

Научный журнал «Костюмология» / Journal of Clothing Science <https://kostumologiya.ru>

2024, Том 9, № 2 / 2024, Vol. 9, Iss. 2 <https://kostumologiya.ru/issue-2-2024.html>

URL статьи: <https://kostumologiya.ru/PDF/08TLKL224.pdf>

2.6.16. Технология производства изделий текстильной и легкой промышленности (технические науки)

**Ссылка для цитирования этой статьи:**

Машкина, В. А. Исследование структурных превращений дермы шкуры методом ЭПР в процессе выделки /

В. А. Машкина, М. Н. Машкин // Костюмология. — 2024. — Т. 9. — № 2. — URL:

<https://kostumologiya.ru/PDF/08TLKL224.pdf>

**For citation:**

Mashkina V.A., Mashkin M.N. Study of structural transformations of the dermis of the skin by the EPR method in the process of dressing. *Journal of Clothing Science*. 2024;9(2): 08TLKL224. Available at:

<https://kostumologiya.ru/PDF/08TLKL224.pdf>. (In Russ., abstract in Eng.)

УДК 544.463; 675.02; 621.9.048.6; 543.429.22

**Машкина Валентина Александровна**

Москва, Россия

Независимый исследователь

Кандидат технических наук, доцент

E-mail: [vmashkina@yandex.ru](mailto:vmashkina@yandex.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6792-8960>

РИНЦ: [https://elibrary.ru/author\\_profile.asp?id=725306](https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=725306)

**Машкин Михаил Николаевич**

ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

Доцент

Кандидат технических наук, доцент

E-mail: [mnmashkin@yandex.ru](mailto:mnmashkin@yandex.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6734-4292>

РИНЦ: [https://elibrary.ru/author\\_profile.asp?id=112638](https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=112638)

## Исследование структурных превращений дермы шкуры методом ЭПР в процессе выделки

**Аннотация.** Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследовано влияние виброжидкостной выделки кожи на концентрацию свободных радикалов в дерме шкуры. Механическая низкочастотная активация жидкостных процессов обработки кожевенного и мехового сырья может приводить к образованию радикалов. Концентрация свободных радикалов может служить мерой интенсивности механического воздействия на макроструктуру коллагеносодержащих веществ. Остаточное количество свободных радикалов не имеет возможности рекомбинировать за счёт стерических затруднений и может служить мерой разупорядоченности макромолекулярной структуры коллагена дермы шкуры, полученной за счёт предыдущей обработки. С целью исследования образования свободных радикалов в дерме шкуры крупного рогатого скота и шубной овчины в процессе выделки после различных операций сняли спектры ЭПР образцов кожевенного и мехового сырья, полуфабриката и готовой кожи. Результаты проведённого исследования указывают на наличие в дерме шкуры радикалов различного вида и сложный характер их изменения в процессе проведения технологических операций кожевенного и мехового производства. Для исследования влияния виброжидкостной обработки кожевенного сырья провели измерение характеристик синглета центральной части спектра ЭПР образцов, обработанных на операциях виброжидкостной отмоки и виброжидкостного зольения, а также необработанного сырья. В качестве выходного параметра принято количество радикалов в 100 а.е.м. сухого вещества

образца. По результатам эксперимента, обработанных методом группового учёта аргументов, получены линейные и нелинейные модели для выявления зависимости количества радикалов от входных параметров обработки и характеристик кожевенного сырья. Характеристики сигнала свободных радикалов образцов кожевенного сырья в процесс обработки на подготовительных операциях выделки кожи зависит от условий и технологических параметров их выполнения. Проведённое исследование позволяет сделать вывод, что при виброжидкостных подготовительных операциях кожевенного и мехового производств процессы носят экстремальный характер. При этом происходит значительное расщепление структуры дермы шкуры с сопутствующими процессами механодеструкции, способствующими образованию свободных радикалов. Область минимума количества свободных радикалов при длительности обработки 12 мин и температуре обрабатываемого раствора 33°C наиболее приемлема для виброжидкостной обработки.

**Ключевые слова:** коллаген; дерма шкуры; виброжидкостная обработка; вибровоздействие; электронный парамагнитный резонанс; метод группового учёта аргументов; свободный радикал

### Введение

Концентрация неспаренных электронов существенно определяет процессы массопереноса в макроструктуре коллагеносодержащих веществ. Известно, что концентрация неспаренных электронов коррелирует с мощностью переноса ионов натрия в коже. «Переносчик» ионов натрия представляет собой полиэлектролит с отрицательными зарядами [1; 2].

Механическая низкочастотная активация жидкостных процессов обработки кожевенного и мехового сырья может приводить к образованию радикалов при деструкции белков по известному механизму [3–6]. В процессе интенсивного механического воздействия на коллагеносодержащее вещество наряду с механодеструкцией может происходить необратимое при данной температуре взаимное перемещение отдельных участков цепей, т. е. нарушение исходной упаковки макромолекул. Это нарушение упаковки макромолекул в жёстких полимерах приводит к полной дезориентации относительного расположения структурных элементов, причём кристаллическая структура «аморфизуется», а плотность полимеров резко снижается [3–6]. Этот эффект, очевидно, может иметь место в кристаллических участках макроструктуры коллагена при фиксации разупорядоченной в процессе механической активации структуры, что может привести к росту объёмного выхода кожи.

Концентрация свободных радикалов, с учётом изложенного может служить мерой интенсивности механического воздействия на макроструктуру коллагеносодержащих веществ. Однако при механической активации жидкостных процессов обработки кожевенного и мехового сырья в водных растворах затрудняется получение спектров ЭПР обработанных образцов за счёт высокой диэлектрической проницаемости воды. Обезвоживание образцов коллагена сырья и полуфабриката при помощи сушки, приводит к перестройке их макроструктуры. Очевидно, снижение концентрации радикалов в образцах после сушки [7] связано с их рекомбинацией [8–10]. Остаточное количество свободных радикалов, по-видимому, не имеет возможности рекомбинировать за счёт стерических затруднений и может служить мерой разупорядоченности макромолекулярной структуры коллагена дермы шкуры, полученной за счёт предыдущей обработки.

## Исследование методом ЭПР процессов выделки кожи и меха

С целью исследования образования свободных радикалов в дерме шкуры крупного рогатого скота и шубной овчины в процессе выделки после различных операций сняли спектры ЭПР образцов кожевенного и мехового сырья, полуфабриката и готовой кожи.

### *Объекты, методы и средства исследования*

Спектры снимали на приборе Varian E-109. Образцы обработанного сырья и полуфабриката высушивали в естественных условиях при комнатной температуре до постоянной массы. Съёмку спектров парного кожевенного сырья производили в жидком азоте в течение 4–5 ч после забоя животного.

Волос чёрного цвета на образцах кожевенного сырья удалён стрижкой. В качестве метки использовали сигналы ЭПР  $Mn^{2+}$ . Образцы массой 0,1–0,3 г фиксировали в открытом конце ампулы с внутренним диаметром 2 мм при помощи палочки из кварцевого стекла диаметром 1 мм и помещали в рабочую зону спектрометра.

Спектры кожевенного сырья, в процессе выделки кож для низа обуви хромтитансинтаноциркониевого метода дубления<sup>1</sup> на кожевенном заводе Новосибирского производственного кожевенно-обувного объединения «Объ» (1984 г.), приведены на рисунках 1–4.

### *Результаты исследования*

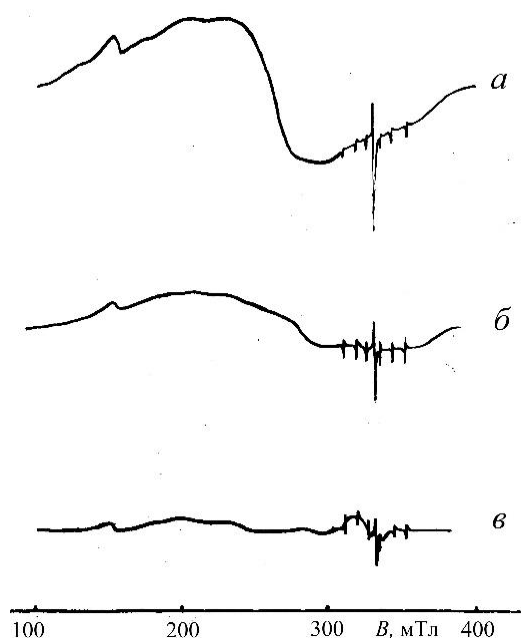
Анализ полученных спектров ЭПР показывает, что в полосе от 100 до 400 мТл при рабочей частоте спектрометра 9,312 ГГц, они имеют сложную структуру с основными элементами, содержащимися на спектре готовой кожи (рис. 4). В процессе проведения технологических операций качественные изменения претерпевает центральная часть спектра. В готовой коже центральный сигнал представлен симметричным синглетом с  $g = 2,0033$  и полушириной  $\Delta B = 0,8$  мТл (рис. 5). Примерно такие же характеристики имеет этот сигнал в нативном образце (в парном сырье) и на последующих операциях выделки кожи.

Спектры ЭПР образцов сырья шубной овчины сухосолёного метода консервирования, после виброжидкостных отмоки и пикелевания, а также после совмещённого пикелевания-дубления-жирования приведены на рисунках 6, 7. Виброжидкостную отмоку и пикелевание проводили на установке и по методике, описанном в работе<sup>2</sup>, при частоте вибровоздействия 50 Гц. Виброжидкостная отмока образцов шубной овчины массой 5 г проведена при концентрациях гидрокарбоната натрия 2 и 5 г/дм<sup>3</sup>, жидкостном коэффициенте (ЖК) разном 7, длительности обработки 5 мин.

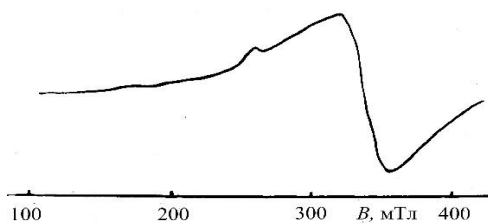
Начальная температура обрабатываемого раствора +18, конечная +40°C. Виброжидкостное пикелевание образцов шубной овчины массой 12 г после виброжидкостной отмоки проведено при концентрациях веществ в пикельном растворе, г/дм<sup>3</sup>: хлорида натрия — 40, серной кислоты — 2, уксусной кислоты — 1 при длительности обработки 2 мин, ЖК равном 3, начальной температуре обрабатываемого раствора 18, конечной 33°C.

<sup>1</sup> Справочник кожевника (технология) / Н.А. Балберова, А.Н. Михайлов, Е.И. Шуленкова, В.А. Кутьин; Под ред. канд. техн. наук Н.А. Балберовой. — М.: Легпромиздат, 1986. — 272 с.

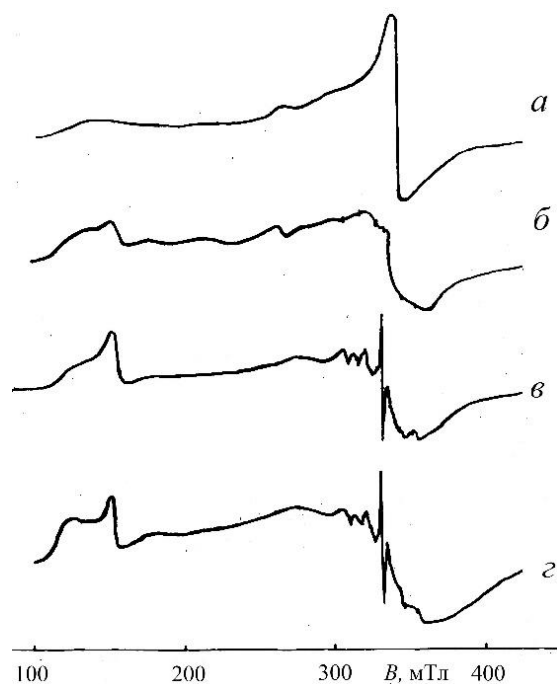
<sup>2</sup> Горячева Л.В. Исследование в области интенсификации технологических процессов кожевенного производства. Дисс. канд. техн. наук. — М., 1982. — 164 с.



**Рисунок 1.** Спектры ЭПР кожевенного сырья при 9,312 ГГц:  
*а* — парного; *б* — после зольения; *в* — после обеззоливания (рисунок авторов)



**Рисунок 2.** Спектр образца голья при 9,312 ГГц после хромирования (рисунок авторов)



**Рисунок 3.** Спектры ЭПР образцов полуфабриката кожи для низа обуви:  
*а* — после титано-циркониевого дубления; *б* — после нейтрализации; *в* — после дубления синтаннами; *г* — после жирования (рисунок авторов)

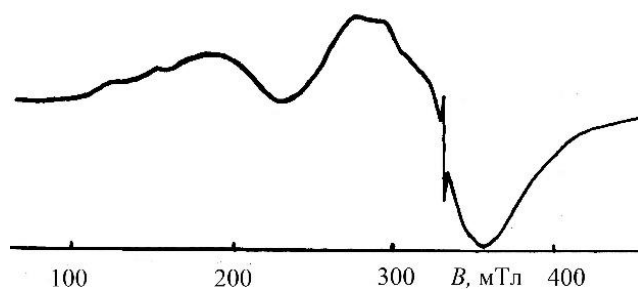


Рисунок 4. Спектр образца кожи для низа обуви при 9,312 ГГц (рисунок авторов)

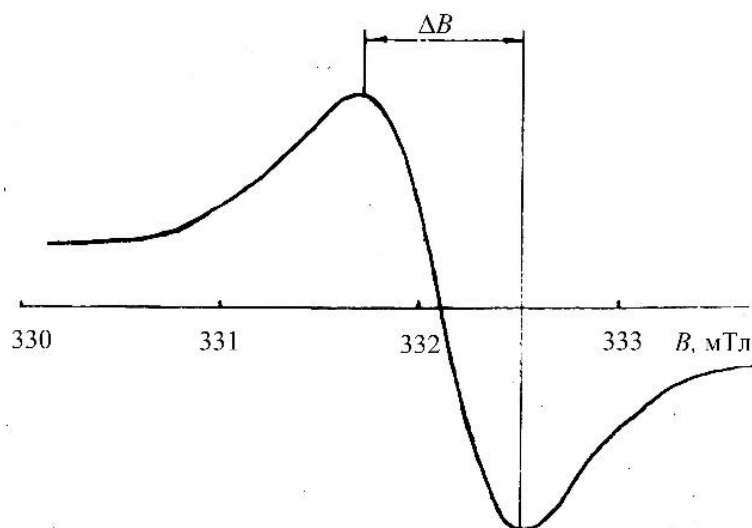


Рисунок 5. Синглет центральной части спектра ЭПР образца кожи для низа обуви (рисунок авторов)

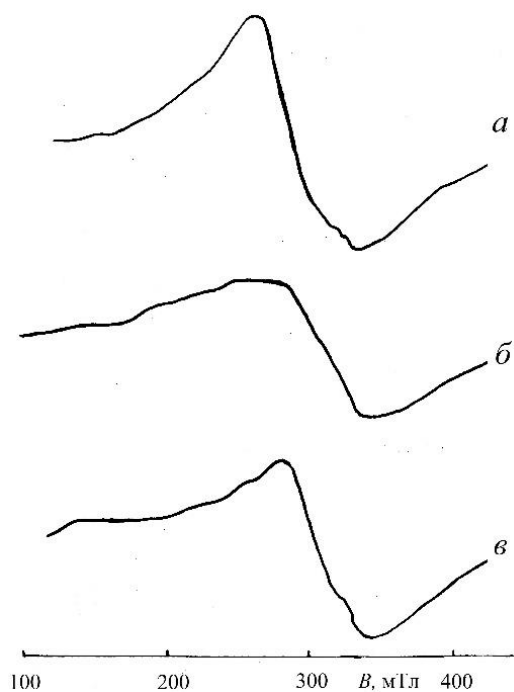
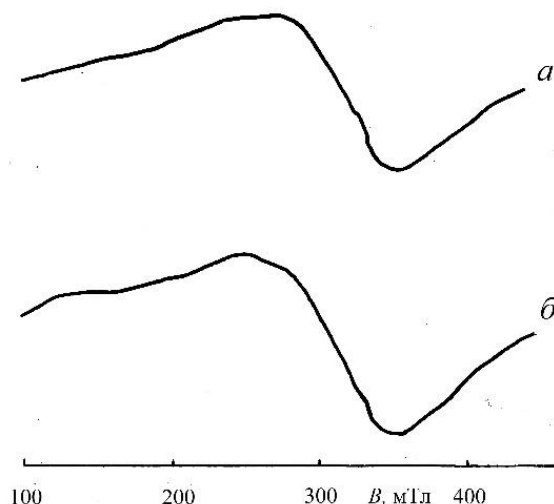


Рисунок 6. Спектры ЭПР образцов шубной овчины:  
а — сырье сухосоленое; б, в — после виброжидкостной отмоки,  
концентрация  $\text{NaHCO}_3$  — 5 и 2 г/дм<sup>3</sup>, соответственно (рисунок авторов)



**Рисунок 7.** Спектры ЭПР образцов шубной овчины после виброжидкостного пикелевания: а, б — обработанные на виброжидкостной отмоке при концентрациях  $\text{NaHCO}_3$  — 5 и 2 г/дм<sup>3</sup>, соответственно (рисунок авторов)

Результаты проведённого исследования указывает на наличие в дерме шкуры радикалов различного вида и сложный характер их изменения в процессе проведения технологических операций кожевенного и мехового производства. Спектры ЭПР исследованных образцов представлены широкими сигналами большой интенсивности от парамагнитных примесей и синглетом центральной части спектров от свободных радикалов (рис. 1–7). Наиболее интенсивные процессы расщепления дермы шкуры овчины и кожевенного сырья происходят на операциях отмоки и пикелевания при выделке кожи и меха, а также — золения при выделке кожи, что приводит к существенному изменению вида спектров ЭПР (рис. 1–4, 6, 7). Результаты анализа полученных спектров дают основание выбрать центральный синглет от свободных радикалов в качестве характеристики интенсивности механических процессов в условиях виброжидкостной обработки шкур.

### Влияние виброжидкостной обработки на дерму шкуры

С целью исследования влияния виброжидкостной обработки кожевенного сырья провели измерение характеристик синглета центральной части спектра ЭПР образцов, обработанных на операциях виброжидкостной отмоки и виброжидкостного золения, а также необработанного сырья.

### Объекты, методы и средства исследования

Виброжидкостную обработку проводили на установке и по методике, описанной в работе<sup>2</sup>, при частоте виброударных воздействий 50 Гц. Обработка образцов на операции отмоки проведена при концентрациях сульфида натрия 0,2 и 0,6 г/дм<sup>3</sup> при длительности виброжидкостного воздействия 5 мин. При проведении операции виброжидкостного золения концентрации сульфида натрия и гидроксида кальция варьировали по матрице полного факторного эксперимента 2<sup>2</sup> в пределах 0,2–0,6 г/дм<sup>3</sup> и 5–15 г/дм<sup>3</sup>, соответственно. Длительность виброжидкостного золения составляла от 3 до 11 мин. Спектры образцов кожевенного сырья и голья без лицевого слоя, отделённого от дермы ниже волосяных сумок, высушенных при температуре 128°C до постоянной массы в пределах 0,02–0,06 г, приведены на рисунках 8–10. По полученным спектрам, на основе сигнала эталона (рис. 8), рассчитали

количество свободных радикалов (КР) на 100 а.е.м. высушенных образцов. Расчётные данные и результаты эксперимента, приведённые в таблице, обработаны модифицированной программой идентификации сложных объектов, реализующей алгоритм метода группового аргументов.<sup>3</sup>

В качестве входных параметров  $X_1$ – $X_{11}$  (табл.) приняты:

$X_1$  — влагосодержание образцов голя после зольения, в %;

$X_2$  — изменение окраски среза образцов голя после зольения из матово-белого в темно-серый, в %;

$X_3$  — концентрация сульфида натрия в зольном растворе в г/дм<sup>3</sup>;

$X_4$  — концентрация гидроксида кальция в зольном раствор в г/дм<sup>3</sup>;

$X_5$  — длительность виброжидкостного зольения, мин;

$X_6$  — максимальное значение температуры обрабатывающего раствора при отмоке, °С;

$X_7$  — длительность виброжидкостной отмоки, мин;

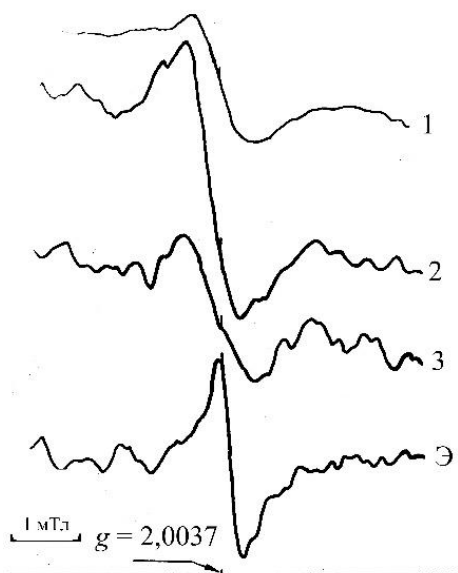
$X_8$  — степень разрушения слоя эпидермиса, %;

$X_9$  — влагосодержание образцов после виброжидкостной отмоки, в %;

$X_{10}$  — концентрация сульфида натрия в отмочном растворе, в г/дм<sup>3</sup>;

$X_{11}$  — влагосодержание образцов кожевенного сырья до обработки, в %.

В качестве выходного параметра КР принято количество радикалов в 100 а.е.м. сухого вещества образца, представленное в таблице в виде  $10^8 \times \text{КР}$ , обозначенное символом  $Y$ .

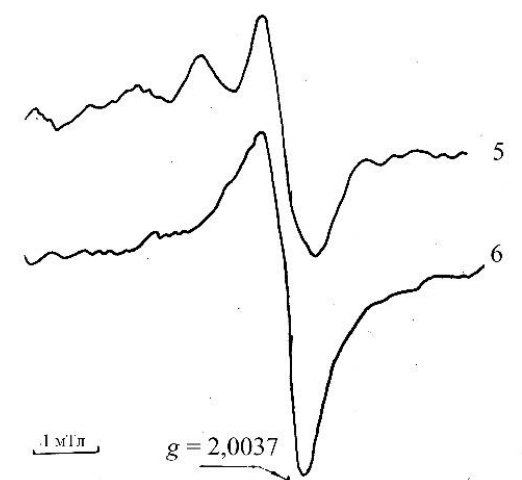


**Рисунок 8.** Спектры ЭПР кожевенного сырья и эталона:

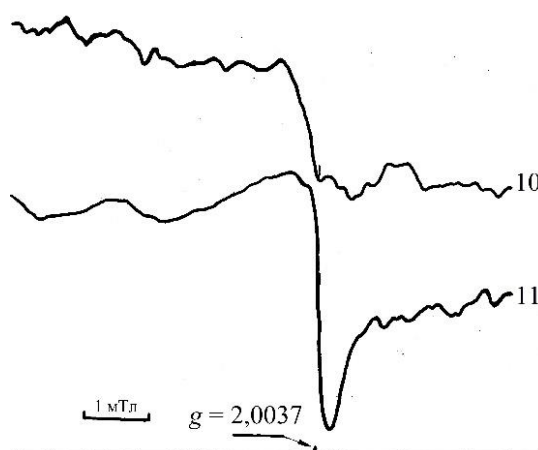
1, 2, 3 — образцы кожевенного сырья мокросоленого метода консервирования;

Э — эталон *weak rich*,  $1,35 \cdot 10^{13}$  центров (рисунок авторов)

<sup>3</sup> Справочник по типовым программам моделирования / А.Г. Ивахненко, Ю.В. Коппа, В.С. Степашко и др.; Под ред. А.Г. Ивахненко. — К.: Техника, 1980. — 184 с.



**Рисунок 9.** Спектры ЭПР кожевенного сырья после виброжидкостной отмоки: 5, 6 — номера образцов (табл.) (рисунок авторов)



**Рисунок 10.** Спектры ЭПР кожевенного сырья после виброжидкостного зольения: 10, 11 — номера образцов (табл.) (рисунок авторов)

### Обработка результатов исследования

Произведена идентификация линейными и нелинейными моделями зависимости  $Y$  от входных параметров обработки и характеристики кожевенного сырья ( $X_1$ – $X_{11}$ ) при значении обучающей последовательности равной  $K_1 = 6$  и проверочной —  $K_2 = 5$  (табл.). При идентификации линейной моделью концентрации радикалов  $Y$  получена следующая зависимость (4-е решение, 3-го ряда, среднеквадратичная ошибка (СКО) равна 4,86):

$$Y = +32,41 - 0,439X_4 - 1,36X_7 + 0,078X_8 - 7,41X_{10}. \quad (1)$$

При идентификации нелинейной моделью — (4-е решение, 6-го ряда, СКО — 0,75):

$$\begin{aligned} 6\text{-й ряд,} & \quad Y = +15,94 + 22,88Z_4; \\ 5\text{-й ряд,} & \quad Z_4 = -0,0001 + 0,0183K_4 + 0,982K_9; \\ 4\text{-й ряд,} & \quad K_4 = -0,0008 + 0,0254L_4 + 0,976L_{11}; \\ & \quad K_9 = -0,0044 + 0,00748L_9 + 0,886L_{11} - 1,715L_9L_{11} + 1,885(L_9)^2; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned}
 & \text{3-й ряд,} & L_4 = +0,0082 - 0,0579M_4 + 1,04M_7; \\
 & & L_9 = +0,198 - 2,35M_9 + 2,37M_8 - 3,16M_9M_8 + 4,047(M_9)^2; \\
 & & L_{11} = -0,0860 - 1,17M_{11} + 2,34M_7 - 5,016M_{11}M_7 + 5,01(M_{11})^2; \\
 & \text{2-й ряд,} & M_4 = +0,0304 + 0,141N_4 + 0,6327N_9 + 0,921N_4N_9; \\
 & & M_7 = +0,568 - 0,899N_7 - 1,51N_{11} + 4,388N_7N_{11}; \\
 & & M_8 = +0,632 - 1,657N_8 - 1,045N_6 + 4,74N_8N_6; \\
 & & M_9 = +0,1457 + 0,180N_9 + 0,894(N_9)^2; \\
 & & M_{11} = -0,204 + 0,785N_{11} + 0,611N_9; \\
 & \text{1-й ряд,} & N_4 = +0,704 - 0,028X_4 - 0,476X_{10} - 0,0023X_4X_{10}; \\
 & & N_6 = +1,66 - 0,0482X_6 + 0,00546X_8; \\
 & & N_7 = +0,607 - 0,0927X_7 + 0,00532X_8; \\
 & & N_8 = +0,498 + 0,00415X_8 - 0,0254X_5 - 0,000492X_8X_5; \\
 & & N_9 = +11,76 - 0,202X_9 - 21,9X_{10} + 0,381X_9X_{10}; \\
 & & N_{11} = +22,96 - 0,406X_{11} - 2,57X_5 + 0,046X_{11}X_5.
 \end{aligned}$$

Таблица

**Концентрация радикалов в высушенных образцах кожевенного сырья и голя при различных параметрах обработки на операциях отмоки и зольения. Обучающая последовательность**

Параметры	Номера образцов обучающей последовательности, K1 = 6					
	10	11	8	9	7*	5 <sup>2)</sup>
X <sub>1</sub> , %	51,93	61,74	64,05	65,56	65,29	54,18
X <sub>2</sub> , %	30	20	10	30	20	0
X <sub>3</sub> , г/дм <sup>3</sup>	0,2	0,6	0,2	0,6	0,2	0
X <sub>4</sub> , г/дм <sup>3</sup>	15	5	15	5	5	0
X <sub>5</sub> , мин	8	8	11	11	3	0
X <sub>6</sub> , °C	31,2	31,3	31,2	31,3	22,0	31,2
X <sub>7</sub> , мин	5	5	5	5	0	5
X <sub>8</sub> , %	70	0	70	0	0	70
X <sub>9</sub> , %	55,42	59,44	54,42	59,44	50,42	55,42
X <sub>10</sub> , г/дм <sup>3</sup>	0,2	0,6	0,2	0,6	0	0,2
X <sub>11</sub> , %	54,18	55,40	54,18	55,40	55,42	54,18
Y = 10 <sup>8</sup> ·КР	22,34	19,51	19,40	23,21	25,72	36,85
Параметры	Номера образцов проверочной последовательности, K2 = 5					
	6**	4**	1***	2***	3***	
X <sub>1</sub> , %	55,40	55,42	55,42	54,18	55,40	
X <sub>2</sub> , %	0	0	0	0	0	
X <sub>3</sub> , г/дм <sup>3</sup>	0	0	0	0	0	
X <sub>4</sub> , г/дм <sup>3</sup>	0	0	0	0	0	
X <sub>5</sub> , мин	0	0	0	0	0	
X <sub>6</sub> , °C	31,3	32,7	22,0	22,0	22,0	
X <sub>7</sub> , мин	5	5	0	0	0	
X <sub>8</sub> , %	0	90	0	0	0	
X <sub>9</sub> , %	59,44	83,00	55,42	54,18	55,40	
X <sub>10</sub> , г/дм <sup>3</sup>	0,6	0,6	0	0	0	
X <sub>11</sub> , %	55,40	55,42	55,42	54,18	55,40	
Y = 10 <sup>8</sup> ·КР	15,94	33,78	28,88	38,82	25,86	

Примечания: \* — золёные образцы без виброжидкостной отмоки; \*\* — образцы, обработанные только на виброжидкостной отмоке; \*\*\* — образцы исходного кожевенного сырья мокросоленого способа консервирования, бычина, развес 26 кг

Для упрощения вида зависимости подставили в уравнение (2) средние значения  $X_4 = 4,09$ ;  $X_7 = 3,18$ ;  $X_8 = 27,3$ ;  $X_{10} = 0,27$ , определённые из таблицы, общие тенденции влияния которых получены в уравнении (1), а также —  $X_{11} = 55$ , подстановка которого снижает порядок уравнения (2). Затем производили последовательную подстановку средних значений  $X_6 = 28$ ;  $X_9 = 58,8$ ;  $X_5 = 5,73$ ; в порядке: I —  $X_6$  и  $X_9$ , II —  $X_9$  и  $X_5$ , III —  $X_5$  и  $X_6$ . При подстановке I получили нелинейную зависимость:

$$Y = +40,72 - 2,142X_5 + 0,0477(X_5)^2 + 0,00237(X_5)^3, \quad (3)$$

имеющую минимум при  $X_5 = 11,9$ ,  $Y = 21,6$ .

Подстановка II даёт нелинейную зависимость:

$$Y = +541,3 - 31,783X_6 + 0,4873(X_6)^2, \quad (4)$$

имеющую минимум при  $X_6 = 32,6$ ,  $Y = 22,95$ . Функциональная зависимость, полученная при подстановке III, представлена полиномом 8-й степени, реализующего зависимость близкую среднему значению  $Y = 33$ , полученному при среднем значении  $X_9$ .

### Обсуждение результатов

Результаты исследования показывают, что характеристики сигнала свободных радикалов образцов кожевенного сырья в процессе обработки на подготовительных операциях выделки кожи зависят от условий и технологических параметров их выполнения. Исследование концентрации свободных радикалов кожевенного сырья в процесса проведения виброжидкостной обработки на подготовительных операциях кожевенного производства показало, что с увеличением: концентрации гидроксида кальция и длительности обработки при виброжидкостном золении, концентрация сульфида натрия и максимального значения температуры обрабатывающего раствора виброжидкостной отмоки, — количество свободных радикалов уменьшается, см. уравнения (1–4) и таблицу. Количество свободных радикалов находится в прямой зависимости от степени разрушения эпидермиса, см. уравнение (1). Кроме того, по уравнениям (3) и (4), выражающим функциональную зависимость количества свободных радикалов от параметров обработки, возможно существование минимума количества свободных радикалов в области максимального значения температуры обрабатывающего раствора при отмоке —  $33^\circ\text{C}$  и при длительности виброжидкостного золения — 12 мин.

Анализ полученных данных показывает, что повышение концентрации гидроксида кальция при золении и концентрации сульфида натрия при отмоке, в условиях виброжидкостной обработки способствует увеличению степени расщепления кожевенного сырья. При этом отмечено снижение концентрации свободных радикалов за счёт их акцептирования. Снижение количества свободных радикалов при росте температуры обрабатывающего раствора при отмоке и увеличении длительности золения в условиях виброжидкостной обработки, по всей видимости, связано с повышением подвижности молекулярных цепей коллагена. Повышение длительности золения и температуры обрабатывающего раствора при отмоке свыше 12 мин и  $33^\circ\text{C}$  соответственно приводит к повышению количества свободных радикалов, что, по-видимому, связано с углублением механической деструкции дермы за счёт вибровоздействия.

### Заключение

Проведённое исследование позволяет сделать вывод, что при виброжидкостных подготовительных операциях кожевенного и мехового производств процессы носят экстремальный характер. При этом происходит значительное расщепление структуры дермы кожи с сопутствующими процессами механодеструкции, способствующими образованию

свободных радикалов. Область минимума количества свободных радикалов при длительности обработки 12 мин и температуре обрабатываемого раствора 33°C, очевидно, наиболее приемлема для виброжидкостной обработки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Джипа Я.И. Медико-биологические аспекты применения методов электронного парамагнитного резонанса. — М.: Наука, 1983. — 528 с.
2. Вода в полимерах: [сборник] / под ред. С.Роуланда; пер. с англ. А.Л.Иорданского, В.С.Лившица под ред., предисл. Г.Е.Зайкова. — М.: Мир, 1984. — 555 с.
3. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1978. — 384 с.
4. Михайлов А.Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки. — М.: Легкая индустрия, 1971. — 527 с.
5. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. — М.: Химия, 1967. — 232 с.
6. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. — М.: Высшая школа, 1972. — 232 с.
7. Лычников Д.С. Влияние СВЧ-излучения на коллаген дермы шкур крупного рогатого скота. — Изв. ВУЗов. Технология лёгкой промышленности, 1985, т. 28, № 1, с. 57–62. Борхунова Е.Н., Шафранов В.В., Слесаренко Н.А., Реброва Г.А. Структурные и конформационные изменения коллагена после низкотемпературной и СВЧ-деструкции // В сборнике: Вопросы физико-химической биологии в ветеринарии. Сборник научных трудов к 40-летию ВБФ и 110-летию С.И.Афонского. Редколлегия: Воронин Е.С. (отв. ред.) и др., Москва, 2006. С. 263–271.
9. Сарваров Ф.С., Гришкин В.В. Теория рекомбинации ион-радикалов с большим числом магнитных ядер с учётом переноса электронов // В сборнике: Проектирование и исследование технических систем. Межвузовский научный сборник. Министерство образования и науки РФ; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Камская государственная инженерно-экономическая академия". Набережные Челны, 2011. С. 5–20.
10. Кулешова Н.В., Семенычева Л.Л., Лузин И.А., Астанина М.В., Цветков А.И. Изменение молекулярно-массовых характеристик коллагена, выделенного из шкур рыб, при облучении СВЧ излучением // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2017. Т. 9. № 2. С. 40–44.

**Mashkina Valentina Alexandrovna**

Moscow, Russia

E-mail: [vmashkina@yandex.ru](mailto:vmashkina@yandex.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6792-8960>

RSCI: [https://elibrary.ru/author\\_profile.asp?id=725306](https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=725306)

**Mashkin Mikhail Nikolaevich**

Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

E-mail: [mnmashkin@yandex.ru](mailto:mnmashkin@yandex.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6734-4292>

RSCI: [https://elibrary.ru/author\\_profile.asp?id=112638](https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=112638)

## Study of structural transformations of the dermis of the skin by the EPR method in the process of dressing

**Abstract.** Electron paramagnetic resonance (EPR) was used to study the effect of vibro-liquid leather dressing on the concentration of free radicals in the dermis of the skin. Mechanical low-frequency activation of liquid processing processes of leather and fur raw materials can lead to the formation of radicals. The concentration of free radicals can serve as a measure of the intensity of the mechanical impact on the macrostructure of collagen-containing substances. The residual amount of free radicals cannot be recombined due to steric difficulties and can serve as a measure of the disorder of the macromolecular structure of the collagen of the dermis of the skin, obtained due to previous processing. In order to study the formation of free radicals in the dermis of cattle hide and fur coat sheepskin in the process of dressing after various operations, EPR spectra of samples of skin and fur raw materials, semi-finished products and finished leather were obtained. The results of the study indicate the presence of radicals of various types in the dermis of the skin and the complex nature of their changes in the process of technological operations of leather and fur production. In order to study the effect of vibro-liquid treatment of leather raw materials, the singlet characteristics of the central part of the EPR spectrum of samples processed by vibro-liquid soaking and vibro-liquid liming, as well as untreated raw materials, were measured. The output parameter is the number of radicals in 100 AU of the dry matter of the sample. Based on the results of the experiment, processed by group data processing, linear and nonlinear models were obtained to identify the dependence of the number of radicals on the input processing parameters and characteristics of the raw hide. The characteristics of the free radical signal of samples of leather raw materials in the process of processing at the preparatory operations of leather dressing depend on the conditions and technological parameters of their implementation. The conducted study allows us to conclude that the processes are extreme in vibro-liquid preparatory operations of leather and fur production. At the same time, there is a significant splitting of the structure of the dermis of the skin with the accompanying processes of mechanical destruction, which contribute to the formation of free radicals. The area of the minimum number of free radicals with a treatment duration of 12 minutes and a temperature of the treatment solution of 33°C is most suitable for vibro-liquid treatment.

**Keywords:** collagen; skin dermis; vibro-liquid treatment; vibration exposure; electron paramagnetic resonance; group method of data handling; free radical