

Колесник Т.О., Андреева О.А., проф.

Київський національний університет технологій та дизайну

ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ПЕРГАМЕНТУ

Анотація. Стаття присвячена вдосконаленню технології виробництва шкіряного пергаменту у напрямку підвищення ступеня екологізації та ресурсозбереження, що досягається шляхом застосування сучасних ферментних препаратів і вітчизняного природного мінералу у підготовчих процесах. Впровадження результатів дослідження сприятиме покращенню складу стічних вод та більш раціональному використанню матеріальних ресурсів.

Ключові слова: шкіряне виробництво; технологія; пергамент; матеріальні ресурси; екологія.

Kolesnyk T., Andreyeva A.

Kyiv National University of Technologies and Design

IMPROVEMENT OF PARCHMENT PRODUCTION TECHNOLOGY

Abstract. The article is devoted to the improvement of the technology for the production of leather parchment in the direction of increasing the degree of greening and resource conservation, which is achieved through the use of modern enzyme preparations and domestic natural mineral in the beamhouse. The implementation of the research results will contribute to the improvement of the wastewater composition and more rational use of material resources.

Keywords: leather production; technology; parchment; material resources; ecology.

Вступ

Основними задачами шкіряної промисловості на теперішній час та найближче майбутнє є вдосконалення екологічно спрямованих, маловідходних виробництв. Поява на ринку нового асортименту шкір, підвищення якості та сортності готової продукції – необхідні умови виживання галузі в умовах конкурентної боротьби за споживача та насиченості товарних ринків. Разом з тим, посилення екологічних вимог до кількісного вмісту шкідливих речовин у стічних водах шкіряних підприємств, збільшення цін на послуги за перероблення та утилізацію відходів обумовлює підвищення собівартості товарів, зниження рентабельності виробництва. Для успішної реалізації продукції необхідне постійне розширення її асортименту, що нерозривно пов'язано із застосуванням нових та вдосконалених технологій на базі сучасних матеріалів. У цьому ракурсі привертає увагу виробництво шкіряного пергаменту (у подальшому просто «пергаменту»), що обумовлено, з одного боку, й досі високим попитом на цей унікальний натуральний матеріал для реставраційних робіт, вишуканих галантерейних і декоративно-ужиткових виробів, музичних інструментів, предметів інтер'єру тощо, а з іншого - невідповідністю технологічного регламенту умовам сьогодення.

Складність вдосконалення технології виготовлення пергаменту обумовлює відсутність нормативної документації з чітким переліком показників якості шкіри. Нові міжнародні стандарти ISO описують пергамент як прозорий або непрозорий висушений матеріал (ISO 15115:2019 Leather – Vocabulary), отриманий зі шкур овець або кіз (ISO 5127:2017 Information and documentation – Foundation and vocabulary). Відповідно до цього відсутність на вітчизняних шкіряних підприємствах відпрацьованої технології та широкої практики виробництва пергаменту спонукає до вдосконалення технологій його виготовлення за умови застосування сучасних поліфункціональних, екологічно ощадних матеріалів. Причому комплекс властивостей пергаменту має задовольняти його цільовому призначенню [1].

Аналіз технологічних особливостей виготовлення пергаменту виявив важливість способу обробки шкури, вибору сировини та відповідних хімічних реагентів [2, 3]. На особливу увагу заслуговують відмочувально-зольні процеси, оскільки саме вони значною мірою визначають властивості майбутнього продукту: його міцність, пружність, щільність, товщину, стан лицьової поверхні. Відомі технології виготовлення пергаменту [4–8] передбачають використання у підготовчих процесах значної кількості гідроксиду кальцію, що призводить до утворення вапняного шламу, а також сульфідів натрію, який суттєво забруднює промислові стоки шкідливими для гідробіонтів сірковмісними сполуками. Тому виникає нагальна потреба у зниженні витрати шкідливих та пошуку більш екологічно безпечних матеріалів.

Удосконаленню підготовчих процесів присвячені дослідження багатьох відомих українських та іноземних вчених [9, 10]. Найбільш перспективні напрями з удосконалення біотехнологічних процесів у виробництві натуральної шкіри пов'язані з ферментативними обробками, які підвищують якість продукції та культуру виробництва, зменшують екологічне навантаження на навколишнє середовище, завдяки чому їх традиційно відносять до «чистих технологій». Серед останніх розробок викликають інтерес роботи присвячені дослідженню природних мінералів у вигляді монтморилоніту, каоліну, цеоліту, які, завдяки особливостям їх структурної організації та високій сорбційній здатності можна успішно застосувати у шкіряній промисловості у якості сорбентів, наповнювачів та різноманітних допоміжних матеріалів [11–13].

Постановка завдання. З урахуванням викладеного сформульовано мету роботи – вдосконалення технології виробництва пергаменту шляхом використання у підготовчих процесах сучасного ферментного препарату та вітчизняного природного мінералу цеоліту для виключення екологічно небезпечного сульфідів натрію, зменшення витрати гідроксиду кальцію без погіршення якості готової продукції. Для досягнення зазначеної мети поставлено завдання дослідити технологічні можливості задіяних у роботі ферментних препаратів та цеоліту; встановити закономірності взаємодії у системі «колаген-хімічний матеріал» на стадії підготовчих процесів виробництва пергаменту з визначенням раціональних умов обробки, їх вплив на довкілля; провести апробацію результатів роботи в умовах виробництва. Для вирішення поставлених завдань у роботі задіяно традиційні фізико-хімічні та сучасні інструментальні методи аналізу, у тому числі – спектроскопічний, мікроскопічний, диск-електрофорез в модифікації «ензим-електрофорез», методи математичної статистики.

Результати досліджень. Вдосконалення технологій виробництва неможливе без формування уявлення про особливості відомих технологій, тобто визначення їх переваг та недоліків. Тому було відтворено та проаналізовано технології виробництва пергаменту, опис яких наведено переважно у публікаціях минулого століття, а також у деяких більш ранніх або пізніх виданнях [4–8].

У якості підходу до вдосконалення виробництва пергаменту проведено порівняльне оцінювання низки відомих технологій та аналіз властивостей шкір, виготовлених за цими технологіями. Встановлено, що технологічний цикл виробництва пергаменту виключає дублення та звичайне для більшості інших видів шкіри оздоблення, проте, передбачає певну послідовність обробки, у якій можна виокремити такі основні блоки: перший блок – підготовчі процеси та операції, основними з яких є відмочування, зоління та зневолошування; сюди можна віднести й знезолування; другий блок – сушильно-зволожувальні процеси та операції; третій блок – власне оздоблення у вигляді пластифікації, шліфування, вибілювання для остаточного формування структури та властивостей шкіри, надання їй належного товарного вигляду.

Проведено комплексне дослідження зміни властивостей отриманого за відомими технологіями пергаменту при дії води, електролітів та штучного старіння [14, 15] з використанням методів визначення гідротермічної стійкості, одновісного розтягування, виплавлення желатину, гель-електрофорезу в поліакриламідному гелі тощо [16].

Експериментально встановлено, що кращими за органолептичною оцінкою показниками хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань є зразки пергаменту, виготовленого за допомогою двостадійного вапняного зоління, і пергаменту-транспаранту для реставраційних потреб, проте, і ці технології не відповідають сучасним вимогам до екологічної чистоти виробництва.

За допомогою незалежних аналітичних методів визначено гетерогенний склад та протеолітичну активність ферментних препаратів, з яких найбільш активним виявився препарат № 5 в діапазоні рН 6,86-9,18.

За результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень встановлено наявність різноманітних функціональних груп та зв'язків у ферментних препаратах, їх взаємодію з азотовмісними, гідроксильними та карбоксильними групами колагену. За загальною кількістю значимих взаємодій у системі «колаген-ферментний препарат» одержано послідовність: (колаген + препарат № 5) > (колаген + препарат № 4) > (колаген + препарат № 3) \approx (колаген + препарат № 2) > (колаген + препарат № 1).

Експериментально підтверджено доцільність проведення процесу відмочування овечої сировини в присутності 0,5% ферментного препарату № 5 та 1,5% карбонату натрію, оскільки після 6-тигодинної обробки вологовміст шкури на 1,1–7,4% вище порівняно з іншими дослідними групами та на 3,9% – з контрольною. Встановлено пряму лінійну залежність між максимальною активністю ферментних препаратів та загальною кількістю взаємодій у системі «колаген-ферментний препарат», а також між загальною кількістю взаємодій у системі «колаген-ферментний препарат» та масовою часткою вологи у шкурі після відмочування.

За допомогою традиційного хімічного та сучасного енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу встановлено хімічний склад цеоліту (вміст вологи 4,9%, мінеральних речовин 88,1%, з них 65,9% припадає на SiO₂), а мікроскопічного аналізу – розмір його частинок (в середньому 150 мкм) [17].

Під час дослідження кінетики процесів сорбції-десорбції перевірено й підтверджено правомірність гіпотези сповільненої дії на шкіряну сировину гідроксиду кальцію при додаванні цеоліту, як речовини з високою адсорбційною здатністю. Розглянуто вплив умов вапняно-сульфідного та безсульфідного зоління з використанням гідроксиду кальцію або натрію в присутності цеоліту на формування структури та властивості шкіряного напівфабрикату та готової шкіри. Встановлено доцільність безсульфідного вапняного зоління в присутності цеоліту, яке дозволяє отримати міцну, наповнену шкіру при зменшеній витраті (або навіть при повному виключенні) екологічно шкідливих матеріалів.

На основі розроблених математичних моделей та багатокритеріальної оптимізації у вигляді узагальненої цільової функції визначено раціональні параметри підготовчих процесів виробництва пергаменту у вигляді ферментативного відмочування та безсульфідного зоління в присутності цеоліту та меншої кількості гідроксиду кальцію.

За результатами проведених досліджень вдосконалено технологію виробництва пергаменту, яка передбачає відмочування сировини ферментним препаратом № 5 у кількості 0,2–0,8% з додаванням 1,5% карбонату натрію при температурі 35–36°C протягом 6,0 год. Процес зоління-зневолошування здійснюється за таких параметрів: РК 4,0, температура 25–26°C, тривалість 18,0 год, витрата гідроксиду кальцію 5,0 г/л, цеоліту – 3,5 г/л. З метою підвищення ступеня бубняви голини, надання дермі необхідних

пружно-пластичних властивостей за 6,0 год до закінчення процесу дозується ще 5,0 г/л гідроксиду кальцію.

Результати лабораторних досліджень підтверджені виробничою апробацією в умовах діючого підприємства ПрАТ «Чинбар». Порівняно з відомою технологією вдосконалена повністю виключає використання екологічно небезпечного сульфиду натрію з процесів відмочування та зоління, на 30% зменшує витрату гідроксиду кальцію; при цьому вихід шкір по площі зростає на 0,5%, межа міцності на 10,2%; через відсутність сульфідів та зменшення в 1,6 рази вмісту гідроксиду кальцію у відпрацьованому зольному розчині покращується склад стічних вод.

Висновок. За результатами проведених досліджень вдосконалено та апробовано у виробничих умовах екологічно орієнтовану технологію виробництва пергаменту з овечої сировини, яка передбачає ферментативне відмочування в присутності сучасного протеолітичного препарату у кількості 0,2–0,8% з додаванням 1,5% карбонату натрію при температурі 35–36°C протягом 6 год. Процес зоління здійснюється зі збереженням шерсті при температурі 25–26°C протягом 18 год, витрата гідроксиду кальцію 5,0 г/л, цеоліту – 3,5 г/л. З метою надання дермі необхідних пружно-пластичних властивостей за 6,0 год до закінчення процесу дозується ще 5,0 г/л гідроксиду кальцію. Порівняно з відомою технологією розроблена повністю виключає використання екологічно небезпечного сульфиду натрію та зменшує витрату гідроксиду кальцію на третину; при цьому підвищуються показники міцності та виходу шкір по площі.

Одержані дані свідчать про реальну можливість покращення екологічної ситуації та ресурсозбереження на підприємствах галузі у разі впровадження результатів дослідження у виробництво.

Список використаної літератури

1. Information and documentation – Foundation and vocabulary. URL: https://www.sis.se/api/document/preview/921836/?fbclid=IwAR31tW6ge8obeuf4vouPbo7rh_8wBDWnsAjLQHUuj_98Umh2t-TLj61jek.
2. Дзендзелюк Л. С., Льода Л. М., Стемпицька Ю. С. Виготовлення пергаменту. *Теорія і практика матеріально-художньої культури: зб. матеріалів VIII електрон. науков. конф.* (Харків, 20 грудня 2006 р.). Харків: ХДАДМ, 2006. С. 17–19.
3. Киреева В. Н. Средневековый пергамент: сравнительный анализ технологий (по историческим и экспериментальным данным): автореф. дис. ... канд. культурол. наук: 24.00.03 – Музееведение, консервация и реставрация историко-культурных объектов. Москва: Моск. НИИ реставрации Мин-ва культ. Рос. Фед, 1998. 16 с.
4. А.с. 260074 СССР, МПК С14С. Способ получения писчего пергамента. В. А. Кутянин (СССР). № 1259373/28-12; заявл. 22.07.1968; опубл. 22.12.1969, Бюл. № 3.
5. А.с. 704990 СССР, МКИЗ С14С 13/00. Способ получения писчего пергамента из шкур. А. М. Игнатов, Л. А. Шлякова, В. Т. Сарычева, М. М. Дорофеев (СССР). № 2471699/28-12; заявл. 29.03.77; опубл. 25.12.79, Бюл. № 47.
6. Patent 4310328 U.S., Appl. № 122,041, C14 C1 / 06. Process for liming pelts of animal hides and skins. Inventors: R. Monsheimer, E. Pfeleiderer. Filed: Feb. 19, 1980; Posted: Jan. 12, 1982.
7. А.с. 30858 Болгария, МКИ С14С 13/00. Метод за получаване на пергамент. П. И. Пенчев, М. Д. Алексиева (Болгария). № 48466 ; заявл. 11.07.80 ; опубл. 25.09.81, Бюл. №7.
8. Гайдаров Л. П. Технология кожи. Москва: Легкая индустрия, 1974. 174 с.
9. Чурсин В. И. Теоретические основы и практика новых нетрадиционных технологий кожевенного производства: автореф. дис. ... д-ра. техн. наук: 05.19.05 – *Технология кожи и меха*. Москва: МГАЛП, 1999. 50 с.
10. Лішук В. І. Наукові основи відмочувально-зольних процесів у виробництві шкіри: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.18 – *Технологія взуття, шкіряних виробів і хутра*. Київ: КНУТД, 2011. 40 с.
11. Сакалова Г. В. Розробка екологічно безпечної технології зоління шкіряної сировини: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.19.05 – *Технологія шкіри та хутра*. Київ: КНУТД, 2001. 147 с.
12. Мокроусова Е. Р., Охмат Е. А., Козарь О. П. Формирование эксплуатационных свойств кож с использованием монтмориллонита. *Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование: материалы IX Международной конференции*. Улан-Удэ: Изд-во ВСГУТУ, 2020. С. 83–92.
13. Марухленко М. О., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Розробка технологічних параметрів хромзбережної технології дублення шкір. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2016. № 2. С. 258–262.

14. Колесник Т. О., Андреева О. А., Ніконова А. В. Дія води та електролітів на властивості шкіряного пергаменту. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2018. № 6 (267). С. 54–57.
15. Kolesnyk T. O., Andreyeva O. A., Nikonova A. V., Savchuk O. M. Investigation of the perspiration resistance and accelerated ageing of parchment. *Materials Science and Engineering: IOP Conference Series*. 2018. Vol. 500. P. 1–6.
16. Raksha N., Halenova T., Vovk T., Savchuk O., Andreyeva O., Nikonova A., Kolesnyk T. The collagen state within the parchment after influence of artificial aging. *Leather and Footwear Journal*. 2019. 19 (2). P. 141–148.
17. Колесник Т. О., Андреева О. А., Фордзюн Ю. І. Дослідження властивостей вітчизняного природного мінералу. Перспективні матеріали та інноваційні технології : Біотехнологія, прикладна хімія та екологія. *Міжнар. наук.-техн. конф., присв. 90-річчю КНУТД і кафедри біотехнології, шкіри та хутра* (Київ, 14–15 травня): зб. тез. Київ: КНУТД, 2020. С. 12.