

Для
вузов

А.А.Головтеева
Д.А.Куциди
Л.Б.Санкин

Лабораторный
практикум
по химии
и технологии
кожи и меха

А.А.Головтеева
Д.А.Куциди
А.Б.Санкин

Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха

Под редакцией проф. И. П. Страхова

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ПЕРЕРЕБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР в качестве
учебного пособия для студентов вузов, обуча-
ющихся по специальности «Технология кожи
и меха»*



МОСКВА
«ЛЕГКАЯ И ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ»
1982

Рецензент: кафедра технологии кожи, меха и изделий из кожи
ВЗИТ.ЛП

В принятых XXVI съездом КПСС Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1981—1985 годы и на период до 1990 года отмечается, что первостепенное значение в повышении благосостояния народа приобретают расширение производства и улучшение качества товаров народного потребления. Для кожевенной и меховой промышленности повышение качества продукции можно обеспечить только при тщательном аналитическом контроле на всех стадиях производства.

В свою очередь, вопросы комплексной системы управления качеством продукции, разработка стандартов предприятия тесно связаны с лабораторным и техническим контролем, методами которого в совершенстве должен владеть химик-технолог.

Совершенствование технологии возможно путем проведения исследовательских изысканий. Лабораторный практикум является дополнением и развитием теоретических специальных курсов по химии и технологии кожи и меха. Проведение лабораторных работ прививает навыки аналитической и исследовательской работы в области технологии кожи и меха и оценки их качества.

На качество кожи и меха оказывают влияние все процессы технологического цикла, поэтому после каждого процесса необходимо подвергать контролю состояние полуфабриката. Большое значение имеет контроль состава обрабатывающих жидкостей и степени их отработки с целью повторного использования.

Химические и физико-химические процессы производства кожи и меха протекают с применением таких сложных химических веществ, как комплексные соединения хрома, циркония и других металлов, дубящие соединения — танины, синтетические дубители и дубящие смолы, красители, жирующие вещества и различные полимерные материалы для отделки. Только тщательный контроль и стандартность применяемых материалов могут обеспечить надлежащее качество полуфабриката и соответственно готовой кожи и меха.

Все эти вопросы нашли отражение в лабораторном практикуме.

В последнее время в учебном процессе и в научно-исследовательских работах все более широкое распространение находит постановка «активного» эксперимента, базирующегося на определенной научно обоснованной системе. Это позволяет в короткие сроки и с меньшими затратами получить необходимые результаты и оценить их достоверность. Планирование эксперимента создает предпосылки оптимизации того или иного показателя качества продукции или режима технологического процесса. В лабораторном практикуме кратко изложены основы планирования эксперимента и приведены соответствующие расчеты. По сравнению с первым изданием, вышедшим в 1971 г., в практикуме больше внимания уделено вопросам отделки кожи и меха, комплексной системе управления качеством продукции, современным методам, применяемым при выполнении студентами индивидуальных научно-исследовательских работ, таким как спектроскопия в широком диапазоне длин волн, рентгенокопия, электронная микроскопия, хроматография, дифференциально-термический анализ.

Лабораторный практикум составлен применительно к учебному плану по специальности 1106 — «Технология кожи и меха». Содержащиеся в нем лабораторные работы непосредственно связаны с теоретической частью курсов «Химия и физика высокомолекулярных соединений», «Химия и технология кожи и меха», «Спецглавы по технологии кожи и меха».

Учебное пособие написано преподавателями кафедры технологии кожи и меха Московского ордена Трудового Красного Знамени технологического института легкой промышленности.

Гл. I и II написаны доц. А. А. Головтеевой, гл. IV, V и гл. X — проф. Д. А. Куциди, гл. III, VII, VIII и IX — доц. Л. Б. Санкиным, гл. VI — совместно доц. А. А. Головтеевой и проф. Д. А. Куциди.

Авторы выражают глубокую благодарность рецензенту — канд. техн. наук доц. Н. С. Афонской за внимательный просмотр рукописи и полезные замечания.

Все отзывы и пожелания просим направлять в издательство «Легкая и пищевая промышленность» по адресу 113035, Москва, М-35, 1-й Кадашевский пер., д. 12.

ГЛАВА I

МЕТОДЫ ОТБОРА СРЕДНЕЙ ПРОБЫ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

§ 1. МЕТОДЫ ОТБОРА СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

1. Отбор средней пробы по ГОСТ 938.0—75

Химические анализы и физико-механические испытания проводят на небольшом количестве исследуемого вещества или материала — средней пробе. При выполнении любого анализа в процессе производства или научно-исследовательской работы достоверный результат, отражающий реальное состояние анализируемого объекта, можно получить лишь при тщательно отобранной средней пробе, поэтому правила ее отбора лимитируются государственными стандартами.

В кожевенном и меховом производстве обычно составляют аналитические характеристики партии сырья, кожи или меха. Партия может состоять из нескольких сотен кож и даже нескольких тысяч меховых шкурок, а для анализа отбирают всего лишь несколько штук.

Для определения химического состава и физико-механических показателей кож из партии, включающей до 100 кож, отбирают 3 шт., свыше 100 до 625 кож включительно — 5 шт., из партии, состоящей более чем из 625 кож, число отбираемых для анализа кож определяют по формуле $n = 0,2 \sqrt{x}$, где x — число кож в партии, причем n не более 15. Для контроля механических и физических свойств, а также химического состава меховых шкурок отбирают 5 шт. от партии, выработанной за одну смену.

Первый объект из партии может быть выбран произвольно, все последующие — через строго определенное число объектов, равное x/n . Например, если партия состоит из 625 кож хромолого дубления, то число отбираемых кож будет равно 5. Если первой отбирают, например, шестую по порядку кожу, то последующие четыре кожи должны быть соответственно: 131-й, 256-й, 381-й и 506-й, т. е. через интервал $125 = x/n = 625/5$.

Из отобранных объектов вырезают куски определенных размеров, которые собственно и составляют среднюю пробу. Различия в структуре по топографическим участкам кожи и меха отражаются на физико-механических свойствах и химическом составе их, поэтому государственный стандарт строго нормирует участки, из которых следует вырезать кусок. На рис. 1 показана схема отбора пробы для анализа подошвенных

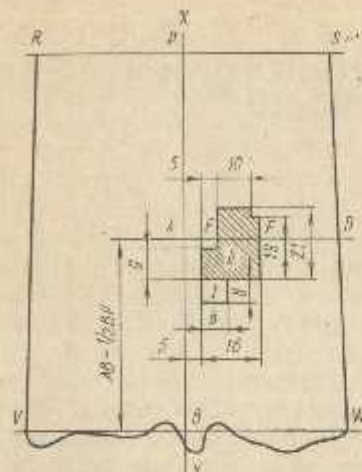


Рис. 1. Схема отбора пробы для анализа подшивных чепраков для обуви ниточного и клееного метода крепления

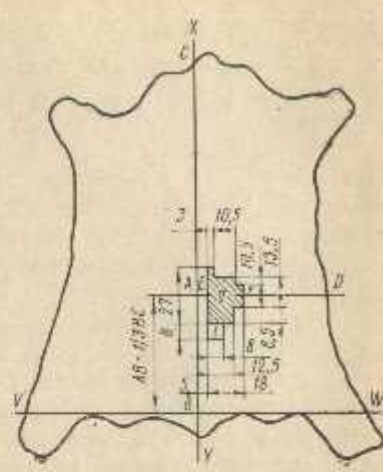


Рис. 2. Схема отбора пробы для анализа кож хромового дубления для верха обуви

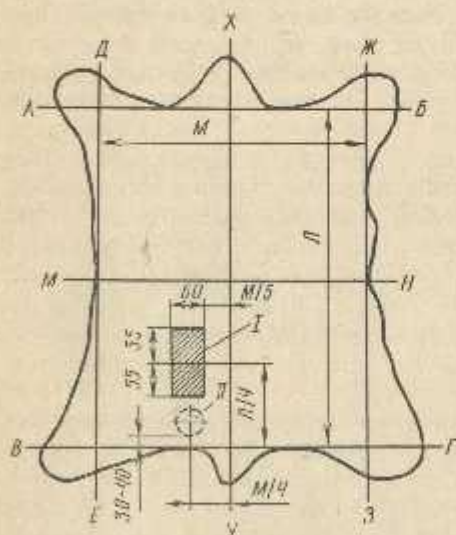


Рис. 3. Схема расположения образцов на меховой овчине:

I — для механических испытаний и химического анализа; II — для определения устойчивости окраски к трению (без вырезания)

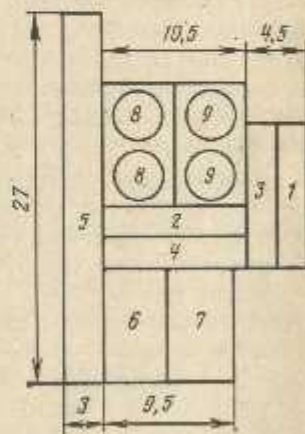


Рис. 4. Схема расположения образцов на участке, вырезанном для физико-механических испытаний:

1 и 3 — испытание на растяжение в продольном направлении; 2 и 4 — испытание на растяжение и поперечном направлении; 5 — определение прочности окраски к сухому и мокрому трению на приборе Хайлова; 6 и 7 — испытание устойчивости к многократному изгибу; 8 и 9 — испытание устойчивости покрытия к истиранию

чепраков для обуви ниточного и клееного метода крепления: I — для химического анализа; II — для физико-химических испытаний.

Из кож хромового дубления для верха обуви вырезают также два куска (рис. 2) и из меховых шкурок — один (рис. 3). Некоторые испытания проводят, не вырезая образца. Во всех случаях пробы отбирают попеременно из правой и левой частей кож (или шкурок). Все вырезанные для физико-механических испытаний куски нумеруют и стрелками указывают направление вдоль хребта и от хребта к поле. Куски из меховых шкурок и шубной овчины аккуратно остригают машинкой № 000. Образцы для химического анализа сразу же взвешивают (с абсолютной погрешностью 0,01 г) и измельчают. В пределах каждого куска образцы для физико-механических испытаний располагаются также по определенной системе, предусмотренной ГОСТ 938.0—75, в качестве примера приведен рис. 4.

При анализе дубильных экстрактов и синтетических дубителей число упаковок n , из которых отбирают пробу, определяют по формуле $n=0,3 \sqrt{x}$; при x менее 50 $n=2$, а при $x=50-100$ $n=3$. Намеченные упаковки должны равномерно распределяться по всей партии. Пробы, взятые из всех упаковок, тщательно перемешивают, а затем делят на четыре части и, отбирая по две противоположные порции, составляют среднюю пробу массой примерно 1,5 кг. Отбор проб производят по возможности быстро, во избежание изменения влажности экстракта.

2. Метод асимметрической бахромы

При исследовании различных факторов или технологических параметров для сопоставимости результатов необходимо исключить влияние топографии шкуры, полуфабриката или кожи. В этом случае для отбора средней пробы пользуются методом асимметрической бахромы (МЛБ), который заключается в следующем. Намечают необходимое число вариантов исследования и задаются числом образцов (полосок), входящих в группу, предназначенную для каждого варианта (обычно не менее 5). Чем больше число образцов, тем более достоверным будет среднее значение, характеризующее вариант. Размер образца предопределяется набором физико-механических или физических испытаний, которые предполагается провести, а общее число образцов должно уложиться в прямоугольник, вписанный в чепрачную часть (рис. 5). Предположим, требуется определить, как влияет введение различного количества аминсмола на тягучесть кожи хромового дубления.

Количество вводимой смолы 4, 6, 8, 10 % от массы голя, т. е. анализируем четыре опытных варианта плюс один конт-

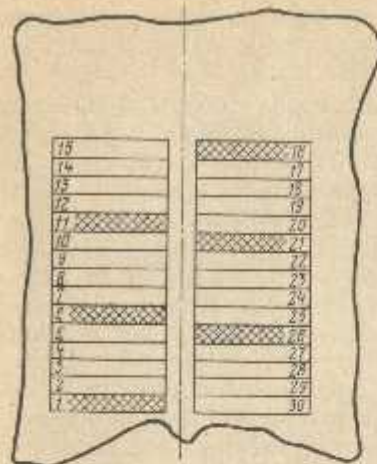


Рис. 5. Схема отбора пробы методом асимметрической бахромы

рольный (без смолы) — всего пять. Следовательно, нужно подобрать пять групп, в каждой по 6 образцов, всего $5 \cdot 6 = 30$. В средней части голя, исключая хребтовую линию и периферийные участки, намечают два прямоугольника (см. рис. 5) и расчерчивают их на 30 полосок (по 15 на каждой стороне). Нумерацию полосок ведут на правой стороне сверху вниз, а на левой — наоборот (поэтому метод называется асимметрическим).

В первую группу берут любую из первых 5 полос, все последующие — через 5. Например, для первой группы выбирают полоску № 1, тогда остальными будут № 6, 11, 16, 21, 26 (всего шесть). Вторую группу будут составлять образцы № 2, 7, 12, 17, 22, 27, третью — № 3, 8, 13, 18, 23, 28, четвертую — № 4, 9, 14, 19, 24, 29 и пятую — № 5, 10, 15, 20, 25, 30.

3. Метод половинок

Метод асимметрической бахромы в зависимости от числа исследуемых вариантов и желаемой степени достоверности может быть несколько видоизменен, применительно к нескольким козам или шкуркам.

При проведении исследований в полупроизводственных условиях широко пользуются методом половинок, при котором изменение интересующего показателя качества выявляют путем сопоставления симметричных половинок одних и тех же кож (или полуфабриката); при этом одна половинка является контрольной, а вторая — опытной. Обычно подбирают небольшие партии (10—25 шт.) опытных и контрольных половинок, чередуя правые и левые половинки (рис. 6). Контрольную партию обрабатывают по стандартной методике, а опытную — по измененной, в которой усовершенствован какой-либо процесс или изменены его параметры с целью повышения

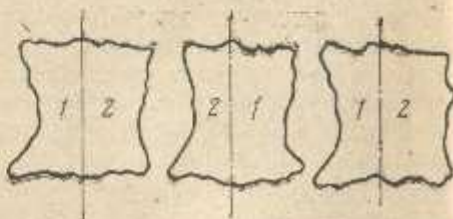


Рис. 6. Схема отбора пробы методом половинок:
1 — контрольные; 2 — опытные

качества кожи или меха. Поскольку сравнение ведется на одних и тех же кожах, то отклонения в характеристиках половинок будут обусловлены только изменениями, внесенными в технологический процесс.

§ 2. УНИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Все кожевенные заводы и меховые фабрики Советского Союза проводят анализы одними и теми же методами. Эти методы являются узаконенными и регламентируются соответствующими государственными стандартами или Всесоюзным единым методом (ВЕМ). Применение единых методов дает возможность сопоставить показатели качества продукции отдельных предприятий. При оценке качества кожи и меха и при проведении научно-исследовательских работ применяют некоторые факультативные методы, не включенные в государственные стандарты.

В последние годы проводится унификация методов анализа во всех странах — членах СЭВ. Разработаны рекомендации СЭВ по стандартизации: РС 1816—69 и РС 1835—69. Унификацией методов занимается также и Международный союз обществ химиков-кожевников, который периодически публикует принятые методы химического анализа (IUC) и физико-механических испытаний кожи (IUP) с соответствующим порядковым номером. Каждому показателю (например, содержание влаги, содержание хрома) соответствует определенный номер. Существует международный стандарт ISO 2418.

§ 3. ТОЧНОСТЬ МЕТОДОВ

1. Абсолютное отклонение

Все химические анализы (кроме определения содержания азота в белках и коже) выполняются в двух параллельных пробах, из полученных результатов затем вычисляют среднее значение. При определении содержания азота необходимо брать три параллельные пробы.

Если для какого-либо показателя получены значения a_1 и a_2 , то его среднее значение будет равно:

$$a_{\text{ср}} = \frac{a_1 + a_2}{2}$$

Отклонение этих показателей от среднего

$$t = +(a_1 - a_{\text{ср}}) = -(a_2 - a_{\text{ср}})$$

называют абсолютным отклонением. Его величина характеризует точность аналитического метода и нормируется государственным стандартом, например, для голевого вещества допустимое отклонение составляет $\pm 0,4\%$ абсолютных.

Абсолютное отклонение не совсем полно характеризует точность метода, например, если среднее значение какого-либо показателя 70 %, а отклонение $\pm 0,4$ %, это достаточно высокая степень точности, но такое же отклонение $\pm 0,4$ % для показателя, равного 4,0 %, свидетельствует о малой точности. Поэтому пользуются понятием «относительная точность метода», которая равна: $(t/a_{\text{ср}}) 100$ %.

Методы, имеющие относительную точность в пределах 1—3 %, считаются вполне надежными для химических анализов.

2. Показатель изменчивости

Величина отклонений в ту или другую сторону каждого индивидуального значения x от средней $\bar{x}$ характеризует вариацию, или колеблемость показателя. Для ее расчета в статистике принято среднеквадратичное отклонение σ , для вычисления которого все отклонения $(x - \bar{x})$ или t возводятся в квадрат (для нивелирования знака) и из полученных квадратов находят среднюю величину, которая называется средним квадратом отклонения, или дисперсией. Затем из дисперсии извлекают квадратный корень. Среднеквадратичное отклонение

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n}}, \text{ или } \sqrt{\frac{\sum t^2}{n}}.$$

Абсолютное значение среднеквадратичного отклонения еще не дает представления о степени вариации (изменчивости) показателя. Для характеристики степени вариации пользуются коэффициентом изменчивости (вариации) ϵ , который представляет собой отношение среднеквадратичного отклонения к средней арифметической, выраженное в %.

$$\epsilon = \frac{\sigma}{\bar{x}} 100, \text{ или } \epsilon = \frac{\sqrt{\frac{\sum x^2}{n} - \bar{x}^2}}{\bar{x}} 100.$$

Коэффициент вариации характеризует степень разброса показателей, т. е. в какой степени конкретные показатели отклоняются от своей средней величины. Чем меньше величина ϵ , тем равномернее показатели кожи и меха. В зависимости от однородности сырья, стандартности вспомогательных материалов, тщательности выполнения и контроля технологических процессов коэффициент вариации того или иного показателя для кожи или меха может иметь различные значения. $\epsilon < 5$ означает очень высокую равномерность и однородность полуфабриката или готовой продукции по исследуемому показателю; $\epsilon = 5-10$ — равномерность; свыше 10 до 15 — неравномерность и свыше 15 — сильный разброс.

Пример. Рассчитаем коэффициент вариации такого показателя, как «содержание в коже хрома» (в пересчете на Cr_2O_3) в течение года. Для этого сначала вычислим среднюю величину, разделив сумму всех показателей на их число (табл. 1). Затем определим отклонения каждого конкретного показателя x от средней величины $\bar{x}$ и возведем это отклонение в квадрат.

Таблица 1

Месяц	Содержание Cr_2O_3 в коже (x), %	Отклонение от средней ($t = x - \bar{x}$)	t^2
I	5,2	+0,4	0,16
II	4,5	-0,3	0,09
III	4,6	-0,2	0,04
IV	5,4	+0,6	0,36
V	4,3	-0,5	0,25
VI	4,9	+0,1	0,01
VII	4,4	-0,4	0,16
VIII	4,2	-0,6	0,36
IX	5,5	+0,7	0,49
X	5,0	+0,2	0,04
XI	4,9	+0,1	0,01
XII	4,7	-0,1	0,01

$$n = 12 \quad \bar{x} = \frac{57,6}{12} = 4,8 \quad \sum t = 0 \quad \sum t^2 = 1,98$$

Далее вычислим среднеквадратичное отклонение по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum t^2}{n}} = \sqrt{\frac{1,98}{12}} = \sqrt{0,165} = 0,405$$

и найдем коэффициент вариации:

$$\epsilon = \frac{\sigma}{\bar{x}} 100 = \frac{0,405}{4,8} 100 = 8,4 \text{ \%}.$$

Полученное значение показывает, что содержание хрома в коже довольно стабильно — коэффициент вариации этого показателя ниже 10.

§ 4. КРИВАЯ НОРМАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Статистическая обработка степени вариации различных показателей в природе и технике привела к выводу, что отклонение их от средней величины подчиняется закону нормального распределения, т. е. из всей совокупности наибольшее число объектов группируется около средней величины, а по мере роста абсолютной величины отклонения от средней величины уменьшается число объектов с таким отклонением.

Если для каждой кожи или меховой шкурки в отдельности (из большого количества кож или меховых шкурок) определить какой-либо показатель и вычислить его среднюю величину, характеризующую всю совокупность кож или шкурок

в целом, то окажется, что одно и то же значение показателя встречается многократно. Причем, чем ближе значение показателя к средней величине, тем большее количество кож или меховых шкурок имеют такой показатель.

Для нескольких сот кож была определена двухчасовая намокаемость и все показатели были распределены по группам с интервалами в 2 %. Среднее значение намокаемости 33,2 %. На рис. 7 представлена гистограмма распределения намокаемости по экспериментальным данным и кривая нормального распределения.

Как видно из рис. 7, наибольшее число кож вошло в два ближайших к среднему значению интервала 30—32 и 34—36 %, а экспериментально полученные значения намокаемости довольно близко подходят к теоретически построенной кривой нормального распределения. Если по оси абсцисс отложить не абсолютные величины показателя, а отклонение его от средней величины t , то кривая нормального распределения становится симметричной относительно оси ординат и асимптотически приближается к оси абсцисс при $t = \pm \infty$.

В этом случае кривая выражается уравнением

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{t^2}{2}},$$

а площадь, ограниченная кривой и осью абсцисс, соответственно интегралом

$$P = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^t e^{-\frac{t^2}{2}} dt.$$

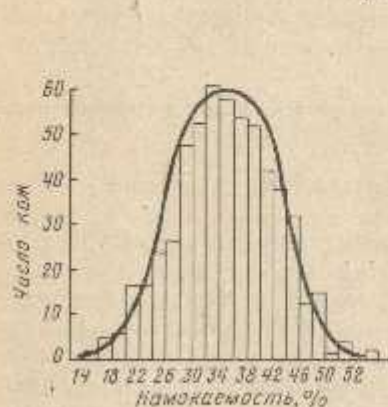


Рис. 7. Гистограмма распределения намокаемости по экспериментальным данным и кривая нормального распределения

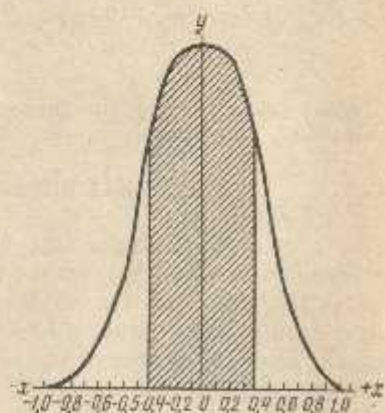


Рис. 8. Иллюстрация расчетов на основе кривой нормального распределения

При $x = \pm \infty$ $P = 1$, т. е. площадь, ограниченная кривой, выражает всю совокупность объектов, показатели которых имеют различную величину отклонения от средней.

Значения P в зависимости от величины отклонения вычислены (табл. 2) и, пользуясь ими, можно решать некоторые задачи, связанные с вероятным распределением того или иного показателя.

Практически же при очень малом допущении можно считать $P = 1$ уже при $x_{\max} = 3,5$ и принять эту величину за 100 % или 1000 кож.

Пользуясь табл. 2, можно решить некоторые задачи.

Таблица 2

x	P	x	P	x	P	x	P
0,00	0,000	0,3	0,236	1,5	0,866	2,7	0,993
0,01	0,008	0,4	0,311	1,6	0,890	2,8	0,995
0,02	0,016	0,5	0,383	1,7	0,911	2,9	0,996
0,03	0,025	0,6	0,452	1,8	0,928	3,0	0,997
0,04	0,032	0,7	0,516	1,9	0,943	3,1	0,998
0,05	0,040	0,8	0,576	2,0	0,956	3,2	0,999
0,06	0,048	0,9	0,632	2,1	0,964	3,3	0,999
0,07	0,056	1,0	0,683	2,2	0,972	3,4	0,999
0,08	0,064	1,1	0,729	2,3	0,979	3,5	0,999
0,09	0,072	1,2	0,770	2,4	0,984	3,6	0,999
0,10	0,080	1,3	0,806	2,5	0,988	3,7	0,999
0,20	1,159	1,4	0,838	2,6	0,991	3,8	0,999

Пример. Для партии, состоящей из 1000 кож, среднее значение содержания влаги составляет $15,0 \pm 1,0$ %. Определить число кож, имеющих отклонение $\pm 0,4$ %.

В этом случае максимальное отклонение равно 1,0 % (рис. 8), теоретически же $x_{\max} = 3,5$, интересующее нас отклонение 0,4 по масштабу графика (см. рис. 8) будет соответствовать: $\frac{3,5 \cdot 0,4}{1,0} = 1,4$. В табл. 2 против 1,4 на-

ходим цифру 0,838 (это при $P = 1$); для P , принятого за 1000 кож, соответственно 838 кож. Такое число кож в партии будет иметь содержание влаги в пределах $15,0 \pm 0,4$ %.

Поскольку кривая симметрична, то можно аналогично определить число объектов, имеющих отклонение с одним знаком, поделив полученное по таблице значение пополам.

§ 5. КОЭФФИЦИЕНТ КОРРЕЛЯЦИИ

Если какие-либо два показателя x и y связаны между собой функциональной зависимостью, то каждому значению x будет соответствовать строго определенное значение y , например каждому диаметру соответствует определенная длина окружности. В технике и технологии чаще всего встречается не функциональная, а корреляционная зависимость,

т. е. каждому среднему значению x будет отвечать какое-то среднее значение y . Например, корреляционная зависимость существует между массой и площадью шкуры. Если между показателями x и y существует определенная взаимосвязь, то с изменением (увеличением или уменьшением) одного из них второй имеет тенденцию изменяться в ту же сторону и произведение их отклонений ($t_x t_y$) будет величиной положительной. Для оценки степени (тесноты) зависимости одного показателя от другого пользуются коэффициентом корреляции, который выражается уравнением

$$r = \frac{\sum (t_x t_y)}{\sqrt{\sum t_x^2 \sum t_y^2}},$$

где t_x — отклонения отдельных показателей ряда x от их средней величины; t_y — то же, для ряда y .

Коэффициент корреляции может изменяться от 0 до 1. Если $r=0$, то между сопоставляемыми показателями x и y никакой зависимости нет; при $r<0,3$ — зависимость очень слабая; при $r=0,3-0,5$ — зависимость умеренная; при r свыше 0,5 до 0,7 — заметная, свыше 0,7 до 0,9 — высокая и свыше 0,9 — очень тесная.

При функциональной зависимости коэффициент корреляции будет равен 1 (при прямой +1, при обратной -1).

Коэффициент корреляции в значительной степени зависит от числа проведенных определений n показателей x и y : чем оно больше, тем достовернее коэффициент корреляции и тем точнее он отражает объективные закономерности.

Среднюю ошибку коэффициента корреляции ρ вычисляют по формуле

$$\rho = \frac{1-r^2}{\sqrt{n}},$$

где r — коэффициент корреляции; n — число определений (или опытов), на основе которых он вычислен; $n \geq 6$.

Рассмотрим вычисление коэффициента корреляции на конкретном примере.

Пример. Определить степень связи между содержанием хрома в хромированном полуфабрикате и его температурой сваривания по данным анализов десяти различных партий.

Содержание оксида хрома — x_n ; температура сваривания — y_n .

Выпишем значения этих показателей, как показано в табл. 3, и вычислим среднее значение для каждого из этих показателей ($\bar{x}$ и $\bar{y}$). Определим величину и знак отклонения каждого конкретного показателя от средней величины — (t_x и t_y). Знак произведения $t_x t_y$ показывает направление изменения величин x и y ; если оно совпадает, то произведение — величина положительная, если не совпадает — отрицательная. Чем чаще встречается второй случай, тем меньше будет значение коэффициента корреляции и тем слабее выражена взаимосвязь между исследуемыми показателями, и наоборот.

№ партии	Содержание Cr_2O_3 (x_n), %	$T_{\text{св}}$ (y_n)	t_x	t_y	$t_x t_y$	t_x^2	t_y^2
1	0,4	76	-0,2	-6	+1,2	0,04	36
2	0,8	89	+0,2	+7	+1,4	0,04	49
3	1,0	93	+0,4	+11	+4,4	0,16	121
4	0,5	79	-0,1	-3	+0,3	0,01	9
5	0,4	78	-0,2	-4	+0,8	0,04	16
6	0,5	80	-0,1	-2	+0,2	0,01	4
7	0,7	85	+0,1	-3	-0,3	0,01	9
8	0,5	80	-0,1	-2	+0,2	0,01	4
9	0,5	82	-0,1	0	0	0,01	0
10	0,7	78	0,1	-4	-0,4	0,01	16

$$\bar{x} = 0,6 \quad \bar{y} = 82 \quad \Sigma = 0 \quad \Sigma = 0 \quad \Sigma = +8,4 \quad \Sigma t_x^2 = 0,34 \quad \Sigma t_y^2 = 264$$

В рассматриваемом случае коэффициент корреляции

$$r = \frac{\sum (t_x t_y)}{\sqrt{\sum t_x^2 \sum t_y^2}} = \frac{8,4}{\sqrt{0,34 \cdot 264}} = \frac{8,4}{9,3} = 0,88.$$

Средняя ошибка коэффициента корреляции, вычисленного по десяти анализам,

$$\rho = \frac{1-r^2}{\sqrt{n}} = \frac{1-0,81}{\sqrt{10}} = \pm 0,06,$$

следовательно, $r = 0,90 \pm 0,06$.

Полученное значение показывает высокую степень корреляции между температурой сваривания и содержанием хрома в полуфабрикате.

Коэффициент корреляции позволяет получить четкое представление о зависимости показателей качества кожи от режима технологических операций, а в научно-исследовательских работах — оценить влияние изменения технологии на свойства кожи.

§ 6. АКТИВНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Большинство исследований в кожевенной и меховой промышленности направлено на решение сложных многофакторных задач, результатом которого является выявление оптимального режима проведения того или иного технологического процесса.

Традиционные методы постановки эксперимента, когда варьирует один из факторов, а все другие остаются неизменными, как правило, требует больших затрат труда и времени, прежде чем будет достигнут нужный результат.

В свете решений XXVI съезда КПСС необходимо повысить эффективность научных исследований. Одним из путей этого

повышения является применение математических методов планирования эксперимента и анализа полученных результатов. В настоящее время довольно широко разработана математическая теория эксперимента. В практике наиболее распространен метод статистического планирования эксперимента.

Сам эксперимент приобретает «активный» характер, поскольку он выполняется по определенной научной системе, позволяющей после каждого отдельного этапа оценить значимость и достоверность полученных результатов. Это дает возможность быстрее получить решения, близкие к оптимальным. Планирование эксперимента позволяет варьировать одновременно все основные факторы.

Приступая к планированию эксперимента, необходимо убедиться в воспроизводимости результатов опытов. Для этого ставят серию параллельных опытов в рассматриваемой области изменения изучаемых факторов.

1. Воспроизводимость результатов

Воспроизводимость результатов эксперимента определяется по критерию Кохрена (G). Для каждой серии параллельных опытов необходимо вычислить среднееарифметическое значение результата $\bar{y}_j$

$$\bar{y}_j = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k y_{ji},$$

где k — число параллельных опытов; $j=1, 2, \dots, n$,

и среднюю оценку дисперсии

$$S_j^2 = \frac{1}{k-1} \sum_{i=1}^k (y_{ji} - \bar{y}_j)^2.$$

Расчетное значение критерия Кохрена представляет собой отношение наибольшей из оценок дисперсии $\max S_j^2$ к сумме всех оценок дисперсии

$$G_{\text{расч}} = \frac{\max S_j^2}{\sum_{j=1}^n S_j^2}.$$

Зная общее число оценок дисперсии N и число степеней свободы $f=k-1$, связанных с каждой из них, по таблице находят $G_{\text{табл}}$ (см. приложение 1). При условии $G_{\text{расч}} \leq G_{\text{табл}}$ результаты считаются воспроизводимыми.

Если результаты опытов невоспроизводимы, то математические методы планирования к такому эксперименту неприменимы.

2. Полный факторный эксперимент

Независимые переменные величины, влияющие на протекание технологического процесса, называются факторами ($x_1, x_2, \dots, x_n$), например, температура, pH, концентрация растворов. Сам процесс характеризуется несколькими параметрами — скоростью, качеством полуфабриката, экономичностью и другими, которые при планировании эксперимента называются функцией отклика y .

Функция отклика зависит от влияющих на нее факторов. Геометрическим выражением совокупности факторов x и зависимой переменной y является пространство $(n+1)$ -го измерения, где n — число факторов, а $(n+1)$ -е измерение относится к y . В этом пространстве зависимости y от всех x соответствует n -мерная поверхность отклика (рис. 9).

План эксперимента указывает расположение опытных точек в n -мерном пространстве независимых переменных, т. е. условия опытов, которые необходимо поставить. План эксперимента задается в форме матрицы планирования. Полный факторный эксперимент дает возможность получить математическую модель процесса в некоторой локальной области, располагающейся в окрестности выбранной точки с координатами $x_{01}, x_{02}, \dots, x_{0n}$.

Для этой цели начало координат факторного пространства переносят в эту точку — центр плана (рис. 10) и получают координатные переменные X , которые связаны с натуральными следующим соотношением:

$$X = \frac{x_i - \Delta x_{0i}}{\Delta x_i},$$

где Δx_i — масштаб по оси X_i (см. рис. 10).

Функцию отклика в окрестности нового начала координат можно представить в виде ряда Тейлора:

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_n X_n + \beta_{12} X_1 X_2 + \dots + \beta_{n-1} X_{n-1} X_n + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{12} X_2^2 + \dots + \beta_{nn} X_n^2 + \dots$$

где β_0 — значение функции отклика в начале координат.

Практически ограничиваются лишь отрезком ряда Тейлора, т. е. линейной частью разложения плюс члены, содержащие произведения факторов первой степени.

Координаты, вычисляемые на основе экспериментальных данных, отличаются от теоретических, поэтому вместо β их обозначают b и используют уравнение регрессии в следующем виде:

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_n X_n + b_{12} X_1 X_2 + \dots + b_{n-1} X_{n-1} X_n.$$

Для облегчения вычисления коэффициентов регрессии b_i все факторы варьируют лишь на двух уровнях, принимая значения кодированных переменных $+1$ и -1 . Полный факторный эксперимент (ПФЭ) представляет собой систему опытов, содержащих все возможные неповторяющиеся комбинации уровней варьирования факторов. Например, можно провести опыт с участием двух факторов. Здесь фигурирует локальный уча-

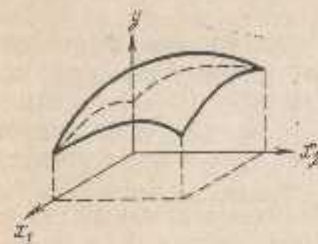


Рис. 9. Поверхность отклика

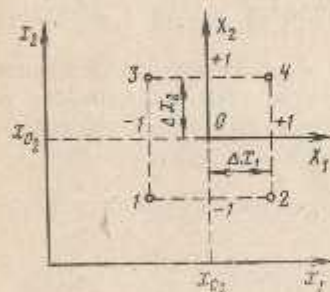


Рис. 10. График перехода от натуральных к кодированным переменным

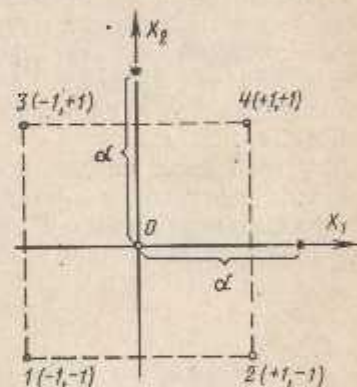


Рис. 11. Опыты полного факторного эксперимента в кодированных переменных

сток (при допущении малой кривизны его) поверхности отклика в форме квадрата, координаты вершин которого соответствуют проводимым опытам, а центр — началу координат (рис. 11).

Если исследуют три фактора, то в факторном пространстве опыты соответствуют вершинам куба с центром в начале координат.

Общее число опытов N в матрице планирования зависят от числа выбранных факторов n : $N=2^n$.

При изучении двух независимых факторов необходимо поставить четыре опыта, а для трех факторов — восемь. Матрица

полного двухфакторного эксперимента представлена в табл. 4, а трехфакторного — в табл. 5.

Из табл. 4 и 5 видно, что уровни варьирования первого фактора чередуются от опыта к опыту и что частота смены уровней варьирования каждого последующего фактора вдвое меньше, чем у предыдущего.

Таблица 4

№ опыта	Факторы		Функция отклика
	X_1	X_2	
1	-1	-1	y_1
2	+1	-1	y_2
3	-1	+1	y_3
4	+1	+1	y_4

Таблица 5

№ опыта	Факторы			Функция отклика
	X_1	X_2	X_3	
1	-1	-1	-1	y_1
2	+1	-1	-1	y_2
3	-1	+1	-1	y_3
4	+1	+1	-1	y_4
5	-1	-1	+1	y_5
6	+1	-1	+1	y_6
7	-1	+1	+1	y_7
8	+1	+1	+1	y_8

Матрицы ПФЭ ортогональны, т. е. соблюдено условие

$$\sum_{j=1}^N X_{ji} X_{jm} = 0 \quad (i \neq m),$$

где N — число опытов ПФЭ; j — номер опыта; i, m — номера факторов.

Ортогональность позволяет вычислять коэффициенты регрессии по простым формулам и независимо друг от друга. Кроме того, для матриц характерны еще две закономерности:

$$\sum_{j=1}^N X_{ji} = 0; \quad \sum_{j=1}^N X_{ji}^2 = N.$$

При использовании полного факторного эксперимента коэффициенты регрессии вычисляют по следующим формулам:

$$b_0 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_j; \quad b_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X_{ji} y_j;$$

$$b_{lm} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X_{ji} X_{jm} y_j.$$

Вычислив коэффициенты, определяют их значимость и адекватность уравнения.

Пример. Предположим необходимо определить эффект пикелевания (по температуре сваривания голья) в зависимости от концентрации кислоты (x_1 , %), хлорида натрия (x_2 , %) и температуры (x_3 , °C).

Математическая модель предполагается в форме уравнения регрессии:

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3.$$

Задается характеристиками плана (табл. 6).

Таблица 6

Характеристика	x_{1i} , %	x_{2i} , %	x_{3i} , °C
Основной уровень	0,7	5,5	20
Интервал варьирования	0,2	1,0	5
Верхний уровень	0,9	6,5	25
Нижний	0,5	4,5	15

Поскольку у нас три фактора, то составляем матрицу планирования для трехфакторного эксперимента (табл. 7) с учетом взаимодействия факторов, т. е. произведения $X_{ij} \dots X_{ik}$. В качестве функции отклика принимаем температуру сваривания голья, °C.

Таблица 7

№ опыта	Факторы						Функция отклика				
	X_1	X_2	X_3	x_{1i} , %	x_{2i} , %	x_{3i} , °C	параллельные пробы				$y_{ср}$, °C
							1	2	3	4	
1	+1	+1	+1	0,9	6,5	25	49	53	50	52	51,0
2	-1	+1	+1	0,5	6,5	25	58	54	53	57	55,5
3	+1	-1	+1	0,9	4,5	25	50	55	51	55	52,8
4	-1	-1	+1	0,5	4,5	25	56	53	57	52	54,5
5	+1	+1	-1	0,9	6,5	15	52	48	53	47	50,0
6	-1	+1	-1	0,5	6,5	15	48	49	47	50	48,5
7	+1	-1	-1	0,9	4,5	15	45	51	44	52	48,0
8	-1	-1	-1	0,5	4,5	15	53	51	58	58	55,0

На основании полученных данных вычисляем коэффициенты регрессии:

$$b_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^8 y_i = \frac{1}{8} (51,0 + 55,5 + 52,8 + 54,5 + 50,0 + 48,5 + 48,0 + 55,0) = 51,7;$$

$$b_1 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^8 X_{1i} y_i = \frac{1}{8} (51,0 - 55,5 + 52,8 - 54,5 + 50,0 - 48,5 + 48,0 - 55,0) = 1,5;$$

$$b_2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^8 X_{2i} y_i = \frac{1}{8} (51,0 + 55,5 - 52,8 - 54,5 + 50,0 + 48,5 - 48,0 - 55,0) = -0,7;$$

$$b_3 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^8 X_{3i} y_i = \frac{1}{8} (51,0 + 55,5 + 52,8 + 54,5 - 50,0 - 48,5 - 48,0 - 55,0) = 1,6.$$

Подставив в уравнение на с. 20 значения полученных коэффициентов, получаем уравнение регрессии такого вида:

$$y = 51,7 - 1,5 X_1 - 0,7 X_2 + 1,6 X_3.$$

Необходимо установить значимость коэффициентов уравнения регрессии, а также адекватность полученного уравнения, т. е. насколько точно оно описывает интересующую нас зависимость. Чтобы установить значимость коэффициента, вычисляют оценку дисперсии, с которой он определяется. Для этого необходимо знать дисперсию воспроизводимости, с которой связано число степеней свободы:

$$f_1 = N(K-1),$$

где N — число опытов (8); K — число параллельных опытов (4).

$$f_1 = 8(4-1) = 24.$$

$$S_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_{fi}^2; \quad S_{fi}^2 = \frac{1}{K-1} \sum_{j=1}^K (y_{ij} - \bar{y}_i)^2;$$

или

$$S_1^2 = \frac{1}{(4-1)} [(49-51)^2 + (53-51)^2 + (50-51)^2 + (52-51)^2] = \frac{4+4+1+1}{3} = 3,33.$$

Аналогично получаем:

$$S_2^2 = 5,66; \quad S_3^2 = 6,92; \quad S_4^2 = 5,66; \quad S_5^2 = 8,33;$$

$$S_6^2 = 1,66; \quad S_7^2 = 17,00; \quad S_8^2 = 12,70;$$

$$S_y^2 = \frac{1}{8} (3,33 + 5,66 + 6,92 + 5,66 + 8,33 + 1,66 + 17,00 + 12,70) = 7,65.$$

Оценка дисперсии среднего значения S_y^2 вычисляется по формуле

$$S_y^2 = \frac{S_y^2}{K} = \frac{7,65}{4} = 1,91; \quad S_{by} = \sqrt{\frac{S_y^2}{N}} = \sqrt{\frac{1,91}{8}} = 0,48.$$

С помощью ПФЭ все коэффициенты определяются с одинаковой погрешностью.

Если соблюдается условие $|b| \geq S_{bt}$, то коэффициент регрессии значим, где t — критерий Стьюдента (см. приложение 2).

По приложению 2 для доверительной вероятности $P=0,95$ и 24 степенях свободы критерий Стьюдента $t=2,09$, тогда

$$S_{\text{ад}} t = 0,48 \cdot 2,09 = 1,00;$$

$$|b_0| = 51,7 > 1,00;$$

$$|b_1| = 1,5 > 1,00;$$

$$|b_2| = 0,7 < 1,00;$$

$$|b_3| = 1,6 > 1,00.$$

Коэффициент b_2 незначим, т. е. концентрация хлорида натрия (x_2) играет малую роль; окончательное уравнение регрессии примет вид: $y = 51,7 - 1,5X_1 + 1,6X_3$.

Получив уравнение регрессии, необходимо проверить его адекватность, т. е. достаточно ли точно оно описывает поверхность отклика.

Адекватность уравнения проверяется с помощью критерия Фишера F , который представляет собой отношение

$$F_{\text{расч}} = \frac{\max(S_{\text{ад}}^2; S_y^2)}{\min(S_{\text{ад}}^2; S_y^2)},$$

причем большее значение относится к меньшему,

где $S_{\text{ад}}^2$ — оценка дисперсии адекватности:

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{1}{N-B} \sum_{i=1}^N (\hat{y}_{\text{эксп}} - \hat{y}_{\text{расч}})^2.$$

Для ее определения необходимо знать расчетные значения функции отклика $\hat{y}_{\text{расч}}$

$$\hat{y}_{p_1} = 51,7 - 1,5(+1) + 1,6(+1) = 51,8;$$

$$\hat{y}_{p_2} = 51,7 - 1,5(-1) + 1,6(+1) = 54,8.$$

Остальные значения приведены в табл. 8.

Таблица 8

№ опыта	$\hat{y}_{\text{расч}}$	$\bar{y}_{\text{эксп}}$	$\hat{y}_{\text{расч}} - \bar{y}_{\text{эксп}}$	$(\hat{y}_{\text{расч}} - \bar{y}_{\text{эксп}})^2$
1	51,8	51,0	0,8	0,64
2	54,8	55,5	0,7	0,49
3	51,8	52,8	1,0	1,00
4	54,8	54,5	0,3	0,09
5	48,6	50,0	1,4	1,96
6	51,8	48,5	3,3	10,89
7	48,6	48,0	0,6	0,36
8	51,8	55,0	3,2	10,24
				$\Sigma = 25,67$

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{1}{8-3} 25,67 = 5,13.$$

С оценкой дисперсии адекватности также связано число степеней свободы $f_2 = N - B = 8 - 3 = 5$, где N — число коэффициентов уравнения, включая и свободный член.

Уравнение регрессии принято считать адекватным, если $F_{\text{расч}} \leq F_{\text{табл}}$. В нашем случае:

$$F_{\text{расч}} = \frac{5,13}{1,91} = 2,68.$$

По приложению 3 при $f_1=14$ и $f_2=5$ $F=2,71$; $2,68 \leq 2,71$.

Следовательно, уравнение регрессии можно считать адекватным. Для управления технологическим процессом полученное уравнение можно выразить через натуральные переменные, пользуясь соотношением:

$$X_1 = \frac{x_1 - x_{01}}{\Delta x_1}; \quad X_3 = \frac{x_3 - x_{03}}{\Delta x_3},$$

где x_{01} и x_{03} — значения факторов в центре плана, т. е. соответственно 0,7 % и 20 °С; Δx — интервал варьирования (см. табл. 6).

$$y = 51,7 - 1,5 \left(\frac{x_1 - 0,7}{0,2} \right) + 1,6 \left(\frac{x_3 - 20}{5} \right);$$

$$y = 52,85 - 7,50x_1 + 0,32x_3.$$

Таким образом, с помощью полного факторного эксперимента можно получить приближенное математическое описание процесса в виде линейной модели, которая позволяет находить область оптимума.

С увеличением числа факторов резко возрастает число опытов. Для нахождения коэффициентов регрессии допускается сокращение опытов с использованием метода дробных реплик, т. е. части ПФЭ ($1/2$ или $1/4$). Расчет коэффициентов регрессии, проверка их значимости и адекватности уравнения проводится как и при ПФЭ.

3. Центральное композиционное планирование

Если с помощью полного факторного эксперимента не удается получить адекватного математического описания, то используют центральное композиционное планирование (ЦКП), ортогональное или ротatableльное.

Ортогональное ЦКП. Число опытов при ортогональном ЦКП $N = 2^n + 2n + 1$, где 2^n — число опытов, составляющих ПФЭ; $2n$ — число звездных точек в факторном пространстве; 1 — опыт в центре (с координатами 0, 0, ..., 0).

Одна из координат звездной точки α называется звездным плечом (см. рис. 11), значение его зависит от числа факторов

$$\begin{array}{cccc} n & \dots & 2 & 3 & 4 & 5 \\ \alpha & \dots & 1,000 & 1,215 & 1,414 & 1,547 \end{array}$$

Уравнение регрессии при ортогональном ЦКП ищут в следующем виде:

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_nX_n + b_{12}X_1X_2 + \dots + b_{(n-1)n}X_{n-1}X_n + b_{11}X_1^2 + \dots + b_{nn}X_n^2.$$

Переменные величины $X_{ji}^* = X_{ji}^2 - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X_{ji}^2$, где j — номер опыта; i — номер фактора, введены для того, чтобы матрица планирования была ортогональной и коэффициенты регрессии определялись независимо друг от друга.

Композиционный план второго порядка для двух факторов приведен в табл. 9.

Таблица 9

№ опыта	X_0	X_1	X_2	$X_1 X_2$	X_1^2	X_2^2	№ опыта	X_0	X_1	X_2	$X_1 X_2$	X_1^2	X_2^2
1	+1	+1	-1	-1	1	1	6	+1	-α	0	0	0	0
2	+1	+1	+1	+1	1	1	7	+1	0	+α	0	0	α ²
3	+1	-1	+1	-1	1	1	8	+1	0	-α	0	0	α ²
4	+1	-1	-1	+1	1	1	9	+1	0	0	0	0	0
5	+1	+α	0	0	α ²	0	10	+1	0	0	0	0	0

Коэффициенты регрессии при ортогональном ЦКП рассчитывают по следующим формулам:

$$b_0^* = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i;$$

$$b_i = \frac{\sum_{j=1}^N X_{ji} y_j}{\sum_{j=1}^N (x_{ji})^2}, \quad \text{где } i \neq 0;$$

$$b_{ik} = \frac{\sum_{j=1}^N X_{ji} X_{jk} y_j}{\sum_{j=1}^N (X_{ji} X_{jk})^2}, \quad \text{где } i \neq k;$$

$$b_{ii} = \frac{\sum_{j=1}^N X_{ji}^* y_j}{\sum_{j=1}^N (X_{ji}^*)^2}.$$

Расчет оценок дисперсий в определении коэффициентов регрессии проводят по формулам

$$S_{b_0}^2 = \frac{S_y^2}{N};$$

$$S_{b_0}^2 = S_{b_0}^2 + \frac{n S_y^2}{N} \sum_{i=1}^N X_{ji}^2;$$

$$S_{b_i}^2 = \frac{S_y^2}{\sum_{j=1}^N (X_{ji})^2}, \quad \text{где } i \neq 0;$$

$$S_{b_{ik}}^2 = \frac{S_y^2}{\sum_{j=1}^N (X_{ji} X_{jk})^2}, \quad \text{где } i \neq k;$$

$$S_{b_{ii}}^2 = \frac{S_y^2}{\sum_{j=1}^N (X_{ji}^*)^2}.$$

Коэффициент b_i считается значимым, если $|b_i| > S_{b_i}$. Аналогично проверяется значимость остальных коэффициентов регрессии. Проверка адекватности уравнения регрессии осуществляется с помощью критерия Фишера.

Ротатабельное ЦКП. Ротатабельное планирование эксперимента позволяет получить более точное математическое описание поверхности отклика, чем ЦКП. В табл. 10 приведены основные характеристики матриц ротатабельного планирования.

Таблица 10

Число факторов n	Число опытов факторного планирования	Число опытов в вершинных точках	Число опытов в центре плана	Общее число опытов	α
2	4	4	5	13	1,414
3	8	6	6	20	1,680
4	16	8	7	31	2,000
5*	32	10	10	52	2,378
5**	16	10	6	32	2,000

* Полный факторный эксперимент.

** Эксперимент по методу дробных реплик.

Для расчета коэффициентов регрессии и оценок дисперсии необходимо вычислить константы:

$$A = \frac{1}{2B[(n+2)B-n]}; \quad B = \frac{nN}{(n+2)(N-N_0)}; \quad C = \frac{N}{N-N_0}.$$

На основании результатов эксперимента вычисляют следующие суммы

$$S_0 = \sum_{i=1}^n y_i;$$

$$S_i = \sum_{j=1}^N X_{ji} y_j, \quad \text{где } i = 1, 2, \dots, n;$$

$$S_{ik} = \sum_{j=1}^N X_{ji} X_{jk} y_j, \quad \text{где } i \neq k;$$

$$S_{ii} = \sum_{j=1}^n X_{ij}^2 Y_j, \text{ где } i = 1, \dots, n.$$

Формулы для расчета коэффициентов регрессии имеют следующий вид:

$$b_0 = \frac{2AB}{N} \left[S_0 B (n+2) - C \sum_{i=1}^n S_{ii} \right];$$

$$b_i = \frac{CS_i}{N};$$

$$b_{ik} = \frac{C^2 S_{ik}}{BN}, \text{ где } i \neq k;$$

$$b_{ii} = \frac{AC}{N} \left\{ S_{ii} C [B(n+2) - n] + C(1-B) \sum_{j=1}^n S_{ij} - 2BS_0 \right\}.$$

Оценки дисперсий в определении коэффициентов регрессии вычисляют по следующим формулам:

$$S_{b_0}^2 = \frac{2AB(n+2)}{N} S_y^2;$$

$$S_{b_i}^2 = \frac{S_y^2}{N - N_0}, \text{ где } i = 1, 2, \dots, n;$$

$$S_{b_{ik}}^2 = \frac{C^2 S_y^2}{N}, \text{ где } i \neq k;$$

$$S_{b_{ii}}^2 = \frac{AC^2 S_y^2}{N} [B(n+1) - (n-1)].$$

В ротатабельном ЦКП принято считать, что коэффициент значим, если $|b_i| > S_{b_i} t$.

Оценку дисперсии адекватности рассчитывают по формуле

$$S_{ад}^2 = \frac{\sum_{j=1}^N (y_j^2 - y_j^p)^2 - S_y^2 (N_0 - 1)}{N - \frac{(n+2)(n+1)}{2} - (N_0 - 1)}.$$

С ней связано число степеней свободы:

$$f_{ад} = N - \frac{(n+2)(n+1)}{2} - (N_0 - 1).$$

Проверку адекватности уравнения регрессии осуществляют с помощью критерия Фишера.

Поскольку объем вычислительных работ велик, расчеты рекомендуют вести на ЭВМ, используя соответствующие программы.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В КОЖЕВЕННОМ И МЕХОВОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

§ 1. АНАЛИЗ БЕЛКОВЫХ ВЕЩЕСТВ

В кожевном и меховом производстве используют сырье биологического происхождения, основной составной частью которого являются белки (коллаген дермы и кератин волоса).

В настоящее время разработаны весьма современные методы определения аминокислотного состава белков, позволяющие не только определить количество каждой из аминокислот, но и установить их последовательность в полипептидной цепи.

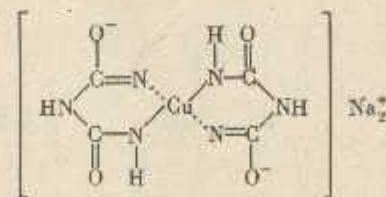
При анализе белковых веществ применяют качественные и количественные методы.

1. Методы качественного анализа

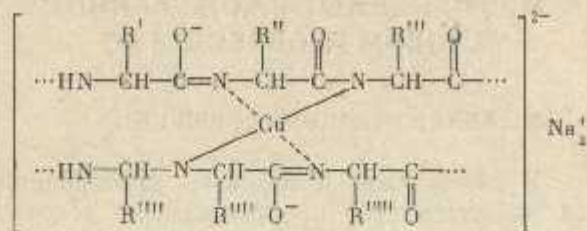
Цветные реакции. Цветные реакции подразделяются на две группы: 1) общие, присущие почти всем белкам (биуретовая, нингидриновая реакции и реакции с пикриновой кислотой) и 2) специфические, характерные только для определенной аминокислоты или определенной химической группы, присутствующей в структуре белка.

Все качественные реакции выполняются в пробирках. Для проведения их рекомендуется использовать растворы натурального яичного альбумина (5 %-ный), желатина (0,5 %-ный), пептона (5 %-ный), а также продукты растворения коллагена.

Биуретовая реакция является индикатором пептидной группы —CO—NH—. В щелочной среде ионы меди образуют с этой группой окрашенный комплекс. Название реакции объясняется тем, что биурет также образует с медью комплекс, которому приписывается следующее строение



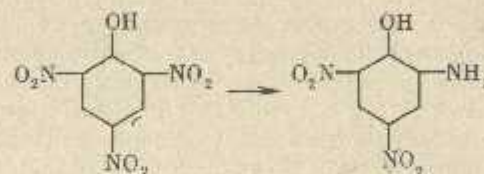
Аммонийная соль энольной формы этого соединения



окрашена в интенсивный синий цвет.

К 1—2 мл испытуемого раствора добавляют 0,3—0,5 мл 0,2 %-ного спиртового раствора ингидрина и нагревают. Получается синее окрашивание.

Пикриновая реакция указывает на присутствие в белке дикетопиперазинов. При взаимодействии с ним пикриновая кислота восстанавливается до пикраминовой.



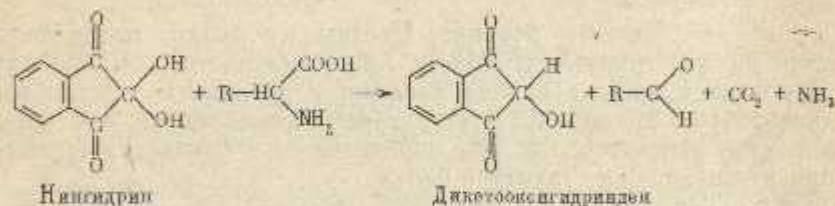
К 1—2 мл испытуемого раствора добавляют 0,2—0,3 мл водно-щелочного раствора пикриновой кислоты (тринитрофенола), окраска из желто-лимонной переходит в красно-коричневую. Полипептиды этой реакции не дают.

Ксантопротеиновая реакция характеризует присутствие в белках или белковых препаратах бензольного ядра циклических аминокислот (тирозина, триптофана). При нагревании раствора белка с концентрированной азотной кислотой возникает желтое окрашивание («ксантос» — по-гречески желтый). При этом образуются нитросоединения.

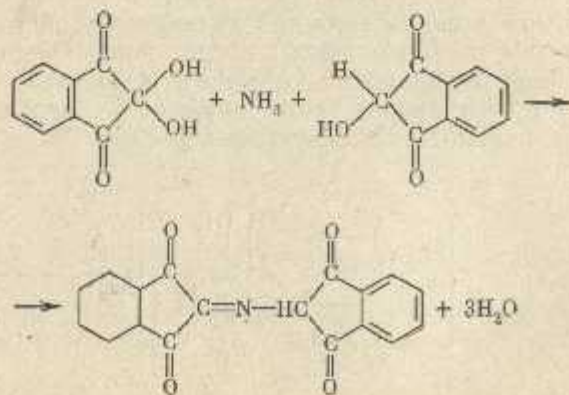
К 1—2 мл испытуемого раствора добавляют 5—6 капель концентрированной азотной кислоты. Появившийся осадок осторожно нагревают на конце пламени горелки до пожелтения. После охлаждения по стенке пробирки приливают 0,5 мл раствора гидроксида натрия. Желтая окраска переходит в оранжевую.

Реакция Миллона характерна для тирозина — аминокислоты, содержащей фенольный гидроксил. При нагревании белка с реактивом Миллона (раствором ртути в азотной кислоте с примесью азотистой) образуются соединения красного цвета. Белки и их препараты, не содержащие тирозина, этой реакции не дают.

В пробирку с 1—2 мл испытуемого раствора добавляют 5—6 капель реактива Миллона, образовавшийся осадок осторожно подогревают, и он приобретает красный цвет.



Выделившийся аммиак конденсируется с нингидрином и продуктом его восстановления по схеме



Реакция на серусодержащие аминокислоты типична для некоторых белков, содержащих цистин и цистеин — аминокислоты, в состав которых входит сера. При кипячении в щелочной среде они разрушаются с образованием сероводорода, последний, взаимодействуя с ацетатом свинца, образует черный осадок, а с нитропруссидом дает красно-коричневое окрашивание.

Применяют два способа выполнения указанной реакции: 1) в пробирку наливают 1 мл раствора ацетата свинца и к нему постепенно добавляют раствор гидроксида натрия до растворения образующегося осадка гидроксида свинца. Затем приливают 0,5—1,0 мл испытуемого раствора и нагревают. Появляется черное окрашивание; 2) 0,5 мл испытуемого раствора смешивают с 0,5 мл 10 %-ного раствора гидроксида натрия и осторожно нагревают в течение 3 мин. После охлаждения добавляют 2—3 капли раствора нитропрусида натрия. Появляется красно-коричневое окрашивание.

Реакция Адамкевича служит для обнаружения присутствия триптофана. При добавлении к белку нескольких капель глиоксиловой кислоты ($\text{H}-\text{CO}-\text{CO}-\text{OH}$), которая всегда присутствует в концентрированной уксусной кислоте, на границе с концентрированной серной кислотой появляется красно-фиолетовое окрашивание.

В пробирку наливают 0,5 мл испытуемого раствора и около 1 мл ледяной уксусной кислоты. Затем, наклонив пробирку, на дно ее осторожно вводят 1 мл концентрированной серной кислоты так, чтобы образовались два слоя. При стоянии на границе этих слоев образуется красно-фиолетовое кольцо.

Реакция Сакагучи служит для установления присутствия аргинина. Белки, содержащие аргинин, дают в щелочной среде красное окрашивание с гипохлоритом или бромной водой в присутствии α -нафтола.

В пробирку наливают 1—2 мл испытуемого раствора, который подщелачивают 1—2 каплями раствора гидроксида натрия и добавляют 1—2 капли 0,15 % раствора α -нафтола. После перемешивания прибавляют 2—3 капли гипохлорита или бромной воды. Образуется красно-малиновое окрашивание.

Реакция Балласа и Подобедова позволяет установить наличие в составе белков углеводных комплексов, которые в присутствии серной кислоты и α -нафтола дают характерное фиолетовое окрашивание (образуются фурановые и пирановые кольца).

К 1,0 мл испытуемого раствора добавляют 2—3 капли спиртового раствора α -нафтола и 1,0 мл серной кислоты.

К реакциям на полиметиленовые циклы относятся реакции Вуазене и Распайля. В первой к 2—3 мл испытуемого раствора добавляют 1—2 капли 1 %-ного раствора формалина и 1 каплю бромной воды, во второй — к 3 мл испытуемого рас-

вора добавляют несколько капель 20 %-ного раствора фурфурола и по стенке пробирки осторожно вводят 1—2 мл концентрированной серной кислоты. В обоих случаях на границе раздела слоев появляется вишневое окрашивание (при обугливания происходит почернение).

Реакции осаждения. Реакции осаждения белков могут быть обратимыми и необратимыми. В первом случае в результате коагуляции структура белков не претерпевает глубоких изменений и они могут быть снова переведены в раствор. К обратимым реакциям относятся высаливание белков, осаждение их спиртом при непродолжительном воздействии и низкой температуре. В случае необратимых реакций происходят резкие необратимые изменения структуры и свойств белка. К таким реакциям относятся осаждение солями тяжелых металлов, органическими дубящими веществами, кислотами и термическая денатурация.

Осаждение белков органическими растворителями (спиртами, ацетоном, эфиром и хлороформом) производится из их водных растворов.

К 1—2 мл раствора белка прибавляют 5—6 мл органического растворителя и наблюдают образование осадка.

Высаливание нейтральными солями (хлоридом натрия, сульфатом аммония, магнием и др.) осуществляют следующим образом. К 1—2 мл раствора белка добавляют кристаллические соли до появления хлопьев белка. Осадки появляются лишь при определенной степени насыщения растворов солями. Наибольшее дегидратирующее действие на белки оказывают сульфаты.

Осаждение солями тяжелых металлов (меди, железа, свинца, ртути, хрома и др.) проводят растворами этих солей. Их добавляют к раствору белка примерно в равных объемах. Соли тяжелых металлов образуют с белками устойчивые солеобразные и комплексные соединения.

Осаждение алкалоидными реактивами (танином, пикриновой, фосфорно-вольфрамовой, фосфорно-молибденовой, железистосинеродистой и другими кислотами) выполняется так: к 2 мл раствора белка по каплям или по крупницам добавляют названные вещества до появления осадка.

Осаждение белков концентрированными минеральными кислотами основано на том, что все из них (кроме фосфорной) вызывают денатурацию белка, причем в избытке кислоты, за исключением азотной, выпавший осадок растворяется.

К 0,5 мл концентрированной минеральной кислоты осторожно по стенке наклоненной пробирки добавляют 0,5 мл раствора белка так, чтобы жидкости не смешивались. На границе между ними образуется осадок в виде белого кольца. Затем при осторожном встряхивании добавляют избыток кислоты и наблюдают растворение образовавшегося осадка.

Осаждение органическими кислотами, такими как трихлоруксусная и сульфосалициловая, производится из водных растворов белков (чувствительность реакции очень высокая).

К 0,5 мл раствора белка добавляют 0,2 мл 20 %-ного раствора сульфосалициловой или 10 %-ного раствора трихлоруксусной кислоты. Образуется осадок.

Термическая денатурация белков основана на том, что при нагревании они свертываются и переходят в нерастворимое состояние. На этот процесс существенно влияет pH среды: наиболее полная коагуляция происходит в изoeлектрической точке при pH=4,5—5,0.

2—3 мл раствора белка осторожно нагревают в присутствии 1 капли 10 %-ного раствора уксусной кислоты. Сильнокислые и щелочные растворы белков при кипячении не коагулируют и дают осадок лишь при добавлении определенного количества нейтральной соли.

Для волокнистого белка коллагена этот процесс специфичен. В виде ацетатного (уксуснокислого) раствора при температуре 38—40 °C коллаген претерпевает денатурацию, сопровождающуюся изменением конформации (трехспиральная частица распадается на отдельные свернутые спирали, вязкость раствора скачкообразно падает). Для коллагена, составляющего морфологическую структуру дермы шкуры, термическое сваривание выражается в резкой усадке образца дермы при нагревании его в воде до температуры сваривания (около 60 °C). Причина усадки — термический разрыв поперечных связей, допускающий контракцию структурных элементов.

Хроматографический метод разделения смеси аминокислот. Хроматография — физико-химический метод разделения жидких (или газообразных) смесей, при котором компоненты выделяются в виде отдельных полос или зон (пятен). Это разделение основано или на законе распределения отдельных веществ между двумя жидкими фазами или же имеет адсорбционный механизм.

Хроматография разработана русским ученым М. С. Цветом. Хроматографическое разделение аминокислот основано на их распределении между неподвижной водной фазой и подвижной фазой органического растворителя.

В качестве носителя используют специальную бумагу, на которую наносят испытуемую смесь. В настоящее время в качестве носителей широко применяются синтетические ионообменные смолы (см. с. 37).

Органический растворитель медленно диффундирует вдоль полосы бумаги, увлекая за собой аминокислоты. Вследствие различия в способности к растворению и химического строения аминокислоты перемещаются с различной скоростью и за определенный отрезок времени оказываются на разных уровнях, благодаря чему и достигается их разделение.

Последующее проявление нингидридом позволяет зафиксировать их положение (пятно). Скорость перемещения отдельных аминокислот характеризуется коэффициентом распределения R_f (см. с. 34). Коэффициент распределения для каждой аминокислоты при одних и тех же растворителях и условиях опыта является величиной постоянной. При восходящей хроматографии растворитель перемещается снизу вверх, при нисходящей — наоборот. Для исключения испарения растворителя хроматографию проводят в герметически закрытой камере.

Для проведения анализа необходимы: фенол, насыщенный водой; 0,25 %-ный раствор нингидрина в *n*-бутиловом спирте; испытуемый раствор нескольких аминокислот.

При восходящей хроматографии на полоске специальной хроматографической бумаги размером 10×25 см на расстоянии 5 см от края проводят линию (линию раствора). Полоску складывают в форме цилиндра и закрепляют (рис. 12).

На линию раствора посередине полоски наносят каплю испытуемого раствора. Подготовленная таким образом хроматографическая колонка подвешивается в герметически закрывающемся цилиндре так, чтобы нижний край ее касался растворителя, налитого в ванночку на дне цилиндра. Колонка находится в соприкосновении с растворителем до тех пор, пока граница его подъема (фронт растворителя) не будет на расстоянии 1,5—2,0 см от верхнего края колонки (6—8 ч). После этого полоску вынимают из цилиндра и подсушивают для удаления растворителя.

Высушенную хроматограмму «проявляют», обрызгивая из пульверизатора раствором нингидрина и нагревая в течение 5—10 мин в сушильном шкафу при температуре 60 °C. Там, где сосредоточена та или иная аминокислота, появляются окрашенные пятна. Их необходимо обозначить карандашом, так как со временем они обесцвечиваются.

Чтобы распознать аминокислоты, нужно вычислить их коэффициенты распределения R_f . Для этого измеряют высоту подъема раствора A и расстояния от нулевой линии до центра каждого пятна (рис. 13).

$$R_{f1} = \frac{a}{A}; \quad R_{f2} = \frac{a}{A}.$$

В зависимости от значения R_f находят наименование обнаруженной кислоты:

Аланин	0,60	Оксипролин	0,63
Аргинин	0,89	Оксилизин	0,66
Аспарагиновая кислота	0,40	Пролин	0,88
Валин	0,78	Серин	0,36
Глицин	0,41	Тирозин	0,51
Лейцин	0,84	Триптофан	0,75

Хроматографический метод широко используется и для количественного определения аминокислот в гидролизатах

различных белков. Для этого пятна на хроматограмме подвергают элюированию с последующим колориметрированием.

Для более надежной идентификации исследуемых веществ иногда пользуются метчиками (эталоны), т. е. чистыми веществами из числа тех, которые предположительно могут присутствовать в исследуемой смеси. Метчики в очень малых количествах наносят на линию старта либо отдельно и затем сравнивают R_f , либо совместно с исследуемым веществом (в последнем случае метчики обуславливают усиление пятна).

Электрофорез в полиакриламидном геле. Этот метод позволяет разделить смеси белков или белковых препаратов. Разделение основано на том, что под действием электрического поля молекулы белков, имеющие заряд, движутся с различной скоростью к полюсам источника тока в зависимости от величины заряда, молекулярной массы и размеров.

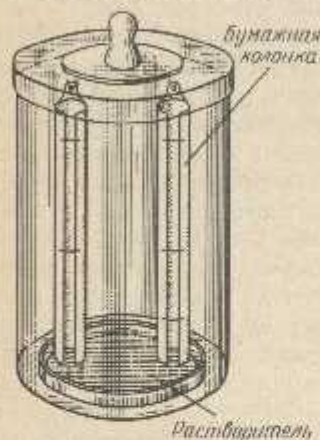


Рис. 12. Бумажные колонки для хроматографического анализа



Рис. 13. Схема расчета коэффициента распределения

Для разделения наиболее подходит полиакриламидный гель — сополимер акриламида и метиленбисакриламида неионного характера, регулярно сшитый метиленовыми мостиками, т. е. имеющий пространственную структуру. Мономеры растворимы в воде, а сополимер набухает в ней. Прозрачный упругий термостабильный гель можно получить с размером пор от 4000 до 10 нм в зависимости от концентрации мономеров.

Полимеризация — образование геля — осуществляется непосредственно в колонках (трубках) в несколько приемов. Гель не связывает белки и не разрушает биологически активные материалы. По окончании электрофореза разделенные фракции представляют собой сгущения в форме дисков с диаметром, равным внутреннему диаметру колонки. Их можно сделать видимыми путем окрашивания. К прибору прилагается набор химических материалов, из которых предварительно готовят серию необходимых для работы растворов, а из них — раствор смеси мономеров с необходимыми добавками для получения мелкопористого деликатного геля.

Для полимеризации геля и последующего электрофореза применяют стеклянные трубочки (длина 100 мм, внутренний диаметр 6 мм), концы которых отшлифованы.

На нижний конец трубочки надевают резиновое кольцо-прокладку, сверху него — конусное кольцо и затем резьбовое зажимное кольцо. Собранный таким образом колонку укрепляют в гнездах подставки из оргстекла. Резиновое кольцо-прокладка плотно зажимается между подставкой и конусным кольцом для полной герметизации.

Далее готовят раствор для формирования мелкопористого геля заданной пористости и с необходимым рН буферной системы. Смесь хорошо перемешивают в склянке и растворенный воздух отсасывают, чтобы избежать образования воздушных пузырьков в геле. В подготовленные стеклянные трубочки вносят пипеткой по 2 мл приготовленного раствора геля, затем на поверхность аккуратно накладывают 0,2—0,3 мл деминерализованной воды так, чтобы она не смешивалась с гелем. Это предохраняет от доступа кислорода. Через 30—40 мин полимеризация геля заканчивается, между гелем и водой образуется хорошо видимая граница раздела.

После образования геля необходимость в герметизации отпадает и для закрепления трубочек используют лишь зажимные кольца. Быстрым движением руки осторожно стряхивают с геля наслоенную жидкость, остатки ее споласкивают 0,1—0,2 мл раствора мономера.

После ополаскивания в каждую трубочку (колонку) вносят 0,2 мл раствора мономеров для получения крупнопористого геля и аккуратно накладывают 0,1—0,2 мл воды.

Полимеризация мономера для крупнопористого геля происходит при иницировании катализатора УФ-лучами, при обычном свете продолжительность полимеризации увеличивается. Конец полимеризации замечается по резкому отделению геля от наслоенной жидкости, после этого ее сливают, а гель споласкивают раствором крупнопористого мономера. Испытуемые растворы (в пробе не должны быть более 200—250 мкг белка) смешивают с раствором крупнопористого мономера (в соотношении 1:3) и в количестве 0,2 мл вносят в колонку, сверху него накладывают раствор электродного буфера, разбавленного в 10 раз.

Полимеризация осуществляется при освещении УФ-лучами в течение 15—20 мин. Параллельно угольный электрод (анод) (рис. 14) закрепляют держателем, а резервуар заполняют электродным буфером (1000 мл). Затем стеклянные трубочки с гелем ввинчивают в дно верхнего буферного резервуара (герметически) и устанавливают катод.

Верхнюю часть прибора присоединяют к нижнему буферному резервуару, закрепляя его винтами. Осторожно заполняют верхний резервуар разбавленным электродным буфером.

к которому добавлен 1 мл раствора красителя. Прибор помещают в холодильник, электроды подсоединяют к соответствующим полюсам выпрямителя тока. В течение первых 30 мин сила тока не должна превышать 2 мА на каждую трубочку, затем ее можно увеличить до 5 мА.

По окончании электрофореза трубочки вынимают из верхнего буферного раствора. Гель из них можно выпнуть, обведя стальной иглой под слоем воды. Извлеченный из трубочки гель помещают в красящий раствор-фиксатор. После окрашивания гели промывают водой и помещают в раствор-дифференциатор

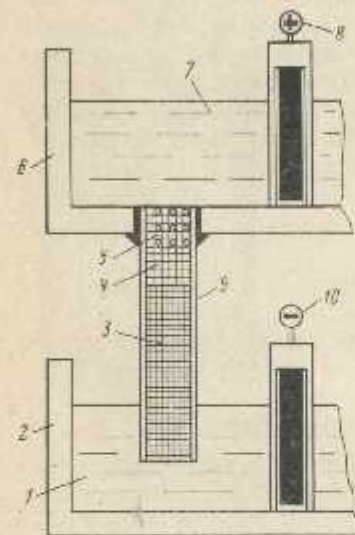


Рис. 14. Схема прибора для электрофореза на полиакриламидном геле: 1 — анодный буфер; 2 — резервуар для анодного буфера; 3 — мелкопористый гель; 4 — крупнопористый гель; 5 — гель с испытуемой пробой; 6 — резервуар для катодного буфера; 7 — катодный буфер; 8 — электрод; 9 — стеклянная трубочка (колодка); 10 — игла

Рис. 15. Электрофореграмма



(7 %-ная уксусная кислота). Многократной обработкой этим раствором вымывают несвязанный краситель.

В пробирках, заполненных этим раствором, электрофореграммы (рис. 15) можно хранить в течение 1—2 мес. После высыхания они превращаются в тонкие стерженьки и могут храниться в течение ряда лет. При необходимости их помещают в раствор уксусной кислоты и они принимают свой первоначальный объем.

2. Методы количественного анализа

Определение аминокислотного состава белковых веществ. Аминокислотный состав является одной из важнейших характеристик белковых веществ, и определить его можно только, подвергая белок предварительному гидролизу. Существуют четыре метода гидролиза белков: кислотный, щелочной, ферментативный и на ионообменных смолах.

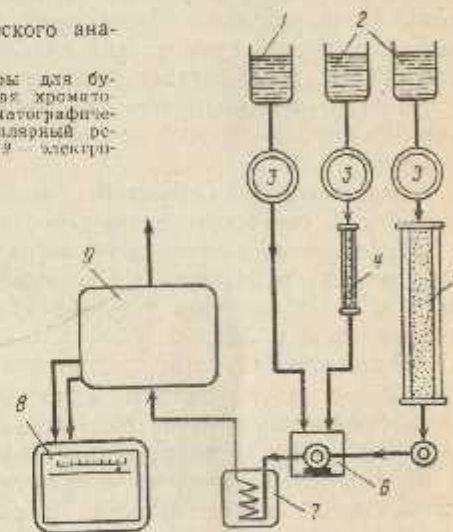
Наилучшим агентом для кислотного гидролиза белковых веществ является 20 %-ный раствор соляной кислоты, обеспечивающей минимальное разрушение аминокислот и легко удаляющейся из гидролизатов.

Для идентификации аминокислот в настоящее время широко используется метод ионообменной хроматографии, который и положен в основу автоматических анализаторов аминокислот. В этих анализаторах удастся разделить смесь аминокислот и определить их содержание в течение 2—3 ч.

Принципиальная схема работы автоматического анализатора аминокислот приведена на рис. 16. Прибор имеет две

Рис. 16. Схема работы автоматического анализатора аминокислот:

1 — сосуд с нитридом; 2 — резервуары для буферных растворов; 3 — насосы; 4 — малая хроматографическая колонка; 5 — большая хроматографическая колонка; 6 — смеситель; 7 — капиллярный реактор; 8 — записывающее устройство; 9 — электрокалориметр



большие (на рис. 16 показана одна) хроматографические колонки для определения кислых и нейтральных аминокислот: в то время как одна из них работает, в другой происходит регенерация и стабилизация ионита. Чередование осуществляется автоматически.

Третья, малая, колонка предназначена для разделения основных аминокислот.

Точно отмеренный объем исследуемого раствора смеси аминокислот вводят в большую колонку, заполненную ионитом. Последний представляет собой сульфированный сополимер, содержащий активные группы SO_3H , которые предварительно переводят в форму SO_3^-Na^+ .

В дальнейшем всю работу прибора контролирует программирующее устройство. При сорбции аминокислот происходит их обмен с ионом Na^+ , поэтому аминокислоты должны быть в форме катионов, т. е. содержать заряженную группу NH_3^+ .

Протонирование аминогрупп достигается растворением смеси аминокислот в цитратном буфере с $\text{pH}=2,2$. В форме катионов аминокислоты сорбируются в узкой верхней зоне большой хроматографической колонки, диаминокислоты сорбируются более прочно, чем дикарбоновые.

Затем при прохождении через колонку буферного элюирующего раствора вследствие различия электрохимических свойств аминокислот происходит последовательное их извлечение (элюция) — разделяемые аминокислоты выходят из колонки в различные интервалы времени. Так как некоторые аминокислоты имеют большое сродство к иониту, то для ускорения анализа pH или концентрацию буферного раствора меняют скачкообразно. Применяют три буферных раствора: первый с $\text{pH}=3,25$ служит для стабилизации ионита и элюирования до пика, соответствующего цистину или валину; второй с $\text{pH}=4,25$ предназначен для извлечения до пика лейцина или норлейцина и третий с $\text{pH}=5,28$ — до окончания анализа (рис. 17).

Аминокислоты основного характера разделяются на малой колонке с помощью цитратного буфера с $\text{pH}=5,28$.

Прозрачный элюат, вытекающий из колонки, смешивается с нингидриновым реактивом. В течение нескольких минут в капиллярном реакторе при температуре 100°C происходит цветная реакция (см. с. 28).

Окрашенный раствор колориметрируется в двуканальном фотометре и результаты (плотность окраски) записываются компенсационным регистрирующим прибором в виде двух кривых. Ось ординат соответствует коэффициенту экстинкции E .

Окрашенный продукт взаимодействия с нингидрином всех аминокислот, кроме пролина и оксипролина, имеет максимум поглощения при длине волны 570 нм , для последних максимум лежит при длине волны 440 нм , причем оксипролин с нингидрином дает красное окрашивание, а пролин — красно-коричневое.

После этого раствор поступает на слив. Количество каждой аминокислоты определяется по площади пика. Положение пика зависит от температуры, поэтому все колонки термостатированы.

Определение аминокислотного состава продуктов растворения коллагена. Предварительно продукты растворения коллагена (ПРК) подвергаются денатурации при температуре 40°C на водяной бане с целью снижения вязкости. Затем 10 мл ПРК и 10 мл 6 н. соляной кислоты помещают в ампулу и запаивают ее на газовой горелке (рекомендуется перед запаиванием ампулу вакуумировать). Содержимое ампулы подвергают гидролизу в термостате в течение 6 ч при температуре $105 \pm 1^\circ\text{C}$. После гидролиза и охлаждения ампулу вскрывают, перенося количественно смесь в круглодонную колбу, удаляют соляную

кислоту на роторном испарителе при температуре $40\text{--}50^\circ\text{C}$. Остаток растворяют в 10 мл ацетатного буфера с $\text{pH}=2,2$.

Перед внесением гидролизата в анализатор его разбавляют тем же буфером в соотношении $1:9$. Для анализа берется точно $0,2\text{ мл}$ раствора ПРК.

Определение аминокислотного состава коллагена кожевенного сырья и полуфабриката. Образец предварительно тщательно промывают. Гидролизу, как описано выше, подвергают измельченную пробу ($0,1\text{ мг}$ сухой беззольной массы). Гидро-

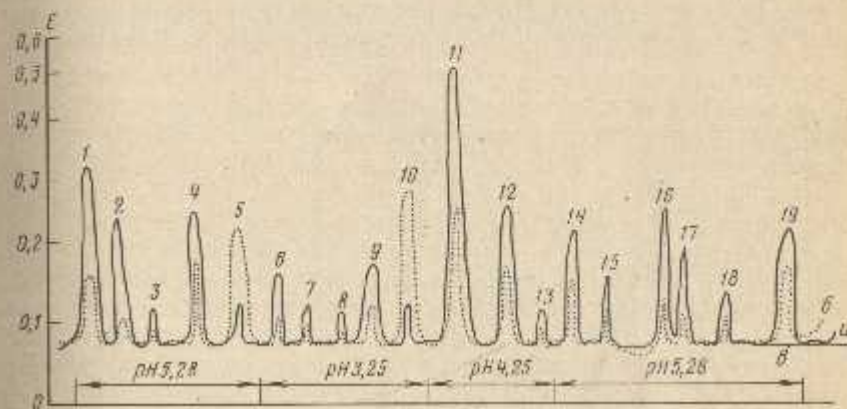


Рис. 17. Хроматограмма:

1 — глицин; 2 — гистидин; 3 — аминная; 4 — аргинин; 5 — оксипролин; 6 — аспарагиновая кислота; 7 — треонин; 8 — серин; 9 — глутаминовая кислота; 10 — пролин; 11 — глицин; 12 — аланин; 13 — цистин; 14 — валин; 15 — метионин; 16 — изолейцин; 17 — лейцин; 18 — тирозин; 19 — фенилаланин; π — сплошная линия соответствует красной; δ — точечная линия соответствует синей; ϵ — бледная линия.

лизат фильтруют в круглодонную колбу через бумажный фильтр. Дальнейшую подготовку осуществляют, как описано выше.

Результаты анализа получают в виде графика (рис. 17 и 18). Количество каждой аминокислоты определяется по площади, ограниченной соответствующим пиком на графике. Для вычисления этой площади используют упрощенный метод, исходя из предположения, что площадь симметричного пика с достаточной точностью можно принять за площадь треугольника (см. рис. 18) при условии достаточного разделения пиков, т. е. при соблюдении соотношения:

$$\frac{(V_2 - V_1)}{(\sigma_1 + \sigma_2)} \gg 2,$$

где V_2 — объем раствора, необходимый для извлечения до момента максимума пика первой аминокислоты, мл ; V_1 — то же, второй аминокислоты, мл .

σ_a — ширина половины пика первой аминокислоты на уровне $h = H e^{-0.5}$ (H — чистая высота пика); σ_b — то же, второй аминокислоты.

Предполагая, что пик, например A , любой аминокислоты на хроматограмме по форме мало отличен от кривой Гаусса и используя хорошо известное свойство этой кривой, можно определить значение ординаты точки перегиба (пик A)

$$h = \pm C_{\max} e^{-0.5} = \pm 0,607 C_{\max}$$

Важной характеристикой является ширина кривой у основания. Проведя прямую MN на расстоянии h от оси абсцисс, получим точки перегиба M и N на кривой пика A . Касательные,

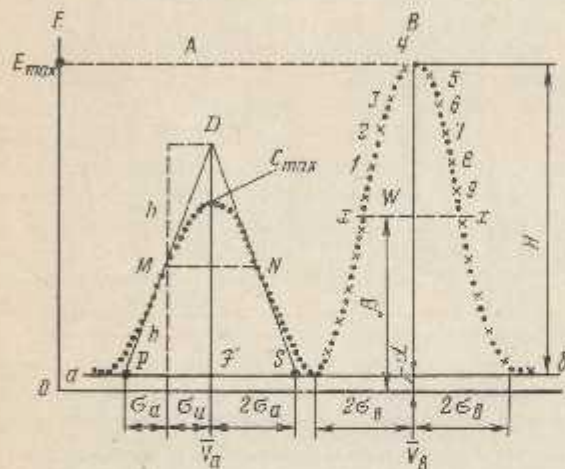


Рис. 18. Схема расчета площади пиков на хроматограмме

проведенные через эти точки, образуют треугольник с высотой, равной $2h$. Ширина пика A составляет $4\sigma_a$. Из свойств кривой Гаусса вытекает, что касательные PD и SD пересекают ось абсцисс в точках $\pm 2\sigma$ от осевой линии DF , а площадь, ограниченная кривой, составляет 1,0333 площади треугольника. Практически ее принимают равной площади этого треугольника:

$$S = 2C_{\max} e^{-0.5} 2\sigma_a$$

При соблюдении указанного выше соотношения для расчета площади пика пользуются также и ускоренным методом под названием $H \cdot W$ (пик B), т. е. площадь выражают произведением истинной высоты пика H на ширину W , измеренную на половине его высоты.

Предварительно, калибруя прибор по стандартным смесям аминокислот, определяют микромолекулярный коэффициент K , равный площади, соответствующей 1 мкмоль аминокислоты.

На уровне основания пика вычерчивают базовую линию ab (см. рис. 18). Значение базовой линии α (расстояние ее от ну-

левой линии на оси пика) измеряется до 0,001 коэффициента экстинкции E . Для пролина и оксипролина значение базовой линии отсчитывается на точечной (синей) кривой (см. рис. 17).

Затем также в единицах E определяют максимум пика $E_{\max}$ и из этого значения вычитают α . Если базовая линия расположена ниже нулевой линии, то α , наоборот, прибавляют. Чистая высота пика $H = E_{\max} - \alpha$. Половина высоты пика

$$\beta = \frac{E_{\max} - \alpha}{2} + \alpha \text{ или } \frac{E_{\max} + \alpha}{2} - \alpha,$$

на графике пик разделяют пополам на уровне β (линия $x-x$).

После этого в верхней половине пика выше линии $x-x$ подсчитывают интервалы между точками с помощью суммы точек. Для ускорения подсчета каждая третья точка на графике печатается другим цветом (например, синим), поэтому подсчитывают лишь точки синего цвета, на рис. 18 (пик B) они обозначены крестиками.

Подсчет начинают со второй синей точки, т. е. первой, которая входит в полный интервал из трех точек, не учитывая пока первую точку. Сумму этих синих точек (на схеме их 9) умножают на 3, к произведению прибавляют сумму точек красного цвета, расположенных перед первой учтенной и за последней точкой (их 3), промежутки между крайними точками в линии $x-x$ отсчитывают в десятых долях интервала между точками ($0,5 \cdot 2$) и прибавляют к общей сумме. Таким образом получают сумму точек: $(9 \cdot 3) + 3 + (0,5 \cdot 2) = 31$, которая довольно точно соответствует ширине пика W (проекция суммы этих точек).

Содержание аминокислоты в микромолях определяют по формуле

$$A = \frac{HW}{K}$$

Содержание аминокислоты в испытуемой пробе, г:

$$A_1 = AM \cdot 10^{-6}$$

где M — молекулярная масса аминокислоты.

Содержание аминокислоты в образце, взятом для анализа:

$$\text{в граммах } B = A_1 \cdot 500;$$

$$\text{в процентах } B_1 = \frac{B \cdot 100}{P},$$

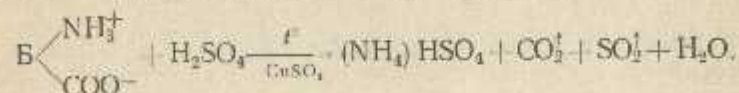
где 500 — коэффициент, учитывающий разбавление в ходе анализа; P — масса абсолютно сухого образца.

Определение содержания общего азота. Азот является характерным элементом для белков, поэтому количественное определение его служит основой для расчета содержания белковых веществ в сырье, коже и мехе. Для определения содержания

общего азота пользуются методом Кьельдаля, который складывается из трех последовательных стадий:

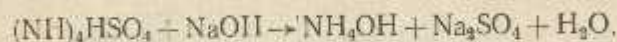
1. Разложение белка концентрированной серной кислотой при нагревании в присутствии катализатора сульфата меди или селена и сульфата калия; последний добавляется для повышения температуры кипения смеси, что также способствует ускорению реакции.

Концентрированная серная кислота разрушает белок, при этом азот белка переходит в бисульфат аммония



В процессе реакции происходит выделение сернистого и углекислого газа.

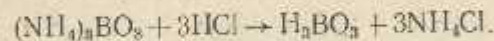
2. Отгонка и улавливание азота, т. е. выделение его из бисульфата аммония под действием щелочи:



Образовавшийся гидроксид аммония отгоняют с водяным паром в аппарате Кьельдаля (рис. 19) и улавливают борной кислотой



3. Титрование борнокислого аммония соляной кислотой в присутствии специального индикатора (спиртового раствора, содержащего 0,125 % метилового красного и 0,0825 % метиленового синего)



Содержание азота в различных белках и их препаратах различно. Чтобы по содержанию азота определить количество белка, пользуются коэффициентом пересчета $A = 100/n$, где n — содержание азота в белке, определяемое при элементарном анализе (табл. II).

Таблица II

Материал	Содержание азота, %	Коэффициент пересчета A
Желатин	18,1	5,55
Коллаген очищенный	18,6	5,38
» неочищенный		5,7
кожи крупного рогатого скота	17,8	5,62
» овчины	17,0	5,85
» козы	17,4	5,75
Кератин	16,5	6,07
ПРК	18,0	5,55

Определение проводят в трех параллельных пробах. 10 мл испытуемого раствора или навеску кожи массой 0,3—0,5 г помещают в длинногорлую малую колбу Кьельдаля, туда же добавляют кристаллик сульфата меди, 1,5 г сульфата калия и 10 мл концентрированной серной кислоты. Колбу со смесью помещают на газовую горелку или электрическую плитку в вытяжном шкафу и нагревают до полной прозрачности (в колбе не должно оставаться обуглившихся темных частиц). Из-за присутствия сульфата меди раствор имеет зеленовато-голубой цвет. Сильного нагревания, особенно в начальной стадии сжигания,

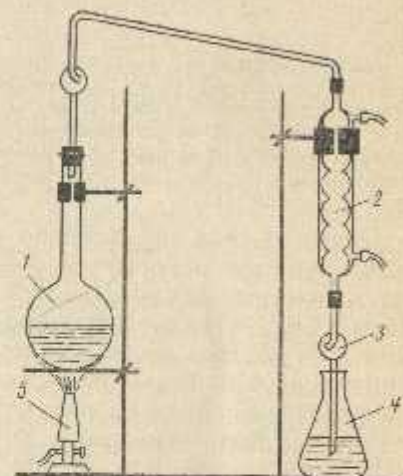


Рис. 19. Прибор Кьельдаля:
1 — отгоночная колба; 2 — шариковый холодильник; 3 — предохранительная насадка; 4 — приемная колба; 5 — горелка

следует избегать, так как аммиак может окисляться до азотистого или азотного ангидрида, которые улетучиваются, вследствие чего результаты будут заниженными.

После охлаждения содержимое малой колбы разбавляют водой и количественно переносят в большую (отгоночную) колбу Кьельдаля при многократном ополаскивании. Общий объем жидкости в отгоночной колбе должен составлять 300 мл.

Затем в приемную колбу наливают 100 мл 2 %-ного раствора борной кислоты и несколько капель индикатора, конец предохранительной насадки опускают в борную кислоту (см. рис. 19) и только после этого в отгоночную колбу быстро приливают 75 мл 40 %-ного раствора едкого натра, закрывают пробкой и включают подогрев. Отгонку продолжают 40—60 мин. При этом цвет жидкости в приемной колбе вследствие поглощения аммиака меняется с сиреневого на ярко-зеленый.

Перед окончанием отгонки приемную колбу несколько сдвигают в сторону так, чтобы конец насадки приходился над жидкостью, и продолжают отгонку еще 5 мин для промывания на-

содержимое этой колбы титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты до перехода ярко-зеленой окраски в отчетливо фиолетовую. Параллельно проводят контрольный опыт без белка. Количество азота N, г/л, рассчитывают по формуле

$$N = \frac{(a - a_0) K_{\text{НСл}} 0,0014}{V} 1000,$$

а количество гольевого вещества Г. В., %, по формуле

$$\text{Г. В.} = \frac{(a - a_0) K 0,0014 A}{H} 100,$$

где 0,0014 — количество азота, эквивалентное 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты; a — количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, пошедшее на титрование испытуемой пробы, мл; a_0 — количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, пошедшей на титрование контрольной пробы, мл; K — поправка 0,1 н. раствора соляной кислоты; V — объем испытуемого раствора, взятый для сжигания, мл; H — навеска испытуемого образца, г; A — переводной коэффициент (см. табл. II).

Далее из трех параллельно полученных результатов определяют среднеарифметическое. Результаты анализа считаются приемлемыми, если отклонение от среднеарифметического значения каждого двух параллельных определений не превышает $\pm 0,4$ %. Если это условие не соблюдается, то принимают среднее значение из двух наиболее близких между собой показателей. Если в двух определениях из трех отклонение больше нормы, то анализ должен быть повторен.

Выделяющийся при отгонке аммиак можно улавливать и соляной кислотой, но в приемник ее наливают в строго определенном объеме, параллельно такой же объем титруют щелочью (A , мл). Часть кислоты будет связывать аммиак, а оставшуюся свободную кислоту оттитровывают щелочью (B , мл). Разница ($A - B$) мл соответствует количеству отогнанного аммиака.

Выполняя анализ, необходимо:

с концентрированной кислотой и щелочью обращаться осторожно;

процесс сжигания и охлаждения колб после сжигания проводить под тягой;

при отгонке аммиака следить за тем, чтобы не было переброса жидкости в приемник и засасывания ее из приемника.

Автоматическое определение содержания азота. Автоматический элементарный анализатор СНН-1 (производство ЧССР) позволяет быстро (в течение 10 мин) определить содержание азота, углерода и водорода в органических веществах.

Испытуемая проба массой 0,5—2,5 мг в алюминиевых лодочках вводится в прибор и подвергается пиролизу в присутствии катализатора в среде гелия. Катализатором служит оксид меди или система оксид кобальта (II) — оксид кобальта (III).

В результате образуются оксиды азота, углерода, а также пары воды, затем следует восстановление. Пиролиз и восстановление осуществляются в двух кварцевых трубках диаметром 100 мм. Первая зона трубки для сжигания может быть нагрета до температуры 850—1050 °С, вторая (независимо от первой) — до 700—950 °С. Восстановительная трубка нагревается от сжигательной до температуры 500—650 °С. В ней оксиды азота восстанавливаются до азота, а мешающие примеси — галогены и ангидриды серы — улавливаются слоем серебряной ваты или серебром на инертном носителе. Фтор улавливается оксидом магния. Продукты сгорания транспортируются гелием в камеру разрежения с пневматическим поршнем, где устанавливается диффузионное равновесие.

Далее эти продукты подвергаются газовой хроматографии фронтальным методом. Хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 130 мм и с внутренним диаметром 3 мм свернута в спираль и заполнена гранулированным поглотителем.

Газы, адсорбированные в колонке, затем десорбируются гелием, выходящие из колонки компоненты определяются каталитическим. Регистрирующий прибор (самонисен) фиксирует кривую десорбции. Высота фронта (до ступеньки) на десорбционной кривой за вычетом значения для холостого опыта характеризует равновесную концентрацию компонентов, установившуюся в диффузионной камере. Высота измеряется в миллиметрах (или мкВ). Калибровкой прибора по стандартному веществу установлено, что 1 мм на десорбционной кривой соответствует 7,711 мкг азота, 2,45 мкг углерода. Умножив количество азота на соответствующий коэффициент, можно определить количество гольевого вещества.

Определение содержания оксипролина. Оксипролин — аминокислота, специфичная для коллагена. Содержание этой кислоты в коллагене довольно точно известно и количественное определение коллагена часто ведут по оксипролину, пользуясь соответствующим коэффициентом пересчета: $A = 100/12,8 = 7,8^*$, где 12,8 — содержание оксипролина в коллагене.

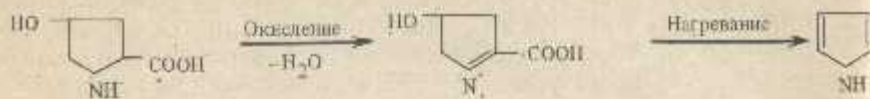
Колориметрический метод определения содержания оксипролина основан на цветной реакции продуктов его окисления с парадиметиламинобензальдегидом.

Раствор коллагена (или навеску кожи) предварительно подвергают интенсивному гидролизу вплоть до образования аминокислот в запаянных ампулах в присутствии соляной кислоты. Гидролизат нейтрализуют щелочью.

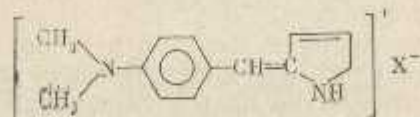
В качестве окислителя оксипролина может служить пероксид водорода (в присутствии щелочи и с применением сульфата меди в качестве катализатора), хлорамин Т в цитратном буфере,

* Международной комиссией по анализам кожи принят коэффициент пересчета 8,0.

с $pH=6$ или хлорная кислота. Оксипролин окисляется до пиррола или его производных по схеме



Продукты окисления оксипролина в кислой среде конденсируются с парадиметиламинобензальдегидом, образуя соединение интенсивно красного цвета, имеющее строение



10 мл продуктов растворения коллагена или навеску кожи (0,5 г) и 6 мл 6 н. соляной кислоты помещают в ампулу, запаивают ее и нагревают при температуре 120°C в течение 6—10 ч. После этого содержимое ампулы переносят в мерную колбочку вместимостью 100 мл, тщательно смывая водой гидролизат, нейтрализуют 2,5 н. раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина (до слабо-розового окрашивания) и содержимое колбы доводят до метки.

Далее в две пробирки помещают по 1 мл этого раствора, а в две другие (контрольные) — по 1 мл дистиллированной воды. Во все четыре пробирки добавляют: 0,5 мл 0,05 М раствора сульфата меди, 0,5 мл 2,5 н. раствора гидроксида натрия и 0,2 мл 4 %-ного раствора пероксида водорода. Последний должен быть свежеприготовленным. Пробирки встряхивают в течение 5 мин и оставляют стоять такое же время при комнатной температуре, а затем их на 10 мин помещают в водяную баню при температуре 70°C с периодическим встряхиванием. Содержимое пробирок охлаждают и добавляют по 0,1 мл 0,01 М раствора мочевины, тщательно перемешивают и оставляют в покое на 5—10 мин, после чего прибавляют по 0,8 мл 8 н. раствора серной кислоты и 2,5 мл раствора парадиметиламинобензальдегида в пропиловом спирте. Для завершения реакции пробирки выдерживают в водяной бане в течение 22 мин. После охлаждения содержимое каждой пробирки переносят в четыре мерные колбочки вместимостью 100 мл, доводят объем до метки и фотокolorиметрируют с зеленым светофильтром, записывая величину оптической плотности D .

Предварительно по растворам чистого оксипролина, концентрация которых с изменяется от 0,05 до 0,005 %, строятся эталонная кривая $D=f(c)$. Определив величину D на фотокolorиметре,

по эталонной кривой графическим путем находят концентрацию оксипролина в испытуемом растворе.

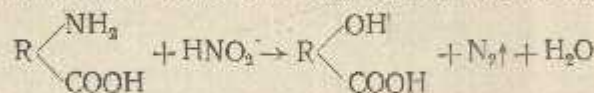
Определение содержания тирозина. Пробы сырья, голяя предварительно подвергают гидролизу 6 н. соляной кислотой в запаянных ампулах при температуре 120°C в течение 8—10 ч.

Сущность метода определения тирозина заключается в том, что продукт его разрушения в кислой среде окрашивается α -нитро-ро- β -нафтолом в красный цвет.

К 5 мл исследуемого раствора прибавляют 1 мл раствора α -нитро-ро- β -нафтола, 0,5 мл 2,5 н. раствора азотной кислоты и 1,5 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь хорошо встряхивают и нагревают на кипящей водяной бане точно 2 мин, затем охлаждают проточной водой. Реакцию проводят в пробирках вместимостью не менее 20 мл.

Оптическую плотность измеряют через 5—10 мин после охлаждения на фотокolorиметре с зеленым светофильтром при длине волны 510 нм. Количество тирозина определяют по эталонной кривой, построенной предварительно по растворам чистого тирозина.

Определение содержания аминного азота. Определить содержание азота, находящегося в форме свободных аминогрупп, можно по методу Ван-Слайка, который основан на окислении последних азотистой кислотой с выделением газообразного азота:



причем на аминогруппу приходится лишь половина выделившегося азота, а другая половина образуется за счет разложения азотистой кислоты. Практически азотистую кислоту замещают смесью нитрита натрия и уксусной кислоты. Количественное определение содержания азота производят на приборе, показанном на рис. 20.

Основными частями прибора являются: реакционный сосуд 5, соединенный с воронкой 4 и короткой бюреткой 7, измерительная бюретка 10 и шариковая пипетка Гемпеля 11 для поглощения оксидов азота, заполненная раствором перманганата калия со щелочью.

Для сообщения отдельных частей прибора между собой служат краны: 1 и 3 — одноходовые, 9 — двухходовой, 6 и 8 — трехходовые. Непременным условием правильного анализа является отсутствие в приборе воздуха, поэтому все краны должны быть тщательно припаяны.

Для встряхивания реакционного сосуда служит моторчик 2. Перемещение газов в ходе анализа осуществляется гидравлически с помощью группы 12.

Приступая к анализу, пипетку Гемпеля заполняют щелочным раствором перманганата калия (50 г/л KMnO_4 и 25 г/л KOH)

так, чтобы верхний шар на $\frac{3}{4}$ объема оставался свободным. Бюретка 10 должна быть полностью заполнена водой. Воздух из прибора предварительно вытесняют оксидами азота. Определение аминного азота складывается из трех стадий:

1. Вытеснение воздуха. В сосуд 5 через воронку 4 и кран 3 вводят 15 мл 20 %-ного нитрита натрия и 10 мл уксусной кислоты, предварительно соединив сосуд 5 с бюреткой 10 с помощью кранов 6 и 9. В воронку 4 наливают 20—25 мл дистиллированной воды и, спуская ее, заполняют жидкостью сосуд 5 вплоть

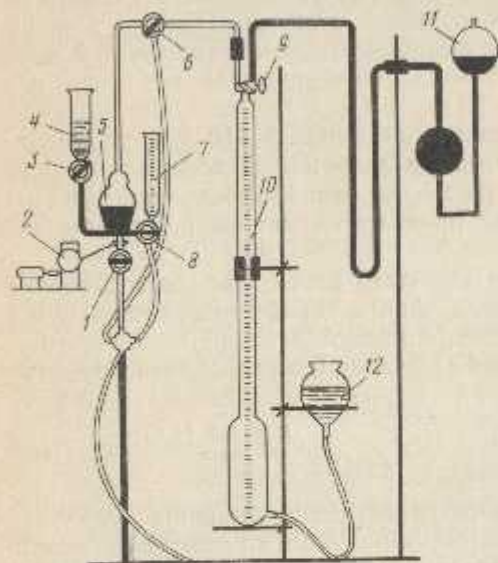


Рис. 20. Аппарат Ван-Слейка

до крана 6, после чего при закрытом кране 6 и открытом кране 3 в реакционном сосуде происходит бурное выделение оксидов азота, которые часть жидкости из сосуда вытесняют в воронку 4. Приподнимая грушу 12, заполняют водой бюретку 10 и трубку между кранами 6 и 9. Кран 9 также закрывают, следя за тем, чтобы не оставалось пузырьков воздуха.

2. Выделение азота. Когда примерно $\frac{1}{3}$ сосуда 5 заполнит оксиды азота, кран 3 закрывают, сосуд 5 соединяют через двухходовой кран 9 с бюреткой 10 и в него осторожно через кран 3 вводят 5 или 10 мл исследуемого раствора, предварительно налитого в бюретку 7. Для ускорения реакции сосудик встряхивают в течение 10—15 мин. Выделившийся азот вместе с оксидами азота собирается в бюретке 10. После окончания реакции смесь газов вытесняют водой из бюретки 4 в бюретку 10 и закрывают кран 9. Жидкость, насыщенную оксидами азота, из сосуда 5 через кран 1 следует спустить в канализацию.

3. Отделение азота от его оксидов. Смесь выделившегося в результате реакции азота и его оксидов, собранную в бюретке 10, дважды промывают щелочным раствором перманганата калия в шариковой пипетке 11. Для этого бюретку 10 с помощью двухходового крана 9 соединяют с пипеткой 11 и, осторожно приподнимая грушу 12, вытесняют газы в пипетку 11. Для более полного поглощения окислов пипетку следует встряхивать. Опустив грушу, переводят азот в бюретку 10, для выравнивания

давления грушу 12 устанавливают параллельно бюретке 10 так, чтобы уровни жидкости в них совпадали, и фиксируют объем азота по шкале бюретки (а, мл).

Одновременно записывают температуру и барометрическое давление в лаборатории, а затем, пользуясь табл. 12, переводят объем азота в массу.

Таблица 12

Давление, ГПа	Масса 1 см ³ азота, мг, в зависимости от температуры, °С										
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
973,3	1,139	1,135	1,131	1,127	1,123	1,119	1,115	1,112	1,108	1,104	1,100
975,8	1,142	1,138	1,134	1,130	1,126	1,122	1,118	1,115	1,111	1,107	1,103
978,4	1,145	1,141	1,137	1,133	1,129	1,125	1,121	1,118	1,114	1,110	1,106
981,1	1,148	1,144	1,140	1,136	1,132	1,128	1,125	1,121	1,117	1,113	1,109
983,8	1,151	1,147	1,143	1,139	1,135	1,131	1,128	1,124	1,120	1,116	1,112
986,6	1,154	1,150	1,146	1,142	1,138	1,135	1,131	1,127	1,123	1,119	1,115
989,1	1,157	1,153	1,149	1,145	1,141	1,138	1,134	1,133	1,126	1,122	1,118
991,8	1,160	1,156	1,152	1,149	1,145	1,141	1,137	1,136	1,129	1,125	1,121
994,4	1,164	1,160	1,156	1,152	1,148	1,144	1,140	1,136	1,132	1,128	1,124
997,1	1,167	1,163	1,159	1,155	1,151	1,147	1,143	1,139	1,135	1,131	1,128
999,9	1,170	1,166	1,162	1,158	1,154	1,150	1,146	1,142	1,138	1,134	1,131
1002,4	1,173	1,169	1,165	1,161	1,157	1,153	1,149	1,145	1,141	1,137	1,134
1005,1	1,176	1,172	1,168	1,164	1,160	1,156	1,152	1,148	1,144	1,140	1,137
1007,7	1,179	1,175	1,171	1,167	1,163	1,159	1,155	1,151	1,147	1,143	1,140
1010,4	1,182	1,178	1,174	1,170	1,166	1,162	1,158	1,154	1,150	1,146	1,143
1013,3	1,185	1,181	1,177	1,173	1,169	1,165	1,161	1,157	1,153	1,149	1,146
1015,7	1,189	1,184	1,180	1,176	1,172	1,168	1,164	1,160	1,156	1,152	1,149
1018,4	1,192	1,188	1,183	1,179	1,175	1,171	1,167	1,163	1,159	1,155	1,152
1021,1	1,195	1,191	1,187	1,182	1,178	1,174	1,170	1,166	1,162	1,159	1,155
1023,7	1,198	1,194	1,190	1,186	1,181	1,177	1,173	1,169	1,165	1,162	1,158
1026,6	1,201	1,197	1,193	1,189	1,185	1,181	1,176	1,172	1,169	1,165	1,161

Количество аминного азота $N_{ам}$, г на 100 мл испытуемого раствора, вычисляют по формуле

$$N_{ам} = \frac{ad \cdot 100}{2V \cdot 1000},$$

где a — объем азота, мл (по показаниям прибора); d — масса 1 мл азота в зависимости от температуры и давления, мг (см. табл. 12); V — объем испытуемого раствора, взятый для анализа, мл.

В некоторых случаях содержание аминного азота выражают в процентах от массы сухого вещества исследуемого объекта.

По окончании анализа открывают краны 1, 3 и 8, сливают жидкость в канализацию и промывают аппарат дистиллированной водой.

3. Растворение, реконституция и анализ продуктов растворения коллагена

В Московском технологическом институте легкой промышленности (МТИЛП) разработан метод полного растворения коллагена дермы в уксусной кислоте после предваритель-

ной щелочно-солевой обработки, которая вызывает в коллагене целый ряд изменений;

а) разрыв межмолекулярных поперечных связей (мономером коллагена принято считать трехспиральную частицу — тропоколлаген);

б) понижение температуры сваривания с 65 до 40—43°C;

в) уменьшение содержания дикарбоновых кислот;

г) возрастание количества ионизирующихся групп как основного, так и кислого характера;

д) филаментацию фибрилл с одновременным исчезновением поперечной исчерченности;

е) разрушение кислых и частично нейтральных мукополисахаридов.

Режим щелочно-солевой обработки должен быть таким, чтобы конечные продукты растворения коллагена (ПРК) имели высокую молекулярную массу и потери коллагена в виде низкомолекулярных «осколков» были минимальными.

Получаемые по проводимой ниже методике продукты растворения отличаются чрезвычайно высокой вязкостью, обладают способностью к пленкообразованию и реконституции, т. е. выделению из раствора в виде волокнистых структур. Волокна также могут быть получены продавливанием через фильеру или пипетку в соответствующую обезвоживающую ванну (ацетон, насыщенный раствор сульфата аммония) или же диализом против воды и др. Электроно-микроскопические исследования показали, что в уксуснокислом растворе коллаген находится в виде «пачек», соответствующих нескольким агрегированным трехспиральным частицам.

При нагревании уксуснокислых растворов до температуры 38—40°C происходит их сваривание, сопровождающееся резким падением вязкости; при этом способность к образованию волокон теряется. Нагревание вызывает конформационное превращение структур спирального типа в клубкообразные.

В качестве исходного материала для растворения коллагена используют малоценный голевой спилкок, спилковую обрезь или нестандартное кожевенное сырье. Последнее должно быть предварительно тщательно обводнено и обезжолщено.

Процесс начинается с промывки коллагенсодержащего материала проточной водой и течение 12—14 ч, после чего его измельчают на кусочки размером 20×20 мм, взвешивают и подвергают щелочно-солевой обработке при температуре 20°C, ж.к. = 6 (от исходной массы) в течение 48 ч. В состав щелочно-солевого раствора входят 100 г/л гидроксида натрия и 322 г/л кристаллического (или 142 г/л безводного) сульфата натрия. Вследствие высокой концентрации компонентов образуется осадок. Гидроксид натрия вызывает разрушение межмолекулярных связей в коллагене. Назначение сульфата натрия сводится к подавлению пажора. После щелочно-солевой обработки следуют про-

мывка раствором сульфата натрия такой же концентрации при ж.к. = 10 (от исходной массы) в течение 3—5 ч для извлечения избытка щелочи при отсутствии набухания и нейтрализация 3%-ным раствором борной кислоты при ж.к. = 10 до отсутствия красного окрашивания при пробе фенолфталеином на срезе кусочков. Продолжительность нейтрализации 5—6 ч. Допускается нейтрализация 0,01 н. раствором соляной кислоты при ж.к. = 20.

Нейтрализованный материал тщательно промывается в течение 12—16 ч до отсутствия в промывных водах иона SO_4^{2-} (качественная проба с хлоридом бария).

Растворение осуществляется в 1 М растворе уксусной кислоты при ж.к. = 15—30 (от исходной массы). Значение ж.к. выбирается в зависимости от желаемой концентрации продуктов растворения. Длительность растворения 48 ч, температура не выше 20°C.

Заключительной операцией является гомогенизация продуктов растворения путем 2—3-кратного продавливания через частое канпоновое сито или редкую ткань с интервалом 12—24 ч.

В полученных ПРК определяют следующие показатели:

содержание сухого остатка упариванием 10 мл с последующим высушиванием до постоянной массы (при температуре 105°C), г/л или %;

содержание минеральных веществ (зола) путем сжигания полученного сухого остатка в муфельной печи и прокаливании до постоянной массы;

содержание органических веществ по разности между содержанием сухого остатка и содержанием золы;

молекулярную массу методом вискозиметрии;

содержание общего и аминного азота и оксипролина.

В процессе реконституции из продуктов растворения волокна выделяют дегидратацией ацетоном (2—3-кратная обработка); продавливанием через фильеру или пипетку в ацетон или насыщенный раствор сульфата натрия; диализом против воды.

Регенерированные волокна изучают под микроскопом и определяют их температуру сваривания.

На стеклянной или полиэтиленовой подложке отливают из продуктов растворения коллагена пленки и определяют их предел прочности и удлинение при растяжении.

Молекулярную массу ПРК находят по эмпирическому уравнению

$$[\eta] = KM^{\alpha},$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость; M — молекулярная масса; K и α — коэффициенты, постоянные для данного вещества; для растворенного коллагена $K = 1,23 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 1,8$.

Концентрацию ПРК определяют, умножая количество азота, полученное по методу Кьельдаля, на коэффициент 5,60. Затем составляют серию растворов убывающей концентрации, разбавляя исходный раствор 1 М уксусной кислотой в 2, 4, 8 и т. д. раз

до тех пор, пока вязкость раствора не станет близкой вязкости растворителя, и определяют их относительную вязкость на приборе Оствальда. В качестве контрольной жидкости должен служить тот растворитель, в котором растворен коллаген (1 М раствор уксусной кислоты). Зная относительную вязкость, вычисляют удельную и приведенную. Далее строят график зависимости приведенной вязкости от концентрации, причем концентрацию в этом случае принято выражать в г/100 мл (рис. 21).

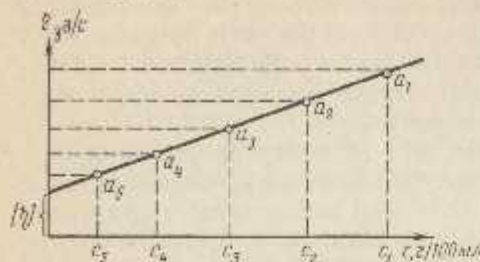


Рис. 21. График зависимости приведенной вязкости η_{sp}/c от концентрации c .

число вязкости, которое для ПРК обычно лежит в пределах 14—18. Молекулярную массу рассчитывают по приведенной выше формуле.

4. Химические методы исследования кератина волоса

Определение содержания цистина. Типичной для кератина аминокислотой является цистин, в состав которого входят дисульфидная группа. В результате гидролиза цистина образуется цистеин. При взаимодействии цистеина с фосфорно-вольфрамовой кислотой появляется синее окрашивание, интенсивность которого зависит от концентрации цистеина и соответственно цистина.

0,5 г измельченного волоса помещают в круглодонную колбу вместимостью 100 мл с воздушным холодильником, заливают 20 мл раствора соляной кислоты (концентрированная соляная кислота плотностью 1,19 разбавляется дистиллированной водой в соотношении 1:1) и гидролизуют при слабом нагревании в течение 8 ч. Гидролизат охлаждают, добавляют в него на кончике шпателя активный уголь и кипятят 30 мин для обесцвечивания. После охлаждения объем смеси доводят до 100 мл и отфильтровывают от угля через фарфоровую воронку.

Затем отбирают 4,5 мл фильтрата, нейтрализуют его по лакмусовой бумажке 1 %-ным раствором щелочи и добавляют 10 мл 2 М раствора уксуснокислого натрия, 3 мл 2 М раствора уксусной кислоты, 3 мл 1 М раствора гидросульфита натрия. Смесь оставляют стоять 2 мин, после чего прибавляют 2 мл фосфорномолибденового реактива $P_2O_5(WO_3)_3(H_2O)_3$.

После получасовой выдержки объем доводят до 100 мл и колориметрируют.

Параллельно все эти операции проводят со стандартным раствором цистина, который служит эталоном при колориметрировании. Этот раствор должен содержать 0,65—1,2 мг цистина в 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты. Концентрация эталонного раствора устанавливается исходя из того, что безводный кератин содержит 11,0—13,7 % цистина.

Пример. Волос имел влажность 15 %. Содержание цистина в кератине волоса примем равным 13 %. Тогда при навеске 0,5 г и с учетом разведки 1 мл гидролизата будет содержать

$$x = \frac{0,5000 (100 - 15) 0,13}{100 \cdot 100} = 0,00055 \text{ г, или } 0,55 \text{ мг.}$$

Следовательно, содержание цистина в эталонном растворе должно быть примерно таким же.

Определение содержания серы. Это определение основано на разложении кератина и окислении серы до сульфатов с последующим осаждением их хлоридом бария. Перед анализом волос промывают и обезжиривают. Пробу массой 0,3 г помещают в колбу Кьельдаля и проводят окисление 10 мл смеси, состоящей из равных объемов 72 %-ной хлорной и азотной (плотностью 1,53) кислот. В качестве индикатора в колбу добавляют несколько кристалликов бихромата калия. Хром восстанавливается и придает смеси зеленый цвет. Примерно через 15 мин обработки зеленый цвет переходит в оранжевый, что и характеризует полноту окисления. После охлаждения смесь количественно переносят в стаканчик и образовавшийся сульфат осаждают хлоридом бария. Через 3 ч сульфат бария отфильтровывают и определяют обычным методом с последующим пересчетом на серу.

Определение растворимости волоса. При различных химических обработках волоса или воздействии на него физических факторов может происходить деструкция кератина с образованием более низкомолекулярных продуктов, которые способны переходить в раствор. В качестве растворителей при этом используют растворы щелочи, кислоты, тиогликолята и мочевины в смеси с гидросульфитом натрия.

Предварительная обработка волоса формальдегидом и соединениями хрома снижает показатель растворимости волоса в щелочах.

При определении растворимости волоса в щелочах 3 г испытуемого волоса заливают 150 мл точно 0,1 н. раствора гидроксида натрия при температуре 65 °С и ставят на 1 ч в термостат при этой же температуре. После этого волос отфильтровывают через стеклянную воронку с вкладышем и хорошо промывают (до отрицательной реакции с фенолфталеином). Волос количественно переносят в предварительно тарированную бекетовскую бюбку и высушивают при температуре 105 °С до постоянной массы. Потеря массы образца в результате обработки, отнесенная к массе сухого образца, служит мерой поврежденности (%).

Определение растворимости волоса в кислоте проводят после щелочных обработок. Методика определения такая же, как и выше, но вместо 0,1 н. раствора гидроксида натрия берут 4 н. раствор соляной кислоты.

При определении растворимости волоса в тиогликоляте в колбу наливают точно 50 мл 0,1 М раствора тиогликолята калия $\text{HS}-\text{CH}_2\text{COOK}$, подогревают до температуры 50 °С в термостате, затем вносят 0,5 г испытуемого волоса, хорошо перемешивают, закрывают пробкой и в течение 1 ч выдерживают в термостате при температуре 50 °С. После этого содержимое колбы отфильтровывают, нейтрализуют на фильтре 5 %-ным раствором уксусной кислоты, промывают водой, отсасывают и высушивают до постоянной массы при температуре 105 °С. По потере массы волоса судят о степени его поврежденности.

При определении растворимости волоса в мочевиногидросульфитном растворе методика такая же, как и при определении растворимости волоса в щелочах, но вместо 0,1 н. раствора гидроксида натрия используют раствор, содержащий 50 % мочевины и 3 % гидросульфита натрия. В этой смеси даже неповрежденный волос растворяется на 40—50 %. Кислотный гидролиз кератина резко увеличивает растворимость волоса в мочевиногидросульфитном растворе, но предварительная щелочная обработка, наоборот, сильно снижает ее.

§ 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ФЕРМЕНТОВ

Ферментные препараты, применяемые для мягчения голя, дозируют в зависимости от их активности, которая характеризует способность ферментов при определенных условиях переваривать белки. Активность выражается в условных единицах. При анализах в качестве белкового субстрата используют щелочной раствор казеина.

1. Метод осаждения

Для определения количества переваренного ферментами казеина (при строго определенных условиях) используется метод осаждения*. Причем определение ведется косвенно по разности кислоты, затрачиваемой на осаждение казеина до и после переваривания. 5 %-ный щелочной раствор технического казеина при добавлении кислоты коагулирует.

Ферментная вытяжка готовится путем настаивания 1 г мягчителя с 1 л воды в течение 30 мин в термостате при температуре 38 °С, после чего вытяжку фильтруют через марлю.

В два стаканчика (№ 1 и 2) пипеткой вносят по 20 мл раствора казеина и 10 мл ферментной вытяжки. В стаканчике № 1

сразу же осаждают казеин 10 мл 0,2 н. раствора соляной кислоты (из бюретки) и для полноты осаждения добавляют 10 мл 15 %-ного раствора сульфата натрия (также из бюретки).

Стаканчик № 2 ставят для переваривания казеина в термостат на 1 ч при температуре 38 °С, а в стаканчике № 1 после перемешивания осадок отфильтровывают через складчатый сухой фильтр и 10 мл прозрачного фильтрата оттитровывают 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии 5 капель индикатора — крезола красного или α -нафтофталена. Количество щелочи, израсходованной на титрование, — a_1 , мл.

Пробу в стаканчике № 2 после переваривания осаждают, отфильтровывают и титруют так же, как и в первом случае. Количество щелочи — a_2 , мл. Так как в результате переваривания казеина на его осаждение затрачивается меньше соляной кислоты, то в фильтрате ее окажется больше и соответственно $a_2 > a_1$.

Активность вычисляют по формуле

$$A = (a_2 - a_1) K_{\text{NaOH}}$$

и условно выражают в миллилитрах 0,1 н. раствора гидроксида натрия (K — поправка этого раствора).

Кроме условных единиц, соответствующих количеству миллилитров 0,1 н. гидроксида натрия, активность рекомендуется оценивать числом ферментных единиц в 1 г препарата.

Величина A эквивалентна 10 мл фильтрата, полученного из 50 мл исследуемой смеси (10 мл вытяжки + 20 мл раствора казеина + 10 мл 0,2 н. соляной кислоты + 10 мл раствора сульфата натрия). В 1000 мл вытяжки содержится H г мягчительного препарата, для анализа взято 10 мл вытяжки. С учетом всех этих разведений активность в пересчете на 1 г препарата (A_1) будет равна:

$$A_1 = A \frac{50}{10} \frac{1000}{10H} = \frac{500}{H} A \text{ ед./г.}$$

где A — активность, выраженная в миллилитрах 0,1 н. раствора гидроксида натрия; H — навеска мягчительного препарата, взятая для приготовления вытяжки; для высокоактивных препаратов $H=1$ г, для препаратов, имеющих слабую протеолитическую активность, $H=10$ г.

При использовании для мягчения поджелудочной железы, или панкреатина, активность мягчительной жидкости определяют, как указано выше, но для анализа берут по 20 мл профильтрованной мягчительной жидкости и по 40 мл 5 %-ного щелочного раствора казеина, а для осаждения — по 20 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты и 15 %-ного раствора сульфата натрия.

2. Определение протеолитической активности

Протеолитическую активность грибковых культур, например протосубтилина Г-3х определяют другим методом, который основан на гидролизе казеина этим препаратом

* Модифицированный метод Леляйн — Фольгард.

с последующей инактивацией фермента. Остаток казеина осаждают трихлоруксусной кислотой, а продукты его гидролиза количественно определяют колориметрическим методом (по тирозину) с применением реактива Фолина. Для анализа берут навеску протосубтилина 0,2—0,5 г (с абсолютной погрешностью до 0,0001 г) и растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

В качестве субстрата служит 1 %-ный раствор чистого казеинового порошка. В пробирки (диаметром 2 и высотой 18 см) наливают по 5 мл субстрата, выдерживают в течение 10 мин в ультратермостате или на водяной бане при температуре $30 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Затем в них вводят по 2,5 мл раствора протосубтилина Г-3х. Одна из пробирок служит для контрольного опыта, а в нее вместо фермента наливают 2,5 мл дистиллированной воды.

После перемешивания все пробирки помещают в ультратермостат и выдерживают 1 ч при температуре $30 \pm 0,2^\circ\text{C}$, после чего в каждую из них приливают по 5 мл 0,3 М трихлоруксусной кислоты, которая ингибирует фермент. Содержимое пробирок быстро перемешивают и их ставят еще на 10 мин в тот же термостат для полного осаждения. Осадок отфильтровывают.

В фильтрате определяют продукты гидролиза казеина, растворимые в трихлоруксусной кислоте, содержащие тирозин (и триптофан). 2 мл фильтрата вливают в такие же пробирки, в каждую медленно прибавляют при непрерывном перемешивании по 5 мл 0,5 М раствора карбоната натрия, 1 мл раствора Фолина. После выдерживания в ультратермостате при температуре 30°C в течение 30 мин растворы приобретают голубую окраску. Их колориметрируют с применением красного светофильтра.

Протеолитическую активность A_n , ед./г, определяют по формуле

$$A_n = \frac{5,5D - 0,8}{H - 1000},$$

где D — оптическая плотность окрашенного раствора; H — количество ферментного препарата в 0,2 мл фильтрата, г; 5,5 и 0,8 — константы, показывающие зависимость степени гидролиза казеина от соотношения фермент — субстрат; 1000 — переводной коэффициент миллиграммов в граммы.

Оптическая плотность D должна находиться в пределах 0,2 — 0,8. Определение ведут в двух параллельных пробах.

В технологических процессах мехового производства используют ферменты, относящиеся к подклассу карбогидраз и гидролизующие связь в углеводных соединениях.

Для характеристики активностей этих ферментов пользуются такими показателями, как амилолитическая способность АС и мальтазная способность МС (ОСТ 59—3—71).

3. Определение амилолитической способности

Амилолитическая способность (АС) — это способность амилолитических ферментов катализировать гидролиз крахмала до декстринов различной молекулярной массы. Выражается АС количеством амилазы в 1 г препарата.

Единица АС — это количество фермента, которое катализирует гидролиз 1 г крахмала в стандартных условиях: температура 30°C , $\text{pH}=4,7$, длительность 60 мин, концентрация субстрата 0,667 % при постоянном соотношении фермент : субстрат, обеспечивающем гидролиз крахмала на 30 % за 10 мин.

0,1 г исследуемого препарата отвешивают на аналитических весах в стаканчике вместимостью 25—30 мл. Навеску тщательно растирают стеклянной палочкой с небольшим количеством дистиллированной воды, количественно переносят в мерную колбу (вместимостью 100 мл), дистиллированной водой доводят объем до метки, перемешивают и фильтруют через бумажный фильтр. Рабочий раствор ферментного препарата готовят путем разбавления основного раствора так, чтобы 5 мл рабочего раствора содержали такое количество фермента, под действием которого происходит гидролиз крахмала в пределах 20—60 %.

В качестве субстрата используют 1 %-ный раствор крахмала. Навеску крахмала (точно 1 г, считая на массу сухого вещества) помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 25 мл дистиллированной воды и перемешивают. Добавив еще 25 мл воды, колбу помещают в кипящую водяную баню и выдерживают в ней до полного растворения крахмала. После охлаждения в колбу добавляют 10 мл ацетатного буфера с $\text{pH}=4,7$ (для препаратов бактериального происхождения используют фосфатный буфер с $\text{pH}=6,0$). Объем смеси в колбе доводят до метки и перемешивают.

Определение АС проводят в двух пробирках (диаметром 2 см и высотой 18 см), в каждую наливают 10 мл субстрата и в течение 5—10 мин выдерживают в ультратермостате при температуре $30 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Не вынимая пробирок из термостата, в одну из них (контрольная проба) наливают 5 мл дистиллированной воды, а во вторую — 5 мл ферментного раствора. Пробирки встряхивают и выдерживают в ультратермостате в течение 10 мин. Затем пробирки вынимают из термостата, от контрольного и испытуемого раствора отбирают по 1 мл и переносят в другие пробирки с предварительно налитыми в них 10 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты, которая ингибирует действие фермента. Смесь взбалтывают. В новые пробирки наливают по 10 мл раствора йода и по 1 мл смеси. После перемешивания контрольная проба окрашивается в синий цвет, а опытная — в фиолетовый; интенсивность последнего зависит от количества негидролизованного крахмала. Сразу же определяют оптическую плотность

окрашенных растворов на фотоэлектрокolorиметре при свето-
фильтре с длиной волны 656 нм (длина грани кюветы 1 см).

Разница между значениями оптической плотности контрольного и опытного растворов характеризует количество оставшегося крахмала C .

$$C = \frac{D_1 - D_2}{D_1} 0,1,$$

где D_1 и D_2 — оптическая плотность контрольного и опытного растворов; 0,1 — навеска крахмала.

Амилонитическая способность, ед./г, препаратов грибкового происхождения вычисляется по формуле

$$AC = \frac{7,264C - 0,03766}{\Pi} 1000,$$

где Π — количество препарата, взятого для анализа, г; 1000 — переводной коэффициент миллиграммов в граммы.

Для препаратов бактериального происхождения коэффициенты, входящие в формулу, равны 5,885 и 0,00167 соответственно. Эти коэффициенты выведены при математической обработке зависимости степени гидролиза крахмала от количества фермента.

Мальтазная способность характеризует способность ферментного препарата катализировать расщепление мальтозы до глюкозы и выражается количеством единиц мальтозы в 1 г препарата (ОСТ 59—3—71).

Единица мальтазной способности выражается количеством фермента, которое при температуре 30°C в течение 1 ч катализует расщепление 1 г мальтозы до глюкозы в стандартных условиях при степени гидролиза 30 %. Принимается, что константа скорости реакции прямо пропорциональна количеству фермента.

Образующиеся сахара определяют йодометрическим методом. Навеску 1,05 г чистой мальтозы (моногоидрата) растворяют в дистиллированной воде с добавлением 10 мл ацетатного буфера с рН=4,7. Общий объем доводят до 100 мл.

В две пробирки (диаметром 2 см и высотой 18 см) с помощью пипетки вводят 10 мл приготовленного раствора мальтозы и выдерживают в термостате при температуре $30 \pm 0,2^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. После этого в них добавляют 1—5 мл исследуемого раствора ферментного препарата (при разведении 1 : 1000) и тщательно перемешивают. Общий объем смеси должен составлять 15 мл. Если исследуемого раствора взято менее 5 мл, то недостающий объем дополняют дистиллированной водой. Ровно через 1 ч выдерживания в термостате в пробирки вводят по 2 мл 1 н. раствора соляной кислоты; при снижении рН действие фермента прекращается.

Параллельно проводится контрольное определение, в кото-

ром к 10 мл раствора мальтозы сначала добавляют 2 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты, а затем ферментный раствор.

Далее содержимое каждой пробирки, тщательно смывая водой, количественно переносят в коническую колбу вместимостью 300—400 мл, добавляют 20 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Колбу закрывают часовым стеклом и в течение 15 мин выдерживают в темном месте. Добавив по 2 мл серной кислоты, оттитровывают выделившийся йод 0,1 н. раствором тиосульфата

Таблица 13

a	0,5	0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9	2,1	2,3	2,5
MC	1,51	2,15	2,81	3,51	4,23	4,99	5,78	6,61	7,49	8,41	9,39
a	2,7	2,9	3,1	3,3	3,5	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	
MC	10,43	11,53	12,71	13,98	15,36	16,10	17,67	19,40	21,33	23,51	

в присутствии крахмала в качестве индикатора. По разности a между количеством миллилитров 0,1 н. раствора тиосульфата, пошедших на титрование контрольной и опытной пробы, определяют MC (табл. 13) в пересчете на массу воздушно-сухого вещества (эта разность должна находиться в пределах 0,5—4,4 мл).

§ 3. ПОЛУЧЕНИЕ И АНАЛИЗ АМИНОСМОЛ

Водорастворимые синтетические аминосмолы при введении в кожу оказывают весьма благоприятное влияние на ее свойства. Получают эти смолы методом поликонденсации.

Поликонденсация — процесс образования высокомолекулярного вещества из одного или нескольких мономеров, сопровождающийся выделением молекул низкомолекулярного вещества — H_2O , CH_3OH , HCl и др. Причем атомы этого вещества отщепляются от смежных молекул реагирующих мономеров, а каждый из мономеров должен иметь не менее двух активных групп. Поликонденсация — обратимый равновесный процесс. Условия его проведения в значительной степени влияют на выход и свойства продукта.

1. Получение дициандиамидных смол

Дициандиамидная смола (ДДА-смола) представляет собой продукт конденсации ДДА с формальдегидом. При взаимодействии ДДА с формальдегидом сначала образуется его

$$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{-NH-C} \\ | \\ \text{N-C}\equiv\text{N} \end{array} + \left[\begin{array}{c} \text{NH-CH}_2\text{-OH} \\ | \\ \text{H}^+\text{OCH}_2\text{-NH-C} \\ | \\ \text{N-C}\equiv\text{N} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{NH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-NH-C} \\ | \\ \text{N-C}\equiv\text{N} \end{array} \right]_n$$

 $\rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} \text{NH-CH}_2\text{-O-...} \\ | \\ \text{NH-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-NH-C} \\ | \\ \text{N-C}\equiv\text{N} \end{array} \right]_n + (-1) \text{H}_2\text{O}$

Смоле катионного типа синтезируется несколькими спосо-
бами, отличающимися применяемым катализатором.

2. К 1 моль ДДА добавляют 4,5 моль формальдегида и 1,8 моль борной кислоты. Смесь нагревают при непрерывном перемешивании в кипящей водяной бане в течение 6 ч. Полученная смола представляет собой вязкий сиропообразный раствор, при хранении она переходит в стеклообразное состояние. В промышленных условиях продукт конденсации сразу подвергают вакуумной сушке.

Для получения смолы анионного типа к 84 г ДДА добавляют формалин из расчета 123 г формальдегида и 1,8 г буры. В эту смесь добавляют 36,4 г гидросульфита натрия и при непрерыв-

В отличие от катионной смолы анионная очень стабильна и может храниться длительное время. Для получения анионной ДДА-смолы в виде порошка раствор распыляют в сушилке или в вакуум-шкафу. Порошкообразная смола хорошо растворима в воде.

При получении МДДА смолы 4,5 моль CH_2O и 0,25 моль бисульфита натрия конденсируют при непрерывном перемешивании в приборе для синтеза полимеров (см. рис. 22) в течение 12–15 ч до получения продукта, устойчивого к разбавлению водой. Температура водяной бани 97–100 °C. Затем в колбу вводят 85 г динатрифталилдисульфоната натрия, перемешивают до полного растворения и охлаждают.

Смола марки ДДЛС-МТИЛП получается следующим образом: 1 моль ДДА-смолы, 4,1 моль формальдегида, 0,2–0,4 моль гидросульфиты натрия и 1,5 г буры плавни нагревают до температуры 93–95 °С в течение 10–12 ч. Полученную смолу охлаждают до температуры 70 °С и модифицируют лигносульфовыми кислотами (в форме сульфитцеллюлозного концентрата, взятого в соотношении 70 г на 30 г смолы), нагревая еще 1–2 ч. Эта смола стабильна при хранении и хорошо растворима в воде.

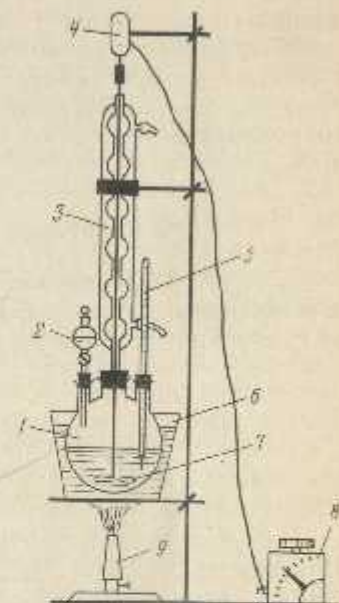
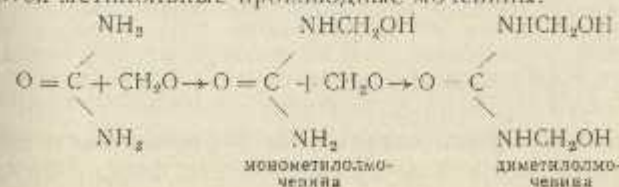


Рис. 22. Прибор для синтеза
полимеров:

1 — трехгорлая печь; 2 — капелланная воронка; 3 — холодильник; 4 — мотор; 5 — термометр; 6 — водяная баня; 7 — датер; 8 — горелка

Получение мочевиноформальдегидных смол начинают с взаимодействия мочевины с формальдегидом, при этом образуются метиловые производные мочевины.

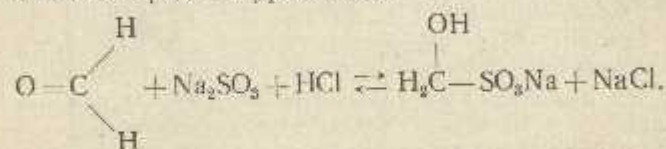


которые затем конденсируются. Продукт конденсации может быть как линейного, так и пространственного строения.

Для получения смолы 79 г 38 %-ного раствора формальдегида предварительно нейтрализуют 2 н. раствором едкого натра до pH=8,6. Затем формалин переносят в реакционную колбу, добавляют 30 г мочевины и при непрерывном вращении мешалки добиваются ее полного растворения. Полученный раствор подкисляют уксусной кислотой до pH=5—6 и проводят конденсацию в течение 1 ч при температуре 90—92°C. Затем смесь нейтрализуют 2 н. раствором едкого натра до pH=7. Получается вязкий сиропообразный продукт с содержанием сухого остатка 30—40 %.

3. Некоторые методы анализа аминсмор

Определение свободного формальдегида сульфитным методом. Формальдегид вступает в реакцию с сульфитом натрия в кислой среде по уравнению



Избыток кислоты титруют 0,1 н. раствором едкого натра. Навеску (2,0—2,5 г) смолы помещают в колбу вместимостью 250 мл, приливают 100—150 мл воды, перемешивают и фильтруют в мерную колбу вместимостью 250 мл. После этого объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и вновь перемешивают. Из общего количества раствора берут 30 мл, вливают в колическую колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 20 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты, 50 мл раствора сульфита натрия (концентрацией 25 ± 1 %) и 5 капель тимолфталена. После перемешивания титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия до появления голубой окраски. Параллельно проводят холостой опыт.

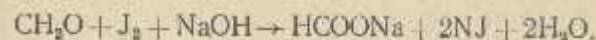
Содержание свободного формальдегида x , %, определяют по формуле

$$x = \frac{0,003(a_1 - a_2) K \cdot 250}{g \cdot 50},$$

где a_1 — количество 0,1 н. раствора гидроксида натрия, пошедшее на титрование в холостом опыте, мл; a_2 — количество 0,1 н. раствора гидроксида натрия, пошедшее на титрование навески полимера, мл; K — поправка 0,1 н. раствора гидроксида натрия; g — навеска смолы, г; 0,003 — количество формальдегида, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия, г.

Определение общего содержания формальдегида. Этот анализ основан на том, что смолу гидролизуют фосфорной кислотой

и выделившийся при этом формальдегид определяют йодометрически.



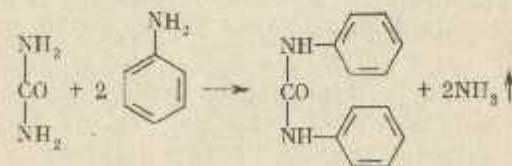
В круглодонную трехгорлую колбу вместимостью 250 мл, снабженную прямым холодильником и капельной воронкой, помещают около 1,5—2,0 г смолы и закрывают колбу пробкой. В капельную воронку вливают 50 мл 45 %-ной фосфорной кислоты и по каплям добавляют ее в колбу. Колбу нагревают на электрической плитке и собирают выделяющийся формальдегид в мерную колбу вместимостью 500 мл с дистиллированной водой. При отгонке формальдегида необходимо следить, чтобы объем жидкости в круглодонной колбе поддерживался постоянным. Для этого в колбу периодически добавляют воду из капельной воронки. Отгонку прекращают, когда проба дистиллята на формальдегид даст отрицательную реакцию. По окончании отгонки объем раствора в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. После этого отбирают 25 мл раствора в колическую колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 20 мл 0,1 н. раствора йода и 10 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия. Через 10 мин добавляют 15 мл 0,1 н. раствора серной кислоты и оставляют на 5—10 мин. Затем выделившийся йод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до обесцвечивания. Параллельно ставят холостой опыт.

Содержание формальдегида определяют по формуле

$$x = \frac{0,0015(a_1 - a_2) K \cdot 500}{25H},$$

где a_1 — количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование холостого опыта, мл; a_2 — количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование навески смолы, мл; K — поправка 0,1 н. раствора тиосульфата натрия; H — навеска смолы, г; 0,0015 — количество формальдегида, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г.

Определение содержания мочевины. Метод основан на том, что мочевина вступает в реакцию с анилином с образованием дифенилмочевины, которую отделяют от реакционной массы и взвешивают.



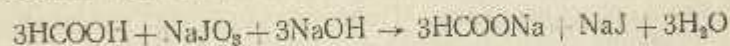
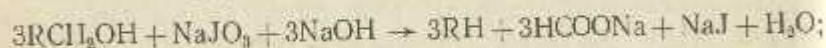
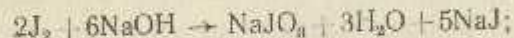
В круглодонную колбу с обратным холодильником помещают 2—5 г смолы и обрабатывают 10-кратным (по массе) количеством анилина при нагревании на песчаной бане в течение 2 ч. При этом происходит образование дифенилмочевины и выделе-

ние аммиака. По окончании реакции, что определяется прекращением выделения аммиака (лакмусовая бумажка, помещенная в трубку обратного холодильника, не синсеет), содержимое колбы охлаждают, выделившиеся кристаллы дифенилмочевины отфильтровывают через стеклянный тигель с пористой пластинкой № 3 и промывают 4—5 раз 10 мл этилового спирта, охлажденного льдом. Осадок высушивают при температуре 100 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Содержание мочевины рассчитывают по формуле

$$x = \frac{60,05n}{212,25H},$$

где n — масса осадка, г; H — навеска смолы, г; 60,05 — молекулярная масса мочевины; 212,25 — молекулярная масса дифенилмочевины.

Определение содержания метилольных групп. Определение содержания метилольных групп проводят совместно с определением содержания формальдегида. Свободный формальдегид и метилольные группы реагируют с йодом в щелочной среде по схемам:



Около 0,4 г смолы помещают в мерную колбу вместимостью 250 мл, приливают 10 мл 20 %-ного водного раствора гидроксида натрия и после перемешивания объем раствора доводят дистиллированной водой до метки. Нерастворившиеся взвешенные частички отфильтровывают. Затем 10 мл этого раствора помещают в коническую колбу с притертой пробкой, прибавляют 20 мл 0,1 н. раствора йода и 10 мл 1 н. раствора гидроксида натрия и оставляют на 10 мин. После этого к раствору прибавляют 15 мл 1 н. раствора серной кислоты и выделившийся йод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до обесцвечивания. Параллельно проводят холостой опыт. Общее содержание, %, метилольных групп и формальдегида в пересчете на формальдегид определяется по следующей формуле:

$$x = \frac{0,0015(a_1 - a_2)K \cdot 250}{10g},$$

где a_1 — количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование в холостом опыте, мл; a_2 — количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедшее на титрование исследуемого раствора, мл; K — поправка к титру 0,1 н. раствора тиосульфата натрия; g — навеска смолы, г.

Содержание свободного формальдегида определяют по методике, указанной на с. 62.

Расчет содержания x_1 , %, метилольных групп ведут по формуле

$$x_1 = \frac{31(x - a)}{30},$$

где x — общее содержание метилольных групп и формальдегида в пересчете на формальдегид, %; a — содержание формальдегида, %; 31 и 30 — молекулярные массы метилольной группы и формальдегида соответственно.

§ 4. ПОЛУЧЕНИЕ АКРИЛОВЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Акриловые эмульсии, получаемые методом эмульсионной полимеризации эфиров акриловой и метакриловой кислот, находят широкое применение в качестве пленкообразователей при отделке кожи.

Полимеризация — реакция взаимного присоединения одинаковых молекул мономера посредством ковалентных связей. Практически часто используют сополимеризацию нескольких исходных мономеров.

Акриловые эмульсии, по существу представляющие собой водные дисперсии полиакрилатов, синтезируют при участии иницирующих систем и эмульгаторов.

Следует отметить, что технические эфиры содержат в качестве стабилизатора гидрохинон, который может вызвать ингибирование инициаторов. Ниже приводятся методы синтеза акриловых эмульсий.

1. Акриловая эмульсия № 1

Акриловая эмульсия № 1 представляет собой продукт эмульсионной полимеризации метилакрилата, частично пластифицированный дибутилфталатом (ДБФ).

В трехгорлую колбу (см. рис. 22) при вращении мешалки наливают 242,5 мл воды и последовательно вводят: 1 г эмульгатора С-10, разведенного в 50 мл воды, 5 г ДБФ в качестве пластификатора и 0,3 г 25 %-ной аммиачной воды. Через 15 мин перемешивания вводят 100 г метилакрилата и начинают нагревание.

Инициаторы — 0,1 г персульфата аммония в 5 мл воды и 0,05 г метабисульфита натрия в 2,5 мл воды — вводят в реакционную смесь отдельно и частями. Первую порцию (половину) вводят спустя 40—50 мин, когда температура смеси достигнет 35—40 °С, и начнется процесс полимеризации. Когда температура достигнет 62—65 °С, добавляют вторую порцию инициаторов. Полимеризацию продолжают при температуре 80—85 °С в течение 30—45 мин.

Конец процесса контролируют по содержанию сухого остатка, который должен быть не менее 20 %.

По окончании полимеризации pH эмульсии корректируют аммиачной водой до значения 4,5—5.

Объем колбы должен быть в 1,5—2 раза больше объема реакционной массы, так как после введения инициатора может произойти сильное вспенивание и даже выброс. В этом случае нужно быстро прекратить нагревание и охладить колбу. После прекращения вспенивания процесс продолжают согласно методике.

Соотношение мономера и водной фазы должно быть 1:3 (включая воду, расходуемую на растворение отдельных компонентов, участвующих в процессе полимеризации).

Полученная эмульсия должна содержать: сухого остатка не менее 20 %, остаточного мономера не более 2 % и иметь относительную вязкость не менее 4. Относительная вязкость косвенно характеризует степень полимеризации.

Методы анализа акриловых эмульсий изложены на с. 150.

Акриловая эмульсия марки А получается по аналогичной схеме, но в качестве эмульгатора используют С-10 или контакт Петрова; пластификатор ДБФ не добавляют.

2. Эмульсия МБМ-3

Сополимерная акриловая эмульсия МБМ-3 получается на базе трех компонентов: метилакрилата, бутилакрилата и акриловой кислоты. Последняя вносит в сополимер полярные группы, между которыми могут возникать поперечные связи в процессе пленкообразования, это способствует повышению термостойкости пленки.

Предварительно смешивают очищенные от стабилизаторов мономеры: 62 мл метилакрилата (МА), 35 мл бутилакрилата (БА) и 3 мл метакриловой кислоты (МАК).

2 г эмульгатора С-10 растворяют в 40 мл обессоленной воды, а 0,15 г инициатора персульфата аммония (ПСА) — в 30 мл воды.

Отечественный эмульгатор С-10 — частично сульфатированный продукт смешанного типа (ионогенного и неионогенного) — обеспечивает высокую стабильность акрилатных дисперсий. В реакционную колбу заливают 80 мл воды, 20 мл раствора эмульгатора С-10 и 20 мл раствора ПСА, смесь нагревают при включенной мешалке до температуры 78°C. Затем из канальной воронки малыми порциями в течение 1 ч вводят в колбу половинные количества мономеров. После добавления 10 мл раствора эмульгатора С-10 и 5 мл раствора ПСА также в течение 1 ч постепенно вводят вторую половину мономеров.

Добавив оставшуюся часть растворов С-10 и ПСА, повышают температуру до 80°C и полимеризацию продолжают еще в течение 45 мин при непрерывном вращении мешалки.

3. Эмульсия МБА-5

Эмульсия МБА-5 отличается от МБМ-3 содержанием четвертого компонента — амида метакриловой кислоты (АМАК), растворимого в воде, но не растворяющегося в основных мономерях. Поэтому смесь мономеров (МА:БА:МАК:АМАК=62:31:2:5) предварительно эмульгируют в воде (75—80 % от общего ее расхода или 150 % от массы мономеров).

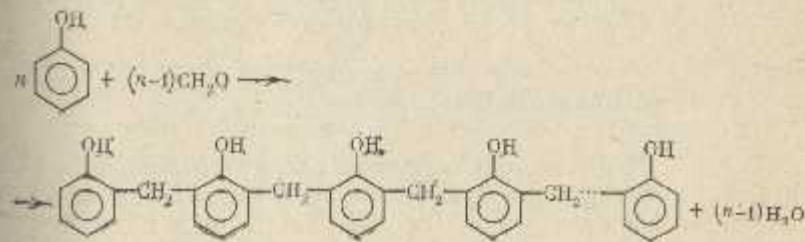
Для этого в смеситель в определенной последовательности загружают компоненты (воду, водорастворимый мономер, эмульгатор, другие мономеры) и, непрерывно перемешивая, получают эмульсию. Эмульгатором может служить С-10 или смесь сульфонола со смачивателем ОП-10 (расход 2,0—2,5 % от массы мономеров). Полученную эмульсию в течение 1,5—2,0 ч постепенно вводят в реакционную колбу, куда предварительно заливают оставшееся количество воды. Инициатор (0,15—0,20 % от массы мономеров) вводят порциями по мере дозировки эмульсии мономеров. Полимеризацию ведут при температуре 78—82°C.

§ 5. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ДУБИТЕЛИ

В основе методов получения синтетических дубителей лежит процесс поликонденсации. Приводимые ниже химические реакции показывают лишь принципиальное направление процесса и не могут характеризовать его однозначно, особенно при использовании технических продуктов.

1. Дубитель № 12

Синтетический дубитель № 12 является полноценным заменителем танинов. Его получают на базе фенольных фракций, извлекаемых из подсмольных вод, образующихся при газификации эстонских сланцев. Эти фракции содержат преимущественно производные резорцина. В процессе синтеза технические фенолы и их производные конденсируют с участием формальдегида по схеме



Полученную фенолоформальдегидную смолу для придания ей растворимости в воде подвергают метиленсульфированию — обрабатывают смесью сульфита натрия и формальдегида. В этом случае полярная сульфогруппа вступает не в ядро, а в боковую цепочку через метиленовую группу, благодаря чему улучшается качество дубителя (резко снижается гидролитическое действие сульфогруппы на белок кожи). Фактически значительная часть циклов представляет собой метильные производные резорцина.

Полученный продукт частично нейтрализуют серной кислотой, pH корректируют уксусной или молочной кислотой. В твердом виде дубитель имеет темно-коричневый цвет.

Конденсация. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и термометром (см. рис. 22) загружают 100 г сланцевых фенолов (в пересчете на 100 %-ные). С помощью водяной бани устанавливают температуру массы 35—40 °С. При этой температуре и непрерывном вращении мешалки из капельной воронки постепенно в течение 1 ч добавляют формалин. Расход формальдегида — 11 % от массы фенолов.

В результате реакции температура массы самопроизвольно повышается до 50—70 °С, в этом случае применяют охлаждение. Массу выдерживают еще в течение 1 ч при температуре 40 °С для завершения конденсации и отбирают пробу смолы. Если в смоле не обнаруживается формальдегида (по запаху), то конденсацию считают законченной.

Метиленсульфирование. К полученной смоле приливают 100 мл воды и фенольного сульфита в количестве 16 % от массы фенолов (в пересчете на SO_2) и при непрерывном перемешивании приливают формалин. Количество формалина эквивалентно сульфиту, что соответствует 7,5 % формальдегида от массы фенола. Не прекращая перемешивания, доводят температуру массы до 100—105 °С и при этой температуре ее выдерживают в течение 3—4 ч до тех пор, пока проба смолы не будет давать в воде прозрачный раствор, устойчивый к подкислению.

Для этого 10 мл смолы разбавляют четырехкратным количеством воды и подкисляют 1,5 мл 25 %-ной серной кислоты до $\text{pH}=2,0\text{--}2,5$. Раствор должен оставаться прозрачным.

Подкисление. После завершения метиленсульфирования массу подкисляют при непрерывном перемешивании серной кислотой (разбавленной водой в соотношении 1 : 3) до $\text{pH}=5\text{--}5,5$. Полученный продукт представляет собой дубитель № 12.

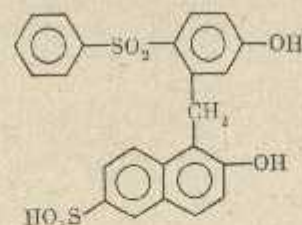
2. Дубитель БНС

Дубитель БНС является продуктом совместной конденсации диоксифенилсульфона и β -нафтолсульфокислоты с участием формальдегида, хорошо растворим в воде, придает

коже светлый оттенок. Синтез дубителя БНС начинают с сульфирования β -нафтола:



Далее сульфомассу смешивают с диоксифенилсульфоном и конденсируют с CH_2O . Конечный продукт можно представить приблизительно следующей формулой:



Синтез дубителя БНС складывается из нескольких стадий.

Сульфирование β -нафтола. В колбу (см. рис. 22) помещают 100 г серной кислоты (считая на моногидрат) и при непрерывном перемешивании вводят 105 г 100 %-ного β -нафтола. Затем смесь постепенно, в течение 1 ч, подогревают до температуры 115—120 °С и выдерживают при этой температуре в течение 1,5—2 ч. Полученная сульфомасса при любом разведении должна хорошо растворяться в воде.

Конденсация. Сульфомассу разбавляют 100 мл воды и при перемешивании вводят 110 г диоксифенилсульфона (считая на безводный). После достижения однородности смеси при температуре 60 °С начинают добавлять формалин (22 % CH_2O от массы диоксифенилсульфона). Формалин вводят по капле в течение 1—1,5 ч, следя за тем, чтобы температура смеси не поднималась выше 85 °С. Затем температуру повышают до 95—98 °С и конденсацию продолжают до исчезновения запаха формальдегида (около 4 ч).

Полученный продукт должен обладать растворимостью в воде при любом разведении и не давать осадка при кипячении.

3. Дубитель БНФ

Дубитель БНФ представляет собой продукт конденсации β -нафтолсульфокислоты с кристаллическим фенолом в присутствии формальдегида. Процесс его получения состоит из нескольких стадий.

Сульфирование. В трехгорлую колбу (см. рис. 22) вводят 117 г серной кислоты (плотность 1,83) и при перемешивании

засыпают 126 г β -нафтола. Сульфирование ведут примерно 2 ч при температуре 115—125 °С до тех пор, пока проба сульфомассы не будет давать в воде совершенно прозрачного раствора, не мутнеющего при кипячении.

Конденсация. К сульфомассе добавляют 120 мл воды при температуре 70—80 °С, хорошо перемешивают в течение 30 мин, постепенно добавляют 113 г фенола. После тщательного перемешивания смесь охлаждают до температуры 50 °С и к ней медленно приливают 100 мл формалина (считая на 40 %-ный), при этом температура не должна подниматься выше 80 °С. После добавления формалина конденсацию продолжают еще 2 ч при той же температуре и непрерывном перемешивании. Продукт конденсации должен полностью раствориться в воде и раствор не должен мутнеть при кипячении.

Нейтрализация. Полученный дубитель нейтрализуют аммиачной водой до $\text{pH}=4,0\text{--}4,5$. Расход ее 130 мл (25 %-ной).

4. Дубитель № 4

Дубитель № 4 синтезируют так же, как и дубитель БНФ, только вместо кристаллического фенола используют технические фенолы (смесь моно-, ди- и триоксibenзолов и их производных), получаемые при полукоксировании черемховских углей.

В трехгорлую колбу (см. рис. 22) вводят 80 г 100 %-ной серной кислоты и при перемешивании 86,3 г β -нафтола. Смесь нагревают до температуры 115—120 °С и эту температуру поддерживают в течение 1,5 ч. Полученная сульфомасса должна хорошо растворяться в воде.

В другую такую же колбу помещают 88 г технических фенолов (считая на 100 %-ные) и 132 мл воды. В эту же колбу переносят полученную сульфомассу. Температура смеси не должна превышать 60 °С. При этой температуре начинают конденсацию, приливая очень медленно при непрерывном перемешивании 81 г формалина (считая на 40 %-ный). Продолжительность конденсации 4 ч, температура не выше 65 °С. Полученный продукт должен хорошо растворяться в воде, 5 мл продукта смешивают с 5 мл воды, тщательно взбалтывают и добавляют еще 20 мл воды, перемешав, смесь разливают в две пробирки и одну из них нагревают до кипения. В обеих пробирках раствор должен быть совершенно прозрачным.

После конденсации продукт нейтрализуют аммиачной водой до $\text{pH}=4,0\text{--}4,2$ (исчезновение окрашивания синей бумажки конго). Кислотой корректируют pH до 3,5—3,8.

5. Дубитель СПС

Дубитель СПС представляет собой продукт совместной конденсации технических фенолов и сульфитцеллюлозного концентрата в присутствии формальдегида.

Технические фенолы, называемые сланцевыми и получаемые в процессе сухой перегонки сланцев, представляют собой смесь одно-, двух- и трехатомных фенолов с преобладанием производных резорцина. Сульфитцеллюлозный концентрат — отход бумажно-целлюлозного производства — содержит лигносульфоновые кислоты и обладает слабо выраженными дубящими свойствами. Расход его ведут в пересчете на дубящие вещества. В сочетании (в оптимальном соотношении) с фенолоформальдегидной смолой полярные группы лигносульфоновых кислот обуславливают растворимость получаемого продукта.

В колбу (см. рис. 22) помещают 50—100 г технических смесанных фенолов и при температуре 40—50 °С вводят концентрат из расчета 33,3 % от массы фенолов (в пересчете на дубящие вещества).

После тщательного перемешивания смесь подкисляют серной кислотой (4,5 % моногидрата от массы взятых фенолов). Кислоту предварительно необходимо разбавить трехкратным количеством воды.

В эту смесь при непрерывном перемешивании очень медленно (из капельной воронки) добавляют формалин (10 % CH_2O от массы фенолов). В процессе конденсации температура не должна превышать 65 °С. Продолжительность конденсации 2 ч.

К полученной смоле при перемешивании добавляют сульфитцеллюлозный концентрат в количестве 117 % (считая на дубящие) от массы фенолов. Температуру смеси постепенно повышают до 90—95 °С. Процесс заканчивают при достижении полной растворимости дубителя в горячей и холодной воде.

6. Дубитель № 3

Дубитель № 3 синтезируют на базе монофенола также с участием сульфитцеллюлозного концентрата. Процесс его получения складывается из нескольких стадий.

Получение новолачной смолы. В колбу (см. рис. 22) помещают 50—75 г фенола, расплавляют его, охлаждают до температуры 50 °С и добавляют катализатор серную кислоту — 3 % от массы фенола. Серную кислоту предварительно необходимо разбавить двукратным количеством воды.

Конденсацию проводят в течение 2—2,5 ч, очень медленно добавляя формалин (19 % CH_2O от массы фенола). После добавления формалина смесь при непрерывном перемешивании выдерживают на водяной бане при температуре 95—98 °С в течение 2,5 ч. Общая продолжительность конденсации не менее 5 ч. Конец конденсации определяют по отсутствию запаха формальдегида и по четкому расслаиванию смолы и надсмольной воды в отдельной пробе.

Диспергирование. К полученной смоле приливают сульфит-целлюлозный концентрат в количестве 165 % (считая на дубящие) от массы фенола и смесь при непрерывном перемешивании нагревают в течение 3,0—3,5 ч.

Вторичная конденсация. Смесь охлаждают до 50—60 °С и при этой температуре медленно приливают формалин (1,2—1,3 % CH_2O от массы фенола). После этого температуру снова повышают до 95—98 °С и при непрерывном перемешивании смесь выдерживают в течение 2 ч. Готовый дубитель должен хорошо растворяться в воде.

7. Дубитель № 9

Синтетический дубитель № 9 также получают в несколько стадий.

Сульфирование нафталина. 50 г нафталина нагревают в колбе до температуры 80 °С, затем в течение 1 ч постепенно прибавляют моногидрат серной кислоты (120 % от массы нафталина). Далее при непрерывном перемешивании сульфирование продолжают 30 мин при температуре 120 °С и 5—6 ч — при температуре 135 ± 5 °С.

Конденсация нафталисульфокислоты. Сульфомассу охлаждают до температуры 100 °С и к ней приливают 28 мл воды. В течение 2 ч сульфомассу конденсируют, медленно приливая формалин (6,4 г CH_2O). После этого в реакционную смесь вводят 1 г мочевины, растворенной в трехкратном количестве воды, и в течение 4—5 ч продолжают нагревание при температуре 85 ± 5 °С и непрерывном вращении мешалки, затем температуру снижают до 70 °С.

Конденсация диоксифенилсульфона. В другую колбу вносят 25 г диоксифенилсульфона (считая на безводный продукт), 20 мл воды и 1,5 мл 40 %-ного раствора гидроксида натрия; pH корректируют до значения 8,6—8,8. Нагрев смесь до 60 °С, при непрерывном перемешивании в течение 15—20 мин вводят формалин (1,5 г CH_2O). Конденсацию продолжают при температуре 92—95 °С и непрерывном перемешивании в течение 3 ч до отсутствия запаха формальдегида.

Диспергирование. Полученную диоксифенилсульфоновую смолу, охлажденную до температуры 70 °С, смешивают с продуктом конденсации нафталисульфокислоты. Температуру смеси повышают до 95—98 °С и, непрерывно перемешивая, ее выдерживают при этой температуре 2 ч. Полученный продукт должен хорошо растворяться в воде.

Нейтрализация. Продукт нейтрализуют аммиачной водой (25 % от массы нафталина) и добавляют 1,65 г 40 %-ного раствора дихромата натрия, при перемешивании в течение 15 мин доводят аммиачной водой pH смеси до 3,8—4,5.

ГЛАВА III

АНАЛИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ДУБИЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ДУБИТЕЛЕЙ

§ 1. АНАЛИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ДУБИЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ

Растительные дубильные экстракты являются сложной смесью многих веществ, отличающихся строением, составом, свойствами. Кроме танинов, которые обычно и сами представляют собой смесь соединений различной степени сложности и различной способности связываться с гольем, в дубильные экстракты входят вещества, не обладающие дубящими свойствами (нетаниды), а также некоторое количество нерастворимых веществ (нерастворимые).

Содержание в дубильном экстракте танинов, нетанинов, нерастворимых оказывает влияние на качество экстракта, нормируется стандартами и зависит от вида экстракта и способа его получения.

Основной составной частью экстракта являются таниды. Для определения танидов в экстрактах предложено большое количество методов. Наибольшее распространение получили методы, при которых содержание танидов определяют по разности между общим содержанием растворимых веществ в растворе экстракта и содержанием нетанидов, определяемым после обездубливания этого раствора гольевым порошком. Обездубливание раствора экстракта может осуществляться либо медленным фильтрованием его через слой гольевого порошка (метод фильтрования), либо взбалтыванием раствора и гольевого порошка (метод взбалтывания).

Метод определения танидов в растворах экстрактов, основанный на взбалтывании с гольевым порошком, принят в СССР в качестве стандартного метода. Сущность метода состоит в следующем. Установленную порцию раствора экстракта аналитической концентрации (см. ниже) взбалтывают в строго регламентированных условиях с определенным количеством гольевого порошка. После этого раствор отфильтровывают, выпаривают, высушивают и по содержанию сухого остатка определяют содержание нетанидов, считая, что таниды сорбировались гольевым порошком. В другой такой же порции раствора экстракта выпариванием и высушиванием определяют общее содержание танидов и нетанидов, т. е. количество водорастворимых. По разности между содержанием водорастворимых и содержанием нетанидов судят о содержании танидов в растворе, а следовательно, и в экстракте.

Количество нерастворимых веществ в растворе дубильного экстракта определяют по разности содержаний сухого остатка

и водорастворимых. Так же косвенно определяют процентное содержание влаги в экстракте; вычитая из 100 — содержание сухого остатка.

1. Приготовление аналитических растворов экстрактов

Аналитическим раствором растительных экстрактов называется раствор, содержащий $4 \pm 0,5$ г/л танинов. Расчет навески экстракта для приготовления такого раствора ведут исходя из среднего процентного содержания танинов в экстрактах данного вида:

Дубовый экстракт	43	Квебраховый экстракт . . .	72
Ивовый экстракт	42	Каштановый экстракт . . .	68
Еловый экстракт	38		

Если средняя проба жидкого или порошкообразного экстракта однородна, навеску экстракта для приготовления аналитического раствора рассчитывают по формуле

$$H = \frac{4 \cdot 100}{T},$$

где H — навеска экстракта, г; T — содержание танинов в экстрактах данного вида, %.

Для анализа твердых неоднородных дубильных экстрактов навеску берут в 10 раз большую. Твердые экстракты перед взятием навески тщательно перемешивают и растирают в фарфоровой ступке, а экстракты с повышенным содержанием влаги измельчают на куски размером 3—5 мм². Навеску жидких экстрактов берут после их взбалтывания, густых экстрактов — после нагревания на водяной бане до температуры 45°C, перемешивания и охлаждения.

Взвешивание производят на технических весах с абсолютной погрешностью 0,01 г.

Навеску, взятую от однородной средней пробы экстракта, растворяют в горячей дистиллированной воде при температуре 95—100°C. Горячий раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, доливают горячей дистиллированной водой примерно до 900 мл и охлаждают. Охлаждение проводят при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ при двух-, трехкратном перемешивании, затем дистиллированной водой доводят объем раствора до метки.

Для приготовления аналитического раствора неоднородного дубильного экстракта сначала готовят концентрированный раствор. Увеличенную в 10 раз навеску экстракта переносят в колбу вместимостью 500 мл, растворяют в двойном количестве горячей дистиллированной воды при температуре 95—100°C и нагревают с воздушным холодильником на кипящей водяной

бане в течение 1 ч при двух-, трехкратном перемешивании. Во избежание местных перегревов колба не должна соприкасаться с дном бани, а уровень воды в бане должен быть на уровне раствора в колбе. Растворенный горячий экстракт переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, остатки экстракта смывают в ту же колбу, доливают дистиллированной водой до 475 мл, охлаждают и доводят объем раствора до метки.

Из этого концентрированного раствора пипеткой отбирают 50 мл, переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, в которую предварительно налито около 400 мл горячей дистиллированной воды (температура 95—100°C). Раствор с пипетки смывают в ту же колбу, которую доливают дистиллированной водой до 900—950 мл, охлаждают при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и доводят объем раствора до метки.

2. Определение содержания сухого остатка

50 мл хорошо перемешанного аналитического раствора переносят пипеткой в предварительно доведенную до постоянной массы и тарированную чашку (фарфоровую или металлическую) и выпаривают на водяной бане. Остаток сушат в сушильном шкафу при температуре 100—105°C в течение 3 ч, после чего охлаждают в течение 30 мин в эксикаторе со свежепрокаленным хлоридом кальция и взвешивают на аналитических весах. Чашку с остатком вторично сушат в сушильном шкафу при той же температуре в течение 1 ч, охлаждают и взвешивают. Разница в массе не должна превышать 0,001 г. Если при повторных сушках произойдет увеличение массы, то для расчета берут наименьшую.

Содержание сухого остатка CO , %, вычисляют по формуле

$$CO = \frac{a \cdot 1000}{50H} 100,$$

где a — масса сухого остатка в 5 мл аналитического раствора, г; H — навеска экстракта для приготовления аналитического раствора, г.

Если аналитический раствор готовят из концентрированного, то при расчете содержания сухого остатка по указанной формуле в числитель дополнительно вводят цифру 500, а в знаменатель 50; при этом используется навеска экстракта, взятая для приготовления концентрированного раствора.

При определении содержания сухого остатка необходимо строго придерживаться указанной температуры сушки, так как нагревание остатка при более высокой температуре может привести к окислению танинов. Поскольку сухие остатки экстрактов чрезвычайно гигроскопичны, необходимо чашки охлаждать в эксикаторе со свежепрокаленным хлоридом кальция, соблюдая при этом указанную продолжительность охлаждения.

3. Определение содержания влаги

Определение содержания влаги в дубильных экстрактах сушкой в сушильном шкафу приводит к заниженным результатам. Это объясняется тем, что пленка, образующаяся на поверхности кусочков экстракта, задерживает влагу. Поэтому принято определять содержание влаги в экстракте косвенно, по разности между 100 и содержанием сухого остатка, %:

$$B = 100 - CO.$$

4. Определение содержания водорастворимых (общих растворимых)

Определение содержания водорастворимых (общих растворимых) заключается в отделении их от нерастворимых фильтрованием аналитического раствора экстракта через специально приготовленный фильтр, выпариванием и высушиванием аликвотной части фильтрата. При этом нерастворимые экстракта остаются на фильтре.

Так как количество растворимых и нерастворимых веществ в растворах дубильных экстрактов является условным и зависит от концентрации раствора, температуры и других факторов, сравнимые результаты анализа могут быть получены только тогда, когда анализ проводится в строго регламентированных условиях. Особенно это относится к фильтрованию. В некоторых зарубежных методиках при определении содержания растворимых в экстрактах предусматривается фильтрование через специальные свечи-фильтры (свечи Беркефельда). Недостатком этих фильтров является изменение пористости и фильтрующей способности их во времени, а также необходимость тщательной очистки после каждого определения.

По стандартному методу анализа дубильных экстрактов, принятому в СССР, фильтрование аналитического раствора экстракта производится через однородный слой каолина определенной толщины, поддерживаемый фильтровальной бумагой со средней фильтрующей способностью. Аналогично проводится фильтрование по методике Американской ассоциации химиков-кожевников.

Каолин, применяемый для фильтрования, должен быть свободен от растворимых веществ и не должен содержать железа; после взбалтывания 1 г каолина в 100 мл воды pH суспензии должен быть в пределах 5—6.

75 мл аналитического раствора смешивают с химическим стаканом с 1 г каолина и фильтруют через складчатый бумажный фильтр. Первые 25 мл фильтрата после ополаскивания стакана возвращают на фильтр. Операция по сбору 25 мл фильтрата и возвращению их на фильтр продолжается 1 ч и проводится

для приготовления достаточно однородного слоя каолина на бумажном фильтре и «насыщения» каолина и бумажного фильтра растворимыми веществами аналитического раствора, чтобы при последующем фильтровании свежего аналитического раствора свести к минимуму сорбцию растворимых на фильтре.

Затем пипеткой или сифоном осторожно удаляют с фильтра всю жидкость (не допуская взмучивания каолина), а фильтр наполняют свежим аналитическим раствором. Фильтрование проводят до тех пор, пока фильтрат не станет прозрачным. Через прозрачный раствор отчетливо видна нить электрической лампочки мощностью 15 Вт.

50 мл полученного прозрачного раствора пипеткой переносят и предварительно доведенную до постоянной массы и тарированную выпарительную чашку, выпаривают на водяной бане, высушивают в сушильном шкафу и взвешивают остаток так же, как и при определении содержания сухого остатка.

Общее содержание водорастворимых BP , %, определяют по формуле

$$BP = \frac{b \cdot 1000}{50H} \cdot 100,$$

где b — масса остатка после высушивания 50 мл прозрачного фильтрата, г;
 H — навеска экстракта в аналитическом растворе, г.

Если аналитический раствор приготовлен из концентрированного, в формулу вводятся изменения, о которых сказано при определении содержания общего сухого остатка.

Результаты анализа считаются приемлемыми, если расхождение между двумя параллельными определениями отличается от их среднеарифметического не более чем на 2 %.

5. Определение содержания нерастворимых

Содержание нерастворимых NP в дубильных экстрактах вычисляют в процентах по разности между содержанием общего сухого остатка CO и содержанием водорастворимых BP по формуле $NP = CO - BP$.

6. Определение содержания нетанинов

Содержание нетанинов в аналитическом растворе определяют после обездубливания специально приготовленным гольевым порошком. На каждое определение содержания нетанинов (два определения опытных и одно контрольное) требуется такое количество гольевого порошка, которое соответствует 6,25 г безводного порошка.

На технических весах отвешивают гольевой порошок в количестве, соответствующем 18,75 г сухого порошка, и заливают его

10-кратным * количеством дистиллированной воды, в которую предварительно добавляют заранее приготовленный раствор хромовых квасцов из расчета на каждый 1 г воздушно-сухого гольевого порошка 1 мл раствора хромовых квасцов **.

Смоченный порошок взбалтывают 5—6 раз вручную в стеклянной банке, а затем в течение 1 ч на машине для взбалтывания при частоте $0,75 \text{ с}^{-1}$.

После взбалтывания хромированный гольевой порошок переносят на фильтровальное льняное полотно, вложенное в воронку, дают жидкости стечь, а порошок отжимают. Затем порошок на полотно переносят в фарфоровую или эмалированную чашку, обливают 15-кратным * количеством дистиллированной воды, тщательно перемешивают и дают отстояться в течение 15 мин, после чего отжимают, воду сливают, а порошок снова заливают дистиллированной водой.

Промывку повторяют 3—4 раза. Затем порошок тщательно отжимают и последнюю порцию промывных вод испытывают на отсутствие ионов SO_4^{2-} добавлением хлорида бария. При наличии этих ионов промывку порошка повторяют.

Приготовленный таким путем хромированный гольевой порошок используют далее для обездубливания аналитического раствора.

Опыт показал, что для обездубливания нельзя применять обычный, т. е. нехромированный, гольевой порошок. Такой порошок трудно приготовить в воспроизводимой форме, и, кроме того, из него в ходе анализа на фильтр переходит большое количество растворимых веществ, что искажает результаты определения содержания таннидов. Не удается получить сопоставимых результатов и при использовании заранее хромированного гольевого порошка, так как его трудно равномерно увлажнить и получить однородную дисперсию.

Промытый и хорошо отжатый хромированный гольевой порошок взвешивают с абсолютной погрешностью 0,05 г, делят на три равные части (деление осуществляется взвешиванием) и каждую порцию порошка помещают в стеклянную банку вместимостью 250 мл. В банки наливают пипеткой по 100 мл хорошо взболтанного аналитического раствора и $(26,25 - Q)$ мл дистиллированной воды, отмеренной пипеткой Мора с ценой деления 0,1 мл (Q — масса одной порции влажного хромированного порошка). Таким образом, масса отжатого гольевого порошка независимо от степени отжатия всегда имеет определенное значение — 26,25 г, из которых 6,25 г приходится на

* По отношению к массе воздушно-сухого порошка.

** Раствор хромовых квасцов готовят растворением 30 г чистых хромовых квасцов в 1 л дистиллированной воды.

безводный порошок и 20 г — на воду. Значит, вместе с гольевым порошком в 100 мл аналитического раствора вносится 20 мл воды, что уменьшает концентрацию таннидов. Это изменение концентрации учитывается в последующих расчетах введенным коэффициентом, равного $\frac{100 + 20}{100} = 1,2$. Банку с содержимым за-

крывают пробкой, взбалтывают 5—6 раз вручную, а затем в течение 10 мин на машине для взбалтывания при частоте $0,75 \text{ с}^{-1}$. При этом происходит поглощение таннидов гольевым порошком.

Следует отметить, что вместе с таннидами гольевой порошок сорбирует также некоторое количество нетаннидов, что еще раз свидетельствует об условности рассматриваемого метода анализа. Однако, если условия анализа соблюдаются точно, количество нетаннидов, сорбируемых гольевым порошком, для данного образца данного вида экстракта постоянно. Это дает возможность получать воспроизводимые и одинаковые результаты, что необходимо для оценки дубителя.

Обездублинный раствор вместе с гольевым порошком переносят на чистое сухое фильтровальное полотно, вложенное в фильтровальную воронку, и собирают фильтрат в чистый сухой химический стакан. Порошок отжимают, а к фильтрату прибавляют около 1 г каолина и перемешивают. Затем фильтрат сливают на складчатый бумажный фильтр, фильтруют до тех пор, пока он не станет прозрачным, и собирают в чистую сухую колбу. Воронка и приемная колба во время фильтрования должны быть прикрыты плотной бумагой.

Полноту обездубливания фильтрата определяют пробой с раствором желатина и хлорида натрия. Для этого к 10 мл фильтрата прибавляют 1 мл раствора желатина и хлорида натрия * и подогревают до температуры 60°C . Появление мути или осадка свидетельствует о полном обездубливании аналитического раствора. В таком случае анализ повторяют с уменьшенной концентрацией раствора.

50 мл фильтрата пипеткой переносят в доведенную до постоянной массы и тарированную выпарительную чашку. Выпаривание, высушивание и взвешивание производят так же, как и при определении содержания общего сухого остатка. Полученную массу сухого остатка умножают на коэффициент 1,2, соответствующий разбавлению водой, содержащейся в мокром гольевом порошке.

Контрольное определение, цель которого — получить поправку на растворимость гольевого порошка, проводят аналогично описанному, но вместо аналитического раствора дубителя берут 100 мл дистиллированной воды. Если количество раство-

* 1 г желатина и 10 г хлорида натрия растворяют в 100 мл дистиллированной воды, нагретой до 60°C . Раствор взбалтывают с 1 г каолина и фильтруют через бумажный складчатый фильтр.

римых в гольевом порошке больше 0,05 г, то излишек сверх 0,05 вычитают из количества таннидов.

Содержание таннидов HT , %, вычисляют по формуле

$$HT = \frac{(a \cdot 1,2 \cdot 20) - (b \cdot 1,2 \cdot 20 - 0,05)}{H} \cdot 100,$$

где a — масса остатка после выпаривания и высушивания 50 мл обездубленного раствора, г; b — масса остатка после выпаривания и высушивания 50 мл раствора холостого опыта, г; 0,05 — постоянная поправка на растворимость гольевого порошка, г/г; 1,2 — коэффициент разбавления водой, содержащейся в промытом гольевом порошке; H — навеска экстракта для приготовления аналитического раствора.

Результаты параллельных определений таннидов считают приемлемыми, если расхождения между ними отличаются от их среднеарифметического не более чем на 2 % относительных.

Если аналитический раствор приготовлен из концентрированного, при расчете содержания таннидов в числитель формулы добавляется цифра 500, а в знаменатель — 50.

7. Определение содержания таннидов

Содержание таннидов T , %, вычисляют по разности между содержанием водорастворимых BP и содержанием HT : $T = BP - HT$.

8. Пересчет результатов анализа на абсолютно сухой экстракт

Для того чтобы сравнить по составу (содержание таннидов, таннидов, водорастворимых и др.) два или несколько экстрактов, результаты анализа нужно привести к экстракту с одинаковой влажностью. Это вызвано тем, что процентное содержание составных частей экстракта зависит от содержания в нем влаги. С увеличением содержания влаги содержание остальных частей уменьшается.

В настоящее время принято все определения в аналитическом растворе относить к абсолютно сухому экстракту, для чего результаты анализа аналитического раствора умножают на коэффициент пересчета.

$$K = \frac{100}{100 - B},$$

где B — содержание влаги в анализируемом экстракте, %.

§ 2. АНАЛИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ ДУБИТЕЛЕЙ

В состав синтетических дубителей, так же как и в состав растительных экстрактов, входят вещества, различающиеся по строению и характеризующиеся различной способ-

ностью связываться с гольем. До настоящего времени в специальной литературе вещества, содержащиеся в синтетических дубителях и обладающие способностью превращать голье в выдубленную кожу, часто именуют таннидами. Однако, исходя из определения таннидов, это наименование нельзя считать правильным. Указанные вещества, являющиеся основной составной частью синтетических дубителей, правильнее называть дубящими. Соответственно этому содержащиеся в синтетических дубителях водорастворимые вещества, не относящиеся к дубящим, правильно называть не «танниды», а «недубящие».

К недубящим относятся исходные вещества, не вступившие в реакцию поликонденсации при синтезе дубителя, а также продукты конденсации, которые в условиях проведения анализа не сорбируются гольевым порошком.

Кроме дубящих и недубящих, при анализе синтетических дубителей определяют содержание влаги, сухого остатка, нерастворимых веществ. Принятый в СССР стандартный метод анализа синтетических дубителей по своей сути не отличается от стандартного метода анализа растительных экстрактов. Основное отличие этих методов заключается лишь в способе приготовления аналитических растворов.

При анализе синтетических дубителей аналитическим раствором является раствор дубителя с содержанием сухого остатка $3,8 \pm 0,2$ г/л.

Если проба анализируемого дубителя однородна, то аналитический раствор можно готовить сразу, минуя концентрированный. В этом случае расчет навески производят на основании предварительного определения содержания сухого остатка дубителя. Прежде чем довести объем аналитического раствора до 1000 мл, определяют рН, который должен быть в пределах 3,8–4,0. Если значение рН не укладывается в указанных пределах, производят корректировку 0,1 н. раствором соляной кислоты при рН выше нормы или 0,1 н. раствором гидроксида натрия при рН ниже нормы.

При приготовлении аналитического раствора из неоднородной средней пробы дубителя сначала готовят концентрированный раствор. Для этого от средней пробы на технических весах взвешивают около 50 г дубителя с абсолютной погрешностью 0,01 г и растворяют его в воде, имеющей температуру 65–70 °С, как и в случае анализа растительных экстрактов.

В концентрированном растворе определяют содержание сухого остатка и по результатам определения рассчитывают количество миллилитров раствора, необходимое для получения аналитического раствора. Температура воды при приготовлении аналитического раствора должна быть в пределах 65–70 °С. Описание приготовления раствора приведено на с. 78.

Содержание составных частей дубителя (сухой остаток, дубящие, недубящие, водорастворимые, нерастворимые, влага)

рассчитывают по формулам, приведенным при изложении метода анализа растительных экстрактов.

Результаты анализа (кроме содержания влаги) пересчитывают на абсолютно сухой дубитель.

1. Определение необратимо связанных танинов и дубящих (метод Вильсона—Керна)

Из общего количества танинов и дубящих, поглощенных гольевым порошком при выполнении анализа по стандартным методам, значительная часть может быть удалена промывкой водой. При промывке удаляются также пекстины и недубящие, которые в ходе анализа сорбировались гольевым порошком.

Для определения необратимо связанных танинов предложен метод, сущность которого заключается в следующем. Гольевой порошок после взбалтывания с аналитическим раствором экстракта подвергают длительной промывке водой в определенных условиях, после чего сушат и по привесу определяют количество необратимо связанных танинов. Используя этот метод, можно определить и количество необратимо связанных дубящих и синтетических дубителей.

Прежде чем начать анализ, аналитический раствор фильтруют через бумажный складчатый фильтр с каолином, как при определении содержания нетанинов по стандартному методу.

В стеклянную банку вместимостью 250—350 мл помещают около 2 г абсолютно сухого гольевого порошка*, взвешенного на аналитических весах, и заливают 100 мл аналитического раствора. Банку плотно закрывают пробкой и взбалтывают ее содержимое на аппарате для взбалтывания при частоте 1,0 с⁻¹ в течение 6 ч.

После взбалтывания задубленный гольевой порошок подвергают промывке водой в специальном аппарате (рис. 23). Порошок вместе с обездубленным раствором переносят в верхнюю часть аппарата А, шпильный конец которой туго обтянут тонкой тканью (капрон). Обе части аппарата (А и В) плотно соединяют друг с другом и пропускают через него воду из резервуара, расположенного на высоте 1,2 м, до тех пор, пока промывные воды не станут совершенно прозрачными. Небольшую порцию прозрачных промывных вод отбирают и испытывают на присутствие танинов прибавлением 1 %-ного раствора желатина и 10 %-ного раствора хлорида натрия.

С помощью зажимов на трубках от резервуара с водой к аппарату и от аппарата к сливу устанавливают такую скорость

протекания воды, чтобы в течение 1 мин через аппарат прошло 10 мл воды.

При промывке необходимо строго следить за герметичностью соединения частей А и В аппарата. Шлифы в месте их соединения должны быть тщательно притерты.

Промывку продолжают в течение 12—16 ч. Конец промывки определяют по отсутствию окрашивания раствора при добавлении к нему 1 %-ного раствора хлорида железа (III).

Промытый гольевой порошок количественно переносят в предварительно доведенный до постоянной массы и тарированный тигель Гуча (тигель с отверстиями на дне), на дно которого кладется кусочек тонкой ткани. Тигель должен быть доведен до постоянной массы вместе с тканью.

После перенесения порошка в тигель с помощью насоса удаляют избыток воды, сушат порошок в сушильном шкафу при температуре 40 °С до воздушно-сухого состояния, после чего температуру повышают до 100 °С и сушку продолжают в течение 12—16 ч. Охлажденный в эксикаторе в течение 15 мин тигель с порошком взвешивают на аналитических весах, затем снова сушат 1 ч, охлаждают и взвешивают.

Увеличение массы порошка равно количеству не-

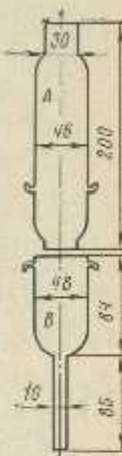


Рис. 23. Прибор для промывки гольевого порошка

обратно связанных танинов в 100 мл аналитического раствора.

Количество необратимо связанных в экстракте $T_{\text{нк}}$, %, вычисляют по формуле

$$T_{\text{нк}} = \frac{\left(a - b \frac{100 - B}{100}\right) 10 \cdot 100}{H}$$

где a — масса абсолютно сухого порошка, задубленного 100 мл аналитического раствора и промытого, г; b — масса воздушно-сухого гольевого порошка, взятого для обездубливания 100 мл аналитического раствора, г; B — содержание влаги в порошке, взятом для обездубливания, %; H — навеска экстракта для приготовления аналитического раствора, г.

2. Определение показателей качества растительных экстрактов и синтетических дубителей

Основными показателями качества растительных экстрактов и синтетических дубителей являются доброкачественность, вяжущая, дубящая и формирующая способность. Два последних показателя особенно важны при оценке качества синтетических дубителей.

* 2 г абсолютно сухого порошка соответствуют $\frac{2 \cdot 100}{100 - B}$ г воздушно-сухого, где B — содержание влаги в порошке, %.

Доброкачественность. Доброкачественность растительного экстракта или синтетического дубителя характеризует содержание танинов или дубящих в общих водорастворимых. Доброкачественность D , %, определяется как отношение танинов к сумме танинов и нетанинов или как отношение дубящих D_6 к сумме дубящих и недубящих HD :

$$D = \frac{T}{T + HT} \cdot 100, \text{ или } D = \frac{D_6}{D_6 + HD} \cdot 100.$$

Вяжущая способность. Вяжущей способностью называется способность танинов или дубящих связываться с коллагеном. Другими словами, вяжущая способность определяет активность танинов или дубящих по отношению к коллагену.

Показатель вяжущей способности BC , %, определяют по формулам

$$BC = \frac{T_{нк} \cdot 100}{T_{ст}}, \quad BC = \frac{D_{нк} \cdot 100}{D_{ст}},$$

где $T_{нк}$ и $D_{нк}$ — соответственно необратимо связанные танины и необратимо связанные дубящие, определенные по методу Вильсона — Керна, %; $T_{ст}$ и $D_{ст}$ — соответственно танины и дубящие, определенные по стандартному методу, %.

Как следует из формул, вяжущая способность показывает, какая часть танинов или дубящих из общего количества их в экстракте связывается с коллагеном необратимо.

Дубящая способность. Дубящую способность дубильных экстрактов и синтетических дубителей принято характеризовать числом продуба, представляющим собой выраженное в процентах отношение содержания связанных танинов или дубящих в коже к содержанию в ней гольевого вещества.

Формирующая способность. Различные растительные экстракты и синтетические дубители обладают неодинаковой способностью формировать объем дермы. При этом под формированием объема дермы понимается уменьшение усадки голья в процессе его сушки, обусловленное дублением. Кожи, выдубленные с применением разных растительных и синтетических дубителей, отличаются друг от друга пористостью, интенсивностью межмолекулярного скрепления структуры, прочностью склеивания структурных элементов, средним углом наклона пучков волокон к поверхности дермы и т. п. Эти различия в значительной мере зависят от формирующей способности дубителя.

Количественно формирующая способность растительных и синтетических дубителей может быть охарактеризована двумя показателями: показателем объемного выхода кожи и коэффициентом формирования объема дермы.

Показатель объемного выхода кожи V_k представляет собой объем кожи, содержащей 100 мас. ч. гольевого вещества. Для определения этого показателя необходимо знать кажущуюся

плотность воздушно-сухой кожи d_k , выдубленной испытуемым дубителем, и содержание в ней гольевого вещества GB . Показатель объемного выхода V_k , %, вычисляют по формуле

$$V_k = \frac{100^2}{d_k GB}.$$

Коэффициент формирования объема дермы V_ϕ , %, или просто формирующая способность дубителя, определяется как отношение объема выдубленной им воздушно-сухой кожи к объему обводненного голья (из которого она выдублена):

$$V_\phi = \frac{V_k \cdot 100}{V_r},$$

где V_k — объем выдубленной сухой кожи, см³; V_r — объем обводненного голья, см³.

Формирующую способность дубителя определяют на голье овчины. Овчина характеризуется рыхлой структурой, и поэтому все изменения, возникшие при дублении последней (образование новых поперечных связей, уменьшение прочности склеивания структурных элементов и др.), проявляются более четко, чем в случае дубления голья с плотной структурой, например из шкур крупного рогатого скота.

Перед проведением испытания формирующей способности дубителя овчина, доведенная до стадии голья по обычной методике, обезвоживается ацетоном или последовательно этиловым спиртом и этиловым эфиром.

Обезвоживание ацетоном производят в течение трех суток с ежедневной сменой ацетона.

При обезвоживании спиртом и эфиром голье сначала выдерживают 48 ч в спирте (со сменой спирта через 24 ч), затем промывают в эфире и выдерживают в нем сутки, снова промывают эфиром и оставляют в нем на сутки.

Обезвоженное голье проветривают (в вытяжном шкафу), после чего методом асимметрической бахромы отбирают из него сравнимые группы образцов. Каждый образец должен иметь ширину около 10 мм и длину около 40 мм, а в каждую группу должно входить по 12 образцов. Число группы определяется числом испытуемых дубителей.

Приготовленные образцы могут храниться в сухом месте длительное время.

Для проведения испытания одну из групп образцов голья обводняют в течение 24 ч, дают отечь в течение 15 мин и измеряют объем в приборе, изображенном на рис. 24.

Прибор состоит из двух одинаковых стеклянных шаров, соединенных между собой градуированной стеклянной трубкой с делениями через 0,1 мл. Вместимость каждого шара 100 мл, стеклянной трубки — 25 мл. Один из шаров имеет отверстие, закрываемое притертой стеклянной пробкой.

Перед испытанием в прибор заливают воду до заполнения одного шара и примерно $\frac{2}{3}$ трубки, замеряют уровень воды в трубке, прибор переворачивают, закладывают в шар образцы, соединенные ниткой, плотно закрывают пробкой, снова переворачивают пробкой вниз и в таком положении выдерживают 2 мин, чтобы вода стекла вниз. Затем отмечают уровень воды в трубке и по разности между вторым и первым замером определяют объем, занятый гольем.

После этого образцы голья переносят в коническую широкогорлую колбу, куда заливают раствор испытуемого дубителя с содержанием танидов или дубящих 30 г/л; расход танидов или дубящих — 50 % от массы обводненного голья. Дубление проводят в течение 5 сут при температуре 20 °С. Содержимое колбы два раза в сутки взбалтывают вручную.

Выдубленные образцы дважды промывают 10-кратным количеством воды и высушивают при комнатной температуре в подвешенном состоянии в течение 2—3 сут.

Определение объема выдубленных и высушенных образцов производят по объему вытесняемой ими



Рис. 24. Прибор для измерения объема образцов голья

ртути в обычной бюретке, волюмометре или другом приборе.

Формирующую способность V_4 испытуемого дубителя рассчитывают по формуле, приведенной выше.

ГЛАВА IV

АНАЛИЗ ЖИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ И КРАСИТЕЛЕЙ

§ 1. ЖИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Жирующие материалы, применяемые в кожевенной и меховой промышленности, можно разделить на четыре группы: 1) природные жиры и масла; 2) продукты переработки природных жиров и масел; 3) продукты переработки нефти; 4) синтетические жирующие вещества.

Ниже рассматриваются методы исследования основных физических и химических показателей жирующих материалов.

1. Физические методы исследования

Определение плотности. Плотность жидких жирующих материалов определяют при температуре 15 или 20 °С, относя ее к плотности воды при температуре 4 °С, — d_4^{15} или d_4^{20} . В случае если плотность жирующих веществ определяют при другой температуре, вводят поправку $\pm 0,00065$ на каждый градус.

Определение плотности жидких жирующих материалов производят с помощью пикнометров различной конструкции: без капилляра (рис. 25) и с капилляром (рис. 26).

Для определения плотности пикнометром предварительно устанавливают его водное число, т. е. массу воды в объеме пикнометра при температуре определения.

Перед определением водного числа пикнометр тщательно промывают хромовой смесью, спиртом и дистиллированной водой, сушат и взвешивают с абсолютной погрешностью 0,0002 г. Затем его с помощью пипетки наполняют свежепрокипяченной и охлажденной до комнатной температуры дистиллированной водой (пикнометр без капилляра наполняют немного выше метки, а с капилляром — до метки). Наполненный пикнометр помещают в термостат или водяную баню с определенной температурой. В бане пикнометр укрепляют на пробковом поплавке или подвешивают на стеклянной палочке, положенной поперек ванны так, чтобы большая часть пикнометра была погружена в воду.

Пикнометр выдерживают в термостате или в водяной бане в течение 30 мин. Когда уровень воды в нем перестанет изменяться, избыток воды отбирают пипеткой или фильтровальной бумагой, закрывают пробкой, вытирают снаружи (лучше льняной тряпочкой) и взвешивают с абсолютной погрешностью 0,0002 г.

Водное число пикнометра x вычисляют по формуле

$$x = m_2 - m_1,$$

где m_2 — масса пикнометра с водой, г, определяемая путем взвешивания; m_1 — масса пустого пикнометра, г, определяемая путем взвешивания.

Далее сухой и чистый пикнометр осторожно с помощью пипетки наполняют жирующим материалом с некоторым избытком. Предварительно испытуемый жирующий материал профильтровывают через бумажный складчатый фильтр при температуре 50—60 °С. Наполненный жирующим материалом пикнометр

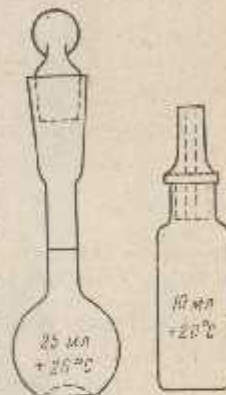


Рис. 25. Пикнометр без капилляра

Рис. 26. Пикнометр с капилляром

помещают в термостат или водяную баню и выдерживают до тех пор, пока уровень жирующего материала не перестанет изменяться. Избыток жирующего материала обтирают фильтровальной бумагой, свернутой в тонкую трубочку. После этого пикнометр с жиром тщательно вытирают тряпочкой и взвешивают с абсолютной погрешностью 0,0002 г.

Плотность жирующего материала d_{15}^{15} или d_{20}^{20} , г/см³, определенную с помощью пикнометра, вычисляют по формуле

$$d_{15}^{15} \text{ или } d_{20}^{20} = \frac{m_2 - m_1}{x},$$

где m_2 — масса пикнометра с жирующим материалом, г, определяемая путем взвешивания; m_1 — масса пустого пикнометра, г, определяемая путем взвешивания; x — водное число пикнометра.

Плотность d_4^{20} находят по формуле

$$d_4^{20} = d_{20}^{20} \cdot 0,9972,$$

где d_{20}^{20} — плотность жирующего материала при температуре 20 °С, 0,9972 — плотность воды при температуре 20 °С.

Соответственно производят приведение d_{15}^{15} к d_4^{15} умножая первую на 0,9991, т. е. на плотность воды при температуре 15 °С.

Плотность жидких жирующих материалов можно определить также с помощью ареометра и гидростатических весов.

Определение условной вязкости. Условная вязкость испытуемого жирующего материала представляет собой частное от деления продолжительности его истечения (в секундах) 200 мл на продолжительность истечения того же объема воды при температуре 20 °С и выражается в условных градусах.

Условную вязкость определяют на вискозиметре ВУ (рис. 27), имеющем внутренний сосуд с крышкой, снабженной двумя отверстиями. В одно из этих отверстий вставляют термометр для измерения температуры раствора жирующего материала T_1 в процессе определения. Через другое отверстие в середине крышки проходит деревянный штифт, закрывающий отверстие трубки, через которую вытекает жирующий материал.

Сосуд с крышкой укреплен внутри сосуда, служащего баней, благодаря чему в первом сосуде поддерживается постоянная температура на протяжении всего опыта. Температуру жидкости в наружном сосуде T_2 определяют с помощью термометра.

Вискозиметр устанавливают на треножнике, снабженном винтами, с помощью которых добиваются горизонтального положения жидкости во внутреннем сосуде. Под вискозиметр ставят колбу с меткой 200 мл.

Перед началом испытания внутренний сосуд и спускную трубку тщательно промывают петролейным эфиром или спир-

том и этиловым эфиром. Затем во внутренний сосуд наливают 250 мл дистиллированной воды при температуре 20 °С. Внешний сосуд (баню) заполняют водой такой температуры, чтобы в процессе определения показания T_1 и T_2 термометров были одинаковы. При необходимости баню нагревают с помощью горелки.

После того как в обоих сосудах будет установлена требуемая температура, приподнимают штифт, закрывающий спускное отверстие, и пускают в ход секундомер. Когда уровень жидкости в измерительной колбе достигнет метки, соответствующей 200 мл, секундомер останавливают и отсчитывают время, потребовавшееся для истечения 200 мл воды. Это время устанавливается как среднее из трех повторных определений, отличающихся одно от другого не более чем на 0,5 с.

Прибор снова промывают петролейным эфиром или спиртом и этиловым эфиром и высушивают. Во внутренний сосуд помещают 250 мл испытуемого жирующего материала, подогретого до температуры опыта, для чего в наружный сосуд наливают воду соответствующей температуры. Добиваются одинаковых показаний T_1 и T_2 термометров и определяют продолжительность истечения 200 мл жирующего материала, как было показано выше. За время истечения принимается среднее арифметическое из результатов трех повторных определений.

Условную вязкость B_y жирующих материалов определяют по формуле

$$B_y = \frac{\tau}{\tau_0}.$$

Определение показателя преломления (коэффициента рефракции). Показатель преломления, или коэффициент рефракции, является одним из показателей, позволяющих судить о чистоте жира или жирующего материала.

Показатель преломления представляет собой отношение синусов угла падения света на поверхность раздела двух сред и угла преломления света. Для данного вещества показатель преломления — величина постоянная.

Показатель преломления зависит от температуры t и длины волны падающего света λ и обозначается n_{λ}^t .

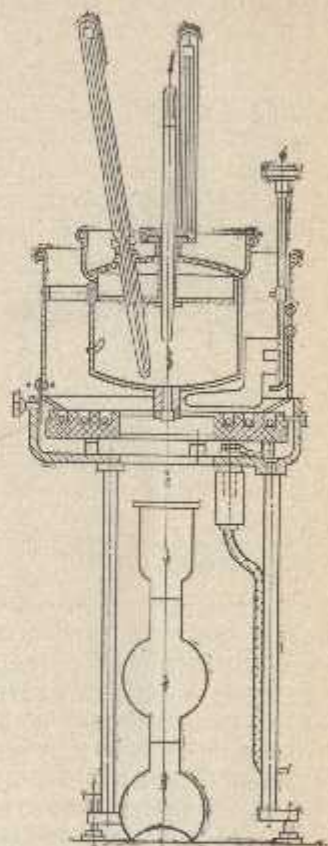


Рис. 27. Вискозиметр ВУ

Для определения показателя преломления жидких жирующих материалов применяют универсальный рефрактометр РЛУ (рис. 28).

Двойная призма рефрактометра РЛУ состоит из двух призм: верхней 1 и нижней 3. Они укреплены на одной оси с алидадой 5, с помощью которой вращаются вокруг горизонтальной оси. Между сложенными призмами имеется зазор величиной около 0,15 мм, в который помещают испытуемое вещество. Нижняя призма служит для освещения, а верхняя создает предельный

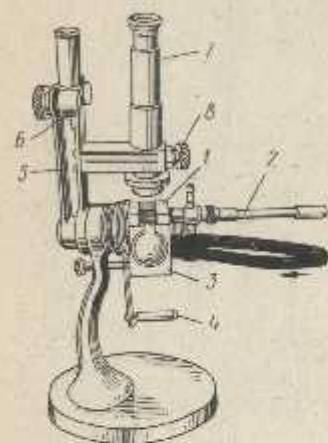


Рис. 28. Универсальный рефрактометр РЛУ

угол преломления или полного внутреннего отражения. Призмы заключены в термостатирующие камеры, через которые во время определения может циркулировать вода для поддержания необходимой температуры. Вода входит через отверстие нижней призмы и выходит из отверстия верхней. Для измерения температуры в верхнюю камеру вделан термометр 2. Труба 7 служит для наблюдения за границей света и тени в верхней призме. Труба жестко соединена с сектором 6, имеющим деления, которые при повороте трубы проходят мимо отметки (черты) на алидаде. На окно нижней призмы свет направляется зеркалом 4.

При освещении нижней призмы рефрактометра белым светом (дневной свет, свет электрической лампы) граница света и тени вследствие дисперсии света будет размытой. Для устранения этого явления в рефрактометре РЛУ имеется компенсатор, состоящий из двух специально изготовленных призм. С помощью маховичка 8 можно вращать призмы одновременно в разные стороны, тем самым при этом дисперсию компенсатора и устраняя цветовую кайму границы раздела.

Перед проведением испытания пробу испытуемого жирующего материала тщательно перемешивают и фильтруют.

Через рубашки в оправах призм рефрактометра с помощью термостата пропускают воду, имеющую температуру, близкую к 20 °С.

После установки требуемой температуры открывают запор и нижнюю призму отодвигают от верхней. Призмы тщательно вытирают сначала ватой, смоченной петролейным эфиром, затем сухой мягкой льняной тканью.

Проверку рефрактометра производят, определяя коэффициент преломления дистиллированной воды или с помощью специальных пластинок, прилагаемых к прибору. При проверке ре-

фрактометра дистиллированной водой несколько ее капель наносят на призму рефрактометра и определяют показатель преломления. Полученные величины для показателя преломления воды при различных температурах сравнивают с данными, приведенными ниже.

Температура, °С	Показатель преломления воды
10	1,3350
15	1,3333
20	1,3329
30	1,3320

Если полученный показатель преломления равен указанному, то считают, что прибор установлен правильно.

Рефрактометр с помощью специальных пластинок проверяют в двух точках: в точке, близкой к 1,56, и в точке, близкой к 1,68. Для этого на верхнюю призму наносят 1—2 капли монобромнафталина и накладывают специальную пластинку с полированной поверхностью так, чтобы монобромнафталин распределился по всей поверхности равномерно, после чего определяют показатель преломления.

Показатель преломления измеряют несколько раз, устанавливая каждый раз пластинку заново и нанося свежую каплю монобромнафталина. Среднее арифметическое из результатов этих измерений сравнивают с показателем, указанным на пластинке. Если коэффициент шкалы прибора отличается от коэффициента преломления контрольной пластинки не более чем на единицу третьего знака, то считают, что прибор установлен правильно.

Если обнаружено, что прибор дает отклонение больше указанных величин, то рефрактометр устанавливают на соответствующее значение показателя преломления и, вращая винт, находящийся в передней части зрительной трубы, с помощью специального ключа, прилагаемого к рефрактометру, подводят границу затемненной части поля зрения к точке пересечения нитей. После этого прибор считается установленным правильно.

Испытание жирующих материалов заключается в следующем. На нижнюю призму рефрактометра стеклянной палочкой, не касаясь призмы, наносят несколько капель испытуемого жирующего материала.

Нижнюю призму придвигают к верхней, закрепляют ее с помощью запора и ставят зеркало и окуляр так, чтобы в поле зрения было отчетливо видно пересечение нитей.

Вращением маховичка компенсатора дисперсии устанавливают резкую границу между темной и светлой частями поля зрения, которую подводят в точку пересечения нитей. После этого по шкале прибора отсчитывают показатель преломления с помощью лупы. Отсчет делают 2—3 раза с абсолютной погрешностью 0,0002 после 5 мин с момента установления температуры и выводят среднее значение полученных величин.

Если определение показателя преломления произведено при температуре выше 20 °С, то приведение этого показателя к температуре 20 °С производят по формуле

$$n_D^{20} = n^t - (t - 20) 0,00035,$$

где n^t — показатель преломления при температуре опыта; t — температура опыта, °С; 0,00035 — изменение показателя преломления жирующего материала при изменении температуры на 1 °С.

По окончании определения жирующий материал удаляют с поверхности призм сухой ватой, призмы протирают ватой, смоченной эфиром, а затем сухой мягкой льняной тканью.

Определение числа влагоемкости. Число влагоемкости жиров — отношение влагоемкости жированного полуфабриката к влагоемкости нежированного полуфабриката, выраженное в процентах. Этот показатель характеризует способность различных жирующих веществ и их смесей придавать полуфабрикату способность поглощать влагу. Таким образом, подбирая соответствующие жиры и жировые смеси, можно определенным образом влиять на всасывающую способность и влагоемкость полуфабриката и тем самым регулировать глубину проникания водной покрывной краски. Последнее обстоятельство имеет большое значение при выработке кож с искусственной лицевой поверхностью.

При определении числа влагоемкости жирующих веществ поступают следующим образом. Отбирают полуфабрикат после нейтрализации и промывки и из стандартного участка вырезают образец для определения 2- и 24-часовой влагоемкости. Аналогичный образец (из симметричного участка) вырезают после жирования полуфабриката. Мокрые образцы высушивают в фиксированном состоянии на рамках размером 16×22 см, после чего выдерживают их в эксикаторе в течение 24 ч над насыщенным раствором нитрита натрия (относительная влажность 66 %) и затем определяют 2- и 24-часовую влагоемкость образцов симметричных участков нежированного и жированного полуфабриката.

2. Химические методы исследования

Такие показатели, как кислотное число, число омыления, эфирное число, йодное число и ряд других, наиболее характерны для природных жиров. Однако этими показателями в настоящее время пользуются и для характеристики восков, различных смол природного происхождения и жирующих синтетических материалов (минеральные масла, контакт Петрова, синтетические жирные кислоты, синтетические жиры и др.).

Определение кислотного числа по ВЕМ. Кислотным числом называется число миллиграммов едкого кали, израсходова-

ного на нейтрализацию свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира. Для природных жиров кислотное число дает представление о наличии в жире свободных жирных кислот, количество которых во время хранения увеличивается в результате расщепления жира на глицерин и жирные кислоты. Таким образом, по количеству свободных жирных кислот можно судить о свежести жира.

2—5 г расплавленного или жидкого жирующего материала, взвешенного в ампуле, вносят в колбу, приливают 50—75 мл предварительно нейтрализованной смеси (в соотношении 2:1) этилового (серного) эфира и 96 %-ного раствора этилового спирта, содержащей 3—5 капель 1 %-ного спиртового раствора фенолфталеина, и взбалтывают содержимое колбы. Если при этом жирующий материал не растворяется, то содержимое колбы слегка нагревают на водяной бане при взбалтывании и по растворении охлаждают приблизительно до комнатной температуры. Полученный раствор при постоянном взбалтывании быстро титруют 0,1 н. раствором едкого кали до первого появления ясного, не исчезающего в течение 1 мин розового окрашивания. Если при титровании жидкость мутнеет, то в колбу добавляют 5—10 мл нейтрализованной смеси эфира со спиртом указанного выше состава и взбалтывают до прозрачности содержимого колбы. Если при этом полной прозрачности получить не удается, то содержимое колбы слегка подогревают на водяной бане, взбалтывают до полной прозрачности, охлаждают до комнатной температуры и продолжают титрование прозрачной жидкости.

При определении кислотного числа касторового масла можно применять только один нейтральный спирт без прибавления к нему эфира, так как это масло хорошо растворимо в спирте.

При испытании жирующих материалов с красным оттенком следует в качестве индикатора пользоваться тимолфталеном (1 мл 1 %-ного спиртового раствора тимолфталеина), который в кислой среде бесцветен, а в щелочной дает голубое окрашивание раствора. При титровании темноокрашенных жирующих материалов он принимает голубовато-зеленый или грязно-зеленый цвет. При титровании темноокрашенных жирующих материалов вместо фенолфталеина, изменение окраски которого трудно проследить, применяют алкали синий 6 В (2 мл 2 %-ного спиртового раствора алкали синего 6 В), который дает голубое окрашивание в кислой среде, фиолетовое — в нейтральной и красное — в щелочной.*

* При титровании 0,1 н. раствором едкого кали количество спирта, который должен применяться один или вместе с эфиром (нейтрализованная смесь), должно во избежание гидролиза раствора мыла раз в пять превышать количество израсходованного раствора едкого кали.

Кислотное число испытуемого жирующего материала K_a , мг КОН, вычисляют по формуле

$$K_a = \frac{a \cdot 5,61}{H},$$

где a — количество 0,1 н. раствора едкого кали, израсходованное на титрование, мл; H — навеска испытуемого жирующего материала, г; 5,61 — количество едкого кали, мг, в 1 мл 0,1 н. раствора.

Расхождение между параллельными определениями не должно быть более 0,1 мг.

При определении кислотного числа минеральных масел (например, веретенные масла) поступают следующим образом.

В одну коническую колбу берут навеску испытуемого масла (8—10 г) с абсолютной точностью 0,01 г, в другую наливают 50 мл 95—96 %-ного раствора этилового спирта, закрывают колбу пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой, играющей роль обратного холодильника, и кипятят спирт в течение 5 мин при непрерывном перемешивании. Во время кипячения из спирта удаляется растворенная в нем углекислота.

Прокипяченный спирт в горячем состоянии нейтрализуют при непрерывном перемешивании 0,05 н. спиртовым раствором едкого кали в присутствии 0,5 мл алкали синего 6 В до перехода окраски раствора в красноватую. Нейтрализованный горячий спирт переливают в колбу с навеской масла, закрывают пробкой со вставленной стеклянной трубкой и содержимое кипятят в течение 5 мин при непрерывном перемешивании.

После кипячения горячую смесь титруют 0,05 н. спиртовым раствором едкого кали с помощью микробюретки вместимостью 2 мл в присутствии 0,5 мл раствора алкали синего 6 В до тех пор, пока окраска раствора не превратится в красную.

Кислотное число минеральных масел K_a рассчитывают по формуле

$$K_a = \frac{a \cdot 2,805}{H},$$

где a — количество 0,05 н. спиртового раствора едкого кали, израсходованное на титрование, мл; H — навеска испытуемого масла, г; 2,805 — титр 0,05 н. раствора КОН, мг.

Определение кислотного числа с использованием блока автоматического титрования (БАТ). Автоматическое титрование с использованием БАТа исключает визуальное наблюдение, стандартизирует выполнение анализа, позволяет избежать индивидуальных ошибок исполнителей.

Для определения кислотного числа жирующего материала с использованием БАТ поступают следующим образом.

Навеску (1—3 г взвешивают на аналитических весах) расплавленного или жидкого жирующего материала смывать 50—70 мл смеси в химический стакан. Если жир не растворится, то

содержимое стакана нагревают на водяной бане до растворения жира (вблизи не должно быть открытого огня). Далее устанавливают стакан на магнитную мешалку, опускают стержень для перемешивания, вводят в стакан электроды рН-метра и капилляр БАТа. Включают мешалку. Затем устанавливают на панели БАТа соответствующие значения «заданная точка», «время выдержки» и «импульсная передача». Отмечают уровень титранта в бюретке и начинают титрование*, переводя необходимую рукоятку на панели БАТа в положение «вверх».

По достижении заданного значения рН в растворе титрование автоматически прекращается, загорается красная лампочка «конец титрования». Определяют по бюретке количество щелочи и рассчитывают кислотное число по формуле

$$K_a = \frac{a \cdot k \cdot b}{H},$$

где a — количество щелочи, пошедшей на титрование, мл; k — поправка на титр щелочи; b — количество едкого кали, мг, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора — 5,61; 1 мл 0,5 н. раствора — 28,05.

Определение йодного числа. Йодным числом называют количество граммов йода, присоединяющегося к 100 г жирующего материала. Йодное число дает представление о содержании в жире непредельных жирных кислот. Определение йодного числа основано на свойстве непредельных органических соединений присоединять галогены и, в частности, йод по месту разрыва непредельных связей. Чем выше йодное число, тем больше способность жирующих материалов к окислению и высыханию. Особенно большое значение имеет йодное число для жиров, применяемых в процессе жирового дубления.

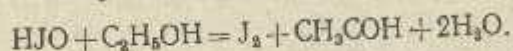
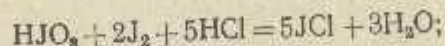
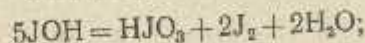
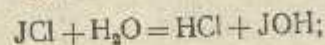
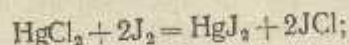
В коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 500 мл помещают ампулу, содержащую 0,1—1,0 г профильтрованного жирующего материала (с абсолютной погрешностью 0,0002 г), приливают для его растворения 10—15 мл хлороформа и добавляют 25—30 мл йодортутного раствора**. Колбу закрывают пробкой и смачивают последнюю раствором йодида калия во избежание улетучивания йода. Содержимое колбы перемешивают, осторожно взбалтывая. Смесь после этого должна быть прозрачной, в противном случае добавляют некоторое

* При титровании следует избегать гидролиза жирующего материала и образования эмульсии. Если титруемый раствор помутнел, следует остановить титрование, повернув рукоятку БАТа из положения «вверх» в исходное, и добавить избыток смеси. После осветления раствора продолжать титрование.

** Йодортутный раствор готовят смешиванием отдельно приготовленных спиртовых растворов хлорной ртути (сулемы) и йода. Для этого растворяют 25 г йода в 500 мл 95 %-ного раствора этилового спирта, 30 г сулемы — в 500 мл 95 %-ного раствора этилового спирта и профильтровывают. Оба раствора хранят в отдельных склянках из темного стекла с притертыми пробками и смешивают в разных объемах за 24—48 ч до начала определения.

количество хлороформа. Колбу оставляют в темном месте при температуре 15—20 °С. Если через 30 мин произойдет сильное обесцвечивание, то в колбу прибавляют еще такое количество йодортутового раствора, при котором раствор принимает первоначальную темно-коричневую окраску.

Не следует применять при определении йодного числа жиряющих материалов йодортутовый раствор, который простоял менее 24—48 ч. Это объясняется обилием реакций, протекающих после смешивания растворов сульфидов и йода.



Таким образом, в установившемся йодортутовом растворе находятся в равновесии следующие вещества: HgCl_2 ; HgJ_2 ; HgCl ; J_2 ; JCl ; JOH ; HJO_3 ; HCl ; H_2O ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

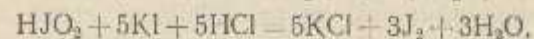
Для установления количества йода, содержащегося в йодортутовом растворе, одновременно с первой колбой ставят при тех же условиях вторую (контрольную) колбу с 10—15 мл хлороформа и 25—30 мл йодортутового раствора. Если в первую колбу добавляли хлороформ и йодортутовый раствор, то такое же количество их добавляют и во вторую колбу. По окончании выстаивания в темном месте (но не менее чем через 4 ч) к содержимому первой колбы прибавляют 10—20 мл 20 %-ного раствора йодистого калия и 100—150 мл воды. Продолжительность выстаивания, зависящая от величины навески жирящего материала и его йодного числа, определяется по табл. 14. Если при выстаивании выпадает красный осадок йодида ртути, необходимо прибавить раствор йодида калия до растворения выпавшего осадка.

Такое же количество раствора йодида калия прибавляют и в контрольную пробу.

Таблица 14

Йодное число	Навеска жирящего материала, г	Продолжительность настаивания, ч
До 30	1,0	6
От 30 до 50	0,6	8
» 50 » 100	0,3	12
» 100 » 150	0,2	18
Выше 150	0,1	24

При добавлении йодида калия происходят реакции:



После этого в обе колбы приливают по 100 мл дистиллированной воды. При постоянном взбалтывании производят титрование содержимого обеих колб 0,1 н. раствором пиросульфита натрия до появления светло-желтой окраски. Затем приливают 1 мл 1 %-ного раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения голубовато-фиолетового окрашивания.

Йодное число I_n вычисляют по формуле

$$I_n = \frac{0,01269 (a - a_1) 100}{H},$$

где a — количество 0,1 н. раствора пиросульфита натрия, израсходованное при контрольном титровании, мл; a_1 — количество 0,1 н. раствора пиросульфита натрия, израсходованное при титровании испытуемого жирящего материала, мл; 0,01269 — количество йода, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора пиросульфита натрия, г; H — навеска жирящего материала, г.

Расхождения между двумя параллельными определениями не должны превышать следующих величин: для йодных чисел до 50—0,40; от 50 до 100—0,80; свыше 100—1,00.

Определение числа омыления. Числом омыления называется количество миллиграммов едкого кали, необходимое для нейтрализации всех (как свободных, так и связанных с глицерином) кислот, содержащихся в 1 г жира.

В коническую колбу с абсолютной погрешностью 0,001 г отвешивают около 2 г испытуемого жирящего материала и приливают из бюретки 25 мл 0,5 н. спиртового (90 %-ного) раствора едкого кали. Колбу соединяют с обратным холодильником, глубоко опускают в сильно кипящую водяную баню и кипятят в течение 1 ч, взбалтывая время от времени содержимое колбы.

К полученному прозрачному (еще не остывшему) мыльному раствору приливают 0,5 мл 1 %-ного раствора фенолфталеина и сразу же титруют 0,5 н. раствором соляной кислоты до нейтральной реакции.

В тех же условиях и указанным путем производят контрольный опыт без навески жирящего материала.

Число омыления испытуемого жирящего материала O_n вычисляют по формуле

$$O_n = \frac{28,055 (a - a_1)}{H},$$

где a — количество 0,5 н. раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование в контрольном опыте, мл; a_1 — количество той же кислоты, израсходованное на титрование раствора испытуемого жирящего материала, мл;

H — навеска жующего материала, г; 28,055 — количество едкого кали, соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты, мг.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 1,0 мг.

Определение эфирного числа. Эфирное число жиров выражается количеством миллиграммов едкого кали, необходимого для омыления глицеридов, содержащихся в 1 г жира. Эфирное число дает представление о количестве связанных жирных кислот в жире.

Эфирное число E_n находят по разности между кислотным числом и числом омыления по формуле:

$$E_n = O_n - K_n.$$

§ 2. КРАСИТЕЛИ

Красителями называются цветные органические соединения, обладающие способностью окрашивать различные материалы.

В кожевенной и меховой промышленности наибольшее применение нашли азокрасители (прямые, кислотные, основные, протравные и др.), полупродукты для крашения меха (окислительные красители), анилиновая соль, а также кубовые и активные красители.

1. Определение однородности

Испытуемый образец красителя сдувают с кончика скальпеля на находящуюся на расстоянии 10 см предварительно смоченную теплой дистиллированной водой фильтровальную бумагу. Краситель считается однородным, если нет никаких инородных вкраплений.

2. Определение концентрации в растворе фотометрическим методом

Из типового образца красителя готовят исходный раствор, а затем из него приготавливают ряд растворов с известными последовательно уменьшающимися концентрациями, соответствующими возможным концентрациям этого красителя в испытуемом растворе.

Измеряют оптическую плотность полученных растворов и строят калибровочную кривую, откладывая на оси ординат величины оптической плотности, а на оси абсцисс — соответствующие концентрации типового красителя в граммах на литр. При тех же условиях, т. е. с тем же светофильтром и в кювете такого же размера, измеряют оптическую плотность испытуемого раствора и по калибровочной кривой находят его концентрацию.

Концентрацию испытуемого красителя x , %, по отношению к типовому образцу вычисляют по формуле

$$x = \frac{c \cdot 100}{H},$$

где c — концентрация красителя, найденная по калибровочной кривой, г/л; H — навеска испытуемого красителя, содержащаяся в литре испытуемого раствора, г.

Расхождение в параллельных определениях концентрации красителей допускается не более 2 % от величины меньшего результата.

3. Распознавание кислотных, прямых и основных красителей

Чтобы установить, к какой группе относится неизвестный краситель, применяют следующий метод. К 1 %-ному раствору красителя приливают несколько капель смеси, состоящей из 10 г танина, 10 г ацетата натрия и 10 мл воды. Если испытуемый краситель основной, то при этом выпадает осадок. Основные красители дают осадок и в том случае, если к их раствору прилить раствор кислотного или прямого красителя.

Чтобы отличить кислотный краситель от прямого, делают пробные выкраски хлопка и шерсти. Кислотные красители хлопок в нейтральной среде не окрашивают, а прямые красители окрашивают хорошо. Кислотные красители хорошо окрашивают шерсть в кислой среде.

4. Анализ окислительных красителей для меха

Для качественных реакций (окислительных красителей) применяются следующие реактивы: 0,2 %-ный раствор солянокислого анилина хлорида; 10 %-ный раствор ванадата аммония; 10 %-ные растворы сульфата железа (II), хлорида железа (III), сульфата меди (II); хлорная известь (раствор, получаемый в результате обработки 100 г хлорной извести 1 л дистиллированной воды в течение 1 ч при комнатной температуре).

Навеску исследуемого красителя 0,2 г растворяют в 100 мл горячей (60 °C) дистиллированной воды и отфильтровывают от нерастворимого осадка. 5 мл приготовленного раствора красителя наливают в пробирку и постепенно приливают в нее 5 мл одного из указанных выше реактивов. Наблюдают изменение окраски раствора и образование осадка сразу после добавления реактива и спустя 5 мин.

Анилин хлорид технический. Это краситель белого или серовато-зеленого цвета. Структурная формула



Молекулярная масса 129,59. Содержание анилина хлорида в продукте I сорта не менее 99 %, в продукте II сорта — не менее 98,5 %. Точка начала плавления не ниже 193—194 °С.

Качественные реакции: 1) при действии на раствор солянокислого анилина раствором формалина образуется коллоидный раствор молочного цвета, что объясняется протеканием реакции конденсации между формальдегидом и анилином; 2) при действии на раствор солянокислого анилина хлорида раствора железа (III) образуется осадок красно-коричневого цвета (комплексная соль), растворяющийся при добавлении избытка кислоты с образованием окрашенного в зеленовато-желтый цвет раствора.

Черный для меха Д (1,4-фенилендиамин, парафенилендиамин). Выпускается в виде кусков или чешуек серого цвета двух сортов: высшего и I. Структурная формула



Молекулярная масса 108,14.

Содержание 1,4-фенилендиамина в продукте высшего сорта не менее 99 %, I сорта — не менее 97,5 %. Содержание черстворимого в воде остатка соответственно не более 0,3 и 0,5 %. Содержание тиосульфата натрия не более 0,5 %.

При повышенном содержании тиосульфата натрия (2—5 %) ухудшается качество окраски меха, повышается расход красителя.

Качественные реакции: 1) при действии формалина на водный раствор 1,4-фенилендиамина образуется характерный осадок белого цвета; 2) с раствором хлорида железа (III) раствор 1,4-фенилендиамина дает зеленое окрашивание, переходящее затем в фиолетовое (индиаминовая реакция).

Образование зеленого окрашивания, переходящего в фиолетовое, свидетельствует о наличии свободного парафенилендиамина, что очень важно при контроле крашения.

При определении содержания 1,4-фенилендиамина используются реактивы: 0,15 н. раствор хлорамина Б, раствор (1:4) уксусной кислоты, 0,1 н. раствор тиосульфата натрия, соляная кислота (плотностью 1,19 *), этиловый спирт ректифицированный, йодид калия, 0,1 н. раствор йода, раствор крахмала, йодкрахмальная бумага, ацетон.

Для приготовления 0,15 н. раствора хлорамина Б 22 г его растворяют в 1 л дистиллированной воды, добавляют 2—3 г активированного угля, перемешивают и фильтруют. Раствор хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла.

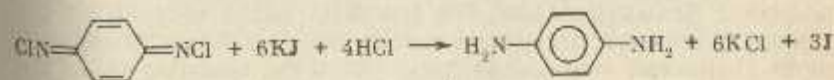
Около 1,2 г испытуемого 1,4-фенилендиамина взвешивают с абсолютной погрешностью 0,0002 г, помещают в мерную колбу вместимостью 500 мл и растворяют в 200—250 мл дистиллированной воды. В раствор добавляют 30 мл уксусной кислоты, доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают.

В коническую колбу вместимостью 100 мл мерным цилиндром вносят 30 мл раствора хлорамина Б и при перемешивании пипеткой вносят 25 мл раствора испытуемого 1,4-фенилендиамина. Колбу с раствором помещают в охлаждающую смесь льда и соли и выдерживают в ней 10 мин. За это время раствор должен охладиться до температуры 0 °С. Нужно следить за тем, чтобы температура раствора в процессе охлаждения не опускалась ниже 0 °С. В растворе происходит окисление 1,4-фенилендиамина до хинондихлордипимина.



При температуре около 0 °С избыток хлорамина удаляют, прибавляя по каплям раствор тиосульфата натрия до прекращения появления сине-фиолетового пятна и пробе на йодкрахмальной бумаге. На удаление избытка хлорамина должно расходоваться 2—5 мл раствора тиосульфата натрия. В случае меньшего расхода раствора тиосульфата натрия анализ необходимо повторить, прибавляя большее количество раствора хлорамина Б для окисления 1,4-фенилендиамина.

После удаления избытка хлорамина колбу с испытуемым раствором вынимают из охлаждающей смеси, прибавляют к раствору 2 г йодида калия и приливают предварительно охлажденную до 0 °С смесь из 25 мл этилового спирта и 25 мл ацетона и затем 20 мл соляной кислоты.



* Здесь и далее плотность дана в г/см³.

Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия, прибавляя в конце титрования 50 мл воды и 2—3 мл раствора крахмала. Титрование заканчивают, когда окраска раствора перестанет изменяться при последующем прибавлении двух капель раствора тиосульфата. Содержание 1,4-фенилендиамина x , %, вычисляют по формуле

$$x = \frac{0,0018a \cdot 500 \cdot 100}{H \cdot 25},$$

где a — объем точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, мл; 0,0018 — количество 1,4-фенилендиамина, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г; H — навеска продукта, г.

Коричневый для меха А (4-аминофенол технический). Однородный кристаллический продукт от светло-серого до светло-коричневого цвета с фиолетовым оттенком. Структурная формула



Молекулярная масса 109,12.

Содержание 4-аминофенола в пересчете на сухой продукт не менее 97 %, содержание влаги не более 0,5 %.

4-Аминофенол — ядовитое вещество, поэтому работать с ним нужно при соблюдении правил, принятых для работы с ядовитыми химическими продуктами.

Качественные реакции: 1) при действии хлорита кальция (хлорной извести) на водный раствор 4-аминофенола появляется фиолетовое окрашивание, быстро переходящее в зеленое; 2) раствор в концентрированной серной кислоте приобретает интенсивную синюю окраску, которая при разбавлении водой переходит в коричневую; 3) при действии аммиака на раствор 4-аминофенола появляется сине-фиолетовое окрашивание.

Кроме качественного и количественного анализа красителей для меха производится сравнительное крашение испытуемым и типовым образцами красителей в одинаковых условиях. Сравнительное крашение позволяет определить колористические свойства испытуемого красителя.

Сравнительное крашение проводят на образцах меха размером 3×3 см, вырезанных из стриженной и эпилированной шкурки кролика с белым волосом. На кожную ткань шкурки на расстоянии 3 см друг от друга наносят продольные и поперечные линии. Вырезают участки размером 3×6 см, которые перед крашением разрезают на два квадрата 3×3 см. Один квадрат окрашивают испытуемым красителем, второй — типовым. С одной

стороны кожной ткани квадратов делают надрезы: на образце, окрашиваемом испытуемым красителем, — один надрез; на образце, окрашиваемом типовым красителем, — два. Для каждого анализа берут четыре пары образцов (четыре образца для крашения испытуемым красителем и четыре для крашения типовым красителем).

Все образцы загружают в стакан вместимостью 500 мл, в который налит раствор, содержащий 10 мл/л 25 %-ного раствора аммиака (из расчета 50 мл раствора на один образец меха размером 3×3 см). Температура раствора 18—20 °С, продолжительность обработки 2 ч при периодическом перемешивании. После 2-часовой обработки в аммиачном растворе образцы промывают водой до нейтральной реакции по фенолфталеину и отжимают. Два образца (с одним и двумя надрезами) оставляют для крашения без протравы, остальные шесть образцов комплекуют по два (с одним и двумя надрезами) и направляют на протравливание.

1 г дихромата калия растворяют в 200 мл дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1 л, прибавляют 0,5 мл уксусной кислоты, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают.

На два образца берут 100 мл раствора. Температура 18—20 °С, продолжительность протравливания 16—18 ч с периодическим перемешиванием раствора.

2 г сульфата железа (II) растворяют в 200 мл воды в мерной колбе вместимостью 1 л, добавляют 0,5 мл уксусной кислоты, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают. Условия протравливания те же, что и при протравлении хромиком.

После протравливания образцы промывают водой в течение 10 мин и отжимают.

1 г испытуемого красителя помещают в стакан вместимостью 250—300 мл и растворяют в 200 мл горячей воды. Раствор доводят до кипения и перемешивают до полного растворения красителя. Если остается осадок или раствор получается мутным, раствор фильтруют. Раствор красителя охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, добавляют 10 мл 3 %-ного раствора пероксида водорода, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают. Аналогичным образом готовят раствор типового красителя.

Восемь чистых сухих стаканов вместимостью 150 мл со стеклянными палочками для перемешивания раствора помечают цифрами от 1 до 8. В первые четыре стакана наливают раствор испытуемого красителя (по 50 мл в каждый стакан), а в оставшиеся стаканы — раствор типового красителя (также по 50 мл в каждый стакан). Затем в первые четыре стакана помещают образцы с одним надрезом: в стакан № 1 — непротравленный образец, в стаканы № 2, 3 и 4 — образцы, протравленные соответственно

дихроматом калия, сульфатом железа (II) и сульфатом меди (II). В стаканы № 5—8 в таком же порядке помещают образцы с двумя надрезами.

Продолжительность крашения 5 ч, температура 30—32 °С. Для поддержания необходимой температуры стаканы с образцами ставят в термостат или на водяную баню. В водяной бане стаканы должны быть погружены в воду на такую глубину, чтобы вода находилась на уровне красильного раствора в стакане. Растворы с образцами перемешивают в течение первых 10 мин непрерывно, затем через каждый 1 ч по 5—10 мин.

Окрашенные образцы промывают 30 мин проточной водой, отжимают, расправляют на стекле дермой вверх, дают подсохнуть в течение 30 мин, после чего мягкой щеткой обильно смывают дерму раствором, содержащим 100 г хлорида натрия и 50 г глицерина на 1 л воды. Образцы накладывают на нитку и сушат в сушилке или на воздухе, не допуская попадания прямых солнечных лучей.

Высушенные образцы отбавляют в стеклянных барабанах или стеклянных банках с опилками древесины твердых пород (бук, береза) в течение 1 ч. После этого образцы очищают от опилок и расправляют кожную ткань. Сопоставляют интенсивность и оттенок окраски образцов, окрашенных испытуемым и типовым красителями, и образцов, окрашенных без протравы и со всеми протравами. Окраска испытуемых образцов должна быть идентична окраске образцов, окрашенных типовым красителем.

5. Анализ кубовых красителей

Сравнительное крашение кубовыми красителями.

На кожаной ткани овчины (полутонкорунной) с помощью линейки наносят вдоль и поперек параллельные линии с таким расчетом, чтобы получить прямоугольники размером 6×3 см. Эти прямоугольники затем вырезают. Для сравнительного крашения прямоугольный образец меха разрезают на два квадрата размером 3×3 см и взвешивают с абсолютной погрешностью 0,1 г. На кожаной ткани квадратов делают надрезы: на образце, окрашиваемом испытуемым красителем, — один; на образце, окрашиваемом типовым красителем, — два. Образцы погружают в фарфоровый стакан для нейтрализации с раствором следующего состава, г/л: порошок «Новость» — 2; карбонат натрия — 1,5. В этом растворе образцы обрабатывают в продолжение 2 ч при температуре 40 °С при ж. к. = 30, затем промывают чистой водой при температуре 40 °С в течение 1 ч, выгружают и отжимают.

В отдельных фарфоровых тиглях или стеклянных стаканах взвешивают по 0,25 г с абсолютной погрешностью 0,0002 г испытуемый и типовой красители в виде 20 %-ной пасты (0,05 г

в пересчете на 100 %-ный пигмент). В каждый тигель добавляют по 0,62 мл 10 %-ного едкого натра, 0,2 г порошка «Новость», тщательно размешивают, добавляют 10 мл дистиллированной воды и перемешивают до получения однородной суспензии.

На водяной бане нагревают раствор до пужной температуры (указанной в характеристике каждого красителя), добавляют 0,1 г гидросульфита натрия и восстанавливают краситель при заданной температуре в течение 20 мин.

Маточные растворы сливают в отдельные фарфоровые или стеклянные стаканы вместимостью 300 мл, смывая каждый тигель в стакан раствором, состоящим из 238 мл дистиллированной воды, 0,25 мл 25 %-ного раствора аммиака и 0,12 г гидросульфита натрия, после чего красильный раствор перемешивают.

Крашение производится в фарфоровых или стеклянных стаканах вместимостью 150 мл.

В стаканы вносят необходимое количество приготовленного красильного раствора, соблюдая отношение массы окрашиваемых образцов к объему красильного раствора, равное 1:40. В красильный раствор загружают подготовленные образцы овчины (по одному в каждый стакан) и проводят крашение при температуре 50 °С в продолжение 1,5 ч. Через 1 ч от начала крашения в раствор добавляют 2 мл 25 %-ного раствора пероксида водорода.

Для поддержания постоянной температуры стаканы с красильным раствором ставят на водяную баню, погружая их на такую глубину, чтобы вода в бане была на уровне красильного раствора в стаканах. Содержимое стаканов периодически перемешивают.

Окрашенные образцы промывают чистой водой два раза по 30 мин при температуре 38 °С и отжимают.

После промывок образцы загружают в раствор, содержащий 30 г/л хлорида натрия и 2 г/л уксусной кислоты. Продолжительность обработки 3 ч, температура 35 °С, ж. к. = 30. Затем образцы отжимают, сушат, отделяют, сравнивают окрашенные образцы и оценивают испытуемый краситель так же, как красители для меха (см. с. 102).

Определение концентрации красителей для шубной овчины. Определение концентрации красителей производится на фотоколориметре. Ниже даны краткие рекомендации относительно фотоколориметрирования красителей.

Для измерения оптической плотности растворы красителей готовят с большим разведением (сотые и тысячные доли грамма красителя в 1 л). Концентрацию раствора и кювету выбирают так, чтобы оптическая плотность измеряемых растворов находилась в пределах 0,6—1,0. Если в стандарте на испытуемый краситель не указано, каким светофильтром необходимо пользо-

ваться, то берут тот светофильтр, при котором величина оптической плотности будет наибольшей.

Концентрацию красителя на фотоколориметре можно определить двумя методами:

1. Из красителей типового образца готовят исходный раствор и затем разбавлением последнего — ряд растворов с известными, последовательно уменьшающимися концентрациями. Измеряют оптическую плотность полученных растворов и строят калибровочную кривую, откладывая на оси ординат оптическую плотность, а на оси абсцисс — соответствующие концентрации типового красителя.

В тех же условиях измеряют оптическую плотность раствора испытуемого красителя. (Раствор испытуемого красителя готовят примерно такой же концентрации, что и раствор типового красителя.)

По калибровочной кривой находят концентрацию исследуемого раствора.

Концентрацию испытуемого красителя по отношению к типовому образцу x , %, вычисляют по формуле

$$x = \frac{K \cdot 100}{H},$$

где K — концентрация красителя, найденная по калибровочной кривой, г/л; H — навеска испытуемого красителя, содержащаяся в 1 л испытуемого раствора, г.

2. Для быстрого определения концентрации испытуемого красителя по отношению к типовому образцу в одинаковых условиях (навески и разбавление) готовят растворы типового и испытуемого образцов красителей и измеряют оптическую плотность обоих растворов также в одинаковых условиях (в кюветах одинакового размера и с тем же светофильтром).

Концентрацию испытуемого красителя по отношению к типовому образцу x , %, вычисляют по формуле

$$x = \frac{D_1 \cdot 100}{D},$$

где D — оптическая плотность раствора типового красителя; D_1 — оптическая плотность раствора испытуемого красителя.

Определение оттенка красителя на образцах шубной овчины. Оттенок красителя определяют визуально путем сравнения образцов шубной овчины с белым волосом, окрашенных одновременно и в одинаковых условиях испытуемым и типовым красителями.

Из соседних участков шубной овчины, подвергнувшейся хромовому дублению и циклу отделочных операций, вырезают два образца размером 3×3 см, доводят ножницами длину волоса до 25—30 мм и взвешивают, уравнивая их между собой по массе.

Взвешенные образцы помещают в фарфоровые стаканы вместимостью 250 мл, в которые предварительно наливают раствор (при ж. к. = 3), содержащий 3 г/л тиосульфата натрия. Образцы обрабатывают в течение 1 ч при температуре 50—55 °C (рН в конце нейтрализации 4,5—5).

После обработки образцов раствором тиосульфата натрия в эти же фарфоровые стаканы вносят пипеткой растворы красителя испытуемого и типового образцов из расчета 6 г/л и добавляют 1,5 мл/л аммиака (25 %-ного). Крашение ведут при постоянной температуре (50—55 °C) и периодическом перемешивании. Продолжительность крашения 4 ч.

По окончании крашения образцы отжимают, промывают водой при температуре 35 °C в присутствии 0,5 г/л неионогенного ПАВ в течение 15 мин, вновь отжимают, затем промывают чистой водой при температуре 35 °C в течение 30 мин и снова отжимают. Сушат образцы при температуре не более 40 °C.

Сухие образцы увлажняют из пульверизатора до содержания влаги 27—30 %, свертывают пополам кожаной тканью внутрь и, завернув в плотную хлопчатобумажную ткань, кладут для пролежки под груз на 3—4 ч.

Затем образцы разминают на поже (косе), закрепленном под углом 30—35° к поверхности стола, подсушивают до влажности 15—16 % и вновь разминают на поже. Затем бахтармяную сторону подчищают куском наждачного полотна № 8, 10 для поднятия ворса.

Сравнение и оценку окраски производят как со стороны кожаной ткани, так и со стороны волоса.

ГЛАВА V

КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

В процессе производства кожи и меха с момента поступления сырья ведется систематический контроль технологических операций, в основе которых лежат физико-химические процессы. Результаты анализа рабочих жидкостей и полуфабриката в процессе технологического контроля в значительной степени зависят от правильного отбора проб.

Пробы рабочих жидкостей отбирают до загрузки сырья или полуфабриката в аппаратуру после предварительного перемешивания жидкости (путем вращения барабана, мешалки барабана, с помощью сжатого воздуха).

Отбор проб из кожевенного или мехового полуфабриката производят из стандартных участков согласно государственным стандартам и техническим условиям с помощью специальных шаблонов.

§ 1. ОТМОКА

Процесс отмочки кожевенного и мехового сырья, как правило, проводят в присутствии таких реагентов, как хлорид натрия, карбонат и сульфит натрия, различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), сульфид натрия, гексафторсиликат натрия, хлорид цинка. Эти реагенты добавляют в отмочную воду в качестве либо ускорителей отмочки, либо антисептиков — веществ, задерживающих развитие бактерий. В кожевенной и меховой промышленности в качестве антисептика наибольшее распространение нашел гексафторсиликат натрия. В производстве кож в отмочную воду иногда добавляют сульфид натрия до 1 г/л с целью ускорения отмочки и подготовки шкур к обезволиванию. Увеличение концентрации сульфида натрия в отмочной воде свыше 1 г/л может привести к кератолиту волоса. Поэтому определение содержания сульфида натрия в отмочной воде следует проводить очень тщательно. Иногда при обработке кож для верха обуви, особенно из шкур козы и овчины, в конце отмочки за 1—2 ч до выгрузки сырья в отмочную воду добавляют гидроксид кальция. Добавление гидроксида кальция (известкового молока) в отмочную воду в определенных концентрациях способствует ускорению процесса обезволивания и сокращению расхода сульфида натрия в намазной смеси (растворе). Однако увеличение концентрации оксида кальция в отмочной воде свыше определенной величины может привести к иммунизации волоса, т. е. упрочнению его связи с дермой. Следовательно, тщательное определение содержания оксида кальция в отмочной воде имеет большое значение.

Целесообразно проводить анализ отмочной воды на содержание азотистых веществ. Высокое содержание азотистых веществ в отмочной жидкости свидетельствует о повреждении шкур или шкурок.

1. Определение содержания сульфида натрия

В коническую колбу вместимостью 250—300 мл вносят 10 мл отмочной жидкости, добавляют 50 мл прокипяченной дистиллированной воды, 10 мл 0,1 н. раствора едкого кали или натра, около 1 мл 0,4 %-ного раствора нитропрусида натрия в качестве индикатора и быстро титруют 0,1 н. раствором гексацианоферрата калия (красной кровяной соли) до перехода фиолетовой окраски в светло-желтую. При этом протекает реакция $4K_3Fe(CN)_6 + 2Na_2S = 3K_4Fe(CN)_6 + Na_4Fe(CN)_6 + 2S$.

Содержание сульфида натрия x , г/л, вычисляют по формуле

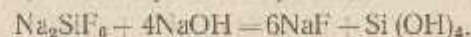
$$x = \frac{aK \cdot 0,0039 \cdot 100}{10},$$

где a — количество 0,1 н. раствора гексацианоферрата (III) калия, израсхо-

дованное на титрование, мл; K — поправка к титру раствора гексацианоферрата (III) калия; 0,0039 — количество сульфида натрия, соответствующее 1 мл 1 н. раствора гексацианоферрата (III) калия.

2. Определение содержания гексафторсиликата натрия

В коническую колбу вместимостью 200—300 мл вносят 100 мл отмочной жидкости (определение проводится до прибавления в отмочную воду других материалов) и кипятят в течение 5 мин. Затем титруют 0,5 н. раствором едкого натра в присутствии фенилфталена до появления слабо-розового окрашивания. При этом протекает реакция



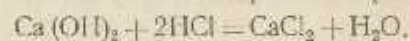
Содержание гексафторсиликата натрия x , г/л, вычисляют по формуле

$$x = \frac{aK \cdot 0,0235 \cdot 1000}{100},$$

где a — количество 0,5 н. раствора гидроксида натрия, израсходованное на титрование, мл; K — поправка к титру раствора гидроксида натрия; 0,0235 — количество гексафторсиликата натрия, соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора едкого натра, г.

3. Определение содержания оксида и гидроксида кальция

Из профильтрованной отмочной жидкости отбирают 10 мл и при тщательном помешивании титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталена до первого исчезновения красного окрашивания. Окраска раствора не должна появляться в течение 3 мин. Протекает реакция



Содержание оксида x_1 или гидроксида кальция x_2 , г/л, вычисляют по формулам

$$x_1 = \frac{aK \cdot 0,0028 \cdot 1000}{10}; \quad x_2 = \frac{aK \cdot 0,0037 \cdot 1000}{10},$$

где a — количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование, мл; K — поправка к титру раствора соляной кислоты; 0,0028 — количество оксида кальция, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты, г; 0,0037 — количество гидроксида кальция, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты.

§ 2. ОБЕЗЖИРИВАНИЕ

Обезжиривание кожевенного и мехового сырья и полуфабриката проводят в основном эмульсионным методом с применением ПАВ (сонал, сульфопол, порошок «Новость»

и др.), которые стали вытеснять натуральные мыла. Как правило, в состав ванн, предназначенной для обезжиривания мехового сырья, входит карбонат натрия. Поэтому для повышения устойчивости волоса к действию щелочей в обезжиривающую ванну при обработке меховой овчины добавляют формалин. Карбонат натрия применяется и при обезжиривании свиных шкур (щетины). Для обезжиривания мехового сырья применяют также органические растворители совместно с эмульсиями ПАВ. Таким образом, обычно в обезжиривающей жидкости определяют: содержание карбоната натрия (до введения ПАВ), общую щелочность (после введения ПАВ), содержание формалина и пенность. Если обезжиривание проводится мылом, то определяют содержание мыла. Как правило, содержание ПАВ не определяют. Расчет необходимой концентрации ПАВ ведут исходя из ж. к. В конце процесса определяют степень обезжиривания волоса.

1. Определение содержания карбоната натрия

25 мл испытуемого раствора помещают в коническую колбу и титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого. Количество карбоната натрия x , г/л, вычисляют по формуле

$$x = \frac{aK - 0,0053 \cdot 1000}{25},$$

где a — количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование, мл; K — поправка к титру раствора соляной кислоты; 0,0053 — количество карбоната натрия, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты, г.

2. Определение содержания формальдегида

10 мл обезжиривающей жидкости помещают в коническую колбу вместимостью 250—300 мл, добавляют 20 мл 0,1 н. раствора йода и 10 мл 0,1 н. раствора едкого кали или едкого натра. Колбу закрывают часовым стеклом и на 10 мин оставляют в темном месте. Затем добавляют 12 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты и избыток йода оттитровывают 0,1 н. раствором тиносульфата натрия в присутствии крахмала.



Содержание формальдегида x , г/л, вычисляют по формуле

$$x = \frac{(aK_1 - bK_2) 0,0015 \cdot 1000}{10},$$

где a — количество взятого 0,1 н. раствора йода, мл; K_1 — поправка к титру

раствора йода; b — количество раствора тиносульфата, израсходованное на титрование, мл; K_2 — поправка к титру раствора тиносульфата натрия; 0,0015 — количество формальдегида, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиносульфата натрия, г.

3. Качественное определение за жирности волоса

2 г отжатого волоса обливают в фарфоровой чашке смесью, приготовленной из 2 г уксусного ангидрида и 1 г концентрированной серной кислоты. Хорошо обезжиренный волос (содержание жира не более 2 %) при этом не окрашивается. Если содержание жира в волосе больше 2 %, то волос окрашивается в более или менее интенсивный зеленый цвет.

§ 3. ОБЕЗВОЛАШИВАНИЕ И ЗОЛЕНИЕ

Процесс обезволашивания состоит из двух стадий: 1) предварительного ослабления связи волоса и эпидермиса с дермой; 2) механического удаления волоса на шерстогонных машинах.

Такой метод обезволашивания чаще всего применяется в производстве кож хромового дубления из мелкого шерстного сырья (козлина, овчина), а также в производстве юфти и кож для низа обуви.

Предварительное ослабление связи волоса и эпидермиса с дермой осуществляется либо химическим, либо ферментативным методом. Из химических методов обезволашивания (обработка сырья щелочными реагентами) используют нанесение намазкой смеси на бахтармянную сторону и совмещенный метод обезволашивания и золенин (обезволашивающее золение).

На бахтармянную сторону шкуры наносят смесь гидроксида кальция и сульфида натрия (если смесь наносится вручную) или смесь сульфида натрия и хлорида кальция (при обезволашивании на намазном агрегате).

Обезволашивающее золение заключается в обработке шкур суспензией гидроксида кальция и сульфида натрия небольшой концентрации (до 1 г/л).

Широкое распространение и настоящее время нашел совмещенный метод обезволашивания и золенин со сжиганием шерсти в производстве кож хромового дубления для верха обуви, вырабатываемых из шкур крупного рогатого скота повышенных развесов. При этом методе кожевенное сырье после отмоки обрабатывается щелочным раствором (pH=11,5—12,5), состоящим из сульфида натрия, гидроксида кальция и сульфата аммония (для корректировки pH).

Анализ намазной смеси, состоящей из гидроксида кальция и сульфида натрия или сульфида натрия и хлорида кальция следует проводить очень тщательно во избежание порчи полуфабриката и волоса. Так, слишком высокая концентрация суль-

фида натрия при намазном обезволаживании может привести к рыхлости и отдушистости кожи, а также к меньшему выходу шерсти из-за разрушения волоса. При ферментативном обезволаживании большую роль играют активность фермента и активность ферментной ванны. Необходимая степень разрушения дермы в процессе зольения достигается применением гидроксида кальция и сульфида натрия, а для полуфабриката ферментативного обезволаживания — дополнительно карбоната натрия (добавляют в конце зольения). Поскольку в процессе зольения полуфабрикат поглощает некоторое количество компонентов зольной жидкости, проводится корректировка зольника (обычно на содержание сульфида натрия). Общая щелочность зольников имеет большое значение для получения кожи хорошего качества. Повышенная щелочность может вызвать неравномерный нажор голя, а следовательно, и зольную стяжку полуфабриката, которая уже не поддается исправлению.

1. Анализ намазной смеси, состоящей из сульфида натрия и гидроксида кальция

Сначала определяют содержание сульфида натрия. Отбирают 10 мл намазной смеси (намази) и разбавляют ее кипяченой дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 250 мл. Полученный аналитический раствор фильтруют и для титрования отбирают 25 мл. Титрование проводят в присутствии нитропрусида так же, как при определении содержания сульфида натрия в отмоленной воде.

Содержание сульфида натрия x , г/л, вычисляют по формуле

$$x = \frac{a \cdot 250 \cdot 0,0039 \cdot 1000}{100 \cdot 25}$$

Затем определяют содержание гидроксида кальция. Обычно его содержание контролируют по плотности намазной смеси, которая должна быть 1,35—1,40.

2. Анализ намазной смеси, состоящей из сульфида натрия и хлорида кальция

Сначала определяют содержание сульфида натрия. 10 мл тщательно перемешанной намазной смеси переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доливают дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Из разбавленного раствора отбирают 5 мл и в присутствии индикатора нитропрусида натрия титруют 0,1 н. раствором гексацианоферрата (III) калия до перехода фиолетовой окраски в желтую.

Содержание сульфида натрия x_1 , г/л, вычисляют по формуле

$$x_1 = \frac{a_1 K_1 \cdot 0,0039 \cdot 250 \cdot 1000}{10 \cdot 5}$$

где a_1 — количество 0,1 н. раствора гексацианоферрата (III) калия, израсходованное на титрование, мл; K_1 — поправка к титру гексацианоферрата (III) калия.

Затем определяют содержание хлорида кальция. Из разбавленного раствора также отбирают 5 мл намазной смеси и в присутствии индикатора фенолфталеина титруют 0,1 н. раствором серной кислоты до обесцвечивания раствора. Окрашивание не должно появляться в течение 3 мин.

Содержание хлорида кальция x_2 , г/л, вычисляют по формуле

$$x_2 = \frac{(a_2 K_2 - 0,5 a_1 K_1) \cdot 0,0056 \cdot 250 \cdot 1000}{10 \cdot 5}$$

где a_2 — количество 0,1 н. раствора серной кислоты, израсходованное на титрование, мл; K_2 — поправка к титру серной кислоты.

3. Анализ зольной жидкости

Перед определением содержания гидроксида кальция и щелочности зольной жидкости* зольную жидкость процеживают через медную сетку или редкую марлю, которая задерживает различные примеси (шерсть, мездру и др.), но не препятствует прохождению частиц извести. 10 мл хорошо перемешанной зольной жидкости переносят пипеткой в коническую колбу и титруют в присутствии фенолфталеина 0,1 н. раствором соляной кислоты до обесцвечивания.

Содержание оксида x_1 и гидроксида x_2 кальция, или щелочность, г/л, вычисляют по формулам:

$$x_1 = \frac{a K \cdot 0,0028 \cdot 1000}{10}; \quad x_2 = \frac{a K \cdot 0,0037 \cdot 1000}{10}$$

Для определения общей щелочности титрование проводят в присутствии индикатора метилового оранжевого вместо фенолфталеина. При титровании с фенолфталеином определяют содержание не только гидроксида калия, но и половины сульфидов. Для точного определения содержания гидроксида кальция в присутствии сульфида натрия следует из его общего содержания в 1 л зольной жидкости вычесть половину содержания сульфида натрия имеющегося в 1 л этого раствора в пересчете на оксид кальция.

Пример. На титрование 25 мл зольной жидкости израсходовано 8,4 мл 0,1 н. раствора гексацианоферрата (III) калия, а на титрование 10 мл ее

* Щелочность зольной жидкости выражают количеством оксида или гидроксида кальция.

при определении содержания гидроксида кальция — 26,2 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты. Содержание гидроксида кальция, x , г/л, вычисляется по формуле

$$x = 0,0028 \left(\frac{26,2 \cdot 1000}{10} - \frac{8,4 \cdot 1000}{2,25} \right) = 6,86.$$

Определение активности ферментной ванны см. на с. 54.

4. Контроль качества полуфабриката после зольения

Органолептическую оценку прозольности голья дают по степени его упругости: при надавливании на лицевую сторону голья пальцем не должно оставаться следа.

Степень прозольности полуфабриката характеризуется скоростью растворения срезов дермы ферментами, поэтому прозольность можно определять ферментативно-термическим методом. Чем быстрее растворяется срез дермы, тем больше степень ее прозольности. Прозольность голья определяют следующим образом. Отбирают из партии 3 шт. голья и из стандартного участка огузка вырезают пробы размером 3×5 см.

Из отобранной пробы вырезают кусочек размером 10×6 мм, примораживают его с помощью жидкой углекислоты лицевой поверхностью к столику замораживающего микротомы и делают срезы толщиной 30 мкм. Для анализа отбирают срезы из середины дермы (сетчатого слоя) и помещают в чашку с водой. Срезы из нижней части дермы отбрасывают.

Три среза из каждой пробы помещают в стеклянный стаканчик с 15 мл панкреатиновой вытяжки, которую готовят следующим образом. 0,15 г панкреатина настаивают в 15 мл дистиллированной воды при температуре 27 °С в течение 30 мин. Затем вытяжку фильтруют и добавляют к ней 1,5 мл 5 %-ного раствора хлорида натрия.

Стаканчики со срезами и вытяжкой помещают на водяную баню, предварительно нагретую до температуры 57 °С при определении прозольности голья, предназначенного на кожи для обуви, до 55 °С при определении прозольности голья, предназначенного на юфть, и до 54 °С при определении прозольности голья из опойка, выростка и полукожника, предназначенных для производства кож хромового дубления.

Для наблюдения за процессом растворения коллагена стаканчики со срезами время от времени снимают с водяной бани. Сначала срезы распаляются на мелкие частицы, которые в свою очередь распадаются на пучки волокон; эти последние под влиянием ферментно-термического воздействия утончаются, превращаются как бы в точечную массу, а вскоре вытяжка становится прозрачной (конец анализа).

В процессе определения прозольности голья возможны случаи, когда после растворения основной массы срезов остаются

стойкие полоски, не переходящие в раствор (в этом случае анализ следует переделать). Это происходит по следующей причине.

Во время нарезания срезов на замораживающем микротоме бритва вследствие неровности образца (например, из-за недостаточного равномерного замораживания) может прихватить помимо сетчатого слоя часть сосочкового слоя или подкожной клетчатки. Чтобы избежать этого, нужно перед анализом проверить срезы под микроскопом.

Срезы сетчатого слоя легко распознаются по мощному переплетению коллагеновых пучков, отсутствию корней волос, эпителиальных структур; кровеносные сосуды в большинстве случаев отсутствуют, а если и встречаются, то очень незначительных размеров.

В плоскостных срезах из подкожной клетчатки коллагеновые волокна гораздо тоньше, контуры переплетения менее четкие, кровеносные сосуды очень крупные. Срезы из сетчатого слоя легко распознаются по наличию кератиновых остатков и отверстиям от волосных сумок.

При анализе возможны и такие случаи, когда после растворения основной коллагеновой массы остаются единичные волокна, долго не переходящие в раствор. Эти волокна имеют ретикулиновый состав, они очень стойки к ферментному воздействию, и их не следует принимать во внимание при фиксации длительности растворения. В тех же случаях, когда возникают сомнения, не являются ли эти волокна не перешедшим в раствор коллагеном, поступают следующим образом. Замечают время растворения основной массы коллагеновых срезов и оставшиеся волокна подвергают дальнейшему термическому воздействию. Если на протяжении 10 мин картина не изменится, то за длительность растворения принимают время растворения основной массы. Если волокна растворяются, то продолжительность растворения складывается из времени основной массы и времени растворения волоконцев.

Ниже приведены ориентировочные нормативы прозольности различных видов голья, характеризующиеся длительностью растворения коллагена, мин:

Опоек	25—35
Выросток 1-го развеса	35—40
» 2-го и 3-го развеса	40—50
» 4-го развеса	50—65
Полукожник	50—65

При необходимости можно провести химический анализ голья на содержание влаги, золь и гольевого вещества. Анализ этот проводят аналогично химическому анализу сырья и кожи (см. с. 173).

Гистологический контроль полуфабриката после зольения с помощью микроскопа проводится следующим образом. Острой

бритвой из образца размером 2×2 см, взятого из отузочной части голя, вырезают несколько кусочков размером 10×3 мм, которые помещают на двое суток в банку с 10 %-ным раствором формалина для фиксации. Для 2—3 кусочков голя берут 100 мл раствора формальдегида.

После фиксации образцы промывают водой и на замораживающем микротоме делают срезы толщиной 30—40 мкм, которые потом окрашивают гематоксилином с эозином, обезжиривают, переносят на предметное стекло и заключают под покровное стекло в нитовый балзам (см. с. 266). Затем наблюдают под микроскопом степень удаления эпидермально-кератиновых структур и состояние коллагеновых пучков по признакам разделения на волокна.

§ 4. ОБЕЗЗОЛИВАНИЕ И МЯГЧЕНИЕ

Обеззоливание голя проводят обычно сульфатом и хлоридом аммония, молочной кислотой. Применение аммонийных солей имеет то преимущество, что образующийся при их гидролизе гидроксид аммония не вызывает нажора голя и обеспечивает сохранение его мягкости. Кроме того, при разложении гидроксида аммония аммиак легко улетучивается. Мягчение проводят совместно с обеззоливанием в отработанной обеззоливающей жидкости с применением различных ферментных препаратов (панкреатина, протосубтилина Г-3х и др.). Расход ферментных препаратов зависит от их активности (см. гл. II, § 2): чем больше активность препарата, тем меньше его расход, и наоборот. Концентрация ферментных препаратов в зависимости от активности предусмотрена в методиках выработки кож. Следует отметить, что прямой зависимости между концентрацией мягчителя и активностью нет. Мягчение должно тщательно контролироваться, особенно его продолжительность и активность мягчительной ванны. Слишком высокая активность мягчительной жидкости может привести к получению тряпичной и отдушистой кожи.

Основным в обеззоливании является проверка pH среза голя. Голье после обеззоливания должно быть близко к нейтральному. На практике окончание процесса определяют с помощью фенолфталеина (0,1 %-ного спиртового раствора). Разрезы обычно делают в отузочной части голя. Для полуфабриката из тяжелого сырья средняя часть среза (30 % от общей толщины) при пробе на фенолфталеин должна окрашиваться в красный цвет. При этом полы должны быть полностью обеззолены, т. е. весь срез должен быть бесцветным. Для полуфабриката из мелкого сырья срез также должен быть бесцветным, т. е. полностью обеззоленным.

Контроль полуфабриката в процессе мягчения проводят органолептически. Лицевая поверхность голя после мягчения

должна быть скользкой и нешероховатой, а после надавливания на нее пальцем должен оставаться отпечаток. Конец процесса мягчения для мелкого полуфабриката проверяют также пробой «на пузырь», т. е. на воздухопроницаемость: голю складывают в виде пузыря и затем его сжимают — на поверхности нормально промягченного голя должны появиться пузырьки воздуха.

§ 5. ПИКЕЛОВАНИЕ И СОЛЕВАНИЕ

Пикелование — обработку полуфабриката (голя) или меховых шкур в растворе кислоты и нейтральной соли — применяют для подготовки его к дублению в производстве кожи и для разделения волокнистой структуры дермы, а также для подготовки шкурок к дублению в производстве меха. Пикелование используют также для консервирования голя. В кожевенном производстве для пикелования применяют серную и соляную кислоты (соляную реже), а в меховом — серную и уксусную, реже муравьиную. В качестве нейтральной соли обычно используют хлорид натрия. Минимальная концентрация соли в пикельной жидкости (пикеле), достаточная для предупреждения нажора полуфабриката, составляет около 40 г/л. Иногда при пикеловании некоторых видов сырья (шкурки кролика, лисы, колонка и др.) применяют смеси кислот с алюминиевыми квасцами.

От правильного проведения пикелования во многом зависит качество кожи и меха. Например, недостаток кислоты при пикеловании голя может привести к стяжке и садке лицевой поверхности кожи из-за резкого повышения основности дубящих солей хрома и, как следствие этого, связывания их с поверхностными слоями полуфабриката.

Наоборот, избыток кислоты и пикеле может вызвать жесткость кожи, так как при соприкосновении с кислым гольем основность солей хрома резко понижается и уменьшается их дубящая способность.

Недостаточное количество соли в пикеле может также явиться причиной садки из-за дубления голя в состоянии кислотного нажора.

Иногда вместо пикелования в качестве подготовительного процесса к хромовому дублению применяют солезание, т. е. обработку голя растворами обезжиривающих солей (сульфата аммония, хлорида натрия). Проницаемость голя при солезании, также как и при пикеловании, резко возрастает.

Контроль пикелования заключается в определении содержания кислоты и соли до загрузки полуфабриката в пикель и в конце процесса. При солезании определяют содержание солей в растворе.

1. Определение содержания кислоты

Отбирают 5 мл пикельной жидкости, разбавляют ее 20 мл дистиллированной воды* и титруют 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии индикатора метилового оранжевого. При использовании органических кислот титрование ведут в присутствии фенолфталеина до слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 20 мин. Содержание кислоты, г/л, соляной (x_1), серной (x_2) или уксусной (x_3), вычисляют по формулам:

$$x_1 = \frac{aK - 0,00365 \cdot 1000}{5}; \quad x_2 = \frac{aK - 0,0049 \cdot 1000}{5};$$

$$x_3 = \frac{aK - 0,006 \cdot 1000}{5},$$

где a — количество 0,1 н. раствора едкого натра, израсходованное на титрование, мл; K — поправка к титру раствора едкого натра; 0,00365 — количество соляной кислоты, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия, г; 0,0049 — количество серной кислоты, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия, г; 0,006 — количество уксусной кислоты, г, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия, г.

2. Определение содержания хлорида натрия

Отбирают 10 мл пикельной жидкости и разбавляют ее в мерной колбе вместимостью 250 мл дистиллированной водой, доводя объем до метки. 20 мл аналитического раствора переносят в колбу вместимостью 200–300 мл, нейтрализуют 0,1 н. раствором щелочи в присутствии фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором нитрата серебра в присутствии 2–3 капель раствора хромата калия или же 0,1 н. раствором нитрата ртути в присутствии бромфенолового синего.

Содержание хлорида натрия x_1 , г/л, в случае если в состав пикеля входит серная кислота, вычисляют по формуле

$$x_1 = \frac{aK - 0,005845 \cdot 250 \cdot 1000}{20 \cdot 10},$$

где a — количество 0,1 н. раствора нитрата серебра, израсходованное на титрование, мл; K — поправка к титру раствора нитрата серебра; 0,005845 — количество хлорида натрия, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра, г.

Содержание хлорида натрия, г/л, в случае если в состав пикеля входит соляная кислота, вычисляют по формуле

$$x_2 = \frac{aK - 0,005845 \cdot 250 \cdot 1000}{20 \cdot 10} - \frac{bK - 0,005845 \cdot 1000}{5},$$

где a — количество 0,1 н. раствора нитрата серебра, израсходованное на тит-

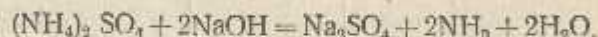
* Пикельную жидкость, предназначенную для мехового полуфабриката, не разбавляют.

рование при определении всей суммы хлоридов, мл; b — количество 0,1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованное на определение содержания соляной кислоты, мл.

Определение содержания хлорида натрия в отработанной пикельной жидкости проводится так же, но разбавляют в мерной колбе вместимостью 250 мл не 10, а 20 мл фильтрованной пикельной жидкости, а для титрования берут 10 мл раствора.

3. Определение содержания сульфата аммония

50 мл солевого раствора переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и дистиллированной водой доводят объем до метки. Из аналитического раствора отбирают 10 мл и переносят в коническую колбу вместимостью 200–300 мл, куда из бюретки добавляют 50 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия и 100 мл дистиллированной воды. Раствор кипятят до уменьшения объема на одну треть, охлаждают и титруют 0,1 н. раствором кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого. При этом протекает реакция



Содержание сульфата аммония x , г/л, рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(50K - aK_1) 0,0066 \cdot 500 \cdot 1000}{50 \cdot 100},$$

где K и K_1 — поправки к титру раствора щелочи и кислоты; a — количество 0,1 н. раствора соляной или серной кислоты, израсходованное на обратное титрование, мл; 0,0066 — количество сульфата аммония, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия, г.

4. Контроль полуфабриката после пикелевания

Степень пропикелеванности голя контролируют путем определения pH среза полуфабриката в конце процесса с помощью различных индикаторов. Так, для опойки, выростка, полужошника и яловки pH наружных слоев полуфабриката должен быть в пределах 4–4,4, а для внутренних слоев 5–6. pH голя, предназначенного для юфти и кож для низа обуви, должен быть во внешних слоях 3,6–3,8, а во внутренних слоях кож для низа обуви 5–6, юфти 4,5–5. Для определения pH голя применяют индикаторы: бромфеноловый синий, метиловый красный и бромкрезоловый красный. Бромфеноловый синий окрашивает наружные слои голя в желтый цвет, внутренние — в синий; метиловый красный — соответственно в красный и желто-розовый; бромкрезоловый красный в желтый и голубоватосиний.

5. Определение pH растворов, полуфабриката и обрабатывающих жидкостей

Для ориентировочного определения pH растворов и полуфабриката применяют либо индикаторы в растворах, либо индикаторные бумажки. Для точного определения pH растворов применяют приборы pH-метры (потенциометры) различной конструкции.

Определение pH растворов с помощью индикаторов проводят следующим образом. В пробирки наливают около 10 мл испытуемой жидкости и прибавляют в каждую из них по 2—3 капли стоящих рядом в табл. 15 индикаторов. Опыт повторяют до тех пор, пока жидкость с одним из двух стоящих индикаторов не будет давать кислотную, а с другим — щелочную реакцию. Например, если жидкость оказалась щелочной относительно бромфенолового синего и кислотной по отношению к метиловому красному, то ее pH лежит между 4,1 и 5,1, т. е. примерно равен 4,5.

Таблица 15

Индикатор	Точка перехода (pH среды)	Цвет в момент перехода	Окраска индикаторов в интервале перехода в среде	
			щелочной	кислой
Тимоловый синий	2,6	Желто-розовый	Желтый	Красный
Бромфеноловый синий	4,1	Пурпурно-зеленый	Синий	Желтый
Метиловый красный	5,1	Розовый	Желтый	Красный
Бромтимоловый синий	6,8	Зеленый	Синий	Желтый
Крезоловый красный	8,0	Красный	Пурпурно-красный	Янтарно-желтый
Фенолфталеин	8,5	Слабо-розовый	Пурпурный	Бесцветный
Тимолфталеин	10	Светло-синий	Синий	*

При определении pH растворов бумажными индикаторами последние опускают в испытуемую жидкость, вытаскивают и быстро сравнивают цвет бумажки с цветом эталона, соответствующего определенному pH.

Определение pH полуфабриката проводят следующим образом. Полуфабрикат разрезают обычно в наиболее толстой и плотной части (огузок) и на разрез наносят несколько капель соответствующего индикатора. По цвету, характеризующему данный индикатор, определяют pH разреза. Например, при использовании в качестве индикатора бромкрезолового зеленого для полуфабриката из шкур крупного рогатого скота разрез должен окрашиваться в желто-зеленый цвет. Синий цвет во

внутренней части разреза указывает на недостаточную пропикелеванность.

pH рабочих жидкостей можно определить также с помощью универсального индикатора, который готовят из следующих веществ:

Фенолфталеин, г	0,1	Бромтимоловый синий, г	0,4
Метиловый красный, г	0,2	Тимоловый синий, г	0,5
Диметиламиноазобензол, г	0,3	Абсолютный спирт, мл	500

На дно плоской фарфоровой чашки наносят около 0,5—1 мл испытуемой жидкости, тщательно смешивают ее с 1—2 каплями универсального индикатора и слегка наклоняют чашку, чтобы легче было судить об окраске. По окраске, оставшейся на дне тонкого слоя жидкости, определяют pH.

Универсальный индикатор при pH—2 дает красное окрашивание, при 4—оранжевое, при 6—желтое, при 8—зеленое, при 10—синее. Промежуточные оттенки соответствуют промежуточным значениям pH.

Для точного определения pH полуфабриката измеряют pH его хлоркалевой вытяжки на pH-метре. Для этого около 5 г измельченного полуфабриката помещают в колбу с притертой пробкой и обрабатывают 100 мл 0,1 н. раствора хлорида калия. Образец периодически взбалтывают и через 4 ч проводят определение.

§ 6. КВАШЕНИЕ

Квашение — обработка мехового полуфабриката хлебными квасами, применяемая в основном при выделке шкур каракулевой группы. Для квашения употребляют грубо-размолотую овсяную или ячменную муку, содержащую крахмал, белковые вещества, сахар, протеолитические и диастатические ферменты.

Кожевая ткань, прошедшая квашение, приобретает высокие пластические свойства благодаря разрыхляющему действию кислого раствора.

При квашении меховых шкурок через 2 ч от начала процесса проверяют содержание соли и при необходимости доводят его до первоначальной концентрации. В процессе квашения один-два раза контролируют нарастание кислотности раствора. К концу квашения кислотность его должна быть не ниже 10 г/л в пересчете на уксусную кислоту. При недостаточной кислотности могут возникнуть отклонения в развитии микрофлоры и недопикелеванность шкурок. Снижение кислотности может явиться следствием применения муки низкого качества и нарушения температурного режима.

1. Аналитический контроль процесса квашения

В квасильном растворе после оседания муки определяют содержание хлорида натрия, общее содержание кислот, содержание летучих и нелетучих кислот, pH. Кроме того, в процессе квашения определяют и корректируют содержание в растворе хлорида натрия и кислот.

Определение содержания хлорида натрия приведено на с. 118.

2. Определение общего содержания кислот (в пересчете на уксусную)

10 мл профильтрованных квасцов переносят в коническую колбу и титруют 0,1 н. раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до слабо-розового окрашивания. Общее содержание кислоты в пересчете на уксусную x , г/л, вычисляют по формуле

$$x = \frac{aK \cdot 0,006 \cdot 1000}{10},$$

где a — количество 0,1 н. раствора щелочи, израсходованное на титрование, мл; K — поправка к титру раствора щелочи: 0,006 — количество уксусной кислоты, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора щелочи, г.

3. Определение содержания нелетучих и летучих кислот и pH кислот

При определении содержания нелетучих кислот 10 мл профильтрованного квасильного раствора переносят в коническую колбу, разбавляют 400 мл дистиллированной воды и упаривают в открытом сосуде до первоначального объема. Затем раствор охлаждают и в присутствии фенолфталеина титруют 0,1 н. раствором щелочи до слабо-розового окрашивания. Содержание нелетучих кислот вычисляют так же, как содержание общих кислот.

Содержание летучих кислот вычисляют по разности между общим содержанием кислот и содержанием нелетучих кислот. pH определяют либо с помощью индикаторов, либо потенциометрически.

4. Органолептический и микроскопический контроль

После квашения шкурка должна обладать некоторой сухостью и высокой пластичностью. При складывании или натяжении мездринной стороны образуется белая полоска («сушинка»), а связь волосяного покрова с дермой в конце квашения несколько ослабляется, особенно в пашинах.

Микроскопический контроль процесса квашения заключается в рассмотрении под микроскопом окрашенных срезов дермы.

§ 7. ХРОМОВОЕ И ХРОМАЛЮМИНИЕВОЕ ДУБЛЕНИЕ

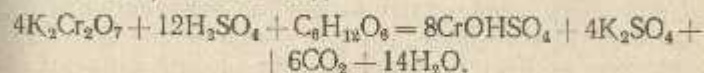
Дубление является одним из важнейших процессов в производстве кожи и меха. Эффект дубления достигается введением дубящих веществ (минерального и органического происхождения) в дерму и взаимодействием их с функциональными группами белка с образованием прочных поперечных связей. В результате дубления резко изменяются химические и физико-механические свойства дермы: повышается ее температура при сушке; повышается устойчивость дермы к действию ферментов и различных гидролизующих агентов; увеличивается прочность дермы на разрыв в обводненном состоянии; уменьшается степень набухания дермы в воде и др.

Наибольшее применение для дубления в производстве кожи получили основные соли хрома, соли циркония, тантала и синтетические дубители (синтапы), а в производстве меха — основные соли хрома, соли алюминия и формальдегид.

Дубление — сложный химический процесс, и своевременный его контроль способствует получению кожи или меха высокого качества. Неправильное проведение дубления может привести к таким порокам, как стяжка, садка и жесткость кожи, а также к резкому снижению пластических свойств кожаной ткани меха.

Для получения основных дубящих солей хрома применяют такие соли, как дихромат натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, реже хромат натрия Na_2CrO_4 , сульфат калий хрома (III) $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (алюминиевые квасцы).

Основные дубящие соли хрома получают при восстановлении всех солей, кроме квасцов, патокой, глюкозой, глицерином, тиосульфатом и др. в присутствии серной кислоты. Уравнение реакции получения основных дубящих солей хрома (восстановитель глюкоза) имеет вид



1. Расчеты, связанные с приготовлением хромового экстракта определенной основности из натриевого или калиевого хромпика

Расчет ведется на 100 кг дихромата калия или натрия. Расход серной кислоты определяют по формулам

$$x_1 = 133,3 - a; \quad x_2 = 132,1 - a,$$

где x_1 — количество 100 %-ной серной кислоты на 100 мас. ч. 100 %-ного дихромата калия; x_2 — то же, на 100 мас. ч. 100 %-ного дихромата натрия; a — требуемая основность экстракта.

Восстановитель берут в количестве 25 % от массы дихромата калия.

Пример. Приготовить хромовый экстракт основностью 10 % из 150 г дихромата калия, содержащего 90 % $K_2Cr_2O_7$ и 75 %-ного раствора серной кислоты.

Сначала рассчитывают содержание дихромата калия в техническом продукте:

$$\frac{150 \cdot 90}{100} = 135 \text{ кг.}$$

Затем рассчитывают расход 100 %-ной серной кислоты, необходимой для получения хромового экстракта с основностью 10 % по формуле для расчета K_1 :

$$H_2SO_{4\ 100\%} = 133,3 - 10 = 123,3 \text{ кг на 100 кг дихромата калия.}$$

На 135 кг дихромата калия нужное количество 100 %-ной серной кислоты составит:

$$\frac{135 \cdot 123,3}{100} = 166,5 \text{ кг.}$$

75 %-ного раствора серной кислоты потребуется больше:

$$\frac{166,5 \cdot 100}{75} = 222 \text{ кг.}$$

Количество восстановителя составит:

$$\frac{135 \cdot 25}{100} = 33,8 \text{ кг.}$$

Следовательно, для приготовления хромового экстракта с основностью 10 % потребуется: 150 кг технического дихромата калия (90 %-ного); 222 кг 75 %-ного раствора серной кислоты (зная плотность раствора, можно рассчитать количество кислоты в литрах); 33,8 кг восстановителя.

Приготовление хромового экстракта из дихромата калиевого или натриевого. Поскольку приготовление хромового экстракта сопровождается бурным вспениванием и выделением газов, объем реактора должен быть в 2—3 раза больше объема раствора. Кроме того, необходима вытяжная вентиляция. Дихромат растворяют в горячей воде, взятой в количестве 200—250 % от массы дихромата. Затем в реактор медленно вливают расчетное количество серной кислоты. Включают мешалку и постепенно приливают раствор восстановителя. Раствор необходимо постоянно поддерживать в сильнокипящем состоянии, в противном случае реакция восстановления может прекратиться. Если уровень жидкости в реакторе сильно поднимается, надо немедленно прекратить добавление восстановителя и прилить в реактор небольшое количество холодной воды.

Контроль окончания реакции восстановления (готовности экстракта). При восстановлении дихромата окраска раствора постепенно из красновато-оранжевой переходит в грязно-желтую, а по окончании процесса восстановления раствор приобретает зеленый цвет основных сульфатных комплексных соединений хрома.

Для определения окончания реакции восстановления поступают следующим образом: 20 мл 20 %-ного раствора серной кислоты наливают мерным цилиндром в колбу вместимостью 150—200 мл. В эту же колбу добавляют 50 мл дистиллированной воды, 10 мл 10 %-ного раствора йодида калия и 1 мл раствора крахмала. При добавлении крахмала раствор не должен смутнеть. Если же раствор посинел (из-за наличия свободного йода), к нему прибавляют 0,01 н. раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ до исчезновения окраски.

Далее стеклянной палочкой наносят 2—3 капли испытуемого хромового экстракта в приготовленный, как указано выше, раствор. При наличии в экстракте невосстановленного дихромата раствор окрашивается в синий цвет.

2. Анализ жидких хромовых дубителей

Хромовый экстракт после приготовления и проверки на полноту восстановления дихромата оставляют на сутки, а затем определяют его плотность, содержание оксида хрома, основность, число помутнения, степень олификации и знак заряда комплексного иона. На производстве анализируют главным образом первые три показателя.

Определение содержания оксида хрома титрованием. Сначала с помощью ареометра определяют плотность раствора испытуемого хромового экстракта. В табл. 16 приведены данные для разведения хромовых экстрактов в зависимости от их исходной плотности.

Таблица 16

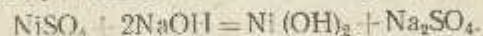
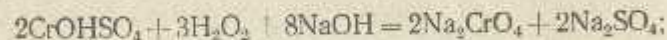
Плотность испытуемого хромового экстракта	Количество исходного хромового экстракта, мм	Вместимость мерной колбы, мм	Коэффициент для пересчета количества 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, на содержание Cr_2O_3 в испытуемом хромовом экстракте
1,384	10	500	25,33
1,263	20	500	12,665
1,163	20	200	6,333
1,075—1,116	50	250	2,533
1,039	5 мл неразбавленного хромового раствора (фильтрованного)		

Приготовив аналитический раствор, отбирают пипеткой по 5 мл его и переносят в две конические колбы вместимостью 150—200 мл (две параллельные пробы). В колбы добавляют 5 мл дистиллированной воды и около 1,5 г пероксида натрия. В качестве окислителя вместо пероксида натрия можно пользоваться пероксидом водорода. В этом случае к аналитиче-

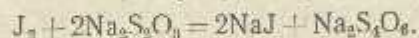
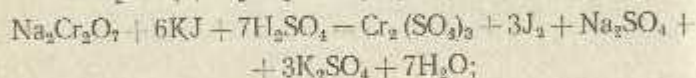
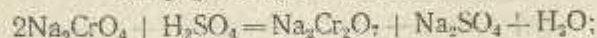
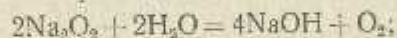
скому раствору приливают приблизительно 1 н. раствор гидроксида натрия (не прибавляя воды) до растворения появившегося осадка и 5 мл 3 %-ного раствора пероксида водорода.

Далее независимо от применяемого окислителя прикрывают колбу воронкой, смесь слегка взбалтывают и кипятят на электрической плитке или газовой горелке (с асбестовой сеткой) в течение 3 мин, а затем, добавив 5 мл 5 %-ного раствора сульфата никеля, кипятят еще 3 мин. Содержимое колбы охлаждают и приливают 20 %-ный раствор серной кислоты до полного растворения появившегося осадка гидроксида никеля. Далее добавляют еще 5 мл 20 %-ного раствора серной кислоты и 5 мл 10 %-ного раствора йодида калия. Колбы ополаскивают дистиллированной водой, накрывают часовым стеклом и через 1—2 мин титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

При определении содержания оксида хрома протекают реакции:



Образующийся осадок гидроксида никеля является катализатором разложения пероксид-ионов:



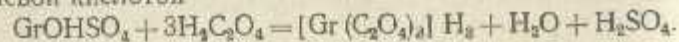
Содержание оксида хрома x , г/л, вычисляют по формуле

$$x = \frac{aV_1K \cdot 0,002533 \cdot 1000}{5V_2},$$

где a — количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование, мл; V_1 — общий объем аналитического раствора, мл (объем мерной колбы, в которой производится разбавление); V_2 — объем хромового экстракта или его раствора, взятый для разбавления, мл; K — поправка к титру раствора тиосульфата натрия; 0,002533 — количество оксида хрома (III), соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г.

Содержание оксида хрома можно рассчитать, пользуясь табл. 15. Для этого количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, умножают на соответствующий коэффициент при данном разбавлении.

Фотоколориметрическое определение содержания оксида хрома в растворе. Метод основан на получении цветного раствора триоксалатхромового комплекса при взаимодействии хрома с щавелевой кислотой



4,903 химически чистого дихромата калия или 4,367 г дихромата натрия (лучше брать фиксанал — 0,1 н. раствор дихромата калия) растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 мл. Приготовленный раствор содержит 2,53 г/л оксида хрома.

Готовят серию эталонных растворов из расчета содержания оксида хрома 0,07—0,5 г/л. В колбы вместимостью 100—150 мл наливают из сухой калиброванной бюретки приготовленный раствор дихромата калия в количестве 3, 5, 7, 10, 12, 15, 17, 20 мл. В каждую колбу добавляют по 25 мл 5 %-ного раствора щавелевой кислоты и кипятят 3—5 мин.

Полученные фиолетовые растворы охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и фотоколориметрируют. Содержание оксида хрома в эталонных растворах, г/л: 0,076; 0,126; 0,177; 0,253; 0,304; 0,379; 0,430; 0,506.

Зная показания фотоколориметра и содержание оксида хрома, строят калибровочную кривую. На оси абсцисс откладывают показания фотоколориметра, на оси ординат — соответствующие концентрации оксида хрома в граммах на литр. Периодически кривую проверяют по 3—4 точкам.

Для анализа производственных жидкостей приготовленный хромовый экстракт охлаждают до температуры 20 °С и разбавляют водой в соотношении 10:500. При этом следует пользоваться пипеткой, калиброванной на наполнение. Пипетку ополаскивают и жидкость сливают в колбу для разбавления.

Начальный раствор хромовой соли разбавляют водой в соотношении 50:100; отработанный раствор хромовой соли не разбавляют.

В колбу вместимостью 100—150 мл вносят 10 мл профильтрованной испытуемой жидкости, 25 мл 5 %-ного раствора щавелевой кислоты и кипятят 3—5 мин. После охлаждения раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и фотоколориметрируют.

Если во время кипячения в отработанном растворе хромовой соли появилась муть, раствор снова фильтруют.

Содержание оксида хрома рассчитывают по формулам для хромовых экстрактов x_1 , г/л,

$$x_1 = \frac{a \cdot 500 \cdot 100}{10 \cdot 10} = a \cdot 500;$$

для начальных растворов хромовых солей x_2 , г/л,

$$x_2 = \frac{a \cdot 100 \cdot 100}{50 \cdot 10} = a \cdot 20;$$

для отработанных растворов хромовых солей x_2 , %:

$$x_2 = \frac{a \cdot 100}{10} = a \cdot 10,$$

где a — количество оксида хрома, найденное по калибровочной кривой, г.

Определение основности (числа основности) растворов дубящих солей хрома. 10 мл аналитического раствора помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, приливают около 10 мл дистиллированной воды, нагревают до кипения и как можно быстрее титруют 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Конец реакции определяют по бледно-розовому цвету жидкости над осадком. Основность x , %, определяют по формуле

$$x = \frac{2a - b}{2a} \cdot 100,$$

где a — количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованное на определение содержания оксида хрома в 5 мл раствора, мл; b — количество 0,1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованное на определение кислотности в 10 мл раствора, мл.

3. Анализ сухих хромовых дубителей

Определение содержания оксида хрома. Около 10 г сухого дубителя взвешивают с абсолютной погрешностью не более 0,0002 г, помещают в стакан вместимостью 300 мл и растворяют в 30–40 мл воды, нагретой до 60–70 °С, при перемешивании в течение 40 мин. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 мл через предварительно высушенный и взвешенный фильтр «белая лента» диаметром 12 см. Фильтр промывают водой, нагретой до температуры 70 °С, до обесцвечивания промывных вод и сохраняют для определения массы нерастворимого в воде остатка.

Фильтрат и промывные воды, находящиеся в колбе, охлаждают, объем их доводят до метки водой и тщательно перемешивают (раствор I).

10 мл раствора I помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл, приливают 200 мл воды, 10 мл раствора серной кислоты и нагревают до кипения. Затем прибавляют 7 г персульфата аммония, обливают стенки колбы водой, перемешивают раствор и кипятят в течение 30–35 мин. К охлажденному раствору приливают 30 мл серной кислоты, 5 мл ортофосфорной кислоты, охлаждают до комнатной температуры и титруют раствором соли Мора в присутствии 10 капель индикатора до перехода фиолетово-вишневой окраски раствора в зеленую.

Содержание оксида хрома x , %, рассчитывают по формуле

$$x = \frac{V \cdot 0,002533 \cdot 500 \cdot 100}{N \cdot 10},$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора соли Мора, израсходованный на титро-

вание анализируемого раствора, мл; 0,002533 — количество оксида хрома, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора соли Мора, г; N — навеска хромового дубителя, г.

За результат анализа принимается среднее арифметическое двух параллельных определений, допустимые расхождения между которыми не должны превышать 0,5 %.

Определение основности. 10 мл раствора I помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют около 50 мл воды, нагревают до кипения и быстро титруют раствором едкого натра в присутствии 6 капель фенолфталеина до появления устойчивой бледно-розовой окраски над осадком гидроксида хрома.

Основность дубителя x_1 , %, рассчитывают по формуле

$$x_1 = \frac{(V - V_1) \cdot 100}{10},$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора соли Мора, израсходованный на титрование, мл; V_1 — объем точно 0,1 н. раствора едкого натра, израсходованный на титрование анализируемого раствора, мл.

За результат анализа принимается среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождения между которыми не должны превышать 1,2 %.

Корректировка основности хромового экстракта. Иногда основность полученного хромового экстракта не соответствует требованиям производства и ее приходится изменять. Понижение основности хромового экстракта проводится серной кислотой, повышение — карбонатом натрия.

Расчет количества x_1 100 %-ного карбоната натрия для понижения основности хромового экстракта можно произвести по формуле

$$x_1 = 2,09 (O_2 - O_1),$$

где x_1 — количество карбоната натрия, % от массы оксида хрома; O_1 — основность экстракта по данным анализа, %; O_2 — требуемая основность экстракта, %.

Формула для расчета количества серной кислоты, необходимой для понижения основности, имеет вид:

$$x_2 = 1,936 (O_1 - O_2),$$

где x_2 — количество 100 %-ной серной кислоты, % от массы оксида хрома; O_1 — основность экстракта по данным анализа, %; O_2 — требуемая основность экстракта, %.

Определение числа помутнения растворов дубящих солей хрома. Число помутнения показывает, какое количество 0,1 н. раствора едкого натра надо прибавить к раствору основных солей хрома, чтобы появилось помутнение. Число помутнения по ВЕМ определяют с помощью специального прибора — тиндалямера. Начало помутнения раствора наблюдают по световому конусу визуально.

Предлагаемый нами способ определения числа помутнения растворов солей хрома более совершенен, так как начало помутнения фиксируется прибором — электрическим титриметром ФЭТ-УНИИЗ (рис. 29).

Световой поток, излучаемый электролампой 1, проходит через конденсорную линзу 2, стакан 3 с исследуемым раствором соли хрома, интерференционный светофильтр 4 и попадает на приемник излучения — фотоспротивление 5. Для определения числа помутнения стакан со 100 мл раствора соли хрома (содержание оксида хрома 1 г/л) помещают в гнездо прибора, сначала включают тумблер электродвигателя магнитной мешалки,

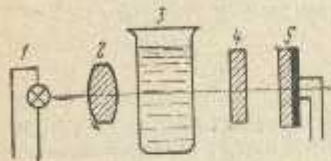


Рис. 29 Схема фотоэлектрического титриметра ФЭТ-УНИИЗ:

1 — лампа; 2 — линза конденсора; 3 — стакан с исследуемым раствором; 4 — интерференционный светофильтр; 5 — фотоспротивление.

а затем тумблер лампы и на шкале микроамперметра отмечают силу тока в микроамперах. Далее из бюретки, установленной над стаканом, исследуемый раствор титруют 0,1 н. раствором едкого натра. При помутнении раствора величина светопоглощения его увеличивается и интенсивность пучка света, проходящего через исследуемый раствор, начинает резко снижаться. При этом падает сила тока, по которой и судят о начале помутнения.

Число помутнения выражается количеством миллилитров 0,1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованного на 100 мл раствора основной соли хрома, содержащей 1 г/л Cr_2O_3^* .

Определение степени олификации. Под степенью олификации понимается процентное содержание олигрупп в общем количестве комплексно-связанных групп.

К 50 мл раствора соли хрома (концентрация Cr_2O_3 около 0,1 %) прибавляют избыточное количество (25—30 мл) 0,1 н. раствора соляной кислоты. При этом гидроксогруппы немедленно нейтрализуются. Непрореагировавшую соляную кислоту тотчас же титруют 0,1 н. раствором едкого натра. Количество прореагировавшей соляной кислоты определяет число неолифицированных гидроксильных групп.

Далее берут другую порцию (50 см³) раствора соли хрома и кипятят с 25 см³ 0,1 н. раствора соляной кислоты. Раствор охлаждают и непрореагировавшую соляную кислоту титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия. Количество соляной кислоты, прореагировавшей в данном случае, соответствует сумме олифицированных и неолифицированных гидроксильных групп.

* При определении числа помутнения растворов солей хрома в процессе дубления или растворов солей хрома в отработанной ванне применяется их производственная концентрация.

По разнице между результатами второго и первого титрования судят о числе олифицированных гидроксильных групп.

Степень олификации x , %, вычисляют по формуле

$$x = \frac{b - c}{a - c} 100,$$

где a — количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, добавленное к 50 см³ раствора соли хрома, мл; b — количество 0,1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованное при титровании соляной кислоты в первой порции раствора соли хрома, мл; c — количество 0,1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованное при титровании соляной кислоты раствора соли хрома после кипячения и охлаждения, мл.

Определение знака заряда дубящих соединений хрома. Знак заряда дубящих соединений хрома определяют с помощью электрофореза. Под действием постоянного электрического тока положительно заряженные комплексные ионы хрома передвигаются к катоду, а отрицательно заряженные — к аноду. При определении знака заряда комплексного иона исследуемый раствор соли хрома помещают в снабженную двумя кранами 1 и 2 нижнюю часть U-образной трубки (рис. 30). Затем закрывают оба крана, промывают верхнюю часть прибора дистиллированной водой и заполняют ее 0,1 н. раствором хлорида калия.

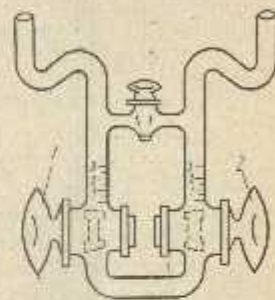


Рис. 30. Прибор для определения знака заряда раствора дубящих солей хрома

Электроды можно применять медные с сульфатом меди, присоединяющиеся через стеклянные сифоны с насыщенным раствором хлорида калия. После открытия обоих кранов и включения постоянного тока в трубке начинается протекать электрофорез. Передвижение комплексных ионов хрома к аноду или к катоду можно наблюдать непосредственно по изменению уровней окрашенного слоя жидкости в коленах трубки.

4. Контроль полуфабриката после дубления

Определение продубленности кожи. Продубленность полуфабриката хромового дубления характеризуется усадкой образцов после нагревания в кипящей воде (проба на КИП). Этот показатель определяют следующим образом.

Из отгузки или воротка полуфабриката вырезают образцы (3—5 шт. из партии) размером 50×50 мм и подвешивают на проволоочных крючках в стакан с кипящей водой на 3 мин. После кипячения контур каждого образца обводят карандашом на миллиметровой бумаге. Разность между площадью образца

до и после кипячения, отнесенная к первоначальной ее величине и помноженная на 100, показывает степень усадки, %.

Нормально выдубленный полуфабрикат, направленный в отделку, не должен давать усадку.

Определение температуры сваривания. Температуру сваривания определяют в производстве кож для верха и низа обуви (после хромирования), перчаточных кож и замши, а также меха и шубной опшны. Этот показатель широко используется

в научно-исследовательских работах для характеристики дубящего эффекта различных дубителей.

Температуру сваривания полуфабриката можно определить с помощью специального прибора и без него. В научно-исследовательских работах применение прибора для определения температуры сваривания обязательно.

При измерении температуры сваривания полуфабриката без помощи специального прибора из полуфабриката или меховых шкур (предварительно остриженных) вырезают полоски размером 3×50 мм. Полоску закрепляют на термометре резиновыми кольцами так, чтобы конец ее находился на уровне верхней части шарика

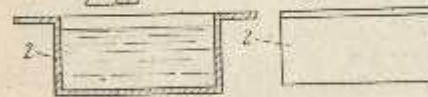


Рис. 31. Прибор для определения температуры сваривания кожи

с ртутью. Термометр укрепляют на штативе и помещают его в стакан с водой (предварительно прокипяченной и охлажденной) *.

Воду в стакане медленно нагревают (температура не должна возрастать более чем на $5^\circ\text{C}/\text{мин}$) и отмечают температуру, при которой полоска начнет изгибаться. Эту температуру и принимают за температуру сваривания полуфабриката.

Для определения температуры сваривания предложено много различных приборов. По ВЕМ температуру сваривания определяют на приборе Федорова визуально по резкому скачку стрелки прибора, связанной нитью с полоской полуфабриката. Прибор, сконструированный в ЧССР, является более совершенным. Одно из преимуществ этого прибора заключается

в том, что на нем можно испытывать сразу несколько образцов полуфабриката.

Определение температуры сваривания проводят следующим образом *. На специальном прессе вырезают три образца размером 60×10 мм и закрепляют их в зажимах 1 прибора (рис. 31). Нижнюю часть прибора с образцами погружают в прямоугольную ванночку 2 из нержавеющей стали, куда наливают 400—450 мл дистиллированной воды комнатной температуры. Образцы кож выдерживают в воде в течение 1 мин, а затем регулировочными винтами 3 добиваются точного контакта их с рычажками. Электроцепь при контакте замыкается и лампочки зажигаются. Затем нагревают воду, не допуская повышения температуры воды более чем на $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Когда образец под влиянием нагревания начинает деформироваться, лампочка гаснет, так как нарушается контакт между регулировочным винтом 5 и верхним концом рычажка 4. В этот момент отмечают температуру сваривания по термометру.

5. Контроль полуфабриката в процессе нейтрализации

В зависимости от назначения (перчаточные кожи, кожи для верха обуви) и применяемых красителей полуфабрикат подвергается нейтрализации в большей или меньшей степени. Глубину нейтрализации (рН полуфабриката) проверяют в основном с помощью индикаторов метилового красного и бромкрезолового зеленого. После окончания нейтрализации из огузочной части полуфабриката (три кожи из партии) вырезают кусочки, на срез которых капают индикатор.

По окрашиванию среднего и наружного слоев полуфабриката судят о глубине нейтрализации. Индикатор метиловый красный в зависимости от глубины нейтрализации окрашивает средний слой полуфабриката в розовый цвет в большей или меньшей степени (30—50 % от общей толщины полуфабриката). Наружные слои при этом окрашиваются в желтый цвет. Бромкрезоловый зеленый должен окрашивать наружные слои полуфабриката до 60 % толщины.

6. Контроль процесса наполнения и додубливания кож синтетическими полимерами

Для наполнения полуфабриката хромового дубления для верха обуви иногда применяются различные дисперсии синтетических полимеров анионного (дисперсия МХ 30, МБМ-3, латекс ЛВ) и катионного типа (латекс ЛА и дисперсия

* Если полуфабрикат имеет температуру сваривания более 100°C , то вместо воды используют смесь глицерина и воды (в соотношении 75 : 25).

* Определение температуры сваривания кож широчинного дубления следует проводить при рН полуфабриката не ниже 3.

МХ-30-К). За рубежом для додубливания и наполнения кож применяют различные аминосмолы: мочеиноформальдегидные (умакол), меламиноформальдегидные (артанол WL, тапак MRX), дициандиамидные катионные (кемтан R-33, ретинган R-6, резитан-К, отамол, сатилан) и анионные смолы (дразил-I, дразил-V, резитан-A). Качество кож, наполненных и додубливаемых полимерами, в значительной степени зависит от количества введенных полимеров, а также от глубины и равномерности распределения их в структуре дермы.

Глубину проникания частиц дисперсии полимера анионного типа в полуфабрикат и степень обработки жидкостью можно регулировать путем повышения pH дисперсии. Как правило, pH дисперсии анионного типа корректируют, добавляя водный раствор аммиака до pH 8,5—9,5. При pH < 8,5 может произойти коагуляция дисперсии, что приведет к осмолению поверхности полуфабриката. При pH > 9,5 повышается сорбционная устойчивость дисперсии полимера, из-за чего резко ухудшается обработка жидкостью. Если наполнение проводится дисперсиями катионного типа, их предварительно стабилизируют неионогенным эмульгатором, например синтанол ДС-10, pH катионных дисперсий не повышают, так как добавление щелочи вызывает их коагуляцию.

Существенное влияние на глубину проникания и распределение аминосмол в коже оказывает процесс нейтрализации. При наполнении и додубливании кож дициандиамидной смолой нейтрализацию целесообразно проводить формиадом кальция, так как он оказывает равномерное нейтрализующее действие по слоям дермы, что приводит к резкому увеличению содержания смолы в коже. pH жидкости в конце нейтрализации должен быть 4,8—5,0, а в конце додубливания 4,7—5,0.

Определение количества полимера в полуфабрикате в процессе наполнения дисперсиями полимеров. Предлагаемый метод даст возможность рассчитать процент использования наполнителя и его потери в процессе наполнения по количеству полимера в начальной и обработанной жидкостях.

5 мл тщательно перемешанной жидкости помещают в тарированную колбу вместимостью 100—150 мл, выпаривают и сушат остаток в сушильном шкафу при температуре 95—100 °С до постоянной массы a . По разности между массой пустой колбы и массой той же колбы с сухим остатком определяют количество полимера в начальной жидкости. Содержание полимера x_1 , г/л, вычисляют по формуле

$$x_1 = \frac{a-100}{b}.$$

В фарфоровую чашку помещают 5—6 г чистого (промытого и высушенного) речного песка, поверхность которого смазывают 5 мл обработанного раствора. Затем чашку сушат в су-

шильном шкафу в течение 2—3 ч при температуре 95—100 °С, периодически перемешивая песок стеклянной палочкой.

Высохшую смесь с песком переносят в бумажную гильзу и экстрагируют в течение 2 ч полимер дихлорэтаном на приборе для экстрагирования жирющих веществ. Затем растворитель отгоняют, остаток сушат в сушильном шкафу при температуре 95—100 °С до постоянной массы b . Содержание полимера в обработанной ванне x_2 , г/л вычисляют по формуле

$$x_2 = \frac{b \cdot 100}{5}.$$

При расчетах следует учитывать влажность полуфабриката.

Содержание полимера в процессе наполнения полуфабриката дисперсиями полимеров можно определить и другим методом, основанным на высаливании латексов и дисперсий полимеров хлоридом натрия. В химический стакан наливают 100 мл профильтрованного раствора, взятого до или после процесса наполнения, добавляют 25 мл насыщенного раствора хлорида натрия, хорошо перемешивают и оставляют для осаждения полимера на 15 мин. Выпавший в осадок полимер количественно переносят на взвешенный фильтр и промывают горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион Cl^- с нитратом серебра. Затем осадок полимера высушивают в сушильном шкафу при температуре 100 °С до постоянной массы.

Содержание полимера x , %, в ванне рассчитывают по формуле

$$x = \frac{a-100}{d-100},$$

где a — масса выпавшего в осадок полимера, г; d — плотность раствора.

Определение количества аминосмол в полуфабрикате в процессе додубливания и наполнения*. Поскольку аминосмолы содержат азот, наиболее удобно количество смолы, отложившейся в дерме в процессе обработки, определить по азоту.

Сначала находят содержание азота в исходной смоле. 10 мл аминосмолы пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. 10 мл полученного раствора переносят в колбу для сжигания, куда добавляют 15 мл концентрированной серной кислоты, щепотку сульфата меди и около 2 г безводного сульфата калия. Содержимое колбы сжигают и определяют азот по

* При додубливании и наполнении аминосмолами совместно с синтанами, содержащими азот, метод непригоден.

методу Кьельдаля. Содержание азота в смоле x , г/л, рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(a - a_1) 0,0014 \cdot 250 \cdot 1000}{10 \cdot 10}$$

Зная содержание азота в исходной смоле, определяют концентрацию азота в растворе до начала процесса.

После окончания процесса додубливания и наполнения (или в процессе додубливания и наполнения) определяют содержание азота в отработанном растворе. Для этого из отработанного раствора отбирают 10 мл, переносят в колбу для сжигания, сжигают и определяют в ней содержание азота также по методу Кьельдаля.

По разности содержания азота в исходном и отработанном растворах определяют количество аминокислоты, поглощенной полуфабрикатом.

§ 8. ЦИРКОННЕВОЕ ДУБЛЕНИЕ

Для дубления кожевенного полуфабриката обычно используют сульфатцирконат натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZrOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Эта соль представляет собой кристаллы белого или серого цвета. В ней должно содержаться, %:

ZrO_2 , не менее	27
Железа в пересчете на Fe_2O_3 , не более	0,025
Титана » » TiO_2 » »	0,5
Алюминия » » Al_2O_3	0,25

Основность соли должна быть 37—43 %.

1. Определение содержания оксида циркония (IV) в исходном сульфатцирконате натрия

Среднюю пробу испытуемого соединения циркония (около 10—15 г) быстро растирают в ступке и помещают в бюкс с крышкой. Из бюкса отсчитывают 3—5 г пробы в стакан. Навеску растворяют в 100—150 мл воды при кипячении (если раствор содержит механические примеси, их отфильтровывают), количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и дистиллированной водой доводят объем до метки (раствор I). 10—20 мл раствора I помещают в стакан или колбу, прибавляют около 5 мл раствора соляной кислоты (1:5), разбавляют дистиллированной водой, нагревают до кипения и осаждают цирконий водным раствором аммиака (его прибавляют в избытке до появления не исчезающего запаха аммиака). Осадок отфильтровывают, промывают три-четыре раза горячей водой, затем смывают с фильтра горячим раствором соляной кислоты (1:5) в стакан, где велось осаждение. Содер-

жимое стакана нагревают до кипения и полного растворения гидрата циркония. Если присутствует трехвалентное железо (раствор желтый), то его восстанавливают, прибавляя к раствору около 0,1 г хлорида олова (II) и раствор становится бесцветным.

Далее раствор снова нагревают до кипения, добавляют 0,5 мг индикатора ксиленолового оранжевого и горячий раствор дважды титруют раствором трилона Б. К концу титрования, когда первоначальная малиново-красная окраска испытуемого раствора перейдет в оранжевую, пробу вновь нагревают до кипения и, если окраска вновь станет малиново-красной, титруют 0,05 М раствором трилона Б до появления устойчивого оранжевого цвета.

Содержание оксида циркония (IV) x_1 , %, вычисляют по формуле

$$x_1 = \frac{aT \cdot 250 \cdot 100}{bH}$$

где a — количество 0,05 М раствора трилона Б, израсходованное на титрование, мл; b — количество раствора I, взятое для титрования, мл; T — титр раствора трилона Б; H — навеска, г.

Определение титра трилона Б производят по результатам титрования 0,05 М раствора хлороксида циркония раствором трилона Б (молекулярная масса $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ равна 322,14). Для приготовления 0,05 М раствора берут навеску химически чистого хлороксида циркония, равную 16,107 г, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л.

2. Определение основности сульфатоцирконата натрия

Сначала определяют кислотность соли циркония. 10—20 мл раствора наливают в коническую колбу, разбавляют 100—120 мл дистиллированной воды, кипятят 1 мин и горячий раствор титруют 0,1 М раствором едкого кали в присутствии 5 капель индикатора фенолфталеина до появления отчетливо заметного и не исчезающего в течение 1 мин розового окрашивания раствора.

Расчет основности x_2 , %, производят по формулам

$$x_2 = \frac{a - 0,5c}{a} 100,$$

где a — количество 0,05 М раствора трилона Б, израсходованное на титрование испытуемого раствора при определении содержания оксида циркония (IV), мл; c — количество 0,1 н. раствора щелочи, израсходованное на титрование испытуемого раствора при определении кислотности, мл;

$$x_2 = \frac{x_1 - A}{x_1} 100,$$

где x_1 — содержание оксида циркония (IV) в пробе, %; A — кислотность

цирконата в пересчете на оксид циркония (IV), %;

$$A = \frac{c \cdot 0,00308 \cdot 250 \cdot 100}{H},$$

где H — навеска пробы, г.

3. Определение содержания оксида циркония (IV) в жидкостях, содержащих только соединения циркония

10—20 мл жидкости, содержащей соли циркония (например, отработанные или исходные дубильные растворы), наливают в стаканы и определяют содержание оксида циркония (IV), как указано в методике анализа сульфатоцирконата натрия.

Содержание оксида циркония (IV) x , г/л, вычисляют по формуле

$$x = \frac{aT \cdot 1000}{b},$$

где a — количество 0,05 М раствора трилона Б, израсходованное на титрование, мл; b — количество испытуемой жидкости, взятой для титрования, мл; T — титр 0,05 М раствора трилона Б.

4. Определение содержания оксида циркония (IV) в жидкостях, содержащих соединения циркония и хрома

10—20 мл хорошо перемешанной жидкости помещают в коническую колбу вместимостью 200—250 мл, добавляют 6 г перхлората калия $KClO_4$, 8 мл азотной кислоты (плотностью 1,4), 12 мл серной кислоты (плотностью 1,84) и кипятят на электрической плитке до тех пор, пока окраска раствора из зеленой не перейдет в оранжевую. После этого кипятят еще 1—2 мин, охлаждают, разбавляют дистиллированной водой (50—70 мл), добавляют 2 капли индикатора метилового оранжевого, нагревают и осаждают цирконий водным раствором аммиака до перехода окраски в зеленоватую. Осадок отфильтровывают через быстросфирующий бумажный фильтр и отмывают от хрома (до отсутствия желтого окрашивания последних капель, стекающих с фильтра).

После этого определяют содержание оксида циркония (IV). Горячим раствором соляной кислоты (1:5) тщательно смывают с фильтра в стакан гидроксид циркония. Смыв в стакан раствор нагревают до кипения, добавляют 0,5 мл 0,5 %-ного раствора индикатора ксиленолового оранжевого и титруют 0,05 М раствором трилона Б до перехода малино-красной окраски в оранжевую.

Раствор снова нагревают до кипения и, когда он станет красным, дотитровывают. Содержание диоксида циркония (IV) x , г/л, вычисляют по формуле

$$x = \frac{aT \cdot 1000}{b},$$

где a — количество 0,05 М раствора трилона Б, израсходованное на титрование, мл; T — титр 0,05 М раствора трилона Б; b — количество испытуемого раствора, взятое для титрования, мл.

Для определения содержания оксида циркония (IV) фильтрат и промывные воды, собранные в колбу, нагревают до кипения и, если объем жидкости велик, упаривают, затем добавляют 25—30 мл концентрированной соляной кислоты, 10 мл 10 %-ного раствора йодида калия, дают постоять в темном месте 10 мин и титруют 0,1 н. раствором гипосульфита натрия в присутствии крахмала.

Содержание оксида хрома (III) x , г/л, вычисляют по формуле

$$x = \frac{a \cdot 0,002533 \cdot 1000}{b},$$

где a — количество 0,1 н. раствора гипосульфита натрия, израсходованное на титрование, мл; b — количество испытуемой жидкости, взятое для определения, мл; 0,002533 — количество оксида хрома (III), соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора гипосульфита натрия, г.

5. Расчеты, связанные с повышением или понижением основности дубящего раствора соли циркония

Для повышения основности раствора соли циркония применяют карбонат натрия. Количество этой соли x_1 , кг, необходимое для повышения основности 1 м³ раствора соли циркония до нормы, рассчитывают по формуле

$$x_1 = 0,01a \cdot 1,73 (m - n),$$

где a — количество оксида циркония (IV) в растворе соли циркония, г/л; 1,73 — количество карбоната натрия, необходимое для повышения основности 1 м³ раствора соли циркония на 1 %, кг; m — фактическая основность раствора по данным анализа, %; n — заданная основность, %.

Для понижения основности раствора соли циркония применяют серную кислоту. Количество технической серной кислоты x_2 , кг, необходимой для снижения основности 1 м³ раствора до нормы, рассчитывают по формуле

$$x_2 = 0,01a \cdot 1,58 (m - n) K,$$

где 1,58 — количество серной кислоты, необходимое для снижения основности 1 м³ раствора соли циркония на 1 %, кг; K — коэффициент пересчета

100 %-ной кислоты на техническую кислоту данной концентрации;

$$K = \frac{100}{cd},$$

где c — содержание серной кислоты в технической кислоте, %; d — плотность технической кислоты, г/см³.

§ 9. ТИТАНОВОЕ ДУБЛЕНИЕ

В качестве титанового дубителя в отечественной промышленности применяется двойной сульфатотитанилат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. По существующим техническим условиям содержание оксида титана (IV) в дубителе должно быть не менее 19 %, оксида железа (III) — не более 0,05 %, оксида кальция — 0,1 %, основность — 42—48 %.

1. Определение содержания оксида титана (IV) в исходном сульфатотитанилате аммония

Дифференциальный метод. Содержание оксида титана (IV) определяется дифференциальным методом на фотоколориметре с применением пероксида водорода. Влияние железа устраняют введением фосфорной кислоты.

Перед проведением анализа готовят типовой раствор оксида титана (IV) с содержанием его 1 мг/мл и строят градуировочный график. Для приготовления типового раствора 0,5 г прокаленного оксида титана (IV) помещают в платиновый или фарфоровый тигель и сплавляют с 10—12-кратным количеством гидросульфата или пиросульфата калия до получения прозрачного плава. Плав выщелачивают теплой водой, в стакан добавляют 25 мл концентрированной серной кислоты и растворяют при нагревании. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл и его объем доводят водой до метки.

1 мл данного раствора содержит 1 мг оксида титана (IV).

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 мл приливают 3, 4, 5, 6, ... 12 мл типового раствора, затем приливают до половины объема колбы 5 %-ный раствор серной кислоты, 6 мл раствора фосфорной кислоты (1:1), 5 мл 6 %-ного раствора пероксида водорода, перемешивают, объем доводят до метки 5 %-ным раствором серной кислоты и снова перемешивают. Первый раствор, содержащий 3 мг оксида титана (IV), является нулевым, на фоне которого измеряют оптическую плотность всех остальных растворов на фотоколориметре с синим светофильтром (при длине волны 400—420 нм) в кювете 10 мм. По полученным данным строят калибровочный график зависимости оптической плотности от содержания титана в колориметрируемом объеме.

Далее приступают к основному анализу. Навеску анализируемой пробы около 0,1 г взвешивают с абсолютной погрешностью 0,0002 г, помещают в стакан, смачивают небольшим (около 5 мл) количеством воды, добавляют 10 мл серной кислоты, нагревают до появления паров серной кислоты. Затем раствор охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл, в которую предварительно на кончике шпателя вносят сухую борную кислоту и 10—20 мл воды. Объем раствора доводят до метки, добавляя 5 %-ный раствор серной кислоты. Из приготовленного раствора берут пробу 5 мл, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл. Доводят до половины объема колбы 5 %-ной серной кислотой. Вливают 6 мл фосфорной кислоты, 5 мл 6 %-ного раствора пероксида водорода и объем доводят до метки 5 %-ным раствором серной кислоты. Замеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре с синим светофильтром в кювете на 10 мм относительно нулевого раствора, содержащего 3 мг оксида титана (IV).

Содержание оксида титана (IV) x , %, вычисляется по формуле

$$x = \frac{a \cdot 5}{H},$$

где a — количество оксида титана (IV), найденное по графику, мг; 5 — коэффициент разведения; H — навеска, г.

Допустимое расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,5 %.

Комплексометрический метод. Метод заключается в образовании комплекса трилона Б с титаном и титровании избытка трилона Б раствором нитрата висмута в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого.

Навеску 5 г анализируемой пробы растворяют соляной кислотой (1:5) и переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл, перемешивают до осветления раствора и объем доводят до метки водой. Отбирают шпеткой 5 мл исходного раствора в коническую колбу вместимостью 200 мл, добавляют 2—3 капли оксида водорода, 10 мл 0,05 М раствора трилона Б из бюретки и оставляют стоять в течение 10 мин. По истечении 10 мин добавляют в колбу 100 мл дистиллированной воды, 2 мл раствора ксиленолового оранжевого и титруют 0,05 М раствором нитрата висмута до перехода желтой окраски в ярко-красную. Одновременно ставят глухой опыт, для которого также берется 10 мл трилона Б, титруют его нитратом висмута в присутствии ксиленолового оранжевого.

Содержание оксида титана (IV), x , %, вычисляют по формуле

$$x = \frac{(a - b) T \cdot 100}{H},$$

где a — количество нитрата висмута, пошедшее на титрование 10 мл три-

лона Б, мл; b — количество азотнокислого висмута, пошедшее на титрование испытуемого раствора, мл; T — титр 0,05 М раствора нитрата висмута по оксиду титана (IV), г/мл; p — разведение; H — навеска сульфата титана и сульфата аммония, г.

Титр 0,05 М раствора нитрата висмута устанавливается по стандартному раствору соли титана (IV).

Для установления титра 0,05 М раствора нитрата висмута поступают следующим образом. Навеску 1 г химически чистой соли титана (IV), взвешенной на аналитических весах, переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 5 мл соляной кислоты (1:1) и воды до полного растворения соли, после чего объем раствора доводят до метки.

Далее поступают, как при определении содержания оксида титана (IV) в солях титана. Одновременно проводят определение содержания оксида титана (IV) в стандартном растворе весовым методом, для чего из мерной колбы отбирают пипеткой 10 мл раствора химически чистой соли титана в химический стакан вместимостью 100 мл, нагревают до температуры 60 °С, прибавляют несколько капель раствора метилового оранжевого и осаждают титан раствором аммиака (1:1). Аммиака прибавляют до изменения цвета индикатора и еще немного до появления запаха аммиака. Дают осадку немного отстояться, а затем отфильтровывают и фильтр с осадком переносят на взвешенный тигель. Фильтр подсушивают, а затем сжигают и прокаливают в муфельной печи с постепенным повышением температуры. Окончательное прокаливание проводят при температуре 1000–1100 °С. После прокаливания тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Титр T раствора нитрата висмута рассчитывают по формуле

$$T = \frac{A \cdot 10}{(a - b)},$$

где A — количество оксида титана (IV) в 1 мл стандартного раствора, г; a — количество раствора нитрата висмута, пошедшее на титрование 10 мл трилона Б, мл; b — количество раствора нитрата висмута, пошедшее на титрование 10 мл стандартного раствора, мл.

Раствор нитрата висмута готовят из металлического висмута или из соответствующей соли следующим образом.

Навеску 10,55 г металлического висмута растворяют в 50 мл азотной кислоты (плотность 1,4). Раствор разбавляют водой до 75 мл, кипятят до полного удаления оксидов азота, затем переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, прибавляют 1 г мочевины и объем его доводят до метки.

Для приготовления 0,05 М раствора нитрата висмута из его соли и установления соотношения между 0,05 М раствором трилона Б и нитрата висмута поступают так.

Навеску 24,25 г нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 50 мл азотной кислоты (плотность 1,4) при нагревании. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и объем

раствора доводят дистиллированной водой до метки. Отбирают 10 мл раствора трилона Б, прибавляют 10 мл 4 н. раствора серной кислоты, 80 мл дистиллированной воды, 0,5 мл индикатора ксиленолового оранжевого и титруют раствором нитрата висмута до перехода окраски раствора в красную. Коэффициент соотношения K вычисляют по формуле

$$K = \frac{V_1}{V_2},$$

где V_1 — объем раствора трилона Б, взятого для титрования, мл; V_2 — объем раствора нитрата висмута, пошедший на титрование, мл.

2. Определение основности

Основность определяется по отношению количества оксида титана (IV), не связанного с серной кислотой, к общему содержанию оксида титана (IV). Поэтому предварительно определяют содержание активной серной кислоты.

Для этого навеску 10 г сульфатотитаналата аммония взвешивают с абсолютной погрешностью 0,002 г, растворяют в мерной колбе вместимостью 100 мл водой, тщательно перемешивают, доводят до метки и отбирают 50 мл. Пробу титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия с индикатором бромтимоловым синим (1 мл) до появления отчетливой синей окраски без зеленого оттенка над осадком.

Содержание активной серной кислоты x_1 , %, определяют по формуле

$$x_1 = \frac{VTp \cdot 100}{H},$$

где V — объем 0,1 н. раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование, мл; T — титр 0,1 н. раствора гидроксида натрия, г/мл активной серной кислоты; p — разведение; H — навеска, г.

Основность x_2 , %, определяют по формуле

$$x_2 = \frac{(x_1 - x_2 \cdot 0,407) \cdot 100}{x_1},$$

где x_1 — содержание активной серной кислоты, %; x_2 — содержание оксида титана (IV), %; 0,407 — коэффициент пересчета серной кислоты на диоксид титана.

§ 10. ХРОМЦИРКОНИЕВОЕ ДУБЛЕНИЕ

В настоящее время большое применение находят комплексные дубители, т. е. дубители, содержащие в своем составе несколько минеральных дубителей, например, хромциркониевый дубитель.

1. Определение содержания оксида хрома

Около 10 г комплексного дубителя взвешивают в стеклянной бюксе с абсолютной погрешностью 0,002 г, количественно переносят в стакан вместимостью 100 мл и растворяют в 40—50 мл воды при нагревании до температуры 70 °С и непрерывном перемешивании в течение 40 мин (раствор А).

20 мл раствора А помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл. Приливают 150 мл воды, 10 мл серной кислоты и нагревают до кипения. Затем прибавляют 3,5—4,0 г персульфата аммония, обливают стенки колбы водой, перемешивают и кипятят 20—25 мин. Снимают колбу с плиты, вливают и нес раствор аммиака при перемешивании до перехода оранжевой окраски раствора в желтую. Выпавший осадок гидроксида тотчас же отфильтровывают через фильтр «белая лента».

Колбу, в которой проводилось осаждение, и осадок на фильтре промывают дистиллированной водой. Осадок промывают до бесцветных промывных вод, взмучивая его, и анализируют на содержание оксида циркония (IV) (см. ниже).

Фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу вместимостью 500 мл, приливают 40 мл серной кислоты, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 10 капель индикатора и титруют раствором соли Мора до перехода фиолетово-вишневой окраски раствора в зеленую.

Содержание оксида хрома x_1 , %, вычисляют по формуле

$$x_1 = \frac{V \cdot 0,002533 \cdot 500 \cdot 100}{H \cdot 20},$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора соли Мора, израсходованный на титрование, мл; 0,002533 — количество оксида хрома, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора соли Мора; H — навеска, г.

2. Определение содержания оксида циркония (IV)

Сначала готовят 0,05 М раствор нитрата висмута и определяют его коэффициент молярности. 0,05 М раствор нитрата висмута готовят следующим образом: 25 г соли помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в 50 мл азотной кислоты, объем доводят водой до метки и перемешивают.

Коэффициент молярности раствора устанавливают следующим образом: 20 мл раствора трилона Б помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, приливают 10 мл серной кислоты, 80 мл воды, перемешивают, добавляют 0,5 мл ксиленолового оранжевого и титруют раствором нитрата висмута до изменения желтой окраски раствора на красную.

Коэффициент молярности раствора нитрата висмута K_1 вычисляют из формулы

$$K = \frac{K_1 \cdot 20}{V},$$

где K — коэффициент молярности трилона Б; V — объем нитрата висмута, израсходованный на титрование, мл.

Далее для определения содержания оксида циркония (IV) поступают следующим образом.

Воронку с осадком, полученным при определении оксида хрома, устанавливают над колбой, в которой проводилось осаждение гидроксида.

Осадок растворяют, смывая его с развернутого фильтра 100 мл горячей серной кислоты из промывалки, этой же кислотой обмывают стенку колбы. Добавляют 10 мл трилона Б, нагревают раствор до кипения, кипятят 2—3 мин и охлаждают.

В колбу прибавляют 3—4 капли бромфенолового синего, приливают раствор аммиака до изменения окраски раствора на синюю, приливают 10 мл серной кислоты, 0,5 мл ксиленолового оранжевого и титруют раствором нитрата висмута до изменения желтой окраски раствора на красную.

Одновременно проводят контрольный опыт.

Содержание оксида циркония x_2 , %, вычисляют по формуле

$$x_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,006161 \cdot 500 \cdot 100}{H \cdot 20},$$

где V_1 — объем точно 0,05 М раствора нитрата висмута, израсходованного на контрольное титрование, мл; V_2 — объем точно 0,05 М раствора нитрата висмута, израсходованный на титрование избытка трилона Б в анализируемом растворе, мл; H — навеска, г.

3. Определение основности дубителя

10 мл раствора А помещают в коническую колбу вместимостью 250—300 мл, приливают 100 мл воды и кипятят 1—2 мин. Прибавляют 5 капель фенолфталеина и титруют раствором едкого натра до появления устойчивой в течение 1 мин розовой окраски.

Общую кислотность x_3 в пересчете на оксид хрома, %, вычисляют по формуле

$$x_3 = \frac{V \cdot 0,002533 \cdot 500 \cdot 100}{H \cdot 10},$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование, мл; 0,002533 — количество оксида хрома, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора гидроксида натрия, г; H — навеска, г.

Основность комплексного дубителя x_2 , %, вычисляют по формуле

$$x_2 = \frac{(0,822x_3 + x_1) - x_3}{0,822x_3 + x_1} 100,$$

где 0,822 — коэффициент пересчета оксида циркония (IV) на оксид хрома (III); x_2 — содержание оксида циркония (IV), %; x_1 — содержание оксида хрома (III), %; x_3 — кислотность, %.

§ 11. ТАНИДНОЕ ДУБЛЕНИЕ

В производственных условиях при танидном дублении контролируют pH дубильного раствора, его температуру и концентрацию танидов в растворе. Метод анализа танидов по ВЕМ из-за большой продолжительности применяют только при периодическом контроле. При текущем контроле измеряют плотность дубильных растворов и по соответствующим таблицам находят содержание танидов в растворе.

pH дубильных растворов определяют потенциометрически и при необходимости повышают сульфитом натрия.

Состояние полуфабриката контролируют по степени прокраса и виду среза. Это контроль преимущественно органолептический. Более точно определить глубину прокраса можно на срезах, окрашенных хромпиком, под микроскопом.

§ 12. ПРОЦЕССЫ, ПРЕДШЕСТВУЮЩИЕ КРАШЕНИЮ МЕХА

Крашение кожи и меха — сложный физико-механический процесс. По сравнению с крашением кожи крашение меха более трудоемкий процесс, требующий тщательного контроля. Перед крашением меха проводят подготовительные операции: нейтрализацию и протравление.

1. Нейтрализация

Цель нейтрализации — придание волосу и кожевой ткани определенного pH, наиболее благоприятного для осуществления последующих процессов протравления и крашения. Нейтрализация заключается в обработке мехового полуфабриката водными растворами щелочных реагентов (карбонатом и тиосульфатом натрия, раствором аммиака) в присутствии ПАВ.

Определение содержания аммиака. 25 мл испытуемого раствора вносят в коническую колбу и титруют 0,1 н. раствором серной или соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого. Содержание 25 %-ного водного раствора аммиака x , мл/л, рассчитывают по формуле

$$x = \frac{aK \cdot 0,0017 \cdot 1000 \cdot 10}{25 \cdot 25 \cdot 0,91},$$

где a — количество 0,1 н. раствора кислоты, израсходованное на титрование, мл; K — поправки к титру раствора кислоты; 0,0017 — количество аммиака, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора кислоты, г; 0,91 — плотность 25 %-ного водного раствора аммиака.

Определение содержания карбоната натрия. 10 мл испытуемого раствора помещают в коническую колбу вместимостью

200—300 мл, добавляют несколько капель раствора индикатора метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором соляной или серной кислоты.

Содержание карбоната натрия x , г/л, рассчитывают по формуле

$$x = \frac{aK \cdot 0,0053 \cdot 1000}{10},$$

где a — количество 0,1 н. раствора кислоты, израсходованное на титрование, мл; K — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора кислоты к точно 0,1 н. раствору; 0,0053 — количество карбоната натрия, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора кислоты, г.

2. Протравление

Протравление заключается в обработке меховых шкурок солями хрома, железа и меди для повышения прочности волоса к красителю, усиления прочности окраски при действии света, влаги, а также получения окраски различных оттенков. Наиболее распространенными для протравления являются соединения хрома (дихроматы). Концентрацию дихромата в протравной жидкости нужно тщательно контролировать и не допускать превышения нормы (до 3 г/л), которое может привести к перехромированию, т. е. к снижению интенсивности окраски и даже полному непрочному волоса.

В протравную жидкость помимо дихромата добавляют кислоту и хлорид натрия.

Определение содержания дихромата. 10 мл испытуемого раствора вносят в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 10 мл серной кислоты (1:4) и 10 мл 10 %-ного раствора йодида калия. Колбу закрывают часовым стеклом и ставят на 10 мин в темное место. Затем оттитровывают выделившийся йод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до исчезновения синего окрашивания.

Содержание дихромата x , г/л, рассчитывают по формуле

$$x = \frac{aK \cdot 0,0049 \cdot 1000}{10},$$

где a — количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование, мл; K — поправки к титру 0,1 н. раствора тиосульфата; 0,0049 — количество дихромата калия $K_2Cr_2O_7$, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата г.

Определение содержания кислоты в присутствии дихромата. 10 мл испытуемого раствора вносят в коническую колбу, разбавляют водой до 100—150 мл, кипятят и титруют 0,1 н. раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до появления слабо-розового окрашивания.

Количество кислоты (в пересчете на серную) x , г/л, рассчитывают по формуле

$$x = \frac{\left(aK_1 - \frac{bK_2}{3}\right) 0,0049 \cdot 1000}{10},$$

где a — количество 0,1 н. раствора щелочи, израсходованное на титрование кислоты и дихромата, мл; b — количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование дихромата, мл; K_1 и K_2 — поправки к титрам щелочи и тиосульфата натрия; 0,0049 — количество серной кислоты, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора щелочи, г.

Определение содержания хлорида натрия см. на с. 180.

Определение содержания пероксида водорода. При крашении окислительными красителями контролируются содержание 30 %-ного раствора пероксида водорода, хлорида натрия и аммиака.

Для определения содержания 30 %-ного раствора пероксида водорода 10 мл отфильтрованного красильного раствора помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 10 мл серной кислоты (1:4), 10 мл 10 %-ного раствора йодида калия и 2—3 капли 10 %-ного раствора молибдена аммония. Колбу закрывают часовым стеклом и оставляют в темном месте на 10 мин. Выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата в присутствии крахмала. Уравнения протекающих реакций:



Содержание пероксида водорода x , мл/л, рассчитывают по формуле

$$x = \frac{aK \cdot 0,0017 \cdot 1000 \cdot 100}{10 \cdot 30},$$

где a — количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование, мл; K — поправка к титру 0,1 н. раствора тиосульфата натрия; 0,0017 — количество пероксида водорода, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия.

§ 13. ЖИРОВАНИЕ

В результате жирования кожа приобретает определенную мягкость благодаря распределению жира в виде тончайших пленок на поверхности ее структурных элементов. Жировые прослойки препятствуют склеиванию структурных элементов, способствуют их скольжению друг относительно друга при деформациях, что повышает эксплуатационные свойства кожи и меха.

При эмульсионном жировании большое значение имеет стабильность эмульсии. Жировая эмульсия не должна разру-

шаться до проникания ее в толщу кожной ткани меха и кожаного полуфабриката. В то же время устойчивость эмульсии не должна быть слишком высокой, иначе эмульсия, проникнув в кожную ткань, может не разрушиться или разрушиться не полностью. В первом случае полуфабрикат и волосяной покров меховых шкур окажутся зажиренными, а во втором поглощение жира кожей будет неполным, что резко скажется на качестве кожи или меха.

Стабильность жировых эмульсий обычно регулируют аммиачной водой. Оптимальное значение pH жировых эмульсий 8,2—8,5.

1. Определение pH и расслаивания жировой эмульсии

Определение pH производят с помощью потенциометра со стеклянным электродом. Можно определять pH жировой эмульсии также с индикаторами.

При определении расслаивания 5 г жировой эмульсии помещают в цилиндр с притертой пробкой, доводят объем до метки (100 мл) дистиллированной водой при температуре 20 °С. Содержимое цилиндра тщательно взбалтывают в течение 1 мин и оставляют стоять на 2 ч, после чего определяют стабильность жировой эмульсии по следующим признакам:

на поверхности устойчивой эмульсии отделяется небольшой (до 10 мл) творожистый слой; остальная масса — молочно-белого или беловатого цвета;

на поверхности неустойчивой эмульсии отделяется маслянистый, а под ним творожистый слой; остальная масса — молочно-белого цвета.

2. Контроль полуфабриката в процессе жирования

При правильном проведении жирования поверхность полуфабриката и волосяной покров меховых шкур не должны быть зажиренными. При нажатии указательным пальцем на бахтармяную сторону полуфабриката, предназначенного для верха обуви, выступающие на его лицевой поверхности капельки воды должны тут же исчезнуть. Если все же в конце жирования обнаруживается зажиренность полуфабриката, то, не выгружая его, в барабан вводят в количестве 0,1 % от массы строганого полуфабриката водный раствор аммиака и продолжают процесс еще 10—15 мин.

При жировании полуфабриката, предназначенного для низа обуви, необходимо контролировать температуру (60—65 °С) магнетаемого в барабан воздуха. Подача жирующей смеси одновременно с горячим воздухом обеспечивает ее равномерное распределение в полуфабрикате. Большое значение для

нормального протекания жирования расплавленными жирами имеет влажность полуфабриката. Для равномерного и быстрого поглощения жира необходимо, чтобы влажность полуфабриката во всех его частях не превышала 40—50 %.

ГЛАВА VI

КОНТРОЛЬ ПОКРЫВНОГО КРАШЕНИЯ КОЖ

§ 1. АНАЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Дисперсии полимерных пленкообразователей оценивают по сумме показателей, приведенных ниже. Перед отбором пробы для анализа дисперсия тщательно перемешивается.

1. Определение содержания сухого остатка

3—5 г испытуемой дисперсии тщательно перемешивают стеклянной палочкой с 30 г прокаленного морского песка в предварительно тарированной фарфоровой чашке и сушат вместе со стеклянной палочкой в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы.

Содержание сухого остатка CO , %, вычисляют по формуле

$$CO = \frac{M_2}{M_1} 100,$$

где M_1 — навеска дисперсии, г; M_2 — масса сухого остатка, г.

2. Определение pH

Дисперсию разбавляют водой до содержания 4 % сухого вещества. После установления в термостате температуры разбавленной дисперсии, равной 25 °С, измеряют pH стеклянным электродом.

3. Определение устойчивости дисперсий к воздействию воды и формальдегида

Навеску связующего, содержащую 2,5 г сухого остатка, разбавляют водой до объема 20 мл в мерном цилиндре. Потом в него наливают воду или же 20 %-ный раствор формальдегида до объема 100 мл.

Наблюдают, происходят ли разделение на фазы, осаждение, коагуляция и изменение цвета, указывающие на неустойчивость дисперсии к воздействию воды или формальдегида.

Оценку результатов испытания производят через 24 и 48 ч в баллах: если после добавления формалина нет изменений — 5; слабые изменения цвета без коагуляции — 4; слабое разделение фаз — 3; слабая коагуляция — 2; коагуляция и осаждение — 1.

4. Определение устойчивости дисперсий к воздействию электролитов

К трем пробам технической дисперсии, содержащей 4 г сухого вещества, внесенным в три конические колбы, при перемешивании (взбалтывании) из бюретки по каплям приливают 1 н. раствор муравьиной кислоты, 1 н. раствор аммиачной воды, 1 н. раствор хлорида натрия.

Количество в миллилитрах раствора электролита, при котором происходит необратимая коагуляция, отнесенное к 1 г сухого вещества дисперсии, является показателем устойчивости.

5. Определение вязкости

Вязкость исходных дисперсий, а также рабочих растворов покрывных красок обычно определяют с помощью вискозиметра ВЗ-4 (с диаметром нижнего отверстия воронки $4 \pm 0,02$ мм) при температуре 20 ± 2 °С. Испытуемую пробу дисперсии тщательно перемешивают, доводят до указанной температуры и, закрыв отверстие воронки, вливают дисперсию в вискозиметр вровень с краями (избыток стекает в боковой желоб). Пену также необходимо убрать. Вместимость вискозиметра ВЗ-4 равна 100 мл. Под воронку подставляют приемный сосуд и, открыв отверстие, включают секундомер.

Количественно вязкость выражается временем истечения дисперсии. Результаты вычисляются как среднее из трех определений.

6. Определение загущаемости аммиаком

Несколько проб технической дисперсии разбавляют дистиллированной водой до содержания 13 % сухого остатка. К 300 мл каждой пробы доливают по 4 мл: дистиллированной воды, 6,25 %-ного, 12,50 %-ного и 18,75 %-ного раствора аммиака (плотность соответственно 0,972; 0,948 и 0,924 г/см³). После короткого перемешивания пробы выдерживают в течение 10 мин и 2 ч, а потом измеряют вязкость в вискозиметре Гепплера при температуре 25 °С.

Изменение вязкости (Н·с/м²) в результате добавления различных количеств раствора аммиака характеризует загущаемость.

По ускоренному методу вязкость можно определить на вискозиметре Форда с диаметром форсунки 4 мм. Перед измерением необходимо провести короткое перемешивание. В этом случае вязкость выражается временем истечения в секундах.

7. Определение поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение дисперсии определяют по методу Дю-Нуи.

Метод основан на определении усилия, необходимого для отрыва проволочного кольца при температуре 25 °С от поверхности раздела дисперсии полимера — воздух.

Предварительно калибруют прибор. Кольцо 5 (рис. 32) и чашку 4 промывают сначала спиртом, затем дистиллированной водой и высушивают. С помощью винтов 2 и 14 прибор приводят в горизонтальное положение, стальную проволоку 10 вращением винта 7 натягивают и на крючок 6 вешают кольцо 5. Вращая винт 13, устанавливают указатель 12 на нулевое деление шкалы 11. Затем винтом 8 рычаг 9 устанавливают в горизонтальное положение. Для калибровки в чашку наливают дистиллированную воду и помещают на платформу 3 прибора. Осторожным вращением винта 1 поднимают чашку к кольцу 5 так, чтобы оно только касалось поверхности воды.

Рис. 32. Прибор для определения поверхностного натяжения

Медленно вращая винт 13, отрывают кольцо от поверхности воды, в момент отрыва отмечают показания шкалы, с. Вычисляют поправочный коэффициент прибора $K = b/c$.

Таким же образом проводят определение с испытуемой дисперсией.

Поверхностное натяжение O вычисляется по формуле $O = K \cdot a$,

где K — поправочный коэффициент; a — показатель шкалы для испытуемой дисперсии; b — поверхностное натяжение дистиллированной воды (по справочнику); c — показатель шкалы для дистиллированной воды; (a , b и c измеряют при одинаковой температуре).

8. Определение плотности

Чистый и сухой пикнометр точно тарируют на аналитических весах и наполняют до переливания исследуемой дисперсией. Наполненный пикнометр термостатируют (темпе-

ратура водяной бани 20 °С). При этом нужно следить, чтобы в пикнометр не попала вода. После термостатирования в пикнометр осторожно вставляют пробку.

Переливающаяся через край дисперсия тщательно снимается фильтровальной бумагой. После вынимания пикнометра из водяной бани и подсыхания его еще раз взвешивают.

Плотность d , г/см³, рассчитывается по следующей формуле:

$$d = \frac{M_2 - M_1}{v},$$

где M_1 — масса пустого пикнометра, г; M_2 — масса наполненного пикнометра, г; v — вместимость пикнометра, см³.

§ 2. ИСПЫТАНИЯ СВОБОДНЫХ ПЛЕНОК

Пленки из дисперсий и других связующих веществ можно получать двумя способами:

1) на чистую, установленную точно в горизонтальном положении, стеклянную пластинку наливают дисперсию связующего в таком объеме, чтобы получилась пленка толщиной 0,20—0,25 мм. При использовании модифицированного казеина дисперсия связующего наливается на полиэтиленовую подложку. Сушка проводится при комнатной температуре;

2) металлический обруч диаметром 10 ± 2 см обтигивают целлофаном, предварительно смоченным водой. При этом получается совершенно гладкая поверхность. На эту поверхность наливают связующее (из расчета 12 г сухого вещества). Металлический обруч аккуратно потряхивают до тех пор, пока дисперсия не распределится равномерно на целлофане. Целлофан снимают с металлического обруча, и пленку высушивают при комнатной температуре.

Для кондиционирования пленки после сушки выдерживают при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности воздуха $65 \pm 5\%$ в течение 24 ч. Для ускоренного старения пленки выдерживают при температуре 70 °С в течение 24 ч в сушильном шкафу, а затем еще 24 ч при температуре 20 °С и относительной влажности воздуха 100 %. Кондиционирование пленок, подвергнутых старению, продолжается 48 ч.

Отлитые пленки субъективно оценивают по цвету, липкости, мутности, трещинам и другим свойствам, наблюдения записываются в журнале испытания.

1. Определение предела прочности и удлинения при растяжении

После кондиционирования исходные и подвергнутые старению образцы пленки толщиной 0,20—0,25 мм, шириной 10 мм и длиной 100 мм растягивают на динамометре при рабочей длине 20 мм и скорости растяжения 100 мм/мин.

Определяют напряжение при удлинении на 100 и 300 %. После кондиционирования в течение 24 ч определяют остаточное удлинение и параллельно предел прочности и максимальное удлинение (при разрыве). Расчет ведется по следующим формулам:

$$\sigma_{100} = \frac{P_{100} \cdot 100}{ab};$$

$$\sigma_{300} = \frac{P_{300} \cdot 100}{ab}; \quad \sigma_p = \frac{P_{\max} \cdot 100}{ab};$$

$$\varepsilon_{\max} = \frac{(l_2 - l_1) 100}{l_1}; \quad \varepsilon_{\text{ост}} = \frac{(l_3 - l_1) 100}{l_1},$$

где σ_{100} и σ_{300} — напряжение при удлинении 100 и 300 %, Н/мм²; P_{100} и P_{300} — нагрузка при удлинении на 100 и 300 %, Н; a — толщина пленки, мм; b — ширина пленки, равная 5 мм; $P_{\max}$ — нагрузка в момент разрыва, Н; σ_p — предел прочности, Н/мм²; l_1 — исходная длина, равная 20 мм; l_2 и l_3 — длина рабочей части в момент разрыва и после 24 ч выдержки, мм; $\varepsilon_{\max}$ — максимальное удлинение (при разрыве), %; $\varepsilon_{\text{ост}}$ — остаточное удлинение, %.

Для испытания пленок обычно используют динамометр Поляни (рис. 33) при скорости растяжения 4—6 м/мин. Усилие растяжения фиксируется с помощью упругой стальной пластинки 5 определенной толщины, помещенной на две опоры 4 и 9. Пластинка должна быть помещена углублением (керном) сверху. Снизу к середине пластинки прикасается шуп 16 индикатора 6. В процессе растяжения образца пластинка прогибается и усилие передается на индикатор 6.

Образец 12 имеет форму двойной лопаточки, общая длина его 50 мм, длина рабочей части 25 мм. Он закрепляется в клеммах верхнего 11 и нижнего 13 зажимов. Верхний зажим 11 в рабочем положении находится на предохранительном рычажке — консоли 7 и не должен касаться пластинки. В рабочем положении шуп 8 верхнего зажима помещается в керн пластинки. Нижний зажим подвижной и соединен с винтом, который через систему зацеплений приводится во вращение от мотора. Привод и мотор динамометра — реверсивные, т. е. позволяют опускать и поднимать нижний зажим. При испытании образца нижний зажим перемещается вниз, передавая растягивающее усилие на образец.

Фиксация винта в рабочем положении осуществляется с помощью гайки 15 зацепления с лимбом; полный оборот лимба соответствует 1 мм удлинения образца. Стрелка 2, соединенная с нижним зажимом 13, указывает на шкале 3 величину удлинения.

Прибор снабжен термостатирующей камерой 14, устанавливаемой на площадке 1, что позволяет проводить испытания при повышенной температуре.

Работа на динамометре начинается с подбора и калибровки пластинки из того набора, который прилагается к прибору. Необходимо установить ту пластинку, при которой разрыв образца достигается за 0,5—0,8 оборотов стрелки индикатора. Если прогиб пластинки соответствует более чем одному обороту стрелки индикатора, то такую пластинку нельзя применять.

Жесткость пластинки в пьютонках записывают в журнал. Пластинку устанавливают кернером вверх, шуп индикатора приводят в соприкосновение с нижней стороной пластинки, стрелка индикатора должна быть в нулевом положении.

В верхнем зажиме, находящемся на предохранителе, осторожно закрепляют образец, к нижнему концу образца подводят зажим 13 и закрепляют. Затем верхний зажим снимают с предохранителя и ставят на пластинку.

Вставлять образец в клеммы нужно так, чтобы длина рабочего участка составляла точно 25 мм, а расстояние между клеммами было 20—23 мм, поэтому образец несколько прогибается. Чтобы привести образец в вертикальное положение, делают несколько холостых оборотов, учитывая, что при каждом обороте лимба расстояние между клеммами увеличивается на 1 мм. Включают мотор и проверяют расстояние между клеммами с помощью металлической линейки. Если оно равно 25 мм, то на шкале удлинений отмечают нулевую точку (например, 10 мм), от которой и ведут отсчет величины удлинения.

После этого включают мотор и снимают показания индикатора в зависимости от числа оборотов лимба вплоть до необходимой нагрузки или до разрыва образца.

По полученной серии показателей строят кривую $\sigma = f(\varepsilon)$. Расчеты ведут по приведенным выше формулам.

2. Определение плотности швовок полимера пленки

Для достижения необходимой термостойкости полиакрилатных пленок полимер структурируют путем специальных обработок или вводя сомономер, способный образовывать поперечные связи.

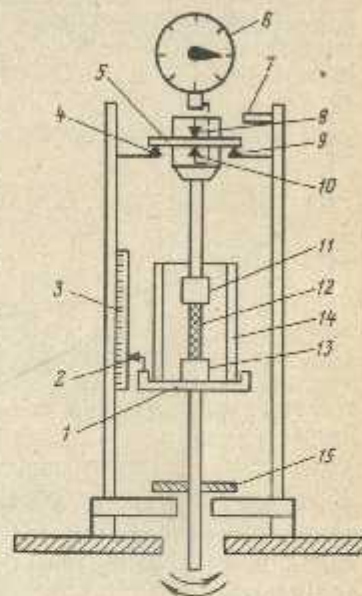


Рис. 33. Динамометр Поляни

Степень структурирования (плотность сшивки) является важной характеристикой полимеров, применяемых для отделки кожи. Равновесный модуль E_{∞} зависит от концентрации поперечных сшивок в единице объема полимера:

$$E_{\infty} = \frac{3RT\rho}{M_c}$$

где R — газовая постоянная, равная 8,32 Дж/(град·моль); T — абсолютная температура °К; ρ — плотность полимера, г/см³; M_c — средняя молекулярная масса участка цепи между сшивками.

Равновесный модуль рассчитывают из уравнения, описывающего равновесную деформацию полимеров:

$$\sigma_{\infty \text{ рел}} = E_{\infty} \epsilon.$$

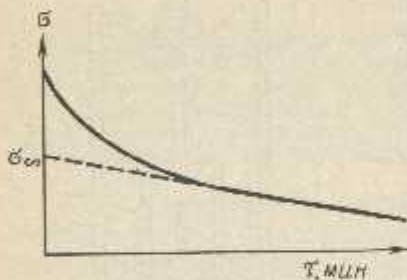


Рис. 34. График релаксации напряжения

индикатора). В течение первого часа показания следует снимать с интервалом 15—20 с, затем — через 20 мин. При появлении 3—4 одинаковых показаний индикатора запись прекращают.

По средним данным (из четырех образцов) строят графическую зависимость $\sigma_{\infty} = f(t)$ (рис. 34). Экстраполяцией линейного участка кривой на ось ординат находят σ_{∞} , рассчитывают равновесный модуль, а затем — среднюю молекулярную массу участка цепи между поперечными сшивками, т. е. плотность поперечных сшивок.

3. Набухаемость пленок в органических растворителях и в воде

При определении набухаемости пленок в органических растворителях используется образец площадью 4 см² после кондиционирования. Взвешенный образец пленки в чашке Петри погружают на 2 ч в соответствующий растворитель (этанол, бутилацетат, ацетон, керосин с температурой кипения 130—200 °С), потом слегка обсушивают и снова взвешивают. Набухание определяется по увеличению массы, выраженному

в процентах от исходной. Если вследствие сильного набухания или гелеобразования массу образца невозможно определить, то это необходимо отметить в журнале.

Для определения набухаемости в воде используют образец пленки площадью от 20 до 30 см². Кондиционированные образцы пленок взвешивают и погружают в чашку Петри с дистиллированной водой на 1 ч, затем их вынимают из воды, слегка обсушивают фильтровальной бумагой и снова взвешивают. Определяют увеличение массы. Далее образцы выдерживают еще 24 ч в воде, взвешивают и сушат (24 ч) в эксикаторе над силикагелем, кондиционируют и снова взвешивают.

Вычисляя увеличение массы после 2- и 24-часового набухания в воде в процентах к исходной массе и потере массы высушенного и кондиционированного образца по сравнению с исходной, это соответствует количеству вымываемых водой. Расчет ведут следующим образом:

$$Q_2 = \frac{M_2 - M_1}{M_1} 100; \quad Q_{24} = \frac{M_{24} - M_1}{M_1} 100 - A;$$

$$A = \frac{M_1 - M_2}{M_1} 100,$$

где M_1 — масса кондиционированного образца, г; M_2 и M_{24} — масса набухшего образца через 2 и 24 ч, г; M_3 — масса высушенного и кондиционированного образца, г; Q_2 и Q_{24} — набухание за 2 и 24 ч, %; A — количество вымываемых водой, %.

Для определения линейного набухания в воде берут образец диаметром 56 мм, погружают его в чашку Петри с дистиллированной водой. Через 1 и 24 ч замеряют увеличение диаметра, которое относят к исходному значению.

4. Определение светостойкости пленок

Размеры образца для определения светостойкости пленки должны быть достаточными для точной оценки цвета.

Образец пленки подвергается облучению под кварцевой лампой на расстоянии 30 см и течение 8, 16 и 24 ч. После этого определяют изменения окраски по сравнению с необлученным образцом.

Светостойкость пленки оценивается по пятибалльной системе путем сравнения с необлученными образцами с применением типовой серой шкалы. Светостойкость образцов, не изменивших цвета, оценивается 5 баллами.

§ 3. АНАЛИЗ ПИГМЕНТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

1. Осаждаемость

Стабильность пигментных концентратов характеризуется устойчивостью пигментов к осаждению. Осаждаемость пигментов количественно выражается отношением

в процентах массы пигмента, выпавшего в осадок за определенное время центрифугирования, к его исходной массе.

Предварительно определяют содержание сухого остатка пигментного концентрата. Пробу концентрата (25—30 г) тщательно перемешивают и помещают в металлические или пластмассовые пробирки, которые затем вставляют в гнезда держателей центрифуги. После 5-минутного центрифугирования при скорости 40 с⁻¹ определяют содержание сухого остатка в декантате.

Осаждаемость x , %, вычисляют по формуле

$$x = \frac{a-b}{a} 100,$$

где a — содержание сухих веществ в исходном концентрате, г; b — то же, в декантате после центрифугирования, г.

2. Укрывистость

Предварительно подготавливают стеклянные пластинки (размером 9×12 см), промывая их спиртом, затем эфиром, высушивая и взвешивая на аналитических весах, а также двухцветный фон — лист белой плотной бумаги, по размерам равный стеклянной пластинке, разделенный на шесть прямоугольников, три из них в шахматном порядке закрашивают черной тушью. В фарфоровой чашке пигментный концентрат разбавляют водой до плотности 1,040 г/см³ и плоской мягкой кистью наносят на стеклянную пластинку. Первый слой наносят вдоль пластинки и как можно быстрее разравнивают, после этого пластинку осторожно сушат, держа в горизонтальном положении. Второй слой наносят в поперечном направлении. Во избежание размывания нижнего слоя по одному и тому же участку кистью проводят только один раз. Пластинку снова сушат. Так повторяют до тех пор, пока на подложенном под стекло фоне при рассеянном свете два контрастных цвета не перестают быть различимыми.

Укрытую пластинку снова взвешивают на аналитических весах (на торцах и обратной стороне пластинки не должно быть концентрата). Количественно укрывистость, г/м², выражается массой концентрата, необходимой для полного укрытия поверхности площадью 1 м².

$$y = \frac{b-a}{S},$$

где a — масса стеклянной пластинки, г; b — масса пластинки с покрытием, г; S — площадь пластинки, м².

Таким же методом определяют и укрывистость рабочих растворов покрывных красок.

§ 4. АНАЛИЗ ПРОПИТЫВАЮЩИХ ГРУНТОВ

1. Определение скорости проникания грунта в полуфабрикат

Из чепрачной части полуфабриката после шлифования на расстоянии 13 см от линии хребта и 35 см от линии, соединяющей впадины задних лап, отбирают образец площадью 8,0×5,0 см и размечают его на клетки размером 15×15 мм.

В штативе на высоте 50 мм от образца кожи устанавливают медицинскую пинетку с диаметром оттянутого конца 1,0—1,5 мм.

Каплю рабочего раствора пропитывающего грунта из пипетки наносят в центр клетки и по секундомеру отмечают время с момента попадания капли на поверхность полуфабриката до полного впитывания. Берется среднее значение из всех определений. Грунт считается пригодным, если продолжительность впитывания 3—5 с.

Параллельно измеряется диаметр пятна, оставшегося после впитывания капли грунта. Он характеризует смачивающую способность рабочего раствора пропитывающего грунта.

Скорость проникания и смачивающая способность грунта в первую очередь зависят от присутствия в нем пенетратора, а также от характера поверхности полуфабриката.

Выполнение определения:

1. Составляют грунты с содержанием пенетратора 10, 20, 30, ..., 70 % от массы полимера, входящего в состав грунта, и определяют скорость проникания грунта, как указано выше. Строят график зависимости скорости проникания от дозировки пенетратора.

2. Составляют грунты с различными пенетраторами (ПН-ЭС, аммолан и др.) или эмульгаторами и сравнивают их проникающую способность. При постоянном расходе пенетратора составляют пропитывающие грунты, варьируя полимеры, т. е. применяя латекс ДММА-65-1ГП, дисперсию МХ-30, эмульсию МБМ-3, акриловую эмульсию № 1 и др.

Определяют скорость проникания этих грунтов и диаметр пятна.

3. Берут два образца одной и той же нешлифованной кожи. Один из них шлифуют, а на другом оставляют естественную лицевую поверхность. Определяют изменение скорости проникания грунта в результате шлифования.

2. Определение пришивающей способности грунта

Пришивающая способность характеризует способность грунта снижать отдушистость и устранять отмин кожи.

В ЦНИИКПе разработаны два количественных метода оценки степени отдушистости кож для верха обуви.

1. Из исследуемого топографического участка кожи вырезают полоску размером 40×3 мм и измеряют ее толщину в трех точках. Для проведения определения необходимо иметь набор пластинок толщиной 3 мм с отверстиями различного диаметра, выбираемого в зависимости от толщины кожи. Для испытания берут пластинку с таким отверстием, чтобы после вкладывания в него (по окружности) образца кожи диаметр просвета был равен 13 мм. Образец должен плотно прилегать к отверстию. Пластинку с образцом с помощью проекционного фонаря проектируют на экран и планиметром определяют длину профиля a (контур) поверхности изогнутого по окружности образца на половине окружности отверстия.

В качестве модели неотдушистой кожи можно использовать полоску резины такой же толщины, как и кожа. В этом случае длина контура будет b .

Степень отдушистости, %, рассчитывают по соотношению:

$$C_o = \frac{a-b}{b} 100.$$

2. Метод основан на определении средней высоты складок (морщин) при изгибе образца кожи в круглом отверстии, как описано выше, также с помощью проекционного устройства. Чтобы получить истинное значение высоты складок h , из полученного среднего значения вычитают толщину самой кожи b .

Среднюю высоту складок, мм, вычисляют по формуле

$$h_{cp} = \frac{h_1 + h_2 + \dots + h_n}{n},$$

где n — число определений.

Степень отдушистости, %

$$C_o = \frac{h_{cp}}{b} 100.$$

§ 5. КОНТРОЛЬ КОЖЕВЕННОГО ПОЛУФАБРИКАТА ПЕРЕД ПОКРЫВНЫМ КРАШЕНИЕМ

Состояние поверхности кожевенного полуфабриката в значительной степени предопределяет качество покрытий, а следовательно, и качество кожи в целом. Влияние подготовки полуфабриката на свойства покрытий особенно сильно сказывается при использовании покрывных красок на основе водных дисперсий полимеров. В связи с выработкой кож с искусственной лицевой поверхностью (облагороженные кожи) в значительной степени изменились требования к покрытиям.

Кожевенный полуфабрикат с шлифованной поверхностью отличается неравномерной структурой, а иногда характеризуется различной степенью гидрофильности. Чрезмерно гидро-

фильная поверхность полуфабриката способствует глубокому прониканию покрывных красок, в результате чего кожа может получиться жесткой. В то же время гидрофобная поверхность ухудшает смачивание полуфабриката покрывными красками, что может привести к снижению адгезионных свойств покрытия.

Большое влияние на качество покрытия оказывает также фильтрующая и всасывающая способность полуфабриката. Учитывая их, можно подбором соответствующих компонентов покрывной краски регулировать глубину проникания грунтов или покрывных красок, что особенно важно при выработке кож с искусственной лицевой поверхностью.

Упругопластические свойства кожевенного полуфабриката, подготовка его поверхности к последующему покрывному крашению, заряд поверхности структурных элементов кожи также влияют на качество покрытий. Чем меньше разность потенциалов между заряженными частицами дисперсий и структурными элементами поверхности влажного полуфабриката, тем больше глубина проникания дисперсии. С этой точки зрения такие подготовительные операции, как нейтрализация, крашение, жиrowание и додублирование могут в значительной мере повлиять на величину заряда поверхности кожи.

Для характеристики влияния указанных выше факторов на поверхностные свойства полуфабриката ЦНИИКИом рекомендовано перед покрывным крашением определять: краевой угол смачивания, объемное поглощение воды при капиллярном всасывании, электрокинетический потенциал (ζ -потенциал), характеризующий заряд волокон кожи.

1. Определение краевого угла смачивания

Краевой угол смачивания лицевой поверхности кожевенного полуфабриката каплей водной дисперсии полимера и кинетика изменения этого угла во времени определяются с помощью микроскопа. На лицевую поверхность образца (до и после шлифования) наносят каплю 10 %-ной водной дисперсии полимера.

Тубус 1 (рис. 35) микроскопа устанавливают в горизонтальном положении так, чтобы столик 9 находился в вертикальном положении. Под углом 90° к столику прикрепляют специальное приспособление 12, на площадку которого помещают объект 11 (кусочек кожи размером 15×5 мм).

Окуляр 2 микроскопа снабжен транспортиром 3 и стрелкой 4. В нее также впаяна тонкая проволока — риска 5. В начальном положении стрелка является продолжением риска и соответствует нулевому делению транспортира. Площадка, на которой находится кожа, должна быть параллельна риску, что достигается вращением винта 6 и окуляра 2. На образец наносят

каплю 10 испытуемого материала. С помощью винтов грубой 6 и тонкой 7 наводки регулируют четкость изображения.

Стрелку 4 транспортера устанавливают в такое положение, чтобы она и риска служили касательной к капле жидкости на границе соприкосновения с кожей. Угол, показанный стрелкой, является краевым углом смачивания. Скорость изменения угла смачивания во времени служит характеристикой гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности кожи.

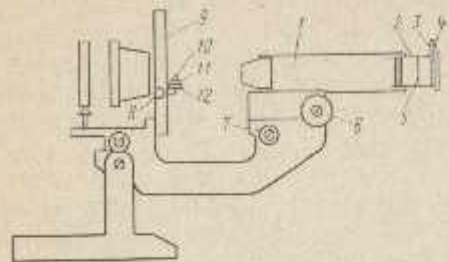


Рис. 35. Прибор для определения краевого угла смачивания кожаного полуфабриката

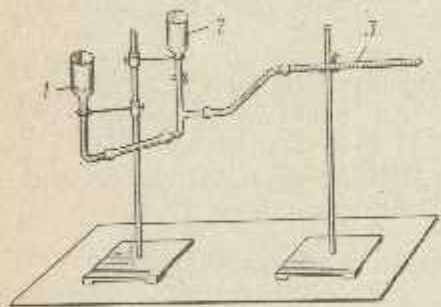


Рис. 36. Прибор для определения объемного поглощения воды при капиллярном всасывании

помещенную между ними делительную воронку 2 с краном для заполнения всей системы водой.

Перед началом испытаний систему заполняют водой и край делительной воронки закрывают. При этом пористый слой фильтровальной воронки насыщается водой. Уровень воды в градуированной трубке стоит на нулевом значении. На поверхность фильтра помещают испытуемый образец, который сразу же начинает поглощать влагу, и включают секундомер. Вода, которую поглощает образец, может быть забрана только из бюретки, поэтому по степени убывания воды в ней можно установить скорость объемного поглощения воды образцом со строго определенной поверхностью.

2. Определение объемного поглощения воды при капиллярном всасывании

Определение заключается в измерении объема воды, проникающей в единицу времени через лицевую поверхность кожаного полуфабриката. Схема прибора изображена на рис. 36.

В одном штативе закрепляют пористый фильтр № 2, имеющий форму поронки, в другом — горизонтально расположенную градуированную бюретку 3, цену делений которой выбирают в зависимости от точности измерения. Концы воронки 1 соединен с градуированной бюреткой 3 через

Определяют скорость объемного поглощения воды лицевой поверхностью полуфабриката. Чтобы не происходило поглощения воды кожей через торцовые стороны, на них наносят полихлорвиниловую пленку. Подготовленный образец размером 20×20 мм помещают лицевой стороной на фильтр, накладывают сверху груз массой 20 г (для более равномерного соприкосновения лицевой поверхности образца с поверхностью фильтра) и включают секундомер. В течение первых 5 мин изменение объема воды в градуированной трубке отмечают ежеминутно. Через 5 мин груз снимают и уменьшение объема воды отмечают каждые 5 мин в течение 1,5 ч. Строят график изменения объемного поглощения, мл, во времени, мин.

3. Определение ζ -потенциала полуфабриката

Определение ζ -потенциала кожаного полуфабриката производят электроосмотическим методом. Прибор (рис. 37) состоит из двух стеклянных трубок 2 с вертикаль-

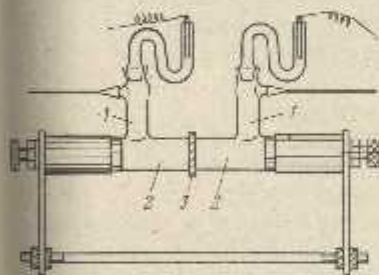


Рис. 37. Прибор для определения электрокинетического потенциала кожи

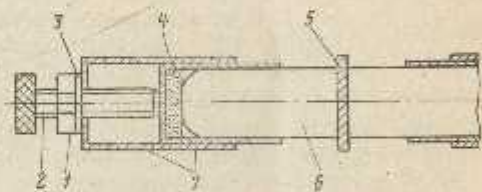


Рис. 38. Зажимное устройство прибора для определения электрокинетического потенциала кожи

1 — гайка; 2 — болт; 3 — шайба; 4 — резиновая прокладка; 5 — образец кожи; 6 — стеклянная трубка; 7 — стальное ступица

ными коленами 1. Стеклянные трубки соединены зажимным устройством, схема которого изображена на рис. 38.

Для определения ζ -потенциала из отгузочной части кожи вырезают образец в виде круга диаметром 30 мм и помещают его лицевой поверхностью в сторону положительного электрода между стеклянными трубками и прокладками из полиэтилена. Затем обе трубки через колена заполняют дистиллированной водой. Через пробки в колена вставляют платиновые электроды, соединенные со стабилизированным источником высокого напряжения. Между пробками и жидкостью в колена не должно быть воздушной прослойки.

Под капилляры подставляют взвешенные стаканчики и подводят к системе электрический ток, сила которого во избежание

электролиза не должна превышать 10 мА. Под действием тока жидкость в капиллярах перемещается к одному из электродов и вытекает в стаканчик.

Определяют продолжительность прохождения тока через систему и массу жидкости, вытекающей из капилляра. Производят девять таких определений (если результаты совпадают, можно ограничиться тремя).

Величину ξ -потенциала определяют по формуле

$$\xi = \frac{4\pi\eta K v}{ID} 300^2,$$

где η — коэффициент вязкости среды, П; K — удельная электропроводность, Ом⁻¹·см⁻¹; v — скорость истечения жидкости через образец кожи, см/с; I — сила тока, А; D — диэлектрическая проницаемость среды (протекающей жидкости); 300 — переводный коэффициент для расчета ξ -потенциала, В.

Знак заряда поверхности волокон кожевенного полуфабриката определяют по направлению смещения жидкости к аноду или катоду.

§ 6. ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ РАБОЧИХ РАСТВОРОВ ПОКРЫВНЫХ КАЗЕИНОВЫХ КРАСОК

1. Приготовление раствора казеина

Для удобства расчетов на производстве готовят обычно 10 %-ный водный раствор казеина.

В посуду определенной вместимости засыпают расчетное количество казеина, заливают 8-кратное (от массы казеина) количество воды при температуре 50—80 °С, все тщательно перемешивают и оставляют для набухания на 3—4 ч. После достаточного набухания (размягчения зерен казеина) добавляют водный раствор аммиака в количестве 10 % или буру — 16 % от массы сухого казеина и растворяют казеин при температуре 60—65 °С при постоянном перемешивании до получения вязкой массы. После полного растворения казеина раствор разбавляют водой до 10 %-ной концентрации.

Бывают случаи, когда при соблюдении указанных выше условий казеин хорошо набухает, но не растворяется, что свидетельствует о повышенной кислотности казеина. В этом случае набухший казеин следует промыть (слить жидкость, добавить такое же количество воды, все тщательно перемешать, еще раз слить воду, добавить водный раствор аммиака и т. д.).

2. Приготовление раствора кровяного альбумина

Готовят раствор кровяного альбумина 10 %-ной концентрации. Расчетное количество кровяного альбумина заливают водой при температуре 37—40 °С (при температуре

выше 40 °С может наступить свертывание) и оставляют для набухания на 2—3 ч, после чего смесь тщательно размешивают до полного растворения альбумина. При плохой растворимости кровяного альбумина время набухания увеличивают и добавляют водный раствор аммиака до 10 % от массы сухого альбумина.

3. Приготовление раствора шеллака

Готовят раствор шеллака 10 %-ной концентрации. Расчетное количество сухого шеллака заливают горячей водой, добавляют расчетное количество щелочных реагентов и кипятят при постоянном помешивании до полного растворения.

Количество щелочных реагентов, необходимых для растворения шеллака, %:

Тетраборат натрия	20—30	Гидрокарбонат натрия	7
Водный раствор аммиака	20	Карбонат натрия	5

После охлаждения с поверхности раствора снимают образовавшуюся пленку воска, раствор фильтруют и добавляют воду до 10 %-ной концентрации. Готовить и хранить раствор шеллака в железной посуде не рекомендуется во избежание коагуляции.

§ 7. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПОКРЫВНЫХ КРАСОК НА ОСНОВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Покровные краски на основе эмульсионных пленкообразователей приготавливают с использованием пигментных концентратов и связующих (казеина, шеллака, эмульсионных пленкообразователей и др.).

В зависимости от назначения краски на основе эмульсионных пленкообразователей делятся на пигментированные грунты и покрывные краски.

В пигментные концентраты, подобранные под цвет отделываемого полуфабриката, добавляют определенное количество растворенных или диспергированных в воде связующих веществ (шеллака, казеина, восковой эмульсии и др.).

В эту смесь добавляют 1/3 или 1/2 требуемого количества воды. Отдельно смешивают пленкообразователи (дисперсии полимеров) и при интенсивном перемешивании вводят их в приготовленную смесь пигментных концентратов с вспомогательными добавками. Затем полученную композицию разбавляют водой до требуемой по регламенту плотности. При наличии в составе покрывной композиции красителей их растворяют отдельно и вводят в пигментный концентрат. Дальнейший порядок приготовления покрывной композиции с красителями аналогичен изложенному выше.

1. Определение термостойкости

Термостойкость покрытия определяется температурой, при которой происходят растрескивание и сдвиг покрытия в процессе испытания. Этот показатель определяется на специальном приборе, сконструированном в ЦНИИКПе. Рабочим органом прибора является конус 1 (рис. 39), который в процессе испытания нагревается с помощью электронагревателя 4 и прижимается к образцу кожи 3 с покрытием. Ползунок 2, в котором закреплен образец, совершает относительно инструмента возвратно-поступательное движение с постоянной скоростью. После каждого хода ползунок останавливается в исходном положении, что дает возможность наблюдать за изменением состояния покрытия. Давления на образец кожи и скорость движения ползунка соответствуют условиям термических обработок обуви на обувных фабриках.

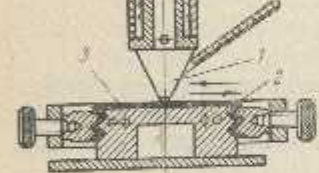


Рис. 39. Основной рабочий орган прибора для определения термостойкости покрытия на коже

Для испытания вырезают два образца из стандартного участка в форме прямоугольника размером 100×18 мм. Предварительно образцы выдерживают в эксикаторе над серной кислотой (плотностью 1,30—1,32) в течение 24 ч. Затем образец закрепляют в ползунке специальными винтами, опускают на кожу конус 1, нагретый до температуры 50°C , и в таком положении выдерживают в течение 1 мин. После этого включают ползунок и наблюдают за изменением покрытия через каждые 5°C повышения температуры.

Термостойкость покрытий на кожках хромового дубления для верха обуви из шкур крупного рогатого скота и козляны, равная температуре 130°C , считается отличной, 115 — 120°C — хорошей и 100 — 105°C — удовлетворительной.

2. Определение устойчивости к многократному изгибу

Устойчивость покрытия на коже к многократному изгибу определяют на приборе ИПК-2. Этот показатель характеризуется числом изгибов образца кожи до появления дефектов на покрытии.

Прибор ИПК-2 состоит из корпуса 1 (рис. 40, а), установленного на четырех ножках, нижних зажимов 7, верхних зажимов 6, переключателя 2 скоростей, счетчика 3 импульсов и приспособления 4 для переключения скорости. Внутри корпуса имеются коробка скоростей и электродвигатель. Вращение механизма коробки скоростей осуществляется от электродвигателя через соединительную муфту. Коробка скоростей рассчитана на четыре частоты вращения: 50, 75, 100 и 150 мин^{-1} . Для переключения скоростей на ходу прибора поднимают приспособление 4,

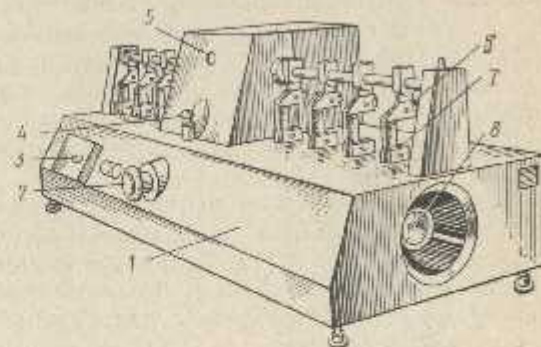
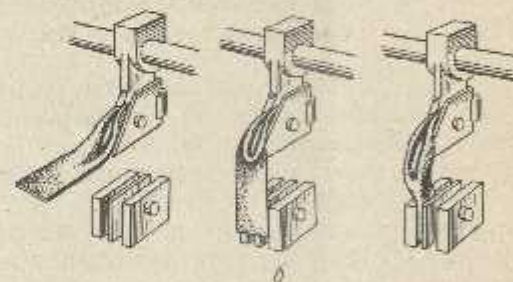


Рис. 40. Прибор ИПК-2 для определения устойчивости покрытия на коже к многократному изгибу (а) и схемы закрепления образцов на приборе (б)



затем переключатель 2 скоростей устанавливают на необходимую скорость и опускают приспособление 4 в исходное положение. Установка верхних зажимов в нулевое положение 5 осуществляют ручкой вала электродвигателя 8.

Для испытания из стандартного участка вырезают прямоугольные образцы кожи размером 45×80 мм и выдерживают их в течение 24 ч в эксикаторе над серной кислотой (плотностью 1,30—1,32). Затем образец сгибают в середине в продольном направлении, вставляют в верхний зажим прибора и зажимают винтом (рис. 40, б). Часть образца, возвышающуюся над зажимом, отворачивают вниз за зажим так, чтобы край изгиба спадал вертикально вниз. Свободный конец образца без натяжения закладывают в нижний зажим и плотно зажимают винтом.

На приборе ИПК-2 одновременно можно испытывать восемь образцов. В зависимости от условий эксперимента выбирают одну из четырех частот вращения (50, 75, 100 или 150 мин⁻¹).

Проверку лицевой поверхности образцов кож производят при выключенном приборе и дополнительном освещении. Испытания заканчивают по достижении устойчивости к многократному изгибу, равной 500 изгибам для кож, выработанных из шкур свиного сырья; 800 изгибам для кож из козчины; 1500 изгибам для кож из шкур крупного рогатого скота. Испытания лаковых кож заканчивают при появлении трещин.

Лицевую поверхность лаковых кож осматривают после 3000 изгибов. При отсутствии нарушения покрытия испытания продолжают, образцы проверяют через каждые 500 изгибов. При отсутствии нарушения покрытия и после 7000 изгибов испытания продолжают, а образцы проверяют через каждую 1000 изгибов.

Оценку результатов испытания всех кож, кроме лаковых, производят в балльной системе: 4 балла — отсутствие трещин; 3 балла — мелкая сетка; 2 балла — мелкие трещины без разрушения поверхности кожи и без осыпания покрытия; 1 балл — явно выраженная трещина с разрушением поверхности кожи и осыпанием покрытия.

3. Определение устойчивости к сухому и мокрому трению

Метод определения устойчивости покрытия на коже к сухому и мокрому трению заключается в истирании лицевой поверхности образца кожи до нарушения покрытия. Определение этого показателя проводят на приборе ИПК-1.

Прибор состоит из корпуса 1 (рис. 41), установленного на четырех ножках 2, три из которых регулируются. В корпусе имеется уровень 3 для установки прибора в горизонтальное положение. На передней части корпуса внизу расположены кнопки управления. Кнопка 4 служит для включения прибора, кнопка 5 — для пуска прибора с вращением шпинделя 6 по часовой стрелке, кнопка 7 — с вращением шпинделя против часовой стрелки. На передней части корпуса сверху находятся счетчик 8 и ручки 9 и 10 для установки нулевого положения счетчика. Тумблер 11 служит для включения и выключения счетчика. В нижней части корпуса расположен стол 12, в котором зажимается испытуемый образец кожи. Внутри шпинделя 6 вставляется войлочная подушка 13. Подъем или опускание шпинделя производится путем поворота ручки 9 на 180°. Через червячный редуктор, который находится внутри корпуса и соединен через муфту с валом электродвигателя, шпиндель приводится во вращение. При испытании на верхней части шпинделя 6 устанавливается груз 14 массой от 0,7 до 2,5 кг.

Образцы кож для определения устойчивости покрытия к сухому и мокрому трению отбирают из участков, прилегающих к месту отбора проб для физико-механических испытаний (ГОСТ 938.0—75). Образцы имеют форму круга диаметром 40 мм.

Перед проведением испытания вырубленный образец (диаметром 25 мм) войлока выдерживают в воде при комнатной температуре не менее 4 ч. В 200 мл воды замачивают не более 10 образцов войлока.

Намокший войлок подсушивают следующим образом: образец на фильтровальной бумаге (8 слоев) кладут на стол прибора и на него опускают шпиндель на 3 с. Затем подсушенный войлок вставляют в паз шпинделя.

Образцы кож закрепляют на столе прибора. На закрепленный образец кожи опускают шпиндель с войлоком. Счетчик устанавливают на 0 и включают прибор.

Испытания проводят без дополнительной нагрузки на шпиндель. Образцы проверяют через каждые 100 оборотов, для эмульсионного покрытия через каждые 20 оборотов, периодически меняя направление вращения шпинделя. Испытания заканчивают при появлении первого признака нарушения (сдира) покрытия. При отсутствии нарушения покрытия испытания прекращают после 500 оборотов для кож с нитроэмульсионным покрытием и после 200 оборотов для кож с эмульсионным покрытием.

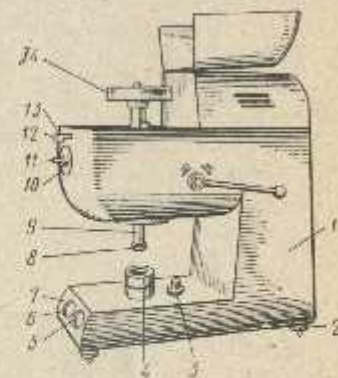


Рис. 41. Прибор ИПК-1 для определения устойчивости покрытия на коже к сухому и мокрому трению

4. Определение адгезии покрытия к сухой и мокрой коже

Для характеристики прочности прилипания покрытия на основе эмульсионных пленкообразователей и нитролаков следует производить испытание на 5—10 кожах из партии.

От каждой кожи (из припольных участков) отбирают по два образца размером 7×5 см. Выстиранные и выглаженные полоски миткаля такого же размера равномерно намазывают клеем (из расчета около 5 г на 50 см² площади) с помощью стеклянной палочки или острого шпателя. В качестве клея используют раствор полиметилакрилата в толуоле и бутиловом спирте (90:10). Затем ткань проклеенной стороной накладывают на кожу и приклеивают ее таким образом, чтобы клей

ранномерно распределится по всей поверхности, не выдавливался из нее и чтобы между тканью и кожей не оставалось пузырьков воздуха. Образцы подсушивают на воздухе при температуре 20 °С, прессуют и подсушивают в сушильном шкафу при температуре 50—60 °С в течение 3—4 ч.

После остывания склеечных поверхностей проверяют на пригодность к испытанию. Пригодными считаются те склеечные образцы, в которых при пробе на отрыв покрывная пленка остается на поверхности ткани и отрыв происходит на границе сцепления покрытия с кожей. Из пригодных для определения склеек выштамповывают полоски шириной 1 см и длиной 7 см. Перед испытанием на расслаивание на одном из концов каждой из полосок намечают рабочий участок длиной 5 см, который в свою очередь разделяют поперечными линиями на 5 участков длиной 1 см. Затем каждую полоску вручную расслаивают с одной стороны до начала рабочего участка.

Четыре склеечных образца подвергают испытанию на расслаивание в сухом состоянии, а четыре других погружают в теплую воду (температура 60 °С) на 3 ч.

Прочность прилипания сухих и мокрых склеек испытывают, отрывая ткань от кожи на разрывной машине РМ-3. При расслаивании склеек отмечают нагрузки, при которых происходит отрыв в конце 1-, 2-, 3- и 4-го участков. За результат испытания принимают четыре сухих или четырех мокрых склеек принимают среднее арифметическое из четырех найденных средних нагрузок по каждой склейке. Адгезия выражается в ньютонх на сантиметр.

5. Определение адгезии на адгезиометре МК-1 (ЧССР)

Принцип действия адгезиометра МК-1 (рис. 42) основан на регистрации усилия отрыва от кожи пленки покрытия, причем последняя остается на стеклянной пластинке.

Для определения адгезии на стеклянную пластинку (размером 43×10 мм и толщиной $1,9 \pm 0,1$ мм) и на образец отделанной кожи (размером 15×70 мм) наносят тонкий слой клея (адгезива). Стеклянная пластинка плотно прижимается к образцу так, чтобы между ними не оставалось пузырьков воздуха. Край пластинки на 4 мм должен выступать (рис. 43, а). Склейку (пластинкой вверх) кладут на горизонтальную поверхность и выдерживают 5 мин под грузом 49 Н, избыток клея по краям удаляют. После этого склейки зажимают в винтовой пресс и оставляют на 3 ч в термостате при температуре 70 ± 2 °С.

Затем склейки вынимают из прессы, боковые края образца выравниваются точно по граням пластинки (см. рис. 43, б), на свободном конце его пробивают отверстие и выдерживают еще 1 ч при комнатной температуре на воздухе.

За 10 мин до определения адгезиометр включается в сеть

при этом зажигается сигнальная лампочка. Натягивая за свободный конец образец отслаивают от стеклянной пластинки на длину 5 мм (рис. 43, в). Склейку вставляют в держатель, а противоположный (свободный) конец образца зацепляют крючком за отверстие. С помощью каретки держатель отводят вправо, пока конец образца не натянется (см. рис. 42, б). Стрелка ре-

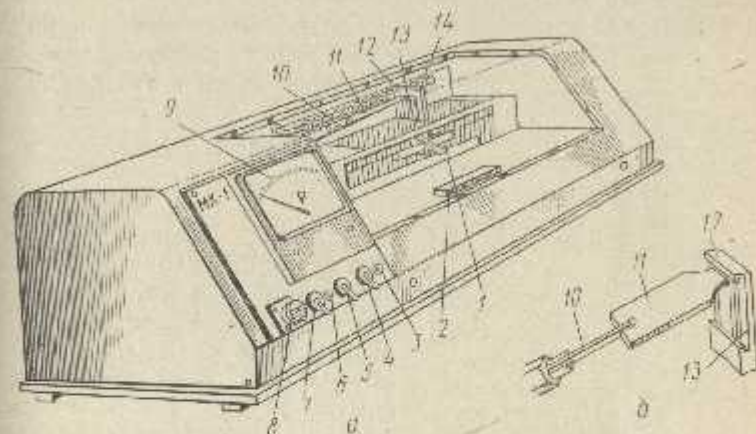


Рис. 42. Общий вид (а) и рабочая часть (б) адгезиометра МК-1:

1 — каретка; 2 — гнездо для лампы; 3 и 6 — сигнальные лампочки; 4 — выключатель мотора; 5 — выключатель шкалы; 7 — главный выключатель прибора; 8 — корректор для последовательной регистрирующей системы; 9 — измерительная шкала; 10 — крючок; 11 — испытуемый образец; 12 — держатель; 13 — стеклянная пластинка; 14 — радиатор

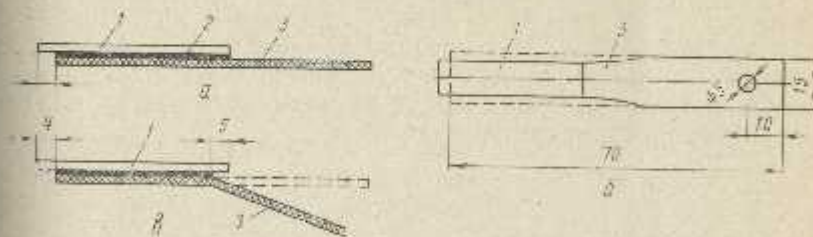


Рис. 43. Склейки, окончательная форма и предварительный надпил образца: 1 — стеклянная пластинка; 2 — слой клея; 3 — образец кожи

гистрирующего устройства должна быть на нуле. При включении мотора загорается вторая сигнальная лампочка, держатель начинает перемещаться вправо, а пленка покрытия остается на стекле, отделяясь от поверхности образца кожи. Усилие, необходимое для отрыва, указывается на шкале прибора и может записываться регистрирующим устройством (МК-2) в течение всего испытания. Величину адгезии (Н/см) фиксируют в тот

момент, когда свободный конец образца окажется под прямым углом к стеклянной пластинке (рис. 44).

Испытанию подвергают 10 образцов, в расчет принимают лишь те образцы, у которых отрыв покрытия происходит по всей площади. На величину адгезии большое влияние оказывает вид клея и толщина его слоя. Рекомендуется клей типа эпоксидной или меламиновой смолы.

В ЦНИИКП этот прибор несколько видоизменен и приспособлен для разрыва склеенных образцов кожи с тканью.

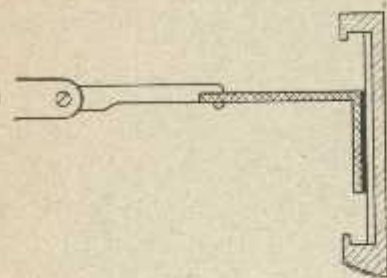


Рис. 44. Положение крючка адгезиометра в момент замера адгезии

6. Определение толщины покрытий на коже

Толщину покрытий определяют условно по массе покрывной краски, мг, приходящейся на 1 дм² кожи. Образцы кожи размером 3×10 см, вырезанные из огузовочной части, помещают на чистое стекло и обильно смачивают с бахтармянной стороны органическим растворителем (ацетоном, бутилацетатом) в случае применения

нитроцеллюлозных красок и красок на основе эмульсионных пленкообразователей или теплым 1%-ным раствором едкого натра в случае применения казеиновых красок. Набухшую или растворившуюся краску с поверхности кожи тщательно снимают ножом или скальпелем, не допуская срезания волокон кожи, и количественно переносят во взвешенные и высушенные бюксы, которые высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 65—70 °С.

ГЛАВА VII

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОЖЕВЕННОГО И МЕХОВОГО СЫРЬЯ, КОЖИ И МЕХА

Целью химического анализа кожевенного и мехового сырья, кожи и меха является определение содержания их составных частей: влаги, гольевого вещества, минеральных веществ, жировых веществ и др. Результаты химического анализа используются при характеристике качества сырья, кожи и меха.

Содержание составных частей кожевенного и мехового сырья зависит от происхождения и условий жизни животных, с которых сняты шкуры (шкурки), и характера первичной обработки, особенно метода консервирования.

Поскольку составные части шкуры (шкурки) переходят в кожу или мех, показатели, определяемые при химическом анализе кожи и меха, также зависят от указанных факторов, но особенно тесно они связаны с процессом производства кожи и меха. Например, полученные из одного и того же сырья кожи для верха повседневной обуви (ядовка хромового дубления) и обуви рабочей (юфть яловочная) резко отличаются по содержанию жировых веществ (соответственно около 5—6% и не менее 22%). В зависимости от назначения кожа и мех должны иметь определенный химический состав.

Содержание основных составных частей кожевенного и мехового сырья, кожи и меха нормировано государственными стандартами и техническими условиями. Всякое заметное отклонение от норм, установленное в результате химического анализа, указывает на изменения в технологическом процессе производства кожи и меха или первичной обработки сырья.

Таким образом, результаты химического анализа кожи и меха служат для контроля правильности проведения отдельных технологических процессов и этим способствуют получению кожи и меха однородного качества.

§ 1 ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОЖЕВЕННОГО И МЕХОВОГО СЫРЬЯ

Химическое исследование является одним из основных методов оценки качества кожевенного и мехового сырья. В результате химического анализа определяют содержание влаги, минеральных, белковых, жировых и консервирующих веществ в сырье, а также шерсти и нерастворимых примесей, что необходимо при составлении баланса белков в технологическом процессе.

Для проведения химического анализа от каждого из трех образцов шкуры (см. гл. I) после их взвешивания отрезают полоски шириной 4 мм. Полоски разрезают поперек на две части, измельчают на кусочки с длиной сторон 3—4 мм и помещают в две стеклянные банки с притертыми пробками. При выполнении анализа одну из двух параллельных навесок берут из первой банки, другую — из второй.

1. Определение содержания влаги

Методы определения содержания влаги в кожевенном и меховом сырье основаны, как правило, на сушке измельченных (а иногда достаточно крупных) образцов и отличаются способами сушки, ее температурным режимом и продолжительностью.

Высушивание навески сырья в сушильном шкафу при температуре 135 °С требует не менее 8 ч. Повышение температуры

до 170—180 °C дает возможность сократить продолжительность сушки до 1 ч.

К ускоренным методам определения содержания влаги в кожевенном и меховом сырье относится также метод сушки с помощью лампы инфракрасного излучения. Инфракрасные лучи легко проникают в сырье и быстрее, чем при конвекционной сушке, удаляют влагу. Один из главных недостатков этого метода — отсутствие объективного показателя конца сушки, вследствие чего возможен перегрев сырья вплоть до термического разложения.

Электрометрические экспресс-методы определения содержания влаги в сырье с помощью электровлагомеров разных конструкций не обеспечивают достаточной точности и воспроизводимости результатов. Это связано с тем, что на величину омического сопротивления шкуры влияет не только ее влажность, но и содержание консервирующих веществ, толщина и другие факторы.

На практике наибольшее применение для определения содержания влаги в сырье нашли следующие методы: кратковременная сушка в сушильном шкафу при относительно высокой температуре и сушка методом открытой дистилляции.

Сушка в сушильном шкафу. 3—3,5 г измельченного сырья взвешивают на аналитических весах в доведенной до постоянной массы и тарированной алюминиевой бюксе и сушат в сушильном шкафу при температуре 170—180 °C в течение 1 ч. После охлаждения в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция до температуры 20 °C бюксу с навеской взвешивают и вычисляют влажность сырья x , %, по формуле

$$x = \frac{a-b}{a} 100,$$

где a — навеска сырья до сушки, г; b — масса сырья после сушки, г.

Экспериментально доказано, что при указанных условиях сушки влага полностью удаляется из навески сырья.

Абсолютная погрешность метода составляет $\pm 0,3$ %, относительная 1 %.

Сушка методом открытой дистилляции. Этот метод особенно рекомендуется при определении влажности сырья с большим содержанием жировых веществ. Во время сушки такого сырья в сушильном шкафу при температуре выше 150 °C происходит окислительное разложение жировых веществ и улетучивание продуктов окисления, что искажает результаты определения содержания влаги. Сушку методом открытой дистилляции проводят при температуре около 170 °C, однако окисления жировых веществ в сырье при этом не происходит. При выполнении анализа по этому методу навеску сырья погружают в устойчивое к действию кислорода воздуха дистиллирующее вещество, и та-

ким образом с воздухом она не соприкасается. В качестве дистиллирующего вещества могут быть использованы растительные масла (подсолнечное, хлопковое или касторовое), парафин. Основное требование к ним — сохранение постоянной массы при нагревании и слабое вспенивание. Перед проведением анализа дистиллирующее вещество нужно прогреть в течение 2 ч при температуре около 200 °C, а затем охладить.

В доведенную до постоянной массы и тарированную алюминиевую бюксу (или фарфоровую чашку) наливают около 15 г растительного масла (или парафина). Точную массу масла определяют на аналитических весах по разности массы бюксы с маслом и пустой бюксы. Затем в бюксу с маслом помещают 3,5—4,5 г измельченного сырья, взвешенного на аналитических весах. Бюксу с содержимым ставят на электрическую плитку с закрытой спиралью, нагретую до 165 °C; крышка при этом должна быть закрыта неплотно. Через 15 мин после начала нагревания крышку снимают, помещают на плитку рядом с бюксой и повышают температуру до 170 °C (но не выше). Нагревание при высокой температуре продолжают обычно 2—3 мин. Окончание нагревания определяют по прекращению выделения пузырьков на поверхности масла.

Бюксу закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Если наблюдается расхождение в параллельных определениях, бюксы снова нагревают в течение 10 мин при температуре 165 ± 5 °C, охлаждают и взвешивают.

Содержание влаги в сырье x , %, определяют по формуле

$$x = \frac{a-b}{H} 100,$$

где a — масса бюксы с маслом и навеской сырья до нагревания, г; b — масса бюксы с маслом и навеской сырья после нагревания, г; H — навеска сырья, г.

Относительная погрешность метода — около 1 %.

Контроль температуры сушки осуществляют по термометру, помещенному в контрольную бюксу с 15 г масла.

Описанный метод может быть использован при анализе сырья различного консервирования (мокросоленого, сухосоленого, пресно-сухого).

2. Определение содержания жировых веществ

При определении содержания жировых веществ в кожевенном и меховом сырье используют метод экстрагирования их органическими растворителями с последующей сушкой и взвешиванием остатка жира. Экстрагирование чаще всего проводится в аппарате Зайченко. Анализ и расчет содержания жировых веществ выполняется так же, как и при определении содержания жировых веществ в коже и кожаной ткани меха

(см. с. 198). Для экстрагирования берут 3—4 г измельченного сырья. Метод экстрагирования достаточно точен, но длителен и трудоемок.

Разработанный в ЦНИИКП новый рефрактометрический экспресс-метод определения содержания жировых веществ в сырье позволяет ускорить анализ в 5—6 раз. Сущность этого метода заключается в экстрагировании жировых веществ из шкуры монобромнафталином при нагревании с последующим определением показателя преломления полученного раствора жировых веществ. Этот показатель находится в прямой зависимости от содержания жировых веществ в растворе.

Высокая температура кипения монобромнафталина (281 °C) позволяет проводить извлечение жировых веществ из шкуры при температуре 100 °C.

3—3,5 г измельченного сырья (навеску берут на аналитических весах) равномерно распределяют пинцетом по дну алюминиевой бюксы, доведенной до постоянной массы и тарированной. Из бюретки по каплям заливают 3 мл монобромнафталина так, чтобы вся проба оказалась смытой растворителем. Бюксу закрывают крышкой и помещают в сушильный шкаф, нагретый до 100 °C. Через 30 мин стеклянной палочкой сдвигают навеску к одному краю бюксы (палочку оставляют в бюксе) и ставят ее в сушильном шкафу наклонно для стекания раствора жировых веществ. Спустя 10 мин бюксу вынимают из шкафа, стеклянной палочкой наносят 2—3 капли раствора на призму рефрактометра и определяют показатель преломления (см. гл. IV), по которому рассчитывают содержание в навеске жировых веществ x , %. Расчет ведут по формуле

$$x = \frac{Vd(n_m - n_{p,ж})1000}{Hn_{p,ж}n_{ж}}$$

где V — объем монобромнафталина, мл; d — плотность монобромнафталина, г/см³ (при 20 °C $d=1,482$); n_m — показатель преломления монобромнафталина (при 20 °C $n_m=1,6582$); $n_{p,ж}$ — показатель преломления раствора жировых веществ в монобромнафталине при температуре 20 °C; $n_{ж}$ — показатель преломления жира при температуре 20 °C; H — навеска сырья, г.

Показатель преломления жира $n_{ж}$ определяют заранее; причина его зависит от вида шкур. Например, при температуре 20 °C для говяжьего жира $n_{ж}=1,4566$, для свиного жира $n_{ж}=1,4677$.

Если определение проводят при температуре выше 20 °C, то вводят поправки в соответствии с формулой, приведенной на с. 88. При этом исходят из того, что при повышении температуры на 1 °C показатель преломления жидких масел и монобромнафталина понижается на 0,00037, твердых жиров на 0,00035.

3. Определение содержания гольевого вещества

Понятие «гольевое вещество» кожевенного и мехового сырья принято отождествлять с понятием «основной белок шкуры — коллаген». Кроме коллагена в состав шкуры входят и другие белковые вещества как волокнистые (эластин, ретикулин), так и глобулярные (альбумины, глобулины, муцины, мукоиды). Поэтому определение содержания гольевого вещества (коллагена) непосредственно в шкуре по содержанию в ней общего азота (по Кьельдалю) неприменимо.

По этой же причине нельзя принимать за гольевое вещество остаток после удаления из шкуры жировых, минеральных и консервирующих веществ, нерастворимых примесей, шерсти.

Методы определения содержания гольевого вещества в сырье основаны на глубоком кислотном гидролизе образцов шкуры, количественном определении в гидролизате оксипролина с последующим пересчетом на коллаген и на выплавлении коллагена шкуры в кислой среде, количественном определении желатина с последующим пересчетом на коллаген.

Определение по оксипролину. В сушильном шкафу при температуре 120—125 °C около 1 г измельченной шкуры гидролизуют в ампуле 6 н. раствором соляной кислоты в течение 8 ч. Гидролизат переносят из ампулы в мерную колбу вместимостью 500 мл, доводят объем содержимого колбы до метки, после чего фильтруют через бумажный фильтр, и первые порции фильтрата отбрасывают. 25 мл фильтрата пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, нейтрализуют щелочью в присутствии фенолфталеина и доводят объем раствора в колбе до метки. Далее поступают так же, как и при определении содержания оксипролина в растворимых белках (см. с. 45). Содержание гольевого вещества рассчитывают путем умножения количества оксипролина, определенного колориметрически, на коэффициент 7,8.

Относительная погрешность опыта ± 3 —5 %.

Определение по выплавлению желатина. Сущность метода заключается в выплавлении коллагена в кислой среде при кипячении. В этих условиях глобулярные белки коагулируют и вместе с шерстью отделяются фильтрованием от раствора желатина. Содержание гольевого вещества определяют по концентрации желатина в растворе колориметрированием его биуретовых комплексов или по содержанию азота.

Около 10 г измельченного сырья помещают в коническую колбу вместимостью 250—300 мл и заливают 150 мл 0,5 %-ного раствора соляной кислоты. Колбу соединяют с обратным холодильником, нагревают ее содержимое до кипения на электрической плитке и переносят на песчаную баню. Выплавление продолжается 1 ч. Затем раствор фильтруют через воронку с ватным тампоном, предварительно высушенным и взвешенным,

в мерную колбу вместимостью 500 мл. Коническую колбу, в которой проводилось выплавление, и ватный тампон промывают горячей дистиллированной водой в четыре приема порциями по 75—90 мл, доводят объем содержимого колбы до метки и определяют количество гольевого вещества колориметрическим методом или по содержанию общего азота.

Колориметрический метод основан на том, что при добавлении к щелочному раствору белка раствора сульфата меди возникает фиолетовое окрашивание (биуретова реакция). Появление окраски объясняется образованием в растворе окрашенных комплексов, в которых ион меди координирован с пептидной группой белка. Колориметрирование окрашенных растворов можно производить на любом фотоколориметре.

Калибровочную кривую строят по желатину пищевому, содержащему не менее 98 % белка.

0,4—0,5 г желатина, взвешенного на аналитических весах (в пересчете на массу абсолютно сухого вещества), помещают в химический стакан, заливают 50 мл теплой дистиллированной воды и оставляют для набухания на 30 мин. Затем стакан помещают на водяную баню при температуре 50—60 °C для полного растворения желатина и периодически перемешивают содержимое стакана стеклянной палочкой.

Раствор из стакана количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и после тщательного взбалтывания переливают в бюретку. После этого готовят серию растворов разной концентрации. В десять мерных колб вместимостью 100 мл наливают из бюретки раствор желатина в количестве 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 мл, разбавляют его, приливая примерно до половины колбы дистиллированную воду, прибавляют по 1 мл 10 %-ного раствора едкого натра и 5 %-ного раствора сульфата меди, доводят объем содержимого колбы до метки и тщательно перемешивают. Растворы выдерживают в течение 20 мин в темном месте, фильтруют через бумажные складчатые фильтры в конические колбы и фотоколориметрируют с желтым светофильтром.

На основании полученных данных строят калибровочную кривую, откладывая по оси абсцисс концентрацию желатина, а по оси ординат — показания фотоколориметра.

Пользуясь калибровочной кривой, определяют содержание гольевого вещества в испытуемом растворе (после выплавления).

5 мл заливают в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют примерно до половины колбы дистиллированную воду и при помешивании 1 мл 10 %-ного раствора едкого натра и 1 мл 5 %-ного раствора сульфата меди, доводят объем колбы до метки, перемешивают и оставляют в темном месте на 20 мин. Затем раствор фильтруют через бумажный складчатый фильтр и фотоколориметрируют.

Содержание гольевого вещества x , %, в сырье вычисляют по формуле

$$x = \frac{aV \cdot 100}{HV_1},$$

где a — концентрация желатина, найденная по калибровочной кривой, г/мл; H — навеска сырья г; V — объем раствора выплавленного желатина (500 мл); V_1 — объем раствора, взятого для фотоколориметрирования (5 мл).

Относительная погрешность метода 1,3 %, абсолютная $\pm 0,36$.

Определение содержания азота в выплавленном желатине производят методом Кьельдаля, обычным или в модификации Конвея.

4. Определение содержания минеральных веществ

Содержащиеся в кожевенном и меховом сырье минеральные вещества принято определять в виде золы после сжигания навески шкуры. Парные шкуры содержат сравнительно небольшое количество минеральных веществ (в среднем около 0,5 %). Количество минеральных веществ в консервированных шкурах зависит от метода консервирования. При консервировании мокросолением, сухосолением, кислотнo-солевым методом содержание минеральных веществ в шкурах резко увеличивается.

Это создает определенные трудности при определении содержания золы. С одной стороны, большое количество минеральных веществ в шкуре замедляет ее озоление, с другой — часть их может улетучиться при сжигании, что исказит результаты определения. В связи с этим при определении содержания золы в шкурах указанных методов консервирования предусматривается предварительное обугливание навески с последующим выщелачиванием горячей водой и окончательным прокаливанием.

Около 4 г сырья, взвешенного на аналитических весах, помещают в доведенный до постоянной массы и тарированный тигель, ставят его в холодную муфельную печь и при слабом нагревании осторожно доводят навеску до состояния полного обугливания (черная масса). Затем тигель переносят в химический стакан с 50 мл горячей дистиллированной воды и кипятят на электрической плитке или газовой горелке в течение 15 мин. После окончания выщелачивания тигель споласкивают дистиллированной водой и подсушивают в сушильном шкафу, а содержимое стакана фильтруют через бумажный беззольный фильтр (фильтрат собирают).

Осадок на фильтре промывают дистиллированной водой до исчезновения в промывных водах ионов хлора; промывные воды приливают к фильтрату.

Фильтр помещают в тот же тигель, выдерживают его в сушильном шкафу до полного удаления влаги, а затем прокалывают в муфельной печи при слабом нагревании до удаления черных включений (частишек угля). В прокаленный и охлажденный тигель частями пылесосят фильтрат и упаривают его насухо на водяной бане.

Когда фильтрат будет полностью перенесен в тигель и упарен, тигель прокалывают в течение 1 ч в муфельной печи, поступая так же, как и при определении содержания золы в коже или кожаной ткани меха (см. с. 185). Расчет содержания золы, %, проводят аналогично.

Определение содержания золы в шкурах пресно-сухого консервирования выполняют методом сжигания и прокалывания, т. е. промежуточное выщелачивание навески шкуры не производят.

5. Определение содержания хлорида натрия

Содержание хлорида натрия определяют обычно в шкурах, консервированных мокрым солением, сухим солением, а также кислотно-солевым методом. Содержание хлорида натрия дает возможность судить о качестве консервирования.

Определение содержания хлорида натрия в шкуре можно производить из золы после сжигания навески, из водной вытяжки измельченных образцов или в гидролизате. Наиболее точные результаты дает первый метод. При определении содержания хлорида натрия методами объемного анализа водной вытяжки из навески шкуры или ее гидролизата могут быть получены завышенные результаты вследствие расхода титрованных растворов на реакцию с белками или продуктами их распада.

При определении содержания хлорида натрия используют золу, полученную в процессе определения ее содержания в сырье (см. с. 185). После проведения анализа на содержание золы тигель с содержимым помещают в химический стакан вместимостью 250 мл с горячей дистиллированной водой и нагревают в течение 5—10 мин до кипения. После этого тигель обмывают дистиллированной водой и полученный раствор фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу вместимостью 500 мл. Фильтрат охлаждают, объем его доводят дистиллированной водой до метки и определяют в нем содержание хлорида натрия, как и при анализе никельной жидкости (см. с. 118).

Количество хлорида натрия, содержащегося в 500 мл раствора, выражают в процентах от навески сырья.

Кроме описанного метода для определения содержания хлорида натрия в сырье может быть использован рефрактометрический метод, разработанный в ЦНИИКП. Этот метод предусматривает озоление навески сырья, извлечение из золы хлорида натрия горячей водой с последующим определением его количества с помощью рефрактометра.

§ 2. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОЖИ И МЕХА

Различные виды кожи и меха по химическому составу различаются не только количественно, но и качественно (например, они содержат естественные, искусственные и синтетические жировые вещества). Несмотря на это, если принять, что сумма всех компонентов равна 100 %, состав различных видов кожи и меха можно выразить следующим образом.

Для недубленой кожи (сыромяти, пергамента), кожаной ткани меха, кожи минерального дубления, не наполненной полимерами или другими органическими веществами и выработанной без применения растительных и синтетических дубителей, а также для голыя

$$B + MB + ЖВ + ГВ = 100\%,$$

где B , MB , $ЖВ$, $ГВ$ — содержание соответственно влаги, минеральных веществ, жировых веществ и голыяго вещества, %.

Для кож, выдубленных танидами и синтанами, одними или в комбинации с минеральными дубящими веществами, не наполненных полимерами,

$$B + MB + ЖВ + ГВ + D_{\text{св}} + B_{\text{орг}} = 100\%,$$

где $D_{\text{св}}$ — дубящие связанные; $B_{\text{орг}}$ — вещества органические, вымываемые водой.

Если в технологическом процессе предусмотрено додубливание или наполнение полуфабриката полимерами, последние также являются составной частью кожи или кожаной ткани меха.

Таким образом, видно, что многие компоненты состава кожи и меха различных видов являются одноименными. Это позволяет применять при их анализе одинаковые методы исследования.

Подготовка образцов, отобранных из определенных участков одной или нескольких кож или меховых шкурок для химического анализа, заключается в их измельчении на кусочки со сторонами длиной от 0,5 до 5,0 мм. С образцов из меховых шкурок состригают волос. Степень измельчения образцов оказывает влияние на результаты анализа.

Кожи для низа обуви измельчают с помощью специальных машин, из которых наиболее удобна машина конструкции Шебекинского кожевенного завода (рис. 45). Главным рабочим органом этой машины является ножевой вал 1, в который под углом 10° к оси вала зачеканены четыре стальные полоски — ножи 2. На ножах нарезаны зубья, свободно проходящие при вращении вала через соответствующие вырезы неподвижного ножа 4. Образцы кожи измельчают, прижимая их к ножевому валу, вращающемуся с частотой около 0,7 с⁻¹, и передвигая

вдоль его оси. Измельченные образцы собирают в выдвижной ящик 3, расположенный под ножевым валом.

Кожу для верха обуви и кожаную ткань меха измельчают ножом или ножницами.

Для полного химического анализа масса измельченного образца должна быть не менее 35 г для кож, выдубленных с участием танинов и синтанов, и около 22 г для кожи минерального дубления и для кожаной ткани меха.

Нельзя измельчать кожи на деревянной подложке, так как в образец могут попасть частички древесины, которые не удаляются полностью даже при тщательном просеивании через сито.

Измельченный образец помещают в банку или колбу с притертой пробкой и тщательно перемешивают.

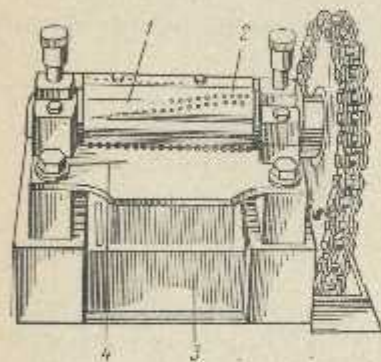


Рис. 45. Машинка для измельчения образцов кожи

Необходимо строго следить, чтобы сосуд с измельченным образцом при выполнении анализа был плотно закрыт и открывался только в момент взятия навесок. Несоблюдение этого правила может привести к изменению влажности измельченного образца в ходе анализа и, как следствие этого, к изменению процентного содержания всех остальных составных частей.

Каждый из компонентов состава кожи и кожаной ткани меха, за исключением гольевого вещества, определяют в двух параллельных навесках. Опре-

деление содержания гольевого вещества ведется в трех параллельных навесках. Окончательный результат анализа рассчитывается как среднее арифметическое из параллельных определений с точностью до первого десятичного знака. При этом, если второй десятичный знак равен или меньше 5, он отбрасывается, а если больше 5 — отбрасывается с прибавлением единицы к первому десятичному знаку.

1. Определение содержания влаги

Кожа и кожаная ткань меха являются гигроскопичными материалами. Содержание влаги в них зависит от относительной влажности и температуры окружающего воздуха. Каждой относительной влажности воздуха при данной температуре соответствует определенное содержание влаги, называемое равновесной влажностью. На содержание влаги в коже и мехе оказывают влияние характер дубления и природа применяемых

для наполнения веществ. Согласно государственному стандарту выпускаемые кожи и мех должны содержать влаги не более 16 %. Изменение содержания влаги оказывает влияние на площадь, толщину, предел прочности при растяжении, сжатии, на упругоэластические свойства кожи и меха и т. д. Поэтому всякое определение свойств кожи и меха должно вестись с учетом их влажности. От содержания влаги в коже и кожаной ткани зависит процентное содержание всех остальных составных частей. При сравнении химического состава двух или нескольких кож либо образцов кожаной ткани результаты анализа должны быть пересчитаны на определенное условное содержание влаги. Для такого пересчета необходимо знать содержание влаги в образцах в данный момент.

Содержание влаги в коже и кожаной ткани меха определяют путем измерения потери массы измельченного образца, высушиваемого при температуре 128—130 или 100—105 °C. В первом случае сушка протекает интенсивнее и анализ ускоряется. Однако кожи, содержащие более 18 % несвязанных жировых веществ, например юфть, сыромять, высушиваются только при температуре 100—105 °C. Это связано с тем, что при сушке измельченного образца сильножированной кожи при более высокой температуре потеря массы обуславливается не только испарением влаги, но и частичным улетучиванием несвязанных жировых веществ, а содержание влаги оказывается завышенным.

Около 2—2,5 г измельченного образца взвешивают на аналитических весах в доведенной до постоянной массы и тарированной стеклянной или алюминиевой бюксе и сушат в сушильном шкафу при указанной выше температуре. По истечении 30 мин бюксу переносят в эксикатор с прокаленным хлоридом кальция для охлаждения до комнатной температуры, после чего взвешивают. Последующие сушки (в течение 15 мин), охлаждение и взвешивание повторяются до достижения постоянной массы бюксы с навеской. При этом разность последующего и предыдущего взвешиваний не должна превышать 0,0010 г.

Если сушка проводится при температуре 100—105 °C, первый период ее удлиняется до 4 ч, а каждый последующий до 2 ч.

Иногда при доведении бюксы с навеской до постоянной массы наблюдается увеличение массы за счет окисления составных частей кожи или кожаной ткани. Для расчета содержания влаги берут наименьшую массу бюксы с высушиваемой навеской.

Содержание влаги x , %, определяют по формуле

$$x = \frac{a - b}{a} 100,$$

где a — навески кожи или кожаной ткани до сушки, г, b — масса кожи или кожаной ткани после сушки, г.

Результаты анализа считаются приемлемыми, если отклонения параллельных определений от среднего арифметического составляют не более $\pm 0,2\%$.

Ниже приведена рекомендуемая форма записи хода и результатов определения влаги сушкой в сушильном шкафу.

Проба 1-я Проба 2-я

Масса бюксы после 1-й сушки, г	
» » » 2-й » г	
» » » n-й » г	
Постоянная масса бюксы, г	
Масса бюксы с навеской, г	
Навеска, г	
Масса бюксы с навеской после 1-й сушки, г	
» » » » 2-й » г	
» » » » n-й » г	
Постоянная масса бюксы с навеской после сушки, г	
Потеря влаги при сушке, г	
Содержание влаги, %	
Среднее содержание влаги, %	

Для определения содержания влаги в коже и мехе кроме описанного могут применяться и другие методы: сушка в токе горячего воздуха или с помощью лампы инфракрасного излучения, экспресс-методы с использованием различных по конструкции электровлажномеров, дистилляционный метод и др. Эти методы определения влажности кожи и меха значительно сокращают продолжительность анализа, однако не всегда обеспечивают достаточную точность определения.

Сущность определения содержания влаги дистилляционным методом заключается в том, что влага вытесняется из высушиваемого материала органической жидкостью и количественно улавливается в специальном приборе. Применяемая органическая жидкость (толуол, ксилол) не смешивается с водой, не вступает в химическое взаимодействие с материалом и имеет температуру кипения выше температуры кипения воды. Дистилляционный метод рекомендуется применять при определении содержания влаги в сильножированных кожах. Определения содержания влаги в коже и кожаной ткани меха этим методом проводят на приборе, изображенном на рис. 46.

Навеску кожи или кожаной ткани меха около 5 г (взвешивание с абсолютной погрешностью 0,001 г) помещают в колбу 1 и заливают 100 мл толуола. Колбу соединяют с приемником 2 (градуйрованная пробирка с конической нижней частью), которая в свою очередь присоединена к холодильнику 3. Прибор укрепляют на штативе, пускают в холодильник воду и нагревают содержимое колбы до кипения. Нагревание следует проводить так, чтобы из холодильника в колбу падали 2-4 капли воды в секунду. Отгонка продолжается 2 ч, причем за 5 мин до ее окончания приток воды в холодильник прекращают. Медной проволокой, промытой и нагретой в растворе толуола,

удаляют капли воды со стенок трубки холодильника, а затем промывают трубку через верх 20 мл горячего толуола.

После охлаждения жидкости в приемнике до температуры 20-22 °С измеряют количество отогнанной воды (пикный слой) с абсолютной погрешностью до 0,01 мл.

Содержание влаги x , %, определяют по формуле

$$x = \frac{V}{H} 100,$$

где V — объем воды в приемнике, мл; H — навеска кожи или кожаной ткани, г.

2. Определение содержания минеральных веществ

Минеральные вещества в очень небольших количествах переходят в кожу и кожаную ткань меха из шкуры. Основная масса их вводится в кожаный и меховой полуфабрикат в виде натриевых, кальциевых, магниевых, хромовых, алюминиевых и других солей в процессе выделки кожи и меха. По содержанию минеральных веществ в коже и мехе можно судить о правильности проведения отдельных технологических процессов: обеззоливания, дубления, промывки после нейтрализации и др.

Чрезмерное содержание минеральных веществ в коже и мехе нежелательно. Содержащиеся в большом количестве растворимые в воде минеральные вещества при носке обуви под действием попеременного обводнения и высушивания выступают на поверхность кожи и кристаллизуются в виде солевых налетов. Это вызывает садку лицевого слоя кожи и ухудшает внешний вид обуви.

Кожи, выдубленные с применением минеральных дубителей, обычно содержат значительно больше минеральных веществ, чем кожи таннидного дубления. Это объясняется тем, что основную массу минеральных веществ в коже минерального дубления составляют дубящие вещества.

Содержащиеся в коже и кожаной ткани меха минеральные вещества определяют в виде золы путем осторожного озоления измельченной навески. Озоление проводят в фарфоровых тиглях. В научных исследованиях применяют платиновые тигли, озоление в которых протекает быстрее и равномернее.

2-2,5 г измельченной кожи или кожаной ткани меха взвешивают на аналитических весах в прокаленном до постоянной массы и тарированном тигле. Тигель с навеской помещают в хо-

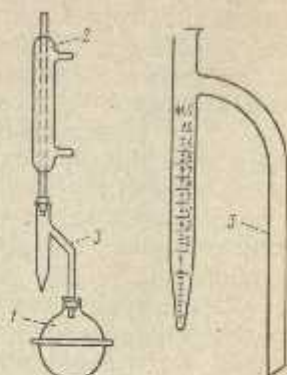


Рис. 46. Прибор для определения влажности дистилляционным методом

лодную муфельную печь и включают ее. Начальную стадию сжигания — обугливание — нужно проводить очень осторожно и заканчивать до того, как муфельная печь раскалится. Несоблюдение этого требования может привести к улетучиванию части минеральных веществ, что отрицательно скажется на результатах анализа. Когда процесс обугливания закончится, о чем можно судить по прекращению выделения газов, нагревание постепенно усиливают, но не выше чем до слабо-красного каления в нижней части тигля (примерно 500—600 °С). Сжигание при более высокой температуре может также явиться причиной улетучивания некоторой части минеральных веществ и, кроме того, привести к разрушению фарфора. Сжигание считают законченным, когда в тигле совершенно исчезнут частички угля, при этом цвет золы должен быть светло-серым с зеленоватым оттенком.

После прокаливания тигель с золой охлаждают в эксикаторе и взвешивают на аналитических весах. Прокаливание, охлаждение и взвешивание тиглей с золой повторяют до достижения постоянной массы, когда разница между смежными взвешиваниями будет не более 0,001 г.

Содержание золы x , %, вычисляют по формуле

$$x = \frac{a}{H} 100,$$

где a — масса золы, г; H — навеска кожи или кожаной ткани, г.

Допускаемые расхождения для параллельных определений от среднего арифметического не более $\pm 0,1$ % при содержании золы до 4 % включительно и не более $\pm 0,2$ % при содержании золы более 4 %.

Зольный остаток, получаемый в результате прокаливания, состоит из смеси оксидов различных металлов. В коже или кожаной ткани эти металлы присутствуют в виде солей. Содержание солей некоторых металлов может быть определено аналитически или расчетным путем. Расчетным путем можно определить, в частности, содержание солей хрома (см. с. 211).

Если требуется определить содержание в коже или кожаной ткани меха растворимых и нерастворимых в воде минеральных веществ, поступают следующим образом. Определяют содержание нерастворимой золы в навеске после удаления из нее вымываемых водой веществ, а количество растворимой золы рассчитывают по разности между золой общей и нерастворимой.

3. Определение содержания минеральных дубящих веществ

Минеральные дубящие вещества кожи и кожаной ткани меха (в виде оксидов хрома, циркония, алюминия и др.) определяют и рассчитывают в зависимости от вида дубления.

Определение содержания оксида хрома. Содержание хрома в коже или кожаной ткани меха является одним из показателей интенсивности хромового дубления. С количеством хрома, имеющимся в коже и кожаной ткани меха, тесно связаны их упругоэластические свойства, отношение к действию воды, химических реагентов и микроорганизмов, термостойкость и др.

Существует несколько методов определения содержания хрома (и пересчете на Cr_2O_3). Все они дают сравнимые результаты и отличаются лишь ходом и длительностью определения, степенью точности и стоимостью анализа. Их можно разделить на две группы: 1) методы определения содержания оксида хрома в золе кожи и кожаной ткани и 2) методы определения содержания оксида хрома непосредственно в коже и кожаной ткани.

Определение содержания оксида хрома в золе заключается в окислении хрома (III) в золе до хрома (VI) щелочным сплавлением с последующим йодометрическим определением содержания хрома (считая на Cr_2O_3).

В золе, полученной после сжигания навески кожи или кожаной ткани меха, хром содержится в виде труднорастворимого оксида. Для перевода хрома в растворимое состояние золу сплавляют со специально приготовленной окислительной смесью. Наиболее удобна смесь Эшке (2 мас. ч. оксида магния, 1 мас. ч. карбоната натрия и 1 мас. ч. карбоната кальция). В результате сплавления образуется монохромат, который при обработке сплава горячей водой полностью переходит в раствор. Определение хрома в растворе монохромата производят объемным методом путем йодометрического титрования.

Золу, полученную при сжигании кожи (см. с. 185), и том же тигле смешивают с 3—4 г окислительной смеси стеклянной палочкой. Сверху насыпают слой той же смеси. Тигель помещают в слабонагретую муфельную печь и медленно повышают температуру примерно до 800 °С. Окисление считается законченным, когда сплав становится однородно-желтым. После сплавления тигель охлаждают, помещают в химический стакан, приливают около 150 мл горячей дистиллированной воды и нагревают до полного растворения сплава.

Полученный раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 250 мл, стакан и тигель при этом тщательно ополаскивают, а фильтрат промывают дистиллированной водой. Содержимое колбы доводят водой до метки.

Из мерной колбы отбирают пипеткой 50 мл раствора и переносят в коническую колбу вместимостью 500 мл с притертой пробкой. Приливают концентрированную соляную кислоту (плотность 1,19) до перехода желтого цвета раствора в оранжевый (образуется дихромат; реакцию см. на с. 126); прибавляют еще 5 мл той же кислоты, 100 мл дистиллированной воды и 20 мл 15 %-ного раствора йодида калия. Колбу, закрытую

пробкой, выдерживают в течение 15 мин в темном месте, периодически встряхивая. Затем в нее приливают еще 50 мл воды и раствор титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии раствора крахмала (индикатор).

Содержание оксида хрома x , %, вычисляют по формуле

$$x = \frac{\alpha K \cdot 0,00253 \cdot 250 \cdot 100}{50H},$$

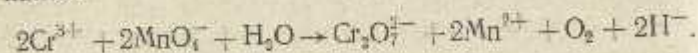
где α — количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование, мл; K — поправка к титру раствора тиосульфата натрия; 0,00253 — количество оксида хрома, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г; H — навеска кожи или кожаной ткани, взятая для озоления, г.

Результаты анализа считаются приемлемыми, если отклонение параллельных определений от среднего арифметического составляет не более $\pm 0,1$ %.

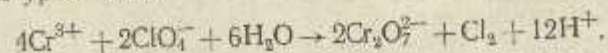
Окисление хрома (III) в хром (VI) может быть достигнуто не только сплавлением с окислительной смесью. При обработке золы смесью хлорной и концентрированной серной кислот окисление хрома протекает одновременно с растворением золы. Определение содержания хрома в пересчете на Cr_2O_3 по этому методу производится также йодометрически.

Определение содержания оксида хрома непосредственно в коже или кожаной ткани меха (без озоления) заключается в химическом разложении навески кожи или кожаной ткани, окислении содержащихся в ней соединений хрома в монохроматы с последующим определением содержания хрома (считая на Cr_2O_3) объемным или колориметрическим методом.

Для химического разложения кожи или кожаной ткани меха до получения прозрачного раствора могут быть использованы: концентрированная серная кислота одна или в смеси с 30 %-ным раствором пероксида водорода, только пероксид водорода, смесь концентрированных серной и азотной кислот. Во всех случаях, за исключением последнего, окисление хрома (III) в хром (VI) осуществляется добавлением раствора перманганата калия:

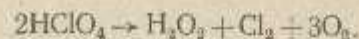


Разложение смесью азотной и серной кислот проводят в присутствии перхлората калия или хлорной кислоты. В этом случае разложение кожи или кожаной ткани меха и окисление хрома (III) происходят одновременно. Реакция окисления протекает по уравнению



Однако при повышенной температуре (190—210 °C) при окислении хрома хлорной кислотой часто наблюдается обратное

постановление ионов хрома и цвет раствора из оранжевого становится вновь зеленым. Считается, что восстанавливающее действие оказывает пероксид водорода, образующийся в результате разложения хлорной кислоты при повышенной температуре:



Пероксид водорода восстанавливает ион хромата в динитрохромовую кислоту, которая разлагается с образованием ионов Cr^{2+} . Это приводит к получению заниженных результатов. Для полного окисления хрома хлорной кислотой и ускорения реакции окисления предложен катализатор диоксид марганца MnO_2 .

Метод определения содержания хрома в коже или кожаной ткани меха с использованием смеси серной, азотной и хлорной кислот находит широкое применение.

1 г измельченной кожи или кожаной ткани, взвешенных на аналитических весах, количественно переносят в колбу из термостойкого стекла вместимостью 250 мл (например, в колбу Кьельдаля). В колбу добавляют 8 мл концентрированной азотной кислоты (плотностью 1,30), 12 мл концентрированной серной кислоты (плотностью 1,84), 10 мл 40 %-ной хлорной кислоты и 0,1 г диоксида марганца. Содержимое колбы кипятят в вытяжном шкафу до полного сжигания органической части навески, о чем судят по прекращению выделения бурых оксидов азота. При этом цвет раствора за счет окисления хрома переходит из зеленого в оранжевый.

К охлажденному раствору приливают дистиллированную воду до общего объема примерно 100 мл и содержимое колбы фильтруют в колбу вместимостью 500 мл до отделения диоксида марганца. Фильтр промывают дистиллированной водой.

К фильтрату добавляют точно отмеренное количество 0,1 н. раствора соли Мора, которое зависит от предполагаемого содержания хрома в навеске и берется в некотором избытке. При этом исходят из того, что 1 мл 0,1 н. раствора соли Мора соответствует 0,00253 г оксида хрома (III). После добавления соли Мора раствор выдерживают в темном месте в течение 5 мин и оттитровывают избыток ионов Fe^{2+} 0,1 н. раствором дихромата калия в присутствии 3—5 мл ортофосфорной кислоты и 0,3 мл раствора дифениламина*. Титрование проводят до изменения цвета раствора.

* Дифениламин — индикатор, который готовят растворением 0,08 г его в 100 мл концентрированной серной кислоты (плотностью 1,84).

Содержание хрома x , %, считая на Cr_2O_3 , определяют по формуле

$$x = \frac{(V_1 - V_2) K \cdot 0,00253 \cdot 100}{H}$$

где V_1 — объем 0,1 н. раствора дихромата калия, израсходованный на титрование 0,1 н. раствора соли Мора, добавляемого в исследуемый раствор, мл; V_2 — объем 0,1 н. раствора дихромата калия, израсходованный на титрование избытка раствора соли Мора, мл; K — поправка к титру раствора дихромата калия; 0,00253 — количество оксида хрома, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора соли Мора, г; H — навеска кожи или кожаной ткани, г.

Относительная погрешность метода 1 %.

Определение содержания хрома в растворе после сжигания навески в смеси указанных кислот можно проводить также йодометрическим титрованием. В этом случае раствор после сжигания и разбавления до 100 мл дистиллированной водой (см. с. 128) кипятят в течение 3 мин для удаления хлора (проба на йодкрахмальную бумагу). Затем раствор охлаждают, добавляют к нему 10 мл раствора серной (1:4) или соляной кислоты (1:1) и 10 мл 10 %-ного раствора йодида калия. Раствор оставляют в темном месте на 3—5 мин и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Содержание оксида хрома, %, рассчитывают по формуле, приведенной при определении хрома методом озонения.

Из колориметрических методов определения содержания хрома рекомендуется метод, в котором в качестве реактива на хром (III) используется тридон Б, который в кислой среде образует с ионами хрома ярко окрашенные комплексы фиолетового цвета.

Для построения калибровочной кривой готовят стандартный раствор: 1,4518 г дихромата калия (ч. д. а.), взятого на аналитических весах с абсолютной погрешностью до 0,0002 г, растворяют в мерной колбе вместимостью 500 мл в минимальном количестве дистиллированной воды. В колбу добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты и 35 мл 10 %-ного раствора сульфата натрия. Раствор окрашивается в зеленый цвет, характерный для хрома (III). Для полного восстановления дихромата калия смесь кипятят 2—3 мин и после охлаждения объем содержимого колбы доводят до метки.

Титр полученного стандартного раствора в пересчете на оксид хрома равен 0,0015 г/мл.

Для построения калибровочной кривой 10 навесок по 0,5 г нехромированного (I) голяевого порошка помещают в колбы Кьельдаля, куда добавляют по 10 мл концентрированной серной кислоты, 3—5 мл концентрированной азотной кислоты и 1 мл 85 %-ного раствора ортофосфорной кислоты. В колбы

зводят 2, 4, 6, 8, 10, ..., 20 мл основного стандартного раствора, что равноценно содержанию оксида хрома в коже или кожаной ткани от 0,6 до 6 %.

Колбы нагревают до тех пор, пока не прекратится выделение бурых оксидов азота, а цвет раствора не станет изумрудно-зеленым. После охлаждения раствор осторожно нейтрализуют 40 %-ным раствором едкого натра до $\text{pH}=2-3$, затем прибавляют 20—25 мл 0,05М раствора трилона Б и кипятят смесь в течение 3—5 мин. После охлаждения растворы количественно переносят в мерные колбы вместимостью 200 мл, куда предварительно наливают 20 мл ацетатного буфера *.

Оптическую плотность растворов определяют на фотоколориметре ФЭК-М с зеленым светофильтром в кюветах толщиной 10 мл. На основании полученных данных строят калибровочную кривую зависимости оптической плотности раствора от содержания оксида хрома.

Для выполнения анализа около 0,5 г кожи или кожаной ткани, взвешенных на аналитических весах, обрабатывают так же, как и для построения калибровочной кривой, но без добавок стандартного раствора. Определяют оптическую плотность исследуемого раствора и по калибровочной кривой вычисляют количество оксида хрома в граммах, а затем и процентное содержание x его в коже или кожаной ткани по формуле

$$x = \frac{a \cdot 100}{H}$$

где a — количество оксида хрома, найденное по калибровочной кривой, г; H — навеска кожи или кожаной ткани, г.

Кроме описанного для определения оксида хрома в коже или кожаной ткани меха может быть использован колориметрический метод, основанный на образовании окрашенных комплексов при взаимодействии хрома (III) со славеновой кислотой (см. с. 126).

Определение содержания диоксида циркония. В последние годы при производстве различных видов кож для дубления стали применять основные соли циркония. Кожи циркониевого дубления отличаются повышенной полнотой, плотностью, потстойкостью, устойчивостью к истиранию и другими ценными свойствами.

Эффект дубления в значительной мере определяется количеством введенной в полуфабрикат дубящей соли циркония. Содержание циркония в коже принято выражать и рассчитывать в виде его диоксида.

Ниже приведены весовой, объемный и колориметрический методы определения содержания диоксида циркония в коже.

* Ацетатный буфер ($\text{pH}=5$) готовят смешением 600 мл 1 М раствора уксусной кислоты и 400 мл 1 М раствора гидроксида аммония.

При *весовом методе* 1,0—1,5 г измельченной кожи, взвешенной на аналитических весах, озоляют в доведенном до постоянной массы и тарированном тигле. Озоление проводят так же, как и при определении содержания оксида хрома в золе.

Золу сплавляют с гидросульфатом калия. Для этого к золе прибавляют около 2 г этой соли, тщательно перемешивают содержимое тигля стеклянной палочкой, сверху насыпают еще около 1 г соли и сплавляют до получения однородной бесцветной жидкости (при охлаждении сплав приобретает белую или сероватую окраску).

Охлажденный сплав растворяют в дистиллированной воде и фильтруют через бумажный фильтр, промывая его горячей дистиллированной водой. Полученный раствор подкисляют 10 мл концентрированной серной кислоты (плотностью 1,84), нагревают до 50—60 °С и осаждают из него соль циркония 25—30 мл 10 %-ного раствора гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Осадку дают отстояться в течение 3—4 ч, переносят его на плотный беззольный бумажный фильтр и тщательно промывают 2 %-ным раствором нитрата аммония NH_4NO_3 до отрицательной реакции на ион SO_4^{2-} .

Фильтр с осадком помещают в тот же тигель, подсушивают в сушильном шкафу, осторожно озоляют (не допуская воспламенения фильтра), а затем, постепенно повышая температуру в муфельной печи, прокачивают при температуре 900—1000 °С в течение 1 ч до постоянной массы.

Анализ по этому методу можно выполнить и без предварительного сплавления золы. Озоленную навеску кожи переносят в химический стакан, заливают 20—25 мл раствора серной кислоты (1:1), осторожно растирают крупинки золы стеклянной палочкой и нагревают на электрической плитке или газовой горелке (на асбестовом круге) до получения прозрачного раствора. После охлаждения раствор осторожно разбавляют 100 мл дистиллированной воды, нагревают до температуры 50—60 °С и осаждают соль циркония, как указано выше.

После прокалывания осадка в обоих случаях получают пирофосфат циркония ZrP_2O_7 , количество которого пересчитывают на ZrO_2 и выражают в процентах от взятой навески.

Содержание диоксида циркония x , %, рассчитывают по формуле

$$x = \frac{a \cdot 0,518 \cdot 100}{H},$$

где a — масса зольного остатка пирофосфата циркония, г; 0,518 — коэффициент пересчета пирофосфата циркония на диоксид циркония; H — навеска кожи, г.

При *объемном методе* около 1 г измельченной кожи, взвешенной на аналитических весах, подвергают «мокрому» сжиганию

в колбе Кьельдаля смесью серной, азотной и хлорной кислот так же, как и при определении содержания оксида хрома в коже (без диоксида марганца). Полученный раствор охлаждают, переносят в химический стакан, промывая колбу Кьельдаля 150—200 мл дистиллированной воды, нагревают и осаждают соль циркония раствором аммиака (1:1), который добавляют в небольшом избытке (до появления запаха).

Раствор с осадком фильтруют через бумажный фильтр; осадок на фильтре промывают 3—4 раза горячей дистиллированной водой и переносят в чистый химический стакан. В стакан добавляют 50—60 мл горячей воды, 15 мл концентрированной соляной кислоты и кипятят до полного растворения осадка и посветления раствора.

Фильтр извлекают из стакана и споласкивают горячей водой, а фильтрат переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, охлаждают и доводят его объем водой до метки.

50 мл раствора помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл (если раствор желтоватый, добавляют несколько капель раствора хлорида цинка SnCl_2), добавляют на кончике шпателя индикатор эриохром черный, нагревают содержимое колбы до кипения и кипятят в течение 1—2 мин. Затем раствор титруют 0,05 М раствором трилона Б до перехода синеватой окраски в малиновую.

Содержание диоксида циркония x , %, определяют по формуле

$$x = \frac{aK \cdot 0,00616 \cdot 250 \cdot 100}{50H},$$

где a — количество 0,05 М раствора трилона Б, израсходованное на титрование, мл; K — поправка к титру раствора трилона Б; 0,00616 — количество диоксида циркония, соответствующее 1 мл 0,05 М раствора трилона Б, г; H — навеска кожи, г.

Колориметрический метод основан на способности циркония образовывать прочный окрашенный в красный цвет комплекс с ализарином С (натриевая соль 1,2-диоксид-3-сульфоантрахинона).

Интенсивный красный цвет является характерным только для комплексов ализарина С с цирконием. Он образуется только в сильноокислой среде.

Для проведения анализа готовят смесь хлорной и серной кислот, для чего берут 200 мл 70 %-ного раствора первой и 77 мл второй (плотностью 1,84).

Около 0,3 г взвешенной на аналитических весах измельченной кожи (содержащей около 10 % ZrO_2) помещают в колбу Кьельдаля вместимостью 100 мл, добавляют 15 мл смеси указанных выше кислот и 15 мл концентрированной азотной кислоты (плотностью 1,3). Колбу с содержимым осторожно нагре-

вают на слабом огне до полного гидролиза навески, затем нагревание усиливают до выделения оксида серы (VI).

Колбу охлаждают, добавляют в нее 50 мл 1 н. раствора соляной кислоты и кипятят еще в течение 5 мин, затем раствор из колбы Кьельдаля количественно переносят в мерную колбу емкостью 500 мл и объем доводят водой до метки. Отбирают пипеткой 10 мл раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, содержащую 25 мл 1 н. раствора соляной кислоты, добавляют 20 мл раствора, содержащего ализарин С и тартрат натрия*, после чего доливают дистиллированной водой до метки.

Определение интенсивности светопоглощения проводят в кювете шириной 1 см при длине волны проходящего света 540 мкм. В качестве контрольного раствора используют водный раствор, содержащий 25 мл 1 н. раствора соляной кислоты и 20 мл раствора ализарина С в смеси с тартратом натрия, доведенный до метки в колбе вместимостью 100 мл.

Стандартный раствор готовят растворением 8 г цирконий-оксихлоридоктагидрата в воде в мерной колбе вместимостью 250 мл. 1 мл этого раствора содержит около 12 мл оксида циркония (IV). 10 мл раствора переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 1 л и объем доводят дистиллированной водой до метки. В 1 мл этого раствора содержится около 0,12 мг оксида циркония (IV).

Для построения калибровочной кривой в мерные колбы вместимостью 100 мл вводят 1, 2, 3, ..., 10 мл стандартного раствора соляной кислоты и 20 мл раствора ализарина С с тартратом натрия. Оптическую плотность исследуемых растворов определяют на фотоколориметре ФЭК-М при длине волны 540 мкм в кювете шириной 1 см. На основании полученных данных строят кривую зависимости оптической плотности раствора от содержания оксида циркония (IV).

Определение содержания оксида алюминия. Соли алюминия применяют для дубления обычно в комбинации с другими дубящими веществами. Поэтому при определении содержания алюминия в коже или кожаной ткани необходимо учитывать присутствие в них других элементов, например хрома, кремния и т. д.

При анализе кожи и кожаной ткани меха чисто алюминиевого дубления может быть использован один из описанных ниже методов — весовой или колориметрический.

При определении содержания алюминия весовым методом

* Для приготовления раствора ализарина С и тартрата натрия растворяют 1 г ализарина С и 5 г тартрата натрия в 500 мл горячей дистиллированной воды, подкисляют раствор несколькими каплями концентрированной соляной кислоты, фильтруют через бумажный фильтр и доводят объем раствора до 1 л.

около 1 г измельченной кожи или кожаной ткани, взвешенных на аналитических весах, помещают в колбу Кьельдаля и подвергают «мокрому» сжиганию так же, как и при определении содержания оксида хрома (см. с. 189). Полученный раствор переносят в химический стакан, добавляют к нему 200 мл дистиллированной воды. 15 мл концентрированного раствора аммиака, 1 г химически чистого кристаллического хлорида аммония и кипятят в течение 3 мин. Из горячего раствора осаждают гидроксид алюминия, добавляя раствор аммиака (1:3) до слабощелочной реакции (проба на лакмусовую бумагу). Раствор кипятят до удаления запаха аммиака и фильтруют через беззольный фильтр. Осадок, промытый на фильтре горячей дистиллированной водой, вместе с фильтром переносят в доведенный до постоянной массы и тарированный тигель, подсушивают и сжигают. Сжигание проводят медленно и осторожно, чтобы фильтр не воспламенился.

Содержание оксида алюминия x , %, определяют по формуле

$$x = \frac{a \cdot 100}{H},$$

где a — масса остатка после прокаливании, г; H — навеска кожи или кожаной ткани, г.

Колориметрический метод основан на способности алюминия образовывать в слабокислой среде окрашенные в красный цвет комплексные соединения с алюминоном.

Приготовление стандартного раствора и построение калибровочной кривой осуществляется так же, как и при анализе дубильных растворов.

Осадок после промывки горячей водой (90—100 °C) вместе с фильтром переносят в чистый химический стакан, добавляют 50 мл горячей дистиллированной воды, 20 мл раствора соляной кислоты (1:1) и слегка перемешивают стеклянной палочкой. Фильтр после тщательного ополаскивания горячей водой удаляют, а раствор охлаждают. Если осадок растворится не полностью, раствор кипятят до полного растворения. После охлаждения раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

5—10 мл раствора отбирают пипеткой и переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл 1 н. раствора соляной кислоты, 5 мл 3 н. раствора ацетата аммония, 30—40 мл дистиллированной воды и 5 мл 0,1 %-ного раствора алюминона. Содержимое колбы перемешивают, оставляют на 10 мин в темном месте, объем доводят водой до метки, снова перемешивают и фотоколориметрируют (рН раствора должен быть 4—5).

Содержание оксида алюминия x , %, рассчитывают по формуле

$$x = \frac{a \cdot 1000}{HV},$$

где a — количество оксида алюминия, найденное по калибровочной кривой, мг/100 мл; V — объем испытуемой жидкости, взятый для фотоколориметрирования, мл; H — навеска кожи или кожаной ткани, г.

Определение содержания оксида алюминия и оксида хрома в одной навеске. Основная задача при определении — отделить алюминий от хрома. С этой целью навеску кожи или кожаной ткани подвергают «мокрому» сжиганию смесью кислот и из раствора осаждают алюминий в виде гидроксида алюминия раствором аммиака (см. с. 195). При этом хром в виде дихромата остается в растворе.

Осадок переносят на беззольный фильтр и промывают дистиллированной водой, фильтрат и промывные воды собирают.

Содержание оксида алюминия в осадке, а следовательно, и в навеске определяют весовым или колориметрическим методом.

Для определения содержания оксида хрома фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу вместимостью 700 мл, добавляют 20 мл раствора соляной (1:1) или серной (1:4) кислоты; 10 мл 10 %-ного раствора йодида калия и оставляют на 3–5 мин в темном месте. Затем титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Содержание оксида хрома рассчитывают по формуле, приведенной на с. 188, исключив из нее разбавление раствора (250 в числителе) и количество раствора, взятого для определения (50 в знаменателе).

Определение содержания титана, циркония и хрома. Навеску кожи (1–2 г), взвешенную с абсолютной погрешностью не более 0,0002 г, помещают в коническую колбу вместимостью 250–300 мл, прибавляют 6–6,5 г перхлората калия, 8 мл азотной (плотностью 1,4) и 12 мл серной кислоты (плотностью 1,84), ставят на горячую закрытую электроплитку и кипятят в течение 20–25 мин. При этом происходит сжигание органической части навески, растворение титанового и циркониевого дубителей, окисление хрома (III). С момента появления оранжевого окрашивания раствор кипятят еще 1 мин. При отсутствии хрома в коже испытуемый раствор должен быть бесцветен.

Допускается производить определение титана, циркония и хрома из золы кожи, которую переносят из тигля в колбу Кьельдаля, ополаскивая тигель 20 мл раствора серной кислоты (1:1) и после добавления 6 г перхлората калия или 10 мл хлорной кислоты производят сжигание, как указано выше. После охлаждения испытуемый раствор помещают в мерную колбу

вместимостью 250 мл и объем доводят водой до метки (раствор I).

Отбирают по 10–25 мл раствора I, помещают в стаканы, разбавляют 20–25 мл воды, прибавляют 2–3 капли индикатора метилового оранжевого, нагревают до кипения и осаждают титан и цирконий раствором аммиака (1:1) до появления резкого запаха, а также изменения окраски раствора на желто-зеленоватую.

Сразу же после осаждения гидроксида титана и циркония их отделяют от хромата фильтрованием через бумажный фильтр (не следует проводить фильтрование на следующий день после осаждения). Стакан, в который производилось осаждение, 2–3 раза ополаскивают водой с добавкой 1–2 капель концентрированного аммиака на 100 мл воды, промывную воду сливают в фильтрат. Осадок и фильтр тщательно промывают с помощью промывалки 5–6 раз небольшими порциями горячей воды с аммиаком, взмучивая осадок для того, чтобы полностью отмыть его и фильтр от хрома.

Осадок смывают с фильтра в колбу горячим раствором серной кислоты — 100 мл воды и 10 мл 4 н. раствора серной кислоты, подогревают до полного растворения осадка. После охлаждения в одну из колб с испытуемым раствором прибавляют 0,5 мл 30 %-ного раствора пероксида водорода. Затем в обе пробы из бюретки приливают по 10 мл 0,05 М раствора трилона Б и их оставляют стоять 10 мин. Далее, прибавив 3–4 капли индикатора бромфенолового синего, осторожно по каплям нейтрализуют обе пробы раствором аммиака до перехода окраски раствора в синий цвет (при этом осадок выпадать не должен); приливают 10 мл 4 н. раствора серной кислоты, 0,5 мл индикатора кислородного оранжевого для определения циркония и 2 мл индикатора для определения титана и титруют раствором нитрата висмута до приобретения испытуемым раствором красного цвета.

Содержание диоксида циркония x , %.

$$x = \frac{T \cdot 250 \cdot 100}{V_2 H} (V - V_1 K);$$

содержание диоксида титана x_1 , %.

$$x_1 = \frac{T_1 K \cdot 250 \cdot 100}{V_3 H} (V_1 - V_2),$$

где T и T_1 — титр 0,05 М раствора трилона Б по диоксиду циркония и диоксиду титана; V — объем раствора трилона Б, взятый для определения, мл; V_1 и V_2 — объем раствора нитрата висмута, израсходованный на титрование проб испытуемого раствора без пероксида водорода и с пероксидом, мл; K — коэффициент соотношения между 0,05 М растворами трилона Б и нитрата висмута; V_3 — количество раствора I, взятое для анализа, мл; H — навеска кожи, г.

Содержание хрома определяют из отдельной навески кожи, как это было описано выше, или из фильтрата и промывных вод, собранных в коническую колбу после отделения осадка гидроксидов. В этом случае поступают точно так же, как описано в методике определения содержания циркония в коже. При отсутствии циркония в коже определение содержания титана производят тем же методом обратного титрования по формуле

$$x_0 = \frac{T_1 \cdot 250 \cdot 100}{V_2 H} (V - V_2 K).$$

При отсутствии хрома в коже допускается определение содержания титана и циркония без осаждения и отделения гидроксидов.

Отбирают по 10—25 мл раствора 1, помещают в конические колбы, добавляют 25 мл воды, к одной пробе приливают 30 %-ный раствор пероксида водорода и выполняют определение и расчеты, как описано выше.

Допускается применение метода обратного титрования для определения содержания циркония в коже и при отсутствии титана.

4. Определение содержания жировых веществ

Под общим названием «жировые вещества» в данном случае подразумевается как собственно жиры, так и жироподобные продукты, входящие в состав кожи и кожной ткани меха. Жировые вещества кожи и кожной ткани включают в себя некоторое количество природных жиров, перешедших из шкуры, и главным образом жиры и жироподобные вещества, введенные в процессе производства кожи и меха.

Жировые вещества могут находиться в коже или кожной ткани как в свободном, так и в связанном состоянии. Различная прочность связи их с белками кожи и кожной ткани обуславливает неодинаковое отношение их к действию органических растворителей. Несвязанные жировые вещества экстрагируют органическими растворителями. Связанные жировые вещества извлекаются из навески только после ее гидролиза сильной щелочью.

Определение содержания несвязанных жировых веществ, вымываемых органическими растворителями. Сущность определения содержания несвязанных жировых веществ заключается в извлечении их из навески кожи и кожной ткани меха с помощью органического растворителя, в освобождении экстрагированных жировых веществ от растворителя, высушивании и взвешивании.

В производстве кожи и меха используются очень различные

по природе жировые вещества: животные жиры, растительные масла, синтетические жиры и жироподобные вещества и др. Эти вещества обладают неодинаковой растворимостью в различных органических растворителях и извлекаются из кожи и кожной ткани меха в различной степени. Поэтому результаты определения содержания несвязанных жировых веществ должны всегда сопровождаться примечанием о применяемом растворителе и могут быть сопоставлены только в случае, если для экстрагирования применялся один и тот же растворитель. В качестве растворителя чаще всего используют (преимущественно для кож хромового дубления) дихлорэтан, хлороформ, хлорид углерода (IV) и метиловый спирт. При анализе замши для извлечения несвязанных жировых веществ применяют этиловый спирт.

Известно несколько методов определения содержания несвязанных жировых веществ в коже и кожной ткани экстрагированием органическими растворителями. Наиболее простым является метод экстрагирования в аппарате Зайченко (рис. 47).

3—4 г измельченной кожи или кожной ткани меха взвешивают на аналитических весах и количественно переносят в стеклянную гильзу 2, на дне которой имеется отверстие, покрытое кружком фильтровальной бумаги; таким же кружком бумаги навеску накрывают сверху. Гильзу с навеской подвешивают на стеклянных крючках или ви-

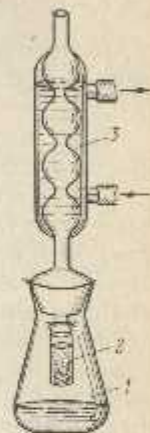


Рис. 47. Прибор Зайченко для экстрагирования жировых веществ

точных петлях к нижнему концу внутренней трубки обратного холодильника 3. После присоединения доведенной до постоянной массы и тарированной колбы 1 к холодильнику через его верхнее отверстие заливают органический растворитель в таком количестве, чтобы нижняя часть гильзы находилась от поверхности растворителя примерно на расстоянии 1 см. Колбу прибора помещают на песчаную электрическую баню. Растворитель начинает кипеть; пары его, попадая в холодильник, конденсируются и стекают по каплям в гильзу. Проходя через слой измельченной навески, растворитель экстрагирует жировые вещества и стекает в колбу. Продолжительность экстрагирования 1—1,5 ч. Экстрагирование можно считать законченным, если от капель растворителя, стекающего в колбу из гильзы, на напирсной или фильтровальной бумаге не остается жирного пятна.

Затем гильзу с навеской заменяют стеклянным патроном, в который, продолжая нагревание колбы, отгоняют растворитель.

тель. По мере накопления растворитель сливают из патрона в склянку и используют для экстрагирования жировых веществ из других навесок. Небольшой остаток растворителя удаляют из колбы на водяной бане, после чего колбу переносят в сушильный шкаф. Сушку проводят при температуре 128—130 °С в течение 1 ч. Охлажденную в эксикаторе колбу взвешивают, а затем снова сушат в течение 15 мин, охлаждают и взвешивают.

Содержание несвязанных жировых веществ x , %, вычисляют по формуле

$$x = \frac{a \cdot 100}{H},$$

где a — остаток жира, г; H — навеска кожи или кожаной ткани, г.

Допускаемые отклонения от среднего арифметического двух параллельных определений не должны превышать $\pm 0,3$ %.

При определении содержания несвязанных жировых веществ в коже или кожаной ткани меха, для додубливания и наполнения которых применялись синтетические полимеры, результаты получаются, как правило, завышенными. Это объясняется тем, что при экстрагировании органическими растворителями вместе с жировыми веществами извлекаются полимеры. При анализе кож, наполненных дисперсиями ДММА и МХ-30, разделение жировых веществ и полимеров, экстрагированных из навески, осуществляют добавлением петролейного эфира. Полимеры при этом выпадают в осадок и отделяются от растворенных жировых веществ при фильтровании через бумажный фильтр, смоченный петролейным эфиром. При анализе кож, наполненных акриловой эмульсией, применяется последовательная обработка петролейным эфиром и ацетоном.

На точность определения жировых веществ влияет вид покрытия на коже. Нитро- и эмульсионные покрытия при экстрагировании жировых веществ органическими растворителями растворяют, и составляющие их компоненты переходят в остаток жира. Поэтому анализу на содержание жировых веществ рекомендуется подвергать образцы, с которых ацетоном предварительно удалена покрывная пленка.

Определение остаточных несвязанных жировых веществ в юфти после обработки ее пылью. Обувная юфта отличается от других кож для верха обуви высоким содержанием жировых веществ, и значительной степени определяющих ее эксплуатационные свойства, в частности низкую проницаемость для воды. При носке обуви в результате воздействия влаги, грязи и пыли жировые вещества из кожи постепенно удаляются.

Уже в течение первых 2—4 мес носки содержание жировых веществ в юфти снижается больше чем на 50 %. Особенно ин-

тенсивное действие оказывает пыль. Удаление жировых веществ из кожи отрицательно сказывается на ее свойствах.

При испытаниях в лабораторных условиях в качестве пыли применяется смесь, состоящая из 60 мас. ч. воздушно-сухого каолина и 40 мас. ч. речного песка.

Из образцов кожи, отобранных для химического анализа, общей массой около 100 г вырезают полоски размером 20×140 мм. Каждую полоску разрезают пополам в поперечном направлении и из половинок составляют две группы полосок. Одну группу используют для полного химического анализа, другую — для обработки пылью. Полоски по одной загружают в стеклянную банку вместимостью 500 мл, в которую предварительно засыпают пятикратное от массы кожи количество пыли. Плотнo закрытые банки взбалтывают на аппарате для взбалтывания при частоте 1,0 с⁻¹ в течение 24 ч. После этого полоски кожи аккуратно очищают от пыли, измельчают и анализируют на содержание влаги и жировых веществ. Содержание остаточных жировых веществ после обработки пылью определяют по методике определения несвязанных жировых веществ экстрагированием органическими растворителями.

Определение содержания связанных жировых веществ. Сущность определения содержания связанных жировых веществ заключается в гидролитическом разрушении навески кожи или кожаной ткани (после извлечения несвязанных жировых веществ) сильной щелочью с последующим экстрагированием жирных кислот этиловым эфиром.

Навеску кожи или кожаной ткани меха после извлечения из нее несвязанных жировых веществ гидролизуют 50 мл 10 %-ного спиртового раствора сильной щелочи до полного разложения. Гидролиз проводят в конической колбе вместимостью 250 мл с обратным холодильником на водяной бане при постоянном перемешивании. При этом образуются растворимые мыла. Из полученной вязкой массы выпариванием на водяной бане отгоняют спирт; к остатку добавляют около 80 мл горячей дистиллированной воды. Раствор подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1) до ярко выраженной кислой реакции на лакмус, после чего приливают 30 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают в течение 1 ч на водяной бане. При этом мыла разлагаются и образуются жирные кислоты.

Экстрагирование жирных кислот проводят в делительной воронке 100 мл этилового эфира в течение 2 ч. Эфирную вытяжку промывают дистиллированной водой (3—4 раза по 15—20 мл), переносят в доведенную до постоянной массы тарированную колбу, отгоняют на водяной бане эфир, а остаток сушат в сушильном шкафу при температуре 100 °С до постоянной массы. Если в течение 7 ч сушки постоянной массы не достигают, для расчета принимают последнюю фактическую массу.

$$x = \frac{a \cdot 100}{H},$$

где a — масса остатка, г; H — навеска кожи или кожной ткани, взятая для определения содержания несвязанных жировых веществ, г.

По этой формуле связанные жировые вещества определяют в пересчете на жирные кислоты. При пересчете их на триглицериды в числитель формулы вводится коэффициент 1,046, указывающий, во сколько раз молекулярная масса жирных кислот меньше молекулярной массы глицеридов. Последний пересчет является условным, поскольку состав глицеридов, а следовательно, и коэффициент пересчета могут меняться. Кроме того, для жирования кожи и кожной ткани меха применяются, особенно в последнее время, жирующие вещества, не относящиеся к триглицеридам, например синтетические жиры.

5. Определение содержания гольевого вещества

Понятие «гольевое вещество» включает в себя белки кожи или кожной ткани меха, перешедшие в них из шкуры или шкурки. Гольевое вещество образует волокнистую структуру кожи и кожной ткани и является их важнейшей составной частью.

Количественное определение гольевого вещества вместе с его качественной характеристикой может быть использовано для оценки качества кожи и кожной ткани. Установлено, например, что износостойкость подожженных кож, выработанных из одного вида сырья по одной методике, пропорциональна содержанию гольевого вещества. Это верно только в том случае, если не было разрушения гольевого вещества и повреждения волокон. Порча гольевого вещества при хранении сырья, его гидролиз и повреждение волокон в процессе выделки кожи и меха приводят к снижению предела прочности кожи при растяжении, к появлению отдушистости и садки лицевого слоя.

Определение содержания гольевого вещества является наиболее существенной частью химического анализа кожи и кожной ткани. Это связано с тем, что при сравнении состава различных кож или кожной ткани разных шкурок часто, особенно в научных исследованиях, результаты химического анализа пересчитывают на 100 мас. ч. гольевого вещества. Всякая ошибка в содержании гольевого вещества увеличивается при таком пересчете примерно в шесть раз. Кроме того, неточное определение содержания гольевого вещества при анализе кож, выдубленных с применением растительных и синтетических дубителей, влечет за собой ошибку в определении содержания связанных дубящих (см. с. 211), а при расчете числа продуба эта ошибка удваивается.

Известно несколько методов определения гольевого вещества в коже и кожной ткани меха. Наибольшее распространение получил метод, основанный на определении содержания общего азота (см. с. 41). Определяют содержание азота в коже или кожной ткани и, умножив полученную величину на соответствующий коэффициент, получают количество гольевого вещества. Однако определение содержания гольевого вещества по содержанию азота в коже и кожной ткани не всегда возможно.

Для додубливания, наполнения, обеззольвания, особенно в кожевном производстве, применяют различные азотсодержащие (азотистые) вещества и, в частности, аминосмолы. Присутствие в коже азотсодержащих веществ искажает результаты определения гольевого вещества по содержанию азота.

В зависимости от природы применяемые азотсодержащие вещества образуют с белками кожи и другими ее составными частями различные по прочности связи и удерживаются в дерме неодинаково прочно. Если доказано, что введенные в кожу или кожную ткань азотсодержащие вещества при обработке водой полностью удаляются, количество азота гольевого вещества может быть определено по разности между количеством общего азота и количеством азота вымываемых водой веществ. Этот метод рекомендуется, например, при определении содержания гольевого вещества в коже, содержащей соли аммония. Соли аммония вводят в кожаный полуфабрикат в процессе обеззольвания, солевания и т. д.

Однако большинство азотсодержащих веществ (аминосмолы, азотсодержащие синтаны и др.) прочно удерживаются в коже и не удаляются при обработке водой. Поэтому при анализе такой кожи применять описанные методы определения содержания гольевого вещества нельзя. Не дает удовлетворительных результатов и метод определения содержания гольевого вещества по содержанию оксипролина. Присутствующие в коже и кожной ткани окрашенные вещества (таниды, красящие вещества и др.) затрудняют колориметрирование оксипролина и увеличивают ошибку опыта, достигающую $\pm 10\%$.

Для определения содержания гольевого вещества в коже и кожной ткани, включающего аминосмолы и другие азотистые вещества (за исключением белковых), может быть использован метод, разработанный чехословацкими исследователями. Метод основан на способности аминокислот белка образовывать комплексные соединения с медью. Определение содержания гольевого вещества состоит из кислотного гидролиза навески кожи или кожной ткани до аминокислот, образования медных комплексов аминокислот и йодометрического определения меди, связанной в комплексах.

Определение содержания гольевого вещества по содержанию общего азота. Содержание общего азота в коже или кожной ткани меха определяется методом Кьельдаля (см. с. 42).

Навеску кожи или кожаной ткани около 0,4 г взвешивают на аналитических весах. Сжигание и отгонка аммиака выполняются так же, как и при анализе белков.

Содержание гольевого вещества x , %, вычисляют по формуле

$$x = \frac{V - a \cdot 0,0014K}{H} 100,$$

где V — объем 0,1 н. раствора кислоты, затраченный на титрование, мл; a — поправка на контрольный опыт, мл; 0,0014 — количество азота, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора кислоты, г; K — коэффициент пересчета на гольевое вещество; H — навеска кожи или кожаной ткани, г.

Проводят три параллельных определения. Если расхождение между ними не превышает 0,7% (абсолютных), считая на гольевое вещество, то окончательным результатом будет среднее арифметическое из всех трех определений. Если какое-либо определение отличается от соседнего более чем на 0,7%, то оно отбрасывается, и результат исчисляется как среднее из двух оставшихся определений. Если же оба крайние по величине определения отличаются от среднего больше чем на 0,7%, анализ повторяют.

Определение содержания гольевого вещества в коже и кожаной ткани меха, додублированных и наполненных аминокислотами и другими соединениями, содержащими небелковый азот. Около 3 г кожи или кожаной ткани, взвешенных на аналитических весах, помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, заливают 80 мл 15 %-ного раствора серной кислоты и гидролизуют в сушильном шкафу при температуре 100—105 °C в течение 24 ч. Содержимое колбы через 1—1,5 м перемешивают.

При гидролизе полностью разрушаются пептидные связи в белках и образуются аминокислоты, которые при этом не растворяются и не разрушаются. Состояние гидролизата после суточного гидролиза может быть различным и зависит от природы азотсодержащих веществ, применяемых для додубливания и наполнения кожи и кожаной ткани. Если эти вещества образуют в коже или кожаной ткани новые пространственные структуры (сетки), что характерно, например, для аминокислот, кусочки измельченной пробы после гидролиза в значительной степени сохраняют свою внешнюю структуру и размеры. Кожи и кожаная ткань, наполнитель в которых просто отложился на структурных элементах, в результате гидролиза проб образуют небольшие спекшиеся кусочки.

После остывания гидролизат фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу вместимостью 200 мл, осадок на фильтре промывают кипящей дистиллированной водой с таким расчетом, чтобы после промывки объем жидкости в мерной колбе был около 160 мл.

Комплексообразование меди с аминокислотами происходит в слабощелочной среде. Поэтому охлажденный фильтрат нейтрализуют до $pH \approx 8$ раствором едкого натра, приготовленным растворением 11,5 г едкого натра в минимальном количестве воды. После нейтрализации содержимое колбы охлаждают, доводят до метки, взбалтывают, отбирают пипеткой 50 мл раствора и переносят в колбу, в которой находится 25 мл хорошо взболтанной суспензии фосфата меди. Содержимое колбы оставляют на 10 мин, периодически перемешивая. При этом образуются окрашенные комплексные соединения меди с аминокислотами. В зависимости от метода дублирования, использованного при выделке кож, цвет раствора может иметь оттенок от синего (кожи, выдубленные без применения таннидов) до серого (кожи хромтанидного дублирования).

Раствор фильтруют через сухой складчатый фильтр, отбирают пипеткой 50 мл в коническую колбу вместимостью 250—300 мл, добавляют 5 мл ледяной уксусной кислоты, а после перемешивания 20 мл 50 %-ного раствора йодида калия. Колбу закрывают часовым стеклом и после 5 мин пребывания ее в темном месте проводят титрование гипосульфитом в присутствии крахмала.

Содержание гольевого вещества x , %, вычисляют по формуле

$$x = \frac{a \cdot 0,02105 \cdot b \cdot 100}{H},$$

где a — количество 0,1 н. раствора гипосульфата натрия, израсходованное на титрование, мл; 0,02105 — количество гольевого вещества, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора гипосульфата натрия (установлено экспериментально), г; b — степень разбавления исходного раствора; H — навески кожи и кожаной ткани меха, г.

6. Определение содержания синтетических полимеров

Введение в кожу или кожаную ткань синтетических полимеров изменяет процентное содержание всех составных частей, а в некоторых случаях и абсолютную величину некоторых показателей. Например, при додубливании аминокислотами кож, выдубленных с применением таннидов, уменьшается абсолютное количество вымываемых водой веществ и соответственно увеличивается количество связанных дубящих.

Если при анализе кожи или кожаной ткани меха, додублированных и наполненных синтетическими полимерами, содержание последних не учитывается, результаты определения всех составных частей (влаги, минеральных веществ, гольевого вещества и др.) искажаются. Например, содержание гольевого вещества, определяемого по содержанию общего азота в кожах, додуб-

леянных амниосмолами, в этом случае оказывается сильно завышенным, число продуба — заниженным. При анализе кож, напротив, наполненных водными дисперсиями полимеров, число продуба получается завышенным. Это связано с тем, что при определении содержания жировых веществ органическими растворителями извлекается из кожи только часть полимера. Оставшийся полимер включается в дубящие связанные, в результате чего процентное содержание их повышается, а число продуба увеличивается.

Таким образом, при химическом анализе кожи и кожаной ткани меха, додубленных и наполненных синтетическими полимерами, достоверные данные могут быть получены только с учетом количественного содержания в них полимеров.

Определение содержания акриловых смол. Около 4,5 г кожи, взвешенной на аналитических весах, помещают в стеклянную гильзу, вкладывают в колбу Зайченко (см. с. 199) и заливают на ночь 25—30 мл дихлорэтана. Затем в течение 6—8 ч экстрагируют жировые вещества и смолу в аппарате Зайченко. Полученный экстракт переносят из экстракционной колбы в другую, доведенную до постоянной массы и тарированную колбу Зайченко, а гильзу с той же навеской вновь заливают на ночь дихлорэтаном. На следующий день еще раз экстрагируют жировые вещества и смолу из той же навески в течение 6—8 ч.

Обе операции проделывают с той же навеской и в третий раз. Экстракт сливают во взвешенную колбу Зайченко. Затем дихлорэтан отгоняют в аппарате (используя стеклянный патрон вместо гильзы), а остаток сушат в сушильном шкафу при температуре 130° С до постоянной массы в два приема: первая сушка длится 1,5 ч, вторая — 15 мин.

Суммарное содержание жировых веществ и акриловой смолы в коже x , %, определяют по формуле

$$x = \frac{a \cdot 100}{H},$$

где a — сухой остаток, г; H — навеска кожи, г.

Чтобы определить содержание смолы, высушенный и взвешенный остаток растворяют в 15—20 мл дихлорэтана при осторожном нагревании на закрытой электрической плитке в вытяжном шкафу. Растворение продолжается 3—5 мин. Постепенно добавляя к раствору (при взбалтывании) 30 мл горячего перегнанного бензина (верхний предел кипения 80° С), осаждают смолу (жировые вещества остаются в растворе), отстаивают ее в течение 45—60 мин и отделяют от жидкости, осторожно сливая. Выделенная смола имеет темно-коричневый цвет. Если смола осаждается медленно, колбу оставляют на ночь.

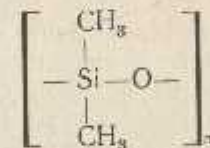
Для получения смолы в чистом виде ее растворяют при кипячении в 15—20 мл ледяной уксусной кислоты в вытяжном шкафу в течение 3—5 мин с добавлением в два приема 10 мл пероксида водорода: первые 5 мл добавляют, когда кислота начинает закипать, оставшиеся 5 мл — в конце кипячения. Затем смолу осаждают добавлением к раствору 70—80 мл дистиллированной воды. Выделенная смола имеет белый цвет. Ее отделяют фильтрованием через высушенный и взвешенный бумажный фильтр. После фильтрования колбу и фильтр промывают горячей дистиллированной водой до исчезновения запаха уксусной кислоты, сушат и взвешивают. Сушка проводится так же, как и при определении суммарного содержания смолы и жировых веществ.

Содержание акриловой смолы x , %, определяют по формуле

$$x = \frac{b \cdot 100}{H},$$

где b — суммарная масса смолы на фильтре и в колбе, г; H — навеска кожи, г.

Определение содержания кремнийорганических полимеров (силиконов). Большинство кремнийорганических полимеров, применяемых для наполнения кож, содержит диметилсилоксан или его полимеры



Существующие методы определения содержания кремнийорганических полимеров в коже с применением влажного окисления не дают точных и воспроизводимых результатов вследствие потерь их при окислении. Более простым и точным методом определения является метод, предусматривающий перевод их в соответствующие фториды (органофторсиланы):



Кремнийорганические полимеры извлекают из кожи вместе с жировыми веществами тетрагидрофураном. Затем вытяжку обрабатывают фтористоводородной кислотой в присутствии n -пропанола. При этом силикон превращается в соответствующий фторзамещенный силан, который характеризуется низкой температурой кипения и может быть легко удален при высушивании вытяжки. Количество силикона в вытяжке, а следова-

тельно, и в коже, определяют по разности в массе вытяжки до и после обработки фтористоводородной кислотой и *n*-пропанолом.

Около 3,5 г измельченной кожи, взвешенной на аналитических весах, экстрагируют в течение 2 ч тетрагидрофураном в аппарате Зайченко, после чего основную массу растворителя отгоняют (в том же аппарате). Экстракт, содержащий жировые вещества и полимер, количественно переносят в доведенную до постоянной массы и тарированную платиновую чашку (колбу Зайченко ополаскивают тремя порциями по 10 мл тетрагидрофурана). Растворитель выпаривают из чашки на водяной бане.

Чашку с жировыми веществами и полимером сушат в сушильном шкафу при температуре $100 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 4 ч до первого взвешивания. После взвешивания сушку продолжают до тех пор, пока общее время не составит 7 ч или пока два последовательных взвешивания (проводятся через каждый час сушки) будут отличаться одно от другого не более чем на 2% от массы сухого остатка после первых 4 ч сушки.

Далее содержимое чашки смешивают с 40 мл *n*-пропанола и 2—5 мл 40%-ного раствора фтористоводородной кислоты. Объем не должен превышать 50 мл, так как при большем количестве кислоты реакция замедляется. Для дозирования кислоты следует применять полиэтиленовый мерный цилиндр.

Чашку помещают на водяную баню и выпаривают ее содержимое. Еще раз добавляют *n*-пропанол и кислоту в тех же количествах, выпаривают на водяной бане, после чего сушат в сушильном шкафу при температуре $100 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Содержание силиконов в коже, %.

$$x = \frac{a - b}{H} 100,$$

где *a* — масса сухого остатка до обработки фтористоводородной кислотой, г; *b* — масса сухого остатка после добавления HF, г; *H* — навеска кожи, г.

Результаты параллельных определений не должны расходиться больше чем на 5% (относительных).

Определение содержания азотсодержащих смол. Аминсмола образуют в коже или кожаной ткани меха трехмерные структуры и не могут быть извлечены каким-либо органическим растворителем. О количестве аминсмор, введенных в кожу или кожаную ткань, можно судить по содержанию в них небелкового азота. Однако прямое определение содержания этого азота представляет большие трудности.

Чехословацкие исследователи разработали метод, по которому азот введенных в кожу или кожаную ткань смол определяется по разности между общим содержанием азота и содержанием азота в гольевом веществе. Содержание общего азота

определяется методом Кьельдаля. Для определения азота гольевого вещества навеску кожи или кожаной ткани гидролизуют кислотой до аминокислот, в гидролизат добавляют соль меди и по количеству меди, образующей комплексы с аминокислотами, рассчитывают количество гольевого вещества (см. с. 205). Путем деления количества гольевого вещества на соответствующий коэффициент (для кож, выработанных из шкур крупного рогатого скота 5,62) получают количество азота в гольевом веществе.

Если известно процентное содержание азота в смоле, применяемой для обработки кожи или кожаной ткани, то содержание смолы в навеске *x*, %, рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(a - b) 100 \cdot 100}{cH},$$

где *a* — содержание общего азота в коже или кожаной ткани (например, по Кьельдалю), %; *b* — содержание азота гольевого вещества в коже или кожаной ткани, %; *c* — содержание азота в исходной смоле, %; *H* — навеска кожи или кожаной ткани, г.

Если смола введена в кожу или кожаную ткань в виде мономера с последующей конденсацией на волокне, то содержание смолы в навеске выражают в пересчете на мономер.

7. Определение содержания водовываемых веществ

Содержание водовываемых веществ определяют при химическом анализе кож, выработанных с применением таннидных и синтетических дубителей, состоящих из таннидов и таннидов дубящего раствора, органических и неорганических наполнителей, некоторого количества гольевого вещества.

Содержание вымываемых водой веществ характеризует в основном наполнение кожи; излишнее количество их отрицательно влияет на эксплуатационные свойства кожи. Поэтому содержание вымываемых веществ в коже для низа обуви и юфти нормируется стандартом.

Содержание водовываемых веществ устанавливают путем избалтывания обезжиренной навески кожи с определенным количеством воды в течение определенного времени; полученную водную вытяжку упаривают и определяют массу сухого остатка.

Количество водовываемых веществ зависит от степени измельчения образца кож, температуры и длительности обработки водой, жидкостного коэффициента, интенсивности механических воздействий при вымывании. Поэтому сравнимые результаты анализа могут быть получены только при точном соблюдении условий его выполнения.

Общие водовываемые включают в себя вымываемые неорганические и вымываемые органические.

Водовымываемые неорганические представляют собой растворимую в воде часть минеральных веществ кожи. Их количество определяют путем озоления общих водовымываемых.

Содержание вымываемых водой органических вычисляют по разности между содержанием общих водовымываемых и содержанием вымываемых неорганических.

Определение содержания общих водовымываемых. Навеску измельченной кожи после удаления несвязанных жировых веществ подсушивают на воздухе до удаления растворителя. После этого ее обрабатывают 500 мл дистиллированной воды при температуре $20 \pm 2^\circ$ в продолжение 2 ч на аппарате для взбалтывания при частоте вращения $1,0 \text{ с}^{-1}$. Обработка проводится в стеклянной банке вместимостью 750—800 мл.

Содержимое банки фильтруют через быстофильтрующий складчатый фильтр. Первые 150 мл фильтрата отбрасывают, а из следующих 150 мл отбирают пипеткой 50 мл жидкости и выпаривают ее на водяной бане в высушенной и взвешенной фарфоровой (или алюминиевой) чашке. Сухой остаток после выпаривания высушивают 30 мин в сушильном шкафу при температуре $128\text{—}130^\circ\text{C}$. Чашки после охлаждения в эксикаторе взвешивают на аналитических весах.

Содержание общих водовымываемых в коже x_1 , %, вычисляют по формуле

$$x_1 = \frac{a \cdot 500 \cdot 100}{H \cdot 50},$$

где a — масса сухого остатка, полученного от выпаривания 50 мл фильтрата, г; H — навеска кожи, г.

Определение содержания неорганических водовымываемых. Сухой остаток, полученный при определении содержания общих водовымываемых, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды. Полученный раствор количественно переносят в доведенный до постоянной массы и тарированный фарфоровый тигель, выпаривают на водяной бане и озолют в муфельной печи. Озоление проводят так же, как и при определении содержания золы в коже.

Содержание неорганических водовымываемых в коже x_2 , %, вычисляют по формуле

$$x_2 = \frac{b \cdot 500 \cdot 100}{H \cdot 50},$$

где b — масса озоленного остатка от 50 мл фильтрата, г; H — навеска кожи, г.

Определение содержания органических водовымываемых. Содержание органических водовымываемых веществ в коже x_3 , %, рассчитывают по формуле

$$x_3 = x_1 - x_2.$$

Результаты двух параллельных определений водовымываемых общих и водовымываемых неорганических не должны отличаться от среднего арифметического из них более чем на $\pm 2\%$ (абсолютных).

8. Определение содержания связанных дубящих и числа продуба

Содержание связанных дубящих характеризует эффект дубления.

О количестве связанных дубящих в кожевой ткани и кожах минерального дубления судят по содержанию хрома, алюминия, циркония и т. д., пересчитывая их на соответствующий оксид металла.

Определить содержание связанных дубящих в кожах, выдубленных с применением таннидов и синтетических дубителей, можно лишь косвенным путем. Их рассчитывают по разности между 100 % и содержанием в процентах жировых веществ, золы, гольевого вещества и органических водовымываемых, пересчитанных на массу абсолютно сухой кожи или кожевой ткани.

При таком расчете нельзя вместо вымываемых органических брать водовымываемые общие, так как неорганические водовымываемые входят в состав золы.

Указанный способ определения связанных дубящих веществ даст результаты, в которых отражаются все неточности определения остальных составных частей кожи и кожевой ткани. Поэтому точность определения связанных дубящих зависит от точности проведения всего химического анализа.

По количеству связанных дубящих в коже $L_{\text{св}}$ и содержанию в ней гольевого вещества $ГВ$ рассчитывают число продуба $Ч_{\text{п}}$, %

$$Ч_{\text{п}} = \frac{L_{\text{св}} \cdot 100}{ГВ}.$$

Число продуба тесно связано с эксплуатационными свойствами кожи, величина его нормируется стандартами.

При химическом анализе кож минерального дубления и, в частности, кож хромового дубления сумма всех составных частей всегда меньше 100 % и составляет обычно 92—96 %. Это объясняется тем, что минеральные дубящие вещества содержатся в коже или кожевой ткани меха не в виде оксидов, а в виде комплексных солей.

Например, для того чтобы пересчитать количество оксида хрома на комплексную соль хрома, надо умножить это количество на 2,29.

9. Пересчет результатов анализа на массу абсолютно сухого вещества или навеску с условной влажностью

Как отмечалось, для того чтобы сравнить по химическому составу две или несколько кож или меховых шкурок, необходимо результаты их анализа пересчитать на массу абсолютно сухой или с определенным условным содержанием влаги кожи или кожаной ткани. Пересчет осуществляют умножением каждого из показателей на коэффициент, числовое значение которого зависит от величины аналитической влажности и той влажности, на которую ведется пересчет. Определение коэффициента пересчета производится по специальной формуле.

Результат определения содержания какой-либо составной части (например, золы) x , %, выражают как умноженное на 100 частное от деления некоторой полученной при анализе величины a (остаток после озоления), г, на массу взятой для определения навески H , г, т. е.

$$x = \frac{a}{H} 100.$$

Если содержание влаги в коже изменилось, для получения той же величины a нужно навеску H заменить навеской H_1 , в связи с чем величина x заменится величиной x_1 , %:

$$x_1 = \frac{a}{H_1} 100.$$

В приведенной формуле H_1 — это масса навески H после изменения содержания влаги в ней B , %, до B_1 , %.

Навеска H , имеющая влажность B , %, содержит в себе влаги $H B / 100$, г, а сухого вещества, г, в ней будет

$$\frac{H B}{100} = \frac{H (100 - B)}{100}.$$

Аналогично рассуждая, получим, что навеска H_1 при влажности B_1 , %, содержит сухого вещества, г:

$$\frac{H_1 (100 - B_1)}{100}.$$

Поскольку содержание сухого вещества в навесках одинаково, то:

$$\frac{H (100 - B)}{100} = \frac{H_1 (100 - B_1)}{100} \quad \text{или} \quad H_1 = H \left(\frac{100 - B}{100 - B_1} \right).$$

Подставляя H_1 в формулу для определения x_1 , получаем:

$$x_1 = \frac{a}{H} 100 \frac{(100 - B_1)}{(100 - B)}.$$

$$\text{Но } \frac{a}{H} 100 = x, \text{ поэтому } x_1 = \frac{x (100 - B_1)}{(100 - B)}.$$

Таким образом, коэффициент пересчета определяется по формуле

$$K = \frac{(100 - B_1)}{(100 - B)},$$

где B — содержание влаги, найденное в результате анализа, %; B_1 — содержание влаги, на которое делается пересчет, %.

Принято результаты химического анализа пересчитывать на массу абсолютно сухой кожи, т. е. кожу с содержанием влаги 0 %. В этом случае коэффициент пересчета определяют по формуле

$$K = \frac{100}{100 - B}.$$

При изменении содержания влаги в коже или кожаной ткани изменяется процентное содержание каждой составной части их, однако сумма составных частей в процентах остается постоянной и равна 100. Таким образом, с уменьшением содержания влаги процентное содержание остальных составных частей пропорционально увеличивается, и наоборот. Следовательно, при пересчете результатов анализа с большей влажности на меньшую коэффициент пересчета должен быть больше 1, а с меньшей влажности на большую — меньше 1.

Сравнимые результаты анализа получают также при пересчете их на 100 мас. ч. гольевого вещества. Для этого каждый из показателей состава кожи и кожаной ткани меха умножают на коэффициент $100 / \Gamma B$, где ΓB — процентное содержание гольевого вещества при аналитической влажности.

10. Определение кислотности

Кожа и кожаная ткань меха всегда содержат некоторое количество кислоты. Кислота, особенно минеральная, отрицательно влияет на устойчивость кожи и кожаной ткани к одновременному действию тепла и влаги. Чрезмерное количество кислоты в коже и кожаной ткани приводит к быстрому разрушению их в процессе хранения.

Известно несколько методов определения кислотности кожи и кожаной ткани. Наибольшее распространение получил метод, основанный на установлении pH вытяжки, полученной настаиванием навески кожи или кожаной ткани в 0,1 н. растворе хлорида калия. Раствор хлорида калия при этом используется в качестве буферного раствора.

Определение кислотности по величине pH вытяжки из кожи или кожной ткани условно, так как величина pH зависит от степени измельчения пробы, жидкостного коэффициента, длительности обработки, температуры и других факторов. Поэтому анализ должен проводиться в строго регламентированных условиях.

2,5 г измельченной пробы помещают в колбу с притертой пробкой и обрабатывают при периодическом взбалтывании 100 мл 0,1 н. раствора хлорида калия. Через 4 ч в вытяжке потенциометрически определяют pH.

Экспресс-метод определения pH хлоркалевой вытяжки заключается в обработке 2 г измельченного образца в колбе с обратным холодильником 100 мл 0,1 н. раствора хлорида калия на водяной бане. Температуру водяной бани быстро доводят до 80 °C и поддерживают эту температуру в течение 5 мин; колбу при этом встряхивают. Холодильник отключают, содержимое колбы быстро охлаждают, вытяжку процеживают через фарфоровую сеточку и определяют pH на потенциометре со стеклянным электродом.

ГЛАВА VIII

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ КОЖИ И МЕХА

Кожа и мех в процессе изготовления кожаных и меховых изделий и при их эксплуатации подвергаются сложному комплексу физико-механических воздействий (действие влаги и тепла, растяжение, истирание, сжатие, изгиб и др.). От интенсивности этих воздействий в значительной мере зависит срок службы изделий. Поэтому физико-механические свойства являются одними из основных свойств, характеризующих качество и определяющих назначение кожи и меха.

Для оценки физико-механических свойств кожи и меха их подвергают лабораторным испытаниям. Существующие методы испытаний условно можно разделить на две основные группы: 1) методы физических испытаний и 2) методы механических испытаний.

К физическим методам испытаний можно отнести методы определения толщины, плотности, показателей, характеризующих отношение кожи и меха к действию воды и тепла, паро- и воздухопроницаемости и др.

Методы механических испытаний включают в себя определение показателей, характеризующих поведение кожи и меха при растяжении, истирании, сжатии, изгибании и т. п.

Особенности структуры кожи и кожной ткани меха обуславливают значительную изменчивость показателей физико-ме-

ханических свойств различных участков одной кожи или меховой шкурки, разных единиц полуфабриката или партий его. Поэтому правильный отбор средней пробы для проведения испытаний имеет первостепенное значение.

§ 1. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ К ИСПЫТАНИЯМ

Кожа и мех относятся к материалам, способным менять свои физико-механические свойства в зависимости от содержания в них влаги. В свою очередь содержание влаги в коже и мехе зависит от влажности и температуры окружающего воздуха. Проведение испытаний образцов кожи и меха, находившихся в условиях различной относительной влажности и температуры, может привести к получению несопоставимых результатов. Поэтому при подготовке пробы к испытаниям должен быть установлен определенный гигротермический режим, т. е. проба должна быть выдержана в условиях определенной температуры и относительной влажности воздуха.

Нормальными условиями принято считать: температуру воздуха $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительную влажность его $65 \pm 5\%$.

Измерение температуры производят термометрами или термографами, относительную влажность — психрометрами различных конструкций, а также волосными гигрометрами и гигрографами.

Обычно в помещении лаборатории трудно создать строго определенный гигротермический режим. Поэтому образцы кожи и меха выдерживают при нормальных условиях до состояния равновесной влажности в эксикаторах над растворами соответствующих солей или кислот, обеспечивающих создание заданной относительной влажности при данной температуре. Чаще всего для этого используется насыщенный раствор дихромата натрия или раствор серной кислоты плотностью 1,27—1,32 (при температуре 15 °C). Раствор серной кислоты готовят прибавлением к каждому литру дистиллированной воды 375 мл (690 г) серной кислоты плотностью 1,84. Эксикаторы должны иметь диаметр 25 см; крышка их должна быть хорошо притерта.

Так как в ходе работы раствор серной кислоты поглощает влагу, плотность его постепенно снижается. Для восстановления плотности к раствору добавляют концентрированную серную кислоту (плотностью 1,84 г/см³).

Перед тем как поместить в эксикатор куски, отобранные из меховых шкурок, с них тщательно состригают волос.

Масса образцов, загружаемых в один эксикатор, не должна превышать 50 г. Образцы в эксикаторе нужно располагать таким образом, чтобы около них осуществлялся постоянный обмен воздуха.

Приведение образцов к равновесной влажности считается законченным, если два последовательных взвешивания, произ-

веденные через 2 ч одно после другого, дадут изменение в массе не более 0,2 %. Обычно это достигается не менее чем через 24 ч.

Из кусков кожи или кожаной ткани меха, отобранных для испытаний, после выдерживания до равновесной влажности вырубают образцы. Вырубание проводят на прессе стальными резаками, которые по форме могут быть прямоугольными, квадратными, круглыми и фигурными. Форма и размеры резаков определяются формой и размерами образцов, предусмотренными соответствующими стандартами.

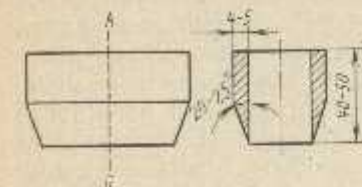


Рис. 48. Резак для вырубания образцов

На вырубленных образцах не должно быть никаких видимых дефектов, которые могут повлиять на результаты испытаний. Определяют линейные размеры, площадь и толщину образцов. Для определения площади используют масштабные линейки. Толщину измеряют с помощью толщиномеров.

§ 2. МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ КОЖИ И КОЖЕВОЙ ТКАНИ

1. Определение толщины

Для измерения толщины кожи и кожаной ткани меха применяют толщиномеры различных конструкций. При этом могут быть использованы толщиномеры, в которых давление подвижной площадки 2 (рис. 49) на образец, расположенный на неподвижной площадке 1, создается с помощью пружины или груза.

Перед измерением необходимо проверить нулевое положение стрелки 5 индикатора. Стрелку можно установить на нулевое деление циферблата поворотом головки установочного винта 3. Площадки 2 и 1 при нулевом положении стрелки должны плотно прилегать одна к другой.

Нажатием на рычаг 4, поднимают площадку 2, вставляют образец между измерительными площадками и плавно спускают рычаг. Отмечают показание стрелки и таким образом устанавливают толщину. Измерение производят с абсолютной погрешностью до 0,01 мм.

Результаты измерения зависят от величины и продолжительности давления верхней площадки на образец, формы и раз-

мера измерительных площадок, сены делений циферблата. Решающее значение имеет при этом давление верхней площадки толщиномера. Давление на образец не должно вызывать заметной деформации кожи или кожаной ткани в момент измерения. Для измерения толщины кож различных видов (для верха обуви, галантерейных и др.) и кожаной ткани меха могут быть использованы толщиномеры, давление верхней площадки которых на образец равно 49 кПа. Давление может создаваться пружинной или с помощью груза.

Однако давление на образец при измерении толщины зависит не только от силы растяжения пружины или величины груза, но и от формы и размеров измерительных площадок.

При определении толщины кожи для верха обуви и кожаной ткани меха оптимальными являются плоские площадки диаметром 10 мм. При определении толщины кож для низа обуви толщиномерами с такими площадками получают неточные результаты, которые объясняются неплотным контактом поверхности измерительной площадки с образцом. В этом случае должны быть использованы толщиномеры с площадкой диаметром 2 мм или сферической формы.

При пользовании толщиномерами, в которых давление создается грузом, отчет, показанный по циферблату, принято производить спустя 5 с после совпадения плоскостей измерительных площадок и образца. Показания пружинного толщиномера фиксируются сразу после такого совпадения.

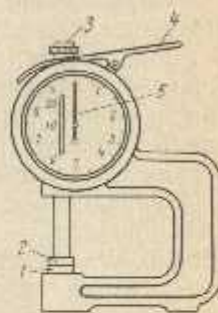


Рис. 49. Толщиномер индикаторного типа

2. Определение плотности и пористости

Плотность ρ , кг/м³ — одно из основных физических свойств материала, представляющее собой отношение массы m вещества к ее объему V

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Для пористых материалов (кожа и кожаная ткань меха) различают плотность кажущуюся и истинную.

Кажущейся плотностью называется отношение массы образца кожи или кожаной ткани к его полному объему, включающему объем пор. Таким образом, кажущаяся плотность кожи и кожаной ткани меха зависит от объема пор в них, а следовательно, от вида сырья, из которого они выработаны, и от технологических процессов производства.

При прочих равных условиях меньшей кажущейся плотностью характеризуются кожи и кожаная ткань меха, выделанные из рыхлого кожевенного и мехового сырья. Технологические операции, в которых происходит разделение структуры дермы (золение, пикелевание, тяжка и др.), также способствуют уменьшению кажущейся плотности кожи и кожаной ткани. После таких операций, как прессование, прокатка, кажущаяся плотность кожи увеличивается.

Поскольку кажущаяся плотность связана с пористостью, по величине ее можно косвенно судить о способности кожи и кожаной ткани пропускать воздух, воду, тепло.

Определение кажущейся плотности кожи и кожаной ткани сводится к определению массы образцов и их объема.

Массу устанавливают с помощью технических весов с абсолютной погрешностью до 0,01 г, объем определяют по объему вытесненной образцом жидкости. Для определения объема используется ртуть, которая не проникает в поры кожи и кожаной ткани меха и практически их не смачивает.

Определение объема производят в бюретках, в собранных из них приборах, а также в волюмометрах. Однако для некоторых видов кож, например замши, и кожаной ткани меха при этом получаются недостаточно точные результаты. Это объясняется тем, что ртуть все-таки частично проникает в поры и, кроме того, несколько сжимает образец. Определение кажущегося объема таких кож обычно производят с помощью керосина, ксилола, толуола или хлорида углерода (IV).

Для подошвенных и некоторых других видов кож для низа обуви кажущийся объем достаточно точно может быть определен путем замеров средней толщины и площади образца.

Истинной плотностью кожи и кожаной ткани меха называется отношение массы образца к объему его плотного вещества (без пор).

Истинная плотность кожи и кожаной ткани зависит от плотности входящих в них составных частей: голевого вещества, жировых веществ, наполнителей и т. д.

При определении истинной плотности объем плотного вещества измеряют путем погружения измельченного образца в жидкость, которая заполняет поры, не вызывая при этом набухания кожи и кожаной ткани и вымывания их составных частей. Чаще всего для этой цели применяют керосин; можно использовать также ксилол или толуол. Метод применим, если кожа или кожаная ткань не содержат веществ, растворимых в указанных растворителях. По этому методу определение кажущейся и истинной плотности кожи и кожаной ткани меха и их пористости может быть осуществлено двумя способами.

При первом способе кожу или кожаную ткань измельчают на кусочки шириной 2—3 мм и длиной 20 мм. 5—10 г измельченного образца, взвешенного на технических весах, вносят в пик-

нометр (или мерную колбу) вместимостью 50 мл, который затем заполняют до метки керосином из бюретки. Объем влитого керосина V_1 измеряют, а пикнометр прикрывают пробкой или фильтровальной бумагой и оставляют на сутки. За это время поры кожи и кожаной ткани заполняются жидкостью, и в пикнометре устанавливается определенный, не изменяющийся уровень ее. В пикнометр снова наливают керосин до метки, измеряя при этом его количество V_2 .

Разница между объемом пикнометра V_0 и объемом керосина, влитого в него в первый и второй раз, равна истинному объему плотного вещества кожи или кожаной ткани:

$$V_n = V_0 - (V_1 + V_2).$$

Керосин из пикнометра сливают, измельченный образец раскладывают на фильтровальной бумаге и осторожно (без отжима) удаляют с поверхности кусочки избыток керосина. После этого кусочки без потерь переносят в тот же пикнометр (подсушенный) и заполняют его до метки керосином.

Разница между объемом пикнометра V_0 и объемом влитого в этот раз керосина V_3 равна объему плотного вещества кожи или кожаной ткани плюс объем их пор, т. е. кажущемуся объему V_k .

Зная истинный и кажущийся объемы, находят соответствующую плотность кожи и кожаной ткани, а также объем пор $V_{пор}$ и пористость P

$$V_{пор} = V_k - V_n; \quad P = \frac{V_{пор} \cdot 100}{V_k}.$$

Пористость можно вычислить также на основании кажущейся и истинной плотности

$$P = \frac{\rho_n - \rho_k}{\rho_n} \cdot 100.$$

Второй способ является менее трудоемким, более быстрым и точным, чем первый.

Из кожи или кожаной ткани меха (волос сострижен!) вырезают образец размером 40×40 мм и определяют его среднюю толщину путем замера толщиномером в пяти точках. Образец взвешивают на аналитических весах и помещают в стаканчик с керосином. Стаканчик переносят в вакуумный шкаф или вакуумный эксикатор, после чего в течение 5 мин из них откачивают воздух.

Затем образец извлекают из керосина и осторожно удаляют избыток последнего с поверхности образца. Взвешивают образец и таким образом находят массу поглощенного им керосина. Зная массу и плотность керосина (предварительно определяется ареометром), легко определить занимаемый им объем или объем пор образца.

Используя приведенные выше формулы, рассчитывают пористость кожи или кожаной ткани, их истинную и кажущуюся плотность. При этом объем самого образца определяется как произведение его средней толщины на площадь.

3. Определение воздухопроницаемости

Воздухопроницаемость кожи и кожаной ткани меха характеризует их способность пропускать воздух при разности давлений с обеих сторон испытуемого образца.

Воздухопроницаемость кожи и кожаной ткани тесно связана с их пористостью и, следовательно, с методом производства кожи и меха. Кроме того, воздухопроницаемость имеет связь с паропроницаемостью и теплопроводностью кожи и кожаной ткани меха и имеет значение для характеристики их гигиенических свойств.

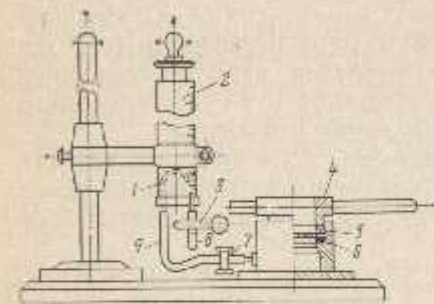


Рис. 50. Прибор для определения воздухопроницаемости

Испытания воздухопроницаемости кожи и кожаной ткани производятся на специальном приборе (рис. 50).

Показателем воздухопроницаемости, $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$, является объем воздуха в кубических сантиметрах, проходящего через 1 см^2 площади

испытуемого образца в течение 1 ч при разности давлений по обеим сторонам образца, равной 9,81 гПа. Для испытания применяют круглый образец диаметром 5,5 см. Прежде чем приступить к испытанию, между концами трубки 1 и наконечника 8 устанавливают расстояние, равное 100 мм. Затем проверяют герметичность прибора. Для этого при закрытых зажимах 3 и 7 открывают пробку цилиндра 2 и наливают в него почти доверху воду, после чего зажим 3 приоткрывают, чтобы заполнить водой наконечник.

На резиновое кольцо 6 помещают кружок из воздухопроницаемого материала (резина, полимерная пленка), на кружок накладывают шайбу 5 трения и заворачивают до отказа крышку 4 камеры. Цилиндр закрывают пробкой и открывают зажим 3. По истечении нескольких капель вода в цилиндре должна установиться на постоянном уровне. Если уровень воды в цилиндре понижается и на наконечнике образуются капли, значит цилиндр неплотно закрыт пробкой. Если же резиновая трубка 9 пропускает воздух, то в цилиндре обнаруживаются поднимающиеся вверх пузырьки воздуха.

После проверки герметичности прибора проверяют и регулируют скорость истечения воды из цилиндра без образца. Скорость истечения воды должна быть равна 100 мм за 20 ± 1 с при температуре $20 \pm 3^\circ \text{C}$. Скорость регулируют изменением диаметра выходного отверстия наконечника 8 и диаметра и длины трубки 9.

На место резинового кружка помещают испытуемый образец кожи или кожаной ткани, накладывают на него шайбу трения и плотно зажимают, ввертывая крышку 4. Закрывают зажимы 3 и 7, открывают пробку цилиндра и наполняют его почти до пробки водой, имеющей температуру $20 \pm 3^\circ \text{C}$. Затем пробку герметически закрывают и открывают сначала зажим 3, затем 7.

При этом уровень воды в цилиндре начинает падать. Как только он сравняется с нулевым делением цилиндра, включают секундомер. По истечении из цилиндра 100 мл воды секундомер останавливают и закрывают зажимы. Налив в цилиндр воду, проводят второе испытание того же образца. По окончании испытания образец зажимы закрывают, выворачивают крышку камеры и вынимают образец.

Если кожа или кожаная ткань пропускает воздух очень медленно, испытание ведут в течение 30 мин, а затем вычисляют время, нужное для прохождения 100 см^3 воздуха через образец.

Результаты испытания абсолютной воздухопроницаемости B_a , с, вычисляют по формуле

$$B_a = t - t_0,$$

где t — время, затраченное на пропускание 100 см^3 воздуха, с; t_0 — время истечения 100 см^3 воды из прибора без образца, с.

Окончательный результат подсчитывают как среднее арифметическое из двух определений. Если результаты параллельных испытаний по одному образцу отклоняются от среднего арифметического более чем на $\pm 3\%$, испытание повторяют.

Относительная воздухопроницаемость

$$B_o = \frac{V \cdot 3600}{S B_a},$$

где V — объем воздуха, прошедшего через образец (по условиям испытаний равен 100 см^3); S — рабочая площадь образца, равная 10 см^2 ; B_a — абсолютная воздухопроницаемость, с.

4. Определение водонепроницаемости и водонепроницаемости

Изделия из кожи и меха при эксплуатации часто вступают в контакт с водой, и поэтому должны обладать определенной устойчивостью к ее действию. Способность кожи и кожаной ткани меха к пропусканию воды в условиях односторон-

него соприкосновения с ней принято характеризовать двумя показателями: водопромокаемостью и водопроницаемостью.

Водопромокаемость зависит в первую очередь от способности внешней и внутренней поверхности кожи и кожаной ткани смачиваться водой. На промокаемость влияют вид дубления, толщина и плотность кожи и кожаной ткани, количество и природа введенных в них жирующих и наполняющих веществ, характер отделки и др.

Быстрое промокание кожи и кожаной ткани еще не свидетельствует об их способности интенсивно пропускать воду. Кожа и кожаная ткань меха могут быстро промокать, но иметь сравнительно небольшую водопроницаемость. Это связано с набуханием структуры элементов дермы и введенных в нее веществ (наполнителей и т. п.). Набухая, они заполняют межструктурные пространства в дерме, препятствуя дальнейшему проникновению воды.

Водопроницаемость кожи и кожаной ткани характеризует способность их пропускать воду после предварительного увлажнения.

Так же как и водопромокаемость, водопроницаемость зависит от вида дубления, толщины и пористости кожи и кожаной ткани, содержание в них жировых веществ и наполнителей.

Методы определения водопроницаемости и водопромокаемости по характеру воздействия воды на испытуемый образец кожи и кожаной ткани меха могут быть разделены на две основные группы: 1) методы определения в статических условиях, т. е. когда испытуемый образец находится в неподвижном состоянии и 2) методы определения в динамических условиях, когда вода действует на образец, подвергающийся механическим воздействиям.

Статические методы оценки водопромокаемости и водопроницаемости кожи и кожаной ткани меха довольно разнообразны и до последнего времени находят широкое применение во многих странах. Однако при испытаниях некоторых видов кож, особенно кож для обуви, эти методы не дают надежных результатов, по которым можно было бы судить о водопромокаемости и водопроницаемости кож в условиях эксплуатации.

В Советском Союзе и за рубежом созданы приборы, позволяющие проводить испытания водопроницаемости и водопромокаемости кож для обуви в динамических условиях, до некоторой степени имитирующих условия носки. Эти приборы отличаются характером деформации образца, параметрами испытаний, конструктивным выполнением.

Испытания в статических условиях. Определение водопромокаемости и водопроницаемости кожи и кожаной ткани меха в статических условиях ведут при искусственно созданном повышенном давлении — 9,81 кПа.

Испытания проводят на приборе, схема которого изображена на рис. 51.

Прибор состоит из основания 1 и каркаса 2. В основании укреплена металлическая труба, в верхней части которой находится подставка с резервуаром для воды и установлены четыре камеры 10, в которых проводят испытания. Образец заклады-

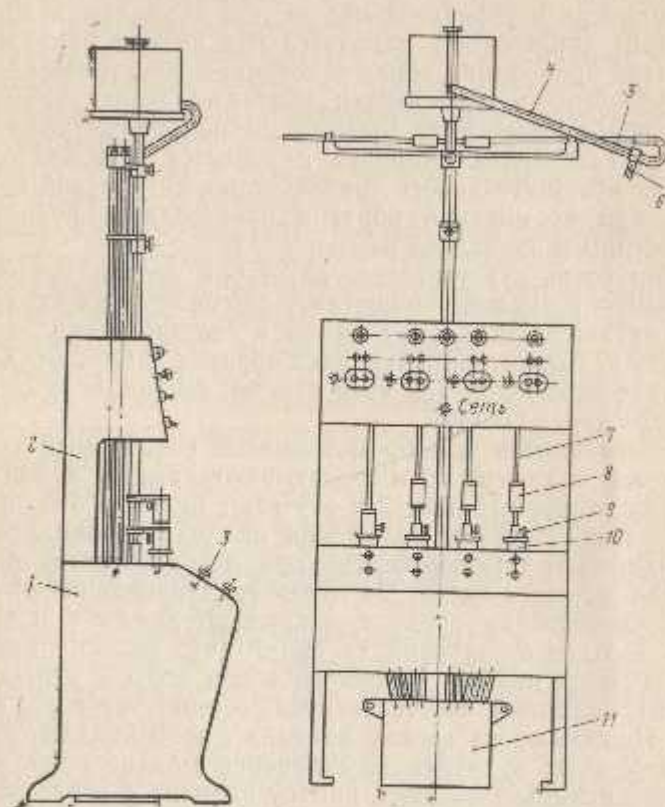


Рис. 51. Прибор для определения водопроницаемости в статических условиях

вают лицевой поверхностью вниз в камеру 10, на внешней поверхности которой имеется резьба для наворачивания крышки. Крышка представляет собой металлическое кольцо; между ней и образцом помещают шайбу трения. При наворачивании крышки края образца плотно прижимаются к камере. Внутренний диаметр крышки и диаметр внутреннего отверстия камеры равны 3,56 см, что соответствует площади 10 см².

В основании камеры укреплена трубка, через которую в нее поступает вода из градуированной трубки 5; вода может быть

удалена из системы трубок при нажатии на кнопку клапана 3.

Нижний конец оси градуированной трубки 5 находится на высоте 100 см от поверхности образца.

После освобождения стопорного винта 9 цилиндр 8, контактирующий с образцом, может быть опущен.

Внутри каркаса смонтировано электрооборудование прибора. Корпус прибора с укрепленными на нем камерами и прижимной контакт (цилиндр 8) находится под низким напряжением (20 В). При промокании образца возникает электрическая цепь между корпусом и прижимным контактом через промокший образец, срабатывает реле, прекращает работу счетчик секунд, загорается сигнальная лампочка и подается звуковой сигнал. Настройка чувствительности срабатывания сигнальной системы прибора при промокании образца производится рукоятками, расположенными на задней панели.

Прибор очень чувствителен; даже при легком прикосновении к камере к прижиму — контакту замыкается электрическая цепь, зажигается сигнальная лампа и счетчик секунд прекращает работу. Поэтому при закладке образца камеру отключают от электрической цепи; при этом счетчик секунд, если он включен, продолжает работать.

Для определения водонепроницаемости испытуемый образец закладывают в камеру 10 и закрывают крышку камеры. Освобождают стопорный винт 9 и опускают цилиндр 8 на поверхность образца. В таком положении цилиндр закрепляют винтом 9. Включают тумблер «Сеть», при этом загорается сигнальная лампа зеленого цвета. На конец градуированной трубки 5 надевают резиновую трубку 4, открывают зажим 6 и при появлении воды в стеклянной трубке 7 (что условно принимается за момент первого соприкосновения воды с испытуемым образцом) включают счетчик секунд, соответствующий данной камере. Нажимают на кнопку клапана 3 и наблюдают за прохождением воды в трубке 7. Установив момент прохождения последнего пузырька воздуха, кнопку клапана 3 отпускают, закрывают зажим 6 и снимают резиновую трубку с градуированной трубки 5.

При промокании образца счетчик секунд автоматически отключается, фиксируя время, прошедшее с начала испытаний, и над счетчиком загорается сигнальная лампа красного цвета.

Прежде чем выпустить образец из камеры, необходимо выключить счетчик секунд и нажать на кнопку клапана 3; при этом вода из системы трубок стечет в бачок 11.

Перед тем как испытать следующий образец в той же камере, диски счетчика секунд устанавливают на нуль.

Показателем водонепроницаемости является число секунд, прошедших с момента соприкосновения образца с водой до появления первой капли ее на противоположной стороне образца.

Показателем водонепроницаемости является количество воды в миллилитрах, прошедшей в течение 1 ч через 1 см² кожи или кожаной ткани. Для определения водонепроницаемости испытуемый образец, предварительно обводненный в течение 24 ч при температуре 20 ± 2 °С (можно использовать образец после определения водонепроницаемости), закладывают в камеру 10 и закрывают крышку. Цилиндр 8 закрепляют в верхнем положении, надевают резиновую трубку на конец градуированной трубки 5 и открывают зажим 6. При появлении воды в стеклянной трубке 7 включают счетчик секунд. Нажимают на кнопку клапана 3 и после выхода из трубки 7 последнего пузырька воздуха кнопку клапана 3 отпускают. Закрывают зажим 6, снимают резиновую трубку с градуированной трубки 5 и нажатием на кнопку клапана 3 доводят уровень воды в градуированной трубке до нулевого деления.

При испытании образца, быстро пропускающего воду, через него пропускают 2 мл воды (при условии, что на это потребуется не более 2 ч), после чего отмечают на градуированной трубке прибора уровень воды с абсолютной погрешностью 0,05 мл и фиксируют время по счетчику. Затем через образец пропускают 5 мл воды и вторично отмечают уровень ее в трубке и время. По отметкам уровня воды и времени подсчитывают количество воды, прошедшее через образец за соответствующее время.

При испытании более плотных образцов их оставляют под напором воды в течение 2 ч (за это время через образец должно пройти не более 2 мл воды), после чего отмечают уровень воды в трубке и время. Следующий раз уровень отмечают через 2 ч. Если через образец за 2 ч прошло незначительное количество воды, испытания продолжают еще 2 ч.

С каждым образцом проводят не менее двух определений, расхождение между которыми не должно превышать 10 % от средней величины.

Испытание должно проводиться при температуре 20 ± 2 °С. Водонепроницаемость B , мл/(см²·ч), рассчитывают по формуле

$$B = \frac{V \cdot 60}{tS},$$

где V — количество воды, прошедшей через образец за время испытания, мл; t — время испытания, с; S — площадь образца, см².

Испытания в динамических условиях. Различные детали обуви и других изделий из кожи в период эксплуатации испытывают неодинаковые деформации. Поэтому в зависимости от назначения кож существующие методы лабораторных испытаний водонепроницаемости и водонепроницаемости в динамических условиях предусматривают различные по характеру деформации образца.

Большинство методов определения водопромокаемости и водопропицаемости кож в динамических условиях предназначено для испытания кож для верха обуви. На рис. 52, а представлена схема прибора, разработанного ЦНИИКПом.

Прибор многократно изгибает и растягивает (или только изгибает, или только растягивает) образец кожи. Таким обра-

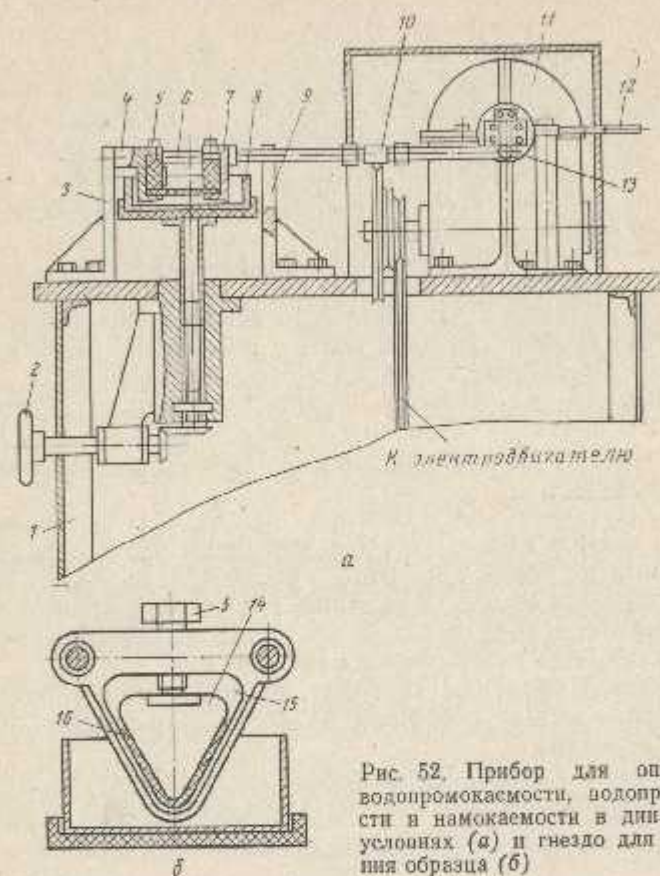


Рис. 52. Прибор для определения водопромокаемости, водопропицаемости и намокаемости в динамических условиях (а) и гнездо для закрепления образца (б)

зом в значительной мере имитируют воздействия, испытываемые верхом обуви в период носки. В этих условиях определяют время до промокания, а также количество воды, прошедшее через образец за определенное время пребывания в воде.

В приборе можно одновременно испытывать два образца.

На металлическом столе 1 прибора укреплены две пары вертикальных стоек 3 и 9, на каждой паре стоек в свою очередь жестко укреплены направляющие 6, на которых расположены два зажима 4 и 7.

В каждом из зажимов расположено по гнезду 15 (рис. 52, б), служащему для закрепления образца 16. Закрепление образца в гнезде осуществляется с помощью клиньев 14, прижимаемых болтами 5.

Зажим 4 жестко прикреплен к стойке 3 и неподвижен относительно направляющих 6. Зажим 7 вместе с закрепленным в нем образцом может свободно перемещаться вдоль направляющих 6, получая возвратно-поступательное движение от электродвигателя через клиноременную передачу, редуктор 11 и кривошипно-шатунный механизм.

Положение подвижного зажима 7 на направляющих 6 определяет рабочую длину образца и может меняться с помощью регулирующей гайки 10. Величину хода подвижного зажима от 1 до 20 мм можно регулировать изменением эксцентриситета ползуна эксцентрика 13.

Для подвода воды под испытуемый образец служит ванна 8, поднятие и опускание которой осуществляется с помощью рукоятки 2. В крайнем нижнем положении ванна с водой может легко выниматься из-под закрепленного образца.

Рукоятки 12 служат для отключения движения соответствующей секции прибора, в которой испытание закончено.

Для фиксации числа изгибов каждая секция имеет счетчик, расположенный в сигнальной установке, которой снабжен прибор.

На приборе можно проводить испытания при трех скоростях: 24, 70 и 120 двойных ходов в минуту.

При включении электродвигателя подвижные зажимы начинают двигаться возвратно-поступательно вдоль направляющих 6. При этом образцы, закрепленные в гнездах и находящиеся в воде, деформируются.

При соответствующем соотношении максимального расстояния между зажимами, величины хода подвижного зажима и рабочей длины образца последний может подвергаться изгибу и растяжению, только изгибу или только растяжению.

Определение момента промокания основано на изменении электропроводности образцов при увлажнении. Для этой цели служит сигнальная установка. Образец, установленный на приборе, заключен между двумя контактами. Один из контактов, которым является вода, омывающая образец снизу, заземлен. Второй контакт закреплен на неподвижном зажиме. Для обеспечения полного соприкосновения второго контакта со всей поверхностью рабочей части образца используют охотничью дробь № 3, насыпаемую в образец (масса 110 г). В момент промокания образец автоматически отключается от сигнального устройства, при этом зажигается сигнальная лампа.

Для проведения испытаний из участка кожи, предназначенного для физико-механических испытаний, вырубает два образца прямоугольной формы размером 90×80 мм, причем боль-

шая по длине сторона образца должна располагаться вдоль линии хребта.

При определении водопоглощаемости и водопроницаемости юфти один из образцов подвергается обезжириванию пылью.

Образцы помещают в гнезда зажимов при максимальном расстоянии между ними 60 мм и жестко закрепляют с помощью клиньев 14 и болтов 5. Образец лицевой стороной должен быть обращен вниз, к воде. После закрепления он должен быть распрямленным, но не растянутым. На бахтармянную сторону образца насыпают 110 г подсушенной и охлажденной дробь. Под образцом устанавливают в крайнем нижнем положении ванну 8, куда наливают воду в таком количестве, чтобы при испытании образец был погружен в нее на 100 мм. Ванну поднимают в крайнее верхнее положение, включают двигатель и сигнальную систему. Зажим начинает двигаться со скоростью 70 двойных ходов в минуту, подвергая при этом образец изгибу.

При промокании образца зажигается сигнальная лампа, которую отключают, не выключая прибора. По счетчику устанавливают число двойных ходов до промокания, рукояткой 12 отключают секцию с промокшим образцом.

При определении водопроницаемости образца ванну с водой опускают вниз до предела и вынимают; освобождают из зажимов образец и высыпают из него дробь. Вращением шкива устанавливают расстояние между зажимами, равным 60 мм, и вновь закрепляют образец в зажимах. Внутри образца помещают высушенную фильтровальную бумагу. Ванну поднимают до крайнего верхнего положения и пускают электродвигатель. Через 1 ч после начала испытания прибор останавливают, осторожно вынимают фильтровальную бумагу и взвешивают, а на ее место помещают новую, тоже взвешенную. Прибор продолжает работать еще 1 ч, после чего извлеченную из образца бумагу взвешивают.

При быстром прохождении воды через образец смену фильтровальной бумаги производят чаще, чтобы на промокшем образце не скапливалась вода.

Время до промокания в минутах устанавливают путем деления числа зафиксированных счетчиком двойных ходов подвижного зажима до момента промокания на скорость деформации образца.

Водопроницаемость выражают количеством воды в граммах, прошедшей через образец через 1 и 2 ч с начала испытания, и определяют по сумме привесов фильтровальной бумаги за этот период.

5. Определение влагоемкости и намокаемости

Влагоемкость и намокаемость характеризуют способность кожи и кожаной ткани меха поглощать воду при погружении в нее.

Показателем влагоемкости (2- или 24-часовой) является количество влаги, которое содержится в испытуемом образце кожи или кожаной ткани после намокания в воде в течение определенного времени, выраженное в процентах от массы абсолютно сухого образца.

Влагоемкость B , %, рассчитывают по формуле

$$B = \frac{q_1 - q_0}{q_0} 100,$$

где q_1 — масса образца после намокания, г; q_0 — масса абсолютно сухого образца, г.

Показатель намокаемости (2- или 24-часовой) представляет собой увеличение массы образца кожи или кожаной ткани при погружении в воду на определенное время, выраженное в процентах от массы образца при 18 %-ной влажности. Намокаемость H , %, рассчитывают по формуле

$$H = \frac{q_2 - q_0}{q} 100,$$

где q_2 — масса образца после намокания, г; q — масса образца до опыта при влажности 18 %, г.

Из определений следует, что величина влагоемкости всегда больше величины намокаемости. В то время, как при расчете влагоемкости, учитывают всю влагу, содержащуюся в образце, при расчете намокаемости — только влагу, поглощенную им при погружении в воду.

Определение влагоемкости и намокаемости особенно важно для подошвенных кож. Повышенная влагоемкость этих кож приводит к ослаблению винтового крепления, растрескиванию подошвы, более быстрому ее износу за счет истирания. Кроме того, повышенная влагоемкость ухудшает гигиенические свойства кожи.

На величину рассматриваемых показателей большое влияние оказывает вид дубления, характер отделки (прокатка, напильник, жирование и др.), пористость кожи и кожаной ткани.

При определении влагоемкости и намокаемости кожи или кожаной ткани образец поглощает воду, а из него вымываются растворимые в воде вещества. Некоторые кожи содержат эти вещества в довольно больших количествах и результаты определения могут быть сильно искажены. В этом случае привес образца в результате намокания представляет собой разность между количеством поглощенной воды и количеством вымытых веществ. Для того чтобы получить действительное количество воды, поглощенной образцом, надо к приросту массы прибавить массу сухого остатка воды, в которой намокал образец.

Полученный таким образом показатель носит название «намокаемость с поправкой на вымывание».

Принято различать намокаемость весовую (см. с. 229) и объемную.

Определение объемной намокаемости основано на установлении массы образца и объема поглощенной им воды.

Определение влагоемкости. Перед проведением испытания определяют влажность образцов. Для этого от кусков кожи или кожаной ткани, отобранных для физико-механических испытаний, отрезают тонкие полоски таким образом, чтобы масса их была около 4 г. Полоски быстро измельчают и определяют их влажность (см. с. 182).

Образцы для испытания на влагоемкость представляют собой многоугольные куски размером 50×60 мм. Их взвешивают с абсолютной погрешностью 0,01 г. Взвешивать образцы следует одновременно со взятием навесок для определения содержания влаги.

Взвешенный образец погружают на 2 ч в дистиллированную воду при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ так, чтобы он омывался водой со всех сторон. Для этого образец подвешивают на тонких нитях или разме-



Рис. 53. Приспособление для размещения образцов при определении влагоемкости

щают между витками спирали из медной проволоки (рис. 53). Воду берут в десятикратном количестве по отношению к массе образца.

По истечении 2 ч образец вынимают из воды, обсушивают с поверхности фильтровальной бумагой (без отжима) и взвешивают (масса q_2). Затем образец погружают в ту же воду еще на 22 ч, вынимают из нее, обсушивают фильтровальной бумагой и вновь взвешивают (q_{24}).

Результаты испытания пересчитывают на массу абсолютно сухой кожи или кожаной ткани. Для этого первоначальную массу образца пересчитывают на массу абсолютно сухой кожи q_1 по формуле

$$q_1 = \frac{q(100 - B)}{100},$$

где q — масса воздушно-сухого образца, г; B — влажность образца, %.

Влагоемкость 2-часовую B_2 и 24-часовую B_{24} , %, вычисляют по формулам

$$B_2 = \frac{q_2 - q_1}{q_1} 100;$$

$$B_{24} = \frac{q_{24} - q_1}{q_1} 100.$$

Определение намокаемости в статических условиях. Весовую намокаемость H_n определяют так же, как и влагоемкость, но расчет производят не на массу абсолютно сухой кожи или кожаной ткани, а на содержащую 18 % влаги.

Для этого после определения содержания влаги в образце рассчитывают его массу при влажности 18 % q_1 :

$$q_1 = \frac{q(100 - B)}{82},$$

где B — содержание влаги в образце перед испытанием, %; q — масса образца при содержании влаги B , г.

Весовую намокаемость H_n , % (2- или 24-часовую), определяют по формуле

$$H_n = \frac{q_{2,24} - q_1}{q_1} 100,$$

где $q_{2,24}$ — масса образца после намокания в воде, г; q_1 — масса образца при влажности 18 % (до намокания), г.

Для пересчета весовой намокаемости кожи и кожаной ткани на влагоемкость пользуются формулой

$$B_{2,24} = \frac{H_{n,2,24} + 18}{100 - 18} 100.$$

Пересчет влагоемкости на весовую намокаемость производится по формуле

$$H_{n,2,24} = 0,82 B_{2,24} - 18.$$

При испытании образцов, содержащих значительное количество водовываемых, вводят поправку. Для этого воду после испытания переносят в мерный цилиндр и измеряют ее объем. Отбирают 50 мл жидкости и определяют содержание сухого остатка выпариванием и сушкой в сушильном шкафу при температуре 130°C . Массу сухого остатка во всем объеме жидкости прибавляют к массе образца после намокания и рассчитывают весовую намокаемость или влагоемкость с поправкой на вымываемые.

Объемной намокаемостью называется объем влаги, поглощенной образцом кожи или кожаной ткани при намокании в воде в определенных условиях, выраженный в процентах от первоначальной массы образца.

Наиболее простым и распространенным методом определения объемной намокаемости является метод Кубелки. По этому методу определение производят в стеклянном сосуде (рис. 54), на соединительной трубке которого нанесены деления ценой 0,1 мл. Этот сосуд наполняют до нулевой отметки водой при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Образец в форме круга диаметром 70 мм после выдерживания при нормальных условиях взвешивают на технических весах с абсолютной погрешностью 0,01 г и помещают в сосуд. При этом цилиндр 1 сосуда должен находиться сверху, а колба 2 — внизу.

Цилиндр сосуда плотно закрывают резиновой пробкой 3, после чего сосуд переворачивают колбой 2 вверх; при этом образец со всех сторон омывается водой.

По истечении 2 ч сосуд приводят в первоначальное положение, чтобы вода перелилась в колбу 2, и спустя 1 мин по градуированной трубке устанавливают объем воды, поглощенной образцом. Затем сосуд вновь поворачивают и оставляют в таком положении еще на 22 ч, по истечении которых снова устанавливают объем поглощенной воды.

2-часовую объемную намокаемость $N_{0,2}$ %, рассчитывают по формуле

$$N_{0,2} = \frac{V}{q} 100,$$

где V — объем влаги, поглощенной за 2 ч, мл; q — начальная масса образца, г.

Аналогично рассчитывают и 24-часовую намокаемость.

Испытанию подвергают два параллельных образца. За результат принимают среднее арифметическое из двух определений. После каждого определения сосуд тщательно промывают.

Используя описанный метод, можно установить не только количество поглощенной воды, но и скорость ее поглощения. Для этого замеры объема воды, поглощенной образцом, производят через значительно более короткие промежутки времени.

Скорость поглощения воды можно изобразить графически, если на оси ординат отложить показатели намокаемости (или объем поглощенной воды), а на оси абсцисс — время.

При определении объемной намокаемости и скорости объемного намокания поправок на водовываемые не делают.

Определение весовой намокаемости кож для верха обуви в динамических условиях. Испытания намокаемости кожи в динамических условиях по сравнению со статическими испытаниями являются более интенсивными и в большей степени имитируют поглощение воды кожей в условиях носки обуви. Как правило, при испытании в динамических условиях получают большие по величине значения весовой намокаемости.

Испытания проводятся на приборе, разработанном в ЦНИИКПс (см. рис. 52), и на тех же образцах, на которых определяется водонепроницаемость и водонепроницаемость кожи.

Определение величины намокаемости рекомендуется проводить через 1 ч после начала испытания.

Весовую намокаемость определяют взвешиванием образца кожи после установленного времени испытания и рассчитывают по приросту массы образца в процентах от его первоначальной массы.

6. Определение паропроницаемости

Паропроницаемостью называется способность кожи и кожаной ткани меха пропускать водяные пары.

Паропроницаемость является одним из важнейших показателей, применяемых для оценки гигиенических свойств кожи и меха. Она зависит от многих факторов. Большое влияние на паропроницаемость оказывают наличие в коже и кожаной ткани сквозных капилляров, диаметр пор, гидрофильные свойства волокон дермы и введенных в нее веществ, природа покрывных пленок на лицевой поверхности и т. д.

Определение паропроницаемости заключается в создании разной влажности паров воды по обе стороны испытуемого образца и установлении количества паров воды, прошедших через единицу его площади за единицу времени.

Паропроницаемость выражают в миллиграммах влаги, прошедшей через 1 см² площади образца за 1 ч, или отношением в процентах массы паров воды, прошедших через испытуемый образец, к массе воды, испарившейся с открытой поверхности при тех же условиях.

Паропроницаемость определяют в специальных металлических стаканчиках (рис. 55) на круглых образцах диаметром 55 мм; диаметр рабочей части образца равен 36 мм.

В эксикатор с внутренним диаметром 25 см заливают 1 л концентрированной серной кислоты (плотностью 1,84).

В стаканчик наливают дистиллированную воду на высоту 30 мм от дна и вкладывают сначала резиновое кольцо 2, а затем лицевой стороной наружу испытуемый образец 3, предварительно выдержанный при нормальных условиях. На образец накладывают шайбу трения 4 и плотно навинчивают крышку 1.

Заготовленный таким образом стаканчик помещают в эксикатор над серной кислотой. В эксикаторе могут одновременно находиться несколько стаканчиков с образцами и обязательно два стаканчика контрольных (без образцов).

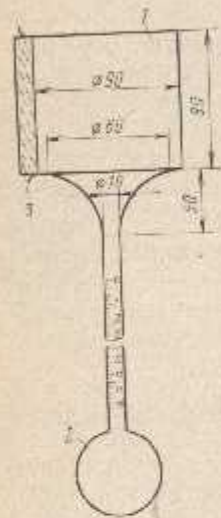


Рис. 54. Прибор для определения объемной намокаемости

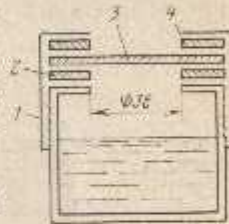


Рис. 55. Стаканчик для определения паропроницаемости

Закрытый эксикатор со стаканчиками выдерживают в термостате в течение 18 ч при температуре $20 \pm 3^\circ \text{C}$ *, после чего взвешивают каждый стаканчик на аналитических весах. Взвешенные стаканчики снова помещают в тот же эксикатор и выдерживают в термостате при той же температуре еще 6 ч.

После вторичного взвешивания стаканчиков определяют убыль в массе их (вместе с водой) за 6 ч испытаний.

Относительную паропроницаемость P_o , %, вычисляют по формуле

$$P_o = \frac{q \cdot 100}{q_1},$$

где q — убыль массы стаканчика с содержимым после 6 ч испытаний, г; q_1 — средняя арифметическая из величины убыли массы контрольных стаканчиков с водой, г.

Если паропроницаемость P нужно выразить в миллиграммах влаги, прошедшей через единицу площади образца в единицу времени, расчет производят по формуле

$$\bar{P} = \frac{q}{tr^2},$$

где q — убыль массы стаканчика с содержимым, мг; t — продолжительность опыта, ч; tr^2 — рабочая площадь образца, см^2 .

За результаты испытания принимают среднее арифметическое результатов испытаний двух образцов, взятых из одной пробы.

7. Определение пароемкости

Кожа по сравнению с другими природными волокнистыми и синтетическими материалами для верха обуви сорбирует значительно большее количество влаги. Это имеет большое значение при носке обуви, так как состояние стопы в ней зависит от способности материала верха поглощать и пропускать водяные пары.

Способность кожи поглощать водяные пары характеризуют пароемкостью. Наряду с паропроницаемостью пароемкость является важнейшим показателем гигиенических свойств кожи.

Пароемкость определяют по увеличению массы сухих образцов, выдержанных в условиях одностороннего контакта с воздухом при относительной влажности 100 %, температуре $28-32^\circ \text{C}$ в течение 8 ч.

Определение пароемкости можно проводить в стаканчиках, предназначенных для определения паропроницаемости.

* Государственный стандарт допускает проведение испытания при температуре $28-32^\circ \text{C}$.

Высушенный до постоянной массы и взвешенный на аналитических весах круглый образец кожи таких же размеров, как и для определения паропроницаемости, закладывают лицевой стороной вверх в стаканчик, в который предварительно налита дистиллированная вода. На лицевую сторону образца накладывают алюминиевую пластинку (по размеру образца), стаканчик закрывают крышкой, помещают в термостат и выдерживают при температуре 30°C в течение 8 ч. Затем образец извлекают из стаканчика и сразу же взвешивают на аналитических весах.

Результаты определения могут быть выражены двумя способами.

1. Пароемкость P выражают количеством влаги, поглощенной образцом, % от массы абсолютно сухого образца

$$P = \frac{a-b}{b} 100,$$

где a — масса образца после поглощения влаги, г; b — масса абсолютно сухого образца, г.

2. Пароемкость выражают отнесенным к массе образца, г, количеством влаги, мг, поглощенной этим образцом.

Приведенный способ дает возможность установить скорость поглощения водяных паров кожей, определив количество паров, поглощенных кожей через известные промежутки времени, например через каждый час испытания. Для сопоставления пароемкости различных кож скорость поглощения водяных паров можно изображать графически как в абсолютных, так и в относительных величинах. На оси абсцисс при этом откладывают время, на оси ординат — пароемкость.

Для приближения условий испытания к условиям носки обуви иногда целесообразно расчет пароемкости вести по отношению к массе образца, выдержанного в нормальных условиях.

Пароемкость кожи можно определять одновременно с определением ее паропроницаемости, т. е. без использования алюминиевой пластинки. Скорость поглощения водяных паров в этом случае измеряют с момента начала испытания.

8. Определение гигроскопичности и влагоотдачи

По физическому смыслу гигроскопичность кожи и кожаной ткани меза близка к пароемкости. Гигроскопичность также характеризует способность кожи и кожаной ткани поглощать пары воды из окружающего воздуха. Определяют гигроскопичность по увеличению массы образца, выдержанного при относительной влажности воздуха, равной 100 %, в течение 16 ч, и выражают в процентах от первоначальной массы образца.

Испытания проводят на образцах размерами 50×50 мм. Образцы, выдержанные при нормальных атмосферных условиях, взвешивают на аналитических весах с абсолютной погрешностью 0,001 г и помещают в эксикатор над водой так, чтобы к ним был свободный доступ воздуха. Относительная влажность воздуха над водой в эксикаторе должна быть 100 %.

После 16 ч пребывания в эксикаторе образцы взвешивают и по приросту массы, отнесенному к массе воздушно-сухого образца, вычисляют гигроскопичность G , %:

$$G = \frac{q_1 - q}{q} 100,$$

где q_1 — масса образца, увлажненного в эксикаторе; q — масса того же образца в воздушно-сухом состоянии, г.

Влагоотдача характеризуется количеством влаги, отданной увлажненным образцом в результате высушивания его на воздухе в течение 8 ч при нормальных условиях.

Показатель влагоотдачи выражают в виде процентного отношения убыли в массе увлажненного образца к его массе в первоначальном воздушно-сухом состоянии.

9. Определение температуры сваривания

Температура сваривания характеризует стойкость кожи и кожаной ткани меха к действию тепла и влаги; ее определяют нагреванием в воде предварительно размоченных образцов кожи или кожаной ткани. На величину температуры сваривания кожи и кожаной ткани меха оказывают влияние многие факторы, из которых особенно важным является вид дубления.

Температура сваривания кожи и кожаной ткани определяется аналогично определению ее при испытаниях соответствующего полуфабриката и на том же приборе (см. с. 132). Так как температура сваривания некоторых видов кож, например кож хромового дубления, выше 100 °С, испытание проводят в глицерине или смеси воды (в течение 25 ч) и глицерина (в течение 75 ч).

10. Определение гигротермической устойчивости

Гигротермическая устойчивость характеризует способность мокрой кожи сохранять прочность при повышенной температуре. Определение гигротермической устойчивости заключается в установлении величины потери прочности кожи в результате нагревания ее в мокром состоянии при температуре 60 °С в течение 4 ч.

Показателем гигротермической устойчивости является выраженное в процентах отношение нагрузки при разрыве влаж-

ных образцов, подвергшихся нагреванию, к нагрузке при разрыве влажных образцов, не подвергнутых нагреванию.

Величина гигротермической устойчивости зависит главным образом от метода дубления кожи и ее наполнения. С повышением кислотности кожи гигротермическая устойчивость снижается. Для подошвенных кож и юфти гигротермическая устойчивость нормируется стандартами.

Для проведения испытания вырубает 4 образца кожи; форма образцов такая же, как и для испытания на растяжение (см. с. 238). При испытании юфти образцы предварительно обезжиривают, обрабатывая пылью.

Два образца замачивают в десятикратном (от массы образцов) количестве дистиллированной воды при температуре 20 ± 3 °С в течение 18 ч, затем обсушивают с поверхности фильтровальной бумагой и испытывают на разрыв на разрывной машине.

Два других образца после обводнения в дистиллированной воде при той же температуре в течение 1 ч помещают в эксикатор с водой, выдержанный в термостате при температуре 60 °С. Образцы должны быть свободно подвешены на нитях или проволоке над водой.

Эксикатор с образцами помещают на 4 ч в термостат, после чего погружают на 30 мин в воду при температуре 20 ± 3 °С. Обсушенные фильтровальной бумагой образцы испытывают на разрыв.

Гигротермическую устойчивость кожи GU , %, определяют по формуле

$$GU = \frac{P_1}{P_2} 100,$$

где P_1 — нагрузка при разрыве влажных образцов, подвергнутых термообработке, Н; P_2 — нагрузка при разрыве влажных не подвергнутых термообработке образцов, Н.

§ 3. МЕТОДЫ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ КОЖИ И КОЖЕВОЙ ТКАНИ

Механические свойства являются одними из основных свойств, характеризующих качество кожи и меха и определяющих их назначение. Для оценки механических свойств кожи и кожаной ткани меха применяются разнообразные методы, предусматривающие испытания на растяжение, истирание, изгиб, сжатие и т. п.

1. Испытания на растяжение

Испытания на растяжение имеют большое значение для оценки механических свойств кожи и меха независимо от их назначения. Это относится и к тем видам кожи и

меха, которые при изготовлении изделий и при их эксплуатации не испытывают растяжения.

При испытании кожи и кожаной ткани меха на растяжение определяют следующие показатели: предел прочности, удлинение (общее, упругое и остаточное), прочность лицевого слоя, условный модуль упругости, жесткость.

Значения показателей, получаемых при испытаниях на растяжение, определяются тем, что они характеризуют степень сохранности волоконистой структуры дермы при первичной обработке сырья и в процессах выделки кожи и меха. Кроме

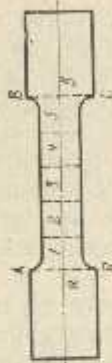


Рис. 56. Форма образца для испытаний на растяжение

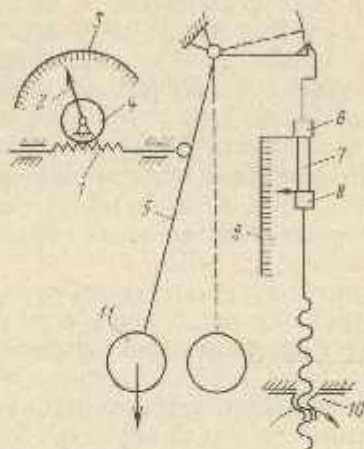


Рис. 57. Разрывная машина РТ-250

того, с помощью этих показателей можно оценивать однородность свойств кожи и кожаной ткани в различных направлениях, судить о прочности и тягучести лицевого слоя, жесткости и других свойствах.

Испытания проводят на образцах, имеющих форму двусторонней лопатки (рис. 56). Участок *ABCD* называется рабочим участком образца, *a, b* — длиной и *BC* и *AD* — шириной рабочего участка.

При испытании кож обычно применяют образцы, имеющие длину рабочей части 50 мм и ширину 10 мм. Рабочая часть образцов меховой и шубной овчины при той же длине имеет ширину 5 мм. В образцах, отобранных из меховых шкурок всех видов, длина рабочей части 25 мм, а ширина 5 мм.

Испытанию на растяжение подвергают четыре образца, отобранных от каждой кожи или меховой шкурки: два продольных (вдоль линии хребта) и два поперечных. Окончательный результат вычисляется как среднее арифметическое по каждому показателю для продольных и поперечных образцов.

Перед испытаниями рабочую часть образца разделяют прямыми линиями на пять равных участков, которые нумеруют порядковыми номерами с 1 по 5, а затем измеряют толщину каждого участка. После этого образцы выдерживают в нормальных условиях.

Прежде чем приступить непосредственно к испытаниям, необходимо заготовить и по возможности заполнить графы 1—6 табл. 7 (таблицу рекомендуется располагать на двух страницах развернутой тетради).

Таблица 17

Вид кожи или меха	Расположение образца на коже или мехе	Номер образца	Толщина в точках, мм					Средняя толщина, мм	Средняя площадь поперечного сечения, мм ²	Нагрузка при разрыве, Н	Предел прочности при растяжении, Па
			1	2	3	4	5				
1	2	3	4					5	6	7	8
Удлинение при разрыве			Нагрузка, Н, соответствующая напряжению 9,8 МПа (для кожи), 4,9 МПа (для меха)		Удлинение при нагружении 9,8 МПа (4,9 МПа)		Остаточное удлинение при нагружении 9,8 МПа (4,9 МПа)		Упругое удлинение при нагружении 9,8 МПа (4,9 МПа)		
мм	%		мм	%	мм	%	мм	%	мм	%	
9	10	11	12	13	14	15	16	17			

Испытание на растяжение проводят на разрывных машинах. Наибольшее распространение получили разрывные машины РТ-250 (рис. 57).

Испытуемый образец кожи или кожаной ткани 7 закрепляют в зажимах 6 и 8 так, чтобы его геометрическая ось совпадала с серединами зажимов, а линии, ограничивающие рабочий участок, — с их гранями. Перед испытанием стрелки-указатели шкалы нагрузок 3 и шкалы удлинений 9 должны находиться на нулевом делении.

При включении электродвигателя нижний зажим 8 посредством силовой пары винт — гайка 10 опускается вниз и через образец тянет за собой верхний зажим. При этом образец

удлиняется. Движение верхнего зажима через рычажную передачу отклоняет груз 11 маятника 5, создавая соответствующее усилие растяжения. Величина усилия с помощью зубчатой рейки 1, шестерни 4 и укрепленной на одной оси с ней стрелки 2 фиксируется на шкале нагрузок.

Когда усилие увеличится настолько, что произойдет разрыв образца, маятник с грузом плавню возвратится к своему первоначальному (вертикальному) положению. К нулевому делению возвратится и стрелка шкалы нагрузок. Для того чтобы можно было снимать показания шкалы и после разрыва образца, на одной оси с этой стрелкой свободно перемещается контрольная стрелка (ведомая).

Удлинение образца фиксируется в миллиметрах по шкале удлинений.

Разрывная машина РТ-250 снабжена прибором для автоматической записи кривой нагрузка — удлинение. На горизонтальной оси диаграммы отсечают значения нагрузки на образцах, а на вертикальной — удлинение при соответствующих нагрузках. Значение нагрузки в определенном масштабе наносят на диаграмму с помощью специальной масштабной линейки, которой снабжен прибор. Величина удлинения на диаграмме равна абсолютному удлинению образца в миллиметрах. При необходимости масштаб может быть увеличен.

Определение предела прочности при растяжении. Пределом прочности при растяжении называется нагрузка при разрыве кожи или кожаной ткани меха, приходящаяся на единицу площади поперечного сечения образца. Этот показатель в большой степени характеризует механические свойства кожи и кожаной ткани и нормируется стандартами.

При определении предела прочности при растяжении нагрузка при разрыве фиксируется по шкале нагрузок разрывной машины. Площадь поперечного сечения образца подсчитывают как произведение ширины образца на толщину в миллиметрах. Так как испытуемый образец может быть неоднороден по толщине на протяжении рабочего участка, вычисляют площадь поперечного сечения образца в месте разрыва.

Предел прочности при растяжении σ_p , Па, подсчитывают по формуле

$$\sigma_p = \frac{P}{S},$$

где P — нагрузка при разрыве, Н; S — площадь поперечного сечения образца в месте разрыва, м².

Определение прочности лицевого слоя при растяжении. Прочность лицевого слоя — один из важнейших показателей качества кож для верха обуви. Кожа с непрочным лицевым слоем не выдерживает нагрузок в процессе обтяжно-затяжных

операций, и на ее поверхности появляются трещины. Трещины на такой коже возникают и при носке обуви. На меховых шкурках образование трещин при растяжении чаще наблюдается у каракуля и мерлушки.

Прочность лицевого слоя кожи и кожаной ткани характеризуют величиной напряжения в паскалях (Па), при котором образуются трещины на лицевой поверхности. Прочность лицевого слоя определяют одновременно с пределом прочности при растяжении кожи или кожаной ткани меха.

Величину нагрузки, необходимую для подсчета напряжения в момент появления трещин σ_t , определяют по диаграмме растяжения или фиксируют по шкале нагрузок.

Прочность лицевого слоя σ_t , Па, определяют по формуле

$$\sigma_t = \frac{P_t}{S},$$

где P_t — нагрузка в момент появления первых трещин лицевого слоя, Н; S — средняя площадь поперечного сечения образца, м².

Если во время испытания трещины не образуются, то напряжение при разрыве лицевого слоя принимают равным напряжению при разрыве кожи или кожаной ткани.

Определение относительного удлинения. Удлинение кожи и кожаной ткани определяют одновременно с пределом прочности при растяжении на тех же образцах.

Общее удлинение равно сумме упругого и остаточного удлинений. Общее удлинение кожи и кожаной ткани устанавливают при нагрузке в момент разрыва или при определенной нагрузке на единицу поперечного сечения и выражают как относительное удлинение.

Относительное удлинение при разрыве ϵ_p , %, определяют по формуле

$$\epsilon_p = \frac{\Delta l_p}{l} 100,$$

где Δl_p — удлинение при разрыве, мм; l — первоначальная рабочая длина образца, мм.

Для определения относительного удлинения при некотором заданном напряжении (для кож обычно 9,8 МПа, для меха и шубной овчины 4,9 МПа) поступают следующим образом. По каждому образцу вычисляют среднюю толщину и среднюю ширину. Произведение этих средних величин дает среднюю площадь поперечного сечения образца.

Затем величину среднего сечения умножают на заданное напряжение и получают величину нагрузки на данный образец, соответствующую данному напряжению. Пользуясь диаграммой растяжения устанавливают величину удлинения, соответствующего вычисленной нагрузке или заданному напряжению.

Если испытание проводят без записи диаграммы, то во время его проведения по шкале нагрузок наблюдают за моментом достижения вычисленной нагрузки и в этот момент фиксируют удлинение по шкале удлинений в миллиметрах.

Относительное удлинение ϵ_n , %, при заданном напряжении 9,8 МПа или 4,9 МПа вычисляют по формуле

$$\epsilon_n = \frac{\Delta l_n}{l} 100,$$

где Δl_n — удлинение, соответствующее заданному напряжению, мм; l — первоначальная рабочая длина образца, мм.

Чтобы определить относительное удлинение в момент появления трещин лицевого слоя, по диаграмме устанавливают величину удлинения, мм, соответствующего моменту появления указанных трещин.

Если испытания проводят без записи диаграммы, величину удлинения при появлении трещин лицевого слоя устанавливают по шкале удлинений.

Относительное удлинение ϵ_r , %, при появлении трещин лицевого слоя подсчитывают по формуле

$$\epsilon_r = \frac{\Delta l_r}{l} 100,$$

где Δl_r — удлинение, соответствующее моменту появления трещин лицевого слоя, мм.

Определение остаточного удлинения. Величину остаточного удлинения определяют как отношение разности между длиной образца после снятия нагрузки, вызвавшей его растяжение, и длиной образца до испытания к первоначальной его длине, выраженное в процентах. Остаточное удлинение — величина условная и зависит от времени, истекшего с момента прекращения действия нагрузки до момента измерения длины.

Остаточное удлинение кожи и кожной ткани меха обычно определяют при напряжении соответственно 9,8 и 4,9 МПа.

Перед испытанием подсчитывают среднюю толщину и среднюю ширину рабочей части образца и по их произведению вычисляют среднюю площадь поперечного сечения. Определяют нагрузку, соответствующую тому напряжению, при котором должно определяться остаточное удлинение.

Образец закрепляют в зажимах разрывной машины так же, как в случае определения предела прочности при растяжении, и увеличивают нагрузку до соответствующей заданному напряжению, при котором выдерживают образец в течение 10 мин. Затем образец освобождают из зажимов разрывной машины и на 30 мин оставляют в покое. По истечении указанного вре-

мени измеряют длину рабочего участка и вычисляют приращение длины, т. е. остаточное удлинение Δl_o , мм.

$$\Delta l_o = (l_o - l),$$

где l_o — длина рабочей части образца после растяжения и последующего выдерживания в покое в течение 30 мин, мм; l — первоначальная длина рабочей части образца, мм.

Относительное остаточное удлинение ϵ_o , %, вычисляют по формуле

$$\epsilon_o = \frac{\Delta l_o}{l} 100,$$

где Δl_o — остаточное удлинение, мм; l — первоначальная длина рабочей части образца, мм.

Определение упругого удлинения. Относительное упругое удлинение ϵ_y , %, вычисляют по разности между общим относительным удлинением ϵ_n и остаточным удлинением ϵ_o , определенным при одинаковом напряжении, по формуле

$$\epsilon_y = \epsilon_n - \epsilon_o,$$

где ϵ_n — относительное общее удлинение при определенном напряжении, %; ϵ_o — относительное остаточное удлинение при том же напряжении, %.

Определение коэффициента равномерности. Кожи и кожаная ткань меха обладают значительной неоднородностью свойств в продольном и поперечном направлениях. О степени однородности кожи и кожаной ткани судят по коэффициенту равномерности, представляющему собой умноженное на 100 отношение величины показателя свойства (предела прочности, удлинения и др.) в одном направлении к величине того же показателя в другом направлении.

При расчете следует делить меньшую цифру на большую независимо от того, к какому направлению (продольному или поперечному) относится меньшая цифра.

Для кож и кожаной ткани, более однородных по свойствам во взаимно перпендикулярных направлениях, характерны и более высокие значения коэффициента равномерности.

Определение жесткости и условного модуля упругости кожи. Кожа относится к упругоэластическим материалам и не подчиняется закону Гука, поэтому модуль упругости, применяемый иногда для характеристики тягучести и жесткости кож при растяжении, является условным показателем.

Условный модуль упругости кожи E , Н/м², принято выражать отношением напряжения к соответствующему ему удлинению. Его вычисляют при напряжении 9,8 МПа. Расчет ведут по формуле

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon},$$

где σ — напряжение, равное 9,8 МПа; ϵ — относительное удлинение образца при напряжении 9,8 МПа, %.

Показатель условного модуля упругости используют для характеристики жесткости кож. При этом под жесткостью кожи понимают ее способность сопротивляться растягивающим усилиям, прилагаемым к образцу. Жесткость при растяжении выражают отношением нагрузки к соответствующему удлинению образца при растяжении.

Соотношение между жесткостью и условным модулем упругости выражается формулой

$$D = ES,$$

где D — жесткость при растяжении, Н; E — условный модуль упругости при растяжении, Н/м²; S — средняя площадь поперечного сечения образца, м².

2. Испытания на истирание

При эксплуатации изделий из кожи в результате соприкосновения их с опорной поверхностью и другими предметами возникает трение, приводящее к поверхностному разрушению кожи. Особенно это характерно для подошвы в обуви. Сопротивление истиранию является одним из важнейших эксплуатационных показателей подошвенной кожи, позволяющих судить о ее износостойкости.

Известно более 20 отечественных и зарубежных методов и приборов, предназначенных для испытания на истирание материалов для низа обуви и отличающихся конструкцией, характером воздействия на образец, параметрами испытаний, истирающим материалом и т. п. Наибольшее распространение при определении сопротивления истиранию подошвенных кож нашёл прибор Позняка и прибор УкрНИИКПа.

По данным ЦНИИКПа, коэффициент корреляции среднего срока опытной кожи подошвенной кожи с сопротивлением истиранию, определяемым на приборах Позняка и УкрНИИКПа, соответственно составляет 0,75 и 0,55. Это свидетельствует о том, что показатели сопротивления истиранию, получаемые на приборах Позняка и УкрНИИКПа, находятся в тесной связи с износостойкостью подошвенных кож в условиях носки.

Определение сопротивления подошвенной кожи истиранию на приборе Позняка. Сущность испытания заключается в определении потери толщины образцов в результате трения качения под определенной нагрузкой по поверхности, образованной зернами кварцевого песка.

Для испытания кожи на приборе Позняка образец 5 (рис. 58) одним концом закрепляют зажимом 6 на секторе 4, другим концом — зажимом 3 на дне ванны 7 с песком (истирающим материалом). В качестве полотна используют кварцевый песок с диаметром зерен 0,5—0,85 мм.

Ванна 7 связана с шатуном 2 и с помощью кривошипно-шатунного механизма 1 совершает позитивно-поступательное движение со скоростью 104 двойных хода в минуту.

Испытание можно проводить как в сухих, так и во влажных условиях. Однако стандарт рекомендует проводить испытания подошвенной кожи на сопротивление истиранию на приборе Позняка только во влажном состоянии. Это связано с тем, что кожаная подошва в эксплуатации изнашивается главным образом в таких условиях.

При испытании влажную среду создают добавлением к кварцевому песку воды; при этом на каждые 300 г песка расходуется 30 см³ воды.

Нагрузка на сектор 4, а следовательно, и на испытуемый образец 5 может быть изменена от 50 до 300 Н в зависимости от положения груза 8 на рычаге 9. Оптимальной считается нагрузка, равная 25 Н.

При движении ванны 7 образец истираемой кожи прокатывается по расположенному в ней влажному песку. При прокатывании происходит изгибание и трение качения образца о песок. Подвижные зерна песка не прорезают весь образец, а в зависимости от упругих свойств кожи остаются в нем или выталкиваются. Поверхность образца после испытания на приборе Позняка имеет такой же вид, как и после износа в эксплуатации.

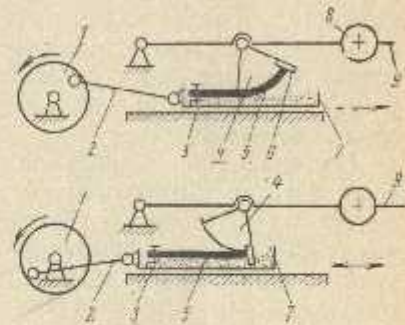


Рис. 58. Прибор Позняка для испытания кожи на истирание

Образцы кожи размером 30×190 мм для определения сопротивления истиранию на приборе Позняка отбирают из общего образца, предназначенного для физико-механических испытаний.

Толщину образцов измеряют в трех точках: первая расположена посредине средней продольной линии, две другие — на расстоянии 25 мм от первой точки. Измерение толщины производят толщиномером с абсолютной погрешностью 0,01 мм.

Для каждого испытуемого образца вырезают прокладку из стелечной кожи толщиной 2,4—2,5 мм. Размер прокладки должен соответствовать размеру образца. Образец склеивают с прокладкой нитроцеллюлозным или перхлорвиниловым клеем (или другим, обеспечивающим прочность склеивания во влажных условиях). Для лучшего склеивания образцы кладут под груз на 40—60 мин.

Перед испытанием образцы обводняют в течение 2 ч в воде при температуре 20±3 °С; воду берут в десятикратном количестве от массы образцов. Затем образец закрепляют в зажиме сектора, в ванну насыпают песок с водой и зажимают второй

конец образца в зажиме на дне ванны. На сектор опускают груз и включают прибор.

Через 3 ч прибор останавливают, досыпают еще 300 г песка, доливают 150 см³ воды и снова включают. При истирании рекомендуется добавлять воду по мере ее испарения.

Испытания продолжают до появления на образце сквозной протертости, которую обнаруживают при периодическом осмотре и прощупывании образцов, для чего прибор останавливают, поднимают груз и вынимают сектор. Более точный и менее трудоемкий метод контроля окончания испытания основан на применении несложной электрической схемы. В этом случае между прокладкой и испытуемым образцом перед склеиванием помещают тонкую медную проволоку, включенную в электрическую цепь. В момент сквозного протирания образца одновременно перетирается и проволока, т. е. электрическая цепь размыкается. Сигналом этого является звонок или загорание контрольной лампы.

По окончании испытания отмечают время, затраченное на истирание, с абсолютной погрешностью 1 мин. Затем образцы вынимают из прибора, тщательно очищают и отмывают от песка, высушивают, отклеивают от прокладки, очищают от остатков клея и измеряют толщину в тех же точках. Сопротивление истиранию, г/мм, определяют по средней величине потери толщины кожи и характеризуют числом часов, необходимых для истирания 1 мм толщины образца.

Если число двойных ходов ванны прибора не равно 104 в минуту, то продолжительность истирания образца T , ч, приведенную к времени истирания на эталонном приборе (104 двойных хода в минуту), подсчитывают по формуле

$$T = \frac{K}{60 \cdot 104},$$

где K — число двойных ходов за все время истирания образца.

Определение сопротивления подошвенной кожи истиранию на приборе УкрНИИКПа. При носке обуви износ кожаной подошвы может происходить не только во влажных, но и в сухих условиях. В связи с этим рекомендуется проводить испытания подошвенной кожи на сопротивление истиранию в воздушно-сухом состоянии.

Испытание проводят на приборе УкрНИИКПа (рис. 59). Сущность испытания заключается в определении потери толщины образцов кожи, периодически прижимаемых с заданным усилием к истирающей поверхности вращающегося диска прибора. Два образца 8, закрепленных на пластине 2, прижимаются к шлифовальному полотну 1, прикрепленному с помощью шайбы 3 к вращающемуся диску 4. Диск насажен на полый вал и вращается с частотой 0,7 с⁻¹.

Образцы при истирании прижимаются к диску силой, образуемой грузом 6, который соединен с пластиной 2 посредством гибкой тяги 5 и стержня 10.

Истирание образцов на приборе происходит прерывисто («с отдыхом»). Для этого на шайбе 3 укреплены четыре штыря 7, а на внутренней стороне пластины 2 — два кулачка 9 овальной формы. При вращении диска штыри 7, встречая на своем пути кулачки 9, отодвигают образцы от истирающей поверхности, давая им «отдых». Высота штырей 8 мм, высота кулачков 6,5 мм.

Частота вращения диска при истирании образцов фиксируется по установленному на приборе счетчику.

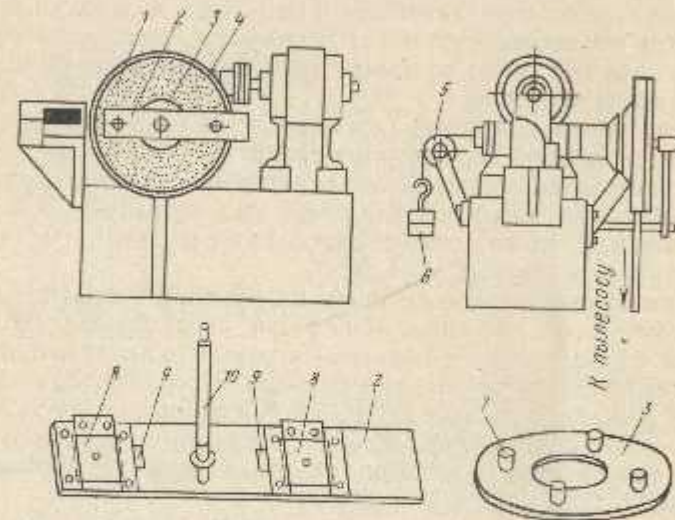


Рис. 59. Прибор УкрНИИКПа для испытания кож на истирание

Испытание проводят на образцах квадратной формы с длиной стороны 20 мм, отобранных из участка кожи, предназначенного для физико-механических испытаний. Предварительно образцы выдерживают в нормальных условиях и измеряют их толщину (в средней точке каждого образца) с абсолютной погрешностью 0,01 мм.

Каждый образец кожи наклеивают перхлорвиниловым, пирогеллюлозным или другим клеем на основание, состоящее из медной или дюралюминиевой пластинки размером 30×30 мм и кожаной прокладки размером 20×20 мм, прикрепленной к пластинке (толщина около 2 мм) двумя винтами.

Для лучшего склеивания образцы помещают на 1—2 ч под пресс, после чего измеряют их толщину и рассчитывают среднюю толщину испытуемых образцов.

Приготовленные для испытания образцы кожи помещают в гнезда на пластине 2 и закрепляют. При этом образец должен выступать из гнезда точно на 6,8 мм. Такую высоту выступающей части образца устанавливают с помощью специальной калиброванной накладки, прилагаемой к прибору. После этого пластинку устанавливают так, чтобы стержень вошел в полый вал диска. К концу стержня подвешивают груз массой 4800 г и проводят испытания.

За истиранием образцов следят по показаниям индикатора, стержень которого находится в плотном контакте с торцевой частью стержня 8.

После совершения диском прибора 20 оборотов для притирки образцов прибор останавливают и отмечают показания индикатора. Эти показания считаются исходными. Истирание продолжают до тех пор, пока не изотрется половина средней толщины каждой пары образцов.

Шлифовальное полотно (кремниевое на сарже, класс А) меняют через каждые 200 оборотов диска.

За показатель сопротивления истиранию кожи принимают число оборотов диска, необходимое для истирания 1 мм толщины кожи (среднее арифметическое из результатов испытания двух пар параллельных образцов).

Недостатком испытания кожи на приборе УкрНИИКПа является истирание образцов при трении скольжения, в то время как при износе кожаной подошвы в условиях эксплуатации преобладающим является трение качения. При испытании подошвенных кож, содержащих более 3,5 % жировых веществ, а также наполненных полимерами, обычно не удается получить сопоставимых результатов вследствие «засаливания» шлифовального полотна.

3. Определение упругопластических свойств кожи при сжатии

Кожа при изготовлении из нее изделий и при их эксплуатации зачастую подвергается сжатию. Особенно это характерно для подошвенных кож, испытывающих в условиях носки обуви многократные деформации сжатия. Являясь упругопластическим материалом, кожа при сжатии проявляет упругие и пластические свойства. Числовые величины показателей этих свойств являются важной характеристикой качества кож, предназначенной для изготовления обуви.

В лабораторных условиях определение упругопластических свойств кожи при сжатии проводят на консистометре Генплера (рис. 60).

Испытания проводят на круглых образцах площадью 1 см², выдержанных в нормальных условиях. При таких размерах образца сравнительно мало сказывается влияние его площади на

результаты испытаний. Перед испытанием измеряют толщину образца с абсолютной погрешностью 0,01 мм.

Образец 1 помещают лицевой поверхностью вверх на гладкую металлическую площадку, закрепленную в центральном гнезде прибора. Затем на рычаг 6 подвешивают груз 9. В зависимости от массы груза и расположения его на рычаге нагрузка на образец может составлять от 7,4 до 490,5 Н/см². Величина нагрузки выражается произведением массы груза на номер штырька, на котором висит груз.

Во время испытания нагрузка передается на образец через головку 5, держатель 4 и стержень 3 с плоской металлической площадкой 2 на конце.

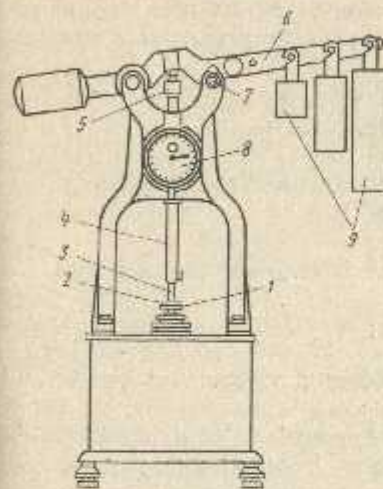


Рис. 60. Консистометр Генплера

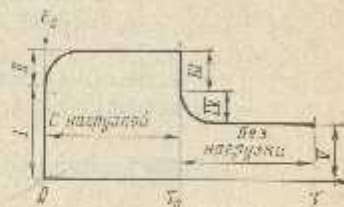


Рис. 61. Графики измерения во времени τ относительной деформации ϵ_0 образцов при постоянной нагрузке и после снятия ее:

I — мгновенная упругая деформация; II — высокоэластическая деформация; III — обратимая упругая деформация; IV — упругое последствие; V — остаточная деформация

На корпусе прибора укреплен индикатор 8, позволяющий фиксировать изменение толщины образца в ходе испытания.

Приведение прибора в рабочее положение осуществляется поворотом ограничителя 7 движения рычага.

В момент приложения нагрузки на образец включают секундомер и фиксируют величину мгновенной деформации. Последующие замеры величины сжатия образца производят по индикатору через определенные промежутки времени. При испытании сравнительно упругих образцов (например, воздушно-сухих) эти промежутки обычно больше, чем при испытании более пластичных образцов (например, мокрых).

Для воздушно-сухих образцов замеры величины сжатия производятся через 5, 15, 30, 60 с, 2, 5, 10, 15 мин.

После того как толщина образца перестанет изменяться под действием нагрузки, ее мгновенно снимают и отмечают по индикатору величину упругой деформации. Замеры изменения

толщины образца после снятия нагрузки проводят через те же промежутки времени.

Испытание заканчивают, когда толщина образца после снятия нагрузки перестанет изменяться.

По результатам замера толщины образца под нагрузкой и после снятия ее рассчитывают относительную деформацию образца ϵ_c , %. Расчет производят по формуле

$$\epsilon_c = \frac{(h_0 - h) 100}{h_0},$$

где h — толщина образца под нагрузкой или после снятия ее, мм; h_0 — толщина образца до испытания, мм.

Изменения относительной деформации образца во времени под постоянной нагрузкой и после снятия ее выражают графически (рис. 61).

Из графика определяют числовые величины показателей упругих и пластических свойств кожи при сжатии.

§ 4. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ВОЛОСА И ВОЛОСЯНОГО ПОКРОВА

1. Определение прочности волоса при растяжении

Прочность волоса при растяжении является важным признаком износостойкости меха. Прочность волоса зависит от его толщины и строения, особенно от степени развития коркового слоя.

Определение прочности и удлинения волоса при растяжении в лабораторных условиях производят на динамометрах повышенной чувствительности, например на динамометре Поляни (см. рис. 33).

Силовым элементом в этом динамометре является чувствительный упругий элемент — закаленная стальная пластинка 5, помещаемая на время работы на опоры 9 таким образом, чтобы сторона ее, на которой имеется углубление, была обращена вверх. В это углубление пластинки входит шуп 8 верхнего зажима 11, в котором закреплен один конец испытуемого волоса 12. Другой конец волоса закреплен в нижнем зажиме 13, соединенном винтом-червяком и системой зацепления с электродвигателем. При испытании нижний зажим перемещается вниз и волос растягивается. При этом упругая пластинка прогибается. Величина прогиба фиксируется на индикаторе 6, шуп 10 которого касается нижней стороны пластинки. С помощью данных, приложенных к паспорту динамометра, определяют, какой нагрузке соответствует та или иная величина прогиба пластинки.

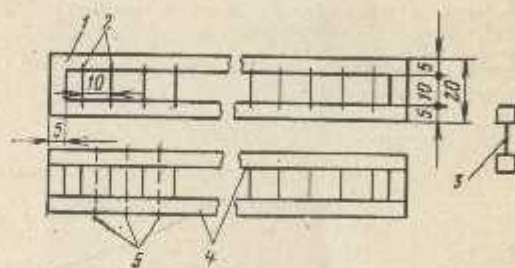
Удлинение волоса в миллиметрах в любой момент испытания может быть определено по шкале 3 с помощью стрелки 2,

перемещающейся вместе с нижним зажимом, а также по лимбу гайки зацепления 15, расположенной в нижней части винта-червяка. Один оборот лимба соответствует удлинению волоса на 1 мм.

Для проведения испытаний подбирают волос без дефектов. Под микроскопом (с помощью окуляр-микрометра) или на лангметре (приборе для определения толщины элементарных волокон) измеряют его толщину в нескольких местах и в качестве рабочей зоны выбирают наиболее равномерный участок. Концы волоса по обе стороны от этого участка вклеивают в бумажные квадратики (рис. 62), и после высушивания клея образец выдерживают при нормальных условиях. Кусочки бумаги, наклеенные на концы волоса, обеспечивают более прочное закрепление его в зажимах динамометра.

Рис. 62. Схема подготовки одиночного волоса для испытания на растяжение или многократный изгиб:

1 — рамка из бумаги; 2 — наклеенные волоски; 3 — подготовленный для испытания образец; 4 — наклеенные поверх концов волосков полоски бумаги; 5 — линии разреза



Установлено, что для получения достоверных данных, характеризующих поведение волоса при растяжении, при испытании должно быть взято не менее 100 однородных по толщине волос. В таком случае операции по вклеиванию концов волос в бумажные квадратики удобно проводить с использованием рамки из миллиметровой бумаги, как это показано на рис. 62.

Работа на динамометре начинается с подбора упругой пластинки. К каждому прибору прилагается комплект пластинок различной толщины (жесткости). При испытаниях волоса обычно применяют самые тонкие из них. В каждом конкретном случае выбирают ту пластинку, при которой разрыв волоса происходит, когда стрелка индикатора совершает 0,5—0,8 оборота, но не более чем 1 оборот. Если же образец удлиняется, а стрелка индикатора находится в покое, следует заменить пластинку более чувствительной.

При закреплении образца в верхнем зажиме необходимо строго следить, чтобы он находился в фиксированном состоянии и не имел контакта с пластинкой. Нужное расстояние между клеммами зажимов устанавливают включением электродвигателя (мотор и привод — реверсивные) или вручную путем поворота гайки зацепления.

Контрольные замеры расстояния производят металлической линейкой.

После этого отмечают положение стрелки на шкале удлинений, принимая его за исходное (условная нулевая точка), и включают электродвигатель.

Прочность волоса при растяжении обычно характеризуют величиной нагрузки при разрыве. Это связано с тем, что при расчете предела прочности при растяжении волоса очень трудно определить площадь поперечного сечения. Определение площади поперечного сечения по формуле $S = \pi D^2/4$ является неточным, так как основано на допущении, что площадь поперечного сечения представляет собой правильный круг.

Относительное удлинение при разрыве, ε_p , %, определяют по формуле

$$\varepsilon_p = \frac{\Delta l_p}{l_0} 100,$$

где Δl_p — удлинение волоса при разрыве, мм; l_0 — первоначальная длина рабочего участка, мм.

2. Определение сопротивления волоса многократному изгибу

Сопротивление волоса меховых шкурок многократному изгибу в значительной мере характеризует износостойкость меха. При многократном изгибе происходит сначала разрушение сердцевинки волоса, а затем коркового слоя и кутикулы, после чего волос легко разрывается.

Испытания волоса на многократный изгиб проводят на аппарате, изготовленном венгерским кооперативом тонкой механики «Синус» (рис. 63). На этом аппарате одновременно можно испытывать до 20 образцов (волос) длиной 20—30 мм, причем каждый волос, изгибаясь на угол 90°, одновременно подвергается растяжению под действием нагрузки, величину которой можно менять от 4,9 до 49 мН с интервалом 4,9 мН.

В изгибающую головку в зависимости от толщины и прочности волоса ввинчиваются вставки с различными радиусами кривизны. По дуге соответствующего радиуса и происходит изгиб волоса. При испытании волос одинакового диаметра со шкурок одного вида радиус кривизны, а также растягивающая нагрузка будут одинаковыми.

Электромеханический привод, механические и электрические узлы и детали аппарата размещены в корпусе 1. Снаружи на аппарате расположены: изгибающая головка 2, закрываемая пружиным зажимом, рамка 3 с желобами-грузонаправителями, уменьшающими колебания и вращение грузов, подвешенных к волоскам, счетчик 4 для фиксации числа изгибов, уровень 5 для установки аппарата в горизонтальное положение.

Отбор и подготовку волоса к испытанию ведут так же, как и при испытании на растяжение, вклеивая концы волоса в бумажные квадраты размером 5×5 мм (см. рис. 62). Необходимо строго следить, чтобы волос находился точно на оси симметрии квадратов. Центр каждого квадрата прокалывается иглой (прилагается к аппарату), после чего один из квадратов надевается на штифт, вмонтированный в изгибающую головку, а к другому квадрату подвешивается подобранный груз. Масса груза численно должна составлять примерно 10 % нагрузки при разрыве.

Удобное положение изгибающей головки для заправки в нее волоса устанавливается поворотом ручки 6 с предварительным нажатием ее вниз. Заправив волос, устанавливают счетчик изгибов на нуль и включают аппарат в сеть.

Испытание сопротивления волоса многократному изгибу можно вести двумя способами. По первому способу изгибание осуществляют до полного разрушения (до обрыва волоса) и сопротивление изгибанию выражают числом изгибов. При разрыве волоса прикрепленный к нему груз падает вниз, попадает на пластинку, которая замыкает пару контактов.

При этом отключается электродвигатель аппарата и одновременно включается звуковое сигнальное устройство. После снятия показаний счетчика и удаления упавшего груза испытания продолжают, пока не разорвутся все образцы (волосы). Если по каким-либо причинам испытания приходится прервать, аппарат выключают, а волос освобождают от изгибающих и растягивающих нагрузок. Для этого с помощью поворотной ручки 6 изгибающая головка устанавливается таким образом, чтобы волос принял строго вертикальное положение. Растягивающую нагрузку снимают с помощью арретирующего гребнеобразного устройства, управляемого другой поворотной ручкой 7. При повороте этой ручки зубья гребнеобразного устройства, поднимаясь, подпирают прикрепленные к волосу грузики. При продолжении испытания поворотом той же ручки 7 образцы снова нагружаются, а затем включается аппарат.

По второму способу волос сначала подвергают многократному изгибу, а затем разрывают на динамометре. В этом случае результаты испытания выражают потерей прочности волоса

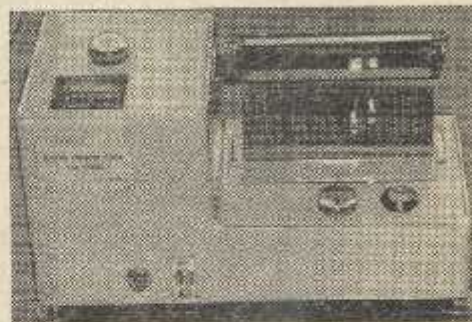


Рис. 63. Аппарат для испытания волоса на многократный изгиб

на разрыв после определенного количества изгибов (обычно после 1000 изгибов):

$$P = \frac{(P_0 - P_1)}{P_0} 100,$$

где P — потеря волосом прочности на разрыв после многократного изгиба, %; P_0 — прочность волоса на разрыв до испытания на изгиб; P_1 — прочность волоса на разрыв после многократного изгиба, Н.

Для проведения испытаний по второму способу готовят две группы волос по 50—100 шт., тщательно подбирая их по толщине. Одна группа образцов удерживается при нормальных условиях и испытывается на разрыв без изгиба. Показатель прочности рассчитывается как среднее арифметическое из результатов испытания всех образцов. Каждый образец второй группы сначала подвергается изгибу, а затем разрывается на динамометре. Окончательный результат также берется как среднее арифметическое отдельных определений.

3. Определение густоты волосяного покрова

Густота волосяного покрова характеризуется числом волос всех категорий, расположенных на единице площади меховой шкурки. Густота является одним из главных признаков качества меха и служит основой для определения его сорта.

Известно несколько методов определения густоты волосяного покрова: метод подсчета, весовой, радиометрический.

По методу подсчета густоту волосяного покрова определяют простым подсчетом числа волос, находящихся на 1 см² испытуемого участка меховой шкурки. Этот метод очень трудоемок и длителен.

При весовом методе о густоте волосяного покрова судят по результатам взвешивания волоса, сбитого с определенной площади

шкурки. Недостатком метода является порча испытуемого образца. Кроме того, по этому методу могут быть получены искаженные результаты, если не учесть, что масса волосяного покрова в процессе выделки меха может увеличиться (например, после крашения), хотя абсолютная густота при этом может уменьшиться.

При проведении научно-исследовательских работ и в других случаях для определения густоты волосяного покрова применяют радиометрический метод. Этот метод основан на способности волосяного покрова поглощать проходящие через него бета-лучи: чем больше густота волосяного покрова, тем меньше

интенсивность потока радиоактивного излучения, прошедшего сквозь толщу покрова.

Определение густоты волосяного покрова меха производят на приборе РГ-4 (радиогустомер), общий вид которого приведен на рис. 64.

При испытании волосяного покрова меховых шкурок на радиогустомере определяют не густоту его, а массу, которую выражают в условных единицах шкалы прибора.

Определение массы (густоты) волосяного покрова нестриженных меховых шкурок рекомендуется проводить при высоте прохождения бета-лучей, равной 20 мм, чтобы учесть степень развития пуховых волос.

4. Определение истираемости волосяного покрова

Истираемость волосяного покрова является одним из главных показателей износостойкости меха. В условиях эксплуатации меховых изделий истирание волосяного покрова меха выражается в укорачивании волос по длине в результате отрыва отдельных частиц. Принято считать, что основными факторами, обуславливающими разрушение волос при трении меха о другие предметы, являются многократные изгибы и разрыв.

Испытания волосяного покрова на истирание в лабораторных условиях производят путем трения о какой-либо материал, обычно шинельное сукно. О сопротивлении трению судят по потере массы волосяным покровом, выраженной в процентах от его общей массы, за определенное время истирания или через определенное число оборотов рабочей части прибора. Расчет истираемости I , %, производят по формуле

$$I = \frac{a - b}{a - c} 100,$$

где a — масса образца до испытания, г; b — масса образца после испытания, г; c — масса кожаной ткани образца, г.

Испытание проводят на приборе конструкции А. Н. Беседина (рис. 65), позволяющем имитировать изгиб — растяжение волосяного покрова при истирании в условиях эксплуатации меха.

Прибор состоит из двух бочковых валков 1, грузовой коробки 2, к нижней вогнутой поверхности которой прикреплен истирающий материал 3, кулисы 4, редуктора 5 и электродвигателя 6.

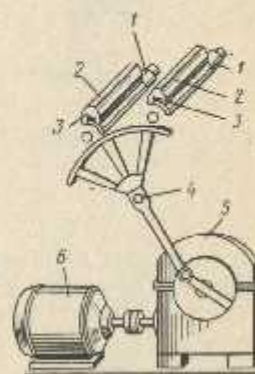


Рис. 65. Прибор конструкции А. Н. Беседина для определения истираемости волосяного покрова

Испытуемый образец меха размером 60×30 мм (допускается 100×30 мм) закрепляют на валиках прибора. Образцы пужно вырезать из шкурки таким образом, чтобы направление волос совпадало с длиной образца.

Буковые валики диаметром 60 мм вращаются реверсивно, совершая сначала полный оборот в одну сторону, а затем такой же оборот в другую сторону. Эти два оборота составляют один цикл истирания. Циклы истирания регистрируют счетчиком, которым снабжен прибор.

В момент изменения направления движения валов испытуемые образцы меха находятся под валиками. При этом волосяной покров выходит из соприкосновения с истирающим материалом.

Рекомендуется оценивать истираемость меховых шкур после 500 циклов истирания.

5. Определение сопротивления окраски волосяного покрова и кожной ткани меха трению

Сопротивление окраски трению является важным показателем качества меха и нормируется стандартами. Определение сопротивления окраски волосяного покрова и кожной ткани сухому трению проводится на приборе ПОМ (прибор для определения маркисти), внешний вид которого приведен на рис. 66.

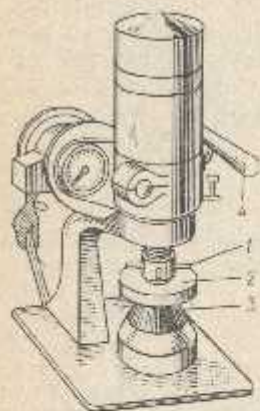


Рис. 66. Прибор ПОМ

В зазор между кольцом и диском патрона 2 вставляют лист белой бумаги размером 90×70 мм и закрепляют его с помощью гайки 1. На резиновую подушку 3 помещают испытуемую шкурку (в зависимости от цели испытания волосяным покровом или кожной тканью вверх), поворотом рукоятки 4 опускают на нее патрон 2 с закрепленной в нем бумагой и включают электродвигатель. После того как счетчик прибора покажет установленное число оборотов (для волосяного покрова меха — 150 оборотов, для волосяного покрова и кожной ткани шубной овчины — 25 оборотов), направление вращения патрона изменяют на обратное, переключая

электродвигатель, и испытание продолжают до достижения такого же числа оборотов. Затем поднимают патрон 2, извлекают из него бумагу и сравнивают визуально образовавшиеся на ней при испытании пятна с пятнами шкалы эталонов. Баллы этой шкалы соответствуют определенным коэффициентам отражения, измеряемым с помощью фотометра.

ГЛАВА IX

МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЫРЬЯ, КОЖИ, МЕХА И ДУБИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Микроскопический анализ имеет большое значение для изучения строения шкуры животных и волоса. Он позволяет изучить некоторые изменения, претерпеваемые шкурой и волосом в процессах производства, выявить характер распределения вводимых в полуфабрикат материалов, например жирующих веществ или смол.

Дерма шкуры имеет сложное морфологическое строение, она образована переплетением пучков коллагеновых волокон с включением волокон эластина и ретикулина. Изменения морфологической структуры в процессах производства влияют на физико-механические свойства кожи. Уловить эти изменения можно с помощью микроскопа. Бактериальные повреждения сырья и наличие микроорганизмов также могут быть обнаружены микроскопическим методом.

Несмотря на общность строения отдельные виды шкур имеют особенности: различный угол наклона пучков волокон, различие в соотношении между сосочковым и сетчатым слоем, наличие сквозных отверстий от щетины у свиных шкур, наличие густого и извитого волоса у овчины и т. д. Волос различных меховых шкур также обладает специфическими свойствами.

Таким образом, микроскопический контроль позволяет существенно дополнить характеристику качества сырья, кожи и меха.

§ 1. РАБОТА С МИКРОСКОПОМ

Микроскоп (рис. 67) — оптический прибор, дающий увеличенное, обратное и мнимое изображение.

Увеличение создается двумя системами линз — объективом и окуляром, конечное увеличение равно произведению увеличений объектива и окуляра, причем последний только увеличивает изображение, даваемое объективом.

Разрешающая способность микроскопа — это минимальная величина элемента препарата, которую можно четко различить под микроскопом. Разрешающая способность характеризуется отверстием углом (апертурой объектива), т. е. углом между крайними лучами, попадающими в объектив (рис. 68). Чем меньше фокусное расстояние, тем больше апертура и выше разрешающая способность объектива.

Для увеличения апертуры пользуются иммерсионными объективами. На покровное стекло наносят каплю жидкости, показатель преломления которой близок к показателю преломления стекла ($n=1,52$). В качестве иммерсионной жидкости используют кедровое масло ($n=1,51$) или воду ($n=1,33$). Назначение

иммерсионной жидкости — не дать лучам света отклониться при переходе из стекла в воздух* и направить их в объектив (рис. 69).

Изучение препаратов под микроскопом можно производить как в проходящем, так и в отраженном свете. Четкость изображения зависит от степени освещения. При работе в проходящем свете пучок лучей от источника направляют через конденсор на изучаемый объект с помощью зеркала. Конденсор концентрирует пучок света; при перемещении конденсора вверх освещенность увеличивается, при опускании — уменьшается.

Начиная работать с микроскопом, прежде всего поворачивают зеркало, ус-

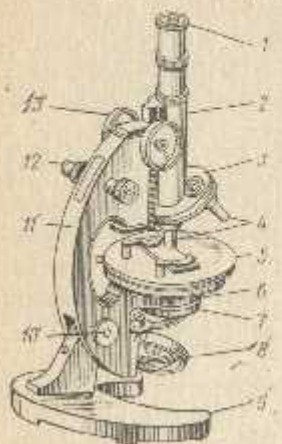


Рис. 67. Микроскоп:

1 — окуляр; 2 — тубус; 3 — револьвер; 4 — объектив; 5 — предметный столик; 6 — конденсор; 7 — винт для диафрагмы; 8 — зеркало; 9 — основание; 10 — шарнир; 11 — тубусодержатель; 12 — микрометр; 13 — макровинт.

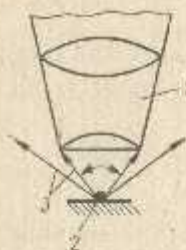


Рис. 68. Отверстный угол:

1 — объектив; 2 — точка изучаемого объекта; 3 — лучи.

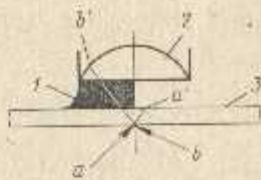


Рис. 69. Схема иммерсионного объектива:

1 — иммерсионная жидкость; 2 — линза объектива; 3 — покровное стекло; а-а' — ход лучей без иммерсионной жидкости; б-б' — направление луча в объективе с помощью иммерсионной жидкости.

тавлявая наилучшую освещенность поля зрения. Лучшим источником является рассеянный дневной свет, но чаще пользуются электрическими осветителями. Затем исследуемый препарат кладут на предметный столик и, смотря в объектив, перемещают тубус до тех пор, пока не достигнут оптимального фокусного расстояния — препарат будет виден наиболее отчетливо. Поскольку изображение получается обратным, то препарат нужно класть так, чтобы верхняя его часть (например, эпидермис) оказалась внизу.

* Показатель преломления воздуха равен единице.

Изучение препаратов нужно начинать при малом увеличении, чтобы иметь представление о нем в целом, а затем уже переходить на большее увеличение и изучать отдельные участки препарата.

При работе с микроскопом рекомендуется смотреть в него одним глазом, не закрывая другого; в этом случае глаз меньше утомляется.

Измерение отдельных элементов, а также деталей структуры волоса или кожи производят с помощью окуляр-микрометра и объектив-микрометра.

Первый представляет собой обычный окуляр, в который вмонтирована шкала с делениями. Цена каждого деления зависит от степени увеличения объектива. Для установления ее пользуются объектив-микрометром. Объектив-микрометр имеет вид предметного стекла, в центре которого тоже имеется шкала с ценой деления 10 мкм.

Объектив-микрометр помещают на предметный столик и рассматривают в микроскоп со вставленным окуляр-микрометром при той длине тубуса, при которой предполагается делать замеры.

Сопоставляя шкалу окуляр-микрометра со шкалой объектив-микрометра, находят цену деления первого, т. е. абсолютное значение одного деления в микрометрах. После этого объектив-микрометр снимают, на его место помещают исследуемый препарат и производят замеры.

При замерах величины определяют в делениях окуляр-микрометра, которые затем переводят в микрометры.

§ 2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРЕПАРАТОВ

1. Фиксация

Образцы кожи или полуфабриката, предназначенные для микроскопических исследований, предварительно фиксируют, т. е. обрабатывают химическими веществами, способствующими сохранению исходной структуры. Наиболее распространена обработка 10 %-ным раствором формальдегида, который хорошо проникает в структуру и фиксирует мельчайшие ее детали. Для фиксации рекомендуется образцы кожи разрезать на кусочки размером 20×20 мм, количество фиксирующей жидкости берется из расчета ж. к.=100, продолжительность обработки 24 ч. В 10 %-ном растворе формалина образцы могут храниться долгое время.

2. Приготовление срезов

В проходящем свете под микроскопом можно рассматривать лишь препараты очень малой и равномерной толщины (10–25 мкм), которые получают в виде срезов

на специальном приборе — замораживающем или салазочном микротоме. Получить тонкий срез удастся лишь с образца, имеющего плотную консистенцию. Для этого образец или пропитывают легко затвердевающими на воздухе веществами (растопленным парафином, раствором целлоидина), или замораживают; последний вариант менее трудоемок и более приемлем.

Замораживающий микротом (рис. 70, а) соединен с баллоном, содержащем жидкую углекислоту. Основными частями микротомы являются: бритва 1, закрепленная с помощью винтов в держателе 2, замораживающая камера со столиком 3, микрометрический винт 4, с помощью которого осуществляется по-

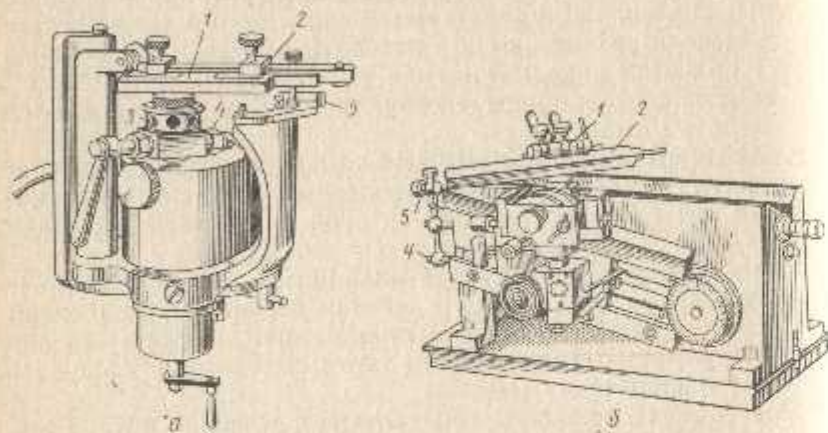


Рис. 70. Замораживающий (а) и салазочный (б) микротомы:
1 — бритва; 2 — держатель бритвы; 3 — столик; 4 — микрометрический винт;
5 — регулятор толщины среза

рометрический винт 4, с помощью которого осуществляется подача столика вверх на строго определенное расстояние, и регулятор толщины срезов 5.

Образцы, предназначенные для получения срезов на замораживающем микротоме, после фиксации промывают в течение 1 ч проточной водой и споласкивают дистиллированной водой. От них отрезают кусочки размером 4×10 мм и помещают на столик микротомы, предварительно смочив его несколькими каплями дистиллированной воды или положив смоченную фильтровальную бумажку. Приоткрыв вентиль баллона, небольшими порциями выпускают углекислоту; оксид углерода (IV), испаряясь вследствие резкого перепада давления, поглощает большое количество тепла и примораживает исследуемый кусочек к столику.

Степень замораживания имеет большое значение для получения хороших срезов. Признаком достаточной степени замораживания может служить отсутствие отпечатка пальца на исследуемом объекте.

Для получения срезов столик устанавливают так, чтобы лезвие бритвы соприкасалось с поверхностью образца. Срезы получают, плавно двигая бритву на себя. При обратном перемещении рычага с бритвой связанный с этим рычагом микрометрический винт 4 автоматически поднимается вместе с камерой и столиком 3 на столько микрометров, на сколько установлен регулятор толщины срезов 5.

Получаемые срезы или остаются на бритве и оттаивают на ней, или свертываются трубочкой и падают на замораживающий столик. Пинцетом пучки осторожно перенести их в чашку с водой и подвергнуть дальнейшей обработке.

Микротом необходимо содержать в чистоте, по окончании работы смазывать вазелином, а вентиль баллона плотно закрывать.

При небольшом навыке работы с замораживающим микротомом примораживаемый кусочек часто отскакивает от столика. Причиной этого может быть то, что столик недостаточно смочен водой или образец чересчур переморожен. При срезании кусочек через некоторое время оттаивает, и его нужно слегка дополнительно приморозить, открыв затвор.

При открывании штыкового затвора углекислота распыляется в воздухе, поэтому рекомендуется столик, на котором находится образец, закрывать полотном.

Замораживание образцов для получения гистологических срезов можно производить также с помощью термоэлектрического охлаждающего столика. Этот столик представляет собой электрический прибор неразборной конструкции. Работа его основана на термоэлектрическом эффекте, сущность которого заключается в том, что при пропускании постоянного тока через полупроводниковый элемент на одном слое его происходит поглощение, а на другом — выделение тепла и соответственно повышение и понижение температуры. Рабочая температура столика не более -16°C . Максимальное снижение температуры происходит не более чем за 12 мин. Для питания столика постоянным током применяется селеновый выпрямитель. Сам столик можно легко установить к любому микротому.

Салазочный микротом представлен на рис. 70, б. Срезы на нем получают также с помощью бритвы, перемещающейся в горизонтальной плоскости по направляющим (салазкам). При пользовании салазочным микротомом исследуемый объект заливают в парафин или целлоидин.

Чтобы парафин хорошо пропитал структуру, исследуемый объект необходимо предварительно обработать жидкостью, хорошо растворяющей парафин: ксилолом, толуолом или хлороформом. Перед заливкой в парафин объект необходимо обезвоживать спиртом постепенно возрастающей концентрации, чтобы не происходило резкой усадки и первоначальная структура не изменялась. Для этого объект в течение 24 ч последовательно

выдерживают в 50-, 70-, 95 %-ном этиловом спирте, затем два раза в течение 24 и 12 ч в 100 %-ном спирте, в смеси спирта и ксилола (1:1) в течение 10 ч, в ксилоле — 8 ч, в 10 %-ном растворе парафина в ксилоле в течение 3 сут и в расплавленном парафине — в течение одних суток (в термостате).

После этого образцы вместе с парафином переносят в формочку в виде блока и быстро охлаждают, причем они должны находиться в положении, удобном для последующего резания. Сначала охлаждают водой дно формочки, а когда парафин с поверхности затвердеет, формочку целиком опускают в холодную воду. После охлаждения избыточный парафин вокруг образца срезают, придавая ему правильную форму, расплавленным парафином приклеивают к деревянной или пробковой подложке и закрепляют в объектодержателе микротом.

На абсолютно чистое предметное стекло помещают каплю глицерина, смешанного с яичным белком, и растирают смесь пальцем по всей поверхности. На полученную пленку наносят большую каплю воды и в нее укладывают кисточкой парафиновый срез, тщательно расправляя его. Предметное стекло очень осторожно нагревают над слабым огнем до тех пор, пока срез полностью не расправится. Избыток воды снимают фильтровальной бумагой, а предметное стекло со срезом помещают в термостат для просушивания. Через несколько часов стекло становится совершенно сухим, и срез плотно к нему прилегает. Для извлечения парафина предметное стекло со срезом в течение нескольких секунд переменяют вверх и вниз в стакане, заполненном ксилолом. После этого его по 2—3 мин выдерживают последовательно в 100-, 95- и 70 %-ном спирте, промывают дистиллированной водой и окрашивают.

При заливке в целлоидин (концентрированный раствор динитроцеллюлозы в смеси спирта и эфира) образцы также должны быть полностью обезвожены, пропитаны смесью спирта и эфира (1:1) в течение суток, в растворе целлоидина малой концентрации (4 %-ном) и в концентрированном растворе (8—10 %-ном) в течение 2—3 сут.

Затем обрабатываемые кусочки обливают целлоидном в формочке, которую помещают под стеклянный колпак для высыхания целлоидина. Когда целлоидин станет плотным, образец выравнивают, чтобы получился правильный прямоугольник, и приклеивают к деревянной подложке.

В процессе срезания нож и сам объект каждый раз смачивают 70 %-ным спиртом с помощью кисточки.

3. Окрашивание срезов

Чтобы под микроскопом четко различить отдельные элементы структуры изучаемого объекта, их необходимо контрастировать, т. е. подвергнуть дифференцированной ок-

раске, используя способность этих элементов окрашиваться избирательно. При гистологических исследованиях применяют красители нескольких видов: ядерные, окрашивающие ядра белковых клеток, протоплазмальные или диффузные, окрашивающие протоплазму, и специфические, избирательно окрашивающие какой-либо один компонент структуры: жировые включения, эластические волокна и т. д.

Красители и растворы, применяемые при микроскопических исследованиях. К красителям, окрашивающим ядра клеток, относятся гематоксилин и сафранин.

Гематоксилин $C_{16}H_{14}O_5$, получаемый экстракцией из древесины камешкового дерева, в холодной воде нерастворим, но хорошо растворяется в горячей воде, спирте и эфире. Водные и спиртовые растворы на воздухе буреют вследствие окисления гематоксилина (переходит в гематени). Гематоксилин окрашивает ядра клеток в фиолетовый цвет.

Раствор гематоксилина можно приготовить несколькими способами.

1. К 100 мл насыщенного раствора алюминийаммонийсульфата, или алюмоаммониевых квасцов (15 г квасцов растворяют в 100 мл дистиллированной воды при кипячении), добавляют раствор кристаллического гематоксилина в абсолютном спирте (1 г гематоксилина в 6 мл спирта). Смесь оставляют на 4 сут в открытом сосуде, фильтруют и добавляют по 25 мл глицерина и метилового спирта. Через несколько дней раствор снова фильтруют и затем оставляют созреть на 2—3 нед, в которые происходит окисление гематоксилина в гематени $C_{15}H_{12}O_6$. Раствор может храниться долго, перед употреблением необходимо его фильтровать.

2. Смешивают 2 г гематоксилина, 100 мл глицерина, 100 мл абсолютного спирта, 100 мл дистиллированной воды, 10 мл ледяной уксусной кислоты и избыток алюминийаммонийсульфата. Смесь оставляют на 10—12 дней в открытом сосуде для окисления и употребляют после фильтрования.

3. Готовят смесь, состоящую из 0,5 г кристаллического гематоксилина, 0,01 г йодида калия, 25 г алюминийкалийсульфата, 100 мл глицерина и 400 мл дистиллированной воды. Через несколько часов краситель готов к употреблению.

Сафранин используют в виде 3,3 %-ного раствора в 50 %-ном спирте.

К протоплазмальным красителям относятся эозин и оранжевый.

Эозин — натриевая соль тетрабромфлуоресцина, применяется в виде 1 %-ного раствора, окрашивает протоплазмальные образования обычно после гематоксилина.

Оранжевый — органический краситель, используется в виде 2 %-ного раствора в 70 %-ном спирте.

Из специфических красителей находят применение следующие.

Судан III — окрашивает жир в оранжевый цвет. Используются насыщенный раствор судана в 70 %-ном спирте, который перед употреблением осторожно декантируют.

Шарлах красный — окрашивает жир в красный цвет. Используют насыщенный раствор его смеси с 70 %-ным спиртом и апетеном (1:1).

Орсени — окрашивает эластиновые волокна в бурый цвет, а коллагеновые — в розовато-коричневый. Раствор красителя готовят смешением равных объемов двух растворов: 0,5 г кристаллического орсени в 100 мл 90 %-ного спирта + 25 мл дистиллированной воды и 0,5 мл концентрированной соляной кислоты + 100 мл 95 %-ного спирта + 25 мл дистиллированной воды.

Резорцин-фуксин окрашивает эластиновые волокна в темно-синий цвет, а коллагеновые — в светло-сиреневый. Раствор его готовят следующим образом. К 200 мл водного раствора основного фуксина добавляют 4 г резорцина, смесь нагревают в фарфоровой чашке до кипения и добавляют 24 мл 25 %-ного водного раствора хлорида железа (III), в результате чего образуется рыхлый осадок. Смесь кипятят еще несколько минут, затем охлаждают и фильтруют. Полученный осадок вместе с фильтратом переносят в ту же чашку и наливают в нее 200 мл 95 %-ного спирта и при перемешивании осторожно нагревают на кипящей водяной бане до тех пор, пока с фильтра весь осадок не перейдет в раствор. После охлаждения содержимое чашки фильтруют и к фильтрату добавляют до 200 мл спирта, а затем приливают 4 мл соляной кислоты.

Для заделки (заливки) препаратов требуется среда, обладающая высоким показателем преломления, быстро схватывающаяся и не обеспечивающая срезы. Для этой цели обычно употребляют канадский бальзам и пихтовую смолу.

Канадский бальзам и пихтовая смола представляют собой вязкий раствор природной смолы, добываемой из пихты и некоторых других видов хвойных деревьев, в ксилоле. Вязкость их регулируется добавлением ксилола.

В некоторых случаях, например при окрашивании срезов суданом для обнаружения жира, их заделывают в смесь глицерина с желатином, которая готовится следующим образом. 1 мас. ч. желатина высшего качества помещают в 6 мас. ч. воды и оставляют набухать в течение 2 ч. Затем смесь нагревают на водяной бане до полного расплавления, прибавляют 1 мас. ч. глицерина и карболовую кислоту (1 % от всей массы). Смесь выдерживают на водяной бане в течение 10—15 мин и фильтруют через смоченную стеклянную вату.

Методики окрашивания. Для окрашивания срезов можно использовать несколько методик.

1. Окрашивание на общую структуру можно производить гематоксилином с эозином или пикриновой кислотой.

При окрашивании гематоксилином с эозином срезы тщательно промывают дистиллированной водой и на 2—3 мин погружают в профильтрованный раствор гематоксилина. Затем их снова промывают дистиллированной водой и на 1 мин погружают в подкисленную соляной кислотой воду, непрерывно поворачивая. Промывают дистиллированной водой и на 2—3 мин помещают в спиртовой раствор эозина; окрашенные срезы необходимо обезводить.

При окрашивании пикриновой кислотой срезы предварительно окрашивают гематоксилином, промывают дистиллированной водой и на 2—3 мин помещают в раствор пикриновой кислоты.

2. Окрашивание на эластиновые волокна производят резорцин-фуксинном и орсенином.

При окрашивании резорцин-фуксинном срезы промывают и помещают на 1—3 мин в его раствор, затем обезживают.

При окрашивании орсенином промытые срезы выдерживают 3—5 мин в растворе орсенина.

3. При окрашивании на жир промытые срезы предварительно окрашивают гематоксилином, затем промывают водой и на 2—3 мин погружают в 50 %-ный спирт. После этого в течение 3—5 мин срезы окрашивают суданом III, снова переносят в 50 %-ный спирт и затем промывают дистиллированной водой. Так как жир частично растворяется в спирте, то срезы им не обезживают.

Промытый срез помещают на предметное стекло, заливают 2—3 каплями смеси глицерина и желатина и закрывают покровным стеклом.

Можно окрашивать срезы и в обратном порядке, т. е. сначала выдерживать их 10—15 мин в растворе судана III, промыть дистиллированной водой, а затем окрасить гематоксилином.

4. Срезы кожи комбинированного дубления на непродуб окрашиваются метиленовым синим и фуксином.

Таннины являются хорошей протравой при крашении кожи основными красителями. Чем сильнее продублена кожа, тем интенсивнее она окрашивается основными красителями.

Для выявления непродуба срезы кожи окрашивают сначала в растворе фуксина, а затем метиленовым синим. В чашку, на дно которой положен фильтр, наливают водный раствор фуксина, причем концентрация последнего должна быть такой, чтобы фильтр был хорошо разлитым. В этом растворе срезы выдерживают 3—5 мин. Непродубленные волокна окрашиваются в красный цвет. После промывки дистиллированной водой (3—4 раза) срезы на 1—2 мин помещают в раствор метиленового синего, снова промывают их 3—4 раза дистиллированной водой и на 1 мин погружают в воду, подкисленную уксусной кислотой для удаления избытка красителя. После промывки

и обезвоживания срезы рассматривают под микроскопом. Сильно продубленные волокна будут окрашены в зеленый цвет, умеренно продубленные — в синий, слабо продубленные — в сиреневый, а непродубленные останутся красными.

4. Обезвоживание и заделка срезов

Окрашенные срезы обезвоживают, выдерживая их 1—2 мин последовательно в 50-, 70-, 96- и 100 %-ном спирте. Из 100 %-ного спирта срезы переносят в ксилол для просветления. Просветленные срезы должны упасть на дно чашки или стакана. Их аккуратно помещают на середину предметного стекла (сосочковым слоем к себе); наносят на срез 2—3 капли канадского балзама или дихтовой смолы и плавно прикрывают покровным стеклом, следя за тем, чтобы не остались пузырьки воздуха. После высыхания такой препарат может храниться долгое время.

§ 3. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛОСА

Волос помещают на предметное стекло и каплю глицерина или воды и сверху осторожно закрывают покровным стеклом. Под микроскопом определяют наличие и характер повреждений.

Неповрежденный волос имеет четкие контуры и равномерные чешуйки. Сердцевина его состоит из клеток зернистого строения, между зернами — включения воздуха. Повреждения волоса могут выражаться в искривлении чешуек кутикулы, в появлении трещин коркового слоя, а также в его деформировании.

Для изучения степени окраски отобранный для исследования пучок волос покрывают тонким слоем коллодия и заделывают в парафин на часовом стекле. После затвердевания парафина и охлаждения на микротоме готовят поперечные срезы волоса, осторожно переносят их на предметное стекло в каплю воды и оставляют до полного высыхания. После этого срезы заделывают в канадский балзам. Наблюдения ведут при слабых и сильных увеличениях. При равномерном окрашивании краситель распределяется по всему сечению волоса, при неравномерном — обнаруживается или только на поверхности, или только в середине.

Для изучения распределения жира на волосе с разных участков шкурки состригают небольшие пучки волос, споласкивают их 50 %-ным спиртом и на 10 мин помещают в раствор краски (судана III или шарлаха-красного). После окрашивания волос споласкивают 50 %-ным спиртом, затем дистиллированной водой и заделывают в глицерин.

Изучение проводят при больших и малых увеличениях. Жир

обнаруживается в форме оранжевых капелек или мазков, покрывающих кутикулу, а также по контуру чешуек.

Если волос сильно зажирен, то жир располагается в виде сплошного налета по всей поверхности.

§ 4. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДУБИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В дубильных материалах дубящие вещества находятся во всех частях растений в соединении с сахарами.

В клетках живых растений дубящие вещества присутствуют в двух формах: 1) растворены в клеточном соке и 2) химически связаны или адсорбированы целлюлозоподобными коллоидами. В сухих растениях они образуют с протоплазмой бесформенные включения.

При микрохимическом методе исследования дубильных материалов (коры, древесины и др.) делают тонкие поперечные срезы от руки. Лучше применять свежесобранный материал, сухой следует увлажнить.

Дубящие вещества довольно четко обнаруживаются под микроскопом после обработки срезов некоторыми реактивами.

1. При действии хлорида железа (III) на таниды образуется интенсивное черное (с синим или зеленым оттенком) окрашивание.

Насыщенный раствор хлорида железа (III) при употреблении разбавляют в 10 раз водой.

2. Дубящие вещества осаждаются формалином, осадок можно определить солями железа. Части растений (например, кусочки коры размером 3×1 см) помещают на сутки в 8 %-ный раствор формальдегида, затем проявляют сульфатом железа (III).

3. Присоединяется реакция с хромпиком, однако хромпик дает бурные осадки также и с пирокатехином, гидрохиноном, пирогаллолом и галловой кислотой. Приготовленные срезы кладут на предметное стекло в каплю разбавленного раствора дихромата калия. В клетках, содержащих дубящие вещества, образуется серо- или красно-бурый осадок. В присутствии щавелевой и лимонной кислоты осадка не получается, а возникает лишь желто-коричневое окрашивание.

4. Для обнаружения дубящих веществ используют концентрированный раствор молибдата аммония в концентрированном растворе хлорида аммония. Под действием этого реактива дубящие вещества образуют желтый осадок; танины дают красный осадок. Подщелачивание гидроксидом аммония ускоряет диффузию реактива, который следует готовить перед употреблением.

5. Диметилбензальдегид дает красное окрашивание с катехином, флороглюцином и со многими их производными.

Исследуемые срезы помещают в каплю реактива (0,5 г паради-метилбензальдегида, 8,5 г серной кислоты и 8,5 мл воды); контрольные срезы — в каплю смеси равных частей серной кислоты и воды и сравнивают цвета.

ГЛАВА X

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В УЧЕБНО- ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ СТУДЕНТОВ

§ 1. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) является одним из наиболее широко применяемых современных физических методов исследования веществ. Благодаря его универсальности возможно прямое определение ряда важнейших функциональных групп и структурных фрагментов в небольших количествах исследуемого вещества при любом его агрегатном состоянии.

1. Теоретические основы

ИК-спектроскопия — это один из методов оптической спектроскопии. С ее помощью определяют строение молекул и вещества в целом, так как частоты колебаний атомов лежат в инфракрасной области спектров молекул. ИК-спектры обычно снимаются в интервале длин волн от 2,5 до 15 мкм.

Известны инфракрасные спектры испускания, отражения и поглощения. Однако наибольшее распространение в ИК-спектроскопии получил адсорбционный метод, т. е. метод, с помощью которого в результате взаимодействия вещества с электромагнитным излучением получают спектры поглощения.

Известно, что молекула представляет собой систему, состоящую из атомов, находящихся в постоянном колебательном движении. Частота этого колебания определяется видом химической связи. Существуют два вида колебания молекул: валентное, при котором атомы совершают колебания вдоль оси валентной связи, сближаясь и удаляясь, и деформационные, при которых атомы отклоняются от оси валентной связи. Каждому виду связи определенного вида атомов соответствуют колебания определенной частоты. Если на молекулу падает свет той же частоты, происходит поглощение энергии, которая вновь выделяется, когда молекула возвращается из возбужденного состояния в исходное. Этим свойством молекул и пользуются в ИК-спектроскопии.

В основу метода положен закон Бугера—Ламберта—Бера, связывающий интенсивность монохроматического светового потока, падающего на образец I_0 , и потока, прошедшего через него I , с характеристиками молекул исследуемого (поглощающего) вещества и его концентрацией в образце:

$$I = I_0 \cdot 10^{-ecd},$$

В практической работе используют логарифмическую форму записи закона Бугера—Ламберта—Бера:

$$\lg \frac{I_0}{I} = ecd = D,$$

где e — удельный коэффициент поглощения, $\text{м}/(\text{моль} \cdot \text{см})$; c — концентрация вещества, моль/л ; d — толщина слоя, см ; D — оптическая плотность вещества.

На ИК-спектрометрах измеряют отношение I_0/I , которое называется *коэффициентом пропускания*. Спектр поглощения представляет собой зависимость пропускания $T = I/I_0 \cdot 100\%$, от частоты колебания ν .

Элементом каждой химической группы соответствуют определенные частоты (волновые числа) колебания, а следовательно, и полосы поглощения в ИК-спектре. Эти полосы называются *характеристическими*. Зная характеристические полосы (частоты) поглощения и спектр вещества, можно идентифицировать группы, входящие в состав вещества, а также и само вещество.

Длина волны λ , мкм, в максимуме поглощения, либо частота колебания ν , см^{-1} , или волновое число определяют поглощение полосы в спектре. Кроме того, каждая полоса в спектре может быть охарактеризована интенсивностью, шириной и пиком поляризации.

Интенсивность полосы характеризует концентрацию данных химических групп, поглощающих свет с длиной волны λ , а также молекулярную структуру вещества. Так, наиболее интенсивными в спектре являются пики, отвечающие определенным колебаниям. Полосы поглощения делят на *сильные* и *слабые* в зависимости от высоты полосы в максимуме поглощения или от площади под контуром полосы. Ширину полосы можно измерять на уровне половины ее высоты в максимуме. Такую величину называют *полушириной*.

Наиболее важные и надежно интерпретируемые характеристические полосы поглощения располагаются в коротковолновой (высокочастотной) области основных колебаний молекул от 2,5 до 7 мкм (ν от 4000 до 1500 см^{-1}), и эта область имеет первостепенное значение для анализа структуры и состава вещества. Интерпретация в длинноволновой части инфракрасного спектра с $\lambda = 7$ мкм ($\nu < 1500 \text{ см}^{-1}$) сложная, так как положение и контур полос поглощения в этой части спектра сугубо индивидуальны для каждой сложной молекулы. В связи с этим участок спектра с $\lambda = 7$ мкм получил название области «отпечатков

пальцев» (контур спектра в этой области столь же индивидуален для каждого вещества, как индивидуален узор на кончиках пальцев каждого человека). Однако отнесение частот в этой области спектра осложняется возможностью наложения нехарактеристических полос, поэтому такая расшифровка спектра становится менее надежной и требует обязательного привлечения дополнительной информации о природе исследуемого вещества.

Необходимой предпосылкой успешного анализа строения вещества по ИК-спектрам является получение высококачественной спектрограммы, точно передающей положение и контур полос поглощения и свободной от искажений.

Низкое качество спектра может быть обусловлено двумя причинами: 1) макроскопическими дефектами образца, например большой неравномерностью пленки по толщине или высокой полидисперсностью и неравномерностью расположения частичек полимера в таблетке или суспензии; 2) несовершенной молекулярной структурой образца.

Наряду с качественным определением строения сложных молекул ИК-спектроскопия дает возможность проводить количественный анализ вещества, например, определять состав сополимера, содержание функциональных групп, степень насыщенности, наличие посторонних веществ в полимере и их количество и др.

2. Конструкция ИК-спектрофотометров

Из отечественных ИК-спектрофотометров наиболее широкое применение нашли двухлучевые ИКС-22, ИКС-14А и однолучевые приборы ИКС-12, ИКС-21. Из зарубежных приборов в СССР получили распространение спектрофотометры UR-10, UR-20, Specord (ГДР).

Двухлучевой прибор позволяет регистрировать непосредственно спектр поглощения исследуемого вещества в виде кривой зависимости T от λ (от ν) либо D от λ (от ν) и исключает необходимость в каких-либо расчетно-графических операциях. Особенно широко применяются двухлучевые спектральные приборы с фотоэлектрической регистрацией спектра — спектрофотометры, работающие по так называемому нулевому методу.

Световой поток источника излучения 1 (рис. 71) разделяется на два: рабочий поток, который проходит через образец 12, и поток, проходящий через кювету сравнения 2. Оба потока проходят также через модулятор 4, попеременно направляются на входную щель монохроматора 5, разлагаются призмой или дифракционной решеткой спектрометра и собираются термо- или фотоприемником 6, в котором, если энергии потоков не равны, возникает переменный электрический сигнал. Этот сигнал преобразуется усилителем 7 и выпрямителем 8 и с помощью моторов 9 и 10 приводит в движение фотометрическую систему 3 (диа-

фрагму, клин), экранирующую поток сравнения до тех пор, пока его интенсивность не станет равной интенсивности рабочего потока, т. е. пока не исчезнет электрический сигнал.

Фотометрическая система связана с пером самописца 11, отградуированного в процентах пропускания (или оптической плотности). Длина волны излучения, проходящего через выходную щель, меняется с постоянной скоростью (обычно с помощью вращающегося зеркала в призматическом приборе или вращающейся дифракционной решетки). Самописец регистрирует спектральную кривую поглощения $T-\nu$ (или другую зависимость), имеющую вид набора пик разных высоты и ширины, укладывающихся в желаемом диапазоне длин волн инфракрасной области спектра.

3. Приготовление образцов

Растворы образцов (неводные).

Часто на практике приходится снимать спектр исследуемого вещества в растворе.

Это удобнее в тех случаях, когда исследуют не весь спектр, а лишь отдельные характерные линии. Например, растворами пользуются при количественном анализе вещества. Для приготовления раствора тщательно подбирают растворитель и устанавливают оптимальную концентрацию. Концентрация растворов большинства органических веществ обычно составляет 10—100 г/л. Кюветы применяют с толщиной слоя 0,1 мм. При этом используют два типа кювет: постоянной толщины и разборные. Оба окошка кюветы делаются из прозрачного материала — хлорида натрия.

Растворители подбирают, соблюдая следующие требования: растворители должны быть достаточно прозрачными в области поглощения исследуемого вещества, не должны химически взаимодействовать с растворенным веществом и с материалом кювет.

Очевидно, что при работе с кюветами, окна которых сделаны из хлорида натрия, нельзя использовать воду и содержащие воду растворители. Наиболее удобными растворителями при исследовании ИК-спектров являются хлороформ, хлорид углерода (IV), тетрагидроэтилен и сероуглерод.

Твердые образцы. Образцы твердых веществ, в том числе и полимеров, для исследования методами ИК-спектроскопии можно готовить в виде пленок, таблеток или наст.

Чаще всего пленку полимера получают путем нанесения густого раствора вещества на поверхность окошка и последующего

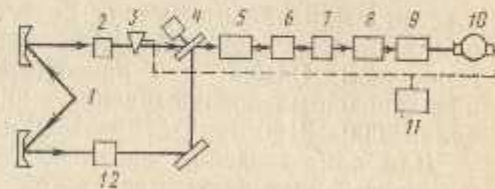


Рис. 71. Блок-схема двухлучевого спектрофотометра

испарения растворителя. Толщину получаемой пленки можно контролировать, используя расчетные количества полимера и растворителя, что обеспечивает воспроизводимость эксперимента. Пленки можно получать также из более разбавленных растворов, нанося их в определенном количестве на поверхность ртути или на какую-либо твердую поверхность (стекло, тефлон и др.).

Таблетки готовят растиранием тонко измельченного порошка бромида калия с определенным количеством тонко измельченного вещества до образования однородной смеси с последующим вакуумированием в специальной пресс-форме и прессованием под давлением.

Пасту приготавливают в виде суспензии исследуемого вещества в минеральном масле. Естественно, что масло не должно обладать в исследуемой ИК-области спектра собственным поглощением. Обычно для приготовления суспензий используют вазелиновое масло, прозрачное в широком спектральном интервале: $5000-3100\text{ см}^{-1}$, $2700-1500\text{ см}^{-1}$, $1300-70\text{ см}^{-1}$.

Для приготовления пасты исследуемый образец полимера тщательно растирают в агатовой ступке и смешивают с небольшим количеством вазелинового масла. Затем образовавшуюся пасту наносят в виде тонкого слоя на одно из окошек кюветы и покрывают сверху другим окошком; собранную такую образцом кювету помещают в держатель.

4. Интерпретация спектров

Интерпретирование спектра должно проводиться при соблюдении следующих условий:

1. Спектр должен быть достаточно интенсивным и хорошо разрешенным.

2. При съемке спектра должны использоваться чистые образцы.

3. Спектрофотометр должен быть прокалиброван так, чтобы волновые числа наблюдаемых полос соответствовали их истинным значениям.

4. Должен быть описан метод приготовления образца. При работе с раствором должен быть указан растворитель, концентрация раствора и толщина кюветы.

Точный расчет колебаний сложной молекулы невозможен, поэтому ИК-спектр должен интерпретироваться на основе эмпирического сравнения спектров и экстраполяции исследований более простых молекул.

Многочисленные ИК-спектры молекул обобщены в таблицах характеристических групповых частот, которые приведены в специальной литературе.

В табл. 18 приведены длины волн самых сильных полос поглощения некоторых наиболее часто встречающихся функциональных групп.

Группа	Область поглощения, см^{-1}	Группа	Область поглощения, см^{-1}
ОН	3760—3360	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ (алифатическая)	1367
NH	3470—3040	CH_3 или CH_2	1475—1430
CH	3279—2703	NO_2	1550 и 1340
SH	2690—2560	$\text{C}\equiv\text{N}$	2300—2200
$\text{C}-\text{O}$ (ненасыщенный)	1300—1170	Фенил	1500—1065 и 850—700
$\text{C}-\text{O}$ (насыщенный)	1170—1050	Карбонил	1850—1650
$\text{C}-\text{Cl}$	750—600	Альдегиды и кетоны	1725—1690
CH_3C (алифатическая)	1375	Карбоксил	1700—1670
$(\text{CH}_2)_n\text{C}$ (алифатическая)	1380, 1370 (дуплет)	Карбоксилатные ионы	1610—1560
		Аминокислоты	1615—1510

5. Качественный анализ мономера и полимера по ИК-спектрам поглощения

При измерении ИК-спектра мономера работа ведется в такой последовательности:

1) каплю исследуемой жидкости помещают между двумя окошками разборной кюветы. Окошки закрепляют в держателе и устанавливают в рабочий канал спектрофотометра. Из кристаллического мономера приготавливают суспензию (тщательно растирают 20—50 мг исследуемого вещества с каплями вазелинового масла), собирают кювету, как описано выше, и помещают в рабочий канал спектрофотометра;

2) записывают спектр исследуемого мономера в широком интервале длин волн;

3) используют табличные данные, интерпретируют наиболее интенсивные полосы поглощения исследуемого мономера.

Измерение ИК-спектра раствора полимера производится так:

1) собирают две кюветы с произвольно выбранной (по одинаковой) толщины слоя и заполняют одну из них растворителем, другую раствором;

2) помещают кюветы в соответствующие каналы спектрофотометра и производят ориентировочно оценку спектра раствора (по проценту пропускания);

3) если спектр не удовлетворяет оптимальным условиям съемки, изменяют (увеличивают или уменьшают) первоначально выбранную толщину слоя и повторяют операции в соответствии с п. 1 и 2;

4) определив опытным путем оптимальную толщину слоя раствора, записывают его спектр в широком диапазоне длин волн;

5) используя табличные данные, интерпретируют спектр по наиболее интенсивным полосам поглощения.

При измерении ИК-спектра твердого полимера поступают следующим образом:

1) образец в виде пленки закрепляют в держателе и устанавливают в рабочем канале спектрофотометра. Из порошка полимера готовят пасту (см. выше);

2) записывают спектр исследуемого вещества;

3) используя данные корреляционных таблиц, интерпретируют спектр.

6. Количественное определение функциональных групп вещества

Для получения пленки полимера определенной толщины из дисперсии необходимо иметь пластинку известной площади, от которой легко отделяется пленка. Объем, мл, дисперсии полимера рассчитывают по формуле

$$V = S\delta\rho/C,$$

где S — площадь пластинки, см²; δ — толщина пленки, см; ρ — плотность полимера, г/см³; C — концентрация полимера, г/мл.

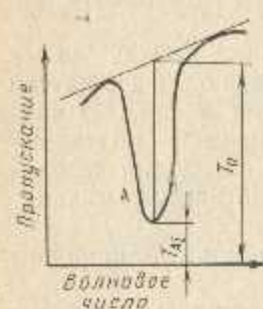


Рис. 72 Пример обработки спектрограммы по методу базовой линии

Значение оптической плотности в максимуме поглощения, соответствующей изучаемой функциональной группе, определяют методом базовой линии. На рис. 72 приведен пример обработки спектрограммы для качественного анализа. Базовой линией называют касательную к минимуму измеряемой полосы поглощения. Так, для полосы A процент пропускания может быть рассчитан по формуле

$$T_A = (I_A/I_0) 100 \quad \text{или} \quad T_A = T_{A1}/T_0 \cdot 100,$$

$$\text{так как} \quad I_{A1}/I_0 = T_{A1}/T_0,$$

а для расчета оптической плотности необходимо воспользоваться выражением

$$D_A = \lg(I_0/I_A).$$

По вычисленному значению оптической плотности определяют содержание функциональных групп в полимере. Например, для расчета массы карбонильных групп (M_{CO}) в полиэтилене пользуются формулой

$$M_C = K \frac{D_{1720}}{\delta},$$

где $K=0,0433$ — постоянный коэффициент; D_{1720} — оптическая плотность образца в максимуме абсорбционной полосы; δ — толщина образца, см.

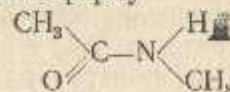
Подставив в формулу числовые значения величин, получим

$$D_{1720} = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{63}{40,2} = 0,196;$$

$$M_{CO} = 0,0433 \cdot \frac{0,196}{0,046} = 0,18 \, \%.$$

7. Изучение белков

Анализ поглощения ИК-спектров различных полипептидов и белков позволяет получить интересную информацию о конформации их молекулярных цепей. Так, при изучении ИК-спектров поглощения N -метилацетанида, содержащего пептидную связь, пришли к выводу, что молекула этого соединения имеет плоскостную *транс*-форму



На этом основании предполагается, что пептидная связь полипептидной цепи также имеет *транс*-форму. Кроме того, с помощью ИК-спектроскопии удалось установить надежный спектроскопический критерий, позволяющий различать α - и β -формы полипептидов.

При изучении ИК-спектра поглощения полипептидов особое внимание следует уделить изучению полос поглощения групп N (поглощение в области волновых чисел $3000-3300 \text{ см}^{-1}$), валентного колебания групп CO около 1650 см^{-1} (амид I) и полосы поглощения 1550 см^{-1} (амид II).

8. Определение водородной связи

Упаковка молекул, их конформация, способность вещества к кристаллизации, сродство к красителям, дубящим веществам — все эти свойства в той или иной степени определяются межмолекулярными силами — водородными связями.

Метод ИК-спектров поглощения дает возможность надежно определить внутримолекулярное или межмолекулярное взаимодействие в полимерах, обусловленное водородной связью. В веществе, ассоциированном силами водородной связи, колебания OH или NH проявляются в виде широкой смещенной полосы поглощения относительно невозмущенных групп, имеющей часто несимметричный и сложный контур с несколькими максимумами.

С помощью ИК-спектроскопии установлено, что в белках имеется внутримолекулярная водородная связь $NH \cdots O=C$, расположенная почти параллельно оси α -спирали.

Методом ИК-спектроскопии пользуются также для установления природы взаимодействия белков с различными дубящими соединениями.

§ 2. УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

1. Теоретические основы

Ультрафиолетовая (УФ-спектроскопия) — это один из методов оптической спектроскопии. Ультрафиолетовая область является коротковолновой областью спектра, характеризующейся длинами волн примерно 200—400 нм.

УФ-излучение сильно поглощается большинством веществ. Поэтому в УФ-спектроскопии применяются специальные приборы с призмами из кварца. При изучении УФ-спектра в области 200 нм и менее применяют специальные вакуумные приборы, так как воздух сильно поглощает такое УФ-излучение.

УФ-спектроскопия изучает как спектры излучения, так и спектры поглощения. Поглощение световой энергии в видимой (400—800 нм) и УФ-областях связано с переходом валентных σ - и π -электронов, а также неспаренных (не участвующих непосредственно в образовании связей) электронов из основного состояния в состояние с более высокой энергией (переход на свободные молекулярные орбитали). Понятно, что валентные электроны, участвующие в образовании разных связей, требуют для возбуждения и разной энергии. Так, наибольшая энергия необходима для возбуждения электронов, участвующих в образовании одинарных связей (σ -связей), наименьшая — для электронов, участвующих в образовании ненасыщенных связей сопряженных систем. Следовательно, характеристические линии поглощения первых будут лежать в области УФ-спектра с длиной волны менее 200 нм, и для исследования такого спектра необходимы особые вакуумные спектрофотометры. Спектр поглощения молекул, содержащих сопряженные системы, будет находиться в видимой и ближней УФ-области; исследование такого спектра можно проводить на обычном лабораторном спектрофотометре.

Каждая определенная группировка атомов, содержащая π -электроны или свободные электронные пары, дает свои характеристические линии поглощения в УФ-области спектра (табл. 19). Такие группировки называются *хромофорами*.

Точное положение максимума поглощения зависит от окружения хромофора, т. е. от строения молекулы. Так, алкильные группы, расположенные по соседству с хромофором, вызывают bathochromic сдвиги, т. е. сдвигают полосу поглощения в сторону длинных волн.

Замещенный алкадиен



Длина волны, нм

185—189

192—195

196

Таким образом, метод УФ-спектроскопии при использовании обычного спектрофотометра можно применять для идентификации и анализа только тех веществ, молекулы которых содержат π -связи и особенно сопряженные системы (азоокрасители, пигменты, ряд полимерных материалов и др.). Кроме того, этот метод используют для определения содержания в веществах различных примесей и следов веществ, дающих характеристические линии поглощения в исследуемой области УФ-спектра.

Таблица 19

Хромофоры	Длина волны, нм	Интенсивность полос поглощения	Электроны, участвующие в возбуждении
$>C=C<$	175—200	Сильная	π -электроны
$>C=O$	180—195	*	*
	270—295	Слабая	Свободная электронная пара кислорода
$-O-H$	185	Средней силы	То же
$-N \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown H \end{array}$	215	*	Свободная электронная пара азота
$-N=N-$	340—370	Слабая	То же

Многие вещества не имеют четких линий поглощения и образуют так называемый фон. Однако часто этот фон настолько незначителен, что он не мешает непосредственному измерению оптической плотности раствора в максимуме полос поглощения. В тех случаях, когда фон значителен, измерения следует проводить методом базовой линии или методом гетерохроматической экстраполяции, но возможности исключают влияние фона на результаты анализа.

Базовую линию получают, проводя касательную к одному или обоим минимумам, расположенным по обе стороны от измеряемой полосы поглощения (рис. 73, а, линия L). При гетерохроматической экстраполяции линию отсчета получают, продолжая (в сторону коротких длин волн) прямолинейный участок спектра за полосой поглощения (рис. 73, б, линия L). В обоих методах оптическую плотность D полосы поглощения A определяют отрезком на перпендикуляре, опущенном на ось абсцисс, от максимума до точки пересечения перпендикуляра с линией L .

Для количественного определения по УФ-спектрам пользуются законом Бугера—Ламберта—Бера, из которого следует:

$$C = D/\epsilon l,$$

где C — концентрация раствора; D — оптическая плотность; ϵ — коэффициент поглощения, отнесенный к единице толщины поглощаемого слоя

(1 см) и единице концентрации испытуемого раствора (1 моль/л); l — толщина поглощающего слоя.

Прибор Spekdord UV-VIS (ГДР) может по выбору линейно регистрировать коэффициент пропускания D или поглощения E пробы как функцию волнового числа. Коэффициент пропускания D , %, связан с коэффициентом пропускания в уравнении

$$D_v = 100e^{-E_v}$$

Поглощение (оптическая плотность) связано математически с коэффициентом пропускания

$$E = \lg \frac{I_0}{I_v}$$

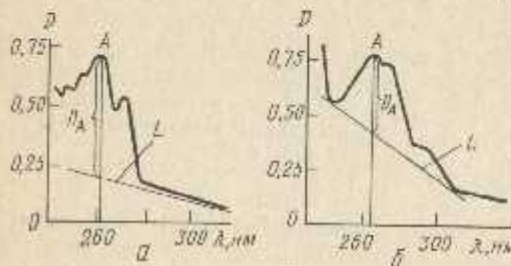


Рис. 73. Измерение оптической плотности методом базовой линии (а) и методом гетерохромотографической экстраполяции (б)

и является поэтому подходящей измеряемой величиной для количественного адсорбционного спектрального анализа.

Поглощение E прямо пропорционально концентрации C исследуемого раствора и толщине слоя l пробы (в кювете):

$$E_v = e_v C l,$$

где e — коэффициент поглощения.

2. Аппаратура

Существуют два основных типа спектрофотометров — одно- и двухлучевой, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки.

Однолучевой спектрофотометр измеряет спектр по отдельным точкам. В сочетании с измерительной системой по схеме уравновешенного моста он является наилучшим прибором для точных количественных измерений. Основной недостаток его состоит в большой затрате времени, если требуется снять спектр, а не полосу поглощения при одном лишь значении длины волны.

Двухлучевой регистрирующий прибор Spekdord UV-VIS идеально подходит для качественного измерения спектра.

На этом приборе можно проводить и количественные анализы при большой продолжительности регистрации спектра. Одним из недостатков двухлучевого спектрофотометра является необходимость измерения поглощения вблизи сильного поглощения эталона. Для двухлучевых приборов в области сильного поглощения эталона интенсивность обоих лучей приближается к нулю.

3. Приготовление образцов

В качестве образцов обычно используют растворы и пленки вещества и значительно реже — таблетки.

Растворы. Идеальными растворителями, поглощающими свет в области длин волн ниже 200 нм, являются вода, 95 %-ный этиловый спирт, углеводороды (гексан, гептан, циклогексан); можно использовать также хлороформ, этилацетат, дихлорэтан, которые поглощают свет в области длин волн ниже 250 нм. Необходимо обращать внимание на возможность искажения спектров вследствие реакций или ассоциации между растворенным веществом и растворителем. В то же время простота установления точной концентрации и, следовательно, простота количественных расчетов на основании закона Бугера — Ламберта — Бера является одним из преимуществ работы с растворами.

Сначала приготавливают раствор определенной концентрации. Затем удаляются аликвотные части и образец дополнительно растворяется до тех пор, пока не будет достигнута требуемая концентрация. Чистота кювет имеет огромное значение. Между последовательными измерениями кюветы должны быть обмыты несколько раз растворителем и проверены на поглощение. Для удаления следов предыдущего образца кюветы необходимо мыть моющим средством или горячей азотной кислотой.

Толщина кювет, используемых для регистрации спектров растворов, меняется от 1 до 10 см. Обычно используют квадратные кварцевые кюветы толщиной 1 см. Для их заполнения требуется 3 мл раствора. Когда количество раствора ограничено, можно использовать микрокюветы толщиной 0,1; 0,2; 0,5 см.

Пленки. Работать с пленками удобно потому, что в этом случае УФ-спектр растворителя не имеет значения. Поэтому для получения пленки полимера (вещества) можно использовать любой растворитель, лишь бы он не разрушал анализируемое вещество, не вступал с ним в реакцию и легко полностью удалялся из пленки. Для получения однородной поверхности пленки в качестве подложки используют поверхность ртути или низкоэнергетического материала тефлона.

Преимуществом этого способа является также удобство хранения образцов.

§ 3. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Приборы, в которых с помощью электронных лучей получают увеличенные изображения исследуемых объектов, называются электронными микроскопами. Электронный микроскоп является единственным прибором, позволяющим непосредственно видеть и изучать мельчайшие частицы (агрегаты атомов и молекул) окружающих нас тел как естественного проис-

хождения, так и созданных человеком. Разрешающая способность лучших электронных микроскопов достигает 0,6—1,0 нм.

Электронная микроскопия применяется для изучения биологических объектов, белков, коллоидных растворов, полимеров, красителей, металлов и др.

1. Схема и принцип действия электронного микроскопа

Электронный микроскоп отличается от обычного светового микроскопа тем, что в нем все световые оптические элементы заменены соответствующими электрическими элементами, т. е. источник света заменен источником электронов, а стеклянные линзы — линзами электромагнитными.

На рис. 74 приведена оптическая схема электронного микроскопа ЭМ-7.

Источником электронов является электронная пушка 4, состоящая из катода 3, управляющего электрода 2 и анода 1. Электронная пушка 4 создает пучок быстрых электронов 5, который с помощью конденсорной линзы 6 фокусируется и направляется на исследуемый объект 7. Пучок электронов, сфокусированный конденсорной линзой 6, проходит сквозь объект 7 и попадает в объективную линзу 8. Линза 8 создает первое увеличенное изображение объекта 7.

В объективной линзе 8 расположена апертурная диафрагма. Электроны, отклоненные объектом на угол, больший апертурного, определяемого диаметром этой диафрагмы, задерживают его и не принимают участия в создании изображения. Из объективной линзы 8 электроны попадают в промежуточную линзу 9, которая используется для плавного изменения увеличения микроскопа. Проекционная линза 10 создает конечное увеличенное электронное изображение объекта 7 на флуоресцирующем экране 11, находящемся в нижней части колонны электронного микроскопа.

Различные участки исследуемого объекта рассеивают электроны по-разному. Чем большей рассеивающей способностью обладает тот или иной участок, тем более темным будет его изображение на экране, так как через апертурную диафрагму пройдет меньшее число электронов. В результате на экране будет создана картина объекта в целом. Ввиду того что электроны зна-

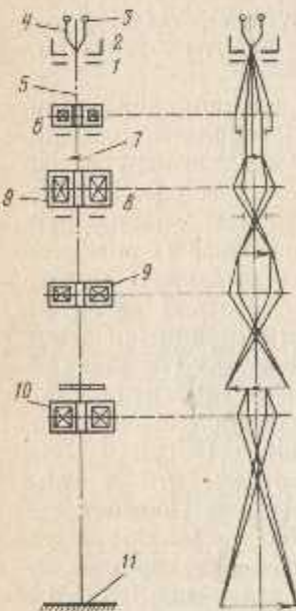


Рис. 74. Оптическая схема электронного микроскопа ЭМ-7

чительно рассеиваются воздухом, последний приходится во время работы микроскопа непрерывно откачивать, поддерживая разрежение в колонне около 4 мПа.

2. Методы препарирования

В электронном микроскопе электроны, пройдя через объект исследования, от соударений рассеиваются под разными углами, зависящими от произведения толщины на плотность объекта. Чем толще или плотнее объект, тем больше угол рассеяния электронов и тем меньше интенсивность соответствующего элемента изображения. Следовательно, существенным требованием к электронно-оптическому изображению является его достаточная контрастность, обуславливаемая рассеянием электронов атомами образца.

Существуют два метода улучшения контрастности изображения за счет увеличения плотности объекта: метод оттенения и метод окрашивания объектов частицами металла с большой атомной массой — импрегнация.

Метод оттенения. Этот метод заключается в напылении на объект тонкого слоя (пленки) металла с большей атомной массой (палладия, хрома, платины, урана, золота). Чем больше атомная масса напыляемого металла, тем меньшей должна быть толщина нанесенной пленки. Толщина напыляемого слоя металла зависит от величины элементов структуры данного объекта. Она должна быть минимальной, чтобы обеспечить лишь необходимую контрастность.

Для напыления коллагена могут быть использованы хром, уран, золото и платина.

Метод окрашивания (импрегнация). В электронном микроскопе невозможно различать цвет той или иной части объекта, поэтому окрашивание (импрегнацию) производят атомами тяжелых металлов. При обработке биологических объектов применяют четырехоксид осмия. Для коллагена используют также фосфорно-вольфрамовую кислоту.

При электронно-микроскопическом исследовании коллагена лучше использовать метод оттенения, так как фосфорно-вольфрамовая кислота видоизменяет структуру коллагена. Оттенение же коллагена металлом приводит к увеличению контрастности без изменения структуры коллагена. Методам увеличения контрастности изображения образцов всегда предшествует приготовление и подготовка их к электронно-микроскопическому исследованию.

Дезинтеграционные методы. Для наблюдения объекта в электронном микроскопе толщина препарата должна быть не более 10^{-5} см. Методами механического дробления такую толщину получить не удастся. Поэтому при работе на электронном микроскопе большое значение имеет подготовка объекта,

расщепление его до соответствующих размеров (дезинтеграция). Дезинтеграцию твердых объектов можно производить несколькими способами: механическим (дроблением или перемалыванием в шаровой мельнице), воздействием ультразвука, химическим или ферментативным растворением, а также комплексным воздействием всех или некоторых из этих способов.

Измельченный образец смачивают водой для образования суспензии. Каплю суспензии наносят на сетку, покрытую пленкой-подложкой*, и дают жидкости испариться. Частицы исследуемого образца при этом остаются на пленке-подложке и могут быть исследованы под микроскопом. Для усиления контрастности таких объектов применяют метод оттенения.

Коллоидные частицы, например образцы, диспергированные с помощью химических или ферментативных способов, исследуют после непосредственного высушивания капли коллоидного раствора на сетке, покрытой пленкой-подложкой.

Метод микротомных срезов. Электронный микроскоп нашел широкое применение в связи с развитием техники получения ультратонких срезов. Имеются ультрамикротомы, с помощью которых можно получить срезы толщиной 10 нм и меньше.

Большое значение для получения срезов имеют вещества, используемые для заливки объекта с целью придания ему твердости при резании. Биологические объекты заливают смесью мономеров бутил- и метилметакрилата, которые затем полимеризуются нагреванием в желатиновых капсулах.

Для получения срезов применяют различные ножи (стальные, стеклянные, алмазные). Предпочтение отдается стеклянным ножам, в которых режущей частью является острый край ромбовидных кусков стеклянных пластин с высоким содержанием кремния.

Срезы собирают в небольшой сосуд с водой (пипетку), устанавливаемый вблизи ножа. Плавающие в воде срезы улавливают на сетки, покрытые пленкой-подложкой.

Метод реплик (отпечатков). Методы дезинтеграции и методы, основанные на получении тонких срезов, предназначены в основном для исследования внутренней структуры образцов и не могут быть использованы для изучения их поверхности. Кроме того, объекты, подготовленные таким образом, исследуются в условиях высокого вакуума и подвергаются воздействию пучка электронов. Эти факторы вызывают дегидратацию, а иногда и другие глубокие изменения в структуре объекта.

* Исследуемый образец помещают на коллоидную пленку или пленку из формара (поливинилформальдегид) толщиной около 10,0 нм, которую готовят следующим образом. Небольшое количество коллодия растворяют в летучем растворителе, затем каплю раствора опускают на чистую поверхность воды. После испарения растворителя на поверхности воды остается тонкая пленка коллодия. Ее улавливают на медную сетку или пластинку с небольшими отверстиями и высушивают. Часть пленки, которая оказывается над отверстиями сетки, служит подложкой для образцов.

Поэтому исследовать структуру поверхности объекта с помощью электронного микроскопа можно лишь косвенными методами, используя для этого не сам объект, а копию с рельефа его поверхности — отпечаток. В литературе этот метод носит название метода реплик. Существует несколько способов получения отпечатков (реплик) объекта.

Одноступенчатый метод получения реплики называют негативным, так как возвышения на ней соответствуют впадинам на оригинале, и наоборот. Процесс получения реплики состоит из трех стадий (рис. 75, а).

На поверхность объекта тонким слоем наносится раствор какого-либо полимера (коллодия, полистирола). Тонкая пластичная пленка, образовавшаяся после испарения растворителя, удаляется с поверхности образца. Полученная реплика оттеняется каким-либо металлом с той стороны, где она прилегла к образцу.

Двухступенчатый, или позитивный, метод получения реплики заключается (рис. 75, б) в следующем. Сначала изготавливают промежуточную реплику, а затем с нее получают окончательный отпечаток. Для получения реплик используют коллодий, кварц или углерод. Окончательный отпечаток оттеняется металлом.

Метод предварительного оттенения. Исследуемый образец (рис. 75, в) вначале оттеняют металлом, а затем металлический налет переносят на тонкую пленку из коллодия, кварца или углерода. Этот метод отличается тем, что оттеняемой является поверхность оригинала, поэтому никакие дополнительные эффекты, связанные со структурой того вещества, из которого изготавливается реплика, наблюдаться не будут.

Применение методов реплик не ограничивается использованием для изучения только особенностей поверхности; они могут быть употреблены и при исследовании внутренней структуры образцов. А. А. Зайдес и С. Л. Пупко при изучении строения коллагена применили двухступенчатый способ получения реплик с помощью полистирол-кварцевого отпечатка по следующей методике.

На свежий срез образца среднего слоя дермы спирто-эфирной сушки наносят порошкообразный полистирол. Срез с полистиролом помещают между двумя стеклянными пластинками. На



Рис. 75. Схемы получения реплик одноступенчатым (а), двухступенчатым (б) методом и методом предварительного оттенения (в)

верхнюю пластинку кладут груз массой 1 кг и все помещают в сушильный шкаф, температуру которого доводят до 160 °С (температура плавления полистирола) и выдерживают там в течение 20—30 мин. Затем постепенно температуру в шкафу понижают, снимают груз и сдирают полистироловую пленку. Толщина полученной пленки 0,1—0,2 мм.

Для того чтобы растворить приставшие к полистиролу коллагеновые волокна, пленку помещают в горячий концентрированный раствор щелочи. Затем полистироловый отпечаток промывают дистиллированной водой и сушат на воздухе. Промытый и высушенный отпечаток помещают в установку для напыления кварца. При этом используют способность испаренного в вакууме кварца образовывать на некоторых поверхностях (полистирол, метилметакрилат, коллодий) сплошные тонкие пленки. Кварц напыляют на полистирол со стороны, обращенной к коллагену. Затем полистирол на двойном отпечатке растворяют в бромистом этиле. Пленка кварца предварительно размечается на площадки со стороной 3 мм. Отделившиеся кварцевые пленки промывают в бромистом этиле, вылавливают объектодержателями и сушат на воздухе в течение 1—2 ч.

Так как полистирол-кварцевые отпечатки нагревают при этом методе до температуры 160 °С, он позволяет наблюдать только сильно обезвоженные препараты коллагена.

§ 4. РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Растровый электронный микроскоп (РЭМ)— прибор, в основу работы которого положен телевизионный принцип развертки тонкого пучка электронов по поверхности исследуемого образца. Пучок электронов, падающий на поверхность образца, взаимодействует с его веществом, следствием чего является возникновение целого ряда физических явлений. Регистрируя соответствующими датчиками то или иное излучение (например, вторичные электроны) и подавая сигналы на киноскоп, получают рельефную картину изображения поверхности образца на экране.

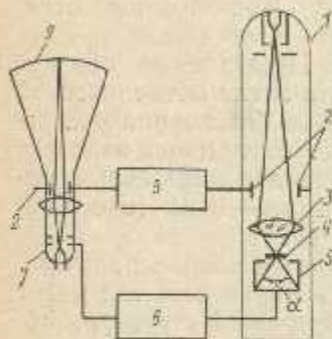


Рис. 76. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа:

1 — пушка; 2 — отклоняющая система; 3 — линза; 4 — объект; 5 — коллектор; 6 — усилитель; 7 — управляющая сетка; 8 — датчик импульсов; 9 — экран

Принципиальная схема растрового электронного микроскопа показана на рис. 76. Пучок электронов, источником которых является пушка 1, проходит через отклоняющую систему 2, систему электронных линз 3 (используются для уменьшения сечения пучка электронов) и далее через объект 4. Сигнал, несущий информа-

цию об объекте, улавливается коллектором 5, усиливается и трансформируется в колебания напряжения, которые поступают на моделирующий электрод телевизионного кинескопа. Развертка изображения возможна как на экране 9, так и на фото-пленке.

Растровый электронный микроскоп позволяет получать разрешение 5,0—10,0 нм, что почти в 10 раз меньше обычного электронного микроскопа. Однако одним из достоинств ФЭМ

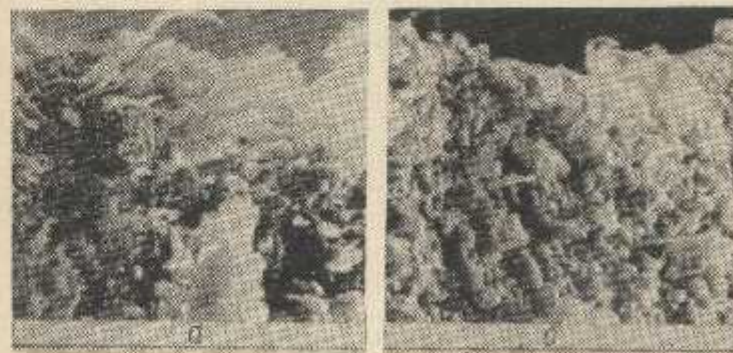


Рис. 77. Электронная микрофотография лицевой стороны образца кожи хромового дубления, обработанного (а) и не обработанного (б) смолой

является высокая глубина резкости, достигающая 30—40 мкм.

Благодаря большой глубине фокусировки РЭМ можно получать четкую объемную картину исследуемого объекта. На рис. 77, а представлены микрофотографии образцов кож, додубленных и наполненных модифицированной меламиноформальдегидной смолой, и для сравнения контрольных образцов, не обработанных смолой (рис. 77, б). На микрофотографиях видно, что структура контрольных образцов более рыхлая (четко просматриваются отдельные волокна) вследствие отсутствия в нем дубителя-наполнителя.

С помощью растрового микроскопа можно исследовать образцы толщиной до нескольких миллиметров, тогда как в электронном просвечивающем микроскопе — только тонкие образцы (до 0,1 мкм).

Поэтому при работе с РЭМ полностью исключается длительная и кропотливая работа по подготовке препарата реплик, ультратонких срезов и т. п.).

1. Конструкция рентгеновских аппаратов

Рентгеноструктурный анализ — метод исследования строения веществ, использующий явление дифракции рентгеновских лучей. Методами дифракции можно охарактеризовать строение атомов и молекул.

С помощью рентгеноструктурного анализа можно устанавливать структуру кристаллических веществ, в том числе таких, как витамины, белки, минералы, комплексные соединения и т. д. Рентгеноструктурный анализ с успехом применяется для изучения

кристаллического и аморфного состояния полимеров, а также для изучения металлов и сплавов.

Рентгеновские лучи, попадая на атом, заставляют колебаться его электроны. А так как всякое колебательное движение заряженной частицы сопровождается излучением электромагнитных волн во всех направлениях с частотой, равной частоте колебания этой частицы, то происходит как

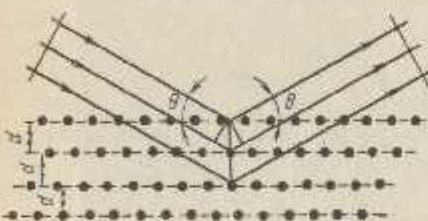


Рис. 78. Схема отражения рентгеновских лучей, падающих на систему плоскостей решетки кристалла под углом θ

бы рассеяние падающего на электрон излучения во все стороны, и интенсивность этих вторичных рентгеновских лучей, рассеянных электронами в силу законов интерференции в разных направлениях, оказывается разной. Дифракция рентгеновских лучей в кристалле является результатом когерентного (без изменения длины волны) рассеяния лучей электронами атомов кристаллической решетки.

На рис. 78 показан пучок рентгеновских лучей, направленный под углом θ на систему плоскостей решетки, содержащих атомы и отстоящих друг от друга на расстоянии d . У. Л. Брегг обнаружил, что лучи, дифрагированные кристаллом, выходя из него, оказываются слегка сходящимися. Он показал, что если применить когерентное излучение с длиной волны λ , дифракцию, происходящую на регулярно расположенных атомах в пачке параллельных плоскостей, отстоящих друг от друга на расстоянии d , можно представить как отражение этих лучей от полупрозрачных для них плоскостей. Оказалось, что такими плоскостями в кристалле являются плоскости, содержащие большое число атомов — плоскости с большой атомной плотностью. Отраженные лучи будут взаимно усиливаться при тех значениях углов, которые удовлетворяют очень простому условию

$$n\lambda = 2d \sin \theta.$$

Это уравнение получило название уравнений Вульфа — Брегга, так как одновременно с Бреггом его вывел русский ученый Г. В. Вульф.

Атомные плоскости кристалла — это как бы полупрозрачные зеркала, от которых отражается часть рентгеновских лучей. Следовательно, кристалл можно рассматривать не как систему атомов, а как систему атомных плоскостей.

Уравнение Вульфа — Брегга является основным уравнением геометрической оптики рентгеновских лучей и лежит в основе всех методов, которые позволяют на основе использования дифракции рентгеновских лучей определять атомное строение кристаллов.

В случае когда рентгеновские лучи регистрируются счетчиками, рентгеновские аппараты называются дифрактометрами. Дифрактометр имеет специальное устройство, называемое гониометром. Гониометр позволяет придать помещенному в него кристаллу любую ориентацию и точно фиксировать ее углы. Счетчик рентгеновских квантов, например счетчик Гейгера, жестко связан с гониометром и при вращении кристалла вокруг оси гониометра повторяет это движение. При фотографическом методе используют специальные рентгеновские камеры, в которые помещается исследуемый образец и создаются необходимые условия для образования дифракционного эффекта.

2. Рентгенография жидкостей и твердых аморфных веществ

Рентгенограмма жидкости состоит из одного или нескольких широких колец, называемых аморфными гало. Ширина аморфного гало значительно превышает ширину кристаллических рефлексов*, так как в аморфном веществе наблюдается значительный разброс величин расстояний между различными атомами. На рис. 79 приведена характерная рентгенограмма аморфного вещества.

При вытягивании образцов аморфных полимеров ориентация макромолекул часто сопровождается кристаллизацией. Ориентация способствует кристаллизации, так как из параллельных макромолекул гораздо легче



Рис. 79. Рентгенограмма аморфного вещества

* При фотографическом способе регистрации на рентгеновской пленке в месте попадания на нее дифрагированного луча на негативе возникает почернение — рефлекс. Степень почернения определяется интенсивностью луча.

построить правильную кристаллическую решетку. Если перед растяжением на рентгенограмме наблюдалось только аморфное гало, то после окончания процесса растяжения и кристаллизации получается кристаллическая текстура.

3. Оценка степени кристалличности полимеров

Чтобы с помощью рентгенограммы оценить количество аморфных и кристаллических областей в структуре полимеров, пользуются различными методиками. Например, кривую интенсивности на рентгенограмме частично кристаллического полимера разделяют на части, характеризующие рассеяние от аморфных и кристаллических областей. О степени кристалличности в этом случае можно судить по отношению интегральной интенсивности аморфного гало к суммарной интенсивности кристаллических рефлексов. Так, степень кристалличности полиэтилена (рис. 80) пропорциональна отношению площади, ограниченной кристаллическими пиками, к площади, ограниченной кривой интенсивности аморфного гало.

Рис. 80. Зависимость между интегральной интенсивностью аморфного гало и суммарной интенсивностью кристаллических рефлексов:

1 — общая кривая интенсивности; 2 — кривая интенсивности двух кристаллических пиков; 3 — кривая интенсивности аморфной части полимера

Для расшифровки сложных структур при рентгеноструктурном анализе широко используются электронно-вычислительные машины. Однако даже с применением быстродействующей вычислительной машины очень сложные структуры поддаются расшифровке с большим трудом.

Наиболее точные данные о строении того или иного вещества можно получить при сопоставлении ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии и т. д.

§ 6. ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматографический метод анализа впервые был предложен в 1903 г. русским ученым М. С. Цветом.

В настоящее время хроматографический анализ позволяет решать следующие задачи:

- разделение сложных органических и неорганических веществ на отдельные компоненты;
- очистка веществ от примесей;

концентрирование веществ из сильно разбавленных растворов;

определение качественного и количественного состава смесей веществ.

Хроматографические методы классифицируют по следующим признакам*:

- по агрегатному состоянию, в котором производится разделение смеси на компоненты — газовая, жидкостная и газожидкостная хроматография,
- по механизму разделения — адсорбционная (жидкостная, газовая), распределительная, ионообменная, осадочная и др.;
- по форме проведения процесса — колоночная, капиллярная, плоскостная (хроматография на бумаге и в тонком слое).

1. Газовая хроматография

Метод газовой хроматографии основан на способности веществ сорбироваться тем или иным сорбентом и затем без каких-либо изменений смываться с сорбента — элюироваться. Разные вещества по-разному сорбируются одним и тем же сорбентом — одни лучше, другие хуже, одни прочнее удерживаются на поверхности сорбента, другие — слабее. Поэтому при элюировании одни вещества будут вымываться медленнее, другие быстрее.

Термин «газовая хроматография» включает все хроматографические методы, в которых подвижная газовая фаза несет вещества, предназначенные для разделения, через неподвижную фазу. Если неподвижная фаза является твердым адсорбентом, то метод называют газадсорбционной хроматографией. Если неподвижная фаза — адсорбирующая жидкость, нанесенная на инертный материал, то метод называют газожидкостной хроматографией.

Газохроматографическое разделение и анализ смесей производятся с помощью специальных приборов — газовых хроматографов. Дозатор 1 (рис. 81) служит для ввода в хроматографическую колонку 2 газовой, жидкой или твердой пробы. Пробу можно ввести шприцем непосредственно в поток газа-носителя. В колонке 2, заполненной сорбентом, смесь разделяется на компоненты, которые при продолжающемся движении газа-носителя (гелия, азота, диоксида углерода и др.) выходят в детектор 3 в определенной последовательности. В детекторе фиксируются изменения состава выходящей из колонки смеси. Сигнал детектора подается автоматически на записывающую аппаратуру 4. В последние годы в практике хроматографических исследований широкое распространение получили электронные интегра-

* В настоящем разделе будут описаны общие принципы некоторых методов хроматографического анализа.

торы для обработки хроматограмм. Использование интеграторов существенно сокращает продолжительность обработки результатов и обеспечивает большую их точность.

В химии полимеров метод газовой хроматографии широко используется для определения состава полимеров, анализа мономеров, растворителей, летучих продуктов и др.

С помощью газовой хроматографии можно также определить удельную поверхность кожи и волоса. Ниже приводится методика такого анализа.

Метод газовой хроматографии основан на адсорбции вещества поверхностью адсорбента. Адсорбцию вещества при

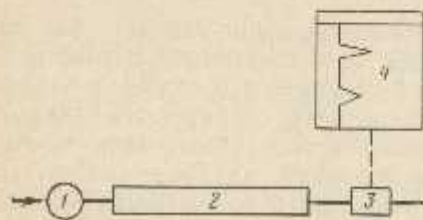


Рис. 81. Упрощенная схема хроматографа

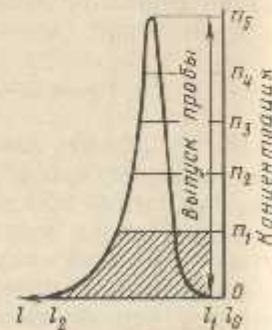


Рис. 82. Схема расчета изотермы адсорбции по хроматографическому пика

данной концентрации рассчитывают по площади пика на хроматограмме. Удельную поверхность адсорбентов рассчитывают по формуле

$$S_{уд} = \frac{S_0 V_m}{H},$$

где V_m — объем газа, покрывающего поверхность 1 г адсорбента плотным монослоем, см³/г; $S_0 = N\sigma/V$ — поверхность, покрытая 1 мл адсорбата в мономолекулярном слое; H — навеска адсорбента, г; N — число Авогадро; V — объем 1 моля адсорбированного газа, равный 22,4 л; σ — площадь молекулы адсорбированного газа в плотном монослое.

Величину σ находят из размеров молекулы, ее ориентации у поверхности исследуемого материала. Для хлорида углерода (IV) она равна 3,8 нм. Следовательно,

$$S_0 = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 3,8 \cdot 10^{-10}}{22,4 \cdot 10^3} = 10,21 \cdot 10^4 \text{ см}^2.$$

Величину V_m вычисляют по уравнению изотермы полимоль-

кулярной адсорбции паров Брунауэра, Эммета и Тейлора (БЭТ):

$$a = \frac{V_m C (P/P_s)}{(1 - P/P_s) [1 + (C - 1) (P/P_s)]}.$$

В линейной форме это уравнение имеет вид:

$$\frac{P/P_s}{a(1 - P/P_s)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_s},$$

где a — адсорбция, получаемая из опыта, ммоль/см³; P — давление пара при условиях опыта; P_s — давление насыщенного пара при температуре опыта; P/P_s — относительное давление пара; C — константа, зависящая от энергии адсорбции и от температуры.

$$C = ge^{(Q - L)/RT},$$

где Q — теплота адсорбции, Дж/моль; L — скрытая теплота конденсации, Дж/моль; g — энтропийный множитель.

Для определения V_m и C измеряют адсорбцию при различных значениях P/P_s по формуле

$$a(C_n) = \frac{\alpha_s K}{u_0 V_0} S_n,$$

где α_s — объемная скорость потока газа-носителя, мл/мин; K — постоянная прибора, ммоль(мл·см); u_0 — скорость диаграммной ленты самописца, мм/ч; V_0 — объем, занимаемый адсорбентом, см³; S_n — площадь пика, см², заштрихованная на рис. 82 и соответствующая

$$a_i = \frac{\alpha_s K}{V_0 u_0} S_n.$$

Постоянная детектора вычисляется по площади проявительного пика. Эту площадь наиболее точно определяют методом взвешивания. Адсорбционный пик вещества копируют на кальку, вырезают по наружному контуру и взвешивают на аналитических весах с абсолютной погрешностью 0,1 мг. Пусть масса вырезанного пика m , а площадь A . Вырезают кусок кальки 100 см² (10×10) и тоже взвешивают. Пусть масса этого кусочка M . Тогда масса кусочка кальки площадью в 1 см² будет $g = M/100$, а искомая площадь, см², пика $A = m/g$.

$$K = \frac{ga}{\alpha S},$$

где g — количество адсорбента, ммоль.

После расчета изотермы адсорбции строят график, ордината которого $\frac{P/P_s}{a(1 - P/P_s)}$, абсцисса — P/P_s и получают прямую линию. Отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, равен $1/V_m C$.

а угловой коэффициент наклона прямой равен $(C-1)V_mC$. Отсюда нетрудно определить и константы C и V_m (рис. 83).

В процессе определения удельной поверхности кожи и меха используют хроматограф, стеклянную U-образную колонку, 0,006 мл тетрахлорида углерода, образец массой 0,5 г, газ-носитель — азот, при скорости 25 мл/мин. Скорость диаграммной ленты 1440 мм/ч.

Собирают хроматографическую установку. Исследуемый образец, измельченный до размеров 3—5 мм, помещают в стеклянную U-образную колонку с камерой вместимостью 6 см³.

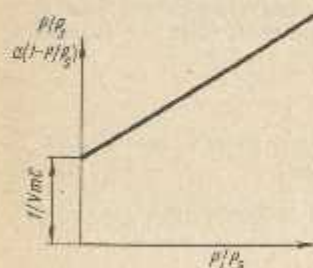


Рис. 83. Определение констант C и V_m

Устанавливают по реометру требуемый расход газа-носителя. После достижения стационарного режима, микроприцем вводят в испаритель газового хроматографа определенный объем адсорбата. Температура колонки при этом соответствует температуре кипения вводимого вещества. Определение повторяют трижды. При хорошей воспроизводимости результатов проводят расчет по приведенным формулам. По полученным данным строят график в указанных выше координатах.

Определив угловой коэффициент полученной прямой, находят константу V_m , равную обратной величине углового коэффициента, и в заключение рассчитывают удельную поверхность анализируемого образца.

2. Распределительная хроматография

Теоретические основы. Распределительная хроматография — жидкостная и газовая, получила в настоящее время чрезвычайно широкое распространение. По чувствительности и возможной идентификации разделяемых компонентов метод хроматографии превосходит все известные приемы аналитической химии.

Методы хроматографии позволяют определить красители в смесях, чистоту органических красителей, белков и неорганических соединений. Предлагаемый пример проведения хроматографии может быть также использован для количественного выделения компонентов смеси.

Распределительная хроматография основана на различии в распределении веществ между двумя жидкими фазами, одна из которых неподвижна, а другая подвижна. Это распределение принято находить по отношению количества (концентрации) вещества в неподвижном растворителе к количеству (концентрации) вещества в подвижном растворителе. Подобное распределение концентраций называется коэффициентом распреде-

ления данного вещества, характерным для рассматриваемой системы, т. е.

$$K_p = \frac{C_n}{C_d},$$

где K_p — коэффициент распределения; C_n — концентрация определяемого компонента в неподвижной фазе, моль/л; C_d — концентрация того же вещества в подвижной фазе, моль/л.

Вещество присутствует в обеих фазах в виде раствора. Неподвижная фаза удерживается твердым носителем, не вступающим с ней во взаимодействие. В качестве неподвижной фазы чаще всего используется вода, редко — другие растворители. Если же в качестве неподвижной фазы используют органические растворители, то они должны быть более полярны, чем жидкость подвижной фазы.

При использовании в качестве носителя гидрофильного вещества неподвижным растворителем является вода, подвижным — органический растворитель. Например, для разделения смесей полярных веществ (аминокислот, пиридина и др.) применяются сорбенты, хорошо удерживающие полярный неподвижный растворитель (воду) — силикагель и порошок целлюлозы. Подвижной фазой может служить насыщенный водный раствор фенола и другие вещества.

Если же носитель — гидрофобное вещество, то неподвижным растворителем должно быть неполярное вещество (масла, керосин, бензол, парафин), а подвижным — полярные органические вещества и вода. Разделение происходит вследствие различной растворимости компонентов в неподвижной фазе.

В зависимости от способа получения хроматограмм различают распределительную хроматографию колоночную, на бумаге и тонкослойную.

3. Хроматография на бумаге

Сущность этой хроматографии заключается в том, что нанесенные на бумагу хроматографируемые вещества переходят в подвижную фазу и, перемещаясь с различными скоростями по капиллярам бумаги, разделяются.

Для количественной оценки способности разделения веществ на бумаге принимается коэффициент R_f , представляющий собой отношение расстояния от центра пятна до стартовой линии x к величине пробега растворителя от стартовой линии x_t (рис. 84).

$$R_f = \frac{x}{x_t}.$$

Величина R_f всегда меньше единицы, она не зависит от дли-

ны хроматограммы. На величину R_f влияют многие факторы: природа носителей, исследуемых веществ, растворителей, условия эксперимента и др.

Распределительная хроматография на бумаге широко используется для качественного и количественного анализа аминокислот в гидролизатах белков.

Методика проведения хроматографии на бумаге белковых гидролизатов приведена в гл. I.

В настоящее время метод проведения хроматографии на бумаге модифицируется в направлении применения более совершенных приборов, например центробежных хроматографических аппаратов. При использовании аппарата «Хроматофуг»

(ВНР) продолжительность проведения анализа значительно сокращается по сравнению с классическим методом хроматографии на бумаге, в результате чего устраняется вызываемая температурными колебаниями неточность. Благодаря

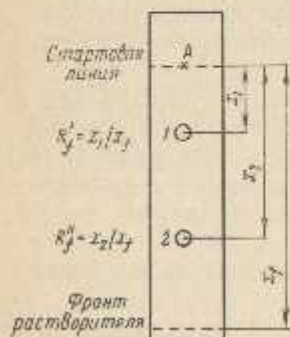


Рис. 84. Экспериментальное определение компонентов по хроматограмме на бумаге:

x_1, x_2, x_f — пути, пройденные соответственно компонентами 1 и 2 и растворителем; R_f^1, R_f^2 — коэффициенты распределения компонентов

уменьшению хроматографического пространства уменьшается количество используемого растворителя и связанное с этим влияние упругости его паров.

4. Хроматография в тонком слое

При рассмотрении теоретической основы хроматографии в тонком слое следует отметить, что во всех хроматографических процессах разделения основной принцип один и тот же: подвижная фаза движется сквозь неподвижную фазу и при этом разделяемые компоненты перемещаются с различными скоростями в направлении движения потока.

Одним из недостатков хроматографии на бумаге является зависимость процесса разделения от структуры и свойства бумаги. При методе хроматографии в тонком слое (тонкослойной) эти недостатки устраняются. Применение самых разнообразных материалов делает этот метод универсальным. Вместо волокон целлюлозы используются порошки различных сорбентов: оксид алюминия, силикагель, ионообменные смолы, которые обеспечивают высокую скорость фильтрации растворов.

При тонкослойной хроматографии сорбент наносят на стеклянные пластинки либо в сухом виде, либо в виде суспензии.

Ниже приводится методика идентификации различных красителей методом тонкослойной хроматографии.

Тонкослойная хроматография может быть проведена на специально подготовленных стандартных хроматографических пластинках сесквиоксидом алюминия или диоксидом кремния в качестве сорбентов (например, силуфолевые пластинки). Пластинки для хроматографии могут быть приготовлены специально. Основной трудностью при этом является получение равномерной по толщине и возможно однородной по составу пастообразной смеси для нанесения сорбентов.

Носителями в тонкослойной хроматографии могут выступать различные органические растворители, например спирты, аммиак, сложные эфиры, и неорганические растворы, например аммиак, соляная кислота. Сорбент наносится на твердую основу, например стекло, тонкую алюминиевую пластинку с помощью механических или ручных раклей (рис. 85).

В простейшем случае можно использовать в качестве ракля стеклянную палочку с двумя надетыми на нее резиновыми колечками.

Тонкие стеклянные пластинки (фотографические пластинки) тщательно промывают и обезжиривают ацетоном или спиртом. Затем на пластинку наносят порошок оксида алюминия, предварительно пропущенный через сито с величиной ячеек 0,1 мм.

С помощью ракля добиваются равномерного нанесения порошка по всей площади стеклянной пластинки. Вместо ракля можно применять стеклянную палочку с двумя резиновыми колечками. Толщина слоя должна быть 1—3 мм (рис. 86).

На сорбенте наносят стартовую линию с помощью натянутой тонкой медной проволоки.

Основным моментом при проведении хроматографии является подготовка смеси переносчиков. Для каждой отдельно взятой группы органических соединений следует подбирать свою смесь растворителей. Это правило применяется при проведении капиллярной хроматографии на бумаге и при использовании различных готовых методов тонкослойных хроматографических пластин. Подбор растворителей необходим и при данном способе хроматографии.

При подборе растворителей следует иметь в виду, что в растворе, находящемся в сосуде (рис. 87), присутствует относительно гомогенная система, состоящая из смеси растворителей. При размыве исследуемого вещества и движении фронта растворителя концентрация легколетучих компонентов уменьшается и таким образом изменяется способность растворителя перемещать по фронту отдельные компоненты разделяемой смеси. Используя эту схему приготовления хромато-

графических пластин удается считать с хроматограммы отдельные фракции для дальнейшего исследования. Следует привести некоторые примеры растворов, используемых для разделения часто встречающихся групп красителей: для протравных красителей смесь *n*-бутанол — ледяная уксусная кислота — вода (50+10+40); для водорастворимых протравных красителей типа производных антрахинона смесь свежеприготовленный этилацетат — тетрагидрофуран — вода (6+35+47); перед проведением анализа смесь настаивают в течение 2 ч;



Рис. 85. Металлическая рамка

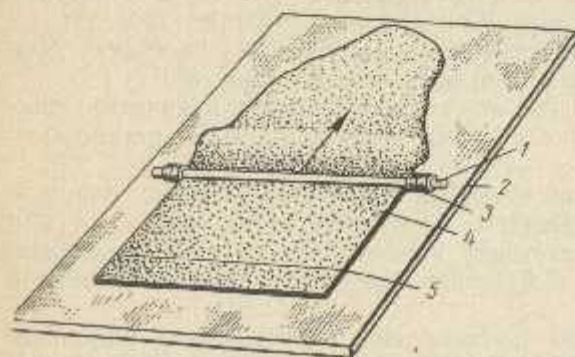


Рис. 86. Нанесение сорбента на хроматографическую пластинку:

1 — стеклянная палочка; 2 — стеклянная пластинка; 3 — резиновое колесико; 4 — сорбент; 5 — линия старта

для субстантивных красителей, для целлюлозы и шерсти смесь бутанацетат — пиридин — вода (50+45+25).

Для монодиазокрасителей (2,3) смесь бутанол — этанол — вода четырех соотношений: (90+10+10), (70+30+40), (60+40+40), (10+90+10); для индикаторных красителей смесь этилацетат — метанол — вода (60+30+10); для синтанов — красителей смеси: пиридин — вода (1+1); *n*-бутанол — аммиак — пиридин (7+4+7).

На аналитических весах берут навеску красителя 1 г с точностью до второго знака и растворяют при нагревании в 10 мл воды. Затем раствор переносят в мерную колбу на 100 мл, объем его доводят до метки дистиллированной водой и отстаивают раствор в течение 2 ч.

Подготовленный краситель с помощью капилляра диаметром 0,5—0,3 мм наносят на линию старта. Пластинку осторожно переносят в кювету с растворителем и один ее край, ближай-

ший к линии старта, помещают в растворитель таким образом, чтобы пластинка находилась под углом 8—12° (см. рис. 87). Хроматографию продолжают в течение 8—20 мин в зависимости от вязкости растворителя.

Хроматографию проводят под тягой или в эксикаторе.

Хроматограммы рассматривают в видимом и в ультрафиолетовом свете.

В результате опыта определяют тип и некоторые свойства красителя, чистоту продукта.

Приведем примеры хроматографического разделения красителей и исследования полноты реакции синтеза.

Известно, что до настоящего времени для крашения волосяного покрова мехового полуфабриката часто примешиваются окси-

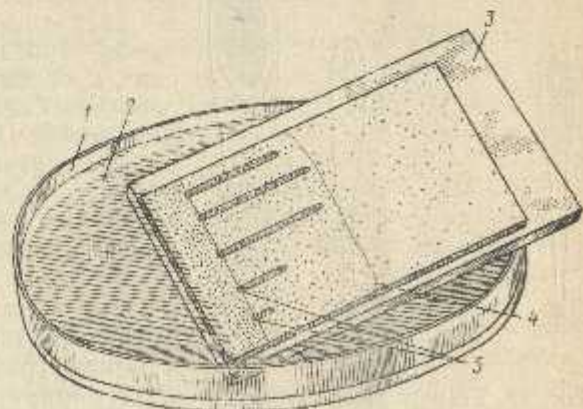


Рис. 87. Общий вид стеклянного сосуда с хроматографической пластинкой:

1 — стеклянный сосуд; 2 — смесь растворителей; 3 — пластинка; 4 — фронт растворителей; 5 — исследуемый компонент

дационные красители. Эти красители состоят из ароматических аминов и фенолов, типичным представителем которого является *p*-фенилендиамин. Этот полупродукт встречается под разными техническими названиями: урзол Д, никоп Н, футрами Д и др. Известно, что *p*-фенилендиамин оказывает вредное воздействие на организм человека. Поэтому особенно важно выяснить полноту окисления этого продукта в ходе реакции и выявить возможность устранения его остатков.

Наиболее чувствительным методом определения остаточного *p*-фенилендиамина и пирокатехина оказался метод тонкослойной хроматографии.

Для опыта применялись ксилофоловые пластины. Смесь носителей состояла из метанола (8 мас. ч.), хлороформа (1 мас. ч.) и 10%-ной уксусной кислоты (1 мас. ч.). Образцы полупродуктов наносили микропипеткой. Хроматограмму сушили при комнатной температуре в течение 2 ч и проявляли раствором, содержащим 2 г/л хлорида железа и 0,1 г/л анилина и вновь сушили. Проявление проводили путем распыления. Результаты анализа приведены на рис. 88.

С помощью описанного метода достигается четкое цветовое различие полупродуктов реакции, продукта окисления (красителя) и остатка *p*-фенилендиамина.

Таким образом, хроматография дает возможность качественного, а иногда и количественно определить состав и свойства продуктов синтеза окислационных красителей.

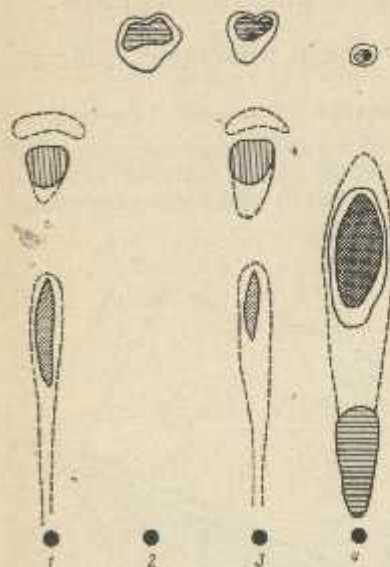


Рис. 88. Хроматограммы продуктов синтеза окислационных красителей:

20 г/л пирокатехина (1); 20 г/л *p*-фенилендиамина (2); смеси 20 г/л пирокатехина и 20 г/л *p*-фенилендиамина (3); смеси 20 г/л пирокатехина, 20 г/л *p*-фенилендиамина и 10 г/л пероксида водорода (4)

При фронтальном методе анализа исследуемую смесь непрерывно подают в верхнюю часть колонки и следят за появлением отдельных компонентов в вытекающем растворе. При этом методе полного разделения веществ на отдельные компоненты не достигается, поэтому фронтальный анализ непригоден для препаративного разделения и количественного определения веществ.

При вытеснительном методе анализа применяют растворы веществ, ионы которых лучше сорбируются, чем ионы любого из компонентов хроматографической смеси, поэтому они вытесняют из сорбента ранее сорбированные ионы разделяемых веществ.

В элюэнтном методе вымывание проводят чистым растворителем.

5. Ионообменная хроматография

За последние годы ионообменная хроматография стала одним из важнейших методов препаративного разделения и аналитического исследования смесей различных неорганических и органических соединений, особенно белков и синтетических полимеров. Она основана на обратимом стехиометрическом обмене ионов, содержащихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника.

Образование хроматограмм в этом случае происходит вследствие неодинаковой способности к обмену различных ионов хроматографируемого раствора.

В ионообменной хроматографии, так же как и адсорбционной, можно применять фронтальный, вытеснительный, элюэнтный методы анализа.

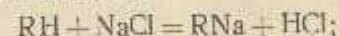
При фронтальном методе анализа исследуемую смесь непре-

При всех перечисленных методах ионообменной хроматографии происходит многократное повторение процессов ионного обмена, что является отличительной чертой хроматографического процесса.

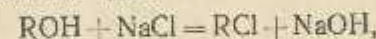
В зависимости от того, происходит обменная сорбция положительно заряженных ионов (катионов) или отрицательно заряженных ионов (анионов), ионообменники соответственно делятся на катиониты и аниониты.

Типичные ионообменные реакции, протекающие на ионитах:

а) катионообменный цикл



б) анионообменный цикл



(R — радикал, образующий вместе с ионогенной группой элементарную ячейку ионита).

Качественная характеристика ионообмена зависит от природы ионита, хроматографируемого иона, растворителя, от условий опыта (температуры, среды и других факторов).

Ионообменная смола, обычно используется для хроматографического разделения аминокислот, пептидов и родственных им соединений, представляет собой сополимер стирола и дивинилбензола в виде шариков (ионит КУ-2). Функциональной группой катионита КУ-2 является SO_3Na .

Аминокислоты в катионной форме (кислая среда) стремятся вытеснить из частиц катионита SO_3Na ионы натрия Na^+ , в результате чего происходит катионообменная реакция.

Принцип работы автоматического анализатора аминокислот подробно описан в гл. 1.

§ 7. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Большинство химических и физических процессов сопровождается выделением или поглощением тепла. Это процессы кристаллизации, плавления, обезвоживания, распада сложных соединений, полиморфного превращения и др. Изучение указанных тепловых эффектов, сопровождающих фазовые превращения в системах или индивидуальных соединениях, составляет сущность дифференциально-термического анализа (ДТА).

ДТА основан на измерении изменения энергии системы в процессе нагревания. Физические и химические процессы, протекающие с поглощением или выделением тепла, на непрерывной дифференциальной кривой выражаются серией определенных эндотермических и экзотермических эффектов.

Для получения простой температурной кривой исследуемым материалом наполняют специальный тигель, который поме-

щакот в электропечь. Температуру материала измеряют с помощью термопары (рис. 89, а), а изменение ЭДС в горячем спая фиксируют гальванометром. Результаты измерения температуры материала в процессе нагревания наносят на график температура — время. Если в веществе не происходит никаких реакций, то простая кривая нагревания имеет вид прямой. В случае протекания реакций, сопровождающихся выделением или поглощением тепла, ход кривой нагревания отклоняется от прямолинейного направления вверх или вниз. Отклонение носит временный характер и прекращается по окончании реакции. На рис. 89, б показана кривая нагревания исследуемого материала, на которой видны две остановки (при температурах 489 и 600 °C).

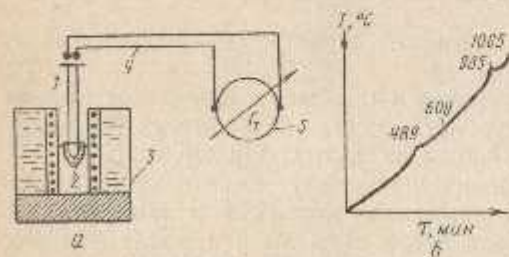


Рис. 89. Схема простой термопары (а) и температурная кривая нагревания исследуемого вещества (б): 1 — термопара; 2 — тигель с исследуемым веществом; 3 — электропечь; 4 — соединительные провода; 5 — температурный гальванометр

щением тепла (эндотермические эффекты), и два экзотермических эффекта (при температуре 985 и 1065 °C).

Дифференциальная температурная кривая получается с помощью дифференциальной термопары, состоящей из двух термопар, одноименные концы которой соединены друг с другом (рис. 90): концы проволоки из платины +10% родия образуют холодный спай термопары, а концы проволоки из чистой платины подключены к прибору, фиксирующему изменение в печи ЭДС, возникающей при нагревании спаев термопар. Горячий спай одной из термопар помещен в исследуемое вещество, а другой — в эталонное. Возникающие в термопарах при нагревании ЭДС направлены навстречу друг другу и могут взаимно компенсироваться.

Если вещество и эталон равномерно нагреваются в печи и в веществе не происходит никаких превращений, то возникающие в термопарах ЭДС оказываются равновеликими, и гальванометр не показывает никакого присутствия тока в цепи, а дифференциальная термограмма имеет вид ровной линии, параллельной оси абсцисс. Когда же исследуемое вещество испытывает различные превращения, то в этот период температура его может быть и выше, и ниже температуры эталонного материала. Появление разности температур между исследуемым и эталонным материалами приводит к возникновению в них равно-

великих ЭДС, и фиксирующий прибор производит соответствующую запись.

Во всех системах термографов принято, что при эндотермических реакциях дифференциальная кривая отклоняется

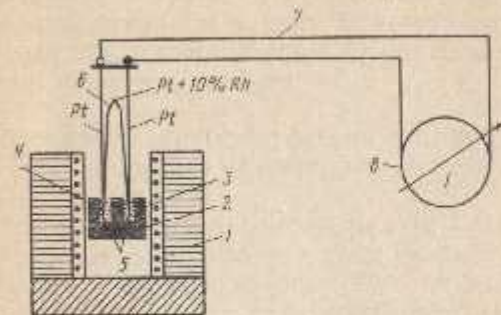


Рис. 90. Схема дифференциальной термопары:

1 — электропечь; 2 — горячие концы термопар; 3 — эталонное вещество; 4 — холодный конец дифференциальной термопары; 5 — соединительные провода; 6 — гальванометр; 7 — исследуемое вещество; 8 — блок

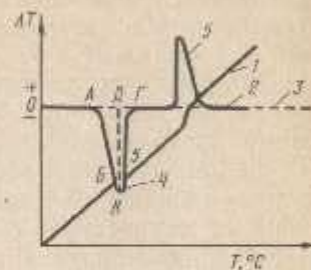


Рис. 91. Схематическое изображение простой и дифференциальной кривых нагревания:

1 — простая кривая изменения температуры материала от времени; 2 — дифференциальная кривая, отражающая зависимость разности температур эталона и образца от времени; 3 — нулевая линия; 4 — эндотермический эффект; 5 — экзотермический эффект

от нулевой линии вниз, а при экзотермических реакциях — вверх. Величина отклонения (температурный пик) характеризует степень различия температур образца и эталона и является показателем количества превращающегося вещества и интенсивности протекания реакции.

Положение термического эффекта на термограмме определяется температурными границами протекания соответствующей реакции: начала (максимума) и конца главного периода. Форма пиков зависит в основном от двух факторов: от скорости подъема температуры в печи (при медленном нагревании пики получаются широкие и округлые, а при быстром, наоборот, узкие и острые) и от количества исследуемого материала (при небольшом его количестве пики имеют более заостренную форму). Распределение отдельных этапов реакции по периметру пика можно принять следующим (рис. 91): точка А — начало

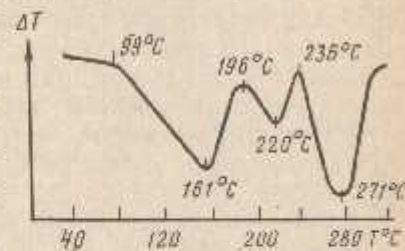


Рис. 92. Термограмма воздушно-сухого коллагена

Значения критерия Кохрена

N	f = k - 1							
	1	2	3	4	5	6	7	8
2	0,999	0,975	0,939	0,906	0,877	0,853	0,833	0,816
3	0,976	0,871	0,798	0,746	0,707	0,677	0,653	0,633
4	0,907	0,768	0,684	0,629	0,590	0,560	0,537	0,518
5	0,841	0,684	0,598	0,544	0,507	0,478	0,456	0,439
6	0,781	0,616	0,532	0,480	0,443	0,418	0,398	0,382
7	0,727	0,561	0,480	0,431	0,397	0,373	0,354	0,338
8	0,680	0,516	0,438	0,391	0,360	0,336	0,319	0,304
9	0,639	0,478	0,403	0,358	0,329	0,307	0,290	0,277
10	0,602	0,445	0,373	0,331	0,303	0,282	0,267	0,254
12	0,541	0,392	0,326	0,288	0,262	0,244	0,230	0,219
15	0,471	0,335	0,276	0,242	0,220	0,203	0,191	0,182
20	0,389	0,271	0,221	0,192	0,174	0,160	0,150	0,142

Приложение 2

Значение критерия Стьюдента (P = 0,95)

f	t	f	t	f	t
1	12,71	8	2,31	15	2,13
2	4,30	9	2,26	16	2,12
3	3,18	10	2,23	17	2,11
4	2,78	11	2,20	18	2,10
5	2,57	12	2,18	19	2,09
6	2,45	13	2,16	20	2,09
7	2,36	14	2,14		

Приложение 3

Значение критерия Фишера (P = 0,95)

Число степеней свободы f_1	Число степеней свободы f_2							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,72
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,24
10	4,97	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,10	3,01	2,95

эндотермической реакции, точка *B* — достижение максимальной скорости; точка *B* — конец главного периода реакции; точка *G* — установление равновесия в системе; температуры образца и эталона выравниваются и Δt становится равным нулю. Поскольку точку *B* на линии пика найти трудно, то обычно температуру эффекта определяют по точке *B*, т. е. по минимуму пика. При определении площади пика за его ширину принимают расстояние между точками *A* и *G*, а за глубину — расстояние между точками *D* и *B*.

Эндотермические и экзотермические эффекты на дифференциальной кривой обуславливаются следующими физико-химическими превращениями.

Эндотермические эффекты: а) химическим распадом исследуемых соединений при нагревании, сопровождающимся изменением их химического состава за счет выделения газовой фазы (реакции дегидратации, декарбонизации и т. п.); б) химическим распадом соединений при нагревании на более простые твердые продукты, происходящим без выделения газовой фазы; в) процессами полиморфных превращений энантиотропного характера; г) плавлением вещества. Все эти реакции протекают с поглощением тепла.

Экзотермические эффекты: а) химическими реакциями, протекающими с поглощением исследуемым веществом газовой фазы (реакции окисления); б) процессами полиморфных превращений монотропного характера, когда неустойчивая при данной температуре модификация переходит в устойчивую; в) переходом неустойчивого аморфного состояния в кристаллическое. Эти реакции протекают с выделением тепла.

ДТА нашел широкое применение как метод изучения структурных изменений коллагена. Так, например, определение термических свойств коллагена методом ДТА может быть использовано для оценки степени физико-химической устойчивости коллагена и степени его разрыхления под действием различных реагентов (соли, кислоты, щелочи).

На рис. 92 приведены полученные с помощью ДТА данные, характеризующие изменение воздушно-сухого коллагена при нагревании.

Видно, что термограмма коллагена имеет три четких эндотермических эффекта, начинающихся при температурах около 100, 200 и 236 °C. Эти температуры соответствуют следующим термическим процессам: обезвоживание (дегидратация), плавление сухого коллагена и переход его в вязкотекучее состояние с признаками деструкции начиная от 236 °C.

Число степеней свободы f_c	Число степеней свободы f							
	1	2	3	4	5	6	7	8
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,76	2,71	2,64
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59
17	4,45	3,59	3,20	2,97	2,81	2,70	2,71	2,55
18	4,41	3,56	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45

Приложение 4

Плотность и массовая концентрация водных растворов сильных кислот

Плотность при 15°/4° С в пустоте	Массовая концентрация, %	Плотность при 15°/4° С в пустоте	Массовая концентрация, %	Плотность при 15°/4° С в пустоте	Массовая концентрация, %	Плотность при 15°/4° С в пустоте	Массовая концентрация, %
----------------------------------	--------------------------	----------------------------------	--------------------------	----------------------------------	--------------------------	----------------------------------	--------------------------

Серная кислота

1,005	0,95	1,160	22,19	1,310	40,35	1,465	56,43
1,010	1,57	1,165	22,83	1,315	40,93	1,470	56,90
1,015	2,30	1,170	23,47	1,320	41,50	1,475	57,37
1,020	3,03	1,175	24,12	1,325	42,08	1,480	57,83
1,025	3,76	1,180	24,76	1,330	42,66	1,485	58,28
1,030	4,49	1,185	25,40	1,335	43,20	1,490	58,74
1,035	5,23	1,190	26,04	1,340	43,74	1,495	59,22
1,040	5,96	1,195	26,68	1,345	44,28	1,500	59,70
1,045	6,67	1,200	27,32	1,350	44,82	1,505	60,18
1,050	7,37	1,205	27,95	1,360	45,88	1,510	60,65
1,055	8,07	1,210	28,58	1,365	46,41	1,515	61,12
1,060	8,77	1,215	29,21	1,370	46,94	1,520	61,59
1,065	9,47	1,220	29,84	1,375	47,47	1,525	62,06
1,070	10,19	1,225	30,48	1,380	48,00	1,530	62,53
1,075	10,90	1,230	31,11	1,385	48,53	1,535	63,00
1,080	11,60	1,235	31,70	1,390	49,06	1,540	63,43
1,085	12,30	1,240	32,28	1,395	49,59	1,545	63,85
1,090	12,99	1,245	32,86	1,400	50,11	1,550	64,26
1,095	12,99	1,250	33,43	1,405	50,63	1,555	64,67
1,100	14,35	1,255	34,10	1,410	51,16	1,560	65,20
1,105	15,03	1,260	34,57	1,415	51,66	1,565	65,66
1,110	15,71	1,265	35,14	1,420	52,15	1,570	66,09
1,115	16,36	1,270	35,71	1,425	52,63	1,575	66,53
1,120	17,01	1,275	36,29	1,430	53,11	1,580	66,95
1,125	17,66	1,280	36,87	1,435	53,59	1,585	67,40
1,130	18,31	1,285	37,45	1,440	54,07	1,590	67,83
1,135	18,96	1,290	38,03	1,445	54,55	1,595	68,26
1,140	19,61	1,295	38,61	1,450	55,05	1,600	68,70
1,145	20,26	1,300	39,19	1,455	55,60	1,605	69,13
1,150	20,91	1,305	39,77	1,460	56,17	1,610	69,56

Плотность при 15°/4° С в пустоте	Массовая концентрация, %	Плотность при 15°/4° С в пустоте	Массовая концентрация, %	Плотность при 15°/4° С в пустоте	Массовая концентрация, %	Плотность при 15°/4° С в пустоте	Массовая концентрация, %
1,615	70,00	1,685	75,94	1,755	82,00	1,825	91,00
1,620	70,42	1,690	76,38	1,760	82,44	1,830	92,10
1,625	70,86	1,695	76,76	1,765	82,91	1,835	93,56
1,630	71,27	1,700	77,17	1,770	83,51	1,840	93,60
1,635	71,70	1,705	77,60	1,775	84,02	1,8405	95,95
1,640	72,12	1,710	78,04	1,780	84,50	1,8410	96,38
1,645	72,53	1,715	78,48	1,785	85,10	1,8415	97,35
1,650	72,96	1,720	78,92	1,790	85,70	1,8410	98,20
1,655	73,40	1,725	79,36	1,795	86,00	1,8405	98,52
1,660	73,81	1,730	79,80	1,800	86,92	1,8400	98,72
1,665	74,24	1,735	80,24	1,805	87,60	1,8395	98,77
1,670	74,66	1,740	80,68	1,810	88,30	1,8390	99,12
1,675	75,08	1,745	81,12	1,815	89,16	1,8385	99,31
1,680	75,50	1,750	81,56	1,820	90,05	—	—

Азотная кислота

1,005	1,00	1,135	22,54	1,265	42,87	1,395	66,40
1,010	1,90	1,140	23,31	1,270	43,64	1,400	67,50
1,015	2,80	1,145	24,08	1,275	44,41	1,405	68,63
1,020	3,70	1,150	24,84	1,280	45,18	1,410	69,80
1,025	4,60	1,155	25,66	1,285	45,95	1,415	70,98
1,030	5,50	1,160	27,12	1,290	46,72	1,420	72,17
1,035	6,38	1,165	27,88	1,295	47,49	1,425	73,39
1,040	7,26	1,170	28,63	1,300	48,26	1,430	74,68
1,045	8,13	1,175	29,38	1,305	49,07	1,435	75,98
1,050	8,99	1,180	30,13	1,310	49,89	1,440	77,28
1,055	9,84	1,185	30,88	1,315	50,71	1,445	78,60
1,060	10,68	1,190	31,62	1,320	51,53	1,450	79,98
1,065	11,51	1,195	32,36	1,325	52,37	1,455	81,42
1,070	12,33	1,200	33,09	1,330	53,92	1,460	82,90
1,075	13,15	1,205	33,82	1,335	54,07	1,465	84,45
1,080	13,95	1,210	34,55	1,340	54,93	1,470	86,05
1,085	14,74	1,215	35,28	1,345	55,79	1,475	87,70
1,090	15,53	1,220	36,07	1,350	57,57	1,480	89,60
1,095	16,32	1,225	36,78	1,355	58,48	1,485	91,60
1,100	17,11	1,230	37,53	1,360	59,39	1,490	94,09
1,105	17,89	1,235	38,29	1,365	60,30	1,495	96,39
1,110	18,67	1,240	39,05	1,370	61,97	1,500	98,10
1,115	19,45	1,245	39,82	1,375	62,24	1,505	99,07
1,120	20,23	1,250	40,58	1,380	63,23	1,510	99,67
1,125	21,00	1,255	41,34	1,385	64,25	—	—
1,130	21,77	1,260	42,10	1,390	65,30	—	—

Соляная кислота

1,005	1,15	1,035	7,15	1,065	13,19	1,095	19,06
1,010	2,14	1,040	8,16	1,070	14,17	1,100	20,01
1,015	3,12	1,045	9,16	1,075	15,16	1,105	20,97
1,020	4,13	1,050	10,17	1,080	16,15	1,110	21,92
1,025	5,15	1,055	11,18	1,085	17,13	1,115	22,86
1,030	6,15	1,060	12,19	1,090	18,11	1,120	23,82

Плотность при 15°/4° С в пустоте	Массовая концентрация, %	Плотность при 15°/4° С в пустоте	Массовая концентрация, %	Плотность при 15°/4° С в пустоте	Массовая концентрация, %	Плотность при 15°/4° С в пустоте	Массовая концентрация, %
1,125	24,78	1,140	28,61	1,160	33,46	1,180	37,23
1,130	25,75	1,145	29,57	1,165	34,42	1,185	38,16
1,135	26,70	1,150	31,52	1,170	35,39	1,190	39,11
	27,66	1,155	32,49	1,175	36,31	—	—

Приложение 5

Плотность и массовая концентрация водных растворов бисульфита натрия и формальдегида

Бисульфит натрия				Формальдегид*		
Плотность при 15°/15° С		Массовая концентрация, %		Массовая концентрация, %	Плотность при 18°/4° С, г/см³	
г/см³	° Be'	NaHSO ₃	SO ₂		чистого	технического
1,008	1	0,6	0,4	2	1,0048	1,004
1,022	3	2,1	1,3	4	1,0106	1,008
1,038	5	3,6	2,2	6	1,0162	1,017
1,052	7	5,1	3,1	8	1,0220	1,020
1,068	9	6,5	3,9	10	1,0280	1,025
1,084	11	8,0	4,8	12	1,0342	1,029
1,100	13	9,5	5,7	14	1,0410	1,033
1,116	15	11,2	6,8	16	1,0475	1,039
1,134	17	12,8	7,8	18	1,0539	1,043
1,152	19	14,6	9,0	20	1,0602	1,049
1,171	21	16,5	10,2	22	1,0665	1,055
1,190	23	18,5	11,5	24	1,0730	1,061
1,210	25	20,9	12,9	26	1,0795	1,067
1,240	27	23,5	14,5	28	1,0859	1,071
1,252	29	25,9	15,9	30	1,0921	1,075
1,275	31	28,9	17,8	32	1,0983	1,077
1,298	33	31,7	19,6	34	1,1043	1,079
1,321	35	34,7	22,5	36	1,1108	1,082
1,345	37	38,0	23,6	38	1,1173	1,085
				40	—	1,087

* Растворы технического формальдегида содержат 8—20 % метилового спирта.

- Ахназарова С. Л., Кифаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М., 1978.
- Баблюк О. О. и др. Новые методы определения упруго-пластических свойств дермы/Баблюк О. О., Божок В. К., Гордиенко И. М.— В сб.: Товароведение животного сырья. Т. 77, с. 54—60.
- Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., 1971, 318 с.
- Бойкий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. М., 1964.
- Воюцкий С. С., Панин Р. М. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. М., 1974.
- ГОСТ 938.0—75. Правила приемки, методы отбора проб. М., 1978.
- Григорьева Г. С., Родионов А. М. Технический анализ и контроль мехкож и овчинно-шубного производства. М., 1973.
- Девени Т., Герсба Л. Аминокислоты, пептиды и белки. М., 1976.
- Жесткие кожи. Методы испытаний. М., ЦНИИТЭИлегпром, 1972.
- Козаренко Т. Д. Ионнообменная хроматография аминокислот. Новосибирск, 1975.
- Методика производства хромовых кож разных толщин для верха обуви из шкур крупного рогатого скота. М., МЛП СССР, 1976.
- Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965.
- Новые методы анализа аминокислот, пептидов и белков/Под ред. А. Нидермайзера, Г. Патаки. М., 1974.
- Новые приборы и методы оценки свойств кожи, вспомогательных материалов и процессов кожевенного производства/Михеева Е. Я., Федорова И. М., Инапова Р. А., Беллев Л. С., Артышевская М. П. М., 1977.
- Ольшаклова К. М. и др. Практикум по хроматографическому анализу/Ольшаклова К. М., Потапова М. А., Морозова Н. М. М., 1980.
- Основной практикум по органической химии/Под ред. А. Комптера. М., 1973.
- Отделка кож/Под ред. Страхова И. П. М., 1976.
- Павлов С. А. и др. Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха/Павлов С. А., Шестакова И. С., Касьянова А. А. М., 1976, 527 с.
- Прикладная инфракрасная спектроскопия/Под ред. Д. Кендалла. М., 1970.
- Применение непитментированных грунтов для исключения отмина и уменьшения отдушистости кожи/Желтова А. В., Зурабян К. М., Думнов В. С., Меркулов А. И. М., ЦНИИТЭИлегпром— Экспресс-информация, 1973.
- Саутин С. Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. Л., 1978.
- Практикум по химии и физике полимеров/Кузнецов Е. В., Дивгуя С. М., Бударина Л. А., Авакумова Н. И., Куренков В. Ф. М., 1977.
- Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978.
- Филиппович Ю. Б. Биохимия белка и нуклеиновых кислот. М., 1978.

- Химия и технология кожи и меха/Под ред. И. П. Страхова. М., 1979.
 Хроматография в тонких слоях/Под ред. Э. Шталя. М., 1965.
 Хромовые кожи для верха обуви. Методы испытания.— ЦНИИТЭИлег-
 пром, 1972.
 Штерн Э., Тиммонс К. Электронная адсорбционная спектроскопия в ор-
 ганической химии. М., 1974.
 Heidemann E. The determination of hydroxyproline in materials con-
 taining collagen.— JSLTC, 1980, N 3, p. 57—59.
 Pavelková H., Svoboda V., Kafašek Z. Stanovení adheze filmu povrchové
 úpravy usní.— Kůžářství, 1969, N 4, s. 88—93.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Методы отбора средней пробы и обработка результатов . . .	5
§ 1. Методы отбора средней пробы	5
§ 2. Унификация методов анализа	9
§ 3. Точность методов	9
§ 4. Кривая нормального распределения	11
§ 5. Коэффициент корреляции	13
§ 6. Активный эксперимент	15
Глава II. Высокомолекулярные соединения, применяемые в кожевенном и меховом производстве	27
§ 1. Анализ белковых веществ	27
§ 2. Определение активности ферментов	54
§ 3. Получение и анализ амниосмол	59
§ 4. Получение акриловых эмульсий	65
§ 5. Синтетические дубители	67
Глава III. Анализ растительных дубильных экстрактов и синтетических дубителей	73
§ 1. Анализ растительных дубильных экстрактов	73
§ 2. Анализ синтетических дубителей	80
Глава IV. Анализ жирующих материалов и красителей	86
§ 1. Жирующие материалы	86
§ 2. Красители	98
Глава V. Контроль производственных процессов	107
§ 1. Отмока	108
§ 2. Обезжиривание	109
§ 3. Обезволаживание и зольение	111
	309

§ 4. Обеззольнение и смягчение	116
§ 5. Пикелевание и соление	117
§ 6. Крашение	121
§ 7. Хромирование и хромоалюминиевое дубление	123
§ 8. Циркониевое дубление	136
§ 9. Титановое дубление	140
§ 10. Хромициркониевое дубление	143
§ 11. Таннидное дубление	146
§ 12. Процессы, предшествующие крашению меха	146
§ 13. Жирование	148
Глава VI. Контроль покрывного крашения кож	150
§ 1. Анализ полимерных связующих	150
§ 2. Испытание свободных пикселей	153
§ 3. Анализ пигментных концентратов	157
§ 4. Анализ пропитывающих грунтов	159
§ 5. Контроль кожевенного полуфабриката перед покрывным крашением	160
§ 6. Приготовление компонентов рабочих растворов покрывных казеиновых красок	164
§ 7. Приготовление покрывных красок на основе эмульсионных пленкообразователей	165
§ 8. Методы испытания покрытой на коже	166
Глава VII. Химический анализ кожевенного и мехового сырья, кожи и меха	172
§ 1. Химический анализ кожевенного и мехового сырья	173
§ 2. Химический анализ кожи и меха	181
Глава VIII. Физико-механические испытания кожи и меха	214
§ 1. Подготовка образцов к испытаниям	215
§ 2. Методы физических испытаний кожи и кожаной ткани	216
§ 3. Методы механических испытаний кожи и кожаной ткани	237
§ 4. Физико-механические испытания волоса и волосяного покрова	250
Глава IX. Микроскопический анализ сырья, кожи, меха и дубильных материалов	257
§ 1. Работа с микроскопом	257
§ 2. Приготовление препаратов	259
§ 3. Микроскопическое исследование волоса	266
§ 4. Микроскопическое исследование дубильных материалов	267
Глава X. Методы исследований, применяемые в учебно-исследовательской работе студентов	268
§ 1. Инфракрасная спектроскопия	268
§ 2. Ультрафиолетовая спектроскопия	276
§ 3. Электронная микроскопия	279
§ 4. Растровая электронная микроскопия	284
§ 5. Рентгеноструктурный анализ	286
§ 6. Хроматография	288
§ 7. Дифференциально-термический анализ	299
Приложения	303
Список литературы	307

АЛЕВТИЦА АЛЕКСЕЕВНА ГОЛОВТЕЕВА,
ДМИТРИЙ АПОСТОЛОВИЧ КУЦИДИ,
ЛЕВ БОРИСОВИЧ САНКИН

Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха

Редактор А. И. Цветкова

Художественный редактор Л. К. Овчинникова

Технический редактор Т. С. Пронченко

Корректоры Т. М. Родицева и Е. А. Постникова

ИБ № 841

Сдано в набор 10.08.81. Подписано в печать 28.01.82. Т-05412. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 2. Литературная гарнитура. Высокая печать. Объем 19,5 п. л. Усл. п. л. 19,5. Усл. л. кр. отт. 19,5. Уч.-изд. л. 19,51. Тираж 9000 экз. Заказ 1747. Цена 1 р.

Издательство «Легкая и швейная промышленность», 113035, Москва, М-35, 1-й Кадашевский пер., 12

Ленинградская типография № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского областного «Техническая книга» им. Евгения Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 191126, Ленинград, Социалистическая ул., 14.

Головтеева А. А. и др.

Г 60 Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха: Учеб. пособие для студентов вузов, обуч. по спец. «Технология кожи и меха». — Изд. 2-е, перераб. и доп./Головтеева А. А., Куциди Д. А., Сапкин Л. Б. — М., Легкая и пищевая промышленность, 1982. — 312 с., ил.

Рассмотрены методы исследования белком, входящих в состав кожевенного и мехового сырья, получение и анализ полимерных материалов, применяемых в кожевенном и меховом производстве, современные методы анализа сырья, готовой продукции, дубителей, красителей, покрывных красок, а также методы контроля производственных процессов. Кратко рассмотрены наиболее важные современные методы исследований.

Для студентов вузов легкой промышленности.

3104000000—031
Г 044(01)—82 31—82

ББК 37.25
6119.1