из шкур морских рыб наблюдается

повышение температуры сваривания. Это указывает на протекание дополнительного взаимодействия хромового дубителя с активными центрами белковой структуры дермы, усиливающее её пространственную стабилизацию.

Одним из ключевых достоинств натуральной кожи остаётся её способность пропускать и впитывать водяные пары. Недостаточная паропроницаемость в готовых изделиях может вызывать ощущение перегрева и дискомфорт при носке, особенно в условиях повышенной влажности или температуры. В этой связи параметры G и B приобретают особое значение при оценке гигиенических свойств кожи. Изменения данных характеристик в кожевенном полуфабрикате из шкур МР, подвергнутом воздействию потока низкоэнергетических ионов, представлены в таблице 4.18.

Анализ результатов, приведённых в таблице 4.18, свидетельствует о том, что обработка ПНЭИ оказывает положительное влияние на гигиенические свойства хромового полуфабриката. В частности, G исследуемых образцов увеличивается до 37%, а B — до 15% по сравнению с образцами, не подвергавшимися плазменной модификации.

Таблица 4.18 – Влияние обработки ПНЭИ сырья на гигиенические показатели хромового полуфабриката из шкур МР

Хромовый полуфабрикат из ШР		Показатели	
		G , %	B , %
1		2	3
Горбуши	контрольный	7,49	10,57
	опытный	10,27	12,14
Форели	контрольный	11,1	12,8
	опытный	13,4	14,7
Семги	контрольный	12,3	14,30
	опытный	14,7	16,06
Кеты	контрольный	13,9	14,51
	опытный	15,4	16,69
Лосося	контрольный	14,6	14,90
	опытный	15,9	17,15
Трески	контрольный	9,8	11,80
	опытный	11,2	13,53

Окончание таблицы 4.18

1		2	3
Камбалы	контрольный	8,5	10,90
	опытный	10,3	12,50

Гигроскопичность и способность кожи отдавать влагу в значительной степени определяются её пористой структурой, а именно — числом пор, их размерами и топографическим распределением в толще дермы. Следует отметить, что параметры объёма пор и общей пористости материала находятся в прямой функциональной зависимости: рост одного из этих показателей, как правило, сопровождается увеличением другого. Это связано с тем, что увеличение пористости обусловлено расширением внутреннего объёма, доступного для паро- и влагопереноса. В таблице 4.19 представлены экспериментальные данные об изменении пористости ($P_{об}$) и объёма пор (V_2) в кожном полуфабрикате из шкур морских рыб, подвергнутом модификации потоком низкоэнергетических ионов.

Таблица 4.19 – Влияние обработки ПНЭИ сырья на объем пор и пористость хромового полуфабриката из шкур морских рыб

Хромовый полуфабрикат из ШР		Показатели	
		$V_2, \text{см}^3$	$P_{об}, \%$
1		2	3
Горбуши	контрольный	3,9	0,52
	опытный	5,6	0,64
Форели	контрольный	7,1	0,55
	опытный	9,1	0,93
Семги	контрольный	13,9	0,83
	опытный	15,4	0,71
Кеты	контрольный	17,8	0,83
	опытный	18,7	0,90
Лосося	контрольный	22,5	0,80
	опытный	25	0,98
Трески	контрольный	6,70	0,025
	опытный	8,50	0,089

Окончание таблицы 4.19

1		2	3
Камбалы	контрольный	12,57	0,025
	опытный	15,92	0,037

Анализ данных таблицы 4.18 демонстрирует, что в результате обработки потоком низкоэнергетических ионов у опытных образцов кож из шкур МР наблюдается заметное увеличение Π_{06} — до 31%, а также возрастание V_2 до 28% по сравнению с немодифицированными контрольными образцами. Это свидетельствует о значительном влиянии плазменной обработки на микроструктурную организацию дермы.

Исследования по определению потока воздуха через поры дермы исследуемых объектов, представлены на рисунках 4.18 и 4.19.

Для определения доли потока воздуха через различные поры дермы семги представляем график на рисунке 4.18.

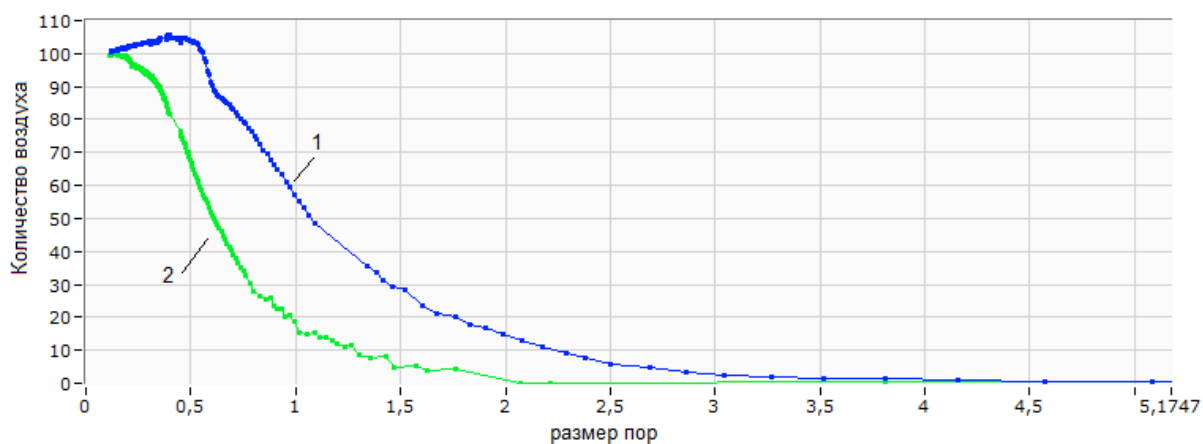


Рисунок 4.18 – Зависимость прохождения количества потока воздуха от размера пор (1 – образец хромового дубления; 2 – образец растительного дубления)

У кожи, обработанной ПНЭИ большая доля (80%) потока проходит через поры диаметром менее 1 мкм. В коже без обработки ПНЭИ поток газа в количестве 50% проходит через поры диаметром более 1 мкм. Это говорит о том, что после обработки ПНЭИ происходит усреднение пор и больше становится пор диаметром меньше 1 мкм, то есть вся площадь кожи рыбы по

топографическим участкам имеет одинаковые близкие свойства.

Дифференциальная кривая, изображённая на рисунке 4.19, отражает распределение доли потока (по оси ординат), проходящего через поры различного диаметра (по оси абсцисс), и позволяет установить преобладающие размеры пор в образце, то есть отразить «частотность поровых размеров».

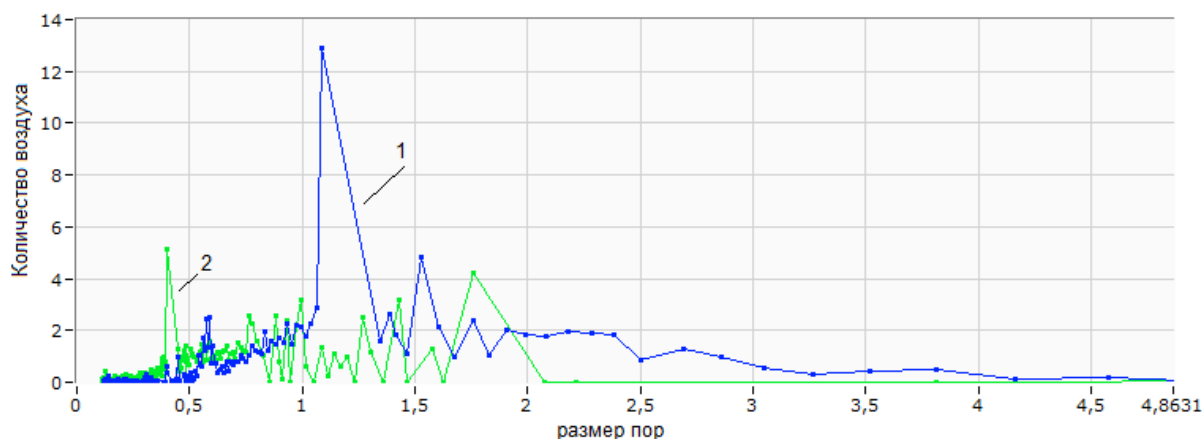


Рисунок 4.19 - Частота размеров пор (1 – образец хромового дубления; 2 – образец растительного дубления)

Таким образом, для образцов кожи из шкур семги, подвергнутых хромовому дублению, основная часть пор распределяется в диапазоне 0,56–0,8 мкм, при этом единичные поры достигают размеров около 1,15 мкм. Воздействие потока низкоэнергетических ионов на сырьё из шкур морских рыб приводит к увеличению среднего диаметра пор, росту общего объема пор и повышению степени пористости. Эти изменения благоприятно сказываются на гигиенических характеристиках натуральной кожи, в частности — на её способности к влагообмену, паро- и воздухопроницаемости.

Кроме того, важными показателями эксплуатационного качества кожевенных материалов, особенно в аспекте износостойкости, являются предел прочности при растяжении и величина относительного удлинения. Влияние ПНЭИ на данные физико-механические характеристики свойств кожи из шкур морских рыб отражено в таблице 4.20.

Как следует из данных, представленных в таблице 4.20, у образцов кожи из шкур МР, обработанных потоком низкоэнергетических ионов, наблюдается

значительное повышение σ_p — от 10 до 28 % в сравнении с немодифицированными образцами. Такой рост прочностных характеристик напрямую связан с улучшением структурной организации дермы под действием ПНЭИ.

Таблица 4.20 – Влияние обработки ПНЭИ сырья на механические показатели хромового полуфабриката из шкур МР

Хромовый полуфабрикат из ШР		Значения показателей	
		σ_p , МПа	ϵ , %
Горбуши	контрольный	8,0	16,2
	опытный	9,0	18,3
Форели	контрольный	12,0	22,1
	опытный	15,0	28,9
Семги	контрольный	24,0	38,9
	опытный	27,0	41,8
Кеты	контрольный	29,0	39,1
	опытный	32,0	43,7
Лосося	контрольный	28,0	40,5
	опытный	36,0	45,6
Трески	контрольный	16,0	27,0
	опытный	19,0	36,0
Камбалы	контрольный	22,0	38
	опытный	26,0	47

Не менее важным эксплуатационным показателем для изделий лёгкой промышленности является относительное удлинение, которое отражает эластичность материала. У модифицированных образцов этот показатель увеличился на 10–33 % по отношению к контрольным, что свидетельствует о повышенной способности кожи к деформации без разрушения и, следовательно, о её повышенной износостойкости.

Сопоставление физико-механических характеристик кожи, полученной из шкур морских рыб, позволяет утверждать, что модификация потоком низкоэнергетических ионов способствует существенному улучшению её прочностных свойств по сравнению с образцами, не подвергавшимися плазменной обработке.

С целью более глубокого понимания влияния ПНЭИ на прочностные

параметры проведены сравнительные испытания модифицированных и контрольных образцов кожи, изготовленной из шкур речных видов рыб: сазана, судака, сома и щуки. Полученные результаты приведены в таблице 4.21.

Таблица 4.21 – Воздействие ПНЭИ-обработки сырья на механические показатели хромового полуфабриката из шкур РР

Хромовый полуфабрикат из ШР		Значения показателей	
		σ_p , МПа	ϵ , %
Сазана	контрольный	15,0	41,0
	опытный	19,0	47,0
Судака	контрольный	9,8	23,0
	опытный	12,0	25,0
Сома	контрольный	9,8	24,0
	опытный	12,8	29,5
Щуки	контрольный	11,8	25,0
	опытный	14,9	27,0

Анализ полученных данных по прочностным характеристикам хромового полуфабриката, изготовленного из шкур речных видов рыб (таблицы 4.21), свидетельствует о выраженном положительном эффекте обработки ПНЭИ. У модифицированных образцов зафиксировано значительное увеличение предела прочности при растяжении по сравнению с контрольными образцами: для кожи из шкур сазана прирост составил 27%, для шкур судака — 22%, сома — 31%, а для шкур щуки — 26%. Такие результаты подтверждают эффективность применения плазменной модификации для повышения эксплуатационных характеристик кожевенного материала.

Таким образом, обработка хромового полуфабриката после процесса дубления ПНЭИ из шкур морских, так и из шкур речных рыб позволяют поднять прочность от 10% до 30%. Увеличение прочностных свойств хромового полуфабриката из шкур речных рыб связано со средой их обитания и более сильной структурой дермы и, в связи с этим, обработка ПНЭИ протекает с мощностью разряда 1,8 кВт для получения повышенных показателей свойств дермы.

В хромовом полуфабрикате из шкур РР исследовались также Г и В

Результаты представлены в таблице 4.22.

Таблица 4.22 – Воздействие ПНЭИ-обработки сырья из шкур РР на гигиенические показатели полуфабриката после дубления

Хромовый полуфабрикат из ШР		Значения показателей	
		<i>G</i> , %	<i>B</i> , %
Щуки	контрольный	8,3	10,1
	опытный	10,0	10,8
Судака	контрольный	7,9	9,8
	опытный	9,8	10,1
Сома	контрольный	10,9	12,2
	опытный	12,0	13,9
Сазана	контрольный	12,8	14,2
	опытный	14,2	15,1

Как видно из таблицы 4.22, влияние плазменной обработки ПНЭИ увеличивает показатели гигроскопичности и влагоотдачи кожи из шкур речных рыб. Полученные характеристики свойств необходимы перед жидкостными процессами (красильно-жировальными), что позволит сократить продолжительность процессов и улучшить качество выпускаемой продукции.

Как следует из данных таблицы 4.22, гигиенические свойства кож, полученных из шкур РР в результате ПНЭИ-модификации, демонстрируют наиболее высокие значения по сравнению с контрольными образцами.

Подтверждением описанных объяснений в процессах воздействия ПНЭИ на изучаемый материал (сырья из шкур морских и речных рыб) являются исследования изменений $\operatorname{tg}\delta$ угла диэлектрических потерь и относительной диэлектрической проницаемости (ϵ).

Анализ данных таблицы 4.23 показал, что для речных рыб наблюдается уменьшение $\operatorname{tg}\delta$ и при этом уменьшается ϵ , в то же время для морских рыб наблюдается противоположная закономерность – увеличение $\operatorname{tg}\delta$ и при этом уменьшается ϵ .

Уменьшение ϵ для пресноводных-речных рыб говорит о том, что поляризационный момент уменьшается, что связано: во-первых – с уменьшением влаги в образце; во-вторых – за счет структурных преобразований и увеличением кристаллической области происходит снижение влияния тангенса угла диэлектрических потерь.

Таблица 4.23 – Показатели диэлектрической проницаемости хромового полуфабриката морских и речных рыб

Образец		Размеры образца, м	19.11.24 T=25 ⁰ C			20.11.24 T=25 ⁰ C			22.11.24 T=25 ⁰ C			02.12.24 T=22 ⁰ C		
			C _x , нФ	tgδ	ε	C _x , нФ	tgδ	ε	C _x , нФ	tgδ	ε	C _x , нФ	tgδ	ε
Семга	контр	a=52*10 ⁻³ b=49*10 ⁻³ S=2548*10 ⁻⁶ м ² h=0,5*10 ⁻³	0,175	0,0155	3,88	0,175	0,0170	3,88	0,182	0,0227	4,03	0,170	0,0122	3,88
	опыт.	a=53,5*10 ⁻³ b=50,9*10 ⁻³ S=2723,15*10 ⁻⁶ м ² h=0,5*10 ⁻³	0,175	0,0125	3,88	0,172	0,0172	3,81	0,175	0,0120	3,88	0,170	0,0142	3,88
Щука	контр	a=50*10 ⁻³ b=51*10 ⁻³ S=2548*10 ⁻⁶ м ² h=0,5*10 ⁻³	0,139	0,0200	3,15	0,140	0,0153	3,01	0,144	0,0200	3,19	0,143	0,0106	3,17
	опыт.	a=49,3*10 ⁻³ b=50,5*10 ⁻³ S=2489,65*10 ⁻⁶ м ² h=0,5*10 ⁻³	0,138	0,0554	3,13	0,140	0,0152	3,01	0,140	0,0290	3,01	0,144	0,099	3,19
Сазан	контр	a=52,6*10 ⁻³ b=48*10 ⁻³ S=2524,8*10 ⁻⁶ м ² h=0,8*10 ⁻³	0,126	0,0455	2,79	0,132	0,0200	3,00	0,134	0,0220	3,04	0,128	0,0134	3,04
	опыт.	a=51,5*10 ⁻³ b=51,8*10 ⁻³ S=2667,7*10 ⁻⁶ м ² h=0,7*10 ⁻³	0,136	0,0176	3,01	0,130	0,0270	2,95	0,132	0,0232	3,00	0,132	0,0137	3,11
Сазан	контр	a=52,6*10 ⁻³ b=48*10 ⁻³ S=2524,8*10 ⁻⁶ м ² h=0,8*10 ⁻³	0,155	0,0774	5,55	0,159	0,0670	5,69	0,157	0,0733	5,62	0,164	0,0589	5,87
	опыт.	a=51,5*10 ⁻³ b=51,8*10 ⁻³ S=2667,7*10 ⁻⁶ м ² h=0,7*10 ⁻³	0,155	0,0703	5,55	0,155	0,0770	5,55	0,157		5,62	0,154	0,5590	5,51
Сазан	контр	a=52,6*10 ⁻³ b=48*10 ⁻³ S=2524,8*10 ⁻⁶ м ² h=0,8*10 ⁻³	0,138	0,0407	4,09	0,147	0,0446	4,36	0,146	0,0410	4,33	0,140	0,0307	4,15
	опыт.	a=51,5*10 ⁻³ b=51,8*10 ⁻³ S=2667,7*10 ⁻⁶ м ² h=0,7*10 ⁻³	0,154	0,0430	4,57	0,147	0,0500	4,36	0,143	0,0400	4,24	0,130	0,0311	3,85

Повышение $\text{tg}\delta$ диэлектрического воздействия ПНЭИ связано с наличием пористости дермы исследуемых материалов.

4.4 Структура и состав дермы хромовых полуфабрикатов из шкур морских и пресноводных рыб под воздействием ПНЭИ

Для наиболее полного изучения влияния ПНЭИ на структуру дермы сырья из шкур морских и речных рыб получены микроструктуры срезов исследуемых объектов.

На рисунках 4.20-4.23 представлена микроструктура срезов шкуры кеты в сырье до отмоки и после отмоки, как контрольного, так и опытного модифицированного плазмой.

При рассмотрении микроструктуры контрольного и опытных образцов на срезе кеты (рисунки 4.20-4.21), обработанных ПНЭИ, с мощностью разряда 1,55кВт можно увидеть аркатурное строение дермы, а также четкое разделение слоев. Установлено, что при модификации ПНЭИ сырья происходит удаление влаги из дермы, что приводит к уменьшению толщины шкуры. Шкура кеты, модифицированная плазмой, имеет четкую структуру на срезе в отличие от контрольного образца, но разделение слоев и аркатурное строение дермы сохранены.

Контрольный образец шкуры кеты на микроструктуре (рисунок 4.20) имеет набухшие микроструктурные элементы дермы, что связано с присутствием жира в дерме шкуры. После процесса отмоки содержание воды в дерме контрольного образца увеличилось незначительно.

Сравнивая модифицированные образцы шкуры кеты (рисунки 4.21 и 4.23) до и после процесса отмоки можно увидеть, что такая обработка увеличивает толщину своей разделенной структуры дермы за счет поглощения воды и набухания. Содержание влаги в шкуре кеты после отмоки увеличилось почти в 2 раза.

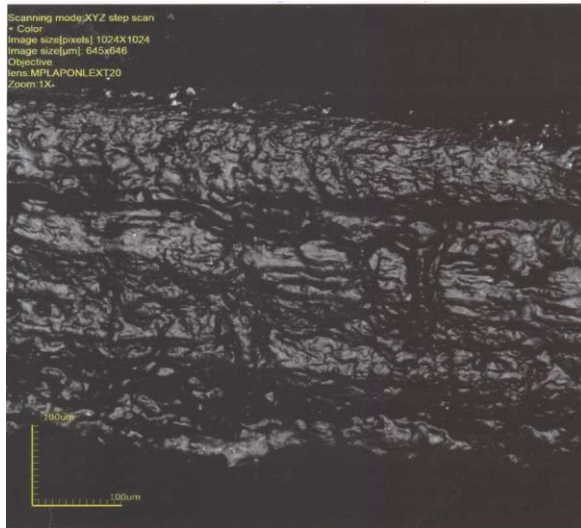


Рисунок 4.20 - Микроструктуры среза дермы контрольного образца (сырья) шкуры кеты (увеличение в 20 раз)

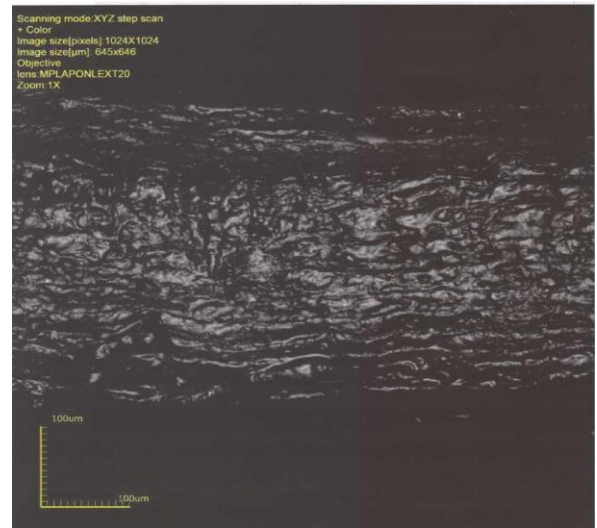


Рисунок 4.21 - Микроструктуры среза дермы образца шкуры кеты, обработанного ПНЭИ до процесса отмоки (увеличение в 20 раз)

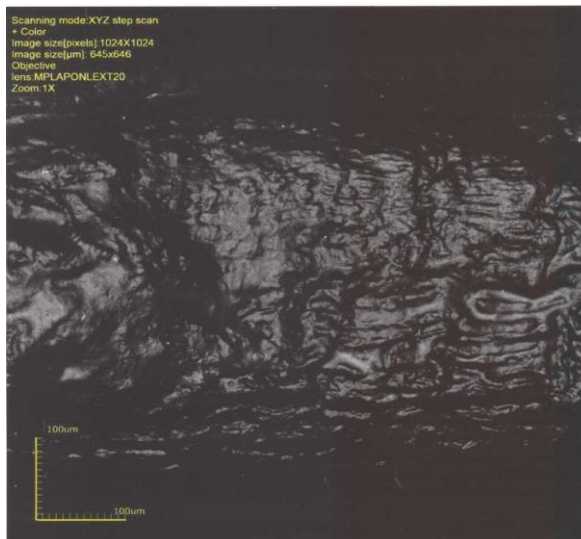


Рисунок 4.22 - Микроструктуры среза дермы сырья контрольного образца шкуры кеты после процесса отмоки (увеличение в 20 раз)

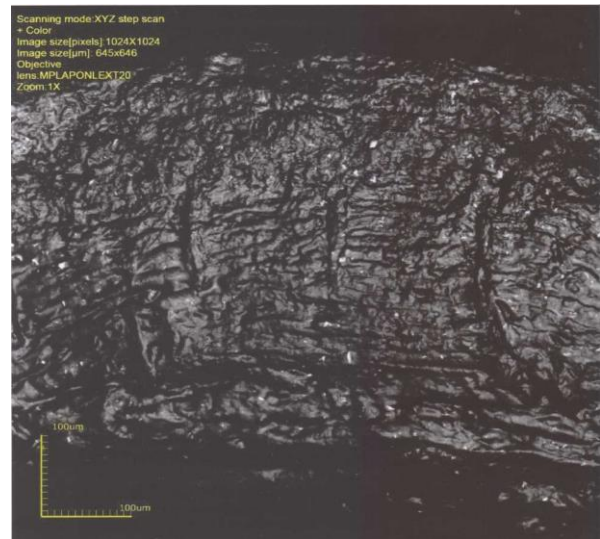
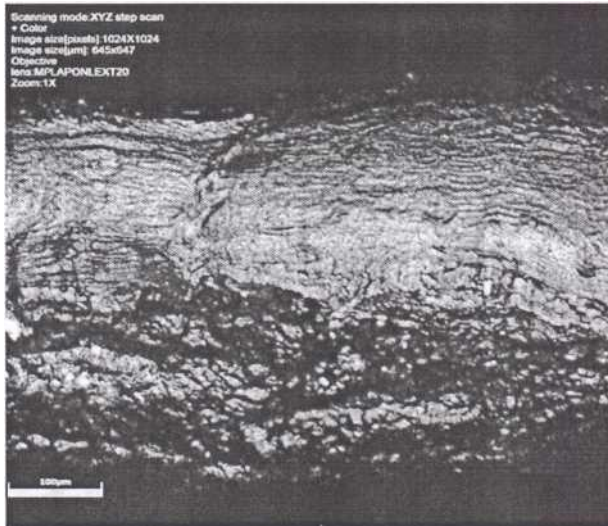
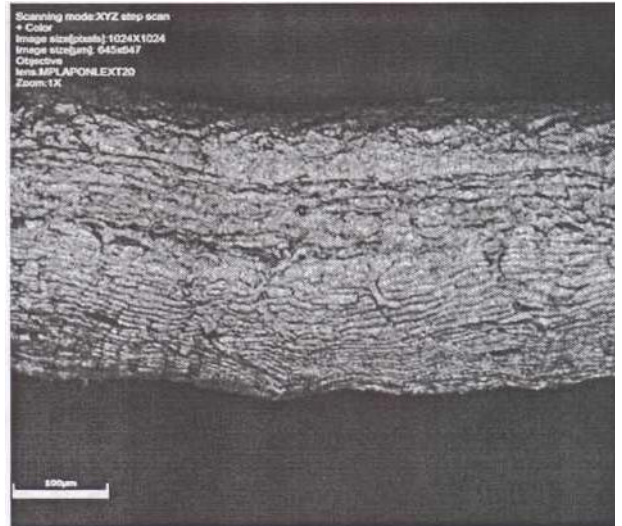


Рисунок 4.23 - Микроструктуры среза дермы образца шкуры кеты, обработанного ПНЭИ после процесса отмоки (увеличение в 20 раз)

Также исследовалось влияние ПНЭИ на структуру дермы шкуры морских рыб (горбуши, семги, камбалы) в процессе отмоки. Фотография микроструктуры исследуемых шкур рыб представлены на рисунках 4.24- 4.26.

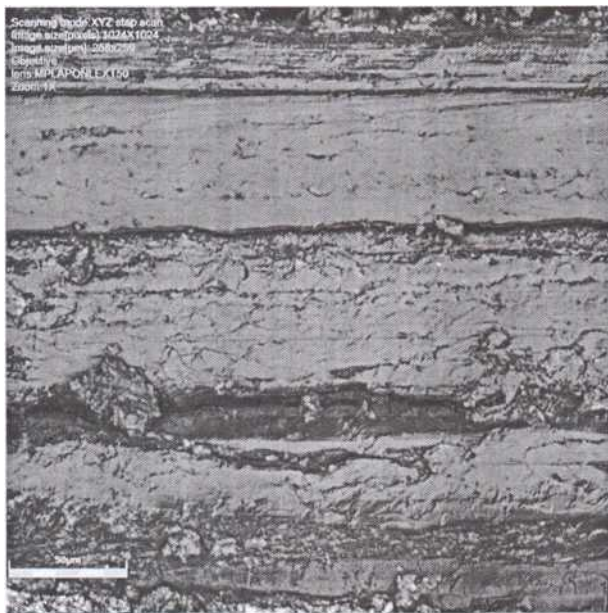


а

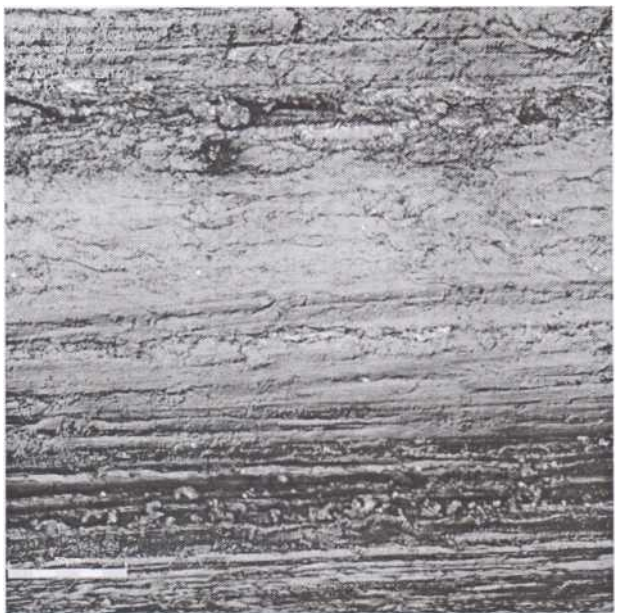


б

Рисунок 4.24 - Микроструктуры среза дермы сырья шкуры горбуши (а - контрольного среза, б – модифицированного среза после отмоки) (увеличение в 20 раз)



а



б

Рисунок 4.25 - Микроструктуры среза дермы сырья шкуры семги (а - контрольного среза, б – модифицированного среза после отмоки) (увеличение в 20 раз)

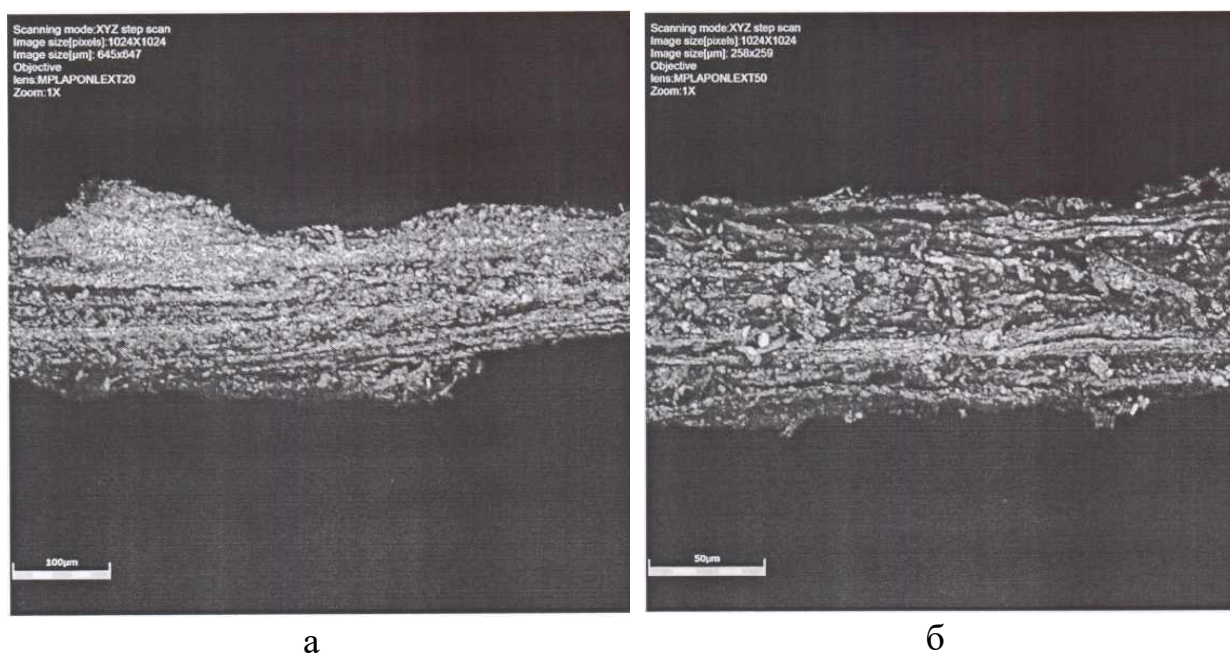


Рисунок 4.26 - Микроструктуры среза дермы сырья шкуры камбалы (а - контрольного среза, б – модифицированного среза после отмоки) (увеличение в 20 раз)

Анализ микроструктуры срезов шкур морских рыб (рисунки 4.24-4.26) показал влияние обработки ПНЭИ (с мощностью разряда $W_p = 1,55$ кВт) на шкуры горбуши, семги и камбалы при сравнении со структурой дермы необработанных плазмой образцов после процесса отмоки.

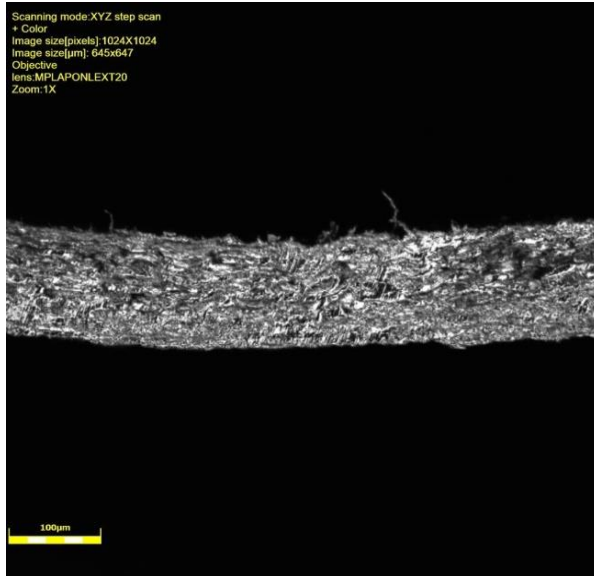
Как видно из рисунков 4.24 – 4.26, микроструктура дермы образцов шкур морских рыб модифицированных ПНЭИ после процесса отмоки более четкая, ровная с сохранением аркатурного слоя.

Влияние ПНЭИ на структуру дермы шкур семги также определяли на основании показателей содержание влаги и температуры сваривания после отмоки. Установлено, что после отмоки содержание влаги модифицированного плазмой образца составила 66%, а контрольного 60%; температура сваривания опытного и контрольного образцов равна соответственно 40°C и 42°C.

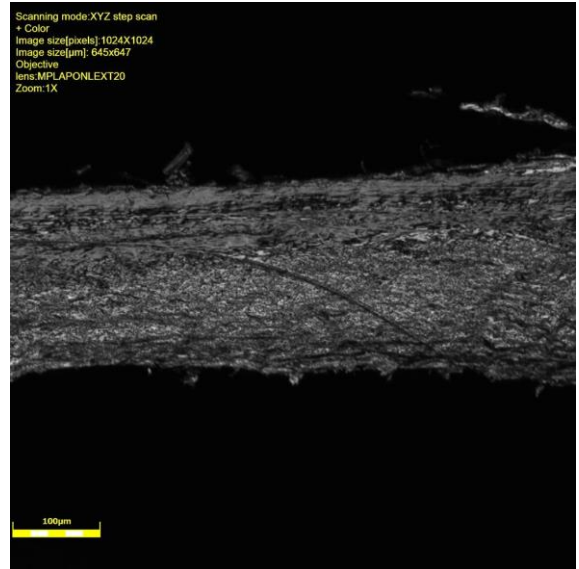
На рисунке 4.26 показано изменение структуры дермы образцов из шкуры камбалы при использовании обработки ПНЭИ. Можно отметить, что

структура дермы шкуры камбалы, обработанной плазмой с мощностью разряда $W_p=1,55\text{кВт}$ имеет четкое разделение дермы с сохранением аркатурного слоя при сравнении с контрольным вариантом.

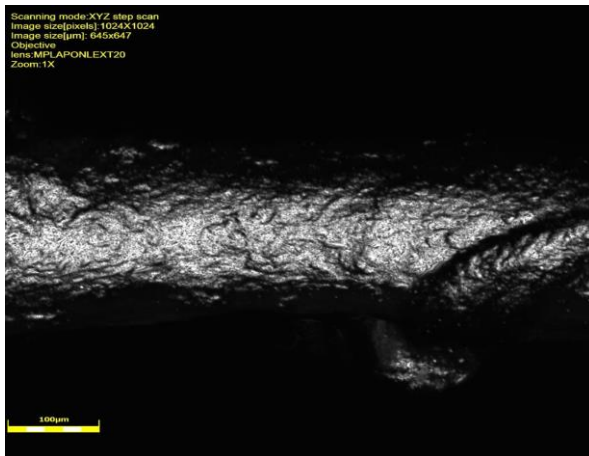
Далее, на рисунке 4.27, показаны микроструктуры сырья из шкур речных рыб: щуки, судака, сома и сазана, консервированные мокрым солением.



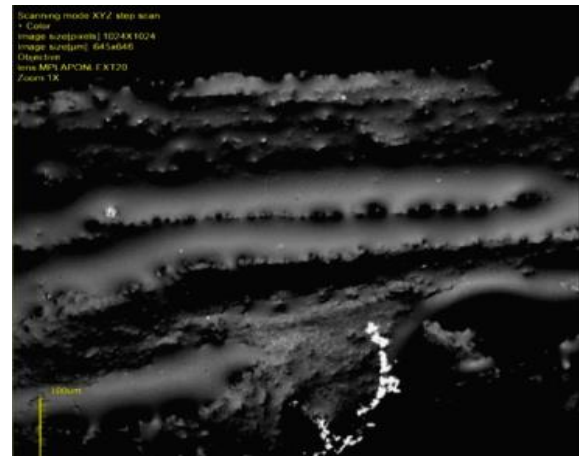
а - щука



б - судак



в - сом



г - сазан

Рисунок 4.27 - Микроструктура поперечного среза сырья из шкур речных рыб (а - щука, б – судак, в – сом, г – сазан) (увеличение в 20 раз)

Анализ структуры сырья из шкур речных рыб после консервирования (рисунок 4.25), т.е. удаления части влаги, показал уменьшение толщины

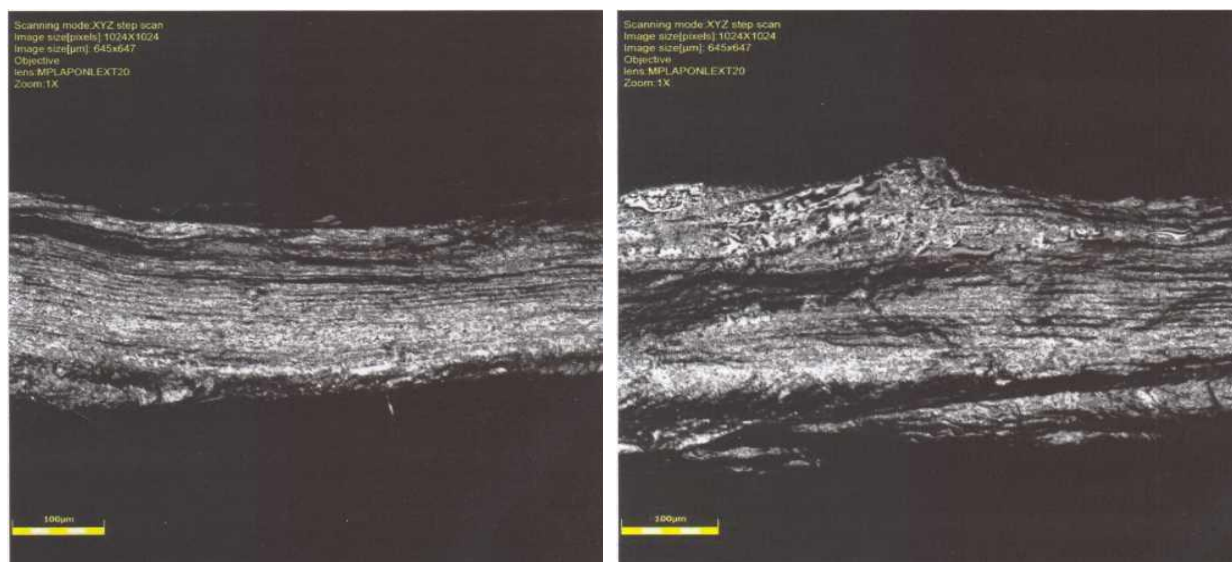
шкурки щуки, судака и сома. Шкура сазана имеет много жира, который хорошо видно на микроструктуре.

Сазан и сом относятся к группе речных рыб с содержанием непредельных жирных кислот более 70% от суммы жирных кислот в липидах, а также в отличие от шкур щуки и судака, они обладают более густой сетью эластиновых волокон с плотно упакованными горизонтальными пучками коллагеновых волокон.

Также необходимо отметить, что шкуры щуки, судака и сазана имеют следующее расположение слоев: тонкий эпидермис, строение дермы соответствует модели «матраса», кроме того, для шкуры сазана характерно наличие большого количества жировых отложений. Шкура сома имеет очень плотное строение дермы, многослойный эпидермис прочно связан с дермой, отсутствуют чешуя и чешуйчатые карманы.

Микроструктура дермы речных рыб модифицированных ПНЭИ до отмоки и после отмоки представлена на рисунках 4.28 – 4.31.

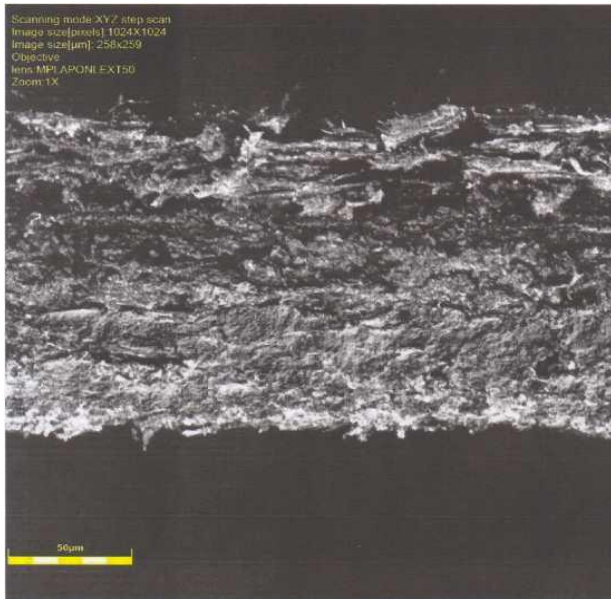
На рисунке 4.28 показана микроструктура срезов шкур сома модифицированных ПНЭИ в сырье до и после отмоки.



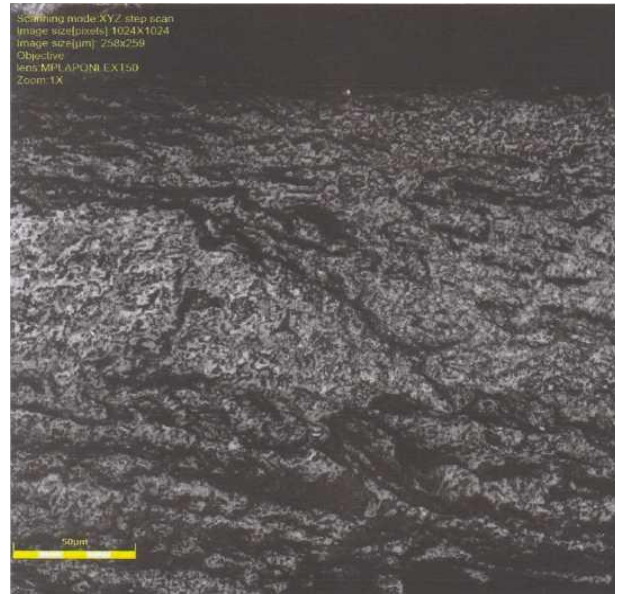
а

б

Рисунок 4.28 - Микроструктура среза опытного - обработанного ПНЭИ сырья шкуры сома (а -до процесса отмоки, б – после процесса отмоки) (увеличение в 20 раз)



а

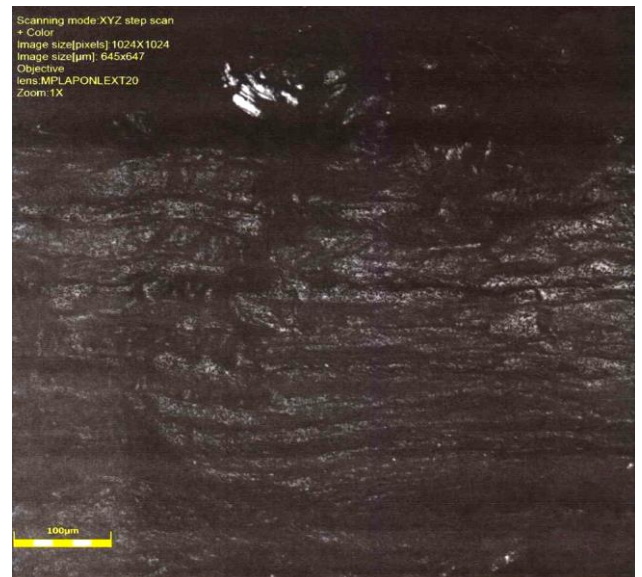


б

Рисунок 4.29 - Микроструктура среза кожи щуки после обработки ПНЭИ (а - до процесса отмоки, б – после процесса отмоки) (увеличение в 20 раз)



а



б

Рисунок 4.30 - Микроструктура среза опытного образца кожи судака, обработанного ПНЭИ (а - до процесса отмоки, б – после процесса отмоки) (увеличение в 20 раз)

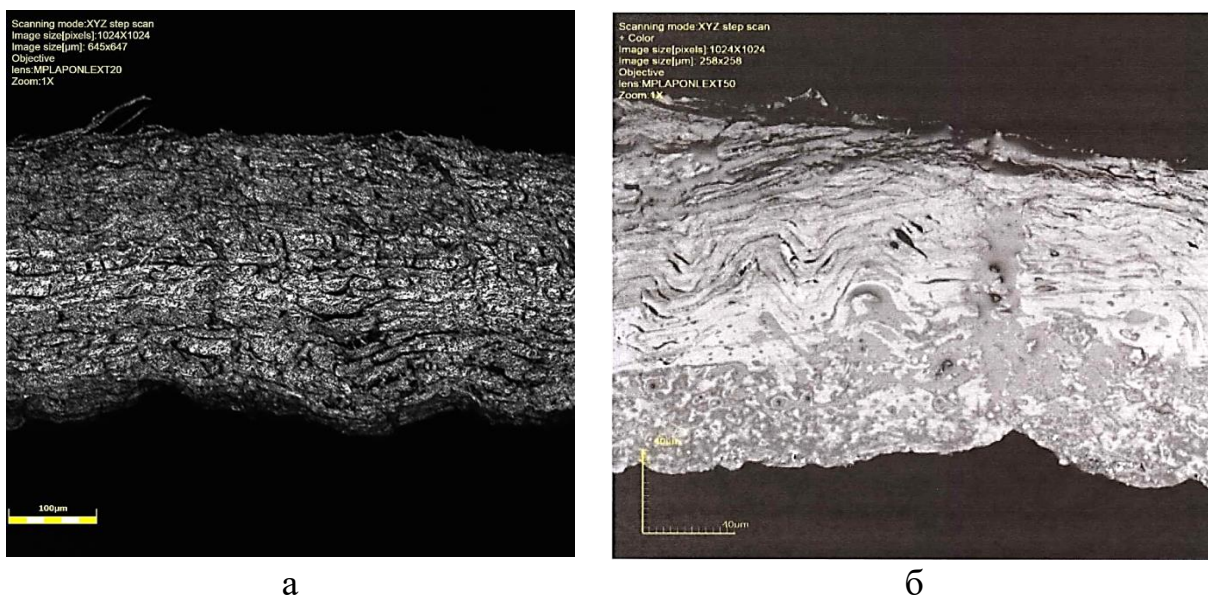


Рисунок 4.31 - Микроструктура среза дермы образца шкуры сазана, обработанного ПНЭИ (а -до процесса отмоки, б – после процесса отмоки) (увеличение в 20 раз)

Начальным этапом подготовительных операций служит отмока, в ходе которой из сырья удаляются остатки всех консервирующих компонентов, жиры, межволоконные растворимые белки (альбумины, глобулины и т.д.), что приводит к разделению структуры дермы и к ее набуханию водой.

При сравнении микроструктур дермы речных рыб (сома, щуки, судака и сазана) на рисунках 4.28-4.31 можно отметить, что после процесса отмоки имеется более четкое объемное разделение структуры дермы шкур речных рыб обработанных ПНЭИ.

Шкура сазана, имеющая большое количество жиров- липидов (рисунок 4.27), а после обработки плазмой и проведения процесса отмоки, сохранилась структура аркатурного строения дермы, а также произошло удаление липидов-жиров (рисунок 4.31).

Представляло интерес определить влияние ПНЭИ на структуру дермы морских рыб при выделки хромового полуфабриката в жидкостных подготовительных процессах.

Исследования влияния ПНЭИ на структуру голья проводились после процесса зольения. Известно, что в процессе зольения происходит глубокое разделение структуры дермы кожевенного сырья, необходимое для дальнейшего основного процесса превращения сырья в кожу - дубления.

Проведено исследование процесса зольения кожной ткани морских рыб (горбуши). Процесс зольения проводился с использованием разнообразных сочетаний химических реагентов, после завершения которого был выполнен анализ полученных образцов. Визуальные данные, полученные методом микроскопии, представлены на рисунках 4.32 и 4.33, где отображены микроструктуры поперечных срезов дермы ШР горбуши после обработки различными зольными составами [235, 236-237].

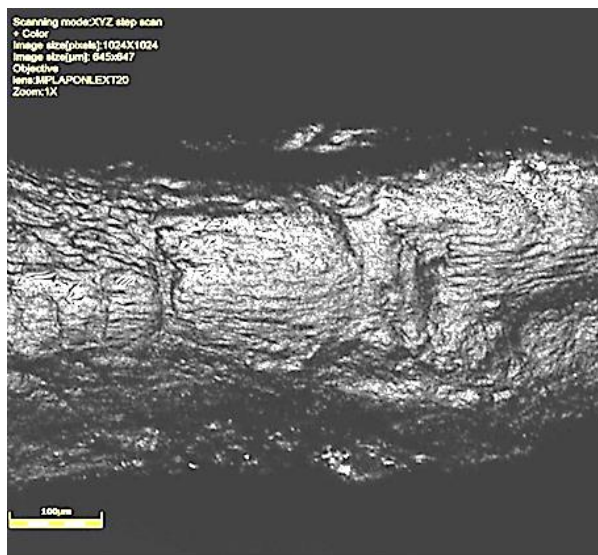


Рисунок 4.32 – Микроструктура поперечного среза дермы из шкур горбуши после процесса зольения с применением Na_2S и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (увеличение в 20 раз)

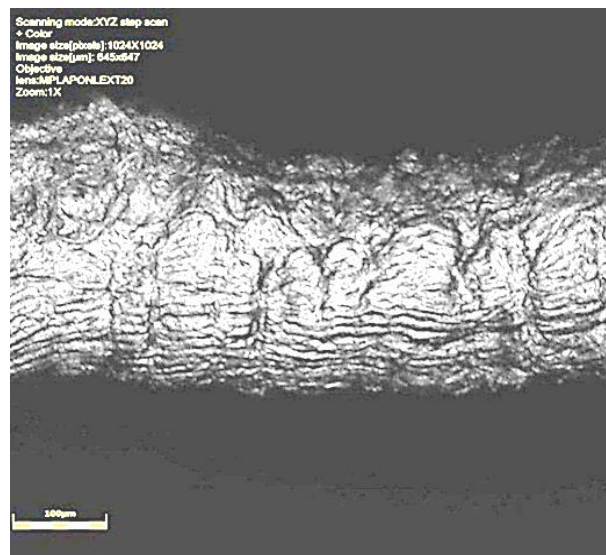


Рисунок 4.33 – Микроструктура поперечного среза дермы из шкур горбуши после процесса зольения с применением Na_2SO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (увеличение в 20 раз)

Как показано на рисунке 4.32, при использовании Na_2S в сочетании с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ наблюдается более выраженное разделение структурных элементов дермы, при этом аркатурное строение шкуры горбуши сохраняется. В то время как при применении других комбинаций этих реагентов данная структурная упорядоченность выражена значительно слабее. Температурные показатели

сваривания также варьируются в зависимости от состава зольной смеси: при использовании указанной комбинации температура составляет 37 °С, а в альтернативном случае — 41 °С, что указывает на более интенсивное расщепление межволоконных связей в первом варианте. На основании этих данных для процесса золени шкур горбуши целесообразно рекомендовать применение сульфида натрия совместно с гидроксидом кальция. Воздействие щелочной среды при золении также было исследовано на других видах морских рыб, в частности — форели и кете.

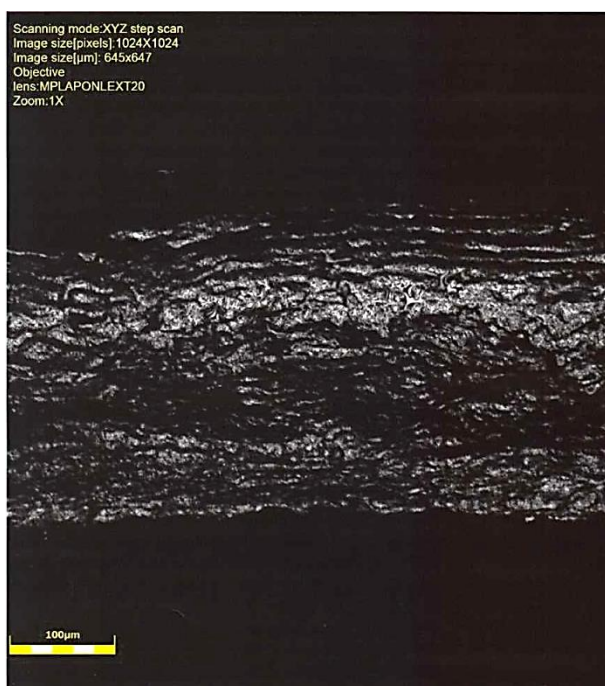


Рисунок 4.34- Контрольный образец среза шкуры форели после золени (увеличение в 20 раз)

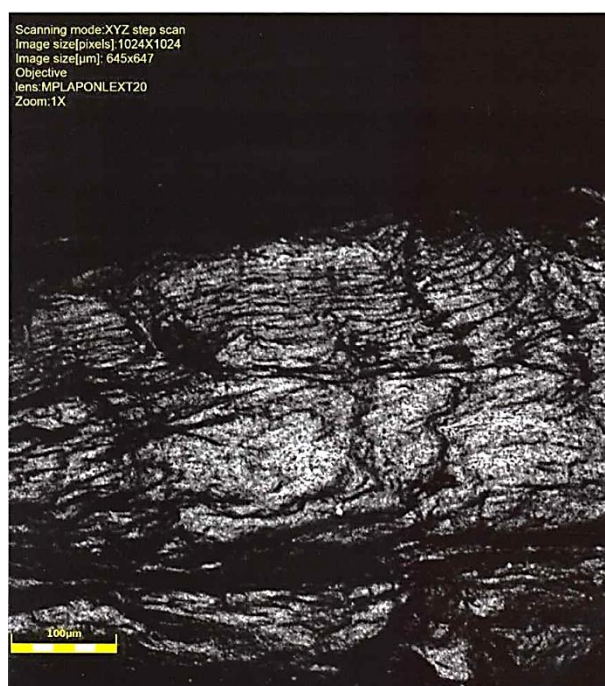


Рисунок 4.35 – Модифицированный образец среза шкуры форели после золени (опытный) (увеличение в 20 раз)

На рисунках 4.34 и 4.35 представлена микроструктура дермы голя, полученного из шкуры форели после процесса золени в двух вариантах: без предварительной плазменной обработки и с применением ПНЭИ. В модифицированном образце наблюдается более выраженное набухание тканей, что свидетельствует о качественном нажоре и более глубоком расщеплении межволоконных связей. Это указывает на высокую степень

подготовки структуры дермы к последующим стадиям технологического процесса.

На рисунках 4.36 и 4.37 показана микроструктура срезов голья кожи кеты после процесса зольения опытного образца, обработанного ПНЭИ с $W_p=1,55\text{кВт}$ и контрольного образца без обработки плазмой.

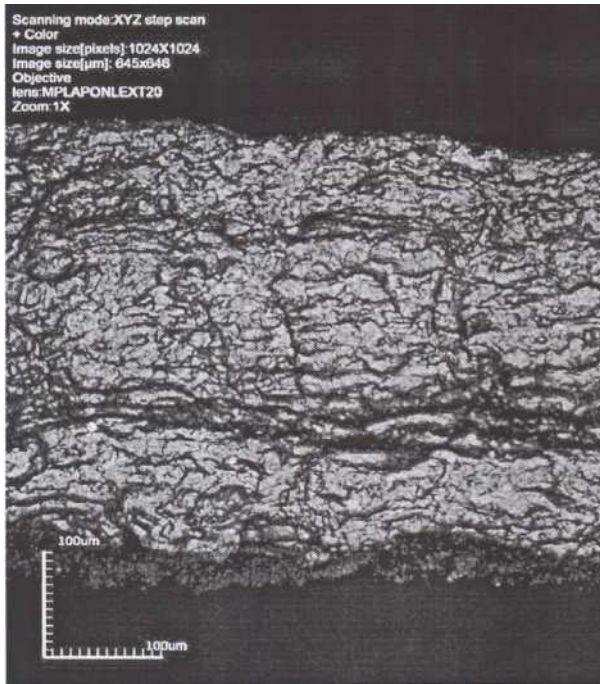


Рисунок 4.36 - Микроструктура среза контрольного образца кожи кеты после процесса зольения (увеличение в 20 раз)

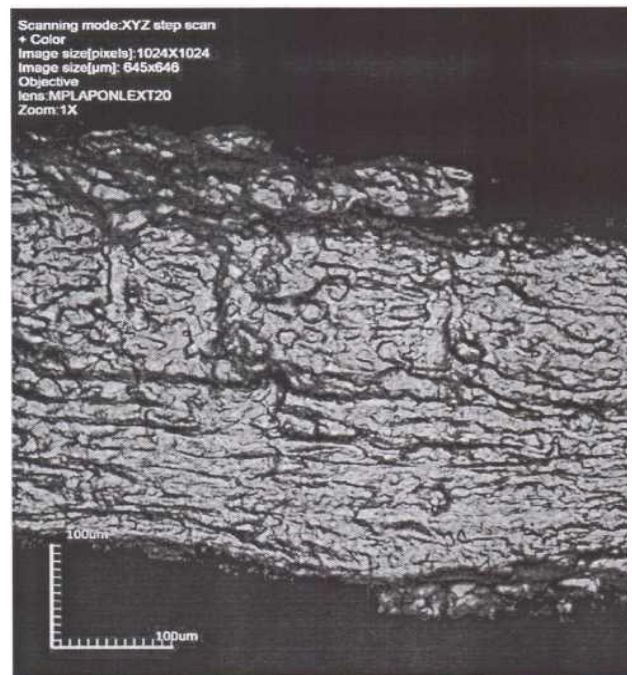
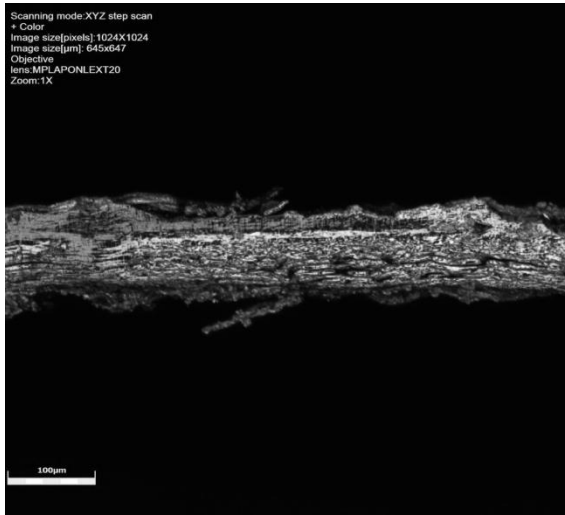


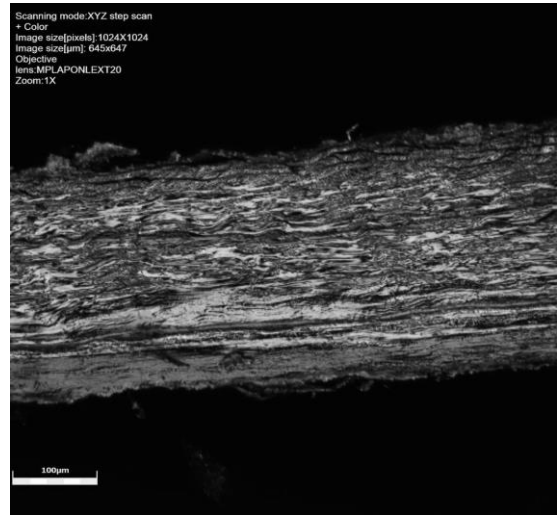
Рисунок 4.37 - Микроструктура среза голья кожи кеты, обработанного ПНЭИ с $W_p=1,55\text{кВт}$ после процесса зольения (увеличение в 20 раз)

Разделение структуры сильнее произошло в опытном образце, обработанном ПНЭИ, чем в контрольном, что доказывается снижением температуры сваривания: 40 и 44 °С, то есть модифицированный образец имеет t сваривания на 4°С ниже, чем в контрольном, а следовательно, и разрыхление коллагеновых волокон в этом образце лучше.

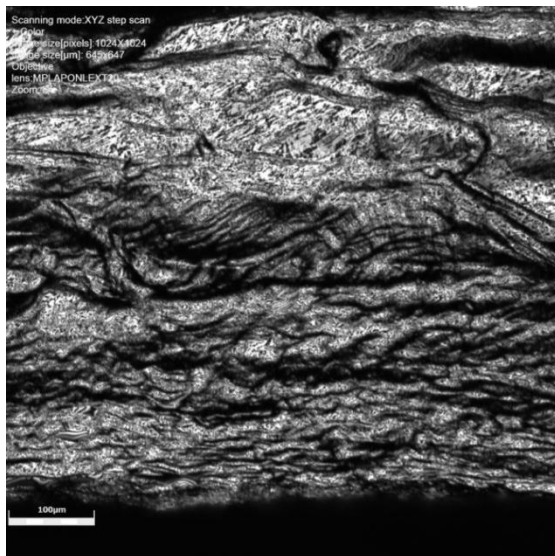
Степень воздействия ПНЭИ на структурное расщепление дермы оценивалась по изменению $T_{св}$ после проведения зольения с использованием Na_2S и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для всех исследуемых видов РР (рисунок 4.38).



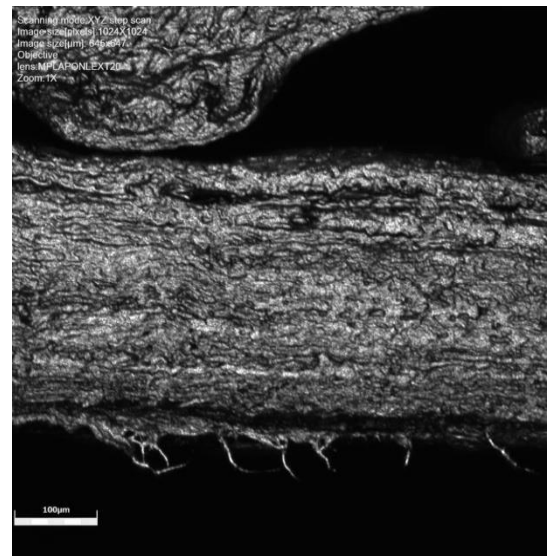
а



б



в



г

Рисунок 4.38 – Микроструктуры срезов дермы речных рыб после процесса золеня (а - щука, б - судак, в - сом, г - сазан) (увеличение в 20 раз)

На рисунках 4.38 (а–г) прослеживается равномерное прохождение процесса золеня по всей толщине дермы, что подтверждается наличием белесых прослоек извести, свидетельствующих о расщеплении структурных слоёв. При сопоставлении с микроструктурами срезов дермы морских рыб после золеня выраженного нажора в тканях не наблюдается, особенно в образцах из шкур щуки и судака.

В процессе золеня происходит изменение структуры дермы (разрыхление, разрыв поперечных связей), в результате чего падает температура сваривания голя по сравнению с сырьем, а обработка ПНЭИ усиливает это действие.

Таким образом можно отметить, что в процессе зольения рыбьих шкур как морских, так и речных рыб происходит изменение структуры дермы (разрыхление, разделение структуры), что способствует снижению температуры сваривания. При этом, обработка ПНЭИ усиливает воздействие химических реагентов на дерму.

В процессе пикелевания разрыхление структуры дермы продолжается под действием соли и кислоты на кожную ткань голя, вследствие чего температура сваривания модифицированных образцов снижается, что и подготавливает голя к процессу дубления.

Для анализа химического состава дермы хромового полуфабриката, изготовленного из сырья МР и РР, применялись методы синхронно-термического анализа и ИКС.

С целью выявления возможных изменений в химической структуре кожи из шкур морских рыб под действием ПНЭИ-модификации проведён сравнительный ИКС анализ образцов до и после обработки. Инфракрасные спектры поглощения контрольных и модифицированных образцов, полученных из ШР горбуши и лосося, представлены на рисунках 4.39 и 4.40.

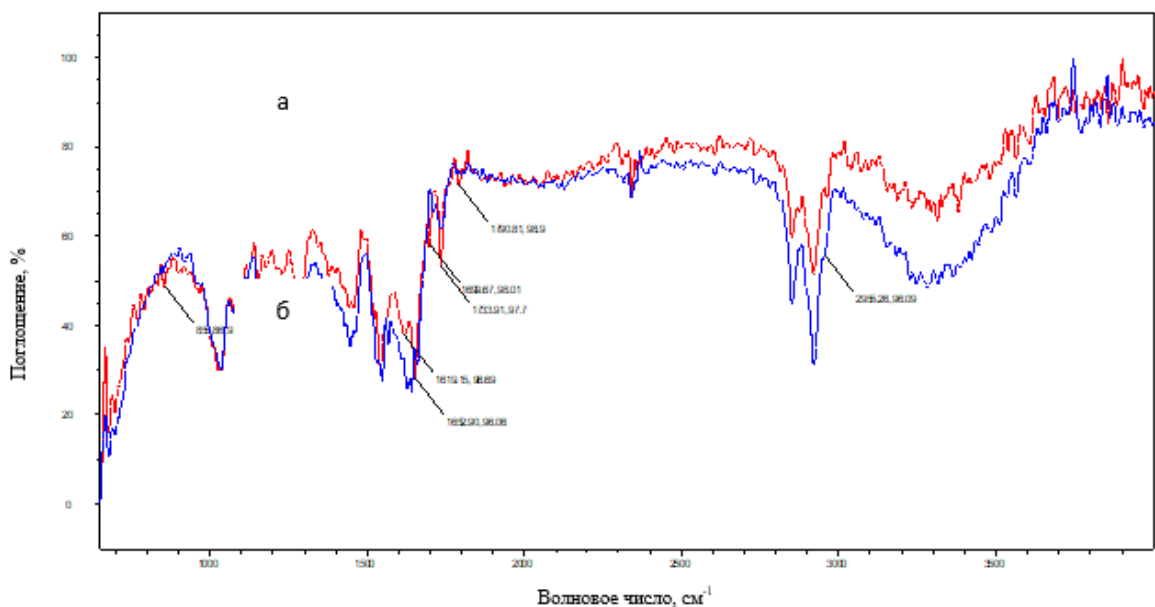


Рисунок 4.39 – Результаты ИКС-анализа хромового полуфабриката из ШР горбуши: а) спектр опытного образца кожи, б) спектр контрольного образца кожи

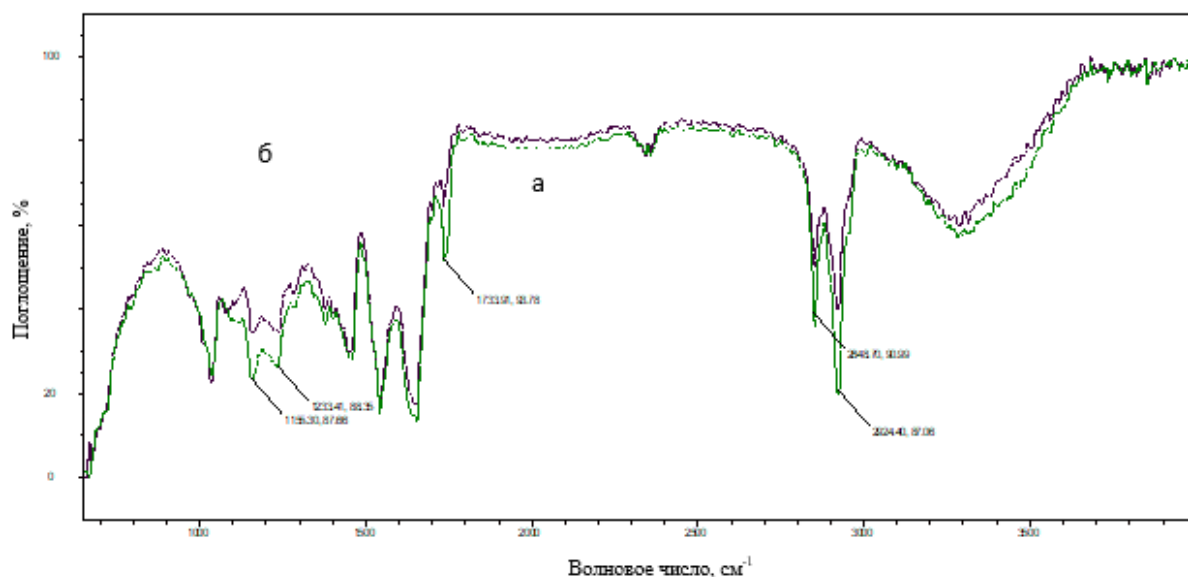


Рисунок 4.40 – Результаты ИКС-анализа хромового полуфабриката из ШР лосося: а) спектр опытного образца кожи, б) спектр контрольного образца кожи

Проведённый ИКС-анализ, результаты которого представлены на рисунках 4.39–4.40, свидетельствуют об отсутствии выраженных различий между модифицированными и контрольными образцами кож из шкур морских рыб. Это позволяет сделать вывод о том, что воздействие потока низкоэнергетических ионов не вносит существенных изменений в химическую структуру исследуемого кожевенного материала.

С целью определения влияния плазменной обработки на химический состав полуфабриката из шкур речных рыб, также использовали метод ИК-Фурье спектроскопии с применением приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). На рисунках 4.41-4.44 приведены полные ИК-спектры исследованных образцов в диапазоне 4000 – 450 см⁻¹. Образцы сняты с двух сторон: «внешняя» - где непосредственно располагался эпидермис и «внутренняя» - со стороны жирового слоя.

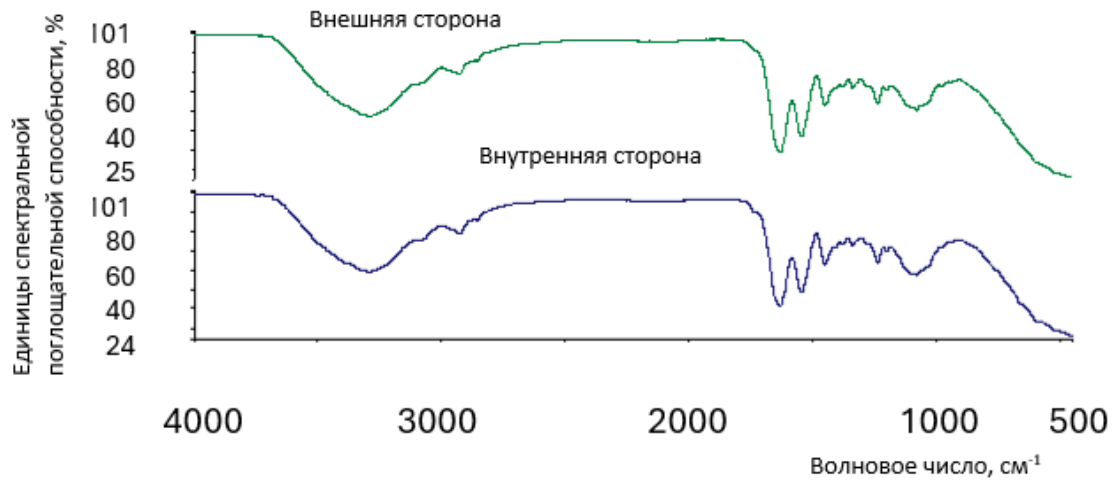


Рисунок 4.41 – ИКС профиль контрольного образца кожи из ШР сом

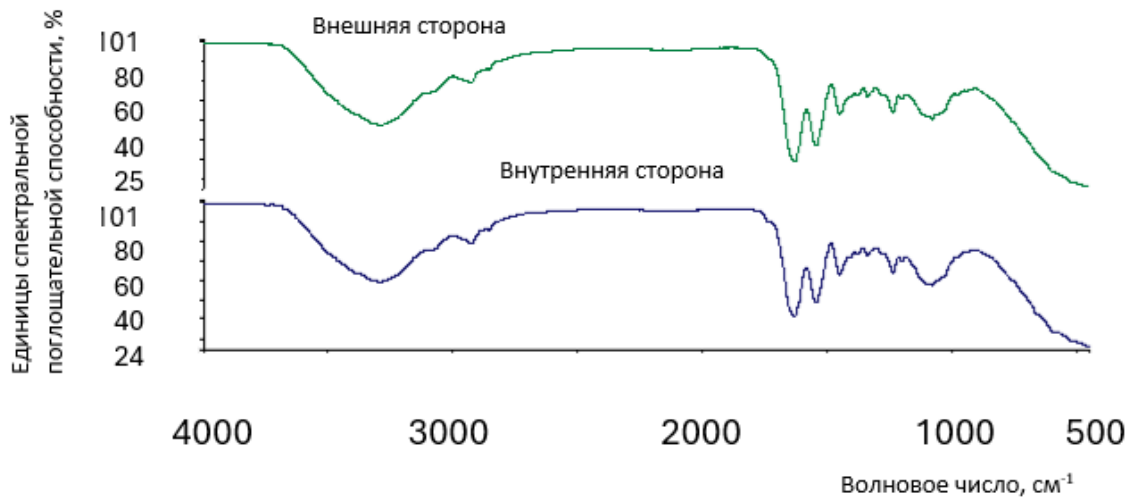


Рисунок 4.42 – ИКС профиль опытного образца кожи из ШР сом



Рисунок 4.43 – ИКС профиль контрольного образца кожи из ШР сазан



Рисунок 4.44 – ИКС профиль опытного образца кожи из ШР сазан

Результаты ИКС-анализа, полученные для контрольных и ПНЭИ-модифицированных образцов кожи из ШР сома и сазана (как с лицевой, так и с бахтармянной стороны), отсутствуют различия в характере полос пропускания. Это указывает на стабильность химической структуры материала и подтверждает, что обработка ПНЭИ не вызывает заметных изменений в молекулярной организации дермы РР.

Для оценки влияния обработки потоком низкоэнергетических ионов на термическую устойчивость исследуемых образцов был применён метод синхронного термического анализа, включающий термогравиметрию (ТГ-ДТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Соответствующие данные представлены в таблице 4.24.

Таблица 4.24 – Влияние ПНЭИ на термостабильность хромового полуфабриката из шкур лосося

Образцы	Интервал температур (максимум эффекта), °С потеря массы, % масс.					Общая потеря массы, % масс.
	1	2	3	4	5	
Хромовый полуфабрикат из шкур лосося, модифицирован ный плазмой	30– 102 7,24	102– 230 5,20	230– 355 35,81	355– 435 44,40	435– 600 2,61	95,26

Окончание таблицы 4.24

1	2	3	4	5	6	7
Хромовый полуфабрикат из шкур лосося без обработки	30 – 93 4,95	93 – 243 7,44	243– 380 38,23	380 – 495 47,18	495– 600 0,40	98,21

Результаты термического анализа показали, что процессы разложения исследуемых образцов имеют общий характер: для всех проб зафиксированы два ярко выраженных экзотермических пика, соответствующие температурным значениям порядка 337 °С и 413 °С, что отражает этапы термодеструкции органических компонентов. Вместе с тем диапазоны температур, в которых происходят эти процессы, варьируются в зависимости от образца. Иллюстрации термоаналитических кривых для кож из шкур ЛР, приведены на рисунках 4.45 и 4.46.

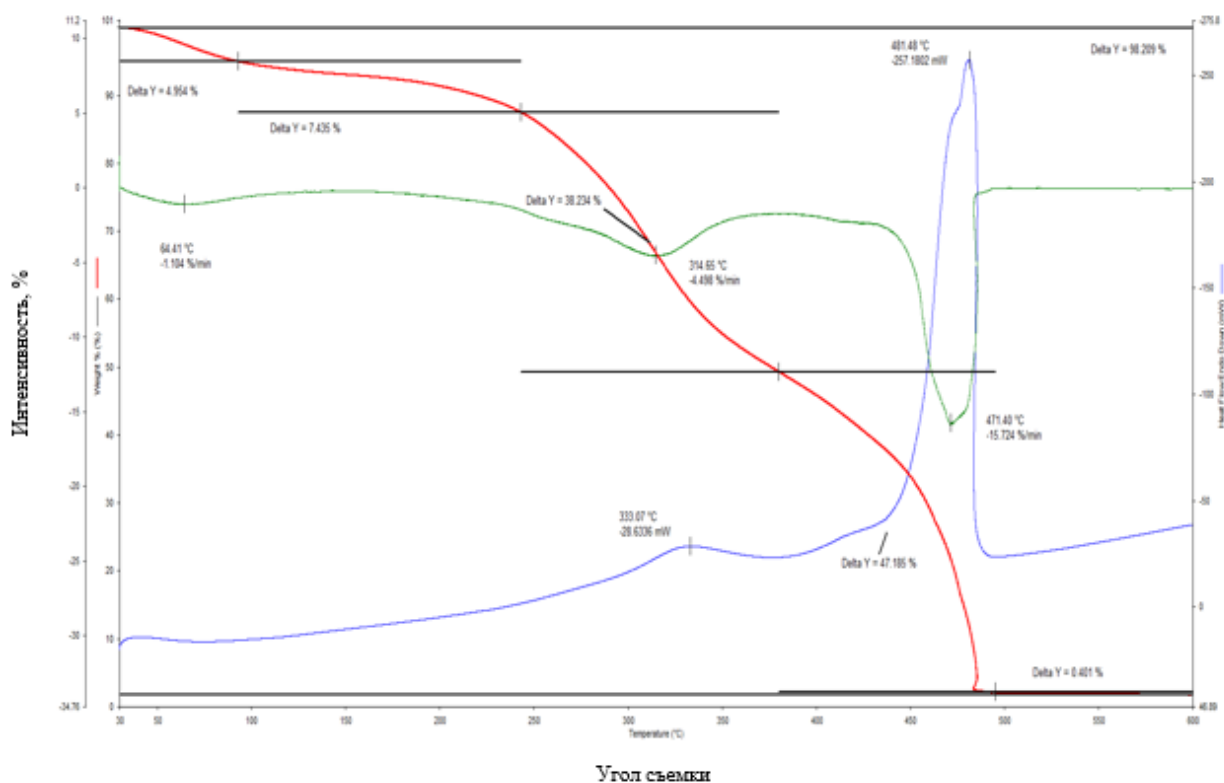


Рисунок 4.45 – Термоаналитические кривые ТГ-ДТГ, ДТА модифицированные ПНЭИ хромового полуфабриката из шкур ЛР

В модифицированном образце кожи из шкур лосося в низкотемпературной области до 102°C регистрируется потеря массы 7,24 % масс. Общая потеря массы в интервале 30-600°C составляет 95,26 % масс. Первая ступень находится в интервале 230-355°C (35,81 % масс.), вторая – 355-435°C (44,40 % масс.), интервалам соответствуют два экзотермических эффекта на ДСК кривой со смещенными температурными максимумами при 337 °C и 413 °C.

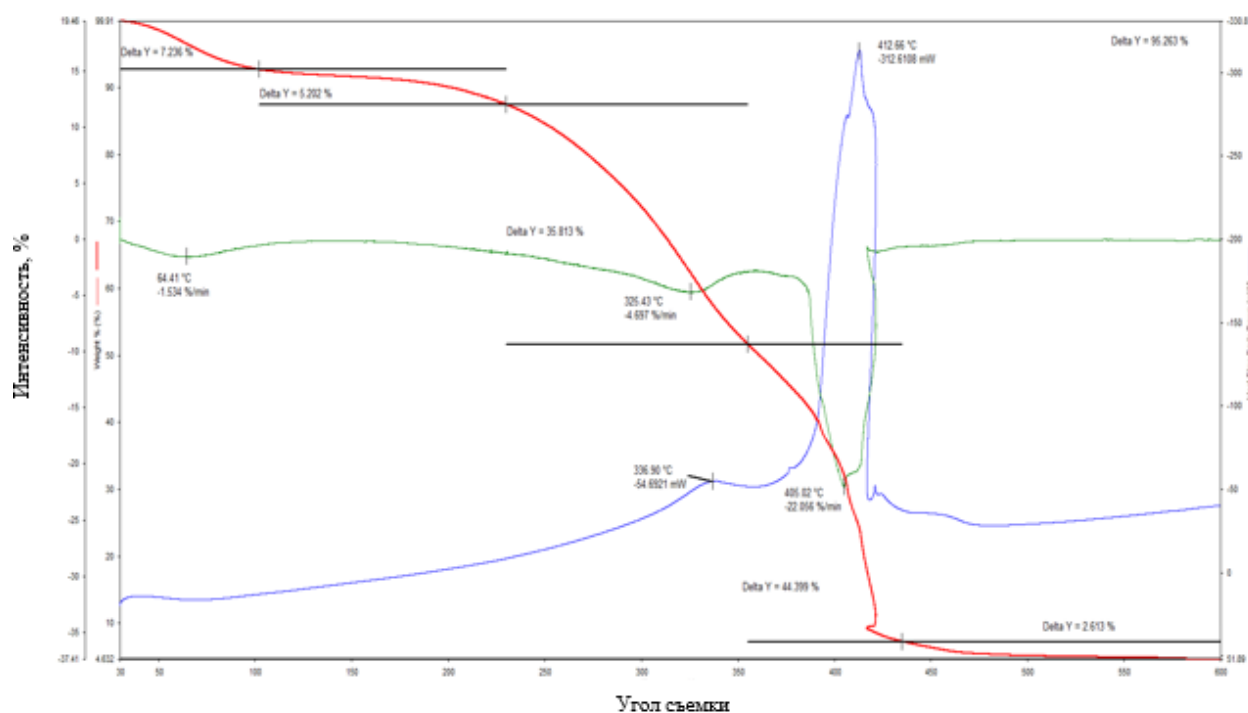


Рисунок 4.46 – Термоаналитические кривые ТГ-ДТГ, ДТА контрольного образца хромового полуфабриката из шкур ЛР

В контрольном образце хромового полуфабриката из шкур лосося в низкотемпературной области до 93°C фиксируется потеря массы 4,95% масс. На ДСК кривой наблюдаются два экзотермических эффекта при 333°C и 481°C. Эти эффекты можно увидеть на кривой ДТГ со смещением максимумов. Потеря массы в интервале 243-380 °C равна 38,23 % масс., в интервале 380-495 °C – 47,18% масс.

Анализ термостойкости исследуемого материала — хромового полуфабриката, полученного из шкур лосося, показал, что предварительная

обработка потоком низкоэнергетических ионов (ПНЭИ) способствует снижению общей потери массы при нагревании. Это может быть связано с более плотной упаковкой волокон дермы и повышенной степенью структурной организации материала, возникающей под действием плазменного воздействия.

С целью изучения структурных изменений в хромовом полуфабрикате, полученном из шкур РР под воздействием ПНЭИ, проведены комплексные термические исследования. В рамках анализа использованы методы термогравиметрии (ТГА), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА), применённые к образцам, полученным из ШР сома и сазана. Итоговые данные приведены в таблице 4.25, графическая интерпретация термограмматических результатов - на рисунках 4.47–4.48.

Таблица 4.25 - Результаты ТГА хромового полуфабриката из шкур РР

Кожа	Интервал температур (максимум эффекта), °С					Общая потеря массы, %масс.
	потеря массы, % масс.					
Опыт. из шкур сома	30 – 150 (62) 19,59	150 – 270 (-) 4,69	270 – 370 (310) 23,83	370 – 460 (477) 8,27	460 – 600 (538) 33,59	89,97
Контр. из шкур сома	30 – 150 (59) 20,39	150 – 270 (-) 3,65	270 – 370 (313) 25,71	370 – 460 (-) 10,63	460 – 600 (538) 30,03	90,40
Опыт. из шкур сазана	30 – 150 (58) 10,08	150 – 270 (-) 6,72	270 – 370 (311) 32,79	370 – 480 (-) 12,37	480 – 600 (496; 528) 30,30	92,26
Контр. из шкур сазана	30 – 150 (77) 24,97	150 – 270 (-) 8,22	270 – 360 (310) 23,79	360 – 440 (-) 10,97	440 – 600 (483; 538) 25,59	93,56

В низкотемпературном интервале до 270°С во всех образцах наблюдаются потери массы, что связано с выделением легколетучих компонентов.

Основной интервал потери массы находится в интервале 270-600 °С и имеет ступенчатый характер. По дальнейшему термическому поведению образцы можно разделить на несколько групп по виду сырья.

Так на ДТА-кривых образцов кожи из шкур сома, как у контрольного образца (рисунок 4.47), так и у опытного (рисунок 4.48) в интервале 460-600 °С фиксируется один явный экзотермический эффект с максимумами при 541 °С (контрольный образец) и 510°С (опытный образец).

Кожа из шкур сазана (контрольный (рисунок 4.49) и опытный (рисунок 4.50) характеризуются потерей массой с двумя максимумами в интервале 460-600°С, на ДТА-кривой в этом интервале для контрольного образца фиксируется два отдельных экзотермических эффекта с максимумами при 488 и 537°С, на ДТА-кривой опытного образца наблюдается экзотермический эффект с точкой перегиба, это свидетельствует о наложении друг на друга отдельных процессов.

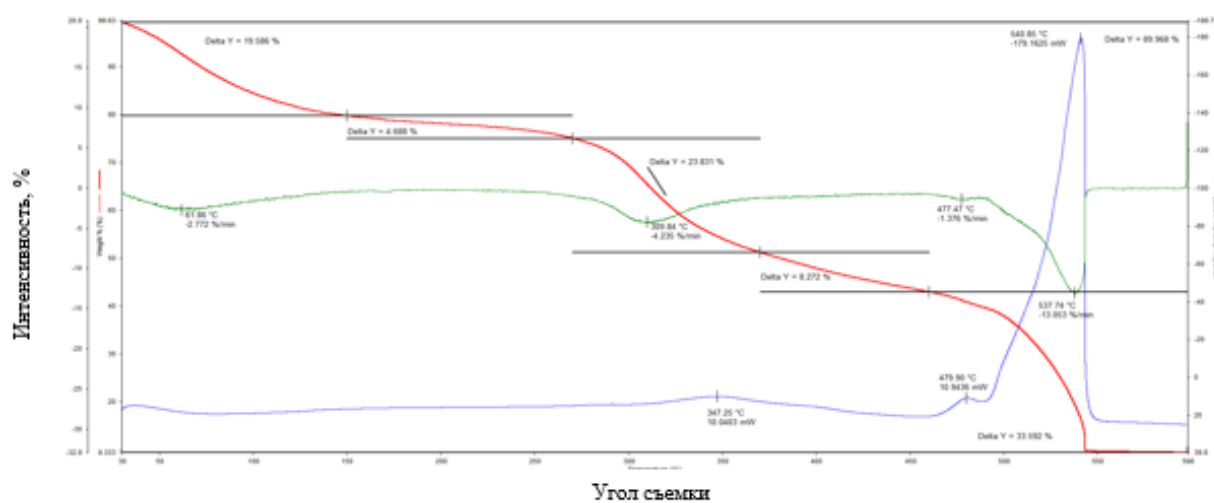


Рисунок 4.47 – Термоаналитические кривые контрольного образца кожи из ШР сома без ПНЭИ-обработки

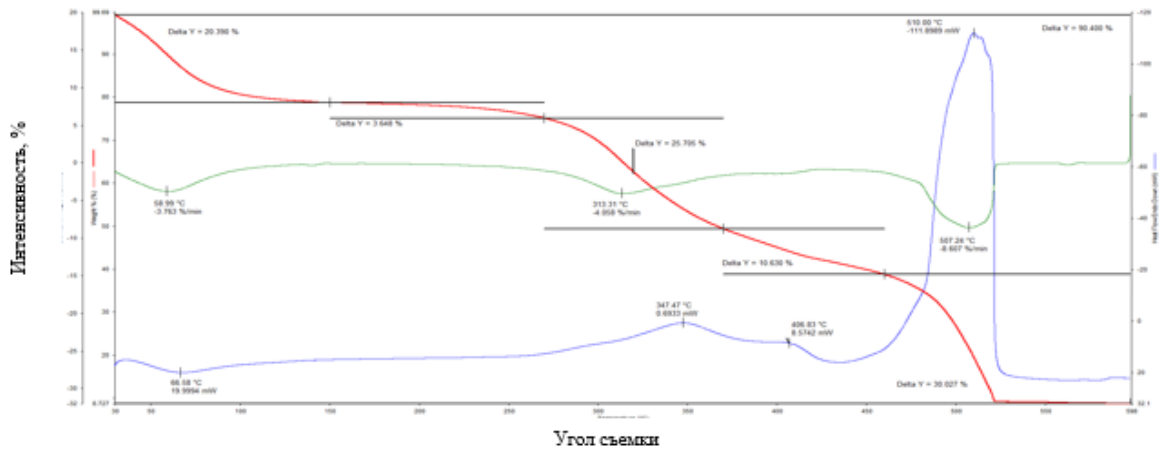


Рисунок 4.48 – Термоаналитические кривые опытного образца кожи из ШР сома с ПНЭИ-обработкой

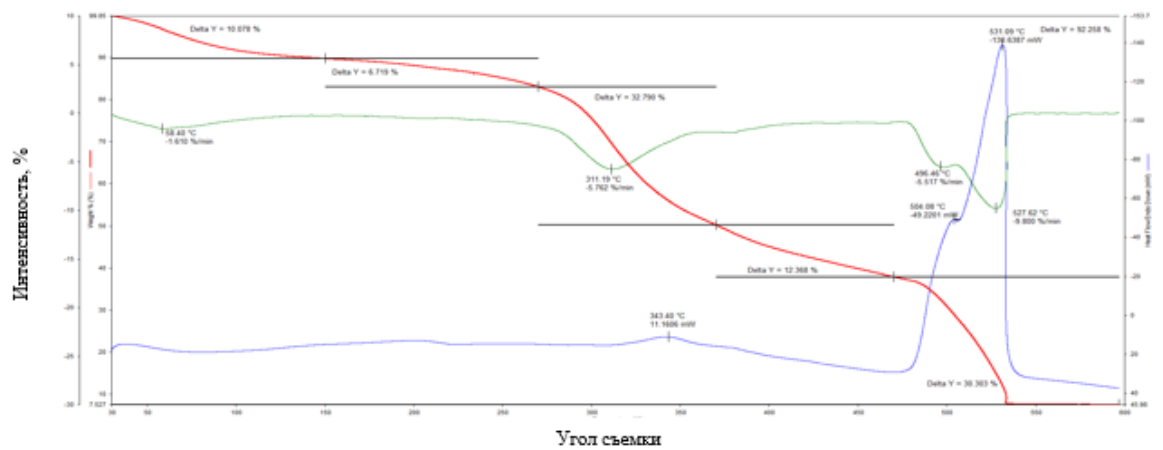


Рисунок 4.49 – Термоаналитические кривые контрольного образца кожи из ШР сазана

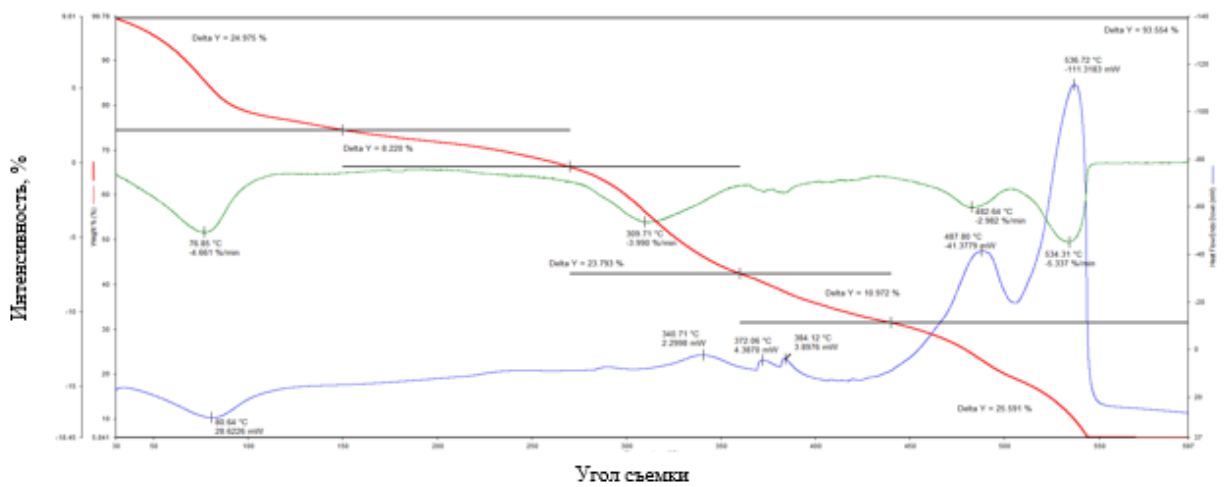


Рисунок 4.50 – Термоаналитические кривые опытного образца кожи из ШР сазана

Воздействие ПНЭИ на кожевенный полуфабрикат сопровождается снижением потерь массы при термическом нагреве в среднем на 2%, что указывает на упорядочение и уплотнение структуры материала. Этот вывод подтверждается данными о механических свойствах: модифицированные образцы кож из шкур речных рыб демонстрируют прирост прочности на разрыв в диапазоне от 26 до 50% по сравнению с немодифицированными аналогами.

Кожы из шкур рыб отличаются природной степенью структурированности, так в ряду сазан-сом общая потеря массы уменьшается (таблица 4.25), причем модифицированные ПНЭИ образцы несколько меньше подвержены деструкции.

4.5 Исследование устойчивости эффекта модификации ПНЭИ на стадии хромового полуфабриката морских и пресноводных рыб

Данные исследования направлены на установление сохранности эффекта модификации ПНЭИ сырья из шкур морских рыб, в частности - трески в течение длительного времени. Преимуществом обработки ПНЭИ является возможность объёмной модификации материалов капиллярно-пористой структуры, т.е. поверхности материала и внутренних поверхностей пор [145]. Спецификой кожи рыб является скрепление в дерме правильно параллельно расположенных тонких извилистых волокон толстыми, перпендикулярно расположенными, при этом волокна представлены преимущественно фибриллярным белком коллагеном и в меньшей степени эластином.

Шкурки трески мокросоленого способа консервирования после процессов промывки, обезжиривания и подсушки обработаны ПНЭИ при расходе газа аргона 0,04 г/с; давлении в камере 26,6 Па, мощности разряда 1,55 кВт в течение 3 минут. Далее образцы прошли все основные

технологические процессы от отмоки до дубления (опытные образцы), также параллельно выделке подвергались шкурки без плазменного воздействия (контрольные образцы). Критерием модификации ПНЭИ служил показатель температуры сваривания дермы, который определялся согласно ГОСТ 938.25-73 [211]. Известно, что температура сваривания показывает, насколько сохранился тот или иной материал для дальнейшего использования его в народном хозяйстве.

Представило интерес определить сохранность полученного эффекта в течение длительного времени. Результаты изменения температуры сваривания показаны в таблице 4.26.

Таблица 4.26 – Показатели температуры сваривания полуфабриката из шкур трески после дубления и пролежки

Хромовый полуфабрикат из шкур трески	Температура сваривания, °С				
	После процесса дубления	После пролежки			
		1 день	7 дней	30 дней	90 дней
Опытный	87,0	98,0	101,0	101,0	101,0
Контрольный	78,0	85,0	89,0	88,5	88,0

Анализ результатов температуры сваривания хромового полуфабриката из шкур трески (таблица 4.26) показал, что после недели пролежки наблюдается существенное повышение температуры сваривания на 7-11⁰С в течение первых суток и далее еще на 3-4⁰С в течение последующих шести дней, скорей всего это связано с дополнительным связываем дубителя, который имеется в структуре дермы, но не успел вступить в реакцию в ходе процесса дубления. Далее температура сваривания практически не меняется. Следовательно, эффект, достигнутый в подготовительных процессах, закрепляется качественным проведением необратимого процесса дубления.

Аналогичная работа проведена на определение сохранения эффекта плазменной обработки ПНЭИ сырья из шкуры речных рыб, в частности - щуки, которая облучалась ПНЭИ при расходе газа аргона 0,04 г/с; давлении в

камере 26,6 Па, мощности разряда 1,80 кВт в течение 3 минут [98]. Модифицированное сырьё шуки поступало на выделку и подвергалось последовательному проведению всех технологических процессов от отмоки до дубления. Также параллельно осуществляли выделку шкуры шуки без обработки ПНЭИ. Известно, [240] что разрыхление микроэлементов дермы зависит вплотную от температуры сваривания.

Представило интерес определить сохранность полученного эффекта кожей хромового дубления из шкуры шуки во времени. С этой целью температуру сваривания определяли после одного, семи, тридцати и девяносто дней. Результаты представлены в таблице 4.27.

Таблица 4.27 – Температура сваривания после пролежки

Кожа из шкур шуки	Температура сваривания, °С				
	После дубления	После пролежки 24 часа	Через 7 дней	Через 30 дней	Через 90 дней
Модифицированная ПНЭИ	104,0	110,0	111,0	110,5	110,0
Без обработки ПНЭИ	96,0	98,5	99,0	96,5	96,0

По результатам, представленным в таблице 4.27, можно сделать вывод что у модифицированной кожи из шкур шуки температура сваривания поднялась на 6°С, а у контрольного образца только на 2,5°С в течение первых суток пролежки, что свидетельствует о связывании ранее непрореагировавшего дубителя, но находящегося в дерме. Через три месяца пролежки образцы, обработанные ПНЭИ почти не поменяли показатели температуры сваривания, контрольные образцы также имеют температуру сваривания, приобретенную после процесса дубления, но она на 13% ниже, чем у модифицированных образцов.

Таким образом, данное исследование показало эффективность использования обработки ПНЭИ рыбьего сырья морских, так и речных рыб и сохранности полученного эффекта в течение 3 месяцев, при этом стоит

отметить, что температура сваривания является косвенным показателем эксплуатационных характеристик кожи, что свидетельствует о возможности создания долговечных качественных изделий для народного хозяйства.

Выводы по четвертой главе

1. Установлено, что воздействие ПНЭИ на кожевенное сырье из шкур морских и речных рыб позволяет существенно улучшить их физические характеристики свойств.

2. Показано, что обработка сырья из шкур рыб ПНЭИ уменьшает содержание влаги в дерме морских и речных рыб в зависимости от мощности разряда.

3. Установлено влияние ПНЭИ на свойства кожной ткани рыб при проведении подготовительных процессов выделки кожи: с увеличением мощности разряда ПНЭИ до процесса отмоки содержание влаги уменьшается, а температура сваривания увеличивается, а после отмоки происходит обратный процесс t-сваривания уменьшается, а содержание влаги увеличивается.

4. Проведена статистическая обработка данных с целью получения оптимального режима обработки ПНЭИ исследуемого материала. Установлены режимы для модификации сырья перед подготовительными процессами:

- для шкур морских рыб: $W_p = 1,55$ кВт, $G_{ar} = 0,04$ г/с, $P = 26,6$ Па, $t = 3$ минуты;

- для шкур речных рыб: $W_p = 1,80$ кВт, $G_{ar} = 0,04$ г/с, $P = 26,6$ Па, $t = 3$ минуты.

5. Показано влияние ПНЭИ на процесс дубления шкур морских и речных рыб:

- температура сваривания повышается на 11 - 14°C при сравнении с полуфабрикатом без обработки ПНЭИ у морских рыб и на 7 - 11°C у речных рыб;

- предел прочности при растяжении у модифицированного хромового полуфабриката из шкур морских рыб увеличился от 10% до 28% в зависимости от вида рыб, удлинение, характеризующее эластичность повысилась от 10 до 33%;

- модифицированный хромовый полуфабрикат из шкур речных рыб повысил прочность от 22% до 31% в зависимости от вида рыб (судак, щука, сазан, сом).

6. Исследование структуры и состава дермы хромовых полуфабрикатов из модифицированных ПНЭИ шкур морских и речных рыб показало, что микроструктура дермы обработанных плазмой кож имеет четкую, упорядоченную и разделенную структуру дермы с сохранением аркатурного слоя, без признаков натурального жира.

7. С помощью ИК-спектроскопии, выявлено, что существенных изменений химического состава кожи из рыбьих шкур, после воздействия ПНЭИ, не наблюдается.

8. Установлено, что обработка ПНЭИ способствует уменьшению потери массы от температурного воздействия (ТТ-ДТГ-ДТА).

9. Показано, что эффект плазменного воздействия на рыбьи шкуры сохраняется не менее 3-х месяцев.

ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПНЭИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СВОЙСТВ КОЖ ИЗ РЫБЬИХ ШКУР НА СТАДИИ ОТДЕЛКИ

В пятой главе представлены результаты исследования влияния ПНЭИ на характеристики свойств дермы кожи из шкур морских и речных рыб в красильно – жировальных и отделочных процессах и операциях. Определены намокаемость дермы кож, гидрофильность и гидрофобность поверхности по краевому углу смачивания, выбираемость красителя, пористость дермы, объем пор, прочностные характеристики свойств. Оптимальные режимы модификации кожи из шкур морских и речных рыб определены с помощью программы Statistica 10.0. Изучены структура и химический состав дермы кожи морских и речных рыб с помощью микроскопии, ИК-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа (РСА). [3, 94, 96, 187, 205, 225, 227, 241-252]

5.1 Экспериментальные исследования влияния ПНЭИ на гигиенические и механические характеристики свойств кож из рыбьих шкур на стадии крашения и отделки

Для определения влияния ПНЭИ на характеристики свойств хромового полуфабриката из рыбьих шкур как речных, так и морских рыб в красильно-жировальных процессах и отделочных операциях проведены исследования в оптимальных режимах обработки плазмой, которые представлены в таблице 5.1.

На основании ранее проведенных исследований постоянными значениями в режимах модификации полуфабриката плазмой являются:

вид плазмообразующего газа – аргон (Ar),

G – расход газа – 0.04 ч/с,

P – давление в камере – 26.6 Па,

f – частота генератора – 13.56 МГц. [145]

Таблица 5.1 – Режимы плазменной модификации ПНЭИ кожи из шкур речных и морских рыб перед красильно-жировальными процессами

Режим	Мощность разряда, кВт	Время обработки, мин
1	1,08	3
2	1,60	3
3	1,85	3

Для достижения равномерной и интенсивной окраски кожи большое влияние оказывает температура красильного раствора. С ростом температуры раствора взаимодействие красителя с волокном резко ускоряется.

С целью получения крашеной кожи (краст) из шкур рыб с высокой интенсивностью окраса, ускорением продолжительности жидкостных процессов, сокращением расхода красителя, хромовый полуфабрикат обрабатывается ПНЭИ перед красильно-жировальными процессами по режимам, представленным в таблице 5.1.

При обработке потоком низкоэнергетических ионов капиллярно-пористых материалов снижается содержание влаги за счет того, что обработка происходит в вакууме. Поэтому проведены исследования по изучению данного показателя в полуфабрикате из шкур речных рыб [247]. Результаты представлены в таблице 5.2.

Из результатов, представленных в таблице 5.2 можно отметить, что при плазменной модификации происходит снижение содержания влаги в полуфабрикате в 1.5-2.0 раза относительно контрольных образцов. Такое снижение влаги не является критичным для полуфабриката, т.к. структура материала уже сформирована, а фактическое содержание влаги 25-34% соответствует влажности полуфабриката после первой стадии сушки кожевенных полуфабрикатов, как правило, достигаемой на вакуумной сушилке.

Таблица 5.2 – Показатели содержания влаги в хромовом полуфабрикате речных рыб в зависимости от режима обработки ПНЭИ

Наименование материала	Режимы обработки			
	Содержание влаги в %			
	1	2	3	контрольный
Щука	30	26	35	55
Судак	37	33	39	58
Сом	34	35	38	56
Сазан	30	27	36	58

Влияние обработки ПНЭИ хромовой кожи из шкур морских рыб на содержание влаги в структуре дермы представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Показатели содержания влаги в хромовом полуфабрикате морских рыб в зависимости от режима обработки ПНЭИ

Наименование исследуемого материала	Режим обработки			
	Содержание влаги в %			
	1	2	3	контрольный
Полуфабрикат камбалы	36.8	35.4	34.2	61.0
Полуфабрикат трески	35.4	33.7	30.8	59.8
Полуфабрикат кеты	37.8	36.2	34.0	60.4
Полуфабрикат семги	38.6	37.1	36.8	63.4
Полуфабрикат лосося	36.5	34.8	33.9	61.3
Полуфабрикат форели	38.4	36.8	34.2	63.7
Полуфабрикат горбуши	37.8	36.2	35.4	62.4

По результатам таблицы 5.3 можно отметить снижение влаги в структуре дермы морских рыб после обработки ПНЭИ до 1,9 раза относительно образцов без воздействия ПНЭИ.

В связи с тем, что после обработки ПНЭИ хромового полуфабриката происходит удаление влаги набухания, заполняющей капилляры и

межволоконные промежутки, представило интерес определить показатель намокаемости, т.к. согласно технологической цепочке производства кожи хромовый полуфабрикат должен далее подвергаться жидкостным процессам. Результаты по влиянию ПНЭИ на намокаемость дермы исследуемых объектов даны в таблицах 5.4, 5.5.

Таблица 5.4 – Данные намокаемости хромового полуфабриката из шкур речных рыб

Режимы	Намокаемость полуфабриката из шкур, %			
	щуки	судака	сома	сазана
1 опытный, $W_p=1.08$ кВт	109	116	112	115
2 опытный, $W_p=1.60$ кВт	118	112	137	128
3 опытный, $W_p=1.85$ кВт	126	124	141	147
Контрольный	101	110	118	116

Результаты, представленные в таблице 5.4 показывают, что плазменная модификация способствует в определенных режимах повышению способности полуфабриката впитывать в себя влагу при погружении в воду. Режим с мощностью разряда $W_p=1.85$ кВт позволяет увеличивать намокаемость исследуемых образцов на 12-27% по отношению к контрольным образцам.

Для нахождения наилучшего режима модификации хромовых полуфабрикатов из шкур речных рыб (щуки, судака, сазана и сома) ПНЭИ использована программа Статистика 10.0 для определения нахождения оптимума воздействия ПНЭИ на полуфабрикат (рисунок 5.1)) [251].

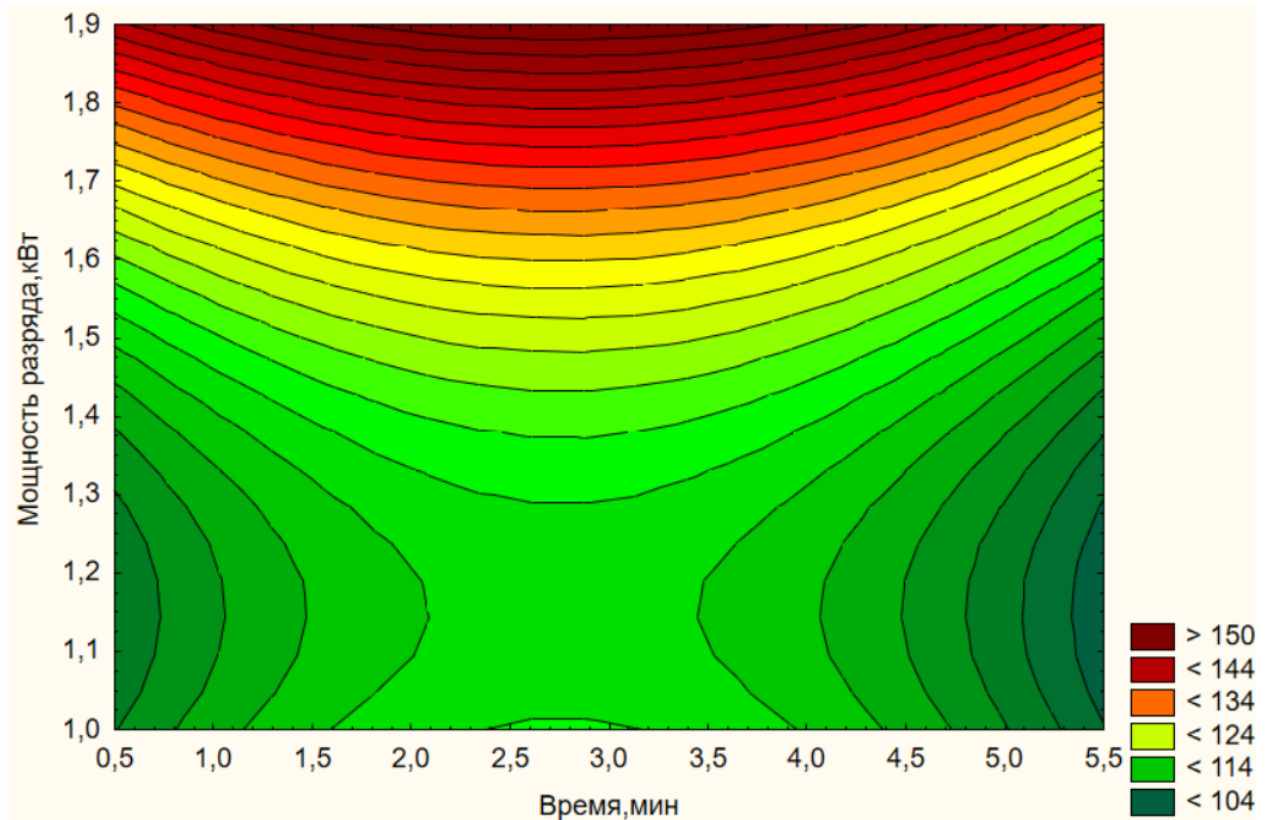


Рисунок 5.1 – Нахождение оптимума намокаемости полуфабриката кожной ткани речных рыб при воздействии ПНЭИ ($P=26.6$ Па, $G=0.04$ г/с)

Найден оптимальный режим обработки ПНЭИ: $W_p=1.85$ кВт, $P=26.6$ Па, $G=0.04$ г/с, $t=3$ мин (3 опытный). Данный режим плазменной обработки является наиболее оптимальным, позволяющим получить необходимые показатели свойств рыбьей кожи для осуществления технологических процессов отделки.

Аналогичные исследования проведены для полуфабриката кожной ткани морских рыб (таблица 5.5). Обработка опытных образцов велась по режимам, представленным в таблице 5.1.

Таблица 5.5 – Показатели намокаемости хромового полуфабриката из шкур морских рыб

Режимы Исследуемый материал	Намокаемость, %						
	камбала	треска	кета	семга	лосось	форель	горбуша
1 – $W_p=1.08$ кВт	110	95	120	118	128	129	93
2 – $W_p=1.60$ кВт	120	103	124	127	129	134	105
3 – $W_p=1.85$ кВт	116	101	118	121	121	130	100
контрольный	92	85	98	109	106	110	75

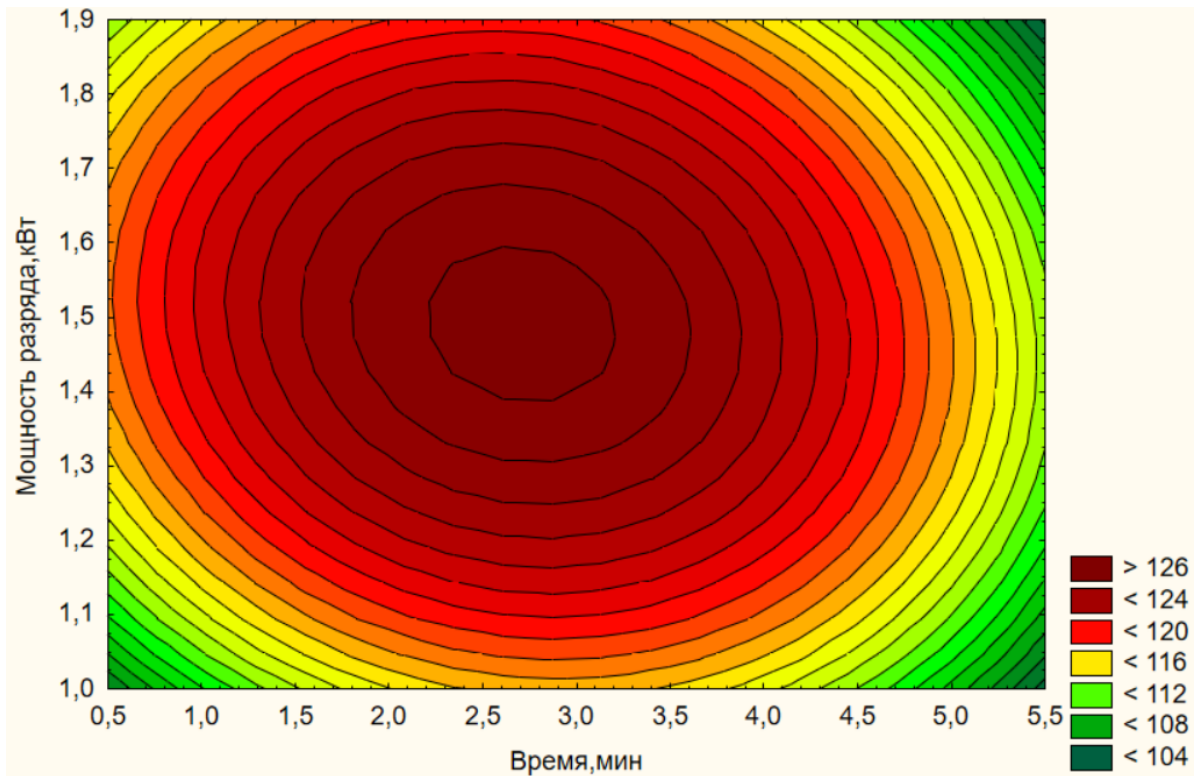


Рисунок 5.2 - Нахождение оптимума намокаемости полуфабриката кожной ткани морских рыб при воздействии ПНЭИ ($P=26.6$ Па, $G=0.04$ г/с)

Представленные показатели (рисунок 5.2) позволяет выделить следующий оптимальный режим плазменной обработки: $W_p=1.60$ кВт, $P=26.6$ Па, $G=0.04$ г/с, $t=3$ мин.

По результатам оптимизации режимов плазменного воздействия ПНЭИ на хромовый полуфабрикат из шкур морских рыб можно выделить следующий оптимальный режим плазменной обработки: $W_p=1.60$ кВт, $P=26.6$ Па, $G=0.04$ г/с, $t=3$ мин (3 опытный). Данный режим обработки кожи из шкур морских рыб, имеющих аркатурное строение дермы и подвергнутых влиянию морской соли, позволяет получить необходимые изменения свойств кожи перед процессом крашения, увеличив намокаемость от 20 до 40% (таблица 5.5).

Анализ измеренных данных позволяет заключить, что для достижения максимальной намокаемости мощность разряда $W_p=1.85$ кВт для полуфабриката из речных рыб значительно превосходит мощность разряда $W_p=1.60$ кВт для полуфабриката из морских рыб. Это связано с особенностью структуры и средой обитания. Однако рыбы кожи имеют показатель намокаемости меньше, чем кожи из шкур КРС, что связано со аркатурным строением дермы кож рыб, в отличие от строения дермы КРС, имеющей сложное переплетение пучков коллагеновых волокон с замкнутыми петлями.

В связи с тем, что интенсивность смачивания характеризуется величиной краевого угла смачивания, проведены исследования по изменению данного показателя после плазменной модификации полуфабриката из шкур речных рыб. Данные сведены в таблицу 5.6.

Таблица 5.6 – Показатели краевого угла смачивания хромового полуфабриката речных рыб

Режимы	Угол смачивания, град			
	щука	судак	сом	сазан
1 опытный	84.67	85.84	87.25	78.16
2 опытный	85.10	86.26	66.41	77.80
3 опытный	47.10	49.82	46.80	50.04
Контрольный	64.20	65.37	67.25	66.51

По результатам, представленным в таблицах 5.4 и 5.6 для речных рыб видно, что происходит корреляция показателей намокаемости и краевого угла

смачивания, так как, наибольшая намокаемость полуфабриката достигается при наименьшем краевом угле смачивания.

Представило интерес проверить корреляцию показателей намокаемости и краевого угла смачивания для полуфабриката из шкур морских рыб. Для проведения испытаний отобраны опытный и контрольный образцы хромового полуфабриката из шкур семги и определен краевой угол смачивания представленный на рис. 5.3-5.6.

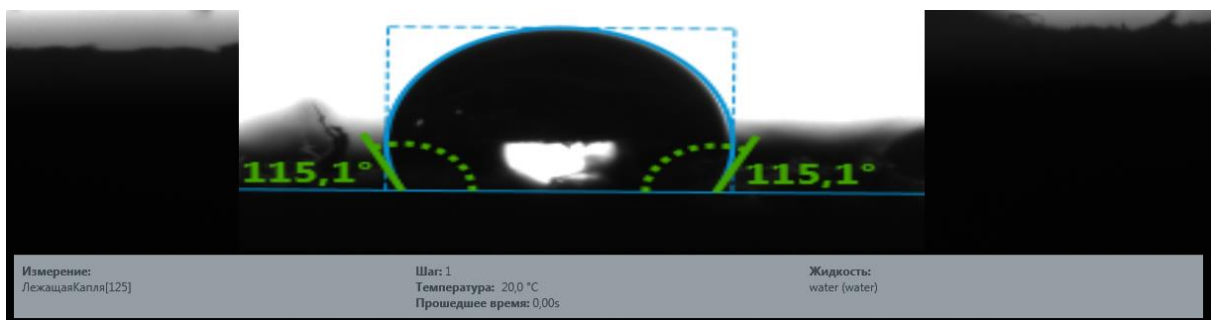


Рисунок 5.3 – Краевой угол смачивания хромового полуфабриката из шкуры семги модифицированного ПНЭИ ($W_p=1.08$ кВт). 1-й режим

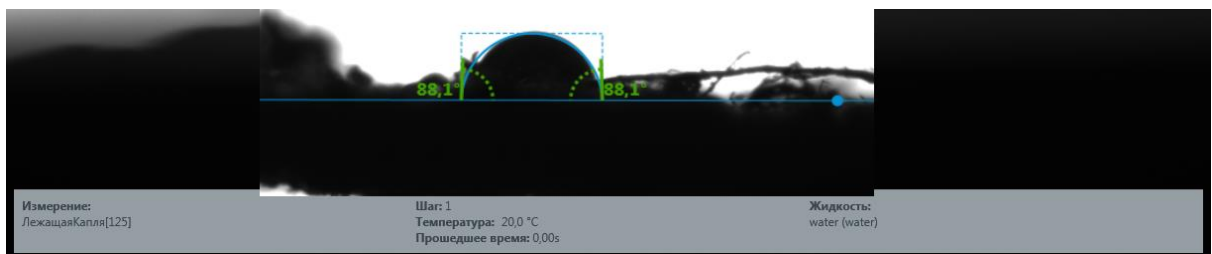


Рисунок 5.4 – Краевой угол смачивания хромового полуфабриката из шкуры семги модифицированного ПНЭИ ($W_p=1.60$ кВт). 2-й режим

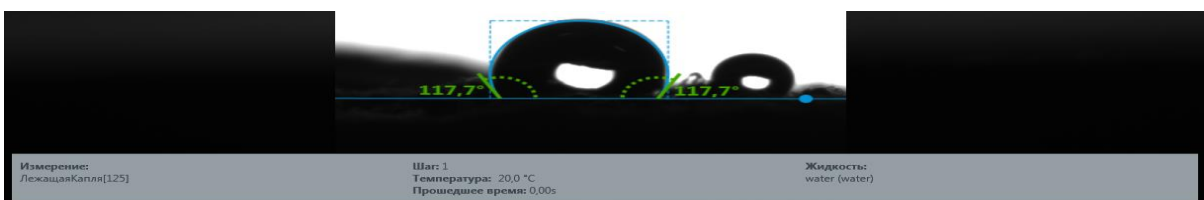


Рисунок 5.5 – Краевой угол смачивания хромового полуфабриката из шкуры семги модифицированного ПНЭИ ($W_p=1.85$ кВт). 3-й режим

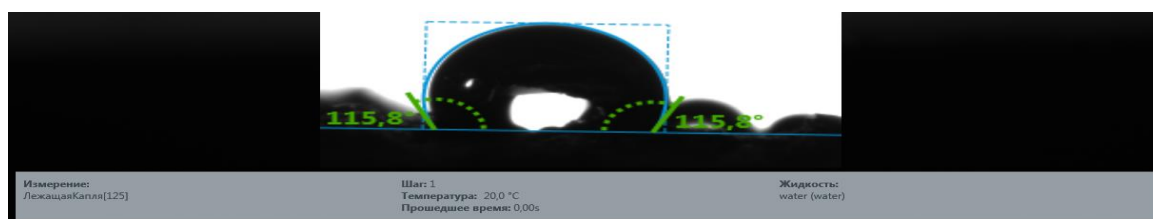


Рисунок 5.6 – Краевой угол смачивания хромового полуфабриката из шкуры семги (контрольный образец)

Таблица 5.7 – Краевой угол смачивания хромового полуфабриката из шкуры семги

Режим	1 режим 1.08 кВт	2 режим 1.60 кВт	3 режим 1.85 кВт	Контрольный образец
Краевой угол смачивания, °C	115.1	86.1	117.7	115.8

Как видно из таблицы 5.7 и на рисунков 5.3-5.6, наименьший краевой угол смачивания получается у опытного образца полуфабриката из шкур семги, модифицированного по 2 режиму. По результатам намокаемости кожи из шкур морских рыб (таблица 5.5) можно отметить, что наибольшее значение этого показателя получается при использовании ПНЭИ с мощностью разряда $W_p=1.60$ кВт, т.е. также происходит корреляция показателей намокаемости и краевого угла смачивания (таблица 5.7), как и у полуфабриката из шкур речных рыб.

Из таблиц 5.6 и 5.7 следует, что смачиваемость кожи из шкур морских рыб значительно хуже, чем кожи из шкур речных рыб, что вплотную связано со средой их обитания: соленая и пресная вода.

Как известно, морские рыбы пьют много солевой воды, чтобы не допустить обезвоживания. Избыток соли у них выходит через почки и жабры. У рыб существует осморегуляция, способность живого организма поддерживать уровень жидкости и концентрации электролитов. Цель этой осморегуляции не допустить большой концентрации или наоборот разбавления жидкости. Основное отличие в организме пресноводных рыб от морских заключается в том, что они пьют минимальное количество воды и

производят большое количество разбавленной мочи. Морские рыбы наоборот: пьют много. Таким образом, поведение и среда обитания рыб дает возможность установить разницу в свойствах кожи данных рыб.

Исходя из представленных данных следует, что оптимальным режимом обработки ПНЭИ хромового полуфабриката из шкур речных рыб является режим с мощностью разряда $W_p=1.85$ кВт, продолжительностью 3 мин, а для хромового полуфабриката из шкур морских рыб с мощностью разряда $W_p=1.60$ кВт, продолжительностью 3 мин.

Мощность разряда обработки ПНЭИ повышается, что связано с готовой структурой кожи в отличие от сырья и с более плотной укладкой коллагеновых волокон.

На кожах из шкур морских рыб проведено изучение пористости дермы кожи горбуши, семги, форели, кеты лосося, камбалы, трески модифицированных ПНЭИ при сравнении с контрольными образцами с помощью порометра POROLUX-100. Результаты испытаний представлены в таблице 5.8 и на рисунке 5.7.

Таблица 5.8 – Показатели среднего объема пор дермы кож из морских рыб

Название материала		Средний объем пор, см ³
Горбуша	контрольный	0.035
	опытный	0.045
Форель	контрольный	0.028
	опытный	0.036
Семга	контрольный	0.053
	опытный	0.064
Кета	контрольный	0.062
	опытный	0.076
Лосось	контрольный	0.112
	опытный	0.155
Камбала	контрольный	0.029
	опытный	0.037
Треска	контрольный	0.038
	опытный	0.048

Анализ показателей объема пор дермы кож из шкур морских рыб (таблица 5.8) показал, что усреднённый объем пор дермы образцов, модифицированных ПНЭИ увеличивается в 2 - 4 раза при сравнении с контрольными образцами. Общая пористость образцов кож морских рыб представлена на рисунке 5.7.

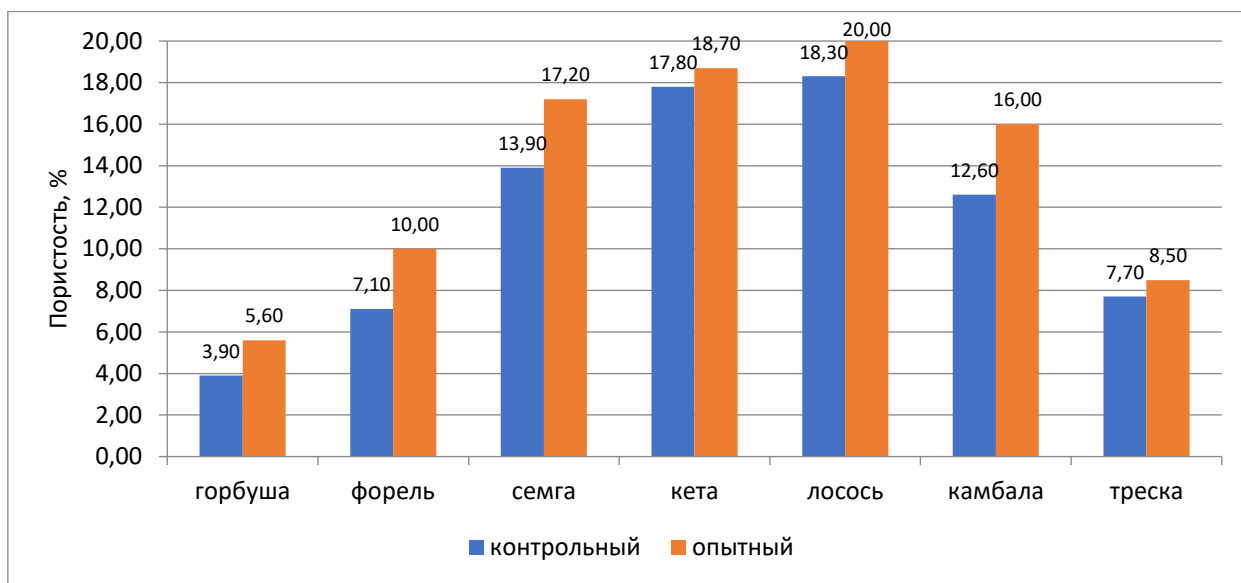


Рисунок 5.7 - Пористость дермы кожи морских рыб

Диаграмма пористости (рисунок 5.7) показывает, увеличение этого показателя у образцов кожи из шкур морских рыб, модифицированных ПНЭИ от 5% до 20% при сравнении с образцами без обработки плазмой.

Как видно из таблицы 5.8 и рис. 5.7 наибольшая пористость наблюдается у модифицированной кожи из шкуры лосося, что связано со средним объемом его пор, который на 38% больше, чем в контрольном образце. Изменения пористой структуры дермы кожи из шкур речных рыб показаны в таблицах 5.9 – 5.12.

Таблица 5.9 – Диаметр (d) пор в полуфабрикате (щука) хромового дубления

Вид объекта исследования	d малой поры, μm	d средней поры, μm	d большой поры, μm
Без воздействия ПНЭИ	0,50	1,74	3,78
С воздействием ПНЭИ	0,62	1,24	3,60

Таблица 5.10 – d пор в полуфабрикате (судак) хромового дубления

Вид объекта исследования	d малой поры, μm	d средней поры, μm	d большой поры, μm
Без воздействия ПНЭИ	1,19	2,59	3,786
С воздействием ПНЭИ	1,28	1,78	2,597

Таблица 5.11 - d пор в полуфабрикате (сом) хромового дубления

Вид объекта исследования	d малой поры, μm	d средней поры, μm	d большой поры, μm
Без воздействия ПНЭИ	1,19	3,00	3,80
С воздействием ПНЭИ	1, 8	2,79	2,90

Таблица 5.12 - d пор в полуфабрикате (сазан) хромового дубления

Вид объекта исследования	d малой поры, μm	d средней поры, μm	d большой поры, μm
Без воздействия ПНЭИ	1,20	2,40	3,80
С воздействием ПНЭИ	1,40	1,89	2,29

Анализ данных таблиц 5.9-5.12 показывает, что после воздействия ПНЭИ в полуфабрикате хромового дубления речных рыб (р.р.) диаметр (d) малых пор возрастает на 42%, а d больших пор снижается на 50%. Это свидетельствует о повышении однородности пористости по всем топографическим участкам кожи р.р. Аналогичные результаты получены и для морских рыб (м.р.), что позволяет обеспечить равномерную и более эффективную выбираемость красителя и проводить процесс крашения на высоком качественном уровне, получая кожу с ярким, сочным красивым окрасом.

В таблице 5.13 показаны результаты прочностных параметров хромового полуфабриката из шкур речных рыб.

Таблица 5.13 – Показатели прочностных характеристик хромового полуфабриката из шкур щуки, сазана, сома, судака

Кожа из шкур речных рыб		Предел прочности при растяжении, σ_p , МПа	Относительное удлинение, ϵ , %
щука	опытный	11,2	48,0
	контрольный	8,1	40,0
сазан	опытный	19,0	47,0
	контрольный	15,0	41,0
сом	опытный	13,5	60,4
	контрольный	12,0	58,2
судак	опытный	9,6	36,9
	контрольный	6,5	35,3

Анализ результатов предела прочности при растяжении хромового полуфабриката из шкур речных рыб после обработки ПНЭИ (таблица 5.13), показал, что у опытных образцов прочность увеличивается от 11,0% до 48%. Относительное удлинение повышается от 4% до 20%. Такое изменение прочности повышает эксплуатационные свойства хромовой кожи из шкур речных рыб.

Анализируя показатели прочности, представленные в таблице 5.13, можно отметить, что обработка дермы речных рыб ПНЭИ способствует улучшению структуры исследуемых материалов и повышает износостойкость кожи. После обработки ПНЭИ образцы кожи имеют более плотную компактную структуру глубокого слоя дермы.

Прочностные характеристики свойств (σ_p и ϵ) для кожной ткани морских рыб. до и после воздействия ПНЭИ с мощностью разряда $W_p=1,65$ кВт даны в таблице 5.14.

Таблица 5.14 – Показатели прочностных характеристик хромового полуфабриката (σ_p и ϵ) кожи из шкур морских рыб (м.р.)

Кожа из шкур м.р.		σ_p , МПа	ϵ , %
1		2	3
Треска	с воздействием ПНЭИ	8.8	36.0
	без воздействия ПНЭИ	6.9	27.0
Форель	с воздействием ПНЭИ	15.0	28.9
	без воздействия ПНЭИ	12.0	22.1

Окончание таблицы 5.14

1		2	3
Камбала	с воздействием ПНЭИ	13.0	47.0
	без воздействия ПНЭИ	9.0	38.0
Горбуша	с воздействием ПНЭИ	10.9	18.3
	без воздействия ПНЭИ	7.7	16.2
Лосось	с воздействием ПНЭИ	36.0	45.6
	без воздействия ПНЭИ	28.0	40.5
Семга	с воздействием ПНЭИ	18.9	33.4
	без воздействия ПНЭИ	14.7	20.8
Кета	с воздействием ПНЭИ	32.0	43.7
	без воздействия ПНЭИ	29.0	38.1

Анализируя показатели прочности свойств кожи морских рыб, можно отметить, что модификация плазмой (ПНЭИ) дермы кожи морских рыб увеличивает показатель предела прочности при растяжении от 9% до 44%, относительное удлинение повышается от 11% до 33%. Это еще раз подтверждает положительное влияние плазменной обработки дермы кожи перед жидкостными технологическими процессами при крашении и отделки.

Сравнивая влияние обработки ПНЭИ на прочностные свойства кож речных и морских рыб (табл.5.13-5.14) можно отметить, что предел прочности σ_p кожной ткани речных и морских рыб возрастает от 1,3 до 1,8 раз по сравнению с необработанным плазмой образцом. Такое повышение прочностных характеристик связано с изменением микроструктуры дермы рыб.

Дальнейшие исследования хромовых полуфабрикатов из шкур речных и морских рыб, модифицированных ПНЭИ ($W_p=1,85$ кВт) и без обработки плазмой проводились в красильно-жировальных процессах. В качестве критерия плазменного воздействия на протекание процесса барабанного крашения хромового полуфабриката из шкур речных и морских рыб определена выбираемость (η) красителя из рабочей ванны ($\lambda=435$ нм). Данные выбираемости (η) красителя в виде диаграммы изображены на рисунках 5.8 - 5.11.

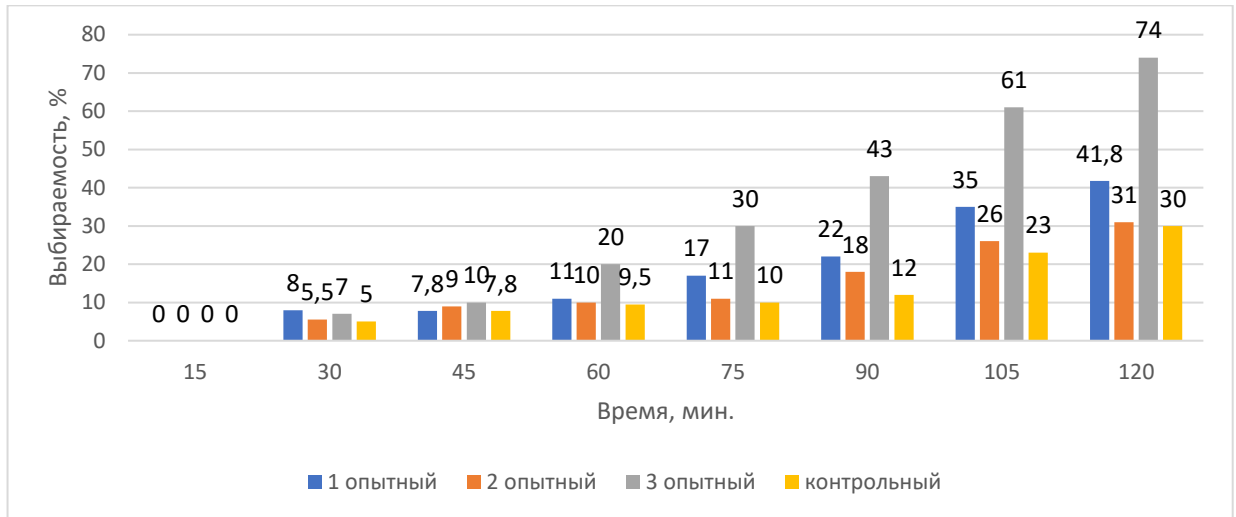


Рисунок 5.8 – Выбираемость (η) красителя (кислотного) в процессе крашения полуфабриката из шкур щуки

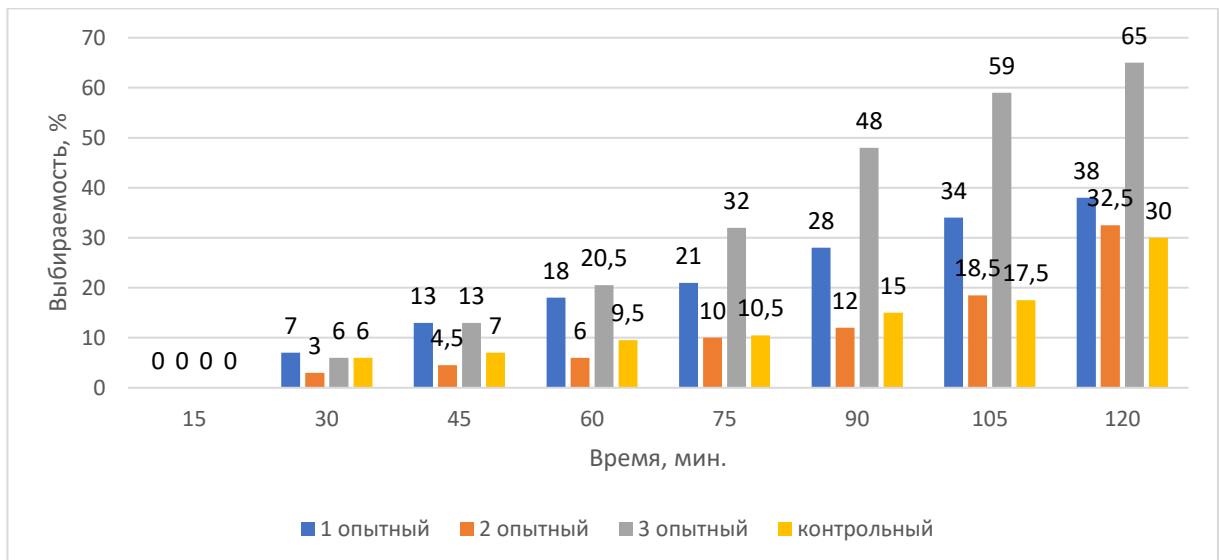


Рисунок 5.9 – Выбираемость (η) (кислотного) в процессе крашения полуфабриката из шкур судака

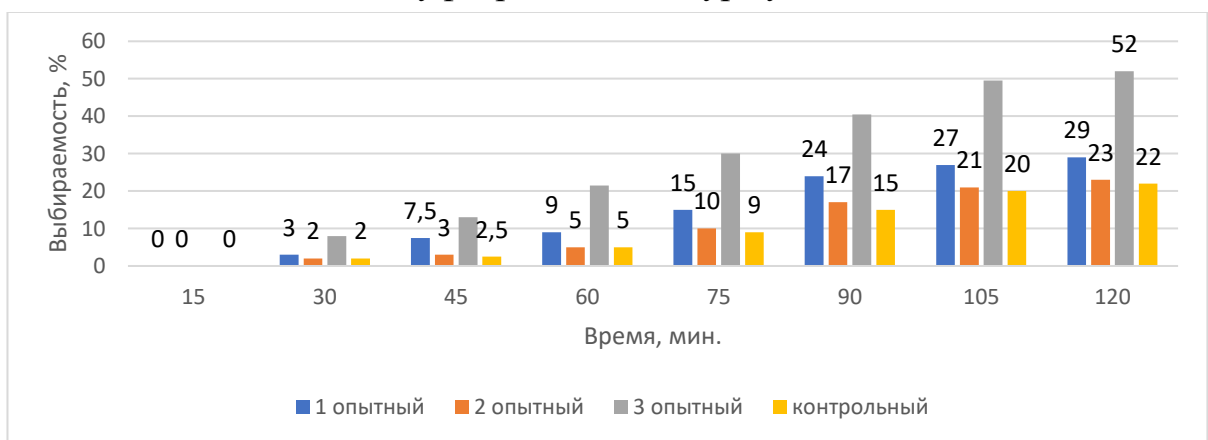


Рисунок 5.10 – Выбираемость (η) красителя (кислотного) в процессе крашения полуфабриката из шкур сома

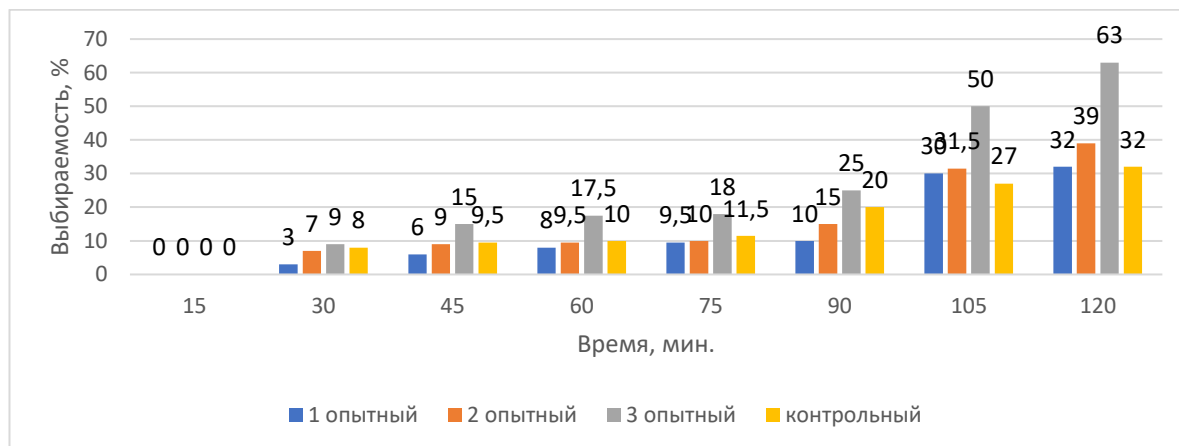


Рисунок 5.11 – Выбираемость (η) красителя (кислотного) в процессе крашения полуфабриката из шкур сазана

Гистограммы (рисунки 5.8 - 5.11) подтверждают, что выбираемость (η) красителя после воздействия ПНЭИ на хромовый полуфабрикат сильно возрастает, происходит повышение поглощения красителя в 1.5-2.5 раза относительно образцов без воздействия ПНЭИ.

Анализ диаграмм по показателю выбираемости кислотного красителя из рабочего раствора образцами речных рыб контрольных и опытных подтвердил правильность выбора режима обработки исследуемых образцов ПНЭИ ($W_p=1,85$ кВт). Как видно, из результатов гистограмм, выбираемость кислотного красителя модифицированными образцами увеличилась более чем в 2 раза (таблица 5.15).

Таблица 5.15 – Выбираемость кислотного красителя кожей хромовой кожи из шкур речных рыб

Образцы материала	Выбираемость красителя, %	
	контрольные без обработки ПНЭИ	опытные с обработкой ПНЭИ
Щука	30	74
Сазан	32	63
Судак	30	65
Сом	22	52

Таким образом плазменная обработка кожи хромового дубления из шкур речных рыб перед процессом крашения способствует интенсивному окрасу поверхности кожи, сокращению расхода красителя от 10 до 20 %, что

положительно скажется на себестоимости кожи и на экологии окружающей среды.

Влияние плазменной обработки на кожи из шкур морских рыб в процессе крашения установили по уменьшению концентрации красителя в рабочей ванне через определенные промежутки времени в течении 90 минут.

Опытные образцы хромового полуфабриката из шкур морских рыб обрабатывали ПНЭИ по выбранному оптимальному режиму ($W_p=160$ кВт).

Как известно, глубина прокраса и ее разномерность в начале крашения обеспечивается снижением связи красителя и белка. В конце процесса крашения требуется повышение связи красителя с дермой для интенсивного окраса материала.

На рисунке 5.12 показано изменение концентрации красителя в рабочей ванне, т.е. поглощение красителя дермой кожи из шкуры трески.

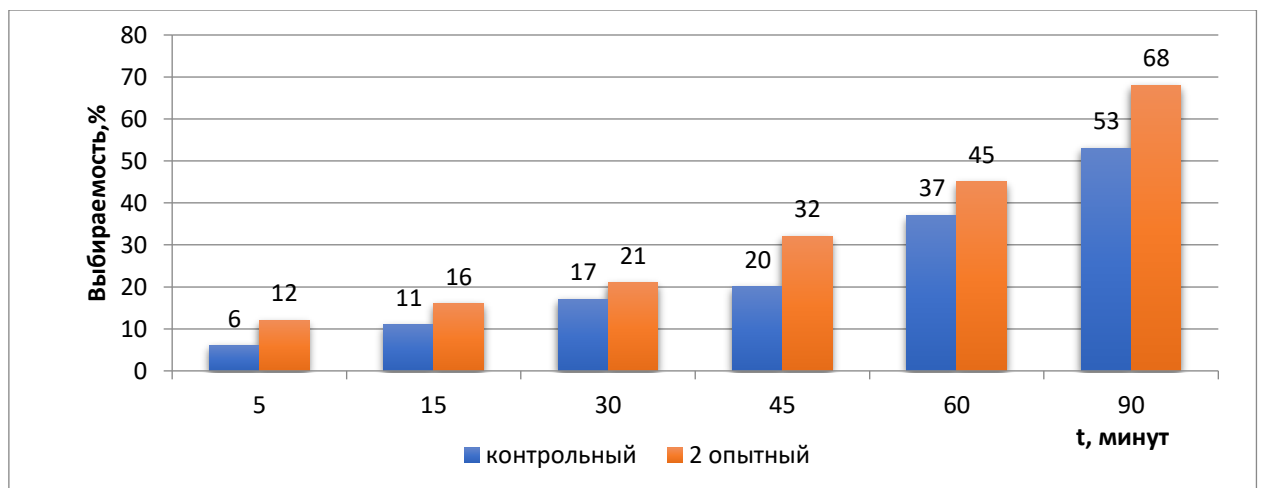


Рисунок 5.12 – Зависимость изменения концентрации кислотного красителя в процессе крашения кожи из шкур трески, модифицированной плазмой и без обработки плазмой

Как видно, из диаграммы рисунка 5.12, происходит усиление поглощения красителя от времени протекания процесса крашения кожи из шкур трески, что влечет за собой снижение концентрации красителя в рабочем растворе как у контрольного, так и у опытных образцов. Причем, у образцов, модифицированных плазмой, выбираемость на 18-20 % больше, чем у контрольного образца необработанного плазмой. Это связано с упорядоченностью пористости структуры дермы кожи из шкур трески после

обработки ПНЭИ, а также с увеличением общей пористости модифицированных образцов.

Модификация ПНЭИ хромового полуфабриката из шкур морских и речных рыб позволит снизить расход красителя, что экономически выгодно, экологически менее безопасно, и ведет к уменьшению себестоимости выпускаемой кожи, что является перспективным для внедрения в производство кожи из шкур рыб обработку плазмой.

Облучение исследуемого материала потоком низкоэнергетических ионов позволяет получить яркий интенсивный окрас лицевой поверхности кожи. Это связано с увеличением количества поглощаемого красителя, за сокращенное время обработки, что создает неповторимый экзотический материал для использования его в народном хозяйстве.

Представило интерес проверить режим обработки ПНЭИ полуфабриката для других видов кожи из шкур морских рыб, а, именно, камбалы и семги.

Диаграмма выбираемости красителя из рабочей ванны при крашении кожи из шкур камбалы представлена на рис.5.13.

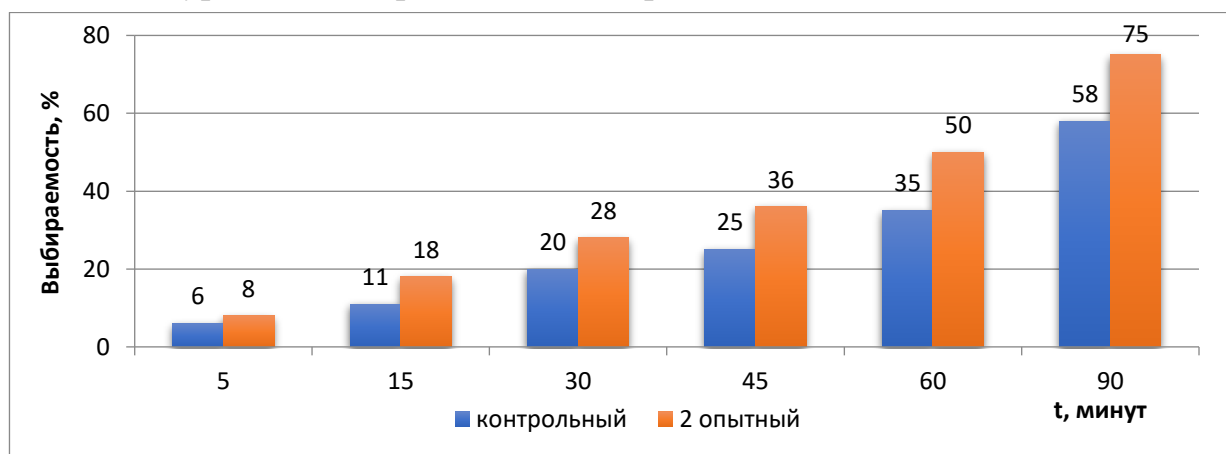


Рисунок 5.13 – Диаграмма изменения концентрации (выбираемость) кислотного красителя при крашении хромовой кожи из шкур камбалы

Наибольшая выбираемость красителя отмечена у опытных образцов, что говорит о более сильном поглощении красителя из рабочей красящей ванны, почти на 20% модифицированным образцом кожи камбалы. Такой расход красителя позволит снизить себестоимость кожи, при красивом насыщенном однородном окрасе лицевой поверхности хромовой кожи из шкуры камбалы.

Зависимость выбираемости кислотного красителя кожей хромового полуфабриката из шкур семги, обработанного плазмой с мощностью разряда ($W_p=1.60$ кВт) от времени поглощения кислотного красителя из рабочей ванны представлена на рисунке 5.14.

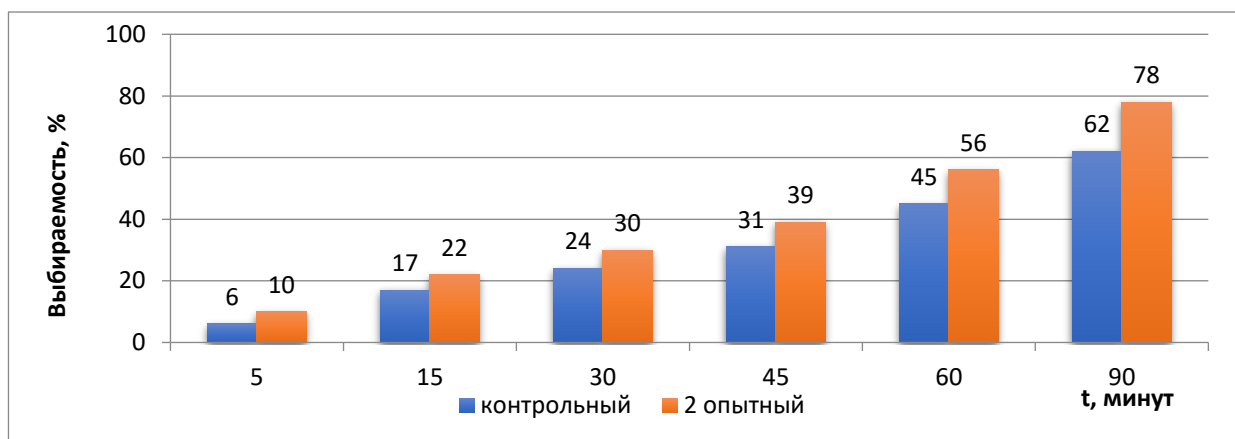


Рисунок 5.14– Диаграмма зависимости выбираемости красителя рабочего раствора от времени крашения хромового полуфабриката из шкур сёмги

Анализ эксперимента показал, что у образца, обработанного ПНЭИ скорость поглощения красителя на 20% больше, чем у контрольного образца.

Органолептическая оценка опытных образцов кожи из шкур семги показала ровный, насыщенный цвет по всей лицевой поверхности при сравнении с контрольными образцами, которые имели более тусклый и бледный окрас.

После проведенных экспериментов можно сделать вывод, что внедрение обработки ПНЭИ в технологии производства хромовых кож из шкур морских и речных рыб перед красильно-жировальными процессами позволит: уменьшить расход красителей, на 10 – 20 % снизить себестоимость продукции, на 5 % повысить интенсивность окраски, сократить продолжительность крашения на 30 % и уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Однако необходимо отметить, что кожи из шкур морских и речных рыб отличаются по своим свойствам и требуют различных энергетических затрат при обработке ПНЭИ. Для кожи из шкуры речных рыб воздействие плазмы на

структуру дермы должно быть сильнее на 16% (считая по мощности разряда), что связано со средой обитания речных и морских рыб.

Шкура рыб отделяет и защищает рыбу от окружающей среды, но и обеспечивает контакт с внешним миром. У морских и речных рыб это осуществляется за счет осморегуляции. Разница в среде обитания и позволяет поддерживать осмотическое давление у речных и морских рыб за счет воды, в которой они живут. Отсюда и разные показатели характеристик свойств хромовой кожи у исследуемых рыб.

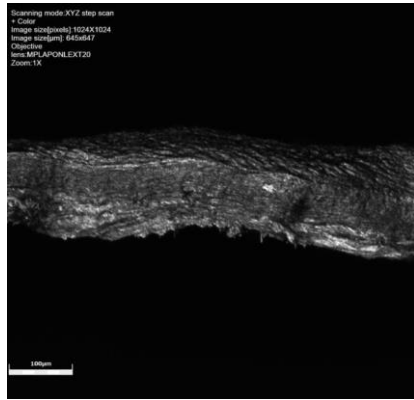
5.2 Исследования изменения структуры дермы кож из рыбьего сырья на стадии отделки под влиянием ПНЭИ

Дальнейшие исследования проводились по оптимальным режимам: газ – аргон, его расход – 0,04 г/с, давление в камере – 26,6 Па, время обработки – 3 минуты. Эти параметры постоянны, изменяется только мощность разряда:

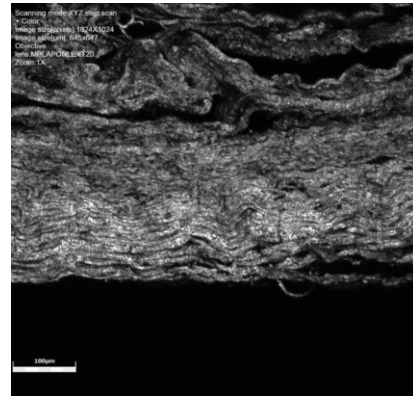
- для шкур морских рыб: мощность разряда $W_p=1,60$ кВт;
- для шкур речных рыб: мощность разряда $W_p=1.85$ кВт.

Известно, что шкуры рыб, несмотря на аркатурное строение, имеют капиллярно-пористую структуру и характеристики свойств такого материала, как гигиенические, так и эксплуатационные напрямую зависят от строения дермы и ее пористости.

Изучение структуры дермы срезов кожи из шкур речных и морских рыб с помощью метода электронной микроскопии представлено на рисунках 5.15-5.18 для речных рыб и на рисунках 5.19-5.27 для морских рыб.

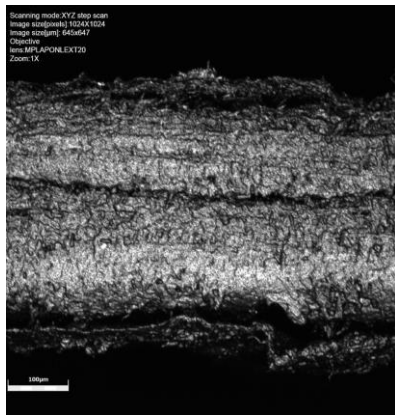


а

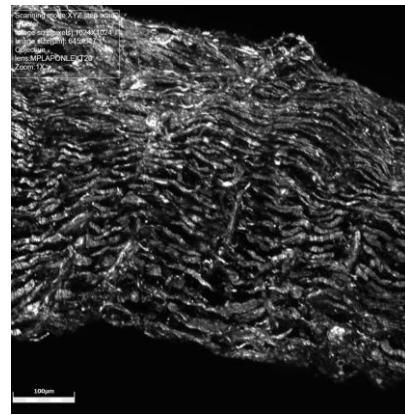


б

Рисунок 5.15 – Микроструктура поперечного среза кожи полуфабриката шкуи хромового дубления ($G=0.04$ г/с, $W_p=1.85$ кВт, $P=26.6$ Па, $t=3$ мин) (а – до воздействия ПНЭИ, б – после воздействия ПНЭИ) (увеличение 20)

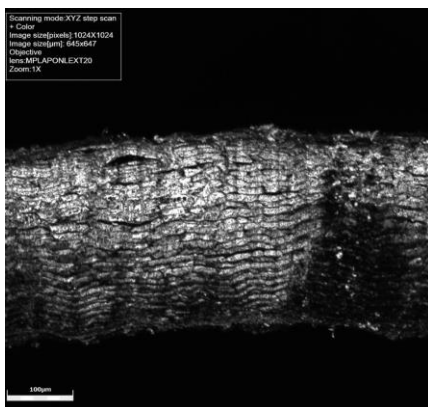


а

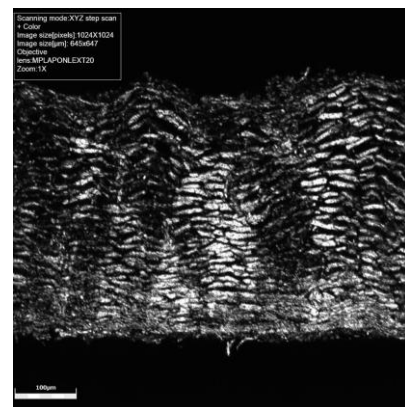


б

Рисунок 5.16 – Микроструктура поперечного среза кожи полуфабриката судака хромового дубления ($G=0.04$ г/с, $W_p=1.85$ кВт, $P=26.6$ Па, $t=3$ мин) (а – до воздействия ПНЭИ, б – после воздействия ПНЭИ) (увеличение 20)

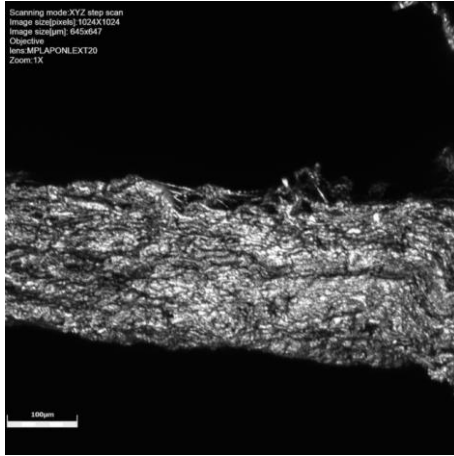


а

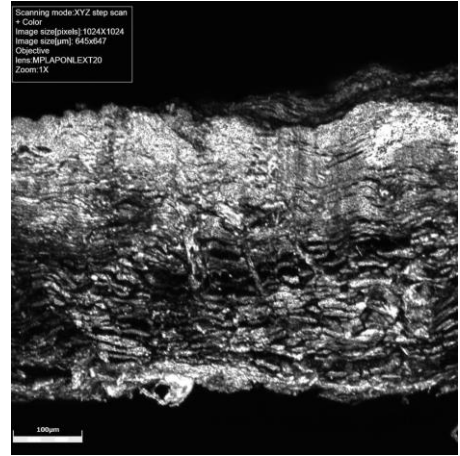


б

Рисунок 5.17 – Микроструктура поперечного среза кожи хромового полуфабриката сазана (а-контрольный, б-опытный, обработанный в режиме газ – Ar, $W_p=1.85$ кВт, $P=26.6$ Па, $G=0.04$ г/с, $t=3$ мин) (увеличение 20)



а

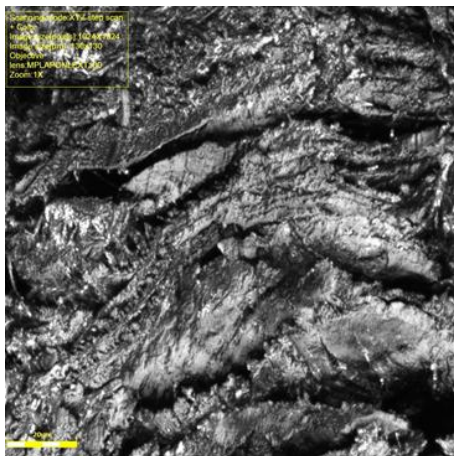


б

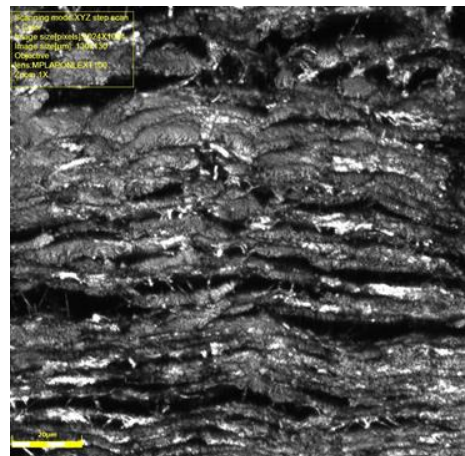
Рисунок 5.18 – Микроструктура поперечного среза дермы хромового полуфабриката из сома (а-контрольный, б-опытный, обработанный в режиме газ – Ar, $W_p=1.85$ кВт, $P=26.6$ Па, $G=0.04$ г/с, $t=3$ мин) (увеличение 20)

На микроструктурах (рисунки 5.15-5.18) прослеживается аркатурное строение дермы хромовых полуфабрикатов из шкур речных рыб, наиболее однородно, четко и ярко оно выражено в образцах, модифицированных плазмой.

Исследования микроструктуры дермы морских рыб до и после крашения представлены на рисунках 5.19 (а, б) и 5.20 (а, б).



а



б

Рисунок 5.19 – Микроструктура поперечного среза дермы хромового полуфабриката из шкур камбалы (а-контрольный, б-опытный, обработанный в режиме газ – Ar, $W_p=1.85$ кВт, $P=26.6$ Па, $G=0.04$ г/с, $t=3$ мин) (увеличение 20)

Анализ фотографий микроструктуры поперечного среза дермы шкур камбалы на рисунке 5.19 показывает, что обработка плазмой позволяет получить четкую однородно разделенную структуру дермы кожи, что положительно сказывается на последующих процессах производства кожи, в частности на красильно-жировальных процессах.

На рисунке 5.20 показана структура дермы опытных и контрольных образцов кожи из шкур камбалы после процесса крашения.

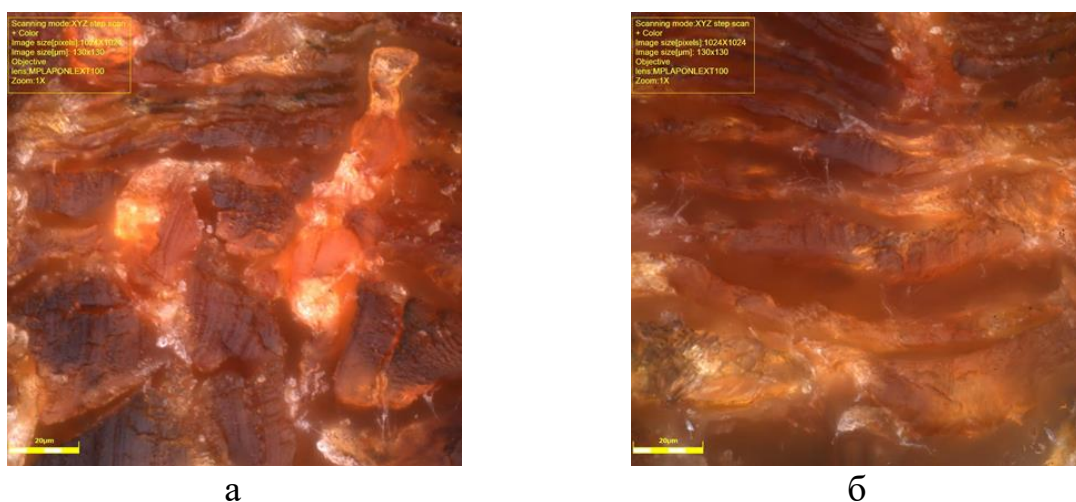


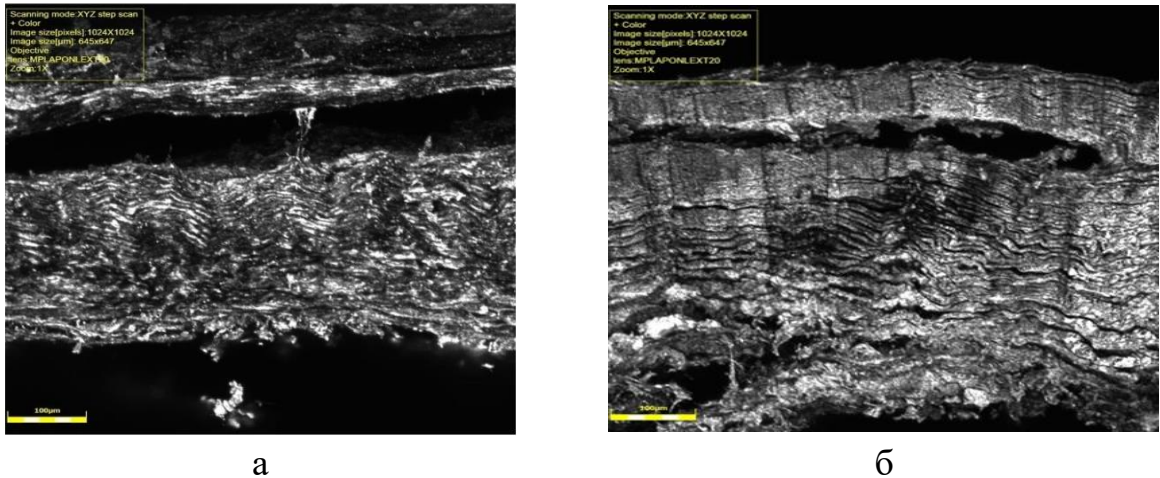
Рисунок 5.20 – Микроструктура поперечного среза дермы хромового полуфабриката из шкур камбалы после процесса крашения (а - контрольный, б - опытный, обработанный в режиме газ – Ar, $W_p=1.85$ кВт, $P=26.6$ Па, $G=0.04$ г/с, $t=3$ мин) (увеличение 20)

Как видно из рисунка 5.20 (а, б) плазменная модификация хромового полуфабриката из шкур камбалы оказала существенное влияние на ровность и интенсивность окраса кожи по всей площади дермы, поскольку модифицированный полуфабрикат, имея более пористую структуру выбрал красителя на 20% больше, чем контрольный образец.

Микроструктура дермы хромового полуфабриката из шкур трески показана на рисунках 5.21-5.23.

Анализируя структуры хромового полуфабриката из шкур морской рыбы трески контрольного образца (рисунок 5.21а) и опытного (рисунок 5.21б), можно отметить, что после модификации плазмой

происходит четкое разделение структуры дермы с сохранением аркатурного строения, что способствует повышению предела прочности при растяжении и увеличению долговечности данной кожи и изделий.



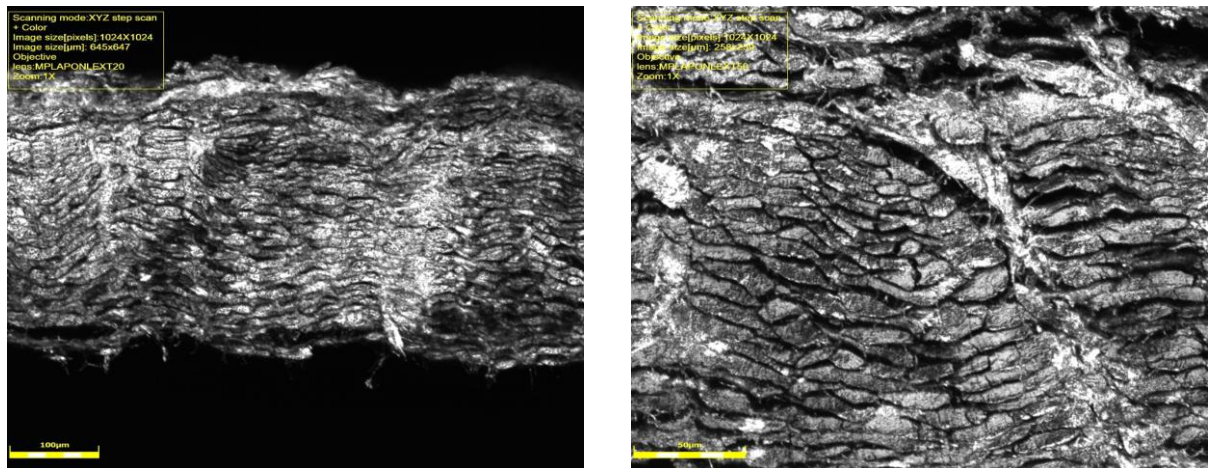
а

б

Рисунок 5.21 – Микроструктура поперечного среза дермы хромового полуфабриката из шкур трески (а - контрольный, б - опытный, обработанный в режиме газ – Ar, $W_p=1.85$ кВт, $P=26.6$ Па, $G=0.04$ г/с, $t=3$ мин) (увеличение 20)

Проведенные исследования показали, что внедрение обработки ПНЭИ перед процессом крашения позволяет улучшить внешний вид кожи из шкур рыб, создавая сочный, яркий, интенсивный окрас.

Изменение структуры дермы образцов морских рыб, в частности, хромового полуфабриката из шкур сёмги показано на рисунках 5.22 (а, б).



а

б

Рисунок 5.22 – Микроструктура поперечного среза дермы хромового полуфабриката из шкур семги (а - контрольный, б - опытный, обработанный в режиме газ – Ar, $W_p=1.85$ кВт, $P=26.6$ Па, $G=0.04$ г/с, $t=3$ мин) (увеличение 20)

Анализ микроструктуры дермы кожи из шкуры семги (рисунок 5.22 а и б) подтверждает, что применение плазменной обработки ПНЭИ исследуемого материала способствует четкому разделению структурных элементов дермы с сохранением аркатурного строения.

Таким образом, анализ исследований по изучению структуры дермы речных и морских рыб показал необходимость использования обработки ПНЭИ дермы кожи как морских, так и речных рыб с целью получения качественной кожи по всем гигиеническим и прочностным характеристикам.

5.3 Исследование состава дермы хромовой кожи пресноводных и морских рыб под влиянием ПНЭИ

Исследования свойств дермы кожи из шкур пресноводных-речных и морских рыб модифицированных ПНЭИ показали улучшение показателей основных и наиболее важных свойств кожи. Представило интерес изучить влияние воздействия ПНЭИ на наноструктуру дермы исследуемых материалов, которое проводилось с помощью рентгеноструктурного анализа.

Для изучения наличия функциональных групп исследовали кожи из шкуры щуки и сазана с помощью метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1202.

Метод НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения), применяющий кристалл ZnSe, основывается на анализе внутреннего отражения и учитывает зависимость длины оптического пути от глубины проникновения инфракрасного излучения в исследуемый материал.

С помощью данного спектрометра получены следующие ИК-спектры дермы кожи из шкуры сазана до и после обработки ПНЭИ (где ось ординат – поглощение (%), ось абсцисс – волновые числа (см^{-1}) (рисунки 5.23-5.25). На рисунках 5.26-5.28 представлены ИК-спектры дермы речной рыбы щуки, модифицированной ПНЭИ и контрольные образцы без обработки плазмой.

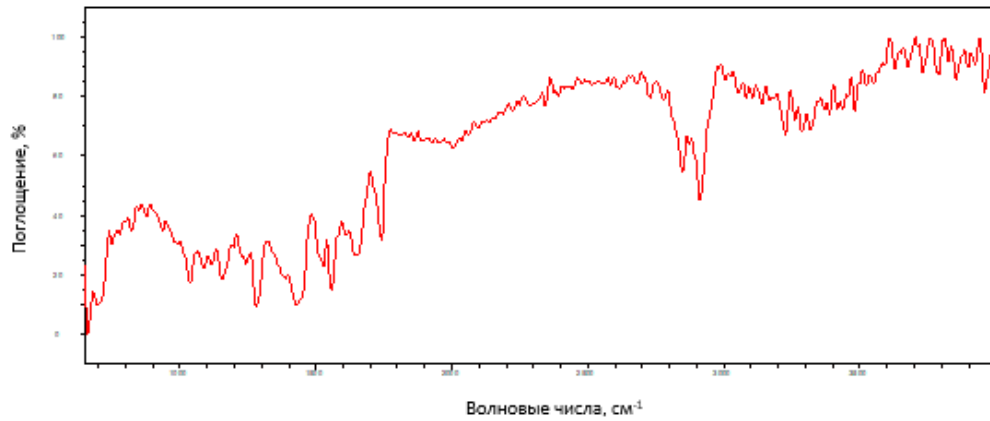


Рисунок 5.23 - ИК-спектр дермы хромовой кожи из шкуры сазана (контрольный образец)

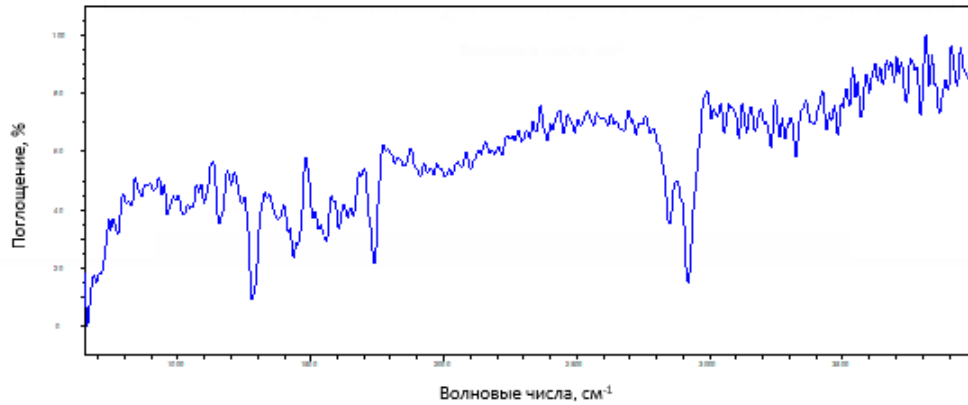


Рисунок 5.24 - ИК-спектр дермы хромовой кожи из шкуры сазана, модифицированной ПНЭИ (опытный образец)

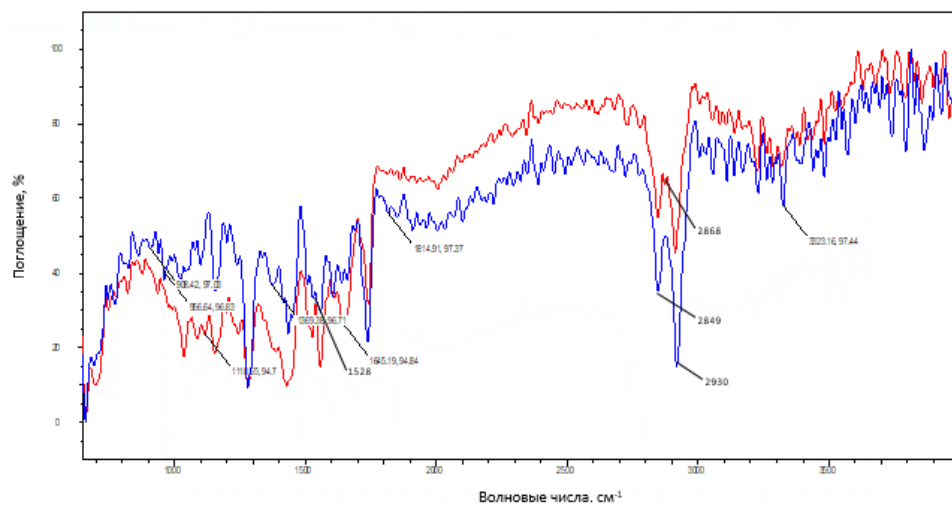


Рисунок 5.25 - ИК-спектр дермы хромовой кожи из шкуры сазана до и после плазменной обработки (синий – опытный образец, красный – контрольный образец)

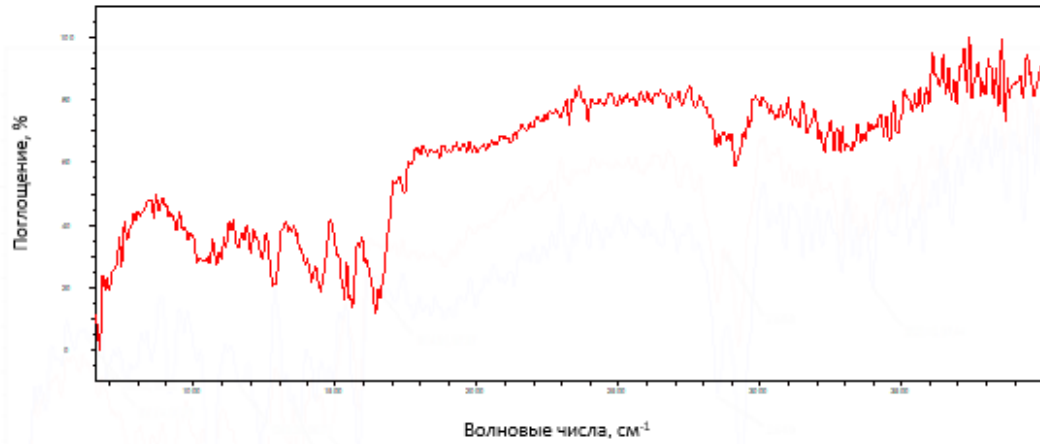


Рисунок 5.26 - ИК-спектр дермы хромовой кожи из шкуры щуки (контрольный образец)

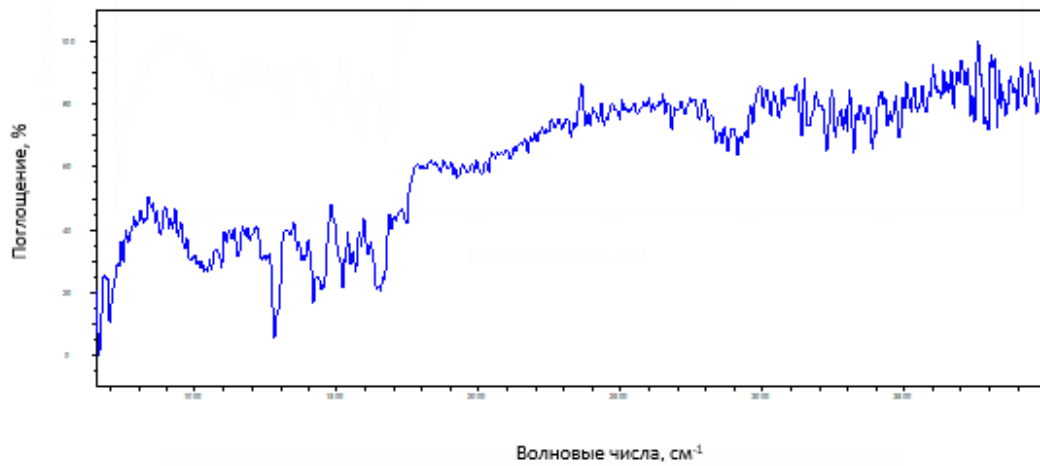


Рисунок 5.27 - ИК-спектр дермы хромовой кожи из шкуры щуки, Модифицированной ПНЭИ (опытный образец)

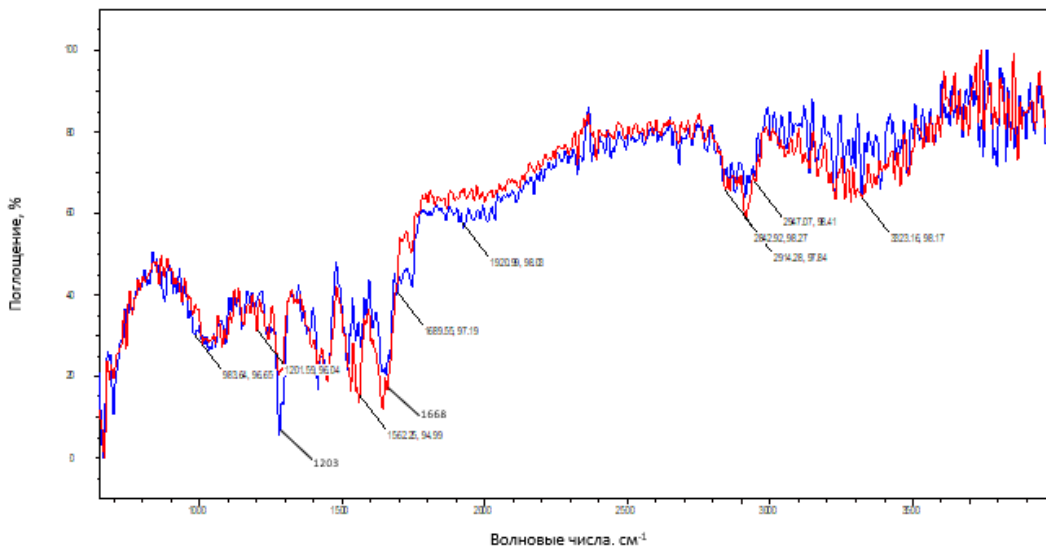


Рисунок 5.28 - ИК-спектр дермы хромовой кожи из шкуры щуки до и после плазменной обработки (синий – опытный образец, красный – контрольный образец)

Анализ спектров на рисунках 5.23-5.25 (сазан) и на рисунках 5.26-5.28 (щука) показал, что в спектрах шкур сазана и щуки присутствует широкая полоса поглощения $3100-3600\text{ см}^{-1}$ с максимумом в области 3323 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям ОН-групп, валентным асимметричным колебаниям NH-групп. В этой же области могут проявляться полосы поглощения амида А, обусловленные валентными колебаниями NH-групп в белках и нуклеиновых кислотах [239].

В области $2930, 2849\text{ см}^{-1}$ в спектрах шкур сазана и $2947, 2842\text{ см}^{-1}$ в спектрах шкур щуки проявляются валентные колебания С-Н групп.

В спектре контрольного образца шкур сазана проявляется полоса поглощения малой интенсивности 2868 см^{-1} соответствующая симметричным валентным колебаниям СН_3 -групп ацильных цепей в липидах. В ИК-спектре модифицированного образца шкур сазана данная полоса отсутствует. Вероятно, это связано со смещением полосы поглощения в область 2930 см^{-1} .

Полоса поглощения малой интенсивности наблюдается в области 2914 см^{-1} в спектрах шкур щуки, что отвечает валентным колебаниям СН_2 и СН_3 -групп ацильных цепей в липидах

Образовавшиеся полосы поглощения $1528, 1500\text{ см}^{-1}$ в модифицированном образце шкуры щуки могут соответствовать деформационные колебания NH-групп амида II с наложением валентных колебаний С-N.

В ИК-спектре модифицированного образца шкуры сазана проявляется полоса поглощения в области 1369 см^{-1} , отнесенная к деформационным колебаниям СН_2 -групп и валентным колебаниям С-С.

В литературе отмечается, что в области $900-1350\text{ см}^{-1}$ проявляется область фосфодиэфирных растягивающихся полос (для поглощения, обусловленного коллагеном и гликогеном). Вероятно, с этим связано

проявление полос модифицированного образца шкур сазана в областях 908, 956, 1118 см^{-1} .

Проявление полосы поглощения в модифицированном образце шкур щуки пика в области 1689 см^{-1} можно отнести к нуклеиновым кислотам, обусловленный растяжением карбонила и кольцевого режима колебания. Область амида I обычно применяется для оценки вторичной структуры белков, в основном связанных с колебаниями группы $\text{C}=\text{O}$ с частотами 1600-1700 см^{-1} [2].

В ИК-спектре контрольного образца шкур сазана присутствует полоса поглощения в области 1645 см^{-1} , отнесенная к неупорядоченным спиральям и виткам амида I $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}-\text{H}$ групп аденина, тимина, гуанина, цитозина. Также в этой области проявляются деформационные колебания OH -групп воды. В ИК-спектре модифицированного образца интенсивность полосы поглощения в указанной области значительно снижается, что вероятно связано с упорядочиванием структуры белка и сокращением содержания влаги [238]. В спектрах шкур щуки данный пик проявляется в области 1689 см^{-1} .

Для изучения влияния НПЭИ на наноструктуру дермы кожи из шкуры морских рыб трески использовали метод инфракрасной (ИК) Фурье - спектроскопии. Данный метод дает возможность идентифицировать химические вещества на основании их уникального «молекулярного отпечатка».

С помощью спектрометра получен график (рисунок 5.29) ИК-спектров дермы кожи из шкуры трески, где ось ординат – проницаемость, ось абсцисс – рабочая область.

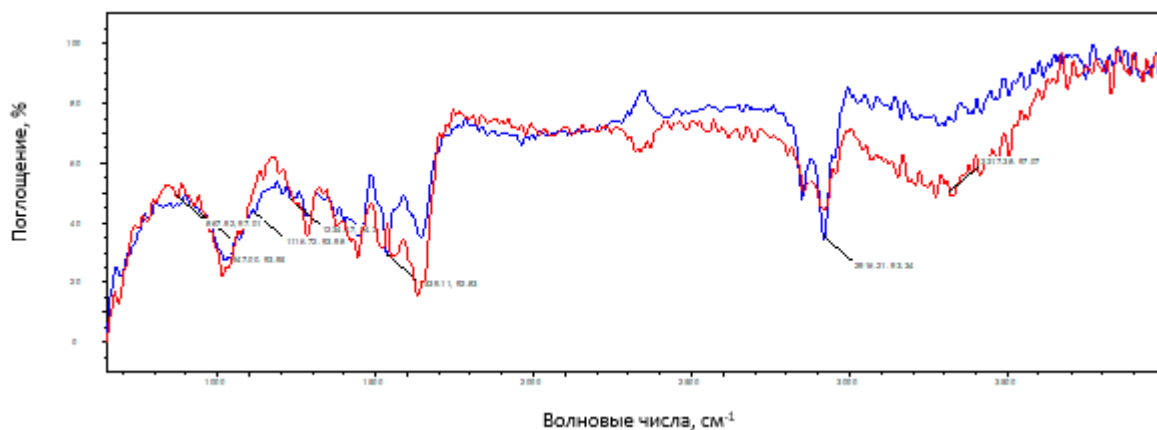


Рисунок 5.29 - ИК спектры дермы хромовой кожи из шкуры трески (красный - контрольный, синий – после ПНЭИ - опытный)

Установлено с помощью ИК-спектроскопии, что воздействие ПНЭИ не вызывает существенных структурных изменений, т.е. не происходит воздействие на полипептидные цепи коллагена дермы шкуры трески.

Изучение спектров структуры кожной ткани кожи рыб семги хромового дубления (ХД, рисунки 5.30 – 5.32) показали, что ИК-спектры образцов обязательно содержат несколько полос, представляющих амид А ($3304\text{--}3315\text{ см}^{-1}$), амид В ($2922\text{--}2940\text{ см}^{-1}$), а также амид I ($1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$), амид II ($1550\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) и амид III ($1220\text{--}1320\text{ см}^{-1}$).

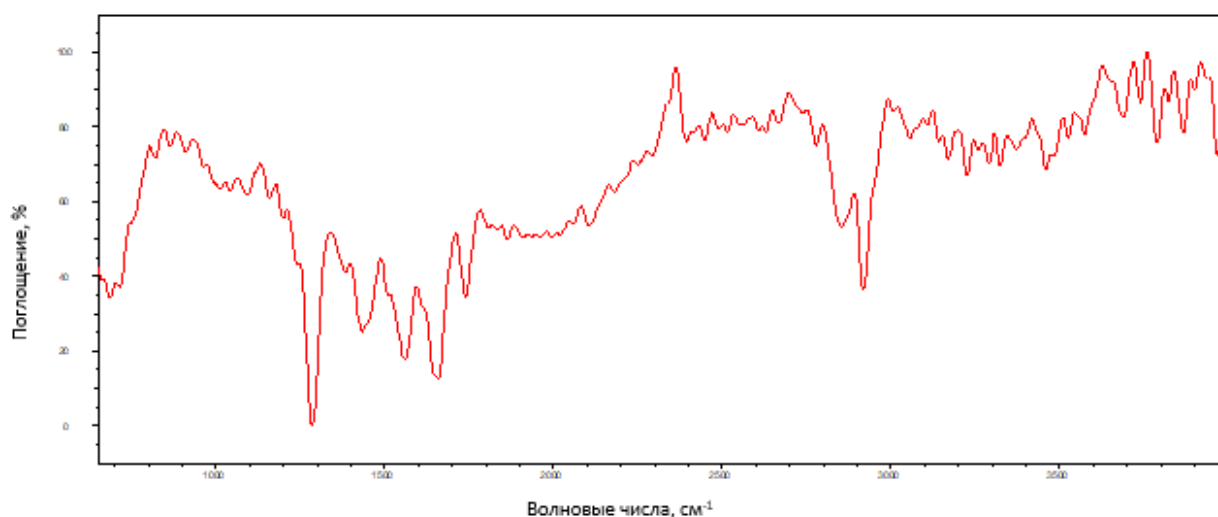


Рисунок 5.30 – ИК-спектры дермы хромовой кожи из шкуры семги хромового дубления (ХД) (контрольный образец)

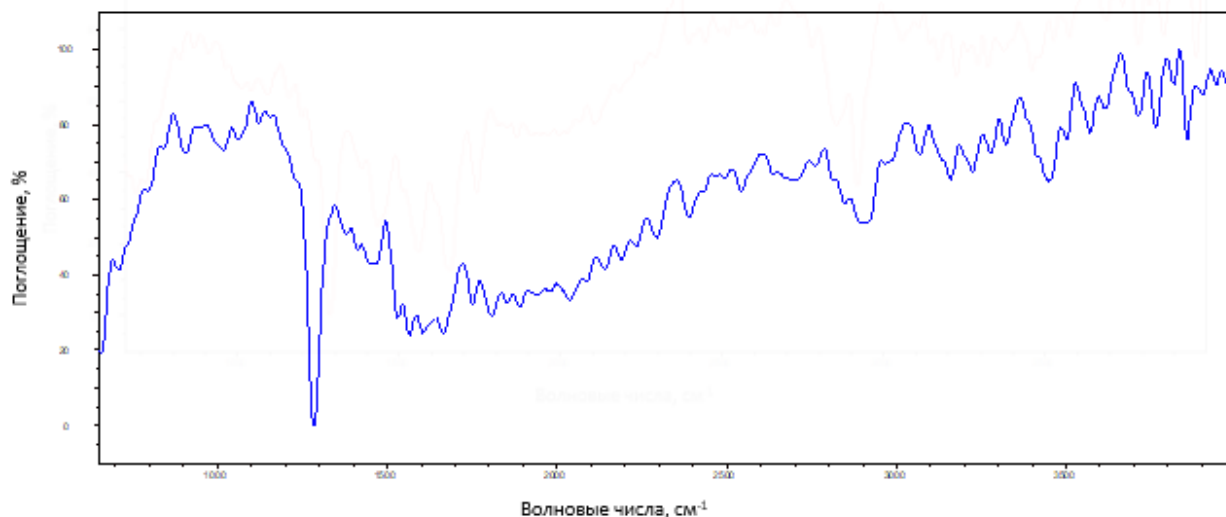


Рисунок 5.31– ИК-спектры дермы хромовой кожи из шкуры семги ХД (опытный образец)

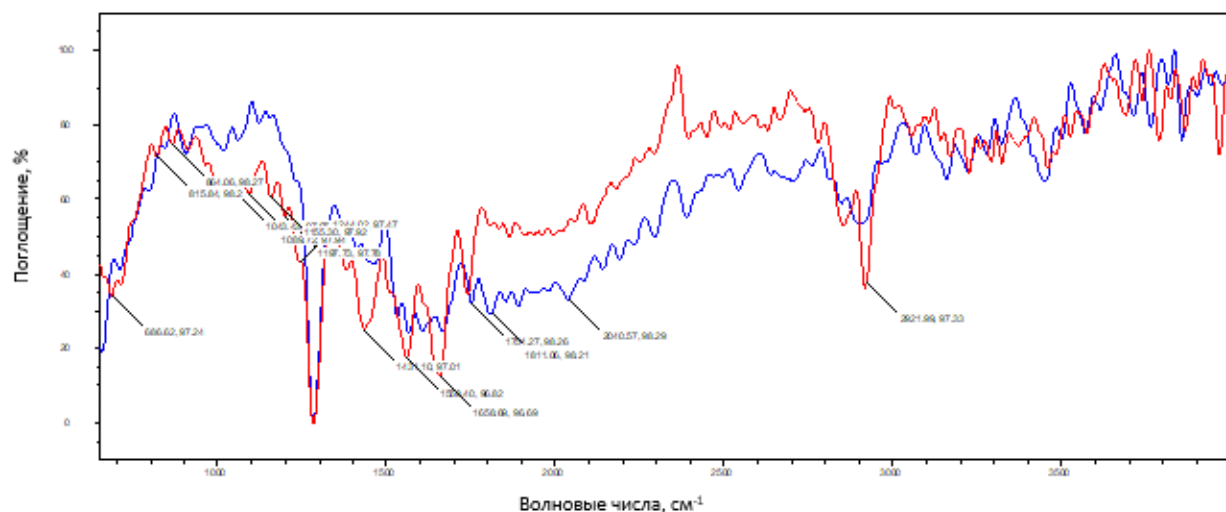


Рисунок 5.32 – ИК-спектры дермы хромовой кожи из шкуры семги ХД до и после плазменной обработки

Анализируя ИК-спектры дермы кожи из шкур семги хромового дубления (рисунки 5.30, 5.31 и 5.32) можно отметить следующее:

– Пики $864,06 \text{ см}^{-1}$ и $815,84 \text{ см}^{-1}$ – пики острые; слабые полосы поглощения соответствуют валентным колебаниям (-O-O-);

– Пики 1043 см^{-1} , $1089,72 \text{ см}^{-1}$ – пики слабые, широкие (контр); колебания NH_2 ;

–Пик $1244,02 \text{ см}^{-1}$ - полоса Амид III ($1220\text{--}1320 \text{ см}^{-1}$) связана с деформационными колебаниями $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ и NH и валентными колебаниями $\text{C}-\text{N}$;

–Пик $1558,40 \text{ см}^{-1}$ – пик острый, сильный (контр.); группа амида II обусловлена деформацией связи $\text{N}-\text{H}$ в сочетании с валентными колебаниями групп $\text{C}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{H}$. Незначительное смещение максимума поглощения группы $\text{N}-\text{H}$ в амиде II от 1532 см^{-1} до 1547 см^{-1} . Данное смещение, вероятно, обусловлено ослаблением межцепочечной водородной связи $\text{N}-\text{H}$ и $\text{O}=\text{C}$;

– Пики $1751,27 \text{ см}^{-1}$ – средний, острый (контр.), $1811,06 \text{ см}^{-1}$ – пик увеличился, широкий (опытн.); валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ в COOH ;

– Пик $2921,99 \text{ см}^{-1}$ – пик сильный, острый (контр.); валентные колебания $\text{C}-\text{N}$.

Исследования дермы кожи семги как без обработки, так и с обработкой ПНЭИ, проведенные с помощью инфракрасного спектроскопического анализа, показали наличие функциональных групп коллагена (амид А, В, I, II и III), что означает сохранение основной структуры белка. Отсутствие химических изменений в образцах при обработке ПНЭИ пониженного давления подтверждается данными ИК-спектров. При воздействии плазмой происходит сдвиг некоторых полос в ИК области. Валентные колебания смещаются в область более низких энергий, так как наличие водородных связей облегчает смещение азота амидной группы и атома кислорода карбонильной группы в направлении акцептора и донора протона соответственно. Анализы инфракрасной спектроскопии показали, что наличие групп CH , NH и NO увеличилось после обработки плазмой.

Для изучения фазового состояния дермы образцов исследовалась кожа из шкур сазана и щуки с помощью метода рентгеноструктурного анализа.

Графики фазового состояния кожи из речных рыбьих шкур получены с помощью дифрактометра Bruker D2 Phaser.

С помощью данного дифрактометра получены следующие дифрактограммы (рисунки 5.33-5.38), где ось ординат – интенсивность (количество рентгеновских фотонов), ось абсцисс – рабочая область (углы

отклонения). Черная кривая обозначает рентгенограмму, то есть структуру образца, которая строится прибором самостоятельно, а цветные столбцы соответствуют каждой отдельной фазе. Номер (COD) вещества указан при помощи программы EVA (Bruker).

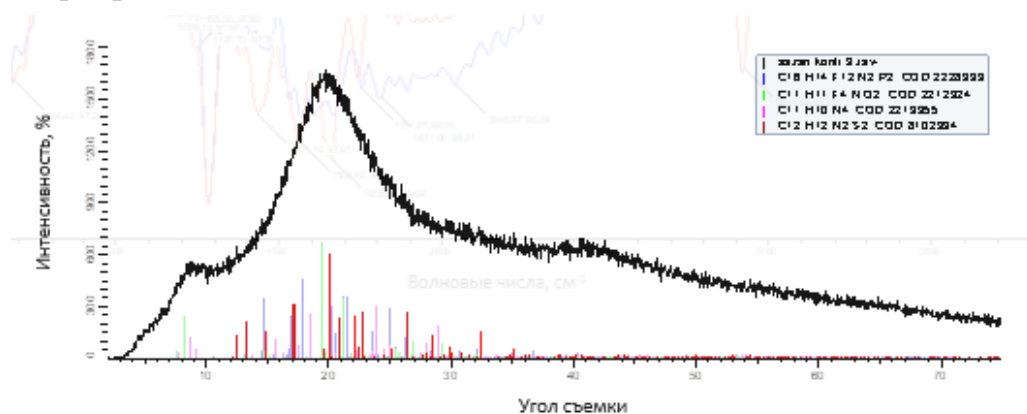


Рисунок 5.33 - Дифракционные кривые дермы кожи из шкуры сазана (контрольный образец)

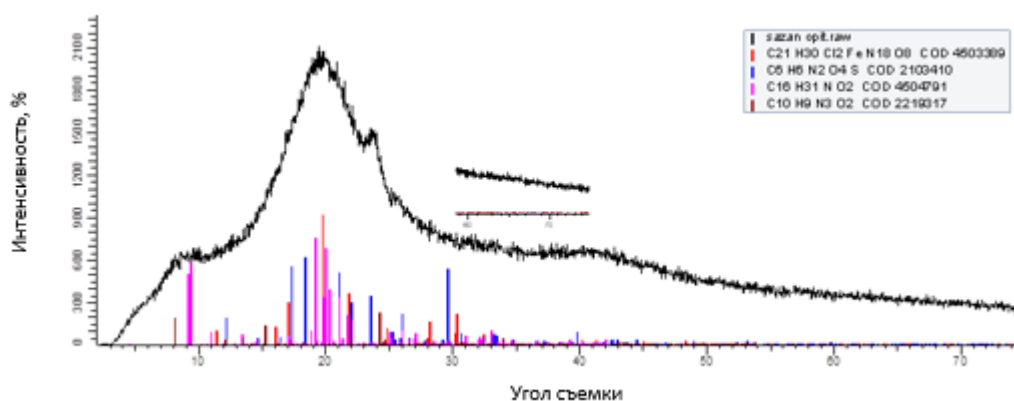


Рисунок 5.34 - Дифракционные кривые дермы кожи из шкуры сазана, Модифицированной ПНЭИ (опытный образец)

На дифрактограмме контрольного образца сазана (рисунок 5.33) наблюдается наличие фаз: $C_{11}H_{10}N_4$, $C_{11}H_{11}F_4NO_2$, $C_{12}H_{12}N_2S_2$, $C_{16}H_{14}F_{12}N_2P_2$, а также зафиксированы диффузные рефлексы в области $8-10^\circ 2\theta$, $18-22^\circ 2\theta$, причем второй рефлекс самый интенсивный. После обработки произошло изменение фаз из-за воздействия плазмой на образец (рисунок 5.34) – $C_{12}H_{30}Cl_2FeN_{18}O_8$, $C_6H_6N_2O_4S$, $C_{16}H_{31}NO_2$, $C_{10}H_9N_3O_2$, диффузные рефлексы фиксируются в области углов $8-10^\circ 2\theta$, $18-22^\circ 2\theta$, $23-24^\circ 2\theta$.

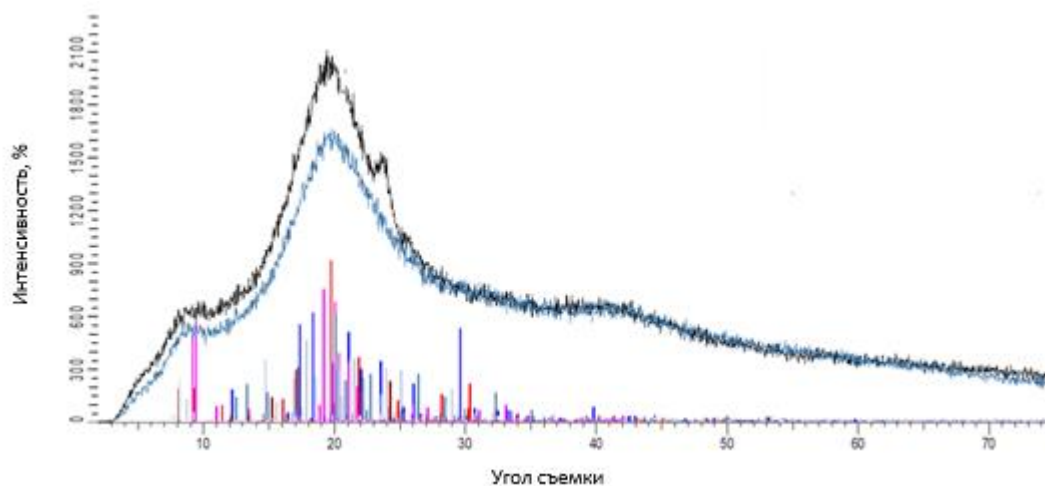


Рисунок 5.35 - Дифракционные кривые дермы хромовой кожи из шкуры сазана (черный - опытный образец, синий - контрольный образец)

На рисунке 5.35 представлена дифрактограмма дермы хромовой кожи из шкуры речной рыбы сазана до и после обработки ПНЭИ. Как видно, из дифрактограмм структура изменений дермы кожи сазана наглядно просматривается после обработки ПНЭИ.

В обоих образцах присутствует аморфная фаза, которая определяется наличием широкого пика в области $18-22^\circ 2\theta$, однако кристаллическая фаза обнаружена лишь в обработанном образце. На дифрактограмме опытного образца, по сравнению с контрольным степень структурной чистоты аморфной фазы больше. Это подтверждается появлением дополнительного слабого пика в области $23-24^\circ 2\theta$, который как раз и свидетельствует об появлении упорядочивания фаз.

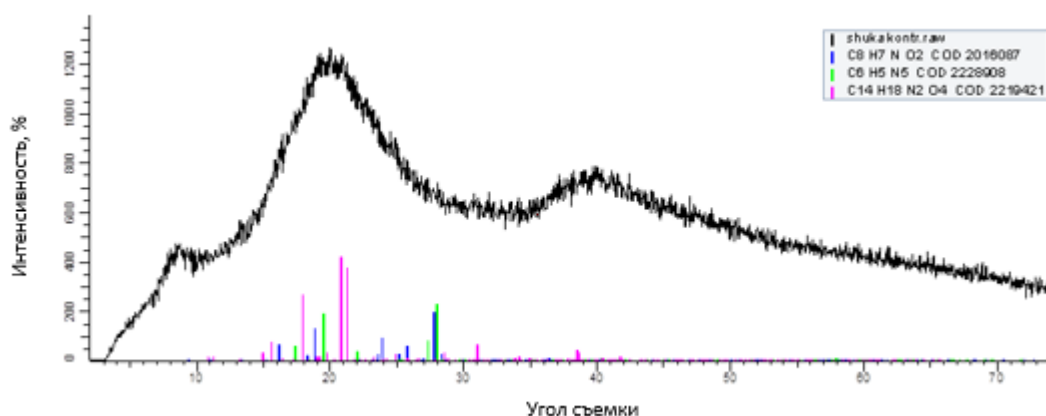


Рисунок 5.36 - Дифракционные кривые дермы хромовой кожи из шкуры щуки (контрольный образец)

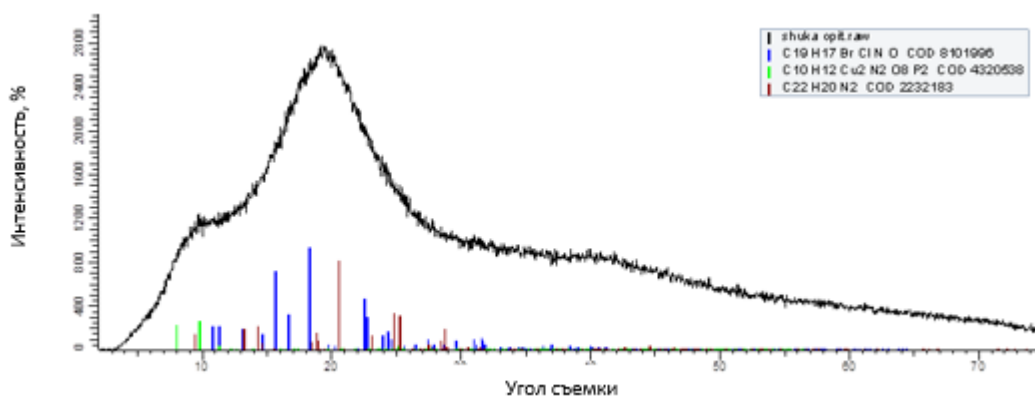


Рисунок 5.37 - Дифракционные кривые дермы хромовой кожи из шкуры щуки модифицированной ПНЭИ (опытный образец)

На дифрактограмме контрольного образца щуки (рисунок 5.36) наблюдается наличие фаз: $C_8H_7O_2$, $C_6H_5N_5$, $C_{14}H_{18}N_2O_4$, а также зафиксированы диффузные рефлексы в области $8-10^\circ 2\theta$, $18-24^\circ 2\theta$, $37-43^\circ 2\theta$, причем второй рефлекс самый интенсивный. После обработки произошло изменение фаз из-за воздействия плазмой на образец (рисунок 5.37) – $C_{19}H_{17}BrClNO$, $C_{10}H_{12}Cu_2N_2O_8P_2$, $C_{22}H_{20}N_2$, диффузные рефлексы фиксируются в области углов $8-10^\circ 2\theta$, $18-21^\circ 2\theta$.

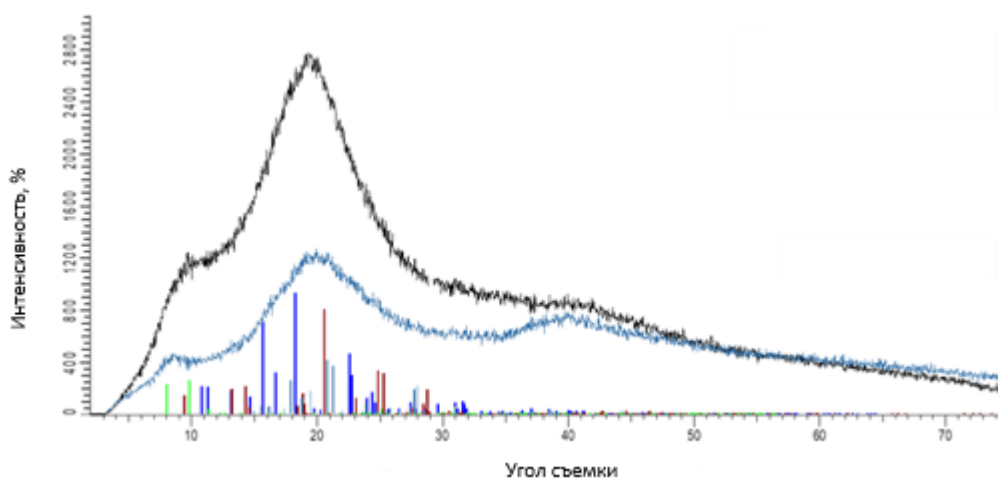


Рисунок 5.38 - Дифракционные кривые дермы хромовой кожи из шкуры щуки (черный - опытный образец, синий - контрольный образец)

После совмещения дифрактограмм друг с другом (рисунок 5.38) видно значительное изменение структуры кожи из шкуры щуки хромового дублирования после обработки плазмой. Аморфная фаза наблюдается в обоих образцах,

причем в контрольном образце можно выделить сразу два пика свидетельствующие об аморфной фазе – это пики в области $18-24^\circ 2\theta$ и $37-43^\circ 2\theta$, в то время как в опытном образце аморфная фаза определяется наличием широкого пика в области $18-21^\circ 2\theta$. На дифрактограмме опытного образца, по сравнению с контрольным степень структурной чистоты аморфной фазы больше, так как пик в области $37-43^\circ 2\theta$ исчез, что свидетельствует об упорядоченности структуры образца.

Таким образом, наблюдается идентичность дифрактограмм шкур из кожи сазана и щуки хромового дубления между собой, что говорит об их схожей структуре. Различие в интенсивностях может быть связано с толщиной исследуемых объектов, поэтому интенсивность самых больших пиков контрольных образцов двух разных рыб различна.

Можно отметить, что процесс модификации хромовой кожи из шкур сазана и щуки хромового дубления ПНЭИ приводит к улучшению прочностных характеристик за счет увеличения степени упорядоченности органической составляющей образцов, формирования более уплотненной структуры.

Для изучения фазового состояния дермы образцов исследовалась кожа из шкур морских рыб: трески и семги с помощью метода рентгеноструктурного анализа. Графики фазового состояния кож из шкур морских рыб получены с помощью дифрактометра Bruker D2 Phaser. Получены следующие дифрактограммы (рисунки 5.39-5.41), где ось ординат – интенсивность, ось абсцисс – рабочая область.

После обработки кожи в потоке низкоэнергетических ионов происходит улучшение структуры дермы кожи трески. На основании этого можно сделать вывод, что происходит уменьшение степени аморфности материала, что также подтверждают дифрактограммы, на которых показано изменение полуширины дифракционного максимума пика в области $13-30^\circ 2\theta$ с максимумом в $d=4,58$. В опытном образце полуширина пика уменьшается на 7% по сравнению с контрольным, так же на $32^\circ 2\theta$ появляются фазовые пики, что говорит об появлении некой упорядоченности в образце кожи.

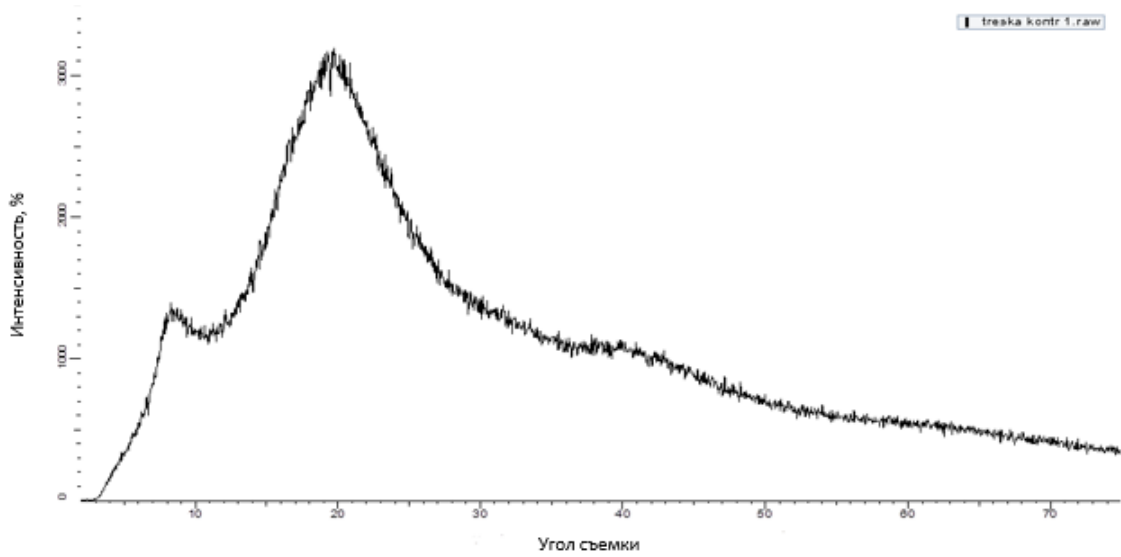


Рисунок 5.39 - Дифракционные кривые дермы хромовой кожи из шкуры трески (опытный образец)

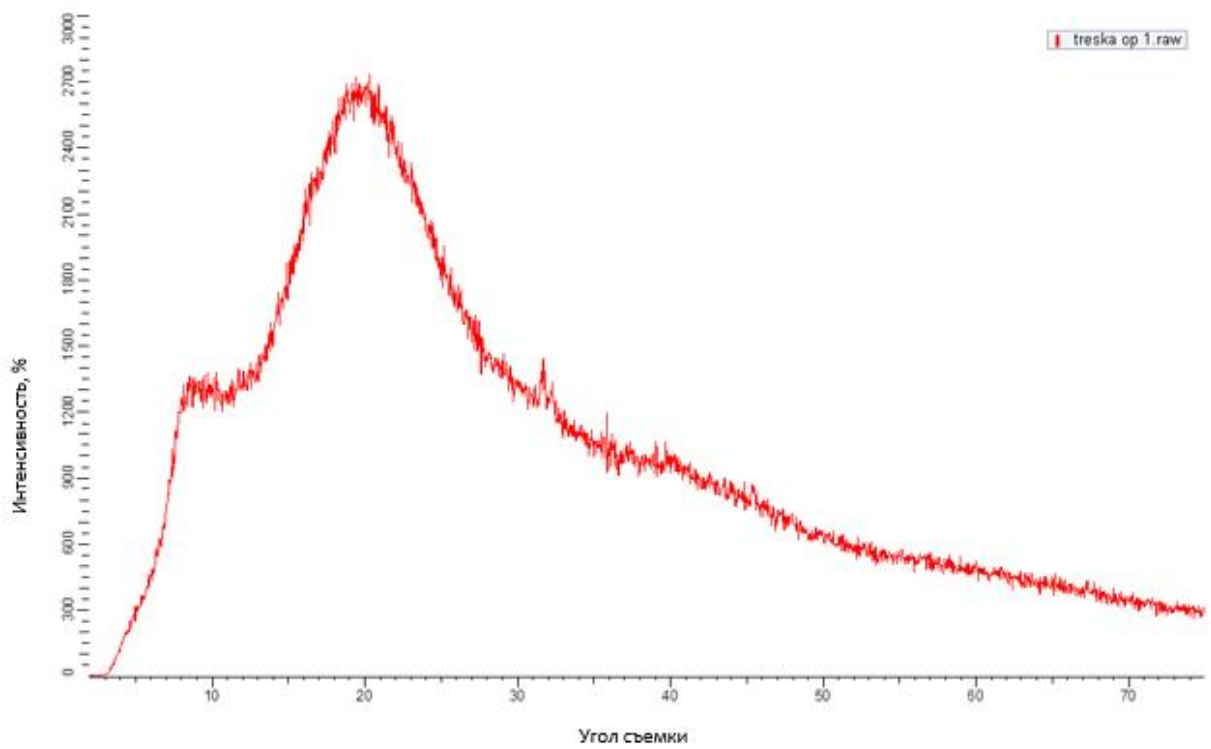


Рисунок 5.40 - Дифракционные кривые дермы хромовой кожи из шкуры трески (контрольный образец)

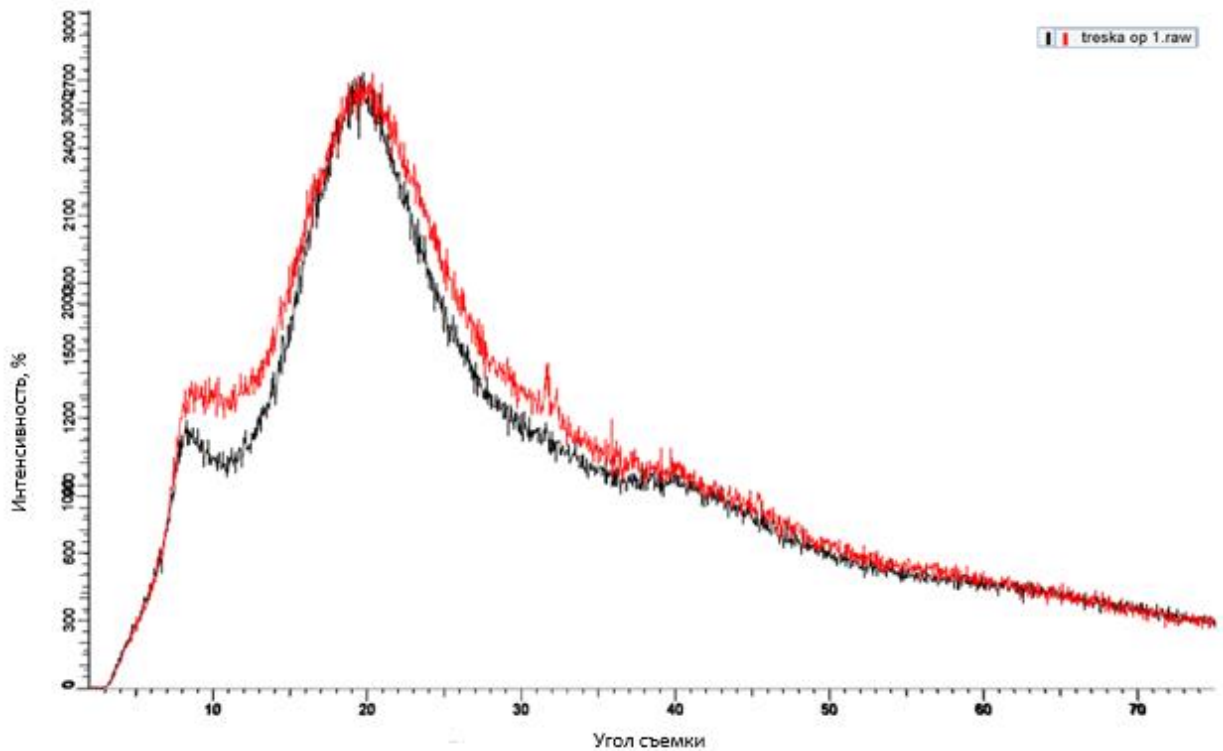


Рисунок 5.41 - Дифракционные кривые дермы хромовой кожи из шкуры трески до и после обработки ПНЭИ (наложение опытного и контрольного образца)

Анализ дифрактограмм показал, что воздействие ПНЭИ позволяет повысить упорядоченную структуру кожной ткани рыб, что и объясняет увеличение прочностных характеристик.

Для оценки влияния ПНЭИ на структуру хромовой кожи из шкур морской рыбы семги также использовался метод РСА. С помощью которого получены дифракционные кривые дермы кожи из шкур семги хромового дубления, как контрольных, так и опытных образцов, представленные на рисунках 5.42-5.44.

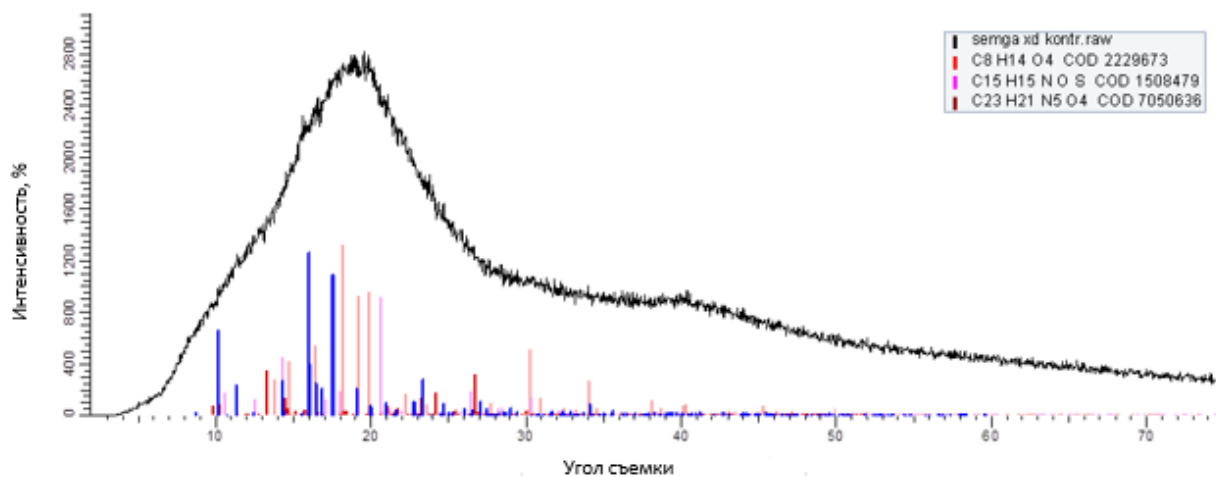


Рисунок 5.42 – Дифракционная кривая дермы хромовой кожи из шкуры семги ХД (контрольный образец)

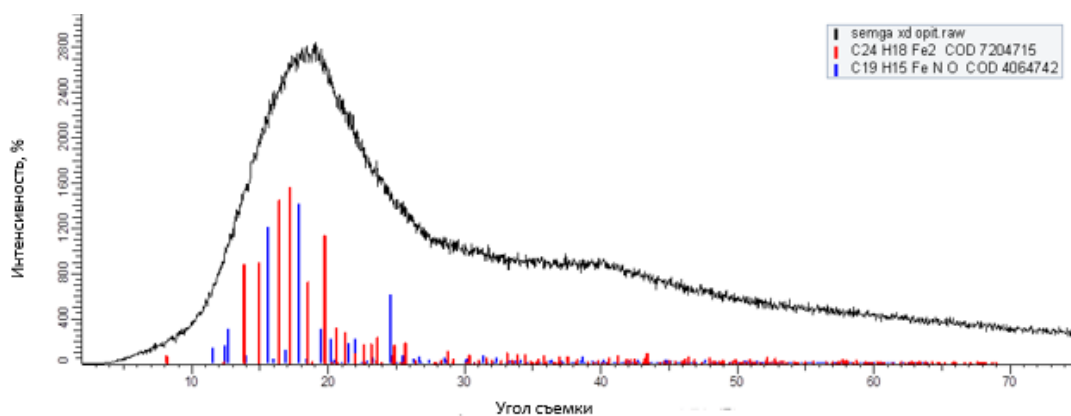


Рисунок 5.43 - Дифракционная кривая дермы хромовой кожи из шкур семги ХД (опытный образец)

Из рисунков 5.42 и 5.43 видно, что у семги ХД изначально присутствовали: $C_8H_{14}O_4$ (субериновая кислота), $C_{15}H_{15}NOS$, $C_{23}H_{21}N_5O_4$, после обработки произошло изменение фаз из-за воздействия плазмой на образец - $C_{24}H_{18}Fe_2$, $C_{19}H_{15}FeNO$. При совмещении графиков друг на друга (рисунок 5.44), можно наглядно сравнить структурные изменения шкуры из кожи семги хромового дубления до и после обработки ПНЭИ. Аморфная фаза определяется пиком в области $15-22^\circ$ 2θ и присутствует на обоих графиках. После обработки семги ХД в плазме, происходит улучшение структуры. Уменьшение полуширины дифракционного максимума в области

10-30° 2Theta на 9% и большая гладкость у опытного модифицированного образца говорит об упорядоченности аморфной фазы, в сравнении с контрольным.

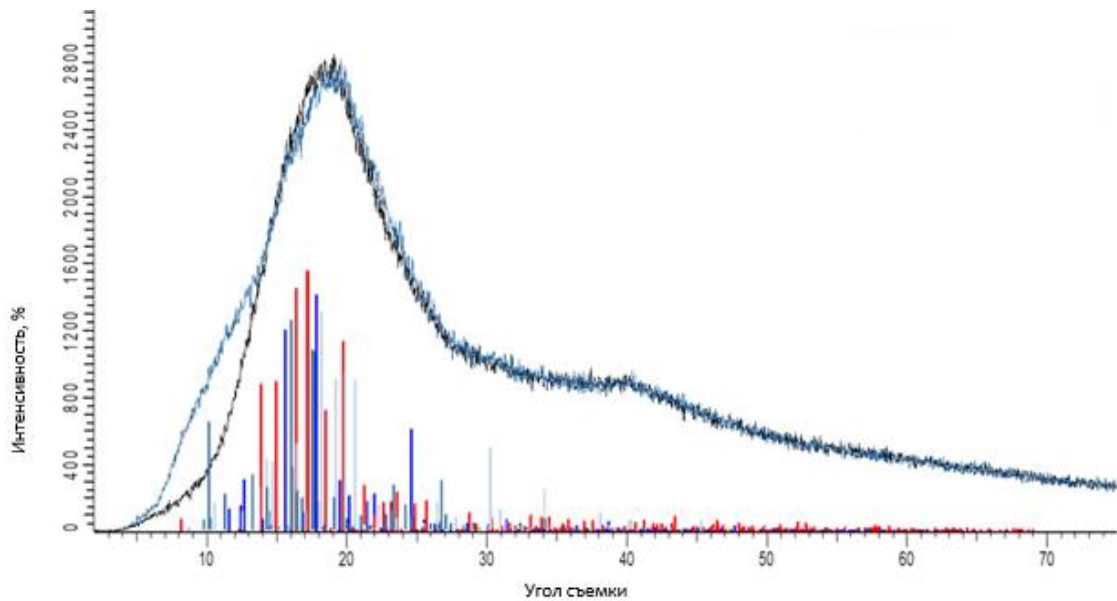


Рисунок 5.44 - Дифракционные кривые дермы хромовой кожи из шкуры семги ХД (черный - опытный образец, синий - контрольный образец).

Таким образом, воздействие ПНЭИ на дерму кожной ткани позволяет увеличить σ_p за счет повышения упорядоченности фазы органической составляющей полуфабриката, а также из-за уменьшения расстояния между волокнами в условиях вакуума и обработки ПНЭИ, в результате которой структура уплотнилась. Также вследствие объемной модификации структура стала более однородной.

Исследование состава дермы хромовой кожи из шкур речных и морских рыб доказало правильность выбора режимов модификации материалов для повышения эксплуатационных свойств и качественного проведения технологических процессов производства кожи, позволяющих существенно сократить расход материалов для выделки кожи и снизить продолжительность производственного цикла.

5.4 Механизм модификации рыбьей кожи с применением ПНЭИ

Классические технологии производства натуральных ВМС сопряжены с применением химических веществ, зачастую наносящих вред экологии. При этом они не могут уже соответствовать повышающимся уровням эксплуатационным характеристикам свойств изделия из натуральных ВМС, применяемых в легкой промышленности.

В связи с этим актуальным является применение новых электрофизических методов обработки и в первую очередь с помощью ПНЭИ, которые позволяют значительно улучшить характеристики свойств натуральных ВМС:

- 1) Повысить АП;
- 2) Повысить физические и механические параметры, а также эксплуатационные свойства;
- 3) Проводить объемную обработку кожи, что приводит к повышению ряда характеристик свойств кожи, не влияя на другие параметры.

При обработке кожи с помощью ПНЭИ в зависимости от применения инертных или реакционноспособных плазмообразующих газов возможна либо чисто физическая модификация или плазмохимическая.

Так как основными механизмами воздействия при применении емкостного струйного ВЧ-разряда пониженного давления в режимах при $W_p < 2 \text{ кВт}$, температура обработки не превышает $50 - 60^\circ\text{C}$ являются бомбардировка потоком низкоэнергетических ионов, сформированных в слое положительного заряда около тела и рекомбинация ионов плазмы как на поверхности кожи, так и в ее объеме. При этом, следовательно, тепловым потоком можно пренебречь [18].

При варьировании входными параметрами в следующем диапазоне $P = 13,3 - 50 \text{ Па}$, $G_{\text{ар}} = 0,02 - 0,04 \text{ г/с}$, $W_p = 0,3 - 2 \text{ кВт}$, $\tau = 30 - 360 \text{ секунд}$, энергия ионов составит $W_i = 50 - 70 \text{ эВ}$, а плотность ионного тока $j_i = 0,5 - 1,5 \text{ А/м}^2$.

Этой энергии ионов при вышеуказанных плотностях ионного тока достаточно для повышения упорядоченности структуры за счет конформационных превращений, т.е. увеличения процента кристаллических областей, расщепления волокон, которое приводит к изменению пористости, повышения равномерности свойств при консервировании сырья за счет передачи дополнительной энергии в четвертичную структуру натуральных ВМС, удаление примесных дефектов и загрязнений, очистка микро- и макропор.

При этом за счет использования реакционноспособных газов (смесь аргон-воздух) прививки путем плазмохимических реакций гидроксильных групп, которые существенно повышают гидрофильность поверхностного слоя кожи рыб.

Установлено, что при давлении 26,6 Па воздействие ПНЭИ практически не изменяет влагосодержания. Однако длительное воздействие ПНЭИ может значительно снизить влагосодержание, т.к. ионы плазмы воздействуют на молекулы H_2O снижают связь этих молекул с кожей, а откачка остаточных газов с помощью вакуумных насосов удалит эти молекулы, которые покрывают кожу.

Рассмотрим, как реализуется вышеописанный механизм на изменение намокаемости: 1) устранение загрязнений поверхности кожной ткани и увеличение общей пористости за счет ликвидации с помощью ПНЭИ жировых включений в макропорах; 2) повышение гидрофильности происходит во-первых за счет разрыва поперечных водородных связей (энергия связи $\sim 1\text{эВ}$), во-вторых из-за прививки гидроксильных групп.

Данные режимы реализованы при воздействии ПНЭИ перед отмокой, что позволяет повысить степень доведения сырья до состояния близкого к парному. Однако при модификации кожи после дубления $T_{св}$ возрастает, а также повышается предел прочности при растяжении. Это результат того, что под действием ПНЭИ происходит увеличение плотности структуры, а также

ее упрочнение. Данные процессы происходят на глубине порядка 100 нм, т.е. процессы идут на наноуровне в соответствии с классификацией размеров структурных элементов (до уровня пучков фибрилл размер не превышает 100 нм). При этом, известно, что такие параметры как предел прочности на растяжение, сорбция, гигиенические значительно определяются упорядоченностью цепей коллагена.

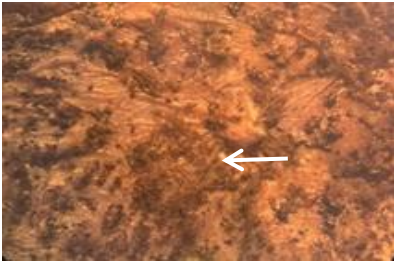
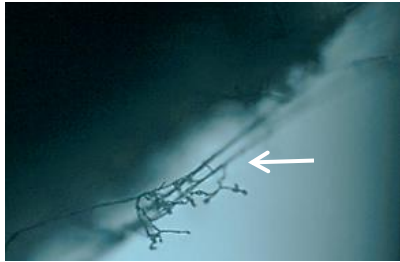

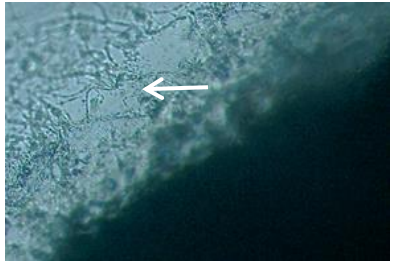
Благодаря тому, что существует возможность поддержания плазмы в поровом объеме материала можно проводить объемную обработку, именно поэтому обработка ПНЭИ открывает огромные возможности в использовании плазмы для модификации материалов с высокоразвитой капиллярно-пористой структурой.

5.5 Исследования грибостойкости к плесневым грибам кожи из шкур морских и пресноводных (речных) рыб, модифицированных ПНЭИ


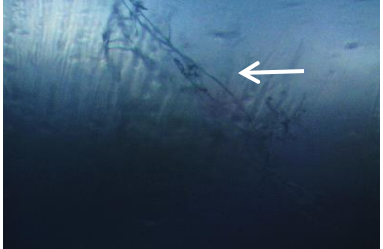
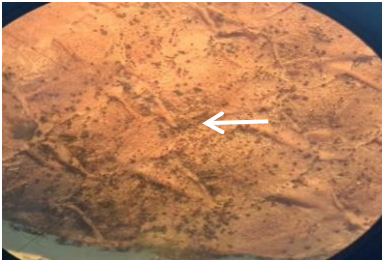

Проведен анализ на наличие грибостойких свойств у образцов кожи из шкур морских и пресноводных-речных рыб, модифицированных плазмой. Грибостойкость материала – это способность не утилизироваться грибами-деструкторами (не служить источником их питания), т.е. не подвергаться биоповреждениям. Анализ грибостойкости проводили по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 9.048-89 [206], где образцы материалов считаются грибостойкими, если степень роста грибов на них не превышает 2-х баллов. Продолжительность инкубации составляла 24 суток с промежуточным осмотром через 10 суток и окончательным - через 24 суток. Образцами служили кожи из шкур рыб после хромового дубления и жирования (контрольный образец) и хромовый полуфабрикат шкур рыб, модифицированный ПНЭИ (опытный образец). Полученные результаты представлены в таблицах 5.16-5.17.

Данные таблицы 5.16 показывают, что интенсивность развития микроскопических грибов на поверхности образцов кожи рыб непосредственно связана с особенностями строения кожи. Среди необработанных образцов кожи рыб более устойчивыми к воздействию грибов-деструкторов, оказались образцы кожи судака и семги. Причем, кожа семги показала наибольшую устойчивость к грибам-микробиотам.

Таблица 5.16. Интенсивность развития грибов-микромикетов на образцах кожи из шкур морских и речных рыб без обработки.

Наименование образца	Степень развития плесневых грибов (балл)		Наличие роста грибов на образцах (визуальная оценка)	Наличие роста грибов на образцах (световая микроскопия, x200)	Оценка материала
	10 суток	24 сутки			
Сазан (контроль)	4	5			При осмотре невооруженным глазом рост грибов отчетливо виден, покрывает более 25% испытываемой поверхности. Обрастание образца полное. Отмечается разрушение верхнего слоя дермы.
Щука (контроль)	5	5			При осмотре невооруженным глазом рост грибов отчетливо виден, покрывает более 25% испытываемой поверхности. Обрастание образца полное. Отмечается разрушение структуры тканей кожи рыб. Как верхнего, так и нижнего слоев дермы.

Окончание таблицы 5.16

Наименование образца	Степень развития плесневых грибов (балл)		Наличие роста грибов на образцах (визуальная оценка)	Наличие роста грибов на образцах (световая микроскопия, x200)	Оценка материала
	10 суток	24 сутки			
Судак (контроль)	3	4			При осмотре невооруженным глазом рост грибов отчетливо виден, покрывает более 25% испытываемой поверхности. Отмечается деформация верхнего слоя дермы.
Семга (контроль)	2	4			При осмотре невооруженным глазом рост грибов отчетливо виден, покрывает почти 25% испытываемой поверхности. При осмотре под микроскопом виден мицелий

Для дальнейшего исследования по воздействию ПНЭИ пониженного давления на хромовые полуфабрикаты из рыбьих шкур отобраны опытные и контрольные образцы кожи морской рыбы семги и речной рыбы судака.

Испытания проводились с использованием выбранных оптимальных режимов плазменной обработки:

- для кож из шкур речных рыб $W_p = 1,85$ кВт;
- для кож из шкур морских рыб $W_p = 1,60$ кВт;

Таблица 5.17 - Оценка интенсивности развития грибов на образцах кож из шкур морских и речных рыб (семга и судак) с обработкой ПНЭИ и без нее

№	Наименование образца, особенности обработки	Степень развития плесневых грибов (балл)		Характеристика балла
		10 суток	24 сутки	
1	Кожа семги без модификации ПНЭИ	2	5	При осмотре невооруженным глазом рост грибов отчетливо виден, покрывает 25% испытываемой поверхности
2	Кожа семги, обработанная плазмой -газ-Аргон	0	0	При осмотре под микроскопом рост плесневых грибов не виден
3	Кожа судака, без модификации ПНЭИ	3	5	При осмотре невооруженным глазом рост грибов отчетливо виден, покрывает 25% испытываемой поверхности
4	Кожа судака, обработанная плазмой -газ-Аргон	0	1	При осмотре под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий в виде неветвящихся гиф

Результаты исследования показали, что представленные образцы материалов № 1 и №3 не являются грибостойкими (рост грибов оценивался в 5 баллов). Рост грибов отчетливо виден невооруженным глазом и покрывал более 25% испытываемой поверхности. Причем, на поверхности образцов уже на 10 сутки экспозиции зафиксированы очаги формирования мицелия.

Наглядное изменение интенсивности развития плесневых грибов на поверхности исследуемых образцов из шкур кожи семги и судака показано на рисунках 5.45 и 5.46.

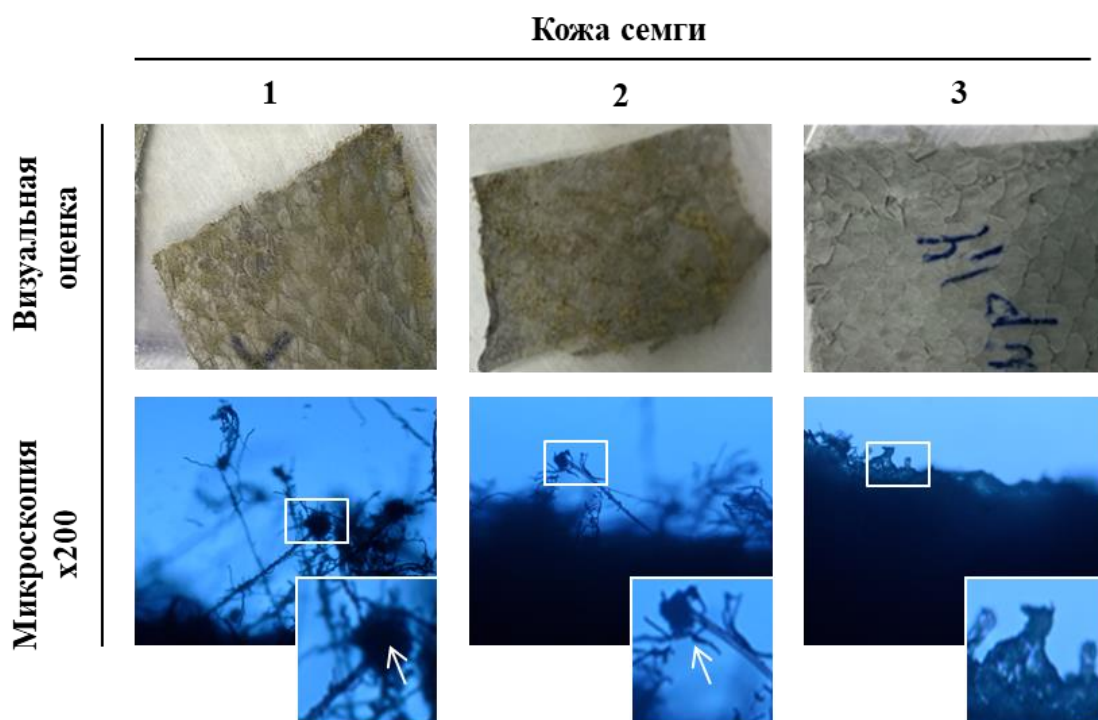


Рисунок 5.45 – Наличие роста грибов на коже семги при визуальной оценке и с помощью световой микроскопии при увеличении x200. Образец 1 - полуфабрикат хромового дубления, виден рост мицелия грибов и активное спороношение; образец 2 - кожа, обработанная плазмой газ-воздух, виден рост мицелия грибов и активное спороношение; образец 3 - кожа семги, обработанная плазмой – газ-аргон, рост грибов отсутствует

Модификация образцов кожи семги плазмой с плазмообразующим газ-воздух не дала положительных результатов. Поверхность кожи семги уже через 10 суток покрылась плесневыми грибами. При осмотре невооруженным глазом рост грибов отчетливо виден и также покрывал почти 25 % испытываемой поверхности. Грибы-микробиоты активно формировали конидиеносцы со спорами.

Однако в случае обработки шкуры рыб плазмой, плазмообразующим газом аргоном (№ 3, 5), материал приобретает сопротивление к действию грибов-микробиот и становится нейтрален и фунгистатичен. Фунгистатичность материала – это свойство объекта останавливать развитие грибов-микробиот.

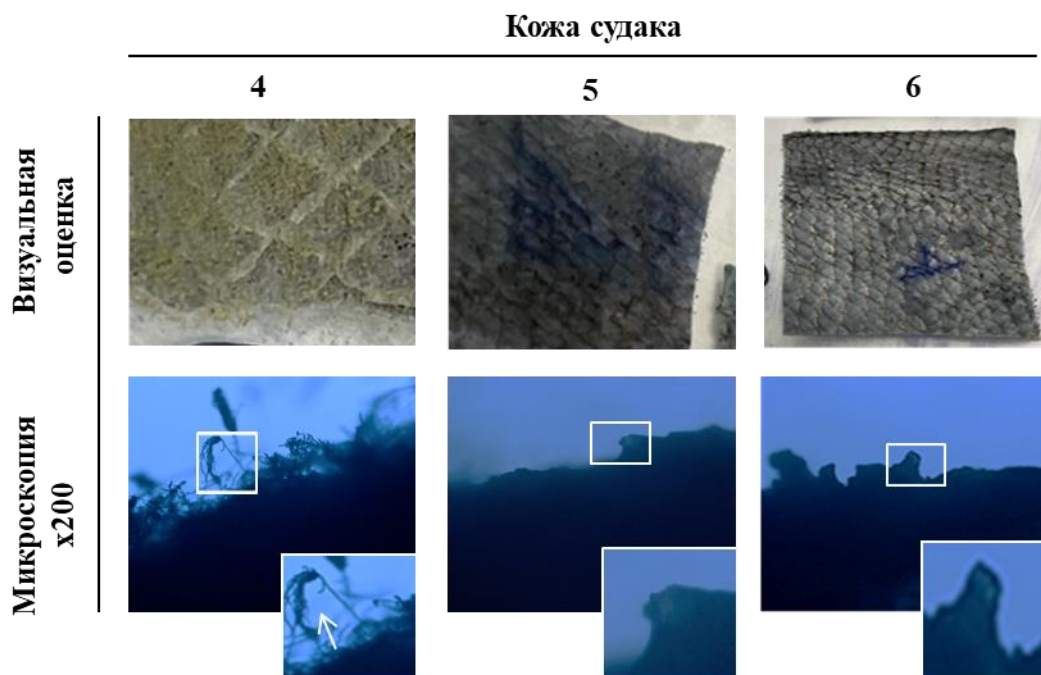


Рисунок 5.46 – Наличие роста грибов на коже судака при визуальной оценке и с помощью световой микроскопии при увеличении x200. Образец 4 - полуфабрикат хромового дубления, виден рост мицелия грибов и активное спороношение; образец 5 - кожа, обработанная плазмой -газ-аргон, рост грибов отсутствует; образец 6 - кожа с обработкой

Стоит отметить, что при обработке шкуры судака КФС-ИПС с целью наполнения и упрочнения дермы образец № 6 продемонстрировал выраженную грибостойкость. Применение смолы КФС-ИПС позволило повысить стойкость кожи судака к плесневым грибам.

Анализируя полученные результаты по грибостойкости кожи рыб, можно отметить, что обработка шкур ПНЭИ и смолой КФС-ИПС существенно повышает сопротивляемость их к грибам микромицетам. В данном случае показан еще один механизм регулирования биостойкости материалов, что дает нам возможность создавать материалы, способные сопротивляться воздействию микроорганизмов.

Таким образом можно сделать вывод о грибостойкости исследуемого материала хромовой кожи из шкур речных и морских рыб. Применение обработки рыбьих шкур ПНЭИ позволяет получить чистые кожи, стойкие к плесени в течение длительного времени.

Выводы по пятой главе

На основании проведенных исследований, касающихся выбора оптимального режима обработки ПНЭИ исследуемого материала, установления влияния плазмы на гигиенические и эксплуатационные свойства, определения влияния на отделочные процессы, установления влияния ПНЭИ на состав и структуру дермы кожи речных и морских рыб, их грибовстойкость к плесневелым грибам можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что оптимальными режимами обработки хромовой кожи из шкур пресноводных-речных и морских рыб являются:

- Плазмообразующий газ – Аргон;
- Давление в камере =26,6 Па;
- Расход газа =0,04г/с;
- Продолжительность обработки =3 мин.
- Для морских рыб мощность разряда=1,60кВт;
- Для речных рыб мощность разряда=1,85кВт.

Данные получены с помощью программы «Статистика-10».

2. Показано, что обработка ПНЭИ хромовой кожи из рыбьих шкур способствует созданию гидрофильной поверхности, необходимой перед красильно-жировальными процессами отделки.

- Для хромовой кожи из шкур морских рыб намокаемость, т.е. поглощение воды увеличилось на 20-40% (таблица 5.5).
- Для хромовой кожи из шкур речных рыб - увеличилась на 44-80% (таблица 5.4).

3. Показатели намокаемости коррелируют с результатами определения краевого угла смачивания, поскольку наибольшая намокаемость хромовой кожи достигается при наименьшем краевом угле смачивания.

4. Установлено, что пористость и размеры пор рыбьей кожи как из шкур морских рыб, так и из шкур речных рыб изменяются под воздействием ПНЭИ:

У модифицированной кожи из шкур морских рыб пористость увеличивается от 5% до 25% в зависимости от вида рыб. Размеры пор изменяются за счет увеличения диаметра малых пор и сокращения диаметра средних и больших пор, что способствует усреднению пористости материала на всей поверхности. Это позволит обеспечить более равномерную и эффективную отделку по всем топографическим участкам кожи.

5. Определены эксплуатационные характеристики свойств по пределу прочности при растяжении хромовой кожи из рыбьей шкуры под влиянием оптимального режима ПНЭИ:

- Для кожи из шкур морских рыб:
 - предел прочности увеличивается от 9% до 44%:
 - относительное удлинение от 11% до 33%.
- Для кожи из шкур речных рыб:
 - предел прочности увеличивается от 11% до 48%:
 - относительное удлинение от 4% до 20%.

Такое изменение связано с влиянием ПНЭИ, которое создает упорядоченную усреднено-пористую структуру дермы кожи рыб.

Необходимо отметить, что σ_p кожи речных рыб несколько больше, чем у морских рыб, что связано с их средой обитания и показателем диэлектрической проницаемости.

6. Установлено, что модификация ПНЭИ хромовой кожи из шкур речных и морских рыб способствует значительной выбираемости красителя из рабочей ванны при проведении процесса крашения.

- Для кожи из шкур речных рыб выбираемость составила от 63 % до 74 %.
- Для кожи из шкур морских рыб выбираемость составила от 65 % до 78 %

Отсюда следует, что применение плазмы позволит сократить расход красителя, снизить себестоимость выпускаемого материала и сократить производственный цикл.

7. Показано влияние обработки ПНЭИ на состав и структуру дермы кожи речных и морских рыб с помощью ИК-спектров и дифрактограмм при рентгеноструктурном анализе (РСА). ИК-спектры дермы речных рыб до и после модификации показали наличие функциональных групп коллагена (амид I и II), что свидетельствует о сохранении полипептидной цепи коллагена. Для морских рыб (семга) показано наличие функциональных групп коллагена (амид A, B, I, II и III), что показывает сохранение основной структуры белка.

8. Оценка структуры дермы хромовой кожи из шкур морских и речных рыб показана на дифрактограммах (метод РСА). Установлено, что после облучения плазмой дермы происходит улучшение структуры, а именно аморфная фаза становится более упорядоченной, а структура более плотной. Также изменение структуры дермы позволяет увеличить прочность материала, что и доказано исследованиями.

Для речных рыб результаты идентичны (сазан, щука). Упорядоченная фаза наблюдается только в структуре дермы кожи после воздействия ПНЭИ, что приводит к повышению прочностных характеристик исследуемого материала за счет создания усреднено-пористой структуры.

9. Исследования по устойчивости рыбьей хромовой кожи к плесневым грибам показали, что применение обработки кожи ПНЭИ с помощью плазмообразующего газа аргона позволяет получить чистые стойкие кожи к плесени в течении длительного времени.

10. Применение аминсмола КФС-ИПС совместно с обработкой ПНЭИ позволяет упрочнить (повысить прочностные свойства) кожу из ослабленных шкур речных и морских рыб, что увеличивает ассортимент кожевенного сырья.

ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ПРОИЗВОДСТВУ КОЖ ИЗ РЫБЬЕГО СЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДИФИКАЦИИ ПОТОКОМ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ (ПНЭИ)

В данной главе представлены технологические рекомендации по производству кож из шкур морских и речных рыб. Показаны особенности и подходы к переработке сырья из шкур рыб в кожу хромового дубления с использованием ПНЭИ для получения красивых, прочных с неповторимым рисунком кож из рыбьего сырья. Показаны методики для получения кож из ослабленных шкур как морских, так и речных рыб. Данные кожи широко используются в галантерейных изделиях и как отделочные материалы.

Технологии производства кож из ШР разнообразны, и качество получаемой кожи неодинаковое. Данная работа направлена на изучение применения обработки ПНЭИ сырья рыб с целью усовершенствования данных технологий. ПНЭИ является экологически чистым инструментом, не загрязняющим окружающую среду и позволяющим получить кожу более высокого качества [4, 43, 99, 203, 204, 254-264].

6.1 Научно-технологические основы получения эксклюзивных модифицированных кож с использованием ПНЭИ

Научно-технологические основы получения кож с заданными эксплуатационными и функциональными свойствами из шкур морских и пресноводных рыб разработаны на базе ранее изложенных физической и математической моделей, описывающих механизмы воздействия ПНЭИ на капиллярно-пористую и иерархически организованную структуру кожевенного материала. Эти модели позволяют количественно оценить влияние параметров плазменной обработки на интенсивность процессов

ионной бомбардировки, поляризации внутренней поверхности пор и образования СПЗ.

Физическая модель описывает механизмы воздействия ПНЭИ на структуру кожевенного сырья и полуфабрикатов, при которых в микро- и макропорах материала возникают каскадные процессы вторичной эмиссии. Эти процессы обусловлены колебаниями СПЗ, что приводит к перераспределению порового объёма и усреднению размеров пор. На молекулярном и надмолекулярном уровнях наблюдаются упорядочивающие преобразования, вызванные изменением межмолекулярных взаимодействий, включая разрыв связей Ван-дер-Ваальса и поперечных связей между макромолекулами. Эти процессы сопровождаются выделением энергии рекомбинации в поровых и капиллярных пространствах, что оказывает значительное влияние на технологические и потребительские характеристики свойств хромовых кож из ШР.

Математическая модель описывает количественные зависимости между параметрами установки ПНЭИ и структурными преобразованиями в модифицированных кожах. В частности, вычисляются условия, вызывающие несамостоятельный разряд в поровых и капиллярных пространствах, а также условия устойчивой электронной и ионной эмиссии, определяющей глубину и эффективность модификации.

Разработанная система научно-технологических постулатов включает в себя следующие ключевые положения:

– Плазменная обработка по принципу ПНЭИ является средством управляемой структурной модификации кожевенного сырья, при котором инициируются преобразования как в поверхностных, так и в объёмных зонах материала;

– Воздействие ускоренных ионов и сопровождающих их полей приводит к разрушению слабых связей в коллагеновой сети (Ван-дер-Ваальсовых, водородных, ковалентных), что способствует активации внутренних и

внешних поверхностей, увеличению пористости, перераспределению волоконных пучков и усреднению структуры материала;

– Математическая модель позволяет установить связь между параметрами установки (напряжение, частота, давление, состав газа, длительность обработки) и характеристиками электрического поля в порах, включая условия автоэмиссии и десорбции, что даёт возможность расчёта режима обработки под конкретные типы кож;

– Параметры плазменного воздействия могут быть адаптированы к особенностям исходного сырья, в том числе – различиям между шкурами морских и пресноводных рыб, а также к наличию факторов, влияющих на диэлектрическую проницаемость материала.

Таким образом, применение ПНЭИ открывает путь к созданию нового технологического способа обработки, в котором заданные эксплуатационные свойства формируются за счёт целенаправленного влияния на структуру коллагенового каркаса исходного сырья. В последующих разделах главы рассматриваются экспериментальные режимы модификации, приводятся параметры плазменной установки и представляются данные, подтверждающие эффективность разработанных подходов при обработке кожевенного полуфабриката из шкур морских и пресноводных рыб.

6.2 Особенности методики технологических процессов производства кож из шкур морских и пресноводных рыб

Для получения кож из сырья морских и речных рыб проводили ряд процессов, которые необходимы для осуществления технологической цепочки выделки (приложение А). Для рыбьего сырья необходим процесс обезжиривания с применением ПАВ, затем сгонка чешуи и подсушка. Перед обработкой сырья ПНЭИ в шкуре рыбы должно быть не более 40% влаги. После модификации шкуры рыб поступают в подвесной барабан, где проводятся все подготовительные процессы перед хромовым дублением

(приложение Б). Особенности или отличием от классической методики является следующее:

- обработка ПНЭИ в сырье;
- заниженная температура при проведении процессов;
- сокращенная продолжительность основных подготовительных процессов: отмока, золение, пикелевание;
- для сырья из морских рыб при золении сокращается концентрация щелочных реагентов: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Na_2S ;
- процесс пикелевания, необходимый перед хромовым дублением для создания определенной кислотности голью проводится с помощью алюминиевых квасцов и HCOOH .

Дубление – основной процесс получения кожи, после которого полученный хромовый полуфабрикат имеет большую устойчивость к сохранению созданной структуры дермы. Хромовый полуфабрикат проходит контроль на определение температуры сваривания, которая гораздо выше, чем у модифицированного ПНЭИ сырья и чем у контрольных образцов без обработки ПНЭИ.

Для создания красивого окраса хромового полуфабриката (вет-блю) проводится красильно-жировальные процессы в подвесных барабанах. С целью экономии дорогостоящих красителей, сокращения продолжительности процесса крашения и получения интенсивного оригинального окраса применяем обработку ПНЭИ хромового полуфабриката перед процессом крашения. В результате обработки плазмой в гидрофильном режиме происходит сокращение продолжительности обработки и получения яркоокрашенной кожи с хорошей выбираемостью красителей из рабочей ванны до 70% по сравнению с контрольными до 40%.

Для приведения полученной кожи в товарный вид необходимо провести закрепление лицевой поверхности с помощью водорастворимых лаков с целью сохранения ее от внешних воздействий.

Готовая хромовая кожа проходит операцию разбивки на косе (с помощью косы) для придания мягкости, эластичности и приятного ощущения ее на ощупь. Покрывное крашение не проводилось, так как закрывать естественный, эксклюзивный вид из чешуек-карманчиков на лицевой поверхности кожи не рекомендуется. Таким образом, можно отметить, что процесс производства кожи из рыбьего сырья занимает не более двух суток от отмоки до дубления при сравнении с классической технологией кожи из шкур млекопитающих до десяти суток, что положительно скажется на открытии новых малых кожевенных производств по выделке кож из сырья рыб.

6.3 Технологические рекомендации по производству кож из шкур морских рыб и пресноводных рыб

Кожа, получаемая из шкур морских рыб, отличается высокими потребительскими характеристиками, а благодаря своей уникальной текстуре и эстетическим качествам может рассматриваться как эксклюзивный материал, сопоставимый с кожей рептилий. Разработанная технология выделки обеспечивает сохранение природного рельефа лицевой поверхности, а применение различных вариантов окраски позволяет подчеркнуть естественную красоту, оригинальность и экзотическую привлекательность полученного материала.

При этом возможно использование кожи без дополнительного окрашивания, однако для повышения устойчивости лицевого слоя к внешним воздействиям требуется его финишная обработка лаком на водной основе.

На рисунке 6.1 представлена схема технологической последовательности процессов получения кожи из шкур морских рыб.

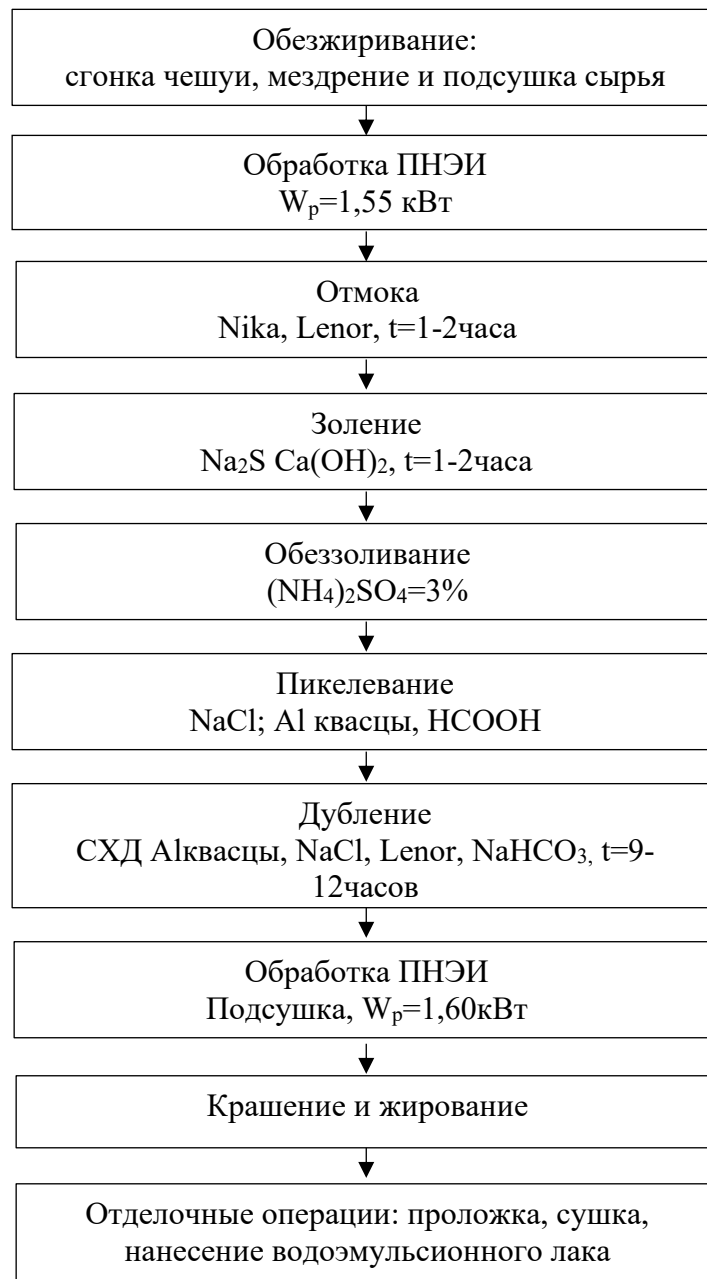


Рисунок 6.1 – Схематичное представление технологических процессов производства кож из шкур МР

Кожа, изготовленная из шкур РР, обладает рядом специфических особенностей, отличающих её от кожи морских рыб. Одним из её ключевых преимуществ является повышенная прочность, что особенно важно для обеспечения долговечности и надёжности изделий в процессе эксплуатации.

Для наглядности, на рисунке 6.2 представлена схема технологических процессов производства кож из шкур рыб до получения краста, прошедшего красильно-жировальные процессы.

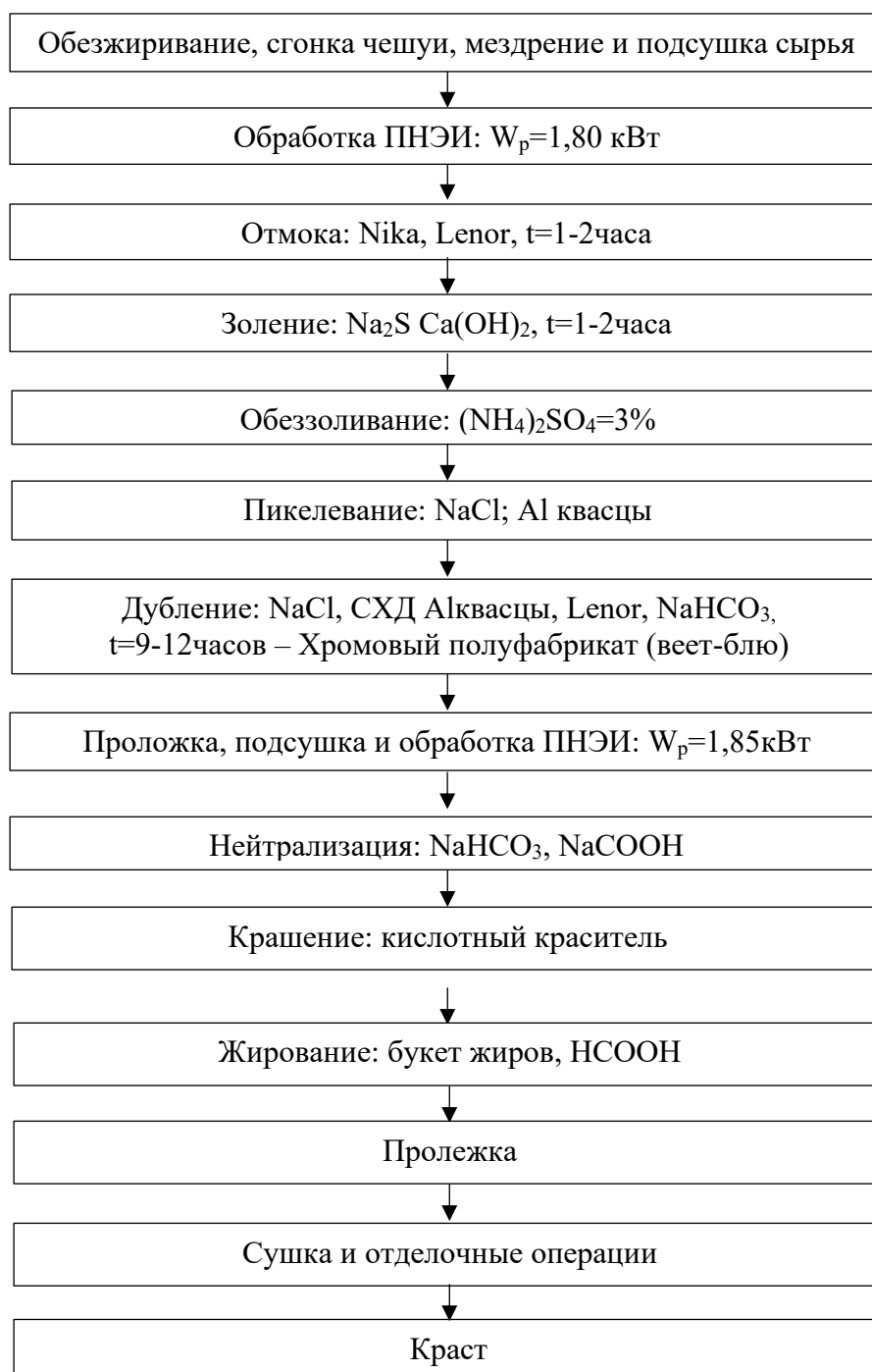


Рисунок 6.2 – Схематичное представление технологических процессов производства кож из шкур РР

Соответственно, в рамках проведённого исследования разработана инновационная технологическая схема получения кож из шкур рыб, включающая этап плазменного воздействия на сырьё и на хромовый полуфабрикат. Экспериментально установлено, что обработка потоком низкоэнергетических ионов способствует улучшению качественных

характеристик готового материала — в частности, повышает его износостойкость, а также прочностные показатели, что делает полученную кожу более пригодной для последующего применения в изделиях лёгкой промышленности.

6.4 Технологические рекомендации по производству хромовых кож из ослабленных рыбьих шкур рыб с применением ПНЭИ и аминосмолы КФС-ИПС

Обеспечение экологической безопасности на сегодняшний день выступает в качестве одного из ключевых приоритетов государственной политики большинства стран. Существенным экологическим и ресурсным вызовом остаётся нерациональное использование побочных продуктов рыбоперерабатывающей промышленности. Так, по статистическим данным, среднее рыбоперерабатывающее предприятие ежемесячно утилизирует от 1,5 до 3 тонн рыбьих шкур, не находящих применения (Волгодонский рыбокомбинат). На крупных предприятиях объём таких отходов может достигать 6 тонн в месяц, что создаёт дополнительную нагрузку на окружающую среду (ООО «Московский рыбокомбинат»).

Несмотря на наличие технологий переработки шкур в кожевенное сырьё, в настоящее время шкуры горбуши и судака практически не используются из-за недостаточной прочности дермы. Сырьё не выдерживает не только механического воздействия, но и химической обработки в жидких средах технологического цикла, что приводит к существенным потерям потенциально ценных материалов. Для расширения сырьевой базы кожевенного производства необходимо обеспечить упрочнение шкур рыб с пониженной прочностью дермы на ранних этапах переработки, начиная с процесса отмоки. Представленная технология, основанная на применении аминосмолы КФС-ИПС, предлагает эффективное решение данной задачи.

В данном разделе предложены рекомендации использования в технологии при выделке кожи из ослабленного сырья шкур как морских так и речных рыб, в частности горбуши и судака. Известно, что строение дермы рыб сильно отличается от дермы млекопитающих.

Дерма рыб представлена системой переплетённых волокон соединительнотканной природы, основу которых составляют преимущественно коллагеновые фибриллярные белки, а также в меньшей степени — эластиновые структуры. Коллагеновые волокна формируют упорядоченную систему: тонкие, извилистые волокна располагаются параллельно друг другу по аналогии с нитями утка, а между ними перпендикулярно проходят более толстые связующие волокна, обеспечивающие пространственную стабильность структуры. Эластиновый компонент в дерме развит слабо [12].

Аналогичные данные приводятся и в других исследованиях: дерма характеризуется многослойной организацией, в которой коллагеновые волокна ориентированы преимущественно параллельно поверхности кожи, формируя послойную структуру. Внутри каждого слоя волокнистые элементы направлены в перпендикулярных друг другу направлениях, что обуславливает механическую прочность и эластичность кож из ШР.

Особенности пространственной организации пучков коллагеновых волокон дермы шкур МР и РР дает возможность расширить существующую классификацию типов переплетения, действующую в товароведной экспертизе кожевенных материалов. В частности, обосновано выделение новой структурной разновидности — аркатурного типа вязи. Такая микроструктурная укладка волокон в виде повторяющихся аркообразных элементов предопределяет высокие прочностные характеристики свойств дермы шкур РР и МР.

В связи с вышеизложенным с целью повышения прочности и наполнения ослабленной дермы рыб, которая в большом количестве используется при производстве консервов, в общепите и т.д. Выделка кожи из

шкур таких рыб в промышленности позволит повысить разнообразие в ассортименте и увеличить количество кожевенного сырья, а также получить отличную кожу для изготовления галантерейных изделий с сохранением естественной лицевой поверхности и различными вариантами окраса и отделки. Такое использование рыбьих шкур позволит создавать безотходное производство и сохранять экологическую обстановку.

В результате выполненных исследований составлена технологическая схема получения кожи из ШР судака (рисунок 6.3) и горбуши (рисунок 6.4) с использованием аминосмолы КФС-ИПС на этапе отмоки.

КФС-ИПС – карбидо-формальдегидная смола, модифицированная изопропиловым спиртом, разработанная и синтезированная на кафедре ПНТВМ и позволяющая повысить прочностные свойства кожи за счет легкого додубливающего и наполняющего эффекта ослабленной дермы исследуемого материала.

Разработанная методика обеспечивает возможность получения кожи из ШР, структура дермы которых ослаблена вследствие различных факторов. Достижение высоких потребительских свойств готового материала обеспечивается за счёт совмещения ПНЭИ-модификации сырья и введения аминосмолы КФС-ИПС в ходе отмоки. В процессе экспериментальной проверки технологии изготовлены три опытно-промышленные партии (по 30 кож в каждой). Две из них подверглись обработке в ВЧ-плазменной установке, а одна из этих партий получила комплексную обработку с применением КФС-ИПС в концентрации 0,3–0,5 % на этапе отмоки.

Плазмомодификацию ШР горбуши осуществляли в следующем режиме: мощность разряда $W_p = 1,55$ кВт, давление $P = 26,6$ Па, расход газа $G = 0,04$ г/с, продолжительность воздействия $t = 3$ минуты. Для шкур судака использовался аналогичный режим с увеличением мощности до $W_p = 1,80$ кВт, при тех же значениях давления, расхода и времени, при этом в качестве плазмообразующего газа применялся аргон.

Технологические схемы обработки сырья из шкур судака и горбуши с использованием ПНЭИ и аминосмолы КФС-ИПС представлены на рисунках 6.3 и 6.4 соответственно.



Рисунок 6.3 – Схематичное представление технологических процессов производства кож из шкур ШР судака

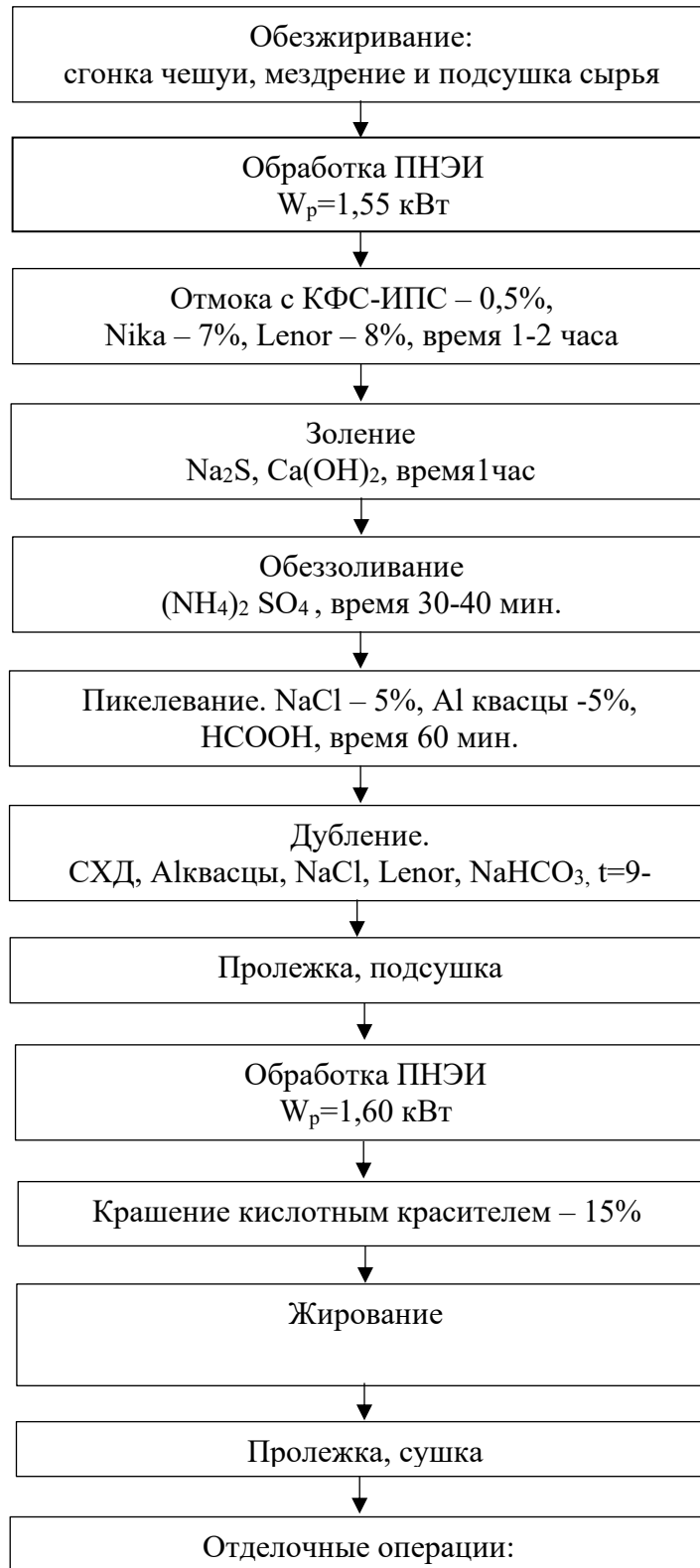


Рисунок 6.4 – Схематичное представление технологических процессов получения кож из шкур МР горбуши

В таблицах Б.1 – Б.4 в приложении Б представлены методики производства кож из ослабленного сырья горбуши и судака. Необходимо отметить, что технологические процессы проводятся в щадящем режиме, т.е.

при более низкой температуре и при сокращенной продолжительности некоторых основных процессов.

Таблица 6.1 - Характеристика контрольной и опытно-промышленных партий ШР с воздействием ПНЭИ, КФС-ИПС из шкур МР горбуши и РР судака

Показатель	Стандартные нормы		Опытные кожи из ШР горбуши			Опытные кожи из ШР судака		
	ГОСТ 939-88	ГОСТ 15091-80	Без воздействия ПНЭИ	С воздействием ПНЭИ	С воздействием ПНЭИ и КФС-ИПС	Без воздействия ПНЭИ	С воздействием ПНЭИ	С воздействием ПНЭИ и КФС-ИПС
σ_p , МПа не менее	15,00	10,00	7,75	10,94	12,80	8,40	15,20	18,50
ε при напряж. 10 МПа, %	20-40	20-35	16,70	20,20	33,20	30,35	33,64	35,82
$P_{об}$, %	н/н	н/н	5,20	6,80	8,90	6,25	8,06	9,72
Γ , %	н/н	н/н	7,56	10,47	12,18	8,00	8,90	11,20
B , %	н/н	н/н	11,21	12,48	14,20	10,60	11,10	12,70

Сравнительный анализ физико-механических и гигиенических характеристик, приведённых в таблице 6.1, демонстрирует, что наивысших значений потребительских свойств кожи из шкур горбуши удалось достичь в опытной партии, обработанной как ПНЭИ, так и аминосмолой КФС-ИПС в фазе отмоки. Так, σ_p увеличилась с 7,75 МПа (немодифицированная партия) до 12,80 МПа, что соответствует приросту на 65 %, а показатель ε возрос с 16,70 % до 33,20 %, превысив нормативы, установленные для галантерейных кож.

Увеличение $P_{об}$ с 5,20 % до 8,90 %, наряду с ростом Γ с 7,56 % до 12,18 % и B с 11,21 % до 14,20 %, свидетельствует о более упорядоченной микроструктуре материала, способствующей повышению гигиенических свойств.

Похожие тенденции наблюдаются и в партии кож из шкур ШР судака, обработанных по тому же принципу. Предел прочности при растяжении достиг значения 18,50 МПа, что в 2,2 раза превышает показатель контрольной партии (8,40 МПа) и даже превосходит требования ГОСТ 939-88 для обувных

кож. Относительное удлинение также продемонстрировало рост с 30,35 % до 35,82 %, пористость — с 6,25 % до 9,72 %, гигроскопичность — с 8,00 % до 11,20 %, влагоотдача — с 10,60 % до 12,70 %.

Таким образом, внедрение комбинированной технологии, объединяющей ПНЭИ-модификацию и применение аминсмола КФС-ИПС, обеспечивает не только повышение механической прочности, но и формирование высоких гигиенических характеристик материала. Полученные результаты свидетельствуют о том, что кожа из ШР горбуши и судака, обработанная по данной методике, может успешно применяться для изготовления галантерейных изделий, соответствующих требованиям действующих стандартов.

Для подтверждения выбранных концентраций аминсмолами КФС-ИПС для процесса отмоки шкур горбуши 0,5% и 0,3 для шкур судака проводились подготовительные процессы и дубление с замерами $t^{\circ}_{\text{св}}$ представленных в таблицах 6.2 и 6.3.

Таблица 6.2 – Показатели $T^{\circ}_{\text{св}}$ контрольного и опытного образцов дермы из шкур горбуши

Контроль	Процесс	Образец без обработки	Концентрация КФС-ИПС, %					
			0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
$T^{\circ}_{\text{св}}$ дермы горбуши, °С	Сырье		33,0					
	После отмоки	32,5	57,5	51,5	59,0	61,5	63,5	66,0
	После золеня	31,0	58,5	56,5	60,0	64,5	67,0	68,0
	После пикелевания	29,0	35,0	22,0	34,0	35,0	36,0	39,0
	После дубления	67,0	86,5	91,0	87,0	89,0	89,0	88,0

Таблица 6.3 – Показатели $T^{\circ}_{\text{св}}$ контрольного и опытного образцов дермы из шкур судака после основных технологических процессов

Контроль	Процесс	Образец без обработки	Концентрация КФС-ИПС, %				
			0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
$T^{\circ}_{\text{св}}$ дермы судака, °С	Сырье	54,0					
	После отмоки	51,1	51,3	55,2	55,3	56,7	57,4
	После пикелевания	39,4	38,7	33,6	34,4	36,6	38,5
	После дубления	75,2	75,4	90,5	89,8	86,1	86,9

Как видно из таблиц 6.6 и 6.7 применение аминсмолаы КФС-ИПС позволяет после процесса дубления получить кожу с высокой T_{cb}° , что позволяет говорить о повышении прочности кожи из шкур горбуши и судака.

Таким образом, рекомендованная технология производства кожи из ослабленных шкур морских и речных рыб позволяет получить дополнительный кожевенный материал для народного хозяйства.

6.5 Оценка экономической эффективности разработки технологий производства кож из рыбьего сырья для кожевенных предприятий

В настоящее время большое количество предприятий по производству кожи из натурального сырья закрылись из-за недостаточного количества шкур млекопитающих, дающих возможность процветать, развиваться, совершенствоваться и снабжать наши обувные и галантерейные производства готовой кожей.

С целью расширения ассортимента кожевенного сырья предложена технология переработки шкур морских и речных рыб для получения экзотической кожи как для обуви, так и для галантереи. Такой подход позволяет использовать отходы консервно-перерабатывающих производств и создать необходимую экологическую обстановку для окружающей среды. Таким образом можно рассматривать пример расчета экономической эффективности применения рекомендованных технологий получения кожи из ШР.

Экономическая эффективность внедрения технологии переработки ШР речных видов (сазан, щука, судак, сом) проявляется уже в краткосрочной перспективе: при запуске процесса на малом производстве с ограниченной мощностью, вложения в приобретение ВЧ-плазменной установки могут быть полностью компенсированы в течение одного производственного цикла (около года), после чего предприятие выходит на стабильную прибыль. Таким образом, разработанная методика обеспечивает не только ресурсосбережение,

но и высокую рентабельность, открывая перспективы для масштабирования переработки вторичного сырья в кожевенном производстве.

Применение рекомендованной технологии с использованием обработки ПНЭИ позволяет сократить продолжительность всего технологического процесса до готовой кожи, снизить расход дорогостоящих химических реагентов, а также повысить физико-механические и гигиенические характеристики свойств выпущенного материала. Затраты, связанные с покупкой плазменной установки, ее обслуживания, расходов на электроэнергию, оплату труда оператора в течении всего года окупаются за счет увеличения выпуска кож из шкур речных рыб в 2 раза.

Исходные параметры для анализа рентабельности внедрения технологии модификации дермы ШР на базе предприятия ООО «Ялкын» представлены в сводных таблицах 6.4–6.6.

Таблица 6.4 — Смета расходов, связанных с реализацией метода модификации дермы

Наименование статьи расходов	Ед. измерения	Значение
Стоимость ВЧ-плазменной установки	руб.	2 300 000
Продолжительность суточной эксплуатации установки ($T_{уст}$)	час	8 (1 смена)
Тариф на электроэнергию ($C_{кч}$)	руб./кВт·ч	5,90
Энергозатраты оборудования (W)	кВт·ч	122
Затраты на сервисное обслуживание ($O_{об}$), 5% от стоимости установки	руб.	125 000
Амортизационные отчисления (A_m)*	руб.	167 500

* Примечание: амортизация рассчитана на основе нормативного срока эксплуатации оборудования, составляющего 15 лет. Соответствующая ставка амортизации составляет 6,7% ($1/15 = 0,067$).

Таблица 6.5 — Расчёт фонда оплаты труда персонала, обслуживающего плазменную установку

Статья затрат	Ед. измерения	Значение
Основная заработная плата оператора, З	руб.	60 000
Численность обслуживающего персонала, К	чел.	1
Социальные отчисления (30%), С _ц	руб.	18 000

Дополнительные издержки, связанные с внедрением технологии ПНЭИ для структурной модификации ШР, включают:

а) Энергозатраты

При условии 245 рабочих дней в году и восьмичасовой сменной загрузки оборудования, объём затрат на электроэнергию рассчитывается по формуле:

$$Z_э = W \times T_{уст} \times T_{рд} \times C_{кч}$$

$$Z_э = 122 \times 8 \times 245 \times 5,9 = 1\,295\,168 \text{ руб.}$$

б) Фонд оплаты труда (ФОТ)

Годовой размер ФОТ с учётом обязательных социальных взносов:

$$\text{ФОТ} = (Z + C_{ц}) \times K \times 12$$

$$\text{ФОТ} = (60\,000 + 18\,000) \times 1 \times 12 = 936\,000 \text{ руб.}$$

в) Совокупные годовые затраты на реализацию технологии

Общие расходы Z включают амортизацию оборудования (А_м), затраты на обслуживание (О_{об}), оплату электроэнергии (Z_э), заработную плату и стоимость самой установки:

$$Z = A_m + O_{об} + Z_э + \text{ФОТ}$$

$$Z = 167\,500 + 125\,000 + 1\,295\,168 + 936\,000 + 2\,300\,000 =$$

$$Z \approx 4\,711\,668 \text{ руб. (или } \sim 4,7 \times 10^6 \text{ руб.)}$$

В таблице 6.6 представлены результаты расчета экономической эффективности до и после внедрения ПНЭИ кожи из шкур речных рыб.

Таблица 6.6 - Результаты расчета экономической эффективности до и после внедрения ПНЭИ кожи из шкур речных рыб

Показатель	Ед. изм.	Без внедрения ПНЭИ-модификации	С внедрением ПНЭИ-модификации
кожа из шкур речных рыб	шт	110000	200000
щука		20000	40000
сазан		40000	60000
сом		35000	70000
судак		15000	30000
Средняя цена за 1 шт ($\approx 2,5-3 \text{ дм}^2$)			
щука	руб.	70	80
сазан		90	110
сом		80	100
судак		80	90
Прибыль от реализации			
щука	руб.	1400000	3200000
сазан		3600000	6600000
сом		2800000	7000000
судак		1200000	2700000
		$9 \cdot 10^6$	$19,5 \cdot 10^6$

Годовой экономический эффект

$$\Gamma_{\text{э}} = \text{Э}_{\text{ПВ}} - \text{Э}_{\text{ДВ}} - \text{З}$$

$$\Gamma_{\text{э}} = 19,5 \cdot 10^6 - 9 \cdot 10^6 - 4,7 \cdot 10^6 = 5,8 \cdot 10^6$$

Соответственно, годовой экономический эффект от внедрения технологии получения кож из ШР с использованием ПНЭИ в процессе производства составляет $5,8 \cdot 10^6$ руб. в год.

Необходимо отметить, что внедрение плазменной обработки выпускаемых кожевенных материалов позволит расширить ассортимент галантерейных изделий и выпускать красивые неповторимые обувные изделия, одежду и сумки.

Исходные параметры для анализа рентабельности внедрения технологии модификации дермы на базе предприятия ООО «Первый меховой» представлены в сводных таблицах 6.7 – 6.9 и 6.10 – 6.12 для РР и МР соответственно.

Таблица 6.7 — Смета расходов, связанных с реализацией метода модификации дермы

Наименование статьи расходов	Ед. измерения	Показатели
Стоимость ВЧ-плазменной установки	руб.	2 500 000
Продолжительность суточной эксплуатации установки ($T_{уст}$)	час	$8 \times 1 = 8$
Тариф на электроэнергию ($C_{кч}$)	руб./кВт·ч	8,7 руб.
Энергозатраты оборудования (W)	кВт·ч	122
Затраты на сервисное обслуживание ($O_{об}$), 5% от стоимости установки	руб.	125 000
Амортизационные отчисления (A_M)*	руб.	167 500

* - тариф на электроэнергию на ООО «Первый меховой»;

** - амортизация рассчитана на основе нормативного срока эксплуатации оборудования, составляющего 15 лет. Соответствующая ставка амортизации составляет 6,7% ($1/15 = 0,067$).

Таблица 6.8 — Расчёт фонда оплаты труда персонала, обслуживающего плазменную установку для ООО «Первый меховой»

Статья затрат	Ед. измерения	Значение
Основная заработная плата оператора, Z	руб.	70 000
Численность обслуживающего персонала, K	чел.	1
Социальные отчисления (30%), $C_{ц}$	руб.	21 000

Дополнительные издержки, связанные с внедрением технологии ПНЭИ для структурной модификации ШР, включают:

а) Энергозатраты

При условии 245 рабочих дней в году и восьмичасовой сменной загрузки оборудования, объём затрат на электроэнергию рассчитывается по формуле:

$$Z_э = W \times T_{уст} \times T_{рд} \times C_{кч}$$

$$Z_э = 122 \times 8 \times 245 \times 8,7 = 2\,080\,344 \text{ руб.}$$

б) Фонд оплаты труда (ФОТ)

Годовой размер ФОТ с учётом обязательных социальных взносов:

$$\text{ФОТ} = (З + C_{\text{ц}}) \times K \times 12$$

$$\text{ФОТ} = (70\,000 + 21\,000) \times 1 \times 12 = 1\,092\,000 \text{ руб.}$$

в) Совокупные годовые затраты на реализацию технологии

Общие расходы Z включают амортизацию оборудования ($A_{\text{м}}$), затраты на обслуживание ($O_{\text{об}}$), оплату электроэнергии ($З_{\text{э}}$), заработную плату и стоимость самой установки:

$$З = A_{\text{м}} + O_{\text{об}} + З_{\text{э}} + \text{ФОТ}$$

$$З = 167\,500 + 125\,000 + 2\,080\,168 + 1\,092\,000 =$$

$$З \approx 3\,464\,344 \text{ руб. (или } \sim 3,4 \times 10^6 \text{ руб.)}$$

В таблице 6.9 представлены результаты расчета экономической эффективности до и после внедрения ПНЭИ кожи из шкур РР.

Таблица 6.9 - Результаты расчета экономической эффективности до и после внедрения ПНЭИ кожи из шкур РР

Показатель	Ед. изм.	Без внедрения ПНЭИ-модификации	С внедрением ПНЭИ-модификации
кожа из шкур РР	шт	100000	240000
щука		12500	25000
сазан		40000	100000
сом		35000	90000
судак		12500	25000
Средняя цена за 1 шт ($\approx 5 \text{ дм}^2$)			
щука	руб.	30	40
сазан		40	50
сом		40	50
судак		30	40
Прибыль от реализации			
щука	руб.	375000	1000000
сазан		1600000	5000000
сом		1400000	4500000
судак		375000	1000000
		$3,75 \cdot 10^6$	$11,5 \cdot 10^6$

Годовой экономический эффект

$$\Gamma_{\text{э}} = \text{Э}_{\text{ПВ}} - \text{Э}_{\text{ДВ}} - \text{З} - \text{У}$$

$$\Gamma_{\text{э}} = 11,5 \cdot 10^6 \cdot 3464344 - 2,5 \cdot 10^6 - 3,75 \cdot 10^6 = 1785656$$

Соответственно, годовой экономический эффект от внедрения технологии получения кож из ШР с использованием ПНЭИ в процессе производства составляет 1785656 руб. в год.

Таблица 6.10 — Смета расходов, связанных с реализацией метода модификации дермы

Наименование статьи расходов	Ед. измерения	Показатели
Стоимость ВЧ-плазменной установки	руб.	2 500 000
Продолжительность суточной эксплуатации установки ($T_{\text{уст}}$)	час	$8 \times 1 = 8$
Тариф на электроэнергию ($C_{\text{кч}}$)	руб./кВт·ч	8,7 руб.
Энергозатраты оборудования (W)	кВт·ч	122
Затраты на сервисное обслуживание ($O_{\text{об}}$), 5% от стоимости установки	руб.	125 000
Амортизационные отчисления ($A_{\text{м}}$)*	руб.	167 500

* - тариф на электроэнергию на ООО «Первый меховой»;

** - амортизация рассчитана на основе нормативного срока эксплуатации оборудования, составляющего 15 лет. Соответствующая ставка амортизации составляет 6,7% ($1/15 = 0,067$).

Таблица 6.11 — Расчёт фонда оплаты труда персонала, обслуживающего плазменную установку для ООО «Первый меховой»

Статья затрат	Ед. измерения	Значение
Основная заработная плата оператора, З	руб.	70 000
Численность обслуживающего персонала, К	чел.	1
Социальные отчисления (30%), $C_{\text{ц}}$	руб.	21 000

Дополнительные издержки, связанные с внедрением технологии ПНЭИ для структурной модификации ШР, включают:

а) Энергозатраты

При условии 245 рабочих дней в году и восьмичасовой сменной загрузки оборудования, объём затрат на электроэнергию рассчитывается по формуле:

$$Z_3 = W \times T_{\text{уст}} \times T_{\text{рд}} \times C_{\text{кч}}$$

$$Z_3 = 122 \times 8 \times 245 \times 8,7 = 2\,080\,344 \text{ руб.}$$

б) Фонд оплаты труда (ФОТ)

Годовой размер ФОТ с учётом обязательных социальных взносов:

$$\text{ФОТ} = (Z + C_{\text{ц}}) \times K \times 12$$

$$\text{ФОТ} = (70\,000 + 21\,000) \times 1 \times 12 = 1\,092\,000 \text{ руб.}$$

в) Совокупные годовые затраты на реализацию технологии

Общие расходы Z включают амортизацию оборудования ($A_{\text{м}}$), затраты на обслуживание ($O_{\text{об}}$), оплату электроэнергии (Z_3), заработную плату и стоимость самой установки:

$$Z = A_{\text{м}} + O_{\text{об}} + Z_3 + \text{ФОТ}$$

$$Z = 167\,500 + 125\,000 + 2\,080\,168 + 1\,092\,000 =$$

$$Z \approx 3\,464\,344 \text{ руб. (или } \sim 3,4 \times 10^6 \text{ руб.)}$$

В таблице 6.12 представлены результаты расчета экономической эффективности до и после внедрения ПНЭИ кожи из шкур МР.

Таблица 6.12 - Результаты расчета экономической эффективности до и после внедрения ПНЭИ для производства кожи из шкур морских рыб на ООО «Первый меховой»

Показатель	Ед. изм.	Без внедрения ПНЭИ-модификации	С внедрением ПНЭИ-модификации
1	2	3	4
кожа из шкур МР	шт.	55000	150000
кета		10000	20000
лосось		5000	10000
форель		10000	20000
горбуша		5000	10000
треска		5000	20000
камбала		10000	20000
семга		10000	50000

Окончание таблицы 6.12

1	2	3	4
Средняя цена за 1 шт ($\approx 2,5 \text{ дм}^2$)			
кета	руб.	80	90
лосось		80	90
форель		80	90
горбуша		60	70
треска		80	90
камбала		80	90
семга		100	100
Прибыль от реализации			
кета	руб.	800000	1800000
лосось		400000	900000
форель		800000	1800000
горбуша		300000	700000
треска		400000	1800000
камбала		800000	1800000
семга		900000	5000000
			$4,5 \cdot 10^6$

Годовой экономический эффект

$$Г_{\text{э}} = Э_{\text{ПВ}} - Э_{\text{ДВ}} - З - У$$

$$Г_{\text{э}} = 13,8 \cdot 10^6 - 3464344 - 2,5 \cdot 10^6 - 4,5 \cdot 10^6 = 3335656$$

Таким образом, годовой экономический эффект от внедрения метода модифицирования ПНЭИ кожи из шкур морских рыб в технологическом процессе производства составляет 3335656 руб. в год.

Результаты диссертационной работы внедрены на ООО «Первый меховой» в городе Георгиевске и на ООО «Ялкын» в городе Казани дают годовой суммарный экономический эффект 10910144 руб.

Выводы по шестой главе

1. Созданы научно-технологические основы получения кож хромового дубления из сырья морских и речных рыб с повышенными эксплуатационными, гигиеническими и противогрибковыми свойствами в

результате обработки ПНЭИ. Такая плазменная обработка представляет физическую модернизацию, которая перераспределяет микро и макроструктуру кожи и как результат происходит улучшение прочностных, механических, гигиенических характеристик свойств за счет воздействия газа аргона.

2. Получены технологии производства кож из сырья морских и речных рыб с повышенными эксплуатационными, гигиеническими и противогрибковыми характеристиками свойств в результате обработки ПНЭИ на этапе сырья, хромового полуфабриката плазмообразующим газом аргоном. Для кож из шкур морских рыб: на стадии сырья – $G = 0,04$ г/с, $P=26,6$ Па, $t = 3$ мин., $f = 13,56$ МГц, $W_p = 1,55$ кВт; на стадии хромового полуфабриката - $W_p = 1,60$ кВт. Для кож из шкур речных рыб: на стадии сырья – $G = 0,04$ г/с, $P=26,6$ Па, $t = 3$ мин., $f = 13,56$ МГц, $W_p = 1,80$ кВт; на стадии хромового полуфабриката - $W_p = 1,85$ кВт.

3. Рекомендована технология получения кожи из ослабленного сырья горбуши и судака с использованием аминсмолы КФС-ИПС и ПНЭИ. Предложено для ослабленного сырья морских рыб использовать аминсмолу КФС-ИПС в количестве 0,5 % от массы шкур; для ослабленного сырья речных рыб брать аминсмолу КФС-ИПС в количестве 0,3 % от массы шкур.

4. Установлено, что применение аминсмолы КФС-ИПС и ПНЭИ в технологии производства кож из ослабленных шкур горбуши и судака существенно повышает прочность хромового полуфабриката и увеличивает $T_{свар.}$ после процесса дубления: для горбуши – на 20 °С, для судака – на 15 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате комплекса проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработаны научно-технологические основы получения кож из рыбьего сырья с высокими эксплуатационными и эстетическими характеристиками свойств, устойчивыми к плесневым грибкам за счет модификации ПНЭИ сырья и хромового полуфабриката.

2. Разработаны физическая и математическая модели модификации потоком низкоэнергетических ионов сырья и хромового полуфабриката из шкур пресноводных-речных и морских рыб, имеющих аркатурное строение и существенно отличающиеся от кожи млекопитающих относительной диэлектрической проницаемостью и осморегуляцией, с целью получения кож с повышенными физико-механическими и гигиеническими характеристиками, устойчивыми к биодеструкции.

3. Экспериментальные данные подтверждают, что применение ПНЭИ для обработки исходного сырья и хромового полуфабриката вызывает морфологические трансформации в сверхмолекулярных образованиях коллагена, обладающих аркатурной архитектурой. Такие изменения провоцируют расщепление фибрилл и волокон в сырьевом материале, а также разделение волокон и их пучков в дубленом полуфабрикате, без нарушения аркатурной конфигурации. Как следствие, во всех топографических зонах отмечается унификация размеров пор и рост пористости в пределах 11,5–22,7%, что усиливает эффективность жидкостных операций и уменьшает их длительность: отмочка — до 2–4 часов, зольение — до 1 часа, открывая перспективу изготовления хромового полуфабриката в течение одних суток.

4. Установлены оптимальные режимы модификации ПНЭИ сырья и хромового полуфабриката из шкур морских и речных рыб:

- плазмообразующий газ – аргон;
- давление в камере 26,6 Па;
- расход газа – 0,04 г/с;

- время обработки – 3 мин.;
- для морских рыб в сырье $W_p=1,55$ кВт;
- для речных рыб в сырье $W_p=1,80$ кВт;
- в хромовом полуфабрикате:
- для МР $W_p=1,60$ кВт;
- для РР в сырье $W_p=1,85$ кВт;

Такое различие мощностей разряда для сырья из шкур морских и речных рыб, связано с местом их обитания.

5. Определено, что обработка исходного сырья рыбьих шкур ПНЭИ сокращает процесс отмоки до 2-4 часов, процесс зольения до 1 часа, процесс дубления на 3 часа, что связано с разделением структуры за счет разрушения части межпучковых связей и удаления межволоконных растворимых белков (альбумина, глобулина). В результате содержание влаги в дерме модифицированных образцов за короткое время увеличивается на 8-10%; температура сваривания снижается на 10%-12%, что говорит о разделении структуры и подготовки кожевенного материала к процессу дубления, после которого, температура сваривания возрастает на 10%-15%. При этом хромовый полуфабрикат имеет повышение предела прочности при растяжении на 10,3-27,0%, относительного удлинения на 23,6%-33,3% в зависимости от вида рыб.

6. Установлено, что модификация хромового полуфабриката ПНЭИ рыбьих шкур перед процессом крашения способствует созданию гидрофильной поверхности. При этом намокаемость для хромового полуфабриката перед крашением для шкур МР увеличивается на 20%-40%, а для РР на 44%-60%.

7. Показано, что обработка ПНЭИ хромового полуфабриката из шкур морских и речных рыб перед процессом крашения способствует значительной выбираемости красителя из рабочей ванны, которая составляет 65%-78%, а у контрольного образца 58%-62%. Отсюда следует, что обработка плазмой позволит сократить расход красителя, снизить себестоимость кожевенного

материала, сократить производственный цикл и увеличить объем обрабатываемого сырья.

8. Проведенные исследования дермы хромовой кожи из шкур морских и речных рыб методом РСА показали улучшение структуры за счет упорядочивания ее аморфной фазы и уплотнения структуры элементов дермы, что подтверждается увеличением прочности кож из шкур речных рыб на 11%-48%, для морских – на 9%-44%.

9. Установлена устойчивость эффекта модификации ПНЭИ хромового полуфабриката из шкур морских и речных рыб в течении 3-х месяцев.

10. Установлено, что обработка ПНЭИ на состав рыбьих кож не влияет, так как пептидные цепи коллагена не изменились, что показывает сохранение основного химического состава белка.

11. Установлено, что хромовая кожа из шкур речных и морских рыб устойчива к плесневым грибам после обработки ПНЭИ с помощью газа аргон, что позволяет получить чистые, стойкие кожи к плесени.

12. Создание технологии производства кож из шкур морских и речных рыб с годовым экономическим эффектом более 10 млн. руб.

Результаты диссертационных исследований по получению кожи из шкур МР и РР с применением ПНЭИ открывают перспективы расширения ассортимента кожевенных волокнисто-пористых материалов, которые широко используются в галантерейной, обувной и в легкой промышленности. Изделия из кожи МР и РР отличаются своеобразием и неповторимым рисунком, что необходимо нашим модельерам.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**Сокращения**

ШР – шкуры рыб;

ЛР – лососевые рыбы;

МР – морские рыбы;

РР – речные рыбы;

ПНЭИ – поток низкоэнергетических ионов;

ВЧ – высокочастотный;

ВЧЕР-ПД - высокочастотный емкостной разряд пониженного давления;

ВЧИР-ПД – высокочастотный индукционный разряд пониженного давления;

КЛСМ – конфокальная лазерная сканирующая микроскопия;

МНПВО – многократного нарушенного полного внутреннего отражения;

ННТП – неравновесная низкотемпературная плазма;

СПЗ – слой положительного заряда.

КРС – крупный рогатый скот

ЧЗС - чешуйчатый – защитный слой

ПАВ – поверхностные активные вещества

ЖК – жидкостной коэффициент

СВЧ – сверхвысокочастотный

ВМС – высокомолекулярные соединения

ПТР – плазма тлеющего разряда

ПБР - плазма барьерного разряда

ПКР – плазма коронного разряда

АП – адгезионная прочность

УФ – ультрафиолет

КШМ – кожа шкур млекопитающих

Условные обозначения

W_p , кВт – мощность разряда;

t , мин – продолжительность обработки;

G , г/с – расход плазмообразующего газа;

P , Па – рабочее давление в разрядной камере;

$T_{св}$ – температура сваривания, °С;

$H_{вл}$ – содержание влаги в кожной ткани;

m – масса кожной ткани;

A – толщина кожной ткани;

S – площадь кожной ткани;

λ – теплопроводность кожной ткани;

σ_p – прочность на разрыв кожной ткани;

ε – разрывное удлинение кожной ткани;

$H_{тв}$ – твердость кожной ткани

σ_t – тягучесть кожной ткани

CFM_v – воздухопроницаемость кожной ткани

$CFM_{п}$ – паропроницаемость кожной ткани

к.у.с. – краевой угол смачивания кожной ткани

$P_{об}$ – пористость кожной ткани

V_2 – общий объем пор кожной ткани

Γ – гигроскопичность кожной ткани

B – влагоотдача кожной ткани

X_x – массовая доля хрома кожной ткани

$V_{кр}$ – выбираемость красителя

r_p – радиус-вектор точки на внутренней поверхности поры

ϵ_0 – электрическая постоянная

$E_{св}$ – напряженность электрического поля, индуцированного связанными зарядами

r – радиус-вектор точки внутри поры

\hat{r}_p – единичный вектор от точки r к точке \hat{r}_p

C – контур, ограничивающий поперечное сечение поры

n_e – концентрация электронов

$E_n = E_{sp} \cdot n(r_p)$ – нормальная составляющая вектора электрической напряженности электрического поля, индуцированного разностью потенциалов СПЗ

$n(r_p)$ – нормаль к поверхности поры в точке r_p

$\epsilon_{обр}$ – относительная диэлектрическая проницаемость кожи речных и морских рыб

$\mu_e = e/m_e v_m$ – подвижность электронов в плазме

ΔV_p – амплитуда колебания мгновенного потенциала плазмы $V_p(t) = \bar{V}_p + \Delta V_p \sin \omega t$,

V_{dc} – самосмещение потенциала

E_{sp} – напряженность электрического поля поляризации

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Abdullin, I.Sh. Nanostructural modification of capillary-porous materials, light industry / I.Sh. Abdullin, G.R. Rakhmayullina, V.P. Tihonova, R.F. Akhverdiev. – Текст: непосредственный // Materiały VIII Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Aktualne problemy nowoczesnych nauk». Przemysł, 2012. P.16-19.

2. Рахматуллина, Г.Р. Изучение возможности получения кожи из шкур рыб с заданными параметрами свойств на стадии отмоки / Г.Р. Рахматуллина, И.Ш. Абдуллин, Р.Ф. Ахвердиев, В.П. Тихонова, Д.К. Низамова, О.В. Матвеева. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19. – №. 3. – С. 86-88.

3. Рахматуллина, Г.Р. Повышение прочности кожи из шкур речных рыб / Г.Р. Рахматуллина, В.П. Тихонова, Р.Ф. Ахвердиев, Д.К. Низамова, А.С. Матвеев. – Текст: непосредственный // Тезисы докладов LIX Международной научно-практической заочной конференция «Инновации в науке». – Новосибирск: Издательство Сибак, 2016. – С. 127-133.

4. Рахматуллина, Г.Р. Инновационная технология производства кож из шкур рыб / Г.Р. Рахматуллина, Д.К. Низамова, Е.А. Панкова, Р.Ф. Ахвердиев. – Текст: непосредственный // Сборник докладов XIII Международной научно-практической конференция «Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование». – Улан-Удэ: Издательство ВСГУТУ, 2017. – С. 103-108.

5. Колончин, К.В. Тенденции развития аквакультуры в России: перспективы качественного улучшения продовольственной безопасности и устойчивого роста экономического потенциала отрасли / К.В. Колончин, М.А. Труба, Н.Ю. Кузичева. – Текст: непосредственный // Продовольственная политика и безопасность. – 2023. – Т. 10. – №. 3. – С. 533-546.

6. Сироткина, О.В. Классификация кож экзотических животных, применяемых для производства обуви и кожгалантереи / О.В. Сироткина,

О.А. Белицкая, Ю.С. Конарева. – Текст: непосредственный // Дизайн и технологии. – 2016. – №. 53. – С. 71-81.

7. Низамова, Д.К. Исследование процесса дубления шкур форели / Д.К. Низамова, Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев, В.П. Тихонова. – Текст: непосредственный // Сборник докладов XIV Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых «Новые технологии и материалы легкой промышленности». – Казань: КНИТУ, 2018. – С. 237-241.

8. Рахматуллина, Г.Р. Исследование влияния различных химических реагентов на структуру модифицированной дермы шкур форели в отмочно-зольных процессах / Г.Р. Рахматуллина, И.Ш. Абдуллин, Д.К. Низамова, Р.Ф. Ахвердиев, О.В. Матвеева, В.П. Тихонова. – Текст: непосредственный // Сборник тезисов LIV международной научно-практической конференции «Технические науки - от теории к практике». – Новосибирск: Издательство Сибак, 2016. – С. 143-150.

9. Sundar J. Total salinity elimination during preservation of animal skins: a sustainable approach through benign alternatives / J. Sundar, C. Muralidharan. – Текст: непосредственный // Environmental Science and Pollution Research. – 2019. – Т. 26. – С. 32891-32901.

10. Vernerey, F.J. Skin and scales of teleost fish: Simple structure but high performance and multiple functions / F.J. Vernerey, F. Barthelat. – Текст: непосредственный // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2014. – Т. 68. – С. 66-76.

11. Drelich, A.J. Fish skin: A natural inspiration for innovation / A.J. Drelich, S.N. Monteiro, J. Brookins, J.W. Drelich. – Текст: непосредственный // Advanced Biosystems. – 2018. – Т. 2. – №. 7. – С. 1800055.

12. Dash, S. Epidermal mucus, a major determinant in fish health: a review / S. Dash, S.K. Das, J. Samal, H.N. Thatoi. – Текст: непосредственный // Iranian journal of veterinary research. – 2018. – Т. 19. – №. 2. – С. 72.

13. Urdes, L. Teleost fish / L. Urdes, M. Hangan, W. Baumgartner. – Текст: непосредственный // *Pathology and Epidemiology of Aquatic Animal Diseases for Practitioners*, John Wiley & Sons, New Jersey, United States. – 2023. – P. 81-114.

14. Kowalska, A. Substituting vegetable oil for fish oil in pikeperch diets: the impact on growth, internal organ histology, blood biochemical parameters, and proximate composition / A. Kowalska, Z. Zakeś, B. Jankowska, A. Siwicki. – Текст: непосредственный // *Aquaculture Nutrition*. – 2011. – V. 17. – №. 2. – P. e148-e163.

15. Гулиев, Р.А. Некоторые биохимические показатели крови рыб дельты Волги / Р.А. Гулиев, Э.И. Мелякина. – Текст: непосредственный // *Вестник АГТУ. Серия: Рыбное хозяйство*. – 2014. – №. 2. – С. 85-91.

16. Sugimoto, M. Morphological color changes in fish: regulation of pigment cell density and morphology / M. Sugimoto. – Текст: непосредственный // *Microscopy research and technique*. – 2002. – V. 58. – №. 6. – P. 496-503.

17. Kelsh, R.N. Genetics and evolution of pigment patterns in fish / R.N. Kelsh. – Текст: непосредственный // *Pigment Cell Research*. – 2004. – V. 17. – №. 4. – P. 326-336.

18. Hawkes, J.W. The structure of fish skin: I. General organization / J.W. Hawkes. – Текст: непосредственный // *Cell and Tissue Research*. – 1974. – V. 149. – №. 2. – P. 147-158.

19. Alexander, D.E. Nature's machines: an introduction to organismal biomechanics / D.E. Alexander. – NY.: Academic Press, 2017. – 202 p. – Текст: непосредственный.

20. Meyer, W. Basics of skin structure and function in elasmobranchs: a review / W. Meyer, U. Seegers. – Текст: непосредственный // *Journal of Fish Biology*. – 2012. – V. 80. – №. 5. – P. 1940-1967.

21. Rakers, S. 'Fish matters': the relevance of fish skin biology to investigative dermatology / S. Rakers, M. Gebert, S. Uppalapati, W. Meyer, P. Maderson, A.F. Sell, R. Paus. – Текст: непосредственный // *Experimental dermatology*. – 2010. – V. 19. – №. 4. – P. 313-324.

22. McCormick, M.I. Comparison of field methods for measuring surface topography and their associations with a tropical reef fish assemblage / M.I. McCormick. – Текст: непосредственный // Marine ecology progress series. Oldendorf. – 1994. – V. 112. – №. 1. – P. 87-96.

23. Рахматуллина, Г.Р. Влияние различных химических материалов в процессе золениа шкур горбуши с применением неравновесной низкотемпературной плазмы на структуру дермы / Г.Р. Рахматуллина, В.П. Тихонова, И.Ш. Абдуллин, Р.Ф. Ахвердиев, Д.К. Низамова, О.В. Матвеева. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №. 1. – С. 226-227.

24. Herp, A. Current concepts of the structure and nature of mammalian salivary mucous glycoproteins / A. Herp, A.M. Wu, J. Moschera. – Текст: непосредственный // Molecular and Cellular Biochemistry. – 1979. – V. 23. – P. 27-44.

25. Church, R.L. Collagen biosynthesis: synthesis and secretion of a high molecular weight collagen precursor (procollagen) / R.L. Church, S.E. Pfeiffer, M.L. Tanzer. – Текст: непосредственный // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 1971. – V. 68. – №. 11. – P. 2638-2642.

26. Subhan, F. A review on recent advances and applications of fish collagen / F. Subhan, Z. Hussain, I. Tauseef, A. Shehzad, F. Wahid. – Текст: непосредственный // Critical reviews in food science and nutrition. – 2021. – V. 61. – №. 6. – P. 1027-1037.

27. Lee, J.K. Comparison of collagen characteristics of sea-and freshwater-rainbow trout skin / J.K. Lee, S.I. Kang, Y.J. Kim, M.J. Kim, M.S. Heu, B.D. Choi, J.S. Kim. – Текст: непосредственный // Food science and biotechnology. – 2016. – V. 25. – P. 131-136.

28. Mukai, Y. Correlation between proline-proline/hydroxy-proline in collagen proteins and the moisture content of the stratum corneum after oral ingestion / Y. Mukai, K. Machino, K. Etchuya, H. Tanaka, T. Sasaki. – Текст:

непосредственный // International Journal on Applied Bioengineering. – 2013. – V. 7. – №. 1. – P. 71-85.

29. Muralidharan, N. Skin, bone and muscle collagen extraction from the trash fish, leather jacket (*Odonus niger*) and their characterization / N. Muralidharan, R. Jeya Shakila, D. Sukumar, G. Jeyasekaran. – Текст: непосредственный // Journal of food science and technology. – 2013. – V. 50. – P. 1106-1113.

30. Duraisamy, R. A review of bio-tanning materials for processing of fish skin into leather / R. Duraisamy, S. Shamena, A.K. Berekete. – Текст: непосредственный // International Journal of Engineering Trends and Technology. – 2016. – V. 39. – №. 1. – P. 10-20.

31. Tongnuanchan, P. Mechanical, thermal and heat sealing properties of fish skin gelatin film containing palm oil and basil essential oil with different surfactants / P. Tongnuanchan, S. Benjakul, T. Prodpran, S. Pisuchpen, K. Osako. – Текст: непосредственный // Food Hydrocolloids. – 2016. – Т. 56. – С. 93-107.

32. Peters, S. Materials in progress: innovations for designers and architects / S. Peters, D. Drewes. – Basel: Birkhäuser, 2019. – 272 p. – Текст: непосредственный.

33. Jafari, H. Fish collagen: Extraction, characterization, and applications for biomaterials engineering / H. Jafari, A. Lista, M.M. Siekapen, P. Ghaffari-Bohlouli, L. Nie, H. Alimoradi, A. Shavandi. – Текст: непосредственный // Polymers. – 2020. – V. 12. – №. 10. – P. 2230.

34. Yanong, R.P.E. Fungal diseases of fish / R.P.E. Yanong. – Текст: непосредственный // Veterinary Clinics: Exotic Animal Practice. – 2003. – V. 6. – №. 2. – P. 377-400.

35. Патент № 2328123 Российская Федерация, МПК А22С 25/17. Снятие шкуры с тушки рыбы: № 2007107738/13: заявлено 2007.03.01: опубликовано 2008.07.10 / О.В. Агеев, Ю. А. Фатыхов, А. В. Шлемин – 6 с. : ил. – Текст: непосредственный.

36. Патент № 2126633 Российская Федерация, МПК А22С 25/17. Способ снятия шкуры с тушки рыбы: № 94043450/13: заявлено 09.12.1994:

опубликовано 27.02.1999 / Г.И. Шибанова, Н.В. Шпак, В.А. Остапенко – 8 с. : ил. – Текст: непосредственный.

37. Копысова, А.Л. Оптимизация режимов консервирования и хранения шкур лососевых рыб / А.Л. Копысова, А.И. Сапожникова. – Текст: непосредственный // Сборник научных трудов к 100-летию со дня рождения профессора Б.А. Кузнецова «Актуальные вопросы товароведения сырья животного происхождения, продуктов животноводства, промышленных и продовольственных товаров». - М.: Издательство Московской государственной академии ветеринарной медицины и биотехнологии, 2007. - С. 86-88.

38. Alam, A.N. Hygienic Dried and Salted Fish Production-A Field Guide / A.N. Alam. – Текст: непосредственный // WorldFish Centre. – 2015. – P. 63.

39. Graemer, R. The tanning, dressing and conservation of exotic, aquatic and feathered skins / R. Graemer, M. Kite. – Текст: непосредственный // Conservation of Leather and Related Materials. – Routledge, 2006. – P. 170-183.

40. Drinkwater, K.F. Effects of river regulation and diversion on marine fish and invertebrates / K.F. Drinkwater, K.T. Frank. – Текст: непосредственный // Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems. – 1994. – V. 4. – №. 2. – P. 135-151.

41. Zhu, J. Histological study on the skin of Japanese flounder *Paralichthys olivaceus* / J. Zhu, X. Zhang, T. Gao. – Текст: непосредственный // Journal of Ocean University of China. – 2005. – V. 4. – P. 145-151.

42. Samerpitak, K. Taxonomy of *Ochroconis*, genus including opportunistic pathogens on humans and animals / K. Samerpitak, E. Van der Linde, H.J. Choi, A.H.G. Gerrits Van Den Ende, M. Machouart, C. Gueidan, G.S. De Hoog. – Текст: непосредственный // Fungal Diversity. – 2014. – V. 65. – P. 89-126.

43. Рахматуллина, Г.Р. Разработка технологии производства кожи из шкур горбуши / Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев, В.П. Тихонова, Д.К. Низамова, А.С. Матвеев. – Текст: непосредственный // Universum: технические науки. – 2016. – №7 (28). – С. 11.

44. Купина, Н.М. Характеристика белков шкуры кеты / Н.М. Купина, Н.Т. Поваляева, Н.А. Герасимова. – Текст: непосредственный // Известия вузов. Пищевая технология. – 1994. – №3-4. – С. 10-11.

45. Тихонова, В.П. Исследование влияния неравновесной низкотемпературной плазмы на отмочно-зольные процессы производства кожи из шкур кеты / В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев, А. Баширова. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т.20. №16. – С. 51-53.

46. Palomino, E. Life Below Water: Introducing fish skin as a sustainable raw material for fashion / E. Palomino, I.B. Franco, T. Chatterji, E. Derbyshire, J. Tracey. – Текст: непосредственный // Сборник материалов конференции «Actioning the Global Goals for Local Impact». – Singapore. Издательство: Springer, 2020. – P. 229–246.

47. Rahme, L. Fish skin, a sustainable material used from ancient times to today's fashion / L. Rahme. – Текст: непосредственный // Form Akademisk. – 2021. – V. 14. № 2. – P. 1-16

48. Wilson, J.A. Chemistry and leather / J.A. Wilson. – Текст: непосредственный // Industrial & Engineering Chemistry. – 1929. – V. 21. – №. 2. – P. 180-190.

49. Castro, J.I. Historical knowledge of sharks: Ancient science, earliest American encounters, and American science, fisheries, and utilization / J.I. Castro. – Текст: непосредственный // Marine Fisheries Reviews. – 2013. – V. 75. – №. 4. – P. 154 -172.

50. Hawkes, J.W. The structure of fish skin: General organization / J.W. Hawkes. – Текст: непосредственный // Cell and Tissue Research. – 1974. – V. 149. – №. 2. – P. 147-158.

51. Karthikeyan, R. Exploring Structural Features of Bovine, Ovine, Fish, Poultry, Reptile, Amphibian, and Porcine Skins through Scanning Electron Microscopy: Insights for Material Science and Sustainable Design / R. Karthikeyan,

Z. Teshome, T. Tesfaye. – Текст: непосредственный // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2024. – V. 119. – №. 5. – P. 207-214.

52. Karthikeyan, R. Soft leathers from Himantura Stingray skins / R. Karthikeyan, N.C. Babu, A.B. Mandal, P.K. Sehgal. – Текст: непосредственный // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. – 2009. – V. 93. – №. 3. – P. 108.

53. Karthikeyan, R. A new depigmentation and fiber opening method for the conversion of stingray skins into leathers / R. Karthikeyan, N.C. Babu, A.B. Mandal, P.K. Sehgal. – Текст: непосредственный // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2011. – V. 106. – №. 01. – P. 25-32.

54. Sivakumar, P. The composition and characteristics of skin and muscle collagens from a freshwater catfish grown in biologically treated tannery effluent water / P. Sivakumar, R. Arichandran, L. Suguna, M. Mariappan, G. Chandrakasan. // Journal of Fish Biology. – 2000. – V. 56. – №. 4. – P. 999-1012.

55. Борисочкина, Л.И. Отечественный и зарубежный опыт использования кожи рыб в качестве кожевенного сырья / Л.И. Борисочкина. – Текст: непосредственный // Рыбное хозяйство. Сер. Обработка рыбы и морепродуктов: Информационный пакет ВНИЭРХ. – 1992. – С. 5-11.

56. Соколов, А.В. Второстепенное животное сырье / А.В. Соколов. – М.: Гизлегпром, 1932. – 90 с. – Текст: непосредственный.

57. Шелютто, В. Внимание к новым видам кожсырья ослабло / В. Шелютто. – Текст: непосредственный // Кожевенно - обувная промышленность СССР, – 1934. – № 7. – С.387-388.

58. Кочарова, Е.А. Гистологическое изучение шкур рыб / Кочарова Е.А. – М.: Гизлегпром, – 1933. Выпуск 2. –18 с. – Текст: непосредственный.

59. Кочарова, Е.А. Опытная консервировка сомовых шкур с прибавлением порошка «Гратан» / Е.А. Кочарова. – Текст: непосредственный // Сборник работ ЦНИКП. – 1933. – №1. – С. 20-29.

60. Браун, А. К вопросу о гистологическом строении кожного покрова костистых рыб / А. Браун, М. Иванов, А. Рябинин, Г. Орлова. – Текст: непосредственный // Известия ЦНИКП. –1932. – № 1. – 13 с.

61. Каплунов, Я.Н. Примерная методика выработки кож из шкур севрюги, белуги и осетра / Я.Н. Каплунов, Г. Кацевас. – Текст: непосредственный // Кожевенно - обувная промышленность СССР. –1933. – № 7. – 413 с.

62. Сколков, С.А. Разработка технологии изготовления кож из шкур рыб Волго-Каспийского бассейна / С.А. Сколков, Е.Н. Чертова. – Текст: непосредственный // Рыбное хозяйство. - 2003. - № 6. - С. 58-61.

63. Duraisamy, R. A review of bio-tanning materials for processing of fish skin into leather / R. Duraisamy, S. Shamena, A.K. Bereketete. – Текст: непосредственный //International Journal of Engineering Trends and Technology. – 2016. – V. 39. – №. 1. – P. 10-20.

64. Дворянинова, О.П. Технологическая ценность шкур прудовых рыб в получении кожевенного сырья / О.П. Дворянинова, Л.П. Чудинова, Г.А. Букай. – Текст: непосредственный // Вестник Воронежской государственной технологической академии. - 2009. - №3. – С. 28-33.

65. Киладзе, А.Б. Исследование некоторых свойств шкур атлантического лосося / А.Б. Киладзе. – Текст: непосредственный // Рыбное хозяйство. — 2004. - №2. - С. 58-59.

66. Киладзе, А.Б. Особенности гистологического строения шкур рыб / А.Б. Киладзе. – Текст: непосредственный // Кожа и обувь. - 2004. - №5(11). - С. 24-28.

67. Киладзе, А.Б. Значение химического состава кожевенного сырья / А.Б. Киладзе. – Текст: непосредственный // Кожа и обувь. - 2005. - №1(13). — С. 58.

68. Siburian, W.Z. Fish gelatin (definition, manufacture, analysis of quality characteristics, and application): A review / W.Z. Siburian, E. Rochima,

Y. Andriani, D. Praseptianga. – Текст: непосредственный // International Journal of Fisheries and Aquatic Studies. – 2020. – V. 8. – №. 4. – P. 90-95.

69. Патент № 2202623 Российская Федерация, МПК С14С 13/00. Способ обезжиривания рыбных кож: № 2001123268/12 : заявлено 21.08.2001: опубликовано 20.04.2003 / С.А. Сколков, Е.Н. Чертова. - 6 с. : ил. - Текст: непосредственный.

70. Патент № 2202622 Российская Федерация, МПК С14С 13/00, С14С 01/08. Способ мягчения рыбных кожи : № 2001123267/12А : заявлено 21.08.2001: опубликовано 20.04.2003 / С.А. Сколков, Е.Н. Чертова. - 8 с. : ил. - Текст: непосредственный.

71. Патент № 2085594 Российская Федерация, МПК С14С 13/00, С14С 01/04. Способ выработки кож из рыбьих шкур : № 4613251/12 : заявлено 26.05.1993 : опубликовано 27.07.1997 / Л.И. Гудкова, Н.М. Косова, Л.П. Пошигорова, П.И. Дрынкин - 12 с. : ил. - Текст: непосредственный.

72. Патент № 2111257 Российская Федерация, МПК С14С 13/00, С14С 01/04, С14С 01/08. Способ выработки кож из шкур рыб : № 97112215 : заявлено 15.07.1997 опубликовано 20.05.1998 / Т.Н. Козлова - 11 с. : ил. - Текст: непосредственный.

73. Патент № 2109066 Российская Федерация, МПК С14С 13/00, С14С 01/04, С14С 03/08. Способ получения рыбьих кож: № 97103549 : заявлено 07.03.1997 : опубликовано 20.04.1998 / В.И. Чурсин, заявитель и патентообладатель Центральный научно-исследовательский институт кожевенно – обувной промышленности - 7 с. : ил. - Текст: непосредственный.

74. Патент № 2132389 Российская Федерация, МПК С14С 13/00, С14С 01/04, С14С 01/08. Способ отмоки – обезжиривания шкур рыб : № 98118582/12 : заявлено 08.10.1998 : опубликовано 27.06.1999 / О.В. Дормидонтова, Т.Ф. Миронова, Г.Ф. Есина, С.В. Лысенко, Н.С. Демина, И.И. Тонева, Н.А. Канайкина, И.Н. Бычкова; заявитель и патентообладатель Московская государственная академия легкой промышленности - 12 с. : ил. - Текст: непосредственный.

75. Патент № 2172778 Российская Федерация, МПК С14С 13/00, С14С 01/06, С14С 03/06. Способ выделки кожи из шкур рыб: № 2000126108/12 : заявлено 16.10.2000 : опубликовано 27.08.2001 / О.В. Галактионова, Л.В. Костылева, В.П. Панов, Я.В. Плескевич, И.И. Чебыкин, заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна - 11 с. : ил. - Текст: непосредственный.

76. Патент № 2123051 Российская Федерация, МПК С14С 13/00, С14С 01/06, С14С 03/06. Способ производства кож из рыбьих шкур : № 97112215 : заявлено : 09.12.1994 опубликовано 10.12.1998 / Г.И. Шибанова, Н.В. Шпак, В.А. Остапенко, заявитель и патентообладатель Акционерное общество закрытого типа «Катран» - 14 с. : ил. - Текст: непосредственный.

77. Патент № 2026883 Российская Федерация, МПК С14С 13/00. Способ получения рыбьих кож : № 5060609 : заявлено 28.08.1992 опубликовано 20.01.1995 / Л.К. Петриченко - 7 с. : ил. - Текст: непосредственный.

78. Патент № 2026884 Российская Федерация, МПК С14С 13/00. Способ получения рыбьих кож : № 5060610 : заявлено 28.08.1992 : опубликовано 20.01.1995 / Л.К. Петриченко - 6 с. : ил. - Текст: непосредственный.

79. Патент № 2512308 Российская Федерация, МПК С14С 13/00. Способ дублирования кож из шкур рыб : № 2012127240/13 : заявлено 07.02.2012 : опубликовано 10.04.2014 / А.М. Шадиёв - 8 с. : ил. - Текст: непосредственный.

80. Патент № 2736583 Российская Федерация, МПК С14С 1/06, С14С 1/08, С14С 3/28, С14С 13/00(2006.01). Способ получения рыбьих кож и рыба кожа, полученная по способу получения рыбьих кож : № 2017142997 : заявлено 12.08.2017 : опубликовано 06.10.2019 / А.В. Васенёв, Общество с ограниченной ответственности «Рыбий мех» - 8 с. : ил. - Текст: непосредственный.

81. Антипова, Л.В. Свойства препаратов функциональных биополимеров рыбного происхождения / Л.В. Антипова, О.П. Дворянинова, С.А. Сторублевцев, А.З. Черкесов. – Текст: непосредственный // Вестник ВГУИТ. - 2014. - №3(61). – С. 104-106.

82. Антипова, Л.В. Влияния концентрации ферментов класса гликозидаз на степень обезжиривания шкур рыб внутренних водоемов / Л.В. Антипова, О.П. Дворянинова, Л.П. Чудинова, И.Н. Толпыгина. – Текст: непосредственный // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология.. - 2009. - №5-6. – С. 42-44.

83. Галактионова, О.В. Исследование процесса золения в производстве кожи шкур рыб / О.В. Галактионова, Л.В. Костылева, Я.В. Плескевич, И.И. Чебыгин. – Текст: непосредственный // Кожевенно-обувная промышленность. - 2003. - № 1. - С. 38-39.

84. Dettmer, A. Environmentally friendly hide unhairing: enzymatic hide processing for the replacement of sodium sulfide and delmig / A. Dettmer, É. Cavalli, M.A. Ayub, M. Gutterres. – Текст: непосредственный // Journal of cleaner production. – 2013. – Т. 47. – С. 11-18.

85. Антипова, Л. В. Выбор ферментных препаратов для обработки рыбных шкур / Л.В. Антипова, А.В. Соколов, М.Д. Горбунков, С.А. Сторублевцев. – Текст: непосредственный // Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК – продукты здорового питания. - 2014. - № 1. - С. 48-53.

86. Патент № 1492057 Китай, МПК С14С 13/00. Изготовление рыбьей кожи и метод её последующей обработки : № 315747 : заявлено 23.09.2003 : опубликовано 03.08.2005 / Шэнь Юйлян, SHUIXIANG FISHENG INDUSTRY Co Ltd - 14 с. : ил. - Текст: непосредственный.

87. Патент № DE3534353A1 Германия, МПК С14С 13/00. Способ получения рыбьей кожи : № DE19853534353 : заявлено 26.09.1985 : опубликовано 14.01.1988 / Р. Эрнст - 6 с. : ил. - Текст: непосредственный.

88. Khambhaty, Y. Applications of enzymes in leather processing / Y. Khambhaty. - Текст: непосредственный // Environmental Chemistry Letters. – 2020. – V. 18. – №. 3. – P. 747-769.

89. Зарубин Н.Ю. Разработка многофункционального комплекса на основе сырья животного и растительного происхождения для использования в

технологии рыбных полуфабрикатов / Н.Ю. Зарубин, Ю.В. Фролова, О.В. Бредихина. - Текст: непосредственный // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2017. – №1. – С. 119–126.

90. Duraisamy, R. A review of bio-tanning materials for processing of fish skin into leather / R. Duraisamy, S. Shamena, A.K. Berekete. - Текст: непосредственный // International Journal of Engineering Trends and Technology. – 2016. – V. 39. – №. 1. – P. 10-20.

91. Jawad, H. Protease enzyme based cleaner leather processing: A review / H. Jawad, P. Haque, M.M. Rahman. - Текст: непосредственный // Journal of Cleaner Production. – 2022. – V. 365. – P. 132826.

92. Патент № US2633730А США, МПК С14С 13/00. Процесс отделки рыбьих шкурок : № US209211А : заявлено 02.02.1951 : опубликовано 07.04.1953 / Р. Генри - 8 с. : ил. - Текст: непосредственный.

93. Магомедова, П.М. Взаимодействие солей цинка с реакционноспособными органическими дубителями / П.М. Магомедова, В.И. Чурсин. - Текст: непосредственный // Сборнике трудов конференции «Инновационное развитие легкой и текстильной промышленности» (ИНТЕКС-2019). – М.: Издательство: ФГБОУ ВО РГУ имени А.Н. Косыгина, 2019. - С. 122-126.

94. Ахвердиев, Р.Ф. Сравнительная характеристика изменения структуры дермы КРС, овчины и семги под воздействием плазмы / Р.Ф. Ахвердиев. – Текст: непосредственный // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. - 2023. - Т. 64, № 6. - С. 39-43. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=61884812>

95. Киладзе, А.Б. Физико-механические свойства шкур атлантического лосося / А.Б. Киладзе. – Текст: непосредственный // Кожа и обувь. - 2006. - №2(20). - С. 12-15.

96. Будникова В.А. Исследование физико-механических и гигиенических свойств кожи из шкур речных рыб при плазменной модификации / В.А. Будникова, Р.Ф. Ахвердиев, В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина. – Текст:

непосредственный // В сборнике: Техническое регулирование: базовая основа качества материалов, товаров и услуг. Сборник научных трудов. Редколлегия: В.Т. Прохоров [и др.]. - Новочеркасск, 2019. - С. 265-268. <https://elibrary.ru/item.asp?id=48156292>

97. Ахвердиев, Р.Ф. Особенности влияния ПНЭИ на структуру кожевенного материала из шкур сазана / Р.Ф. Ахвердиев, В.С. Желтухин, Г.Р. Рахматуллина, В.П. Тихонова, Д.К. Низамова – Текст: непосредственный // В сборнике: Инновационные технологии: кожа, мех, химические материалы, производство. Сборник научных трудов II Международной научно-практической конференции, посвященной памяти выдающегося советского ученого Н.В. Чернова. - Москва, 2024. - С. 26-30.

98. Желтухин, В.С. Модификация микроструктуры дермы шкуры щуки неравновесной низкотемпературной плазмой / В.С. Желтухин, Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев, В.П. Тихонова, Д.К. Низамова. – Текст: непосредственный // IV Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез нано-структур» : сборник трудов (г. Казань, 6–9 декабря 2023 г.) / М-во высшего образования и науки Рос. Федерации, М-во образования и науки Респ. Татарстан, Казанский нац. исследовательский технический ун-т и др. - Казань : Бук, 2024. - С.94-97

99. Тихонова, В.П. Применение неравновесной низкотемпературной плазмы в технологии производства кож из шкур щуки / В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев, Д.М. Фадеев. – Текст: непосредственный // Материалы Научной сессии КГТУ. - Казань, февраль 2014, - С. 380.

100. Vetricurugan, R. Study of ultrasonic parameters on removal of contamination from slider surface by using various cleaning chemistry / R. Vetricurugan, B. Hooi. Текст: непосредственный // International Journal of Chemical and Environmental Engineering. – 2012. – V. 3. – №. 6. – P. 185-198.

101. Kashkoush, I. Ultrasonic cleaning of surfaces: An overview / I. Kashkoush, A. Busnaina, F. Kern, R. Kunesh. -Текст: непосредственный // Particles on Surfaces 3: Detection, Adhesion, and Removal. – 1991. – P. 217-237.

102. Sivakumar, V. Ultrasound-aided leather dyeing: a preliminary investigation on process parameters influencing ultrasonic technology for large-scale production / V. Sivakumar, G. Swaminathan, R.P. Gangadhar, T. Ramasami. - Текст: непосредственный // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2009. – V. 45. – №. 1. – P. 41-54.

103. Лычников, Д.С. Оптимизация частоты ультразвукового поля для интенсификации процесса растительного дубления кож / Д.С. Лычников, А.Н. Неверов, С.В. Золотова. - Текст: непосредственный // НТР: Наука и технология в России. – 2001. – № 2-3. – С. 27-30.

104. Sivakumar, V. Sono-leather technology with ultrasound: a boon for unit operations in leather processing–review / V. Sivakumar, G.R. Swaminathan, T. Ramasami. - Текст: непосредственный // Ultrasonics sonochemistry. – 2009. – V. 16. – №. 1. – P. 116-119.

105. Sivakumar, V. Power ultrasound-assisted cleaner leather dyeing technique: influence of process parameters / V. Sivakumar, P.G. Rao. - Текст: непосредственный // Environmental science & technology. – 2004. – V. 38. – №. 5. – P. 1616-1621.

106. Zhou, Y. Preparation of quaternary ammonium lignosulfonate modified UV resistant polyurethane and its application in leather dyeing / Y. Zhou, C. Yuan, Q. Zhang, X. Zhang, Y. Li, H. Wen. - Текст: непосредственный // International Journal of Biological Macromolecules. – 2025. – V. 292. – P. 139259.

107. Khan, M.A. Curing of crust leather by ultraviolet radiation with urethane acrylate: Role of pigment / M.A. Khan, M.M. Rahman, M.Z. Bhuyan, M.U. Ahmad. – Текст: непосредственный // Journal of applied polymer science. – 2002. – V. 86. – №. 3. – P. 692-697.

108. Николаенко, Г.Р. Применение полиуретановых дисперсий в отделочных процессах кожевенной промышленности / Г.Р. Николаенко, Г.Н. Кулевцов, С.Н. Степин. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – №. 22. – С. 89-94.

109. Патент № 2131464 Российская Федерация, МПК C14C 11/00. Состав для отделки натуральных кож : № 98113987/12 : заявлено 23.07.1998 : опубликовано 10.06.1999 / С.И. Студеникин, Л.П. Киреева, А.А. Данилина, И.В. Добров, В.Р. Дуфлот, В.И. Луховицкий, В.Г. Плотников, В.В. Поликарпов, Н.С. Савинова, заявитель и патентообладатель Центральный научно-исследовательский институт кожевенно-обувной промышленности; Филиал Физико-химического института им. Л.Я. Карпова - 8 с. : ил. - Текст: непосредственный.

110. Gaidau, C. Gamma irradiation a green alternative for hides and leather conservation / C. Gaidau, I.R. Stanculescu, M. Stanca, M. Cutrubinis, L. Trandafir, M. Alexandru, C.A. Alexe. – Текст: непосредственный // Radiation Physics and Chemistry. – 2021. – V. 182. – P. 109369.

111. Sendrea, C. The effect of gamma irradiation on shrinkage activity of collagen in vegetable tanned leather / C. Sendrea, C. Carsote, M. Radu, E. Badea, L. Miu. – Текст: непосредственный // Revista de Chimie. – 2017. – V. 68. – №. 7. – P. 1535-8.

112. Şendrea, C. Dose-dependent effects of gamma irradiation on collagen in vegetable tanned leather by mobile NMR spectroscopy / C. Şendrea, E. Badea, I. Stănculescu, L. Miu, H. Iovu. – Текст: непосредственный // Revista de Pielarie Incaltaminte. – 2015. – V. 15. – №. 3. – P. 139.

113. Lungu, I.B. Study on mechanical proprieties of gamma irradiated leather and parchment / I.B. Lungu, V.I. Moise, M.I. Cutrubinis, I.R. Stanculescu. - Текст: непосредственный // Proceedings of the 5th International Conference on Advanced Materials and Systems. – Xiamen: Издательство: DEStech Publications, 2014. - P. 527-532.

114. Zhang, J. The influence of microwave non-thermal effect on leather properties in drying / J. Zhang, C. Zhang, J. Wu, W. Chen. – Текст: непосредственный // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2017. – V. 112. – №. 04. – P. 135-139.

115. Zhang, J. Applications of Microwave in Leather Field: Further Research for Leather Chemists and Technologists / J. Zhang, J. Wu, W. Chen. – Текст: непосредственный // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2017. – V. 112. – №. 09. – P. 311-318.

116. Zhang J., A faster and more effective chrome tanning process assisted by microwave / J. Zhang, W. Chen. – Текст: непосредственный // Royal society of chemistry advances. – 2020. – V. 10. – №. 39. – P. 23503-23509.

117. Rezaei, F. Applications of plasma-liquid systems: A review / F. Rezaei, P. Vanraes, A. Nikiforov, R. Morent, N. De Geyter. – Текст: непосредственный // Materials. – 2019. – V. 12. – №. 17. – P. 2751.

118. Vanraes, P. Plasma physics of liquids—A focused review / P. Vanraes, A. Bogaerts. – Текст: непосредственный // Applied Physics Reviews. – 2018. – V. 5. – №. 3. – P. 136-147.

119. Кутепов, А.М. Плазменное модифицирование текстильных материалов: перспективы и проблемы / А.М. Кутепов, А.Г. Захаров, А.И. Максимов, В.А. Титов. – Текст: непосредственный // Российский химический журнал. – 2002. – Т. 46. – №. 1. – С. 103-115.

120. Максимов, А. И., Сопоставление возможностей плазменного и плазменно-растворного модифицирования полимерных материалов в жидкой фазе / А.И. Максимов, А.Ю. Никифоров. – Текст: непосредственный //Химия высоких энергий. – 2007. – Т. 41. – №. 6. – С. 513-519.

121. Radu, C.D., Surface modification of textiles by plasma treatments / C.D. Radu, P. Kiekens, J. Verschuren. – Текст: непосредственный // Surface characteristics of fibers and textiles. – 2001. – V. 94. – P. 203-218.

122. Патент № 2821460 Российская Федерация, МПК D06M 11/83. Способ металлизации текстильного материала : № 2023107930 : заявлено 30.03.2023 : опубликовано 24.06.2024 / В.В. Константинопольский, В.В. Аннекар - 10 с. : ил. - Текст: непосредственный.

123. Патент № 2479681 Российская Федерация, МПК D06M 11/83. Способ металлизации плоских материалов : № 2011112555/04 : заявлено 10.10.2012 :

опубликовано 20.04.2013 / А.Н. Гребенкин, А.А. Шумков, А.Е. Макаров - 8 с. : ил. - Текст: непосредственный.

124. Патент № 2062791 Российская Федерация, МПК C14C 1/08(2006.01). Способ обработки меховых шкурок : № 93038346/12 : заявлено 27.07.1993 : опубликовано 27.06.1996 / В.В. Тюменцев - 14 с. : ил. - Текст: непосредственный.

125. Егоров, А.И. Структура и свойства поверхности полимерных пленок, модифицированных в плазме барьерного разряда / А.И. Егоров, А.А. Железняков, О.А. Саркисов. – Текст: непосредственный // Теоретическая и прикладная плазмохимия: сб. материалов 3-го межд. симп. – Иваново: Изд-во Ивановский гос. хим.-техн. университет, 2002. – №2. – С.296-299.

126. Navik, R. Influence of dielectric barrier discharge treatment on mechanical and dyeing properties of wool / R. Navik, S. Shafi, M.M. Alam, M.A. Farooq, L. Lin, Y. Cai. – Текст: непосредственный // Plasma Science and Technology. – 2018. – V. 20. – №. 6. – P. 065504.

127. Kan, C. Plasma technology in wool / C. Kan, C.M. Yuen. – Текст: непосредственный // Textile Progress. – 2007. – V. 39. – №. 3. – P. 121-187.

128. Mirjalili, M. Effects of corona discharge treatment on some properties of wool fabrics / M. Mirjalili, S.S. Nasirian, L. Karimi. – Текст: непосредственный // African Journal of Biotechnology. – 2011. – V. 10. – №. 83. – P. 19436-19443.

129. Красина, И.В. Воздействие высокочастотного емкостного разряда на свойства шерсти / И.В. Красина, Н.В. Фенюк, Ф.С. Шарифуллин // Научная сессия КГТУ. – Казань, 2004. - 304с. - Текст: непосредственный.

130. Абдуллин, И.Ш. Влияние потока плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления на характеристики свойств шерстяных материалов / И.Ш. Абдуллин, А.А. Азанова, И.В. Красина, М.Ф. Шаехов, Ф.С. Шарифуллин. - Текст: непосредственный.// Материалы Всероссийской конференции «Физическая электроника». - Махачкала: Издательство ИПЦ ДГУ, 2003. - С. 84-86.

131. Абдуллин, И.Ш. Влияние плазменной обработки на коллаген кожной ткани / И.Ш. Абдуллин, А.А. Азанова, В.П. Тихонова, М.Ф. Шаехов - Текст: непосредственный // Сборник трудов V Международной научно-практической конференции «Развитие меховой промышленности России». - М.: Издательство ИКАР, 2003. - С.41 - 42.

132. Абдуллин, И.Ш. Воздействие низкотемпературной плазмы на кератиносодержащие высокомолекулярные материалы / И.Ш. Абдуллин, И.В. Красина, Ф.С. Шарифуллин. - Текст: непосредственный // Сборник статей Международной научно-практической конференции «Новые технологии и материалы в производстве кожи и меха». - Казань: Издательство КГТУ, 2005. - С.113-116.

133. Кирпичников, А.П. Изменения структуры волосяного покрова мехового полуфабриката при модификации его ВЧ плазмой пониженного давления / А.П. Кирпичников, И.В. Красина, Ф.С. Шарифуллин - Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2005. - № 2. - С.285-290.

134. Абдуллин, И.Ш. Модификация свойств мехового материала высокочастотным разрядом пониженного давления / И.Ш. Абдуллин, С.Ю. Грузкова, И.В. Красина - Текст: непосредственный // Прикладная физика. - 2004. - № 6. - С.74-77.

135. Абдуллин, И.Ш. Исследование влияния низкотемпературной плазмы пониженного давления на волосяной покров и кожную ткань шкур северного оленя / И.Ш. Абдуллин, В.П. Тихонова, И.В. Красина, А.В. Островская, С.Ю. Грузкова, Ф.С. Шарифуллин - Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2003. - № 1. - С. 159-165.

136. Абдуллина, Е.И. Влияние параметров потока плазмы ВЧ-разряда на изменение характеристик свойств натурального меха / Е.И. Абдуллина, И.В. Красина - Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2003. - № 1. - С.143-147.

137. Абдуллин, И.Ш. Модификация коллагено- и кератиносодержащих высокомолекулярных материалов за счет высокочастотного разряда пониженного давления / И.Ш. Абдуллин, С.Ю. Грузкова, И.В. Красина, А.С. Парсанов, Ф.С. Шарифуллин. - Текст: непосредственный // Материалы международной конференции «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». - Казань: Издательство КГТУ, 2005. - С. 139.

138. Абдуллин, И.Ш. Применение объемной плазменной обработки в отмочных процессах мехового производства / И.Ш. Абдуллин, А.А. Азанова, М.Ф. Шаехов. - Текст: непосредственный // Кожевенно-обувная промышленность. - 2003. - №1. - С.31-32.

139. Абдуллина, Е.И. Применение плазменной обработки в технологии производства натуральных кожи и меха / Е.И. Абдуллина, М.И. Булатова. - Текст: непосредственный // Тезисы докладов Международной конференции «Актуальные проблемы науки, техники и экономики легкой промышленности». - М.: Издательство МГУДТ, 2000. - С. 126-127.

140. Абдуллин, И.Ш. Применение электрофизических методов в процессах крашения кожи / И.Ш. Абдуллин, Э.Ф. Вознесенский, Г.Н. Кулевцов, Т.Р. Хасанов // Сборник научных статей и сообщений «Правовые и инженерные вопросы промышленной безопасности, охраны труда и экологии». - Казань: Издательство КГТУ, 2004. - С. 233-237. - Текст: непосредственный.

141. Грузкова, С.Ю. Влияние потока низкотемпературной плазмы пониженного давления на морфологические изменения кожной ткани в технологии получения мехового полуфабриката / С.Ю. Грузкова, И.Х. Исрафилов, И.В. Красина - Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2005. - №2. - С. 259-264.

142. Абдуллин, И.Ш. Неравновесная НТП в процессах изменения физико-механических свойств натуральных кож с естественной лицевой поверхностью / И.Ш. Абдуллин, Л.Ю. Махоткина, Л.Н. Абуталипова - Текст:

непосредственный // Материалы Всероссийской конференции «Физика газового разряда». - Рязань: Издательство РГТУ, 1996. - С. 72-73.

143. Абдуллин, И.Ш. Интенсификация процессов производства кожи с применением высокочастотной плазмы пониженного давления / И.Ш. Абдуллин, Э.Ф. Вознесенский, И.В. Красина, Г.Н. Кулевцов, А.М. Мухаметшин, Т.Р. Хасанов - Текст: непосредственный // Вестник ДИТУД. - 2005. - №3(25). - С. 3-7.

144. Абдуллин, И.Ш. Высокочастотная плазменно-струйная обработка твердых тел сплошной и капиллярно-пористой структуры: препринт / И.Ш. Абдуллин, Н.Ф. Кашапов, И.В. Красина; Казан. гос. технол. ун-т. – Казань, 2003. - 24с. - Текст: непосредственный.

145. Абдуллин, И.Ш. Высокочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях. Теория и практика применения / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, Н.Ф. Кашапов. - Казань: Изд. Казанск. ун-та, 2000. - 348 с. - Текст: непосредственный.

146. Красина, И.В. Влияние ВЧ-плазмы на физические и химические свойства кератина / И.В. Красина, М.Ф. Шаехов, Ф.С. Шарифуллин - Текст: непосредственный. // Вестник ДИТУД. - 2004. - №2(20). - С. 13-18.

147. Кулевцов, Г.Н. Повышение физико-механических свойств кож для верха обуви с искусственной лицевой поверхностью за счет применения обработки неравновесной низкотемпературной плазмой / Г.Н. Кулевцов, Т.В. Жуковская, Д.М. Семенов, А.А. Усманов. - Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - №19. - С. 158-159.

148. Абдуллин, И.Ш. Улучшение технологических характеристик комплексных обувных материалов в результате воздействия неравновесной низкотемпературной плазмы / И.Ш. Абдуллин, Г.Н. Кулевцов, Т.В. Жуковская. - Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - №20. - С.74-76.

149. Вознесенский, Э.Ф. Структурные изменения кожевенных материалов под воздействием высокочастотной плазмы пониженного давления / Э.Ф. Вознесенский, А.Ф. Дресвянников, И.В. Красина, Г.Н. Кулевцов. - Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2005. - № 2. - С. 265-269.

150. Абдуллин, И.Ш. Производство обувных материалов с использованием высокочастотной плазмы пониженного давления / И.Ш. Абдуллин, И.В. Красина, Л.Ю. Махоткина - Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2003. - № 2. - С. 68-72.

151. Абдуллин, И.Ш. Применение плазмы пониженного давления в технологии крашения кожи / И.Ш. Абдуллин, Э.Ф. Вознесенский, И.В. Красина, Г.Н. Кулевцов, Т.Р. Хасанов. - Текст: непосредственный // Сборник статей Международной научной конференции «Актуальные проблемы науки, техники и экономики производства изделий из кожи». - Витебск: Издательство ВГТУ, 2004. - С. 171-173.

152. Абдуллин, И.Ш. Модификация натуральной кожи высокочастотным разрядом пониженного давления / И.Ш. Абдуллин, И.В. Красина, В.П. Тихонова, М.Ф. Шаехов. - Текст: непосредственный // Материалы Всероссийской конференции «Физическая электроника». - Махачкала: Изд-во ИПЦ ДГУ, 2003. - С. 80-83.

153. Абдуллин, И.Ш. Влияние низкотемпературной плазмы на физико-механические и физико-химические свойства натуральной кожи / И.Ш. Абдуллин, И.В. Красина. - Текст: непосредственный // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. - 2003. - № 6. - С.143-145.

154. Кулевцов, Г.Н. Возможность применения силана в процессе додубливания кожевенного полуфабриката из шкур овчины / Г.Н. Кулевцов, Д.М. Семенов, Д.Р. Шатаева - Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - №19. - С. 80-82

155. Шатаева, Д.Р. Плазмохимическая обработка кремнийорганическими соединениями и ННТП кожевенного материала из шкур овчины / Д.Р. Шатаева, Д.М. Семенов, Г.Н. Кулевцов, А.А. Чижевский - Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - №19. - С. 86-87.

156. Абдуллин, И.Ш. Воздействие высокочастотной плазмы пониженного давления на волосяной покров меха на стадии выделки / И.Ш. Абдуллин, И.В. Красина, Ф.С. Шарифуллин. - Текст: непосредственный // Тезисы докладов XXXII Звенигородской конференции по физике плазмы и УТС. - М.: Издательство ЗАО НТЦ «Плазмаиофан», 2006. - С. 301.

157. Абдуллин, И.Ш. Применение низкотемпературной плазмы в меховом производстве на стадии выделки / И.Ш. Абдуллин, С.Ю. Грузкова, И.В. Красина, Р.А. Гаврилова - Текст: непосредственный // Тезисы докладов Научной сессии КГТУ. - Казань: Издательство КГТУ, 2006. - С. 266.

158. Абдуллин, И.Ш. Влияние неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления на свойства коллагена кожной ткани меха / И.Ш. Абдуллин, С.Ю. Грузкова, И.В. Красина, В.П. Тихонова. - Текст: непосредственный // Материалы Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Инновации в науке, технике, образовании и социальной сфере». - Казань: Издательство КГТУ, 2003. - С. 142.

159. Абдуллин, И.Ш. Влияние НТП на свойства кожной ткани мехового полуфабриката шкур северного оленя / И.Ш. Абдуллин, С.Ю. Грузкова, И.В. Красина - Текст: непосредственный // Материалы Всероссийской конференции «Физическая электроника». - Махачкала: Издательство ИПЦ ДГУ, 2003. - С. 76-79.

160. Абдуллин, И.Ш. Плазменная модификация коллагенсодержащих высокомолекулярных материалов / И.Ш. Абдуллин, С.Ю. Грузкова, И.В. Красина. - Текст: непосредственный // Тезисы докладов XXXII Звенигородской конференции по физике плазмы и УТС. - М.: Издательство ЗАО НТЦ «Плазмаиофан», 2006. - С. 302.

161. Абдуллин, И.Ш. Низкоэнергетическая ионная обработка натуральных высокомолекулярных материалов / И.Ш. Абдуллин, И.В. Красина - Текст: непосредственный // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2006. - №10. - С. 1-5.

162. Абдуллин, И.Ш. Применение плазменной обработки для регулирования свойств натуральных высокомолекулярных материалов / И.Ш. Абдуллин, И.В. Красина. - Текст: непосредственный // Научная сессия КГТУ. – Казань: Издательство КГТУ, 2004. -С.302.

163. Красина, И.В. Исследование процесса управления пористостью с помощью неравновесной низкотемпературной плазмы / И.В. Красина, М.Ф. Шаехов - Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2002. - № 1-2. - С. 110-114.

164. Нефедьев, Е.С. Влияние высокочастотной плазменной обработки на процесс производства полуфабриката «вет-блю» из шкур КРС мокросоленого способа консервирования / Е.С. Нефедьев, И.В. Красина, А.М. Мухаметшин - Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2005. - № 2. - С. 274-277.

165. Антонова, М.В. Обработка кожевенного полуфабриката в высокочастотной плазме перед процессом барабанного крашения / М.В. Антонова, Э.Ф. Вознесенский, И.В. Красина, Г.Н. Кулевцов. - Текст: непосредственный. // Научная сессия КГТУ. - Казань: Издательство КГТУ, 2005. - С. 268.

166. Журавлев, Б.Л. Исследование влияния высокочастотного разряда пониженного давления на некоторые свойства готового полуфабриката из шкур крупного рогатого скота / Б.Л. Журавлев, И.В. Красина, А.М. Мухаметшин - Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. -2005. - № 2. - С. 277-280.

167. Рахматуллина, Г.Р. Технологии покрывного крашения кожевенных материалов плотной и рыхлой структур с применением неравновесной низкотемпературной плазмы / Г.Р. Рахматуллина, И.Ш. Абдуллин. - Текст:

непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - №13. - С. 97-100.

168. Абдуллин, И.Ш. Улучшение эксплуатационных характеристик натуральных обувных кож в результате воздействия неравновесной низкотемпературной плазмы / И.Ш. Абдуллин, Г.Н. Кулевцов, Т.В. Жуковская. - Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - №17. - С. 63-65.

169. Ахвердиев, Р.Ф. Рециклинг рыбьей кожи / Р.Ф. Ахвердиев, В.С. Желтухин, В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Д.К. Низамова. – Текст: непосредственный // В сборнике: Научные технологии как драйвер развития аграрных производств и пищевых систем. Сборник научных трудов Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 105-летию со дня основания ФГБОУ ВО МГАВМиБ-МВА имени К.И. Скрябина. - Москва, 2024. - С. 146-149.

170. Тихонова, В.П. Модификация композиционного материала потоком низкоэнергетических ионов / В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев, Д.К. Низамова – Текст: непосредственный // В сборнике: Актуальные проблемы науки о полимерах. Материалы IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов. - Казань, 2024. - С. 478-480.

171. Тихонова, В.П. Влияние плазменной модификации пергамента на эксплуатационные свойства / В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Д.К. Низамова, А.А. Чеботарев, Р.Ф. Ахвердиев– Текст: непосредственный // В сборнике: Новые технологии и материалы легкой промышленности. Материалы XIX Всероссийской научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых. - Казань, 2023. - С. 265-267.

172. Тихонова, В.П. Влияние неравновесной низкотемпературной плазмы на структуру пергамента из шкур различных животных / В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Д.К. Низамова, А.А. Чеботарев, Р.Ф. Ахвердиев

– Текст: непосредственный // В сборнике: Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (Материаловедение-2023). Материалы I Всероссийской конференции с международным участием. Под редакцией В.А. Сысоева [и др.]. - Казань, 2023. - С. 86-91.

173. Низамова, Д.К. Исследование влияния наночастиц серебра и неравновесной низкотемпературной плазмы на качество кож из шкур лосося / Д.К. Низамова, Г.Р. Рахматуллина, В.П. Тихонова, Р.Ф. Ахвердиев. – Текст: непосредственный // Дизайн. Материалы. Технология. - 2021.- № 4 (64). - С. 70-74. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=48038140>

174. Тихонова, В.П. Гидрофилизация поверхности натурального гидрофобного материала неравновесной низкотемпературной плазмой / В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, К.Р. Бигеева, Д.К. Низамова, Р.Ф. Ахвердиев. – Текст: непосредственный // II Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур», GDP NANO 2021 Казань, КНИТУ-КАИ 1-4 дек 2021, - С. 249-252.

175. Абдуллин, И.Ш. Исследование влияния неравновесной низкотемпературной плазмы на изменение температуры сваривания разных видов и способов консервирования кожевенного сырья / И.Ш. Абдуллин, В.П. Тихонова, Р.Ф. Ахвердиев, Г.Р. Рахматуллина, Р.Н. Резванов. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - Т. 15, № 20. - С. 21-23. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18241961>

176. Абдуллин, И.Ш. Статистический анализ связи температуры сваривания голя с выплавляемостью желатина и физико-механическими характеристиками полуфабриката и готовой кожи / И.Ш. Абдуллин, Р.Ф. Ахвердиев, В.П. Тихонова, А.И. Мухаметзянова. – Текст: непосредственный // Кожевенно-обувная промышленность. - 2011. - № 4. - С. 22-24. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17233159>

177. Абдуллин, И.Ш. Зависимость между температурой сваривания голя и физико-механическими характеристиками веет-блю и готовой кожи /

И.Ш. Абдуллин, В.П. Тихонова, Р.Ф. Ахвердиев – Текст: непосредственный // Сборник статей VI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Новые технологии и материалы легкой промышленности», 11-13 мая 2010. - Казань, 2010. - С.117-120.

178. Akhverdiev, R.F. Application of non-equilibrium low-temperature plasma for skin modification of marine and river fish skins / R.F. Akhverdiev, V.S. Zheltukhin, G.R. Rakhmatullina, V.P. Tikhonova, D.K. Nizamova. – Текст: непосредственный // High Energy Chemistry. - 2024. - V. 58, № S3. - P. S296-S298.

179. Akhverdiev, R.F. Modification of pike skin dermis microstructure by non-equilibrium low-temperature plasma / R.F. Akhverdiev, V.S. Zheltukhin, G.R. Rakhmatullina, V.P. Tikhonova, D.K. Nizamova. – Текст: непосредственный // High Energy Chemistry. - 2024. - V. 58, № S3. - P. S299-S302.

180. Akhverdiev, R.F. Influence of plasma modification on operational properties of natural origin fiber structure materials / R.F. Akhverdiev, V.S. Zheltukhin, G.R. Rakhmatullina, V.P. Tikhonova, D.K. Nizamova, L.V. Chapaeva. – Текст: непосредственный // High Energy Chemistry. - 2024. - V. 58, № S3. - P. S303-S307.

181. Vishnevskaya, O.V. Research of the influence of a hydrocarbon coating on the operational stability of membrane fabric / O.V. Vishnevskaya, E.F. Voznesensky, V.V. Vishnevsky, M.F. Shaekhov, D.K. Nizamova, R.F. Ahverdiev, N.V. Tihonova, L.Y. Mahotkina. – Текст: непосредственный // В сборнике: Journal of Physics: Conference Series. XI Scientific Technical Conference on Low Temperature Plasma during the Deposition of Functional Coatings. Bristol, 2020. - P. 012006. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=45362578>

182. Rakhmatullina, G.R. Physical processes in capillary-porous material and coating in HF plasma at decreased pressure / G.R. Rakhmatullina, D.K. Nizamova, E.A. Pankova, E.Yu. Ryazantseva, R.F. Akhverdiev, V.P. Tikhonova, M.F. Shaekhov. – Текст: непосредственный // В сборнике: Journal of Physics:

Conference Series. Scientific Technical Conference on Low Temperature Plasma During the Deposition of Functional Coatings. 2019. - P. 012065.

183. Рахматуллина, Г.Р. Физические процессы в капиллярно-пористом материале и покрытии в ВЧ - плазме пониженного давления / Г.Р. Рахматуллина, Д.К. Низамова, Р.Ф. Ахвердиев, Е.Ю. Рязанцева, В.П. Тихонова, М.Ф. Шаехов. – Текст: непосредственный // Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий. - 2019. - Т. 1, № 10. - С. 299-302. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=41331231>

184. Бигеева, К.Р. Плазменная модификация дермы рыб / Бигеева К.Р., Г.Р. Рахматуллина, В.П. Тихонова, Д.К. Низамова, М.Ф. Шаехов, Р.Ф. Ахвердиев. – Текст: непосредственный // Материалы Всероссийской (с международным участием) конференции «Физика низкотемпературной плазмы» ФНТП-2020. - Казань, 9-13 ноября 2020. - С. 175-176.

185. Абдуллин, И.Ш. Неравновесная низкотемпературная плазма пониженного давления в процессах обработки натуральных полимеров / И.Ш. Абдуллин, Р.Ф. Ахвердиев, М.Ф. Шаехов. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2003. - № 2. - С. 349-353. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9270105>

186. Abdullin, I.Sh. The mathematical justification for plasma modification of capillary-porous materials / I.Sh. Abdullin, V.P. Tihonova, R.F. Akhverdiev – Текст: непосредственный // VII Международной конференции Физика плазмы и плазменные технологии. - Минск, 2012. - С.550-553.

187. Желтухин, В.С. Применение неравновесной низкотемпературной плазмы для модификации кожи из шкур морских и речных рыб / В.С. Желтухин, Г.Р. Рахматуллина, В.П. Тихонова, Р.Ф. Ахвердиев, Д.К. Низамова. – Текст: непосредственный // IV Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур» : сборник трудов (г. Казань, 6–9 декабря 2023 г.) / М-во высшего образования и науки Рос. Федерации, М-во образования и науки Респ. Татарстан, Казанский нац. исследовательский технический ун-т и др. - Казань : Бук, 2024. - С.90-93

188. Абдуллин, И.Ш. Высокочастотный разряд пониженного давления в процессах обработки натуральной кожи / И.Ш. Абдуллин, В.В. Кудинов, М.Ф. Шаехов. - Текст непосредственный // Материаловедение. - 2004. - №6(87). - С. 52-56.

189. Митчнер, М. Частично-ионизированные газы / М. Митчнер, И. Кругер. - М.: Мир, 1976. - 496с. - Текст: непосредственный.

190. Аброян И.Л. Физические основы электронной и ионной технологии / И.Л. Аброян, А.Н. Андропов, А.И. Титов. - М.: Высшая школа, 1984. - 320 с. - Текст непосредственный.

191. Войценья В.С. Воздействие низкотемпературной плазмы электромагнитного излучения на материалы / В.С. Войценья, С.К. Гужова, В.И. Титов. - М.: Энергоатомиздат, 1991. - 224 с. - Текст непосредственный.

192. Райзер, Ю.П. Высокочастотный емкостный разряд: Физика: Техника эксперимента. / Ю.П. Райзер, М.Н. Шнейдер, Яценко Н.А. - М.: Изд-во Моск. физ.-техн. ин-та.; Наука. Физматлит. 1995. - 320 с. - Текст непосредственный.

193. Абдуллин, И.Ш. Измерение характеристик ионного потока на поверхность образца в ВЧ разряде пониженного давления / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, В.В. Кудинов, И.Р. Сагбиев, М.Ф. Шаехов. - Текст непосредственный // Физика и химия обработки материалов. - 2008. - № 6. - С. 37-40.

194. Луцейкин Г. А. Полимерные электреты / Г.А. Луцейкин – М: Химия. – 1984. – 184 с. – Текст непосредственный.

195. Матвеев А.Н. Электричество и магнетизм: Учеб. пособие / А.Н. Матвеев: – М.: Высшая школа. – 1983. – 463 с. – Текст непосредственный.

196. Сажин, Б.И. Электрические свойства полимеров / [Б. И. Сажин, А. М. Лобанов, О. С. Романовская и др.]; под ред. Б. И. Сажина. - Ленинград: Химия. Ленинградское отделение, 1986. - 224 с. - Текст непосредственный.

197. Абдуллин, И.Ш. Моделирование микроструктуры кожевенного материала на стадиях производства и при ВЧЕ-плазменной обработке / И.Ш. Абдуллин, Э.Ф. Вознесенский, В.С. Желтухин, И.В. Красина. - Казань:

Изд-во Казан. нац. исслед. технол. ун-та, 2009. - 228 с. - Текст непосредственный.

198. Финкельштейн, А.В. Физика белка: курс лекций с цветными и стереоскопическими иллюстрациями и задачами / А.В. Финкельштейн, О.Б. Птицын. - М.: КДУ, 2012. - 465 с. - Текст: непосредственный.

199. Черепин, В.Т. Электронно-ионная эмиссия / В.Т. Черепин. - Текст непосредственный // Физическая энциклопедия. Том 5. - М.: Большая российская энциклопедия, 1998. - 687 с.

200. Низамова Д.К. Преддубильные процессы производства кож из шкур лососевых рыб / Д.К. Низамова, Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев, В.П. Тихонова. – Текст: непосредственный // Сборник тезисов IV Международного научно-практического заочного семинара «Инновационные материалы и технологии кожевенно-мехового производства», - Киев, 5 декабря 2018 года. - С. 11.

201. Абдуллин, И.Ш. Исследование влияния неравновесной низкотемпературной плазмы на структуру шкуры щуки в подготовительных процессах производства кожи / И.Ш. Абдуллин, Р.Ф. Ахвердиев, В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Д.М. Фадеев. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - Т. 16, № 23. - С. 19-21. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20916530>

202. Абдуллин, И.Ш. Исследование влияния неравновесной низкотемпературной плазмы на гидрофильность дермы шкур трески и горбуши / И.Ш. Абдуллин, В.П. Тихонова, Р.Ф. Ахвердиев, Г.Р. Рахматуллина, Г.Н. Хабарова. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - Т. 15, № 20. - С. 24-26. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18241962>

203. Рязанцева, Е.Ю. Производство кожи из шкур судака с улучшенными свойствами / Е.Ю. Рязанцева, Г.Р. Рахматуллина, Ф.С. Шарифуллин, Р.Ф. Ахвердиев, В.П. Тихонова. – Текст: непосредственный // Известия высших

учебных заведений. Технология легкой промышленности. - 2020. - Т. 48, № 2. - С. 47-50. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44172508>

204. Рязанцева Е.Ю. Инновации в технологии производства кожи из шкур сома / Е.Ю. Рязанцева, Д.К. Низамова, В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев. – Текст: непосредственный // Сборник научных трудов. Научное электронное издание «Техническое регулирование: базовая основа качества материалов, товаров и услуг». - Шахты, 2018. - С.78-82.

205. Абдуллин, И.Ш. Исследование влияния неравновесной низкотемпературной плазмы на структуру дермы полуфабриката из шкур речных рыб: сазана и судака / И.Ш. Абдуллин, В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев, О.В. Артемьева, Д.К. Низамова. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т. 17, № 1. - С. 75-77. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21119862>

206. ГОСТ 9.048-89 Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов: межгосударственный стандарт: принят Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26.06.89 № 2019. Ограничение срока действия снято по протоколу N 5-94 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации. – М.: Издательство стандартов, 1994 – 22 с. - Текст: непосредственный.

207. Решетник, О.А. Микробиология: учебник / О.А. Решетник, Е.В. Никитина, Е.В. Киямова. - СПб.: Издательство «Гиорд», 2009. - 368с. - Текст: непосредственный.

208. Zugno, L. Fungal growth on wetblue: Methods to measure impact on leather quality / L. Zugno, E. Hurlow, D. Oppong. – Текст: непосредственный // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2011. – V. 106. – №. 01. – P. 1-7.

209. ГОСТ 939-88 Кожа для верха обуви. Технические условия: межгосударственный стандарт: утвержден и введен в действие

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23.12.88 N 4559 : взамен ГОСТ 939-75. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. - 11 с. - Текст непосредственный.

210. ГОСТ 938.3-77 Кожа. Метод определения содержания окиси хрома : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 01.07.78 N 1240 : взамен ГОСТ 938.3-67. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. - 3 с. - Текст непосредственный.

211. ГОСТ 938.25-73 Кожа. Метод определения температуры сваривания : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 10.10.73 N 2282 : взамен ГОСТ 938-45. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. - 7 с. - Текст непосредственный.

212. Калымов, В.В. Способы оценки краевого угла смачивания / В.В. Калымов, Е.А. Медведева, Р.А. Конозобко. – Текст: непосредственный // Наука, техника и образование. – 2020. - №1(28). – С.51-56.

213. Киселев, М. Г. Определение краевого угла смачивания на плоских поверхностях / М.Г. Киселев, В.В. Савич, Т.П. Павич. - Текст: непосредственный // Наука и техника. - 2006. - № 1. - С. 38–41.

214. Косинцев, В.И. Методика определения краевого угла смачивания для веществ с низкой температурой кристаллизации / В.И. Косинцев, А.И. Сечин, Е.А. Макаревич - Текст: непосредственный // Вестник Кузбасского государственного технического университета. - 2013. - № 3. - С. 106-109.

215. Ельчищева, Ю.Б. Спектрофотометрические методы анализа / Ю.Б. Ельчищева. - Пермь, 2023. - 188 с. - Текст: непосредственный.

216. Prajapati C.A. Introduction of Porometry Instruments & Porometry Measurement Fundamentals / C.A. Prajapati. – Текст: непосредственный // International Journal for Scientific Research & Development. – 2016. – V. 3. – №. 12. – P. 564-567.

217. ГОСТ 20830-75 Кожа искусственная. Методы определения односторонних влагопоглощения и влагоотдачи: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от

15.05.75 N 1303. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. - 6 с. - Текст непосредственный.

218. ГОСТ 938.11-69 Кожа. Метод испытания на растяжение: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 10.07.69 N 790 : взамен ГОСТ 938.3-67. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. - 9 с. - Текст непосредственный.

219. Cantero, R. Characterisation of leather finishing by IR spectroscopy and canonical variate analysis / R. Cantero, J.R. Riba, T. Canals, L.L. Izquierdo, H. Iturriaga. – Текст: непосредственный // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. – 2009. – V. 93. – №. 1. – P. 12.

220. Schmolze, D.B. Advances in microscopy techniques / D.B. Schmolze, C. Standley, K.E. Fogarty, A.H. Fischer. – Текст: непосредственный // Archives of pathology & laboratory medicine. – 2011. – V. 135. – №. 2. – P. 255-263.

221. Вознесенский, Э.Ф. Методы структурных исследований материалов. Методы микроскопии : учебное пособие / Э. Ф. Вознесенский, Ф. С. Шарифуллин, И. Ш. Абдуллин. - Казань : Изд-во КНИТУ, 2014. – 184 с. - Текст: непосредственный.

222. Абдуллин, И.Ш. Исследование парообменных свойств натуральных кож при плазменном воздействии / И.Ш. Абдуллин, Г.З. Гыйлметдинова, Г.Р. Рахматуллина. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2009. - №4. – С. 76-81.

223. ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения : национальный стандарт Российской Федерации : Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13.12.2011 N 1045-ст : введен впервые. - М.: Стандартинформ, 2019. - 23 с. - Текст: непосредственный.

224. ГОСТ 8.401-80 Государственная система обеспечения единства измерений. Классы точности средств измерений. Общие требования : межгосударственный стандарт : утвержден и введен в действие

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 12.11.1980 N 5320 взамен ГОСТ 13600-68. - М.: Стандартиформ, 2010. - 12 с. - Текст: непосредственный.

225. Ахвердиев, Р.Ф. Изменение структуры дермы рыбьей кожи модифицированной плазмой в процессе выделки / Р.Ф. Ахвердиев, Г.Р. Рахматуллина, Д.К. Низамова, В.П. Тихонова, В.С. Желтухин. – Текст: непосредственный // В книге: X Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Сборник трудов. - Иваново, 2024. - С. 104.

226. Тихонова, В.П. Получение кожи из шкур речных рыб с повышенной прочностью / В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Д.К. Низамова, Ахвердиев Р.Ф. – Текст: непосредственный // В сборнике: Новации в процессах проектирования и производства изделий легкой промышленности. Материалы II Всероссийской конференции ученых, аспирантов и студентов с международным участием. - Казань, 2024. - С. 207-210.

227. Rakhmatullina, G.R. Hydrophilization of the surface of a natural hydrophobic material by non-equilibrium low-temperature plasma / G.R. Rakhmatullina, V.P. Tikhonova, D.K. Nizamova, R.F. Akhverdiyev, K.F. Bigeyeva. – Текст: непосредственный // В сборнике: Journal of Physics: Conference Series. 2, 2022. - P. 012050. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=49156800>

228. Ахвердиев, Р.Ф. Кожи нового поколения из шкур рыб / Р.Ф. Ахвердиев. – Текст: непосредственный // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. - 2022. - № 5 (401). - С. 108-112. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=49748786>

229. Рахматуллина, Г.Р. Инновационный технологический процесс отмоки шкур семги с использованием неравновесной низкотемпературной плазмы / Г.Р. Рахматуллина, В.П. Тихонова, Р.Ф. Ахвердиев, Д.К. Низамова, Е.Ю. Рязанцева. – Текст: непосредственный // В сборнике: Техническое регулирование: базовая основа качества материалов, товаров и услуг. Сборник научных трудов. Редколлегия: В.Т. Прохоров [и др.]. - Новочеркасск, 2019. - С. 80-83. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=48156220>

230. Ахвердиев, Р.Ф. Выбор режима плазменной обработки шкур камбалы / Р.Ф. Ахвердиев, В.А. Будникова, А.П. Евдокимова, В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина. – Текст: непосредственный // В сборнике: Новые технологии и материалы легкой промышленности. Сборник статей XV Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых. В 2-х частях. - Казань, 2019. - С. 109-112. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=41271689>

231. Ахвердиев, Р.Ф. Исследование влияния плазменной обработки на подготовительные процессы производства кожи из шкур лососевых рыб / Р.Ф. Ахвердиев, И.Ш. Абдуллин, В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Д.К. Низамова, О.В. Артемьева, А.О. Фадеев. – Текст: непосредственный // Кожевенно-обувная промышленность. - 2014. - № 1. - С. 28-30. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21785710>

232. Ахвердиев, Р.Ф. Исследование влияния плазменной обработки на подготовительные процессы производства кожи из шкур лососевых рыб / Р.Ф. Ахвердиев, И.Ш. Абдуллин, В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Д.К. Низамова, О.В. Артемьева, А.О. Фадеев. – Текст: непосредственный // Кожевенно-обувная промышленность. - 2014. - № 2. - С. 30-32. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21785722>

233. Абдуллин, И.Ш. Выбор режима плазменной обработки шкур речных рыб перед подготовительными процессами производства кожи / И.Ш. Абдуллин, В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев, О.В. Артемьева, А.О. Фадеев. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - Т. 16. - № 8. - С. 56-58. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=19071649>

234. Рахматуллина, Г.Р. Исследование влияния ННТП на обводненность и температуру сваривания шкур горбуши / Г.Р. Рахматуллина, В.П. Тихонова, И.Ш. Абдуллин, Д.К. Низамова, О.В. Матвеева, Р.Ф. Ахвердиев. – Текст: непосредственный // Вестник Казанского технологического университета, Казань, - 2014, - №24. - С.289-291.

235. Рахматуллина, Г.Р. Исследование процесса отмоки шкур горбуши при плазменной модификации / Г.Р. Рахматуллина, В.П. Тихонова, Д.К. Низамова, Р.Ф. Ахвердиев, К.Р. Муканжанова. – Текст: непосредственный // II международный научно-практический семинар «Инновационные материалы и технологии кожевенно-мехового производства» - Киев, 19.11.2016. - С.16-17.

236. Рахматуллина, Г.Р. Влияние плазменной обработки на процесс отмоки шкур горбуши / Г.Р. Рахматуллина, В.П. Тихонова, Р.Ф. Ахвердиев, Д.К. Низамова, К.Р. Муканжанова. – Текст: непосредственный // Материалы VIII-ой Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Новые технологии и материалы легкой промышленности». - Казань, май 2017. - С. 44-46.

237. Абдуллин, И.Ш. Изменение структуры дермы шкур трески и горбуши при плазменной модификации / И.Ш. Абдуллин, В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев, Г.Н. Хабарова. – Текст: непосредственный / Аннотации сообщений научной сессии КНИТУ. - Казань, 2013. - С.324.

238. Тихонова, В.П. Влияние плазменной модификации на обводненность шкур сазана / В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев, О.В. Артемьева, А.О. Фадеев. – Текст: непосредственный // Материалы Научной сессии КНИТУ. - Казань, февраль 2014. - С. 380.

239. Желтухин, В.С. Влияние плазменной модификации на эксплуатационные свойства материалов волокнистой структуры природного происхождения / В.С. Желтухин, Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев, В.П. Тихонова, Д.К. Низамова, Л.В. Чапаева. – Текст: непосредственный // IV Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез нано-структур»: сборник трудов (г. Казань, 6–9 декабря 2023 г.) / М-во высшего образования и науки Рос. Федерации, М-во образования и науки Респ. Татарстан, Казанский нац. исследовательский технический ун-т и др. - Казань : Бук, 2024. - С.98-103.

240. Страхов, И.П. Химия и технология кожи и меха: Учебник для вузов / И. П. Страхов, Л. П. Гайдаров, Л. Б. Санкин [и др.] ; под ред. И. П. Страхова. - М.: Легпромбытиздат, – 1985. – 496 с. - Текст: непосредственный.

241. Тихонова, В.П. Влияние потока низкоэнергетических ионов на эксплуатационные свойства кожи из шкур семги / В.П. Тихонова, М. Графский, Д.К. Низамова, Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев. – Текст: непосредственный // В сборнике: Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (Материаловедение-2024). материалы II Всероссийской конференции с международным участием. - Казань, 2024. - С. 173-174.

242. Ахвердиев, Р.Ф. Прочностные характеристики свойств кожи из шкур млекопитающих и рыбы, модифицированных высокочастотной плазмой / Р.Ф. Ахвердиев. – Текст: непосредственный // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. - 2023. -Т. 64, № 6. - С. 27-30. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=61884809>

243. Низамова, Д.К. Исследование влияния плазменной обработки на термостабильность дермы шкур лосося / Д.К. Низамова, Г.Р. Рахматуллина, В.П. Тихонова, Р.Ф. Ахвердиев. – Текст: непосредственный // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. - 2022. - № 1 (397). - С. 187-191. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=48442557>

244. Нагоев, А.Б. Влияние неравновесной низкотемпературной плазмы на свойства кож из шкур сома и судака / А.Б. Нагоев, М. Хайытов, В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев. – Текст: непосредственный // В сборнике: Новые технологии и материалы легкой промышленности. XVII Всероссийская научно-практическая конференция с элементами научной школы для студентов и молодых ученых. Материалы конференции. - Казань, 2021. - С. 312-316. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=47634440>

245. Бигеева, К.Р. Элитная кожа из отходов пищевой промышленности / К.Р. Бигеева, Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев, В.П. Тихонова, Д.К.

Низамова, А.П. Евдокимова. – Текст: непосредственный // В сборнике: Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире. материалы Всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов. - Казань, 2021. - С. 733-736. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=48015368>

246. Низамова, Д.К. Изменение физико-механических свойств кожи из шкур горбуши при использовании низкотемпературной плазмы / Д.К. Низамова, Г.Р. Рахматуллина, М.Ф. Шаехов, В.П. Тихонова, Р.Ф. Ахвердиев – Текст: непосредственный // В сборнике: Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности. Материалы Международной научно-технической конференции. 2019. - С. 174-176. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=42306692>

247. Ахвердиев, Р.Ф. Исследование влияния плазменной обработки на пористость кожи из шкур камбалы / Р.Ф. Ахвердиев, Д.К. Низамова, К.Р. Муканжанова, А.С. Парсанов, В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина. – Текст: непосредственный // В сборнике: Новые технологии и материалы легкой промышленности. Сборник статей XV Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых. В 2-х частях. – Казань, 2019. - С. 103-105. <https://elibrary.ru/item.asp?id=41271681>

248. Рахматуллина, Г.Р. Физико-механические свойства натуральной кожи из шкур лососевых рыб с применением неравновесной низкотемпературной плазмы / Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев, Д.К. Низамова, В.П. Тихонова. – Текст: непосредственный // Вестник Технологического университета. - 2016. - Т. 19. № 22. - С. 91-92. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27441508>

249. Рахматуллина, Г.Р. Исследование влияния плазменной обработки на механические свойства кожи из шкур камбалы / Г.Р. Рахматуллина, Д.К. Низамова, В.П. Тихонова, Р.Ф. Ахвердиев. – Текст: непосредственный // III международный научно-практический семинар «Инновационные материалы и

технологии кожевенно-мехового производства». Сборник тезисов. - Киев, 7.12.2017. - С. 19-20.

250. Федюнина, И.В. Новые перспективные противогрибковые композиции на основе природных монотерпеноидов / И.В. Федюнина, Л.Е. Никитина, С.А. Лисовская, В.А. Старцева, О.Т. Шипина, Р.Ф. Ахвердиев, О.В. Остолоповская. – Текст: непосредственный // Вестник технологического университета. - 2019. – Т. 22. - № 2. - С. 33-336. <https://elibrary.ru/item.asp?id=37132641>

251. Nikitina, L.E. Development of Novel Effective Agents Against *Candida albicans* Biofilms / L.E. Nikitina, S.A. Lisovskaya, V.A. Startseva, R.S. Pavelyev, I.R. Gilfanov, L.V. Fedyunina, R.F. Akhverdiev, O.V. Ostolopovskaya. – Текст: непосредственный // BioNanoScience. 2019. - V.9, №3. - P.539-544. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=41628706>

252. Ахвердиев, Р.Ф. Плазмообработка кож из шкур рыб в процессе выделки как инструмент повышения их фунгистойкости / Р.Ф. Ахвердиев. – Текст: электронный // Костюмология. - 2024. - Т. 9. - № 1. - URL: <https://kostumologiya.ru/PDF/13TLKL124.pdf>. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=67905273>

253. Серезкина, А.Е. Применение пакета STATISTICA для первичной обработки данных научных исследований / А.Е.Серезкина. – Казань: Республиканский центр мониторинга качества образования, 2012. - 116с. – Текст: непосредственный.

254. Ахвердиев, Р.Ф. Разработка технологий производства кож из шкур рыб с применением плазменной модификации / Р.Ф. Ахвердиев, Г.Р. Рахматуллина, В.П. Тихонова, Д.К. Низамова – Текст: непосредственный // В сборнике: Новые технологии и материалы легкой промышленности. Материалы юбилейной XX Всероссийской с международным участием научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых. - Казань, 2024. - С. 220-222.

255. Патент № 2806225 Российская Федерация, МПК С1. Способ упрочнения дермы шкуры речной рыбы судака: № 2023110376 заявлено 24.04.2023: опубликовано 30.10.2023 / В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Д.К. Низамова, А.В. Островская, И.И. Латфуллин, Р.Ф. Ахвердиев - 6 с. : ил. - Текст: непосредственный.

256. Ахвердиев, Р.Ф. Разработка технологии производства эксклюзивной кожи из шкур камбалы с заданными свойствами / Р.Ф. Ахвердиев. – Текст: электронный // Костюмология. - 2022. - Т. 7.- № 1. <https://kostumologiya.ru/PDF/21TLKL122.pdf>. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=48653071>

257. Бигеева, К.Р. Влияние аминомодифицированной смолы на структуру дермы шкур горбуши / К.Р. Бигеева, Г.Р. Рахматуллина, В.П. Тихонова, Д.К. Низамова, Р.Ф. Ахвердиев. – Текст: непосредственный // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. - 2021. - Т. 51, № 1. - С. 92-94. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=46443204>

258. Бигеева, К.Р. Влияние аминомодифицированной смолы и неравновесной низкотемпературной плазмы на структуру дермы шкур горбуши / К.Р. Бигеева, Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев, В.П. Тихонова, Д.К. Низамова. – Текст: непосредственный // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. - 2021. - Т. 54, № 4. - С. 50-52. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=48626323>

259. Патент № 2717449 Российская Федерация, МПК С1. Способ отмоки сырья из шкур горбуши: № 2019124753 заявлено 01.08.2019: опубликовано 23.03.2020 / Д.К. Низамова, Р.Ф. Ахвердиев, В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, К.Р. Муканжанова, А.В. Островская, И.И. Латфуллин - 8 с. : ил. - Текст: непосредственный.

260. Рязанцева, Е.Ю. Разработка технологии производства хромового полуфабриката из шкур речных рыб / Е.Ю. Рязанцева, Г.Р. Рахматуллина, В.П. Тихонова, Р.Ф. Ахвердиев, А.П. Евдокимова. – Текст: непосредственный // В сборнике: Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология,

образование. Материалы XVI Международной научно-практической конференции. - Улан-Удэ, 2020. - С. 35-40. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=46293709>

261. Рязанцева, Е.Ю. Выбор методики производства вет-блю речных рыб на примере судака и сазана / Е.Ю. Рязанцева, В.П. Тихонова, Р.Ф. Ахвердиев, Г.Р. Рахматуллина. – Текст: непосредственный // В сборнике: Новые технологии и материалы легкой промышленности. Сборник статей XV Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для студентов и молодых ученых. В 2-х частях. - Казань, 2019. - С. 104-105. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=41271605>

262. Тихонова, В.П. Разработка технологии производства кожи из шкур сазана и судака с использованием ННТП / В.П. Тихонова, Р.Ф. Ахвердиев, Д.К. Низамова, А.С. Матвеев. – Текст: непосредственный // Вестник Технологического университета. - 2016. - Т. 19, № 18. - С. 110-112. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27238759>

263. Рахматуллина, Г.Р. Технология производства кожи из шкур форели с использованием неравновесной низкотемпературной плазмы / Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев, Д.К. Низамова, В.П. Тихонова. – Текст: непосредственный // Вестник Технологического университета. - 2016. - Т. 19, № 22. - С. 97-99. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=27441510>

264. Тихонова, В.П. Влияние плазменной модификации на процесс отмоки шкур семги / В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Д.К. Низамова, Р.Ф. Ахвердиев. – Текст: непосредственный // Материалы Научной сессии КГТУ. Казань, февраль 2014, - С. 381.

Приложение А
(обязательное)

Акты внедрений и испытаний

Утверждаю

Директор ООО «Первый меховой»



И. В. Жаборонок
«22» июля 2024

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Ахвердиева Р.Ф. на тему: «Научно-технологические основы создания кожевенных материалов из рыбьих шкур с использованием потока низкоэнергетических ионов»

1. Основные результаты и научно-техническая значимость выполненной работы

Для решения актуальной задачи в области расширения ассортимента производства экзотической кожи из шкур морских рыб, необходимой в галантерейной, обувной, одежной промышленности, а также с целью улучшения экологической обстановки за счет использования отходов консервных заводов и предприятий общепита предполагается использование разработок и технологии получения модифицированной кожи из шкур морских рыб, которая позволяет расширить ассортимент выпускаемых кожевенных материалов для легкой промышленности. Кроме этого, применение данной технологии даст возможность увеличить число рабочих мест в частном бизнесе.

Работа выполнялась в соответствии с одним из приоритетных направлений научно-технологического развития России для общества, государства и науки, сформулированным в «Стратегии научно-

технологического развития Российской Федерации», утвержденной Указом Президента РФ №642 от 01 декабря 2016г.

По результатам исследования разработаны инновационные технологии выделки кожи из шкур морских рыб с применением их обработки потоком низкоэнергетических ионов (ПНЭИ) в технологических процессах производства кожи.

Определены параметры обработки шкур и полуфабрикатов из рыбьего сырья морских рыб неравновесной низкотемпературной плазмой. Показано сокращение продолжительности технологических процессов выделки шкур рыб, модифицированных ПНЭИ, что дает увеличение объема выпуска продукции.

Установлено, что рыбьи шкуры горбуши в молодняке имеют низкую прочность, поэтому разработана технология с применением аминосмолы КФС-ИПС, позволяющая значительно увеличить предел прочности кожи данных рыб (патент RU №2717449).

Установлено также сокращение расхода химических материалов в жидкостных процессах производства кожи из шкур рыб за счет применения обработки ПНЭИ при выделке, что снижает себестоимость выпускаемой продукции.

Доказано, что применение ПНЭИ в процессах производства дает возможность создать необходимые заданные параметры исследуемым материалам, а именно гидрофильные перед жидкостными процессами и гидрофобные для защиты от окружающей среды.

Применение обработки ПНЭИ перед красильно-жировальными процессами придает поверхности кожи рыб интенсивный, яркий, равномерный окрас при значительном уменьшении расхода красителя, что экономит расход дорогих красителей.

Установлено, что обработка плазмой улучшает прочность и гигиенические свойства кожи из рыбьего сырья, что положительно сказывается на качестве выпускаемой продукции.

В результате внедрения данной технологии снижено время выделки в 2-3 раза, сокращен расход химических материалов на 10-20%, увеличена прочность кожи на 10-45%.

2. Расчет экономической эффективности

Технология экономического расчета основана на определении экономического эффекта за счет сокращения продолжительности полного цикла производства для выпуска готовой кожи, снижения расхода химических материалов, повышения качества продукции.

В таблице 1 представлены затраты от метода модификации.

Таблица 1 – Затраты от метода модификации дермы

Затраты	Единицы измерения	Показатели
Плазменная установка, Р	руб.	2500000
Время работы установки в день, $T_{уст}$	час.	$8 \times 1 = 8$
Стоимость киловатт часов, $C_{кч}^*$	руб.	8,7 руб.
Энергопотребление установки, W	кВт/ч	122
Обслуживание оборудования, $O_{об}$, 5%Р	руб.	125000
Амортизация установки**, Ам	руб.	167500

* - тариф на электроэнергию на ООО «Первый меховой»;

** - амортизационные отчисления рассчитаны исходя из срока полезного использования установки 15 лет ($T_{экс} = 15$ лет), норма амортизации составила 6,7% ($N_{экс} = 1/15 = 0,067$).

В таблице 2 представлен расчет заработной платы рабочих, обслуживающих плазменную установку.

Таблица 2 - расчет заработной платы рабочих, обслуживающих плазменную установку.

Затраты	Единицы измерения	Показатели
Заработная плата оператора, З	руб.	70000
Количество человек, обслуживающих плазменную установку, К	чел.	1
Отчисление на соц. Страхование (30%), С _ц	руб.	21000

Дополнительные затраты при внедрении ПНЭИ с целью модификации дермы кожи из шкур морских рыб составляют:

а) затраты на электроэнергию, при $T_{рд}=245$ рабочих дней:

$$Z_3 = W \times T_{уст} \times T_{рд} \times C_{кч} = 122 \times 8 \times 245 \times 8,7 = 2080344.$$

б) расходы на оплату труда (РОТ в расчете на 12 месяцев)

$$РОТ = (Z + C_{ц}) \times K \times 12 = (70000 + 21000) \times 1 \times 12 = 1092000.$$

г) суммарные затраты на годовую программу:

$$Z = A_m + O_{об} + Z_3 + РОТ = 167500 + 12500 + 2080344 + 109200 = 3464344.$$

В таблице 3 представлены результаты расчета экономической эффективности до и после внедрения ПНЭИ для производства кожи из шкур морских рыб.

Таблица 3 - результаты расчета экономической эффективности до и после внедрения ПНЭИ для производства кожи из шкур морских рыб

Наименование показателя	Единицы измерения	До внедрения метода обработки ПНЭИ	После внедрения метода обработки ПНЭИ
кожа из шкур морских рыб	шт	55000	150000
кета		10000	20000
лосось		5000	10000
форель		10000	20000
горбуша		5000	10000
треска		5000	20000
камбала		10000	20000
семга		10000	50000
Средняя цена за 1 шт ($\approx 2,5 \text{ дм}^2$)			
кета	руб.	80	90
лосось		80	90
форель		80	90
горбуша		60	70
треска		80	90
камбала		80	90
семга		100	100
Прибыль от реализации			
кета	руб.	800000	1800000
лосось		400000	900000

форель		800000	1800000
горбуша		300000	700000
треска		400000	1800000
камбала		800000	1800000
семга		900000	5000000
		$4,5 \cdot 10^6$	$13,8 \cdot 10^6$

Годовой экономический эффект

$$Г_{эз} = Э_{пв} - Э_{дв} - З - У$$

$$Г_{эз} = 13,8 \cdot 10^6 - 3464344 - 2,5 \cdot 10^6 - 4,5 \cdot 10^6 = 3335656$$

Таким образом, годовой экономический эффект от внедрения метода модифицирования ПНЭИ кожи из шкур морских рыб в технологическом процессе производства составляет 3335656 руб. в год.

Доцент кафедры

высшей математики КНИТУ _____ Р.Ф.

Ахвердиев

Главный технолог

ООО «Первый меховой»



Семенин А.М.

Утверждаю

Директор ООО «Первый меховой»

*Маборонкова М.В.**июль 2024*

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Ахвердиева Р.Ф. на тему: «Научно-технологические основы создания кожевенных материалов из рыбьих шкур с использованием потока низкоэнергетических ионов»

1. Основные результаты и научно-техническая значимость выполненной работы

Для решения актуальной задачи в области расширения ассортимента производства экзотической кожи из шкур речных рыб, необходимой в галантерейной, обувной, одежной промышленности, а также с целью улучшения экологической обстановки за счет использования отходов консервных заводов и предприятий общепита предполагается использование разработок и технологии получения модифицированной кожи из шкур речных рыб, которая позволяет расширить ассортимент выпускаемых кожевенных материалов для легкой промышленности. Кроме этого, применение данной технологии даст возможность увеличить число рабочих мест в частном бизнесе.

Работа выполнялась в соответствии с одним из приоритетных направлений научно-технологического развития России для общества,

государства и науки, сформулированным в «Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации», утвержденной Указом Президента РФ №642 от 01 декабря 2016г.

По результатам исследования разработаны инновационные технологии выделки кожи из шкур речных рыб с применением их обработки потоком низкоэнергетических ионов (ПНЭИ) в технологических процессах производства кожи.

Определены параметры обработки шкур и полуфабрикатов из рыбьего сырья речных рыб неравновесной низкотемпературной плазмой. Показано сокращение продолжительности технологических процессов выделки шкур рыб, модифицированных ПНЭИ, что дает увеличение объема выпуска продукции.

Установлено, что рыбы шкуры судака в молодняке имеют низкую прочность, поэтому разработана технология с применением аминсмола КФС-ИПС, позволяющая значительно увеличить предел прочности кожи данных рыб (патент RU №2806225).

Установлено также сокращение расхода химических материалов в жидкостных процессах производства кожи из шкур рыб при за счет применения обработки ПНЭИ выделке, что снижает себестоимость выпускаемой продукции.

Доказано, что применение ПНЭИ в процессах производства дает возможность создать необходимые заданные параметры исследуемым материалам, а именно гидрофильные перед жидкостными процессами и гидрофобные для защиты от окружающей среды.

Применение обработки ПНЭИ перед красильно-жировальными процессами придает поверхности кожи рыб интенсивный, яркий, равномерный окрас при значительном уменьшении расхода, что экономит расход дорогих красителей.

Установлено, что обработка плазмой улучшает прочность и гигиенические свойства кожи из рыбьего сырья, что положительно сказывается на качестве выпускаемой продукции.

В результате внедрения данной технологии снижено время выделки в 3 раза, сокращен расход химических материалов на 15-25%, увеличена прочность кожи на 25-38%.

2. Расчет экономической эффективности

Технология экономического расчета основана на определении экономического эффекта за счет сокращения продолжительности полного цикла производства для вылука готовой кожи, снижения расхода химических материалов, повышения качества продукции. В таблице 1 представлены затраты от метода модификации.

Таблица 1 – Затраты от метода модификации дермы

Затраты	Единицы измерения	Показатели
Плазменная установка, Р	руб.	2500000
Время работы установки в день, $T_{уст}$	час.	$8 \times 1 = 8$
Стоимость киловатт часов, $C_{кч}^*$	руб.	8,7 руб.
Энергопотребление установки, W	кВт/ч	122
Обслуживание оборудования, $O_{об}, 5\%P$	руб.	125000
Амортизация установки**, Ам	руб.	167500

* - тариф на электроэнергию на ООО «Первый меховой»;

** - амортизационные отчисления рассчитаны исходя из срока полезного использования установки 15 лет ($T_{экс}=15$ лет), норма амортизации составила 6,7% ($N_{экс.}=1/15=0,067$).

В таблице 2 представлен расчет заработной платы рабочих, обслуживающих плазменную установку.

Таблица 2 - расчет заработной платы рабочих, обслуживающих плазменную установку.

Затраты	Единицы измерения	Показатели
Заработная плата оператора, З	руб.	70000
Количество человек, обслуживающих плазменную установку, К	чел.	1
Отчисление на соц. Страхование (30%), С _ц	руб.	21000

Дополнительные затраты при внедрении ПНЭИ с целью модификации дермы исследуемых материалов (шкур рыб) составляют:

а) затраты на электроэнергию, при $T_{рд}=245$ рабочих дней:

$$Z_3 = W \times T_{уст} \times T_{рд} \times C_{кч} = 122 \times 8 \times 245 \times 8,7 = 2080344.$$

б) расходы на оплату труда (РОТ в расчете на 12 месяцев)

$$РОТ = (Z + C_{ц}) \times K \times 12 = (70000 + 21000) \times 1 \times 12 = 1092000.$$

г) суммарные затраты на годовую программу:

$$Z = A_{м} + O_{об} + Z_3 + РОТ = 167500 + 12500 + 2080344 + 109200 = 3464344.$$

В таблице 3 представлены результаты расчета экономической эффективности до и после внедрения ПНЭИ кожи из шкур речных рыб.

Таблица 3 - результаты расчета экономической эффективности до и после внедрения ПНЭИ кожи из шкур речных рыб

Наименование показателя	Единицы измерения	До внедрения метода обработки ПНЭИ	После внедрения метода обработки ПНЭИ
кожа из шкур речных рыб	шт	100000	240000
щука		12500	25000
сазан		40000	100000
сом		35000	90000
судак		12500	25000
Средняя цена за 1 шт ($\approx 5 \text{ дм}^2$)			
щука	руб.	30	40
сазан		40	50
сом		40	50
судак		30	40
Прибыль от реализации			
щука	руб.	375000	1000000
сазан		1600000	5000000
сом		1400000	4500000
судак		375000	1000000
		$3,75 \cdot 10^6$	$11,5 \cdot 10^6$

Годовой экономический эффект

$$Г_{\text{э}} = Э_{\text{ПВ}} - Э_{\text{ДВ}} - З - У$$

$$Г_{\text{э}} = 11,5 \cdot 10^6 - 3464344 - 2,5 \cdot 10^6 - 3,75 \cdot 10^6 = 1785656$$

Таким образом, годовой экономический эффект от внедрения метода модифицирования ПНЭИ кожи из шкур речных рыб в технологическом процессе производства составляет 1785656 руб. в год.

Доцент кафедры

высшей математики КНИТУ _____ Р.Ф.

Ахвердиев

Главный технолог

ООО «Первый меховой»



Семенин А.М.



Утверждаю

Директор ООО «Ялкын»

Дегтярев Н.А.

27.05.2022

АКТ ИСПЫТАНИЙ

результатов диссертационной работы Ахвердиева Рустама Фахраддиновича на тему: «Научно-технологические основы создания кожевенных материалов из рыбьих шкур с использованием потока низкоэнергетических ионов»

В условиях производства ООО «Ялкын» проведена выделка контрольных и опытных партий кож из шкур речных рыб сом и судак.

Произведено четыре опытно контрольных партий кож по 20 штук каждая. Две партии кож из шкур сома (контрольная и опытная) и две из шкур судака (контрольная и опытная).

Контрольные партии кож произведены из шкур речных рыб сома и судака по технологии без применения плазменной обработки. Опытные партии кож перед проведением технологических процессов производства в сырье обрабатывались потоком низкоэнергетических ионов (ПНЭИ) по режиму: плазмообразующий газ – Аргон, давление в камере – 26.6 Па, расход газа – 0.04 г/с, мощность разряда – 1.80 кВт, продолжительность обработки 3 минуты, частота генератора f – 13.56 МГц.

Обработка шкур речных рыб ПНЭИ позволила увеличить прочностные характеристики кожи по сравнению с контрольными для сома:

опытный образец: предел прочности при разрыве – 19.5 Мпа, относительное удлинение – 54%,

Общая пористость=17.0%,

Гигроскопичность=13.2%,

Влагоотдача=15.20%,

контрольный образец: предел прочности при разрыве – 15.0 Мпа,
относительное удлинение – 52%,

Общая пористость=12.5%,

Гигроскопичность=11.5%,

Влагоотдача=13.50%.

Для судака:

Прочность модифицированного образца увеличилась на 50%, при сравнении с контрольным образцом, относительное удлинение повысилось на 13.30%, общая пористость увеличилась на 11.7%, гигроскопичность на 28.3%, влагоотдача повысилась на 8.5%.

Докторант



Ахвердиев Р.Ф.

Главный технолог



Капралова Г.Н.



Утверждаю



Директор ООО «Ялкын»

Дегтярев Н.А.

2022

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

1. Результаты диссертационной работы Ахвердиева Рустама Фахраддиновича.

Мы нижеподписавшиеся, представитель ООО «Ялкын» технолог Капралова Г.Н. с одной стороны и представитель ФГБОУ ВО КНИТУ, к.т.н., доцент кафедры высшей математики Ахвердиев Р.Ф. с другой стороны составили настоящий акт о том, что производственных условиях ООО «Ялкын» проверены результаты докторской диссертационной работы «Научно-технологические основы создания кожевенных материалов из рыбьих шкур с использованием потока низкоэнергетических ионов»

В качестве сырья выбраны шкуры пресноводных рыб мокросоленого способа консервирования. Модификацию сырья шкур речных рыб проводили плазмой по режиму:

Плазмообразующий газ – Аргон;

Давление в камере $P=26,6$ Па;

Расход газа $G=0,04$ г/с;

Мощность разряда $W_p=1,80$ кВт;

Продолжительность обработки $t=3$ минуты;

Частота генератора f – 13,56 МГц.

2. Расчет экономической эффективности

Технология экономического расчета основана на определении экономического эффекта за счет сокращения продолжительности полного цикла производства для выпуска готовой кожи, снижения расхода химических материалов, повышения качества продукции.

Таблица 1 – Затраты от обработки ПНЭИ исследуемого материала

Затраты	Единицы измерения	Показатели
Плазменная установка, Р	руб.	2300000
Время работы установки в день, $T_{уст}$	час.	$8 \times 1 = 8$
Стоимость киловатт часов, $C_{кч}$ *	руб.	5,90 руб.
Энергопотребление установки, W	кВт/ч	122
Обслуживание оборудования, $O_{об}$, $5\% \cdot P$	руб.	125000
Амортизация установки**, Ам	руб.	167500

* - тариф на электроэнергию на ООО «Ялкын»,

** - амортизационные отчисления рассчитаны исходя из срока полезного использования установки 15 лет ($T_{экс} = 15$ лет), норма амортизации составила 6,7% ($N_{экс} = 1/15 = 0,067$).

В таблице 2 представлен расчет заработной платы рабочих, обслуживающих плазменную установку.

Таблица 2 - расчет заработной платы рабочих, обслуживающих плазменную установку.

Затраты	Единицы измерения	Показатели
Заработная плата оператора, З	руб.	60000
Количество человек, обслуживающих плазменную установку, К	чел.	1
Отчисление на соц. Страхование (30%), С _ц	руб.	18000

Дополнительные затраты при внедрении ПНЭИ с целью модификации дермы исследуемых рыб составляют:

а) затраты на электроэнергию, при $T_{рд}=245$ рабочих дней:

$$Z_э = W \times T_{уст} \times T_{рд} \times C_{кч} = 122 \times 8 \times 245 \times 5,9 = 1295168.$$

б) расходы на оплату труда (РОТ в расчете на 12 месяцев)

$$РОТ = (Z + C_{ц}) \times K \times 12 = (60000 + 18000) \times 1 \times 12 = 936000.$$

г) суммарные затраты на годовую программу:

$$Z = A_m + O_{об} + Z_э + РОТ = 167500 + 12500 + 1295168 + 936000 + 2300000 = 4711168 \approx 4.7 * 10^6.$$

В таблице 3 представлены результаты расчета экономической эффективности до и после внедрения ПНЭИ кожи из шкур речных рыб.

Таким образом, годовой экономический эффект от внедрения метода модифицирования ПНЭИ кожи из шкур речных рыб в технологическом процессе производства составляет $5,8 \cdot 10^6$ руб. в год.

На основании проведенных производственных испытаний и результатов, полученных в докторской диссертации Ахвердиева Р.Ф. разработанная технология производства натуральных кож из шкур сазана и щуки с применением ПНЭИ внедрена на предприятии.

Докторант

Ахвердиев Р.Ф.

Главный технолог



Капралова Г.Н.

Таблица Б.1 — Процессы и операции производства кожи из шкур морских рыб

№ п/п	Процессы и операции производства	Оборудование	ЖК	Температура, °С	Длительность, минут, часов	Химические реагенты, %, г/дм ³	Контроль и порядок выполнения
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Промывка с обезжириванием	Подвесной барабан	4	18-20	30 мин. – 60 минут	Проточная вода, ПАВ неионогенный, 3 г/дм ³	Загрузка сырья, вращение, слив воды, осаленность поверхности не допускается
2	Подсушка шкурок, сгонка чешуи и мездрение	В расстил	—	—	60 мин.	—	Содержание влаги до 40%
3	Взвешивание сырья	Весы электронные	—	—	—	—	Погрешность ±10 г.

Методики производства кож из шкур рыб

Приложение Б
(обязательное)

Продолжение таблицы Б.1

1	2	3	4	5	6	7	8
4	Обработка ПНЭИ Мощность разряда =1,55 кВт; Давление = 26,6 Па; f = 13,56 МГц; Расход газа=0,04 г/с	ВЧ плазменная установка	—	—	3 мин.	Плазмообразующий газ аргон	—
5	Промывка	Подвесной барабан	—	18-20	30 мин.	ПАВ "Lenor" - 1 г/дм ³ ПАВ "Nika" – 3 %	
6	Промывка	Подвесной барабан	—	18-20	20 мин.	Проточная вода	
7	Отмока	Подвесной барабан	4	20-22	2 - 4 часа	ПАВ "Nika" – 3 г/дм ³ , Отдушка "Lenor" - 1 г/дм ³	Контроль содержания влаги (не менее 65%) и температуры сваривания

Продолжение таблицы Б.1

1	2	3	4	5	6	7	8
8	Промывка	Подвесной барабан	—	18-20	20 мин.	Проточная вода	
9	Золение	Подвесной барабан	4	20-22	1 - 2 часа	Ca(OH) ₂ =8 г/дм ³ Na ₂ S=0,6 г/дм ³	Контроль процесса: наличие напора, температура сваривания
10	Промывка	Подвесной барабан	5	20-22	20 мин.	Проточная вода	
11	Взвешивание	Весы					
12	Обеззоливание	Подвесной барабан	3	20-22	40-60 мин.	(NH ₄) ₂ SO ₄ - 3 %	Контроль процесса: фенолфталеин на срез голя, окрашивание не допускается
13	Промывка	Подвесной барабан	-	18	10 минут	Проточная вода	
14	Пикелевание	Подвесной барабан	3	20	60 – 90 мин.	NaCl = 6-7% Al квасцы = 5% HCOOH – 0,3%	В течении 10 минут вращаем с NaCl, далее добавляем алюминиевы квасцы; на срез индикатор бром крезол зеленый, срез должен окраситься в желтый цвет
15	Дубление	Подвесной барабан	3	22-24	9 - 12 часов	NaCl = 20 г/дм ³ Cr – 1% (считая на Cr ₂ O ₃) NaHCO ₃ =0,6% Al квасцы = 5%	В барабан дается NaCl, далее - вращение 10 мин., затем вносится в три приема Cr через 15 мин. Спустя три часа смотрят прокрас и дают NaHCO ₃ в 2 приема. Готовность проверяют через 5 часов: температуру сваривания и продубленность.

Продолжение таблицы Б.1

1	2	3	4	5	6	7	8
16	Промывка	Подвесной барабан		22	10 - 20 мин.	Проточная вода	
17	Пролежка	Стеллаж			12 часов		
18	Обработка ПНЭИ Мощность разряда =1,60 кВт; Давление = 26,6 Па; Расход газа = 0,04 г/с;	ВЧ плазменная установка	—	—	3 мин.	Плазмообразующий газ аргон	—
20	Промывка	Подвесной барабан		50-55	20- 30 мин.	Проточная вода	
21	Крашение	Подвесной барабан	3	55 - 60	90 – 100 мин.	NH ₃ =0,1% Краситель: кислотно-оранжевый – 2% НСООН – 0,5%	
22	Жирование	Подвесной барабан	3	55 - 60	60 - 90 мин.	Универсал Н – 12% "Nika" – 1% "Lenor" – 1% НСООН – 0,2%	Осаленность не допускается

Окончание таблицы Б.1

1	2	3	4	5	6	7	8
23	Пролежка	Стеллаж	—	—	10 -12 часов	—	Для равномерного распределения жира по структуре дермы
24	Разбивка	Скоба					
25	Подсушка	В расстил		40 - 45	4 - 5 часов		До влажности 20-24 %
26	Разбивка	Скоба					Кожа должна стать мягкой на ощупь
27	Подсушка	В расстил			2 - 3 часа	естественная	До влажности 14 – 16%
28	Закрепление поверхности кожи с подсушкой	лицевой с Стол				Nicolak	Сохранение лицевой поверхности кожи от внешних воздействий

Таблица Б.2 — Процессы и операции производства кожи из шкур речных рыб

№ п/п	Процессы и операции производства	Оборудование	ЖК	Температура, °С	Длительность, минуты, часы	Химические реагенты, %, г/дм ³	Контроль и порядок выполнения
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Промывка	Барабан	—	18-20	20 мин.	—	На проточной воде
2	Обезжиривание (при необходимости)	Барабан	4	20 -22	40 мин.	Неионогенный ПАВ —3%	Загрузка сырья, вращение, слив воды, осаленность поверхности не допускается
3	Подсушка, сгонка чешуи и мездрение	В расстил		естественная	40 -60 мин.		Содержание влаги – не более 40%
4	Обработка ПНЭИ Мощность разряда =1,8 кВт; Давление = 26,6 Па; Расход газа = 0,04 г/с		—		3 мин.	Газ — Аргон - 100%	

Продолжение таблицы Б.2

1	2	3	4	5	6	7	8
5	Промывка	Барабан	—	18-20	60 мин.	ПАВ "Nika" - 5%,	Загрузка сырья, дача ПАВ
6	Промывка	Барабан	—	18-20	30 мин.	ПАВ "Lenor" — 1%	Вращение, слив
7	Промывка	Барабан	—	18-20	20 мин.		На проточной воде
8	Отмока - обезжиривание	Барабан	5	20 - 22	1 - 4 часа	ПАВ "Nika" - 5%, Отдушка "Lenor"=1 %	Контроль: содержание влаги не менее 65% и температура сваривания
9	Промывка	Барабан	—	20 - 22	30 мин.		На проточной воде
10	Золение	Барабан	4	20 - 22	60 - 120 мин.	Ca(OH) ₂ - 20-25 г/дм ³ Na ₂ S - 2 г/дм ³	Контроль: органолептический должен быть нажор голя
11	Промывка	Барабан	—	20 - 22	20 мин.	—	На проточной воде
12	Обеззоливание	Барабан	3	20-22	40 - 60 мин.	(NH ₄) ₂ SO ₄ – 3 – 3.5 %	Контроль: на срез индикатор фенолфталеин – окраска не допускается

Продолжение таблицы Б.2

1	2	3	4	5	6	7	8
13	Промывка	Барабан	—	20- 22	10 мин.	—	На проточной воде
14	Пикелевание	Барабан	3	20- 22	60 - 90 часа	NaCl=7 % Al квасцы =5% HCOOH – 0,3%	10 мин. Вращение с NaCl, далее даем Al-квасцы и HCOOH. Контроль: на срез индикатор бромкрезол зеленый, срез должен окрашиваться в желтый цвет
15	Дубление	Барабан	3	22- 24	9-12 часов	NaCl = 20 г/дм ³ Cr – 1% (считая на Cr ₂ O ₃) NaHCO ₃ =0,6%	В барабан дается NaCl, вращение 10 минут, в три приема вносится СХД через каждые 10 минут. Через три часа проверяют окрас и вносят NaHCO ₃ в 2 приема через 10 минут. Через 5 часов дубления проверяют продубленность и температуру сваривания.
16	Пролежка	Стеллаж	—	—	10 - 16 часов		
17	Обработка ПНЭИ Мощность разряда =1,85 кВт;	ВЧ плазменная установка			3 мин.	Плазмообразующий газ аргон	

Окончание таблицы Б.2

1	2	3	4	5	6	7	8
	Давление = 26,6 Па; Расход газа = 0,04 г/с; f = 13,56 МГц		—	—			
18	Промывка	Барабан		50	20 мин.		
19	Крашение (при необходимости)	Барабан	4	65°C	1,0-2,0 часа	Кислотные красители 1% - 2% HCOOH – 0,5%	
20	Жирование	Барабан	3	55-60	60 минут	Универсал Н – 12% "Nika" – 1% "Lenor" – 1% HCOOH – 0,2%	Осаленность не допускается
21	Пролежка	Стеллаж	—	—	до 8 часов	—	Для распределения жира в дерме
22	Сушка с фиксацией	-	-	45 - 45°C	4 - 6 часов		Хромовый полуфабрикат содержит влаги после сушки 14 – 16%
23	Разбивка	Скоба					Кожа должна быть мягкой
24	Отделочные операции, измерение площади и сдача на склад						

Таблица Б.3 — Методика производства кож из шкур морских рыб – горбуши

№ п/п	Процессы и операции производства	Оборудование	ЖК	Температура, °С	Длительность, час, мин.	Химические реагенты, %, г/дм ³	Контроль и порядок выполнения
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Промывка	Подвесной барабан	5	18-20	30 минут	Проточная вода	Загрузка сырья, вращение, слив воды
2	Обезжиривание	Подвесной барабан	3	35-40	1 час	ПАВ "Nika" -5 г/дм ³	Проверка осаленности шкуры
3	Сгонка чешуи	Подвесной барабан	—	—	—	—	Наличие чешуи не допускается
4	Промывка	Подвесной барабан	—	18-20	30 минут	Проточная вода	Загрузка сырья, вращение, слив воды
5	Подсушка	Рамная сушиллка при естественных условиях	—	18-20	—	—	Содержание влаги до 40%. Фиксация по периметру на скобах.
6	Взвешивание сырья	Весы электронные	—	—	—	—	Погрешность ±10 г.

Продолжение таблицы Б.3

1	2	3	4	5	6	7	8
7	Обработка ПНЭИ Мощность разряда =1,55 кВт; Давление = 26,6 Па; f= 13,56 МГц; Расход газа = 0,04 г/с	ВЧ плазменная установка	—	—	3 минуты	Инертный газ аргон	—
8	Отмока с КФС-ИПС	Подвесной барабан	5	18- 20	2-4 часа	ПАВ "Nika" - 5%, Отдушка "Lenor"=1%, Смола КФС- ИПС=0,5%	Контроль: обводненность не менее 65 %
9	Промывка	Подвесной барабан	5	18- 20	30 минут	Проточная вода	Загрузка сырья, вращение, слив воды
10	Золение	Подвесной барабан	4	18- 20	1 час	$\text{Ca}(\text{OH})_2=8 \text{ г/дм}^3$ $\text{Na}_2\text{S}=0,6 \text{ г/дм}^3$	Контроль процесса: наличие нажора, температура сваривания
11	Промывка	Подвесной барабан	5	18- 20	10 минут	Проточная вода	
12	Обеззоливание	Подвесной барабан	2,5	18- 20	1 час	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4=2,5 -$ 3,0 %	Контроль процесса: капля фенолфталеина на срез, окрас не допускается

Продолжение таблицы Б.3

1	2	3	4	5	6	7	8
13	Промывка	Подвесной барабан	5	18-20	10 минут	Проточная вода	
14	Промывка	Подвесной барабан	5	18-20	10 минут	Проточная вода	
15	Пикелевание	Подвесной барабан	1,5	18-20	1-1,5 часа	NaCl=5% Al квасцы =5%	В течении 10 минут вращаем с NaCl, далее добавляем алюминиевые квасцы.
16	Дубление	Подвесной барабан	2	18-20	8-10 часов	NaCl=50 г/дм ³ Al квасцы =5% ПАВ "Lenor" = 1% СХД=0,5%, (считая на Cr ₂ O ₃) NaHCO ₃ =0.6%	В течении 10 минут вращаем в растворе с NaCl. Далее добавляем Al квасцы + "Lenor" через 60 мин. СХД Контроль - температура сваривания хромового полуфабриката
17	Пролежка	Стеллаж	—	—	24 час	—	—
18	Разбивка на скобе	—	—	—	—	—	По всей площади
19	Шлифование с мездряной стороны						По всей площади
20	Взвешивание полуфабриката	Весы электронные	—	—	—	—	Погрешность ±1 г.

Окончание таблицы Б.3

1	2	3	4	5	6	7	8
21	Обработка ПНЭИ: Мощность разряда = 1,60 кВт; Давление = 26,6 Па; f = 13,56 МГц; Расход газа = 0,04 г/с	ВЧ плазменная установка	—	—	3 мин	Плазмообразующий газ аргон	—
22	Промывка	Подвесной барабан	—	20-40	10 минут	Проточная вода	Загрузка полуфабриката, вращение, слив воды
23	Промывка	Подвесной барабан	5	40-50	30 минут	Проточная вода	
24	Жирование	Подвесной барабан	1,5	50-55	30 - 60 минут	Жир Pellen GLH=12%, GLS=4%,	Осаленности кожи не должно быть
25	Пролежка	Стеллаж	—	—	12 часов	—	Для равномерного распределения жира по структуре дермы
26	Сушка	Рамная сушилка		40-45	4-6 часов	—	Сушка в закреплённом состоянии до содержания влаги 14-16%
27	Разбивка	На косе	—	—	—	—	Для придания мягкости кожи
28	Обрядка, измерение площади	Измерительная машина	—	—	—	—	Измерение площади

Таблица Б.4 — Методика производства кожи из шкур речных рыб – судака

№ п/п	Процессы и операции производства	Оборудование	ЖК	Температура, °С	Длительность, час, мин.	Расход материалов, %, г/дм ³	Режим работы
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Взвешивание	Весы	—	—	—	—	—
2	Промывка	Барaban	—	18-20	60 минут	ПАВ "Nika"—5%	—
3	Промывка	Барaban	—	18-20	30 минут	ПАВ "Lenor"—1%	—
4	Сгонка чешуи	Барaban	—	18-20	20 минут	—	—
5	Подсушка	Рамная сушилка	—	18-20	—	—	До содержания влаги менее 40%
6	Обработка ПНЭИ Мощность разряда =1,8 кВт; Давление = 26,6 Па; f = 13,56 МГц; Расход газа = 0,04 г/с		—	-	3 минуты	Газ — Аргон - 100%	

Продолжение таблицы Б.4

1	2	3	4	5	6	7	8
7	Отмока с КФС-ИПС	Барабан	5	20	2-3	ПАВ "Nika" - 5%, Отдушка "Lenor"=1 %, Смола КФС-ИПС=0,3%	Загрузка сырья, Контроль отмоки - шкура должна быть мягкой по всей площади (обводненность кожной ткани - не менее 65 %) и проверяется температура сваривания.
8	Золение	Барабан	4	20	1 час	Ca(OH) ₂ =8 г/дм ³ Na ₂ S=0,6 г/дм ³	Контроль: органолептический д.б. нажор голя
9	Промывка	Барабан	—	20	20 мин	—	На проточной воде
10	Обеззоливание	Барабан	3	20-22	40 мин	Сульфат аммония-3%, ПАВ "Nika"-1%	Контроль: на срез индикатор фенолфталеин – окраска не допускается
11	Промывка	Барабан	—	20-22	10 мин	—	На проточной воде
12	Пикелевание	Барабан	2	20-22	1-1,5 часа	NaCl=5% Al квасцы =5%	Контроль: на срез индикатор бромкрезол зеленый, срез должен окрашиваться в желтый цвет

Продолжение таблицы Б.4

1	2	3	4	5	6	7	8
13	Дубление	Барабан	2	20-22	8-10 часов	NaCl=50 г/дм ³ Al квасцы =5% Хромовый дубитель - 0,5% (в пересчете на оксид хрома), Бикарбонат натрия - 0,6%	Дают соль+ кожа через 10 мин. дают Al квасцы + ПАВ Ленор через 60 мин в 3 приема дают раствор Cr через каждые 10 мин. Через 3 часа смотрят прокрас и дают раствор NaHCO ₃ в 2 приема через 10 ми. Через 5 часов проверяем продубленность на температуру сваривания.
14	Пролежка	Стеллаж	—	—	24 час	—	—
15	Разбивка на скобе	—	—	—	—	—	По всей площади
16	Шлифование с мездряной стороны						По всей площади
17	Взвешивание полуфабриката	Весы электронные	—	—	—	—	Погрешность ±1 г.

Окончание таблицы Б.4

1	2	3	4	5	6	7	8
18	Обработка ПНЭИ: Мощность разряда =1,85 кВт; Давление = 26,6 Па; f = 13,56 МГц; Расход газа = 0,04 г/с	ВЧ плазменная установка	—	—	3 мин	Плазмообразу ющий газ аргон	—
19	Промывка	Барабан	—	30-40	10 мин	—	—
20	Промывка	Барабан	—	50-55	10 мин	—	На проточной воде
21	Жирование	Барабан	2	60	30 - 60 мин	Эскатан GLH=13% ПАВ "Nika" - 2% ПАВ "Lenor" - 1%	Проверяем прожированность осаленность не допускается
22	Пролежка	—	—	—	24 часа	—	Контроль температуры сваривания
23	Сушка	Рамная сушилка		50-55°	4 часа		
24	Разбивка	На косе					
25	Обрядка, измерение площади	Измерительна я машина					