

УДК 675.023=83

В.І.ЛІЩУК, А.Г.ДАНИЛКОВИЧ, кандидати техн. наук
(Київський національний університет технологій та дизайну)

Деформаційні властивості голини і готової шкіри

It has been shown that the extent of derma structure opening, its tumour and hydrothermal stability can be regulated by the concentration of alkali reagents. Obtained blosse according to its low-waste liming technology at water-to-pelt ratio 1,0...1,5 possesses moderate tumour (21,0...21,5%) that gives the possibility to obtain elastic leathers with increased leather area yield.

Формування структури голини під час переробки шкіряної сировини в шкіру відбувається завдяки глибоким змінам у характері міжмолекулярних та внутрішньоструктурних взаємодій поліпептидних ланцюгів колагену. Глибокі структурні перетворення, в свою чергу, визначають фізико-механічні показники як голини, так і готової шкіри. При цьому на стадії зоління формується структура голини, яка визначає специфіку наступних хімічних процесів і властивості шкіри. Досить висока їх чутливість до структурних особливостей колагенового матеріалу дає можливість оцінити вплив технологічних параметрів процесу його формування на комплекс важливих експлуатаційних властивостей. В зв'язку з цим ефективним є використання методу фізико-механічних досліджень для вивчення перетворення голини, сформованої у процесах відмочування-зоління, в готову шкіру під час розробки нової технології [1].

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом даної публікації є дослідження деформаційних властивостей голини і одержаної з неї шкіри, сформованої в широких інтервалах рідинних співвідношень «робочий розчин—напівфабрикат» під час відмочування-зоління. Технологічний процес здійснювали за маловідхідною технологією вапняно-сульфідного зоління з використанням для відмочування 0,5% карбонату натрію від маси сировини великої

рогатої худоби (бичок) мокросолоного консервування за температури $28 \pm 1^\circ\text{C}$ і рідинних коефіцієнтів (РК) 0,5...3. Голину після зоління промивали та відбирали по 10 зразків з чепрака і поли товщиною 4 мм після спливування нижнього шару дерми з підшкірною клітковиною на двоїльно-стрічкової машині та визначення хімічного складу, мас. %: білкової речовини — 93,7; золи — 2,3.

Далі голину знезолювали, м'якшили, пікелювали, дубили сполуками хрому, жирували і висушували за діючою технологією. Витрата хімічних матеріалів для знезолювання-м'якшення становила, % від маси голини: 2,8 — сульфату амонію і 0,2 підшлункової залози активністю 200 од./г за тієї ж температури. Витрата дубителя в розрахунку на оксид хрому — 1,4%, а жирових речовин — 6%. Результати хімічного аналізу напівфабрикату наведено в табл. 1.

Деформаційні характеристики голини одержували за допомогою консистометра Хеллера за температури 20°C в інтервалі напружень 1...5 кПа. Види деформацій (пружна, еластична, залишкова) визначали після максимального навантаження зразка. Деформацію зразків вимірювали індикатором з ціною поділки 0,01 мм за сталої напруженості. Ступінь бубняви визначали гравіметричним методом за збільшенням маси зразків до і після зоління. Еластичні властивості шкір (товщина $1,4 \pm 0,2$ мм) визначали на приладі оперативного випробовування шкіри [2] за показником меридіанного видовження ϵ_w , %, після 1-го і 10-го піднімання пуансону в інтервалі навантажень $(10...25) \times 9,8\text{Н}$ протягом 30 с з наступною витримкою 5 с після розвантаження. Проводили хімічний аналіз і визначали гідротермічну стійкість зразків голини та напівфабрикату відповідно до методик [3].

Постановка завдання

Метою роботи є визначення залежності пружно-пластичних властивостей та гідротермічної стійкості голини і шкіри від концентрації реагентів в робочому розчині під час відмочування-зоління.

ТАБЛИЦЯ 1. Хімічний склад напівфабрикату «крас»

Вміст речовин, мас. %, в розрахунку на абсолютно суху речовину	Значення рідинного коефіцієнта				
	0,5	1	1,5	1,5*	3
Білків	79	77,8	77,6	79,5	78,9
Мінеральних	5	5,4	5,4	4,8	5,1
Оксиду хрому (III)	3,5	4,1	4,2	3,4	3,8
Жирових	8,2	8,3	8,2	8	7,8

Примітка. * — варіант зоління без відмочування.

ТАБЛИЦЯ 2. Властивості напівфабрикату після зоління і дублення

Показник	Значення показника за варіантами				
	1	2	3	4	5
Рідинний коефіцієнт	0,5	1	1,5	1,5*	3
Ступінь бубняви голини, %	17	21	21,5	16	26,5
Гідротермічна стійкість, $^\circ\text{C}$: голини напівфабрикату	58	54	54	60	57
	103	107	108	98	102

Примітка. * — варіант зоління без відмочування.

Результати та їх обговорення

Різновидність фізико-хімічних властивостей в структурі колагену дерми та їх залежність від наявності води у ній під час формування структури голини можуть бути виявлені у разі дослідження властивостей, які мають релаксаційну природу і пов'язані з переміщенням елементів фібрилярної структури колагену. Технологічний процес перетворення шкур ссавців в шкіру починається із взаємодії сильно гідрофільних реагентів з білковою системою гідрофільної природи і супроводжується перерозподілом води між ними. В свою чергу, це викликає відповідну зміну обводненості шкіряної сировини внаслідок перерозподілу міжмолекулярних взаємодій води з білком і реагентами, а також гідрофобних взаємодій в колагені. Перерозподіл взаємодій залежить від параметрів технологічного процесу.

Результат дослідження ступеня обводненості та гідротермічної стійкості подано в табл. 2. Наведені дані свідчать про зростання ступеня бубняви голини з підвищенням РК, однак у варіанті без відмочування шкіряної сировини цей показник знижений на 5,5% і голина за обводненістю знаходиться на рівні зразка, одержаного за РК 0,5. Гідротермічна стійкість цих зразків має найменшу розбіжність: найвище значення — до дублення і найнижче — після дублення. Із збільшенням РК і ступеня обводнення гідротермічна стійкість досягає екстремального значення для голини і напівфабрикату у варіантах 2 і 3. При цьому спостерігається максимальна різниця між гідротермічною стійкістю відповідних зразків до і після дублення. Зразки варіанта 5, як і варіанта 1, відзначаються зростанням гідротермічної стійкості голини та її незначним зниженням для напівфабрикату.

Ефекти, що спостерігаються, зумовлені низкою причин. Насамперед зміною структури робочого розчину внаслідок зростання РК і, відповідно, характером взаємодії з структурними елементами шкіряної сировини. При цьому суттєву роль відіграє співвідношення між концентрацією хімічного реагенту і білкового матеріалу. Відповідно до кластерної моделі водних розчинів електролітів [4] з підвищенням концентрації іонів Ca^{2+} , OH^- , Na^+ збільшується ступінь структурованості робочих розчинів, а, відповідно, зменшується їх дифузійна

здатність і вплив на колагенову структуру дерми. Це potwierджується тим, що під час зоління шкіряної сировини без відмочування за РК 1,5, в ній міститься значна кількість електроліту, і голина виявляє бубняву, аналогічну відмоченому зразку, що залився за РК 0,5.

З підвищенням температури підсилюється рухливість молекул води, послаблюється міцність водневих зв'язків, насамперед в гідрофобних міжжиткових ділянках спіралізованих поліпептидних ланцюгів колагену [5], при цьому збільшується імовірність утворення нових зв'язків у випадку меншої бубняви колагену дерми. Відповідно до цього гідротермічна стійкість, що визначається динамічною рівновагою сил, які утримують поліпептидну спіраль в напруженому стані за даного температурного впливу на неї, та пружними силами спіралі, змінюється екстремально. Підвищена гідротермічна стійкість голини, одержаної за РК 0,5 може бути зумовлена нерівномірною її прозеленістю та недостатньою гідратацією, що безпосередньо пов'язано з недостатнім розкриттям волокнистої структури колагену.

Таким чином, за РК в межах 1...1,5 можна одержати голину з помірним ступенем бубняви, із зниженою гідротермічною стійкістю, що вказує на задовільне розкриття структурних елементів колагену дерми. Це сприятиме дифузії дубильних сполук в міжмікрофібрилярні проміжки, утворені в процесі зоління під час формування структури голини.

Дослідження комплексу деформаційних властивостей голини (рис. 1) показують, що збільшення напруженості супроводжується зростанням деформаційної здатності голини для всіх РК, особливо в пухких ділянках, якими є поли. Це potwierджується зростанням в 2...3 рази тангенса кута функціональної залежності деформації голини поли щодо чепрака від напруженості за винятком зразків, отриманих за РК 0,5. Це можна пояснити недостатнім їх водопоглинанням, однак щільніша чепрачна ділянка характеризується дещо більшою деформацією щодо зразків, отриманих за вищих РК, що викликається, очевидно, меншим внутрішнім опором до деформування недостатньо обводненої структури дерми. За РК 3 зразки мають надмірну бубняву і внаслідок великих внутрішніх напружень виявляють найменшу деформаційну здатність.

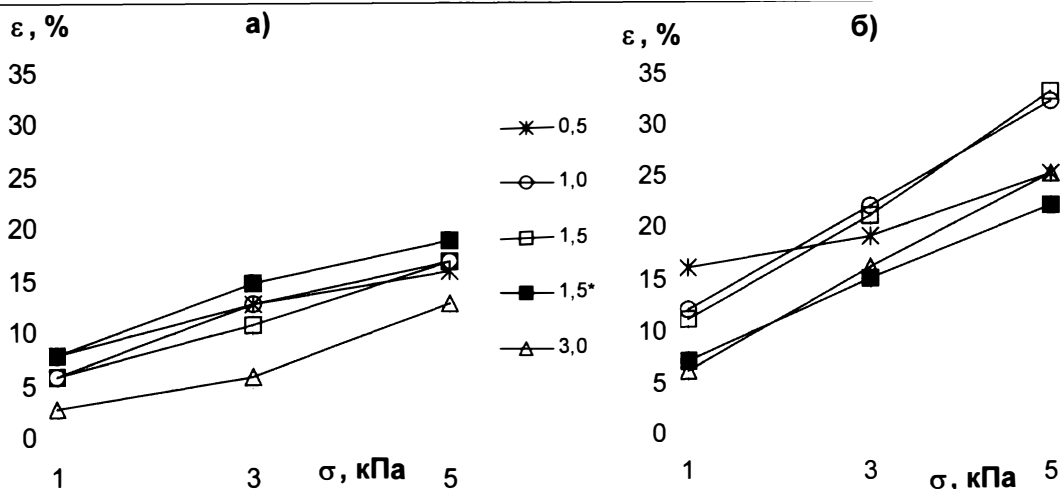
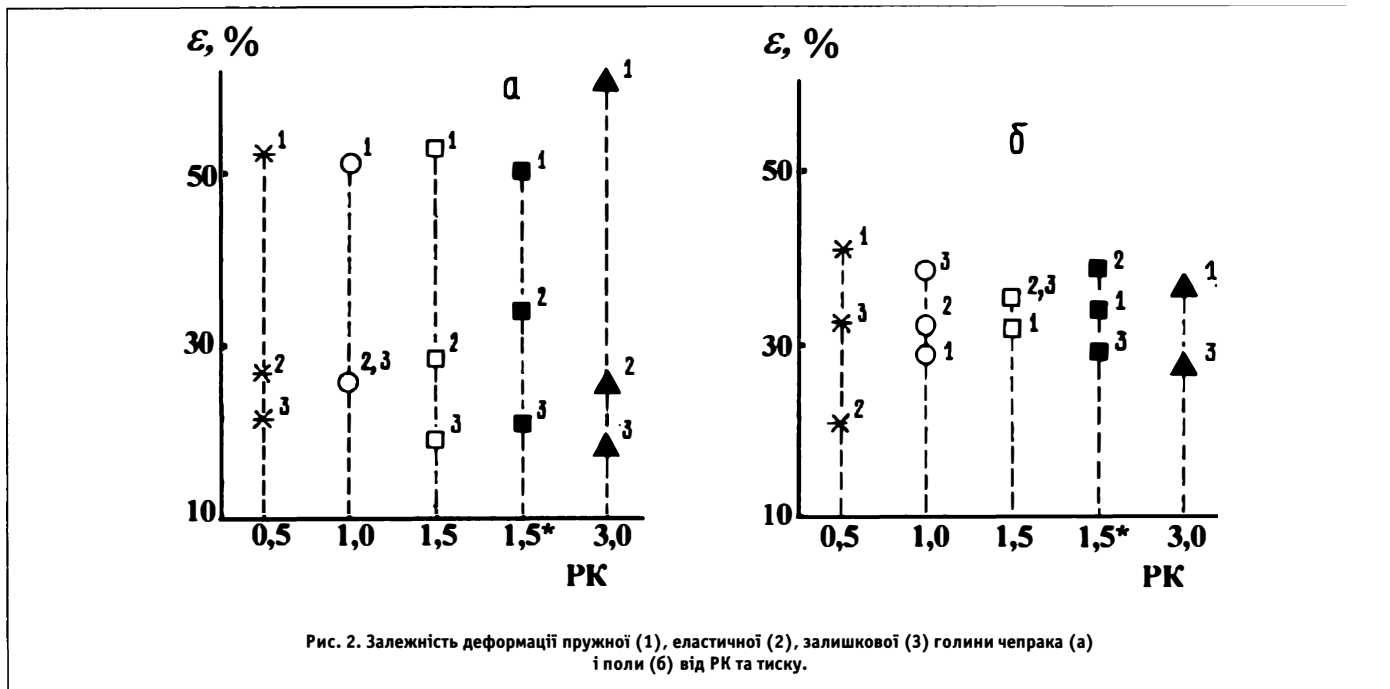


Рис. 1. Залежність деформації голини чепрака (а) і поли (б) від навантаження та РК: 0,5; 1,0; 1,5; 1,5* (без відмочування); 3,0.



Особливо чітко проявляється вплив концентрації лужних реагентів на структурні зміни дерми та деформаційні властивості голини в характері залежності видів деформації від РК. Як видно з рис. 2, найбільшу пружність і найменшу залишкову деформацію мають зразки голини чепрачної ділянки, отримані за РК 3. При цьому спостерігається зростання залишкової з одночасним зниженням пружної деформації периферійних ділянок, що пов'язано з характером орієнтації колагенових волокон. За найменшого РК досить значною є залишкова деформація припольних ділянок за заниженого значення еластичної складової деформації, що пояснюється недостатньою обводненістю зразків, хоча на чепрачній ділянці цей ефект не виявляється. Найліпше співвідношення видів деформацій, як це видно з рис. 2б, спостерігається за РК 1,5...1,0 для зразків припольної ділянки.

При цьому в чепрачній ділянці проявляється незначне підвищення залишкової деформації за РК 1,0, а поли проявляють досить високу деформованість. Зразки голини, отримані без відмочування, мають мінімальну деформованість.

Сферичне дослідження шкіри, отриманої за маловідхідною технологією (рис. 3, криві 1, 3), показало, що вона, порівняно із зразками, отриманими за традиційною технологією (криві 2, 4), має вищу еластичність. При цьому з підвищенням еластичності шкіри спостерігається зниження лінійної ділянки деформаційної залежності від навантаження. Цей ефект підсилюється із збільшенням циклів навантаження пуансона на зразок шкіри, що свідчить про підвищення рухливості пучків колагенових волокон у разі її циклічного деформування.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що завдяки цілеспрямованій зміні концентрації лужних реагентів під час відмочування-зоління можна регулювати ступінь розкриття структури колагену дерми, її бубняву та гідротермічну стійкість голини, що сприятиме рівномірній стабілізації у разі дублення. Доведено, що за РК в межах 1...1,5 формується голина з бубнявою 21...21,5%, яка має сприятливі співвідношення пружних та пластичних показників. Шкіра, одержана за маловідхідною технологією відмочувально-зольних процесів, має таку гідротермічну стійкість, яка здатна забезпечити високу еластичність шкіри та її максимально можливий вихід за площею — 92...93% від маси зеленої голини.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Журавский В.А. Малоотходная технология кожевенного производства. — М.: Легпромбытиздат, 1993. — 128 с.
2. ГОСТ 29078-91. Кожа. Методы испытаний сферическим растяжением. — Введ. 01.07.92. — М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР. — 12 с.
3. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра. — К.: КДУТД, 1999. — 428 с.
4. Крестинг Р.Е. Водные кластеры и взаимодействия в системе мембрана—вода // Синтетические мембраны. — М.: Химия, 1991. — С. 172—178.
5. Уруджев Р.С., Мирзалиева А.А. Температура текучести коллагена кожи и ее практическое значение // Кожевенно-обувная пром-сть. — 2004. — №4. — С. 24.

