

Научная статья

УДК 675.1

EDN IVKJRA

doi 10.34216/2587-6147-2023-1-59-20-27

Татьяна Вячеславовна Сухинина¹

Мария Владимировна Горбачева²

Инна Михайловна Гордиенко³

^{1,2,3} Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА имени К. И. Скрябина, Москва, Россия

¹ tatiyana-suhinina@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6130-8960>

² gmv76@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3654-4440>

³ inna.gordienko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4628-7126>

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВЫДЕЛКИ НА СВОЙСТВА КОЖЕВЕННОГО ПОЛУФАБРИКАТА ИЗ ШКУР СТРАУСА

Аннотация. Работа посвящена изучению влияния пикелевания и дубления на свойства кожевенного полуфабриката из шкур страуса для оптимизации процессов выделки. В ходе исследований разработаны оптимальные режимы пикелевания голя и произведена серия опытов с использованием дубящих соединений хрома, а также комбинированных дубящих соединений, таких как хром-альдегидные и хром-синтановые. Показано, что в процессе пикелевания наибольшая степень разволокнения структуры коллагеновых волокон голя была достигнута после 5 и 7 ч обработки. Доказано, что все выбранные классы химических веществ с заданными значениями их концентраций могут быть в полной мере применены для выделки с учетом целевого назначения кож страуса. Тем не менее для минимизации экологической нагрузки на окружающую среду предпочтительно использовать выбранные комбинированные дубящие соединения, обеспечивающие хорошую фиксацию структурных элементов дермы.

Ключевые слова: кожа страуса, дубление, пикелевание, выделка, кожевенный полуфабрикат, температура сваривания, технология кожи, кожевенное производство

Для цитирования: Сухинина Т. В., Горбачева М. В., Гордиенко И. М. Влияние технологических параметров выделки на свойства кожевенного полуфабриката из шкур страуса // Технологии и качество. 2023. № 1(59). С. 20–27. <https://doi.org/10.34216/2587-6147-2023-1-59-20-27>.

Original article

Tatiyana V. Suhinina¹

Maria V. Gorbacheva²

Inna M. Gordienko³

^{1,2,3} Moscow State Academy of Veterinary Medicine and Biotechnology – MVA by K. I. Skryabin (Moscow SAVMB), Moscow, Russia

INFLUENCE OF THE TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF LEATHER DRESSING ON THE PROPERTIES OF SEMI-FINISHED OSTRICH SKINS

Abstract: The work is a study of the effects of pickling and tanning on the properties of ostrich tanning semi-finished leather to optimise leather dressing processes. Optimal regimes for raw hide tanning are developed through investigations and a series of experiments, using tanning agents - chromium compounds as well as combined tanning compounds such as chromium-aldehyde and chromium-sintane ones, are carried out. It is shown that the collagen fibre structure separation greatest degree was achieved after 5 and 7 hours of treatment in the pickling process. It is proven that all the selected classes of chemicals and their selected concentrations can be fully applied to leather dressing, if use ostrich raw materials for its intended purpose. However, in order to minimise environmental impact, the selected combined tanning compounds, which provide a good retention of the dermis structural elements, are preferred for use.

© Сухинина Т. В., Горбачева М. В., Гордиенко И. М., 2023

Keywords: *ostrich leather, tanning, pickling, dressing, semi-finished leather, boiling temperature, leather technology, leather production*

For citation: Suhinina T. V., Gorbacheva M. V., Gordienko I. M. Influence of the technological parameters of leather dressing on the properties of semi-finished ostrich skins. *Technologies & Quality*. 2023. No 1(59). P. 20–27. (In Russ.) <https://doi.org/10.34216/2587-6147-2023-1-59-20-27>.

Кожевенная и обувная промышленность традиционно играют заметную роль в экономике государства, насыщая потребительский рынок широким ассортиментом товаров. Для получения конкурентоспособной продукции необходимо решать задачи сохранности заготовленного сырья, снижения его потерь, улучшения показателей качества на всех этапах товародвижения от первичной обработки до получения готовых изделий [1].

Вопросам совершенствования технологических процессов и применения новых дубильных веществ, способствующих повышению качества кожевенного полуфабриката при выделке, посвящено немало работ отечественных ученых [2; 3].

Международная практика показывает, что в производственном сегменте чаще появляются новые и малоизученные, но при этом востребованные кожевенными предприятиями, виды сырья [4]. К их числу в полной мере можно отнести шкуры страуса, которые при правильном выстраивании технологической цепочки получения готовой кожи, а также поддержке развития отечественных фермерских хозяйств и брендов способны обеспечить прирост объемов производства и расширить ассортимент конкурентоспособной кожевенно-обувной продукции. Однако отсутствие рациональных технологических решений переработки шкур страуса значительно тормозит их продвижение на российский потребительский рынок. Вместе с тем экологические проблемы акцентируют серьезное внимание на частичной или полной замене хрома другими дубителями, в частности синтанамми, при этом в итоге не только получение кож с улучшенными свойствами, но и снижение в стоках содержания хрома [4].

Таким образом, исследования, направленные на создание технологии получения оригинальных кож из шкур страуса, характеризующихся высокими эстетическими и эксплуатационными свойствами, актуальны и своевременны.

Цель работы – изучение влияния пикелевания и дубления на свойства кожевенного полуфабриката из шкур страуса для оптимизации процессов выделки.

Материалы и методы. Объектом исследования служили: шкуры с туловища страуса; кожевенный полуфабрикат, полученный по традиционной и экспериментальной технологии. Исследования проводили согласно действующим нормативным документам. Отбор образцов и подбор методов для количественной и качественной оценки полуфабриката осуществляли с учетом видовой специфики шкур страуса. При разработке технологических режимов пикелевания и дубления за основу была выбрана методика выработки кож хромового дубления разных толщин и ассортимента для верха обуви (ЦНИИКП, М., 1991). Причем, предварительно были подобраны технологические параметры таких процессов, как отмока, обезжиривание, золение и обеззоливание голя, обеспечивающих подготовку голя к выделке. Результаты обрабатывали методом вариационной статистики с помощью пакета программ Microsoft Office, при уровне достоверности $P = 0,95$.

Результаты исследований. Качество готовой кожи во многом зависит от правильно проведенных процессов подготовительного цикла, преддубления и собственно выделки. В связи с чем в начале работы серьезное внимание было уделено выбору и обоснованию технологических режимов пикелевания как этапу, подготавливающему структуру к дублению для возможной интенсификации процессов и повышения качества кожевенного полуфабриката из шкур страуса.

Пикелевание проводят с целью формирования структуры и обеспечения последующей диффузии дубящих соединений в дерму. Процесс заключается в обработке голя раствором кислоты (неорганической и/или органической) и соли. Степень разволокнения структуры голя на этой стадии зависит от природы и концентрации кислоты, температуры рабочего раствора и времени обработки. Пикелевание проводили по традиционной технологии в присутствии серной (H_2SO_4) и муравьиной ($HCOOH$) кислот с добавлением нейтральной соли ($NaCl$) [5]. Расход серной кислоты составлял 0,8%, муравьиной – 0,3%, соли – 6,0% от массы голя; температура обработки 20...22 °С, продолжительность – 7 ч.

Для выбора оптимального времени обработки исследовали изменение показателя температуры сваривания в процессе пикелевания (рис. 1).

Согласно полученным результатам (см. рис. 1), наибольшая степень разволокнения

структуры коллагеновых волокон голя был достигнута после 5 и 7 ч обработки (температура сваривания $\approx 47^\circ\text{C}$), при этом снижение температуры сваривания составило около 14% по отношению к первоначальному значению данного показателя после процесса золения.

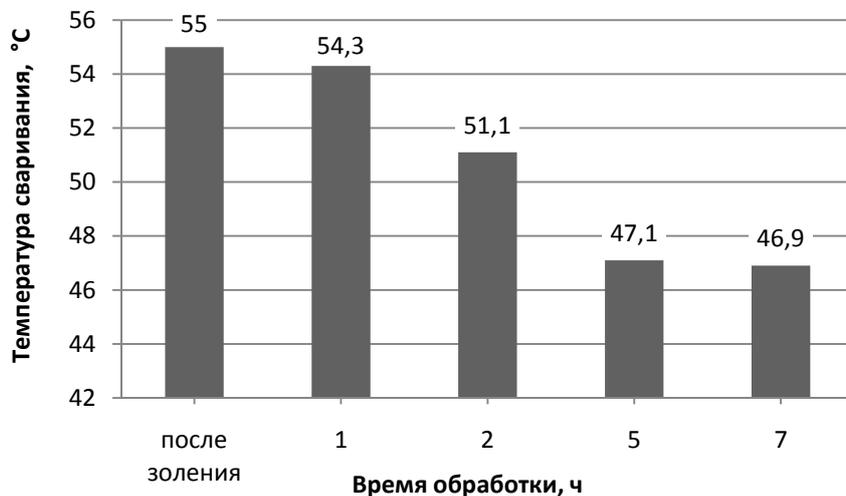


Рис. 1. Изменение температуры сваривания в процессе пикелевания

Контроль пикелевания осуществляли опытным путем, который показал, что по всей толщине голя срез по истечении уже 5 ч обработки имел розовое окрашивание (проба на метиленовый красный). Кроме того, массовая доля серной кислоты и хлорида натрия определена в количестве 0,3...0,4 г/л и 50,1...51,2 г/л, соответственно, что указывает на окончание и правильно выбранные технологические параметры процесса пикелевания.

Общеизвестно, что наиболее распространенным методом дубления является хромовое и более 90 % выпускаемых в мире кож вырабатывают с использованием соединений хрома. Это связано с простотой технологии, надежностью процесса и высокими технологическими и эксплуатационными свойствами кож, а также возможностью производства различного их ассортимента [6]. В то же время присутствие соединений хрома в сточных водах кожевенных предприятий является негативным фактором. В этой связи важным вопросом становится разработка эффективных методов, предотвращающих сброс хрома с техногенными отходами производства и соответствие их требованиям экологических подходов к производству, что может быть реализовано, в частности, применением комбинированного дубления [5; 7; 8]. При этом существует целый ряд дубителей, обеспечивающих не только снижение концентрации окиси хрома в рабочем растворе, но

и сохранение физико-механических характеристик кожевенного полуфабриката.

Для наиболее прочного соединения ионных связей белка коллагена с активными соединениями дубителя и плавного перехода от начальной до конечной стадии процесса особое внимание было уделено выбору дубителей. С целью установления оптимального варианта дубления и получения полуфабриката высокого качества проводили серию опытов с использованием дубящих соединений хрома, а также хром-альдегидных и хром-синтановых дубителей (табл. 1). Учитывая, что шкуры страуса – новый вид кожевенного сырья для отечественного производства, концентрации дубителей варьировали в пределах, рекомендуемых производителями. Кроме того, немаловажным являлось исследовать возможность снижения расхода дубителя при сохранении высоких эксплуатационных характеристик, гидротермической устойчивости, хорошей наполненности и эластичности полуфабриката.

Дубитель добавляли в пикельную ванну в два приема с интервалом 1 ч. По истечении 3 ч осуществляли контроль голя по прокрасу среза и температуре сваривания. В ходе исследований после 6 ч обработки была зафиксирована равномерная окраска на всю глубину среза. Основность хромового дубителя по представленным вариантам повышали в два приема после 6 и 9 ч обработки: для этого добавляли бикарбонат на-

трия массовой долей от 0,2 до 0,6 % в зависимости от вида дубителя.

В качестве основного показателя устойчивости полуфабриката соответственно была выбрана температура сваривания. Изменение температуры сваривания в зависимости от выбранных концентраций и вида дубителей представлено на рис. 2–4.

Как следует из представленных зависимостей (см. рис. 2), температура сваривания полуфабриката при хромовом дублении определяется временем обработки и расходом дубителя.

Требуемое значение гидротермической устойчивости полуфабриката (не менее 100 °С) достигается при расходе дубителя 1,5 %, считая на оксид хрома, в течение 15 ч обработки, а при расходе 1,0 % – только через 18 ч.

Установлено, что снижение концентрации хромового дубителя не позволяет достичь высоких показателей устойчивости полуфабриката к гидротермическим воздействиям, даже при повышении основности, которое осуществляли между 6 и 12 часами обработки голяя.

Таблица 1

Варианты дубления голяя из шкур страуса

Наименование операции	Состав рабочего раствора, г/л	ЖК	Температура обработки, °С	Продолжительность, ч
ДУБЛЕНИЕ	Бетол Н – 1 Дубитель в различной концентрации согласно виду и варианту	2	18...22	18...20
	Наименование и расход дубителя, % от массы голяя			
Вариант дубления	1. Хромовое	2. Хром-альдегидное	3. Хром-синтанное	
	Хромовый дубитель*	Бетан М	Syntan-CR 515	
1	0,5	5,0	1,5	
2	1,0	6,0	2,0	
3	1,5	7,0	2,5	
4	2,0	8,0	3,0	
Бикарбонат натрия				
	0,6		0,2	0,4

*Примечание: в пересчете на окись хрома (Cr_2O_3).

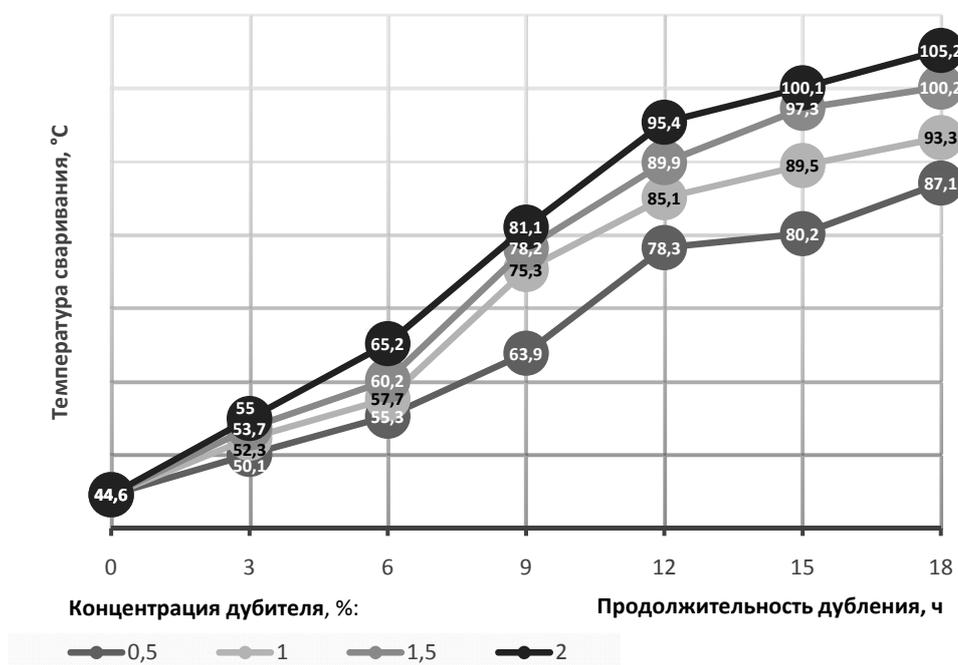


Рис. 2. Динамика температуры сваривания при хромовом дублении

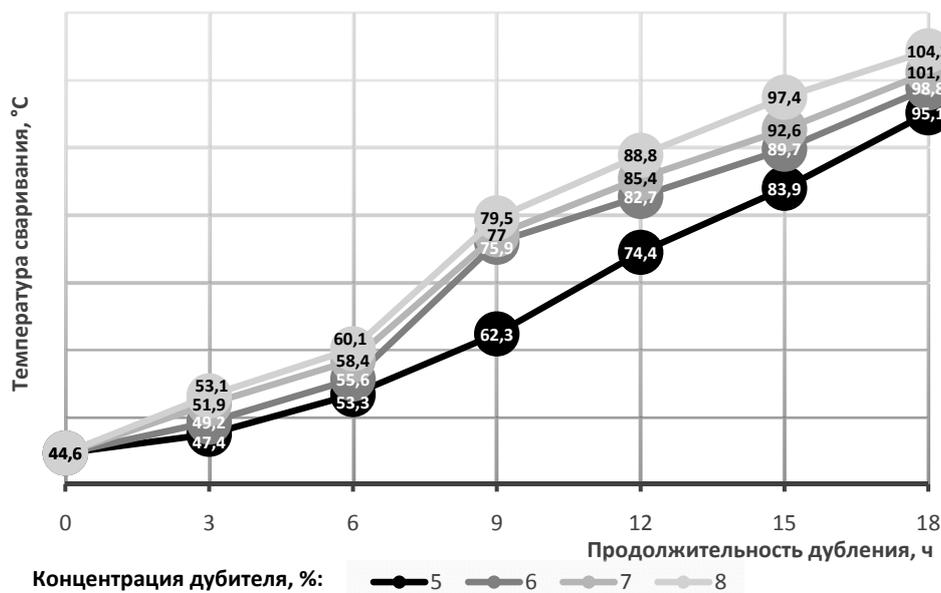


Рис. 3. Динамика температуры сваривания при хром-альдегидном дублении

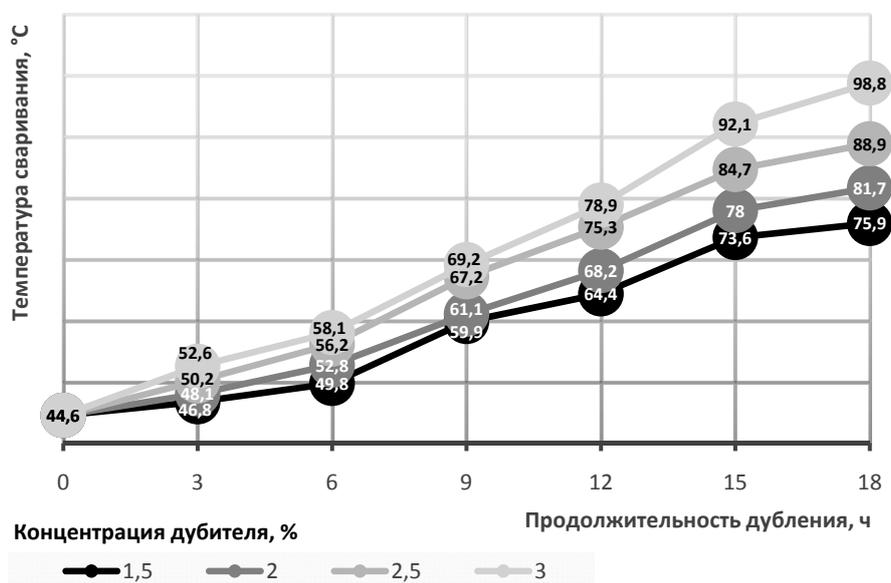


Рис. 4. Динамика температуры сваривания при хром-синтанном дублении

Анализ данных, представленных на рис. 3, показал, что независимо от концентрации дубителя все опытные образцы характеризовались достаточно высокими значениями температуры сваривания от 95,1 °С, что можно объяснить фиксацией не только соединений хрома, но и альдегидов, что является важным технологическим преимуществом. Так, в зависимости от целевого назначения кож концентрация дубителя может варьировать в установленных пределах. Лучшие результаты температуры сваривания полуфабриката (свыше 100 °С) зафиксированы при использовании концентрации хром-альдегидного дубителя в количестве от 7,0 до 8,0 %.

График иллюстрирует (см. рис. 4), что синтетические дубители с добавлением хрома значительно уступают по своей дубящей способности другим исследуемым видам дубителей (см. рис. 2, 3). Максимальная температура сваривания, которая составила всего 98,8 °С, выявлена при добавлении Syntan-CR 515 с наибольшей заданной концентрацией. Однако следует отметить и преимущества данного вида дубителя, такие как формирование эластических свойств кожевенного полуфабриката, выявленных в ходе физико-механических испытаний (табл. 2) и органолептической оценки.

Далее был проведен цикл отделочных операций для получения готового кожевенного

полуфабриката: намазное жирование, сушка, увлажнение, тяжка, разбивка и шлифование.

Показатели качества кож различного назначения регламентируются соответствующими нормативными документами. К одним из основных относят физико-механические свойства, обуславливающие прочность и надежность изделия в процессе эксплуатации. Кроме того,

уникальная волокнистая структура натуральной кожи обеспечивает такие показатели в готовых изделиях, как формуемость и формоустойчивость, непосредственно связанные с упругопластическими характеристиками [9]. Результаты исследования физико-механических свойств кож страуса представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства кожевенного полуфабриката из шкур страуса

Вид дубления	Концентрация дубителя, %	Напряжение при разрыве, МПа	Удлинение, % при нагрузке 10 МПа		
			полное	остаточное	упругое
Хромовое	0,5	44,7 ± 1,2	35,4 ± 1,5	22,8 ± 1,0	12,6
	1,0	47,3 ± 1,4	33,6 ± 1,5	20,8 ± 0,9	12,8
	1,5	49,8 ± 1,5	32,4 ± 1,5	18,5 ± 0,7	13,9
	2,0	52,5 ± 1,7	30,6 ± 1,5	16,2 ± 0,8	14,4
Хром-альдегидное	5,0	34,7 ± 1,0	39,5 ± 1,4	26,0 ± 1,1	13,5
	6,0	35,5 ± 1,0	37,5 ± 1,3	23,6 ± 1,3	13,9
	7,0	40,8 ± 1,3	34,9 ± 1,2	20,3 ± 1,1	14,6
	8,0	43,7 ± 1,2	33,5 ± 1,2	18,8 ± 1,2	14,7
Хром-синтанное	1,5	30,6 ± 0,8	48,1 ± 1,3	36,1 ± 1,4	12,0
	2,0	33,9 ± 0,8	46,7 ± 1,2	34,0 ± 1,1	12,7
	2,5	35,0 ± 0,9	44,6 ± 1,1	31,4 ± 0,9	13,2
	3,0	38,0 ± 1,0	44,5 ± 1,1	31,1 ± 0,8	13,4
ГОСТ 939–88		Не менее 18	15...50		
ГОСТ 15091–80		Не менее 10	15...40, до 45*		

* – допускается по согласованию между изготовителем и потребителем.

Как видно из данных табл. 2, полученный кожевенный полуфабрикат по показателям прочности и полного удлинения соответствует требованиям ГОСТ 15091–80 «Кожа галантерейная» и ГОСТ 939–88 «Кожа для верха обуви». Выявлено, что независимо от вида дубителя повышение его концентрации обуславливает увеличение показателя прочности. Наибольшие значения разрывного напряжения (52,5 МПа) установлены у полуфабриката, выдубленного при максимальном расходе хромового дубителя (2%). Для данного образца также характерны высокие значения упругого удлинения – 14,4% при минимальных показателях удлинения при нагрузке 30,6%, что свидетельствует о высоких упругопластических его свойствах.

Следует отметить, что существенной разницы в значениях физико-механических свойств кож из шкур страуса при использовании как хром-альдегидного дубителя в концентрации от 5 до 6%, так и хром-синтетического дубителя в пределах от 2,0 до 2,5% установлено не было. Наиболее ощутимые изменения разрывного напряжения кож зафиксированы при увеличении расхода хром-синтетического дубителя – 3,0%. Аналогичная тенденция установлена и по хром-альдегидному дубителю в концентрации 8,0%.

Что касается органолептической оценки исследуемых образцов, то кожи, выделанные хром-синтановым дубителем, имели лучшую

полноту на ощупь и обладали большей мягкостью и эластичностью, которая хорошо согласуется с данными табл. 2. Достигнутое эффективное разделение волокон дермы обусловлено также используемой жировой эмульсией Synthol-PD 990 и намазным способом ее нанесения, способствующим увеличению степени проникновения жирующего материала внутрь. Так, чем выше поверхностно активные свойства эмульсии, тем сильнее ее диспергирующее действие в отношении структурных элементов дермы. С увеличением степени сульфатирования увеличивается фиксация жира волокнами коллагена, уменьшается миграция его к лицевой поверхности и уменьшается рыхлость лицевого слоя [10].

В заключение следует отметить, что кожи, выработанные в ходе исследований, обладают высокими прочностными свойствами, о чем свидетельствуют показатели разрывного напряжения даже при минимальных концентрациях выбранных дубителей.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют утверждать, что все выбранные классы химических веществ с заданными значениями их концентраций могут быть в полной мере применены для выделки с учетом целевого назначения кож страуса. Благодаря строению, оригинальной фактуре и свойствам кожи страуса имеют широкие возможно-

сти использования, к примеру, для верха обуви, кожгалантерейных изделий, а также в качестве автомобильных и мебельных кож. Тем не менее для минимизации экологической нагрузки на окружающую среду предпочтительно использо-

вать выбранные комбинированные дубящие соединения, обеспечивающие хорошую фиксацию структурных элементов дермы и доказанную устойчивость кожевенного полуфабриката к гидротермическим воздействиям.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Пухова И. Д., Горбачева М. В., Сухинина Т. В. Исследование функционально-технологических свойств кожевенного полуфабриката при использовании диметилсульфоксида // Технологии и качество. 2021. № 2(52). С. 27–32.
2. Черкашин И. В., Чурсин В. И. Свойства и применение нового комбинированного дубителя в производстве кожи // Кожевенно-обувная промышленность. 2012. № 4. С. 22–27.
3. А. с. № 88131 А1 СССР, МПК G06F 17/10. Способ ускоренного комбинированного дубления жестких кож : № 413390 : заявл. 01.03.1950 : опубл. 10.10.1950 / И. Е. Вайсберг, В. Г. Сучков.
4. Петросян А. В. Получение метилолаллилтиомочевины и метилолдиаминов и их использование в процессе дубления натуральной кожи // Вестник Национального политехнического университета Армении. Metallurgiya, materialovedenie, nedropol'zovanie. 2017. № 2. С. 73–84.
5. ИТС 40–2017. Дубление, крашение, выделка шкур и кожи // Электронный фонд правовой и нормативно-технической информации. URL: <http://docs.cntd.ru/document/556173720> (дата обращения: 06.11.2022).
6. Ярутич А. П. Дубление кож с применением сухих хромовых дубителей, обладающих улучшенными кожевенно-технологическими свойствами : дис. ... канд. техн. наук. М., 2005. 180 с.
7. Чурсин В. И. Технологические процессы и экология кожевенного производства : монография. М. : РГУ им. А. Н. Косыгина, 2019. 161 с.
8. Сухинина Т. В., Горбачева М. В., Чурсин В. И. Влияние морфологических особенностей строения шкур страуса и методов дубления на свойства кожевенного полуфабриката // Костюмология. 2021. Т. 6, № 2. URL: <https://kostumologiya.ru/PDF/21TLKL221.pdf> (дата обращения: 08.11.2022).
9. Тихонова Н. В., Жуковская Т. В., Махоткина Л. Ю. Натуральные и синтетические полимеры в современном производстве обуви // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 9. С. 369–372.
10. Ниязова Р. Н. Взаимодействие жирующих веществ с коллагеном // International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences. 2021. No 2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vzaimodeystvie-zhiruyuschih-veschestv-s-kollagenom> (дата обращения: 15.11.2022).

REFERENCES

1. Puhova I. D., Gorbacheva M. V., Suhinina T. V. Of functional and technological properties of semi-finished leather properties with dimethyl sulfoxide use. *Tekhnologii i kachestvo* [Technologies & Quality]. 2021;2(52):27–32. (In Russ.)
2. Cherkashin I. V., Chursin V. I. Properties and application of a new combined tanning agent in the production of leather. *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost'* [Leather and shoe industry]. 2012;4:22–27. (In Russ.)
3. Vajsberg I. E., Suchkov V. G. Method of accelerated combined tanning of hard leathers. Copyright certificate no 88131 A1 of the USSR, IPC G06F 17/10. No 413390. Appl. 01.03.1950. Publ. 10.10.1950 (In Russ.)
4. Petrosyan A. V. Obtaining methylolallylthiourea and methyloldiamines and their use in the process of tanning natural leather. *Vestnik Nacional'nogo politekhnicheskogo universiteta Armenii. Metallurgiya, materialovedenie, nedropol'zovanie* [Bulletin of National Polytechnic University of Armenia. Metallurgy, materials science, subsurface use]. 2017;2:73–84. (In Russ.)
5. ITS 40–2017. Tanning, dyeing, dressing skins and leather. Electronic fund of legal and regulatory documents. URL: <http://docs.cntd.ru/document/556173720> (Accessed 06.11.2022).
6. Yarutich A. P. Tanning of leather with the use of dry chrome tanning agents with improved leather-technological properties. Cand. techn. sci. dis. Moscow, 2005. 180 p. (In Russ.)
7. Chursin V. I. Technological processes and ecology of leather production. Moscow, RGU name A. N. Kosygina Publ., 2019. 161 p. (In Russ.)
8. Suhinina T. V., Gorbacheva M. V., Chursin V. I. Influence of morphological features of the structure of ostrich skins and tanning methods on the properties of semi-finished leather. *Kostyumologiya* [Jour-

- nal of Clothing Science]. 2021;6,2. URL: <https://kostumologiya.ru/PDF/21TLKL221.pdf> (Accessed 08.11.2022).
9. Tihonova N. V., Zhukovskaya T. V., Mahotkina L. Y. Natural and synthetic polymers in modern footwear production. *Vestnik Kazanskogo Technologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University]. 2010;9:369–372. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_15286610_84789101.pdf (Accessed 08.11.2022) (In Russ.)
10. Niyazova R. N. Interaction of fatty substances with collagen. *International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences*. 2021;2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vzaimodeystvie-zhiruyuschih-veschestv-s-kollagenom> (Accessed 15.11.2022).

Статья поступила в редакцию 31.01.2023
Принята к публикации 18.02.2023