

УДК 675.043.42

**О ВЛИЯНИИ КОМПОНЕНТОВ ПИКЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ  
НА СТРУКТУРИРОВАНИЕ БЕЛКА ДЕРМЫ****Лутфуллина Г. Г., Берселева М. Ю., Абдуллин И. Ш.**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», РФ, г. Казань

*Изучено влияние компонентов растворов для пикелевания шкур бобра на качественные и количественные показатели химических и физико-механических свойств готового полуфабриката. Проведен сравнительный анализ срезов полученных образцов полуфабриката с использованием микроскопических методов.*

**Ключевые слова:** шкуры бобра, пикелевание, дубление, технология, полуфабрикат, свойства

Совершенствование производства меховой продукции на базе новых технологических решений является одним из основных направлений развития мехового комплекса России.

Обработка пушно-мехового сырья представляет собой сложный, многоступенчатый процесс биохимического характера, использующий разнообразные химические материалы. На основании разработанных к ним требований создается ряд новых экологически чистых, высокоэффективных препаратов для подготовительных процессов, процессов выделки и отделки мехового сырья и полуфабриката и разработаны технологии их применения для различных видов меха.

Рассматривая интенсификацию жидкостных процессов при помощи вспомогательных веществ можно подразделить ее на два направления: за счет обработки вспомогательными веществами в предварительных процессах или в процессе самой обработки. Суть интенсификации при обработке химическими веществами сводится к ускорению самой медленной стадии диффузионного процесса - диффузии химического вещества в структуру дермы.

Суммарная скорость процесса реально может быть повышена за счет предварительной обработки коллагена. Суть такой обработки должна сводиться в первую очередь к увеличению пористости обрабатываемого объекта и к суммарной поверхности пор, образованию большого количества разветвленных пор, то есть каналов для диффузии химического вещества. Важным фактором является и создание условий при такой обработке, предотвращающих образовавшиеся поры от слипания [1].

Качество меховых шкурок формируется на всех стадиях обработки и во многом зависит от подготовительных процессов и процессов выделки.

В меховом производстве процесс пикелевания играет особую роль. Одним из показателей качества выделанных шкурок являются мягкость и пластичность кожаной ткани. Эти свойства зависят от интенсивности разделения волокнистой структуры кожаной ткани (разрыхления). Такое разрыхление достигается в процессе обработки сырья в растворах кислот в присутствии нейтральных солей. С целью закрепления полученных изменений проводится дубление, при котором в результате химического взаимодействия дубителя с белками шкуры достигается необратимое понижение реакционной способности коллагена и тем самым повышаются его водо- и термостойкость, устойчивость к последующим видам обработки [2].

#### ***Постановка задания***

Целью данной работы являлось изучение влияния компонентов пикельного раствора на качественные и количественные показатели химических и физико-механических свойств готового полуфабриката.

#### ***Объект и методы исследований***

Объектами исследования являлись образцы шкур североамериканского бобра пресно-сухого способа консервирования.

Пропикелеванность определялась по появлению белой полоски («сушинки») при сдавливании сгиба кожаной ткани, по рН раствора и микроскопическими методами [3]. Определение температуры сваривания проводилось согласно ГОСТ 938.25-73 на специальном приборе. За температуру сваривания принималось среднее арифметическое результатов испытаний двух образцов, округленное до целого числа. Допустимое отклонение между параллельными определениями не должно превышать 2°C.

рН водной вытяжки кожаной ткани в полуфабрикате определяли по ГОСТ 22829-77 с использованием рН-метра.

Определение нагрузки при разрыве целой шкурки проводилось по ГОСТ 22596-77 на разрывной машине РТ-250, имеющей шкалу нагрузок до 2459 Н (250 кгс).

Пористость кожаной ткани полученного полуфабриката определялась на специальном приборе [4].

Содержание влаги в меховом полуфабрикате определялось по ГОСТ 13204-77.

Количественное определение остаточного содержания несвязанных жировых веществ проводилось по ГОСТ 26129-84 экстрагированием хлороформом или дихлорэтаном.

Микрофотографии получены с помощью Olympus LEXT OLS4000 – конфокального лазерного сканирующего микроскопа.

### ***Результаты исследований и их обсуждения***

Сырье после цикла подготовительных процессов и операций направлялось на выделку. Пикелевание проводилось по трем вариантам: с участием органических кислот – молочной и муравьиной; с добавлением в смесь указанных кислот наполнителя, алюминиевого дубителя Новалтан AL; с использованием муравьиной кислоты и ферментного препарата Super Lotan A, активного в кислой среде. Контрольный вариант предусматривал использование муравьиной кислоты.

В ранее используемых технологиях считалось, что чем сильнее кислоты, тем интенсивнее воздействие на волокнистую структуру коллагена, приводящее к ее разрыхлению. В настоящее время общепринятым является мнение, что обработка пушно-мехового сырья органическими кислотами более эффективна. Обладая меньшим сродством к коллагену, кислоты способны проникать глубоко в волокнистую структуру. Результатами экспериментов подтвердилось, что использование смеси кислот позволяет добиться более полного и равномерного разволокнения структуры коллагена, по сравнению с контрольным опытом. При таком режиме обеспечиваются более высокие пластические свойства шкур после дубления (табл. 1). Причем, наилучшие результаты достигаются при дозировке более слабой кислоты на начальной стадии процесса. В этих условиях удаление углеводных компонентов и растворимых белков из межволоконного пространства происходит более интенсивно, благодаря чему повышается степень разделения элементов волокнистой структуры. Кроме этого, молочная кислота играет важную роль в последующем алюминиевом дублении, так как обладает хорошим маскирующим действием по отношению к соединениям алюминия.

Операция строжки после пикелевания играет важную роль при обработке шкур толстомездрого бобра. Наполнение и додубливание кожной ткани предотвращает повреждение волосяных сумок, приводящих к ослаблению связи волоса с дермой. При проведении процесса пикелевания по второму варианту, спустя 2-3 часа после дозирования кислот в пикельный раствор добавлялся препарат Новалтан AL.

Совмещение пикелевания и наполнения-додубливания позволяет сохранить качество волосяного покрова, кожной ткани и шкур в целом.

Таблица 1

**Влияние компонентов пикельных растворов на химические и физико-механические показатели шкур бобра**

Наименование показателя	Нормы по ГОСТ 28505-90	Компоненты пикельного раствора			
		Контрольный вариант	Смесь кислот: муравьиной и молочной	Смесь кислот, наполняющий реагент	Муравьиная кислота, ферментный препарат
Температура сваривания, °С	не ниже 55,0*	55-57	55-57	57-58	56-57
Массовая доля влаги в кожной ткани, %	не более 14,0	10-12	10-11	10-12	11-12
Массовая доля несвязанных жировых веществ в волосяном покрове, %	–	0,5-0,6	0,6-0,7	0,5-0,7	0,5-0,7
Массовая доля несвязанных жировых веществ в кожной ткани, %	–	10,0-11,0	9,5-11,0	10,0-11,4	10,3-11,0
рН водной вытяжки кожной ткани	не менее 3,5	3,4	3,5	3,5	3,7
Нагрузка при разрыве целой шкурки, Н	–	200	197	203 (шкура не порвалась)	185
Пористость, %	–	52	57	61	58

\*Примечание: для полуфабриката бесхромового дубливания.

Для более полного удаления межволоконных веществ при обработке особо крупных шкур бобра рекомендуется использование препарата Super Lotan A, представляющего собой комплекс протеолитических ферментов и органических кислот. Данный материал облегчает удаление растворимых белков, благодаря чему возрастают мягкость и пластичность шкурок. Super Lotan A целесообразно дозировать на начальной стадии процесса пикелевания, а именно, за 2-3 часа до добавления более сильных кислот. Активность используемого фермента подавляется только в присутствии дубителей, поэтому пролежка после пикелевания недопустима. Однако,

как указывалось выше, применяемые шкуры толстомерные и сильно различаются по топографическим участкам, поэтому степень равномерности разделения структурных элементов дермы определяется длительностью пролежки (24-48 часов).

Далее проводилось дубление с использованием химических материалов фирмы «Zimmer&Schwarz» с целью повышения устойчивости кожаной ткани к воздействию неблагоприятных внешних факторов благодаря образованию в структуре коллагена новых поперечных связей («сшивок»). Характеристики полученного полуфабриката соответствуют требованиям ГОСТ 28505-90 и представлены в таблице 1. Однако показатели нагрузки при разрыве целой шкурки имели существенные различия. При этом значения относительного удлинения увеличивались пропорционально прочностным показателям.

Проведена сравнительная микроскопическая характеристика шкур бобра в полуфабрикате. В полуфабрикате шкуры бобра достаточно полно сохраняют особенности микроскопического строения, присущие ей в сырье. Характер коллагеновой вязи дермы остается прежний, хотя именно в дерме происходят существенные изменения в микроструктуре благодаря проведению процессов выделки.

Срез кожаной ткани контрольного образца (рис. 1) имеет однородную, бугристую поверхность, где прослеживается характер расположения коллагеновых пучков и волокон. Средний угол наклона пучков волокон к поверхности дермы на разных её участках колеблется, видны межпучковые пространства, равномерно распределенные по площади среза. Сочетание молочной и муравьиной кислот при пикелевании способствует более тонкому разволокнению кожаной ткани и, следовательно, более равномерному структурированию при дублении (рис. 2).

Сравнительный анализ срезов полученных образцов полуфабриката показал, что добавление наполняющего агента при пикелевании сопровождается повышением структурной однородности дермы после дубления (рис. 3). При этом одновременно кожаная ткань становится более устойчивой к изгибающим напряжениям и упругой деформации. Изменяется полнота пучков волокон. Таким образом, образцы, обработанные с участием препарата Новалтан AL, приобретают новое сочетание свойств: значительно улучшаются показатели структуры кожаной ткани при одновременном увеличении прочностных и пластических свойств (табл. 1).

Образцы шкур бобра, прошедшие обработку пикельным раствором, содержащим Super Lotan A (рис. 4) характеризуются небольшими промежутками между элементами вязи.

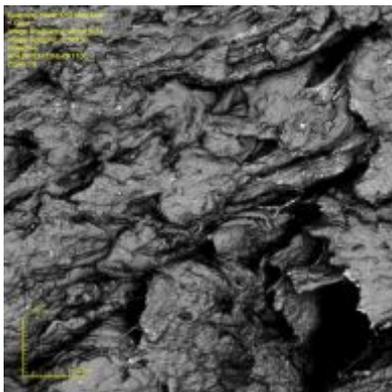


Рис. 1. Микрофото среза кожной ткани шкур бобра после дубления (пикелевание – контрольный вариант)

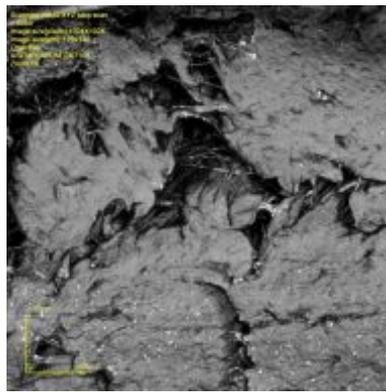


Рис. 2. Микрофото среза кожной ткани шкур бобра после дубления (пикелевание – смесью кислот: молочной и муравьиной)

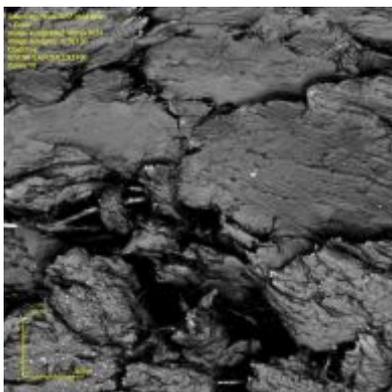


Рис. 3. Микрофото среза кожной ткани шкур бобра после дубления (пикелевание – с использованием смеси кислот и наполняющего реагента)

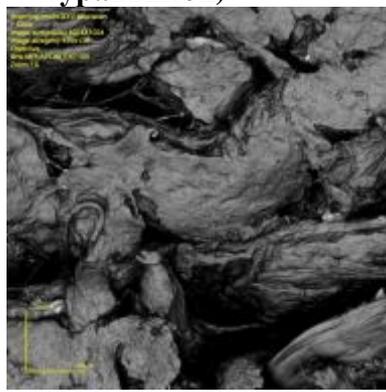


Рис. 4. Микрофото среза кожной ткани шкур бобра после дубления (пикелевание с использованием муравьиной кислоты и ферментного препарата)

Как отмечалось выше, кожная ткань претерпевает значительные изменения на стадии выделки. Последние тесно связаны с формированием объема дермы, количественным выражением которого служит показатель пористости (табл. 1). Пористость исследуемых образцов по сравнению с контрольным возрастает на 10-17%.

Результаты экспериментов и проведенных расчетов показали, что, несмотря на высокую стоимость предлагаемых химических материалов, применение ступенчатого пикелевания, а также использование ферментных препаратов и наполнителей-дубителей экономически целесообразно.

Таким образом, применение современных технологий и химических материалов, обеспечит получение мехового полуфабриката высокого качества: мягкого, легкого,

пластичного, екологічно чистого при збереженні його надійності, довговічності в експлуатації, традиційних для Росії.

### **Висновки**

1) Вивчено вплив компонентів розчинів для пікелювання шкір бобра на показники хімічних і фізико-механічних властивостей готового напівфабриката;

2) Мікроскопічними методами досліджень підтверджено, що використання суміші кислот дозволяє досягти більш повного і рівномірного розволокнення структури колагену, порівняно з індивідуальною муравьиною кислотою і, відповідно, більш рівномірному структуруванню при дубленні;

3) Показано, що суміщення пікелювання і наповнення-додублювання дозволяє зберегти якість волосного покриву, шкіри і шкіри в цілому. Крім цього, додавання наповнювача при пікелюванні супроводжується підвищенням структурної однорідності шкіри після дублення;

4) Підтверджено, що ступінь рівномірності розподілу структурних елементів шкіри визначається тривалістю пролежки;

5) Показано, що зразки, оброблені з участю препарату Новалтан АЛ, набувають нове поєднання властивостей: значно покращуються показники структури шкіри при одночасному збільшенні міцності і пластичності властивостей.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Горячев С.Н. Экологичность и качество пушно-мехового полуфабриката: исследование, технология, практика. / С.Н. Горячев. – М.: Изд. дом «Меха мира», 1999. – 64 с.
2. Лутфуллина Г.Г. Специальные главы технологии меха: Учебное пособие./ Г.Г. Лутфуллина, В.А. Сыроев. – Казань: КНИТУ, 2011. – 172 с.
3. Данилкович А.Г. Практикум по химии и технологии кожи и меха: Учебное пособие для вузов. / А.Г. Данилкович, В.И. Чурсин. – М.: ЦНИИКП, 2002. – 413 с.
4. Степин С.Н. Метод и установка для исследования поглощения жидкости кожей / С.Н. Степин // Кожевенно-обувная пром-сть. – 2004. – № 5. – С.32–33.

**Лутфулліна Г. Г., Берсельова М. Ю., Абдулін І. Ш.**

***Про вплив компонентів нікельних розчинів на структурування білка дерми***

*Вивчено вплив компонентів розчинів для пікелювання шкур бобра на якісні та кількісні показники хімічних і фізико-механічних властивостей готового напівфабрикату. Проведено порівняльний аналіз зрізів отриманих зразків напівфабрикату з використанням мікроскопічних методів.*

**Ключові слова:** *шкура бобра, пікелювання, дублення, технологія, напівфабрикат, властивості*

**Lutfullina G. G., Berseleva M. J., Abdullin I. S.**

***Components of pickling solutions: influence on structuring of dermis` protein***

*The influence of components of solutions for pickling of beaver skins on the quantitative measures and scores of chemical and physic-mechanical characteristics of produced half-finished product was studied. Comparative analysis of cuts of produced specimens of half-finished product was performed using microscopic methods.*

**Keywords:** *beaver skins, pickling, tanning, technology, half-finished product, characteristics*