

ТЕХНОЛОГИЯ МЕХА

И.П. СТЕФАНОВИЧ

И. П. СТЕФАНОВИЧ

675.6.02(02)

с 79

ТЕХНОЛОГИЯ МЕХА

Издание третье
переработанное и дополненное

Д о п у щ е н о
Министерством легкой промышленности СССР
в качестве учебника для средних специальных
учебных заведений легкой промышленности

ИЗДАТЕЛЬСТВО „ЛЕГКАЯ ИНДУСТРИЯ“
Москва 1967

Стефанович И. П. Технология меха, издательство «Легкая индустрия», 1967 г., 295 страниц, тираж 5000 экз., цена 80 коп.

В книге содержится описание технологических процессов выделки, крашения и отделки меха и шубной овчины. Основное внимание уделено закономерностям изменения свойств шкуры под влиянием химических и механических обработок.

В объеме, предусмотренном программой, приведены сведения о меховом сырье и товарных свойствах готовой продукции.

Книга предназначена для учащихся техникумов в качестве учебника по курсу «Технология меха». Она может быть полезна инженерно-техническим работникам меховой промышленности и студентам вузов.

В книге имеется: 111 рисунков, 28 таблиц, библиография 25 названий.

Рецензенты: канд. техн. наук Ю. Н. Аронина,
инж. М. Г. Бутырская

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

Настоящая книга предназначена в качестве учебника для техникумов легкой промышленности по курсу «Технология меха». Содержание ее увязано с учебной программой, утвержденной учебно-методическим Управлением по средним специальным учебным заведениям Министерства высшего и среднего специального образования СССР.

Меховая и овчинно-шубная промышленность не является столь широкой отраслью народного хозяйства, которую можно было бы обслужить литературой, предназначенной для различного читательского контингента. Поэтому в книге приводится материал, представляющий интерес для научных, инженерно-технических работников и студентов вузов. В соответствии с программой приводятся данные о товарных свойствах, строении и химическом составе сырья, перерабатываемого в меховой и овчинно-шубной промышленности, технологии его обработки на этапах выделки, крашения и облагораживания, а также о товарных свойствах обработанных меховых шкур и шубной овчины.

По ходу изложения разделов технологии обработки, являющихся в учебнике главными, дается описание назначения той или иной операции, факторов, влияющих на формирование новых товарных свойств готовой продукции, способов выполнения процессов, применяемых химических средств, режимов, машин и оборудования.

Излагаемый материал дается на уровне современных достижений науки и практики обработки мехов, для чего используются данные научно-исследовательских разработок Всесоюзного научно-исследовательского института меховой промышленности и других родственных научно-исследовательских организаций, фабричных лабораторий, а также передовой опыт меховых и овчинно-шубных предприятий.

В главе, посвященной товарным свойствам меховой продукции, значительное внимание уделяется изложению объективных показателей качества, которые обуславливают ее эксплуатационные свойства и определяют основные требования к построению технологических процессов обработки.

Как показал опыт, изложение в руководствах данного типа конкретных рецептов обработки того или иного вида меха не достигает цели, так как они со временем уточняются. Поэтому в книге приведены установившиеся рецептуры или примерные схемы их.

В книгах предыдущих изданий выявлены некоторые пробелы в изложении, в связи с чем были переработаны все разделы. Дополнительно описаны особенности переработки шубной овчины, введены разделы по обезжириванию шкур жирорастворителями и адсорбентами, крашению меха красителями новых классов.

Автор приносит благодарность Ю. Н. Арониной и М. Г. Бутырской за полезные указания, сделанные ими при рецензировании рукописи.

ВВЕДЕНИЕ

Перед легкой промышленностью и в частности перед одной из ее отраслей — меховой и овчинно-шубной — Партия и Правительство поставили задачу — удовлетворить потребность трудящихся нашей страны в доброкачественной меховой одежде широкого ассортимента и разнообразной номенклатуры.

Для разрешения поставленной задачи меховая и овчинно-шубная промышленность располагает технически оснащенными предприятиями, научно обоснованной технологией выделки и окраски шкур и, что самое важное, квалифицированными кадрами рабочих и инженерно-технического персонала.

В наследство от дореволюционной России Советский Союз получил мелкие кустарные мастерские.

В. И. Ленин в книге «Развитие капитализма в России» (Соч., изд. 4; т. 3, стр. 355) указывает, что в Слободском уезде Вятской губ. в 1890 г. на 27 хозяев работало около 3 тыс. кустарей-надомников; из них 1249 чел. — по обработке овчины и изготовлению из нее изделий.

Примерно такое же положение было и в других, истари сложившихся мехообрабатывающих центрах: Арзамасе, Мурашкине, Касимове, Дунилове (вблизи г. Шуи), на Полтавщине, в Ярославской и Курской губерниях.

Переработка меха зачастую являлась подсобным промыслом сельского населения.

К началу XX в. в производстве меховой продукции было занято 18 тыс. человек.

Известное представление о техническом уровне мехового производства России того времени дают материалы правительственного обследования 1908 г., выявившего, что из 67 меховых предприятий только на одном имеется паровой котел и лишь 13 оснащены двигателями.

В предреволюционные годы делались попытки создания более крупных промышленных предприятий (в Москве, Петербурге, Казани), но это не изменило сколько-нибудь общей картины — низкой технической вооруженности и раздробленности мехового производства.

В дореволюционной России не могли производить высококачественных имитаций из шкурок кролика, кошки и т. д., поскольку для стрижки и эпилировки волосяного покрова требуются машины сложной конструкции.

Синтетические меховые красители, выпускавшиеся в то время иностранными фирмами, не были доступны широкой массе русских меховщиков. В силу этих причин меховые выделанные шкуры в значительном количестве вывозились за границу, откуда после окраски их возвращались для реализации в Россию.

В 1912 г. в пушно-меховой торговле стоимость ввезенной из-за границы отделанной меховой продукции почти в четыре раза превышала стоимость экспорта выделанной пушнины. В количественном же отношении вывоз значительно превышал ввоз, поскольку готовые шкуры расценивались много выше полуфабриката.

В результате Россия — «страна мехов», создававшая значительную долю мировых ресурсов пушно-мехового сырья, — не имела возможности полноценно его использовать.

Такое положение не означало, что русские мастера вырабатывали меховую продукцию хуже, чем за рубежом. Нередко иностранные фирмы сдавали сырье на переработку в Россию. Русские специалисты не только хорошо умели выделять шкуры, но также и окрашивать их. Каракуль, выделанный и окрашенный русскими меховщиками, особенно высоко расценивался за блеск, глубину окраски волосяного покрова и мягкость кожаной ткани.

Перед первой империалистической войной в России было переработано несколько миллионов овечьих шкур (преимущественно для нагольных изделий), шкур белки, зайца, мерлушки, сотни тысяч шкур кошки, а также ценной пушнины.

Меховая промышленность Советского Союза создавалась по существу вновь, поскольку после Октябрьской революции промышленность не имела ни производственной базы, ни сколько-нибудь обоснованной технологии обработки.

В начале мирного строительства были созданы первые меховые фабрики.

В тридцатых годах осуществлено строительство новых крупных меховых предприятий. Только с 1926 по 1933 г. мощность двигателей, установленных на меховых фабриках, увеличилась в 18 раз.

Одновременно осваивалась переработка новых видов пушно-мехового сырья и выпуск разнообразной окрашенной продукции.

Безвозвратно прошло время, когда в Россию ввозили из-за границы окрашенные русские меха. В упоминаемом В. И. Лениным Слободском уезде (ныне Слободской район) находится меховая фабрика «Белка», на которой заняты тысячи рабочих. На ней перерабатывается широкий ассортимент сырья, выпускаются выделанные и окрашенные шкуры, а также готовые изделия из них. Перед Отечественной войной были созданы крупные механизиро-

ванные предприятия, выпускающие готовые изделия — манто, жакеты, детские пальто, головные уборы и другую продукцию.

Современная меховая и овчинно-шубная промышленность располагает предприятиями, специализированными на переработке близкого по своим свойствам сырья или на выпуске родственного ассортимента изделий. Эти предприятия размещены почти во всех республиках нашей страны.

К ведущим относятся предприятия Татарского мехового производственного объединения, Объединения московских меховых предприятий «Труд», фабрика «Белка».

Меховые предприятия Советского Союза по объему производства, технической вооруженности, уровню механизации, расходу вспомогательных материалов в ряде случаев опережают зарубежные, в том числе и предприятия главнейших капиталистических стран.

Развитию и укреплению меховой промышленности способствует техническая вооруженность народного хозяйства. Мощная химическая промышленность СССР обеспечивает поставки необходимых материалов и в частности красителей; меховые фабрики оснащены современными машинами и оборудованием, изготовленными на отечественных механических заводах.

В Советском Союзе созданы оригинальные методы обработки меха, позволяющие получить высококачественную продукцию при минимальных затратах средств; совмещены различные процессы обработки; показана принципиальная необходимость дубления меховых шкур с целью повышения их эксплуатационных показателей; разработаны новые методы крашения, улучшающие качество окраски; дано научное обоснование многих технологических процессов; осуществлена стандартизация готовой продукции; разработана система теххимического контроля производственных процессов. Таким образом, времена «чудодейственных» рецептов, секретничества и кустарщины канули в прошлое. Перед работниками отрасли на ближайшее время выдвигаются новые задачи, определяемые возрастающими требованиями к качеству и ассортименту продукции, более полноценному использованию сырья.

На ближайшее пятилетие (1966—1970 гг.) исходя из наличия сырьевых ресурсов намечается дальнейший рост производства в пределах 20—30%. В связи с этим перед меховой промышленностью возникли новые задачи: по дальнейшему усовершенствованию технологии обработки с учетом использования эффективных химических материалов, повышению уровня автоматизации и комплексной механизации отдельных производственных участков, применению новых высокопроизводительных машин и оборудования проходного типа, использованию химических станций для централизованного приготовления рабочих растворов.

Решение этих задач позволит увеличить производительность труда и соответственно сьем продукции с единицы производствен-

Со стороны дермы, прилегающей к телу животного, находятся тонкие прослойки мышечной ткани, перемежающейся с волокнами дермы и жировыми отложениями.

В шкуре имеются сальные и потовые железы, кровеносные сосуды, жировые клетки, мускулы и окончания нервов (рис. 1).

Эпидермис

Эпидермис состоит из клеток разнообразной формы, тесно прилегающих одна к другой (рис. 2). В нем различают несколько слоев. Слой, непосредственно прилегающий к дерме, называется мальпигиевым. В живом организме он состоит из клеток несколько вытянутой цилиндрической формы. Нижний ряд клеток мальпигиева слоя, способных к размножению путем деления и получающих питание от системы кровеносных сосудов, носит название росткового, или базального слоя.

Выше мальпигиева слоя находится роговой слой, состоящий из расположенных рядами сплюснутых ороговевших клеток.

Между роговым и мальпигиевым слоями выделяют переходный слой клеток, называемый зернистым. В клетках зернистого слоя содержатся зерна кератогиалина — вещества, из которого возникают ороговевшие клетки поверхностных слоев эпидермиса.

Рис. 2. Строение эпидермиса:

1 — роговой слой; 2 — зернистый слой; 3 — мальпигиев слой; 4 — базальный слой; 5 — дерма

По мере образования новых клеток ранее возникшие клетки смещаются к поверхности эпидермиса; сохраняя все свойства живого организма, они теряют способность делиться. Одновременно клетки уменьшаются в размере. Этим заканчивается существование живых клеток мальпигиева слоя. Превратившись в ороговевшие, они постепенно утончаются, ссыхаются и образуют роговой слой эпидермиса.

Последовательное перемещение клеток происходит и внутри рогового слоя. Достигнув его наружной поверхности, они слущиваются в виде чешуек перхоти. Таким образом, каждая клетка постепенно превращается из неустойчивого в ороговевшее, устойчивое вещество, называемое кератином.

Дерма

Дерма (кориум) состоит из соединительной ткани, построенной из волокон сложного переплетения, образованных белковыми веществами: коллагеном и в меньшей мере эластином и ретикулином.

Дерма — основная часть шкуры, определяющая ее прочность и пластические свойства — способность растягиваться в различных направлениях. В ней различают прилегающий к эпидермису сосочковый, или папиллярный, слой, в котором заложены основания волос — волосяные луковицы, и сетчатый слой, более однородный, соприкасающийся с подкожными мускульными прослойками (см. рис. 1). Соотношение толщины сосочкового и сетчатого слоев зависит от развития и смены волосяного покрова.

Сосочковый слой шкуры животных зимнего убоя с полностью сформировавшимся волосом имеет минимальную толщину; растущий летний волос пронизывает всю толщу дермы, что определяет развитие сосочкового слоя при минимальной толщине сетчатого.

Дерма состоит из пучков волокон коллагена толщиной 20—100 мк, образующих вязь своеобразного для различных видов животных переплетения (рис. 3). Особенностью строения коллагеновой вязи дермы является отсутствие начала и конца пучков и их разветвленности. Обычно вязь пучков



Рис. 3. Строение коллагенового волокна:
а — фибрилла; б — волокно

коллагеновых волокон направлена вдоль шкуры, имея при этом горизонтально-волнистое или сложное петлеобразное переплетение. Диаметр межволоконных промежутков в дерме парной или обводненной шкуры находится в пределах 0,1—0,2 мк.

При действии кислот, щелочей, ферментов происходит распад (раскрытие) сложного коллагенового пучка на более тонкие волокна диаметром 2—10 мк и, наконец, на фибриллы. Они представляют собой простейший элемент коллагенового волокна, видимый в микроскоп. Толщина фибрилл не превышает 0,5 мк.

Коллагеновые пучки могут быть сложного и простого строения.

Пучок сложного строения, образующий дерму шкуры овцы, кролика, сурка, собаки, состоит из волокон, которые распадаются на более мелкие пучки. Эти пучки разукрупняются на еще более мелкие, в конечном счете достигая размеров фибрилл.

Пучки простого строения, скомпонованные непосредственно из фибрилл, обнаружены в дерме каракуля, белки и зайца-беляка.

Посредством электронного микроскопа установлено, что фибрилла коллагена в свою очередь состоит из протофибрилл — еще

более тонких волокон с поперечным сечением $50\text{--}500\text{ \AA}$. Характерной особенностью протофибрилл является чередование светлых и затемненных участков вдоль их оси (рис. 4).

Периодичность чередования различных участков в протофибрилле составляет от 500 до 900 $\text{\AA}$. Протофибрилла с сечением 50 $\text{\AA}$ состоит предположительно из пяти молекулярных цепочек белкового вещества.

Эластиновые волокна находятся в сосочковом слое дермы — в области волосяных сумок, создавая упругое их сплетение. Этим достигается прочность закрепления волоса на шкуре.



Рис. 4. Электронная микрофотография протофибриллы коллагена

Интенсивное развитие эластиновых волокон наблюдается в дерме морских животных.

Эластиновые волокна монолитные и имеют ветвистое строение (рис. 5), чем отличаются от волокон коллагена. Методом электронномикроскопии выявлена волокнистая структура эластина, однако характерной для коллагена поперечной чередуемости не установлено.

Ретикулиновые волокна можно обнаружить путем специальных обработок препаратов. Они расположены главным образом в сосочковом слое, нередко оплетая волокна коллагена. Природа ретикулиновых волокон и их значение в формировании обработанной меховой шкуры еще не установлены.

Сосочковый слой дермы представляет собой вязь волокон коллагена, пронизанных эластиновыми и ретикулиновыми волокнами. По мере приближения к эпидермису волокнистая структура становится тоньше. В граничном слое тончайшие ответвления коллагеновых волокон внедряются между нижележа-

щими клетками эпидермиса, чем и достигается скрепление соединительной и эпителиальной тканей. Между волокнами коллагена можно заметить клеточные образования — фибробласты.

В сосочковом слое находятся волосяные сумки, в которых залегают корни волос. Они образованы загибающимся в толщу сосочкового слоя эпидермисом и оплетены эластиновыми волокнами.

Сетчатый слой дермы более однороден и состоит почти исключительно из волокон коллагена.



Рис. 5. Строение эластинового волокна



Рис. 6. Потовая железа



Рис. 7. Сальная железа

В участках, соприкасающихся с мускульными прослойками, коллагеновые волокна более рыхлые и теряют ориентацию; это дает возможность удалять подкожные слои, состоящие из соединительной ткани и мускульных прослоек, без повреждения сетчатого слоя.

В дерме вблизи волосяных сумок залегают потовые железы (рис. 6). Посредством этих желез удаляются отработанные продукты жизнедеятельности организма. Потовых желез много в шкурах овец и практически нет у пушных зверей. Сальные железы (рис. 7) являются придатком волосяной сумки. Они выделяют воскообразные защитные вещества, смазывающие волос и поверхностные слои эпидермиса. Шкура овцы отличается высоко развитой системой сальных желез, сальные железы шкур кролика и зайца развиты слабо. Этим определяется различная жирность волосяного покрова шкур и соответственно выбор методов обезжиривания.

Потовые и сальные железы подвержены сезонным изменениям; в летнее время происходит развитие потовых и некоторое затухание деятельности сальных желез. В зимний период наблюдается обратная картина.

В кожной ткани заложены мускулы, регулирующие угол наклона волоса. При сокращении они направляют волосы вертикально к поверхности шкуры. Это способствует повышению «пышности» волосяного покрова, а следовательно, большей защищенности организма от холода.

Кожевая ткань несет в себе нервные волокна, особенно сильно развитые в сосочковом слое, кровеносные сосуды, которые располагаются в базальном слое эпидермиса, в основаниях волосяных сумок, и жировые отложения.

Мускульные подкожные прослойки

Шкура соединяется с телом животного посредством рыхлых прослоек из мускульной и соединительной тканей и жировых отложений. В процессах обработки их удаляют путем мездрения. Лишь в случае обработки шкур, непрочных на разрыв, — водяной крысы, хомяка — мускульные прослойки не удаляются, а подвергаются разрыхлению.

В дерме овцы, суслика, сурка, морских животных имеются значительные количества **ж и р о в ы х в е щ е с т в**. Жировые отложения расположены в участках дермы, прилегающих к мускульной прослойке, и заключены в обособленных жировых клетках, что усложняет выполнение обезжиривания. Количество жира зависит от упитанности животного и времени года.

2. СТРОЕНИЕ ВОЛОСЯНОГО ПОКРОВА

Внешний вид волосяного покрова животных и его строение чрезвычайно разнообразны; в пределах одной шкуры можно установить разные категории волос, отличающиеся по длине, толщине, извитости, окраске. Различают две основные категории волос: грубые, длинные — остевые; короткие мягкие шелковистые — пуховые.

Среди остевых волос выделяются направляющие, по длине превосходящие собственно остевые. Упругие направляющие волосы играют роль ориентира, параллельно которому располагаются пуховые волосы. Пуховые волосы составляют группы, иногда развиваясь из волосяной сумки, которая служит основанием остевого волоса (рис. 8). Количество волос в группе зависит от времени года. У белок зимой группа состоит из 12 волос, в летнее время из 4—9. Группы волос бывают простые и сложные. У лисиц вокруг направляющего или остевого волоса располагаются три пучка более тонких волос; каждый такой пучок в свою очередь

образуется из одного остевого и 20—25 пуховых волос. Таким образом, группа в целом представлена одним ориентирующим волосом, 3—4 остевыми и 60—75 пуховыми волосами.

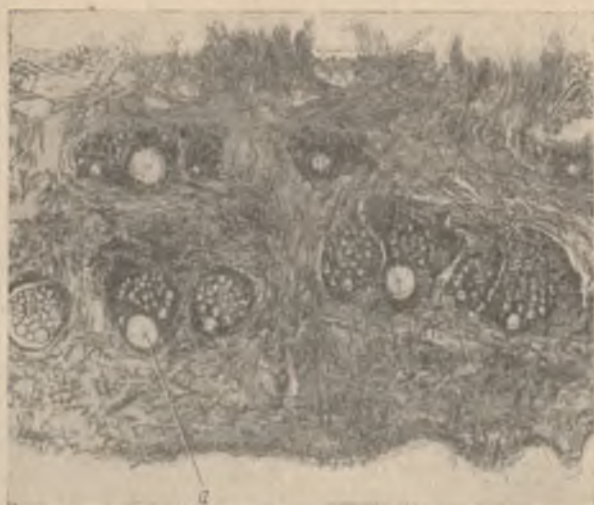


Рис. 8. Микрофотография продольного среза кожи:
а — волосая сумка с залегающими остевым и группой пуховых волос

На рис. 9 показаны различные формы остевых волос. Остевые волосы обычно прямые конусовидной (1) или цилиндрической (2) формы; иногда в верхней части утолщены в виде веретена (3) или

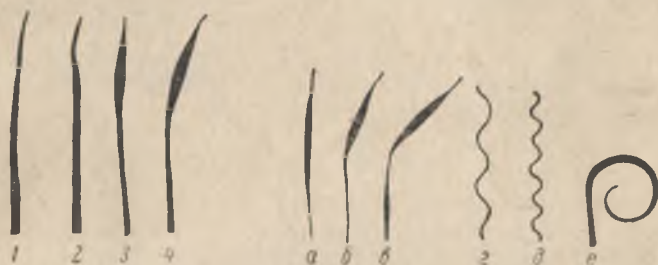


Рис. 9. Форма волос:

1 — конусовидный; 2 — цилиндрический; 3 — веретеновидный; 4 — ланцетовидный; а — прямой; б — изогнутый; в — изломанный; г — извитой; д — шпоробразный; е — завитой

ланцета (4), изогнуты или изломаны под тупым углом. В противоположность равномерно окрашенным пуховым, остевые волосы зачастую характеризуются чередованием окрашенных (пигменти-

рованных) и неокрашенных участков. В поперечном разрезе остовый волос имеет круглую, эллипсовидную форму или форму боба.

Пуховые волосы имеют форму цилиндра, нередко значительно извиты.

3. СТРОЕНИЕ ВОЛОСА

Различают две части волоса: стержень, расположенный вне кожи, и корень, заканчивающийся волосяной луковицей, который залегает в волосяной сумке.

В волосе принято различать три основных слоя (рис. 10): наружный — кутикулярный, или кутикулу, корковый и центральный — сердцевинный.



Рис. 10. Поперечные срезы волос:

1 — кутикула; 2 — корковый слой; 3 — сердцевина

Кутикула представляет собой тонкий слой толщиной около 0,5 мк, образованный из плоских роговых клеток, накладывающихся одна на другую. Эти роговые клетки — чешуйки во многом подобны внешнему слою эпидермиса. При исключительной тонине они

непроницаемы и устойчивы к действию химических реагентов и микрофлоры. Поверхностью кутикулы определяются блеск волоса, его способность к свойчиванию, гидрофобные (водоотталкивающие) свойства, окрашиваемость и т. д.

Кутикула состоит из трех слоев. Предполагают, что наружный слой (эпикутикула) образован из веществ небелкового происхождения — продуктов превращений секрета сальных желез. Эпикутикула проходит в виде непрерывной пленки по всей длине волокна и придает ему гидрофобные свойства благодаря ориентированному направлению активных полярных групп в толщу слоя и неполярных во внешнюю среду. Средний слой (экзокутикула), как показали электроно-микроскопические исследования, имеет своеобразную рифленую поверхность параллельно оси волокна и утолщение по свободным краям чешуек. Этот слой отличается от наружного и внутреннего (эндокутикулы) меньшей устойчивостью к действию протеолитических ферментов.



Рис. 11. Клетки коркового слоя волоса

Корковый слой волоса значительно толще; в среднем он составляет около 20% диаметра волоса. Он охватывает кольцо сердцевину и построен из отдельных веретенообразных клеток (рис. 11), вытянутых вдоль оси волоса, образованных белковым веществом — кератином. Длина этих клеток около 100 мк, попе-

речник — 4 мк. Предполагается, что каждая клетка состоит из микрофибрилл диаметром около 100 Å, сцементированных компактно межволоконным веществом, природа которого еще не выяснена.

Корковый слой весьма плотен. В сухом волосе размеры пор составляют не более 6 Å и лишь при набухании они увеличиваются до 21 Å. Механические свойства волоса, его прочность и упругость определяются в первую очередь свойствами клеток и цементирующего вещества коркового слоя. Это вещество обладает относительно меньшей устойчивостью к деформациям изгиба. При многократном изгибании волоса первоначально разрушается межклеточное вещество, причем кончики клеток коркового слоя в месте излома рассыпаются наподобие кисти.

Обработки, приводящие к ослаблению кератина (отбеливание, крашение), приводят к разрушению клеток. Менее устойчив к химическим и механическим воздействиям волос, полностью развившийся или перзрелый.

Корковый слой волоса имеет неоднородное строение. Оно выявляется или в виде концентрических колец (радиальная асимметрия) или в виде двух полуцилиндров, расположенных винтообразно вдоль оси волокна (радиальная асимметрия). Один полуцилиндр постоянно направлен в сторону выпуклости извитого волоса (ортокортес), а другой — в сторону вогнутости (паракортес) (рис. 12). Эти слои различно набухают, различно растворимы в щелочах и по-разному закрашиваются.

В клетках коркового слоя окрашенного волоса находятся зерна пигментов — особых белковых веществ, называемых меланинами; пигменты в корковом слое могут распределяться и в массе белкового вещества волоса. Различают пигменты черные, красные и желтые. Их различное соотношение создает все многообразие окрасок волосяного покрова пушных животных.

Сердцевина волоса состоит из ороговелых клеток, между которыми расположены полости, заполненные воздухом. Развитие сердцевинки зависит от вида животного. В волосе тонкорунной овцы сердцевина отсутствует. Нередко в сердцевине обнаруживаются окрашенные сфероидальные частицы — зерна пигмента площадью 35—120 мк².

Чем более развита сердцевина, тем волос менее упругий и прочный.

Волосная сумка, в которую заключены корень волоса и волосная луковица, образуется завернувшимися внутрь дермы эпителиальными тканями (рис. 13). Она представляет собой



Рис. 12. Асимметрия волоса овцы:

1 — ортокортес; 2 — паракортес

прочный каркас из коллагеновых и эластиновых волокон. В нижней части сумки внутрь ее вдается отросток дермы, называемый сосочком, к которому подходят окончания нервов и кровеносные сосуды.

Внутренняя сторона волосяной сумки образована из клеток мальпигиева слоя. В отличие от эпидермиса роговой слой в волосяной сумке отсутствует.



Рис. 13. Строение волосяной сумки и волосяной луковицы:

1 — волос; 2 — сосочек; 3 — волосяная сумка

Волосяная луковица на известных этапах развития волоса связана с сосочком, что дает ей возможность получать необходимые питательные вещества. Луковица образована эпителиальными клетками, близкими по строению к клеткам мальпигиева слоя эпидермиса. В стадии роста клетки, расположенные в области сосочка, быстро делятся, создавая все три элемента волоса: сердцевину, корковый слой и кутикулу. По мере возникновения новых клеток ранее образовавшиеся клетки, оттесняясь к стержню, ороговевают, образуя устойчивые белки — кератины.

В производстве ставится задача сохранить все клеточные компоненты, образующие кожную ткань, в особенности обуславливающие прочность закрепления волосяной луковицы. Так как волосные луковицы построены из еще не ороговевшего эпителия, то применение обработок, неблагоприятно воздействующих на эпителий, может привести к порче шкуры.

4. СМЕНА ВОЛОСЯНОГО ПОКРОВА

Изложенное выше относится лишь к волосу животных, находящемуся в стадии законченного роста. Лисица и кролик сменяют волосяной покров один раз в году, белка два, крот три раза. У диких животных период линьки выражен более резко, у домашних — растянут во времени.

С приближением периода линьки рост волоса приостанавливается, поступление питательных веществ к волосяной луковице тормозится, вызывая замедление образования клеток волосяной луковицы и постепенное их орогование. Прекращается развитие клеток сердцевины волоса, в силу чего в созревшем волосе на участках, прилегающих к луковице, сердцевина может отсутствовать; волосяная луковица начинает отделяться от сосочка.

По строению луковица растущего волоса, называемого сосочковым, резко отличается от луковицы ороговелого, колбовидного волоса (рис. 14). Сосочек волосяной сумки с частью луковицы находится в толще дермы; остаток волосяной луковицы залегает вблизи наружной поверхности кожной ткани.

Из отделившихся клеток волосяной луковицы постепенно начинает развиваться новый волос, который пронизывает толщу дермы в направлении канала волосяной сумки. Этот механизм замены старого волоса растущим молодым виден на рис. 15.

По мере развития волоса волосяная сумка сокращается, в силу чего корень волоса вместе с сосочком приближается к поверхности кожного покрова. Особенности строения сосочкового слоя летних «невыходных» шкур влияют на их обработку. Например, прострожка и «сквозняк» при мездрении объясняются глубоким залеганием волоса.

Волосяной покров каракуля — животного, забитого спустя несколько дней после его рождения, находится в стадии усиленного роста. Поэтому ткани, образующие волосяную луковицу и сумку, клетки мальпигиева слоя, могут легко повреждаться не только при консервировании, но и в некоторых производственных операциях, что характеризуется ослаблением связи волосяного покрова и дермы.

Сезонные изменения кожного покрова животных сопровождаются также химическими изменениями.

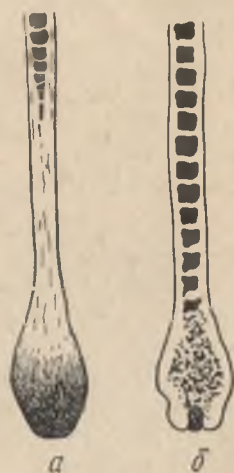


Рис. 14. Строение колбовидного (а) и сосочкового (б) волоса

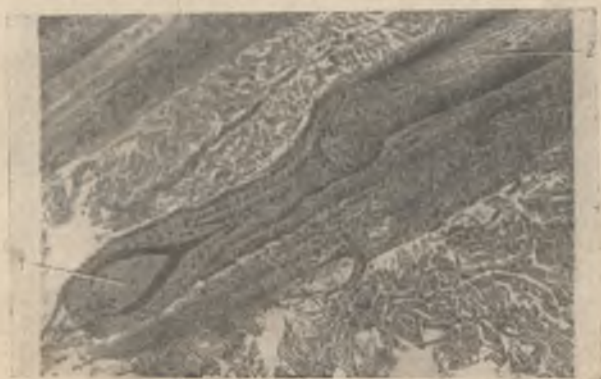


Рис. 15. Смена волосяного покрова лисицы (по Е. М. Лещинской):

1 — растущий волос; 2 — старый волос

Установлено, что при линьке ондатры и белки, связанной с возникновением новых кератиновых образований, в кожном покрове повышается содержание типичных для этих белков аминокислот цистина и тирозина.

Глава II

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ШКУР

Основой кожи животного являются белковые вещества, в первую очередь коллаген дермы, кератины волосяного покрова и эпидермиса. Химии белковых веществ уделяется большое внимание: без этого нельзя уяснить себе сущности изменений кожи в процессах ее обработки.

Следующим слагаемым кожи являются жироподобные вещества салыных желез, жировых клеток дермы и подкожных мышечных слоев. Они являются балластом и при обработке удаляются.

Кожа содержит также воду. Влажность парной или обводненной кожи составляет 65—75%, влажность сырья, законсервированного высушиванием, — 10—14%.

В парной коже присутствуют минеральные соли.

1. БЕЛКОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

Белки (протеины) представляют собой наиболее сложный класс органических соединений, лежащих в основе любого живого организма. Ф. Энгельс в своем труде «Диалектика природы» (ОГИЗ, 1948, стр. 246) говорит: «Жизнь — это способ существования белковых тел, существенным моментом которого является постоянный обмен веществ с окружающей их внешней природой, причем с прекращением этого обмена веществ прекращается и жизнь, что приводит к разложению белка».

Тем обстоятельством, что жизненные функции организма связаны с белками, объясняется то, что изучению их строения и свойств уделяют внимание не только химики, но также биологи и физиологи.

Наука о белке, успешно разрешив ряд вопросов его химического состава и строения, подходит к разрешению самой сложной проблемы, связывающей химию и биологию, — установлению причин возникновения жизни в мертвом химическом соединении.

Установлено, что, несмотря на разнообразие свойств и функций белковых веществ, они имеют незначительные различия в элементарном составе, %:

Углерод	50,6—55
Кислород	19—24
Азот	15—19
Водород	6,6—7,5
Сера	0,3—2,4

В некоторых белках содержатся дополнительные элементы или сложные соединения. Так, железо в гемоглобине крови определяет присущие ей функции кислородного обмена; в казеине молока имеется фосфор; белки ядер клеток содержат нуклеиновые кислоты, существуют соединения белков с углеводами — гликопротеиды, с жироподобными веществами — липопротеиды и т. д.

Элементарный состав белка еще не характеризует его строение. Строение какого-либо соединения считается определенным, если выяснена его структурная формула. Установить ее тем сложнее, чем большее количество атомов входит в состав молекулы, т. е. чем выше ее молекулярный вес.

Белковые вещества выделяются среди органических соединений исключительными размерами молекул и соответственно величиной молекулярного веса.

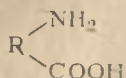
Молекулярные веса белков находятся в пределах от десятка тысяч до миллионов. Соответственно этому количество атомов в молекуле может превышать 100 тыс. Установление структуры белка из столь огромного количества атомов было бы совершенно безнадежной задачей, если бы не было обнаружено, что в результате его гидролиза в качестве продуктов распада образуются соединения известной химической природы, называемые аминокислотами.

2. АМИНОКИСЛОТЫ

Аминокислоты представляют собой кристаллические вещества, за исключением триптофана и цистина; растворимые в воде. Кроме аминокислотной кислоты они обладают асимметрическим углеродным атомом, что обуславливает их оптическую изомерию. Как правило, в белках содержатся аминокислоты, вращающие плоскость поляризации влево.

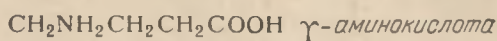
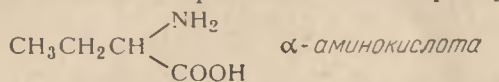
Аминокислоты можно рассматривать как производные органических кислот, которые содержат в радикале аминную группу —NH₂. Аминокислоты могут быть алифатические с вытянутой или с замкнутой углеродной цепью.

Общая формула аминокислот следующая:



где R — соответствующий органический радикал.

Аминокислоты различают также по местоположению аминогруппы по отношению к карбоксильной. Например,



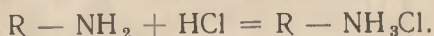
В белках содержатся преимущественно α -аминокислоты. Аминогруппа обладает щелочными свойствами. Ее можно рассматривать как производную аммиака, в котором атом водорода замещен радикалом: $\text{R} - \text{NH}_2$.

Если радикалом служит органическая кислота, образуется аминокислота.

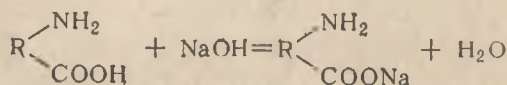
Аммиак взаимодействует с кислотами, образуя соли:



Подобно этому аминокислоты с кислотой дают соединения солевого типа:

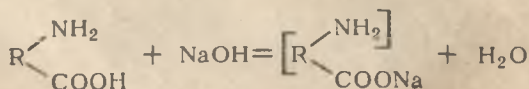
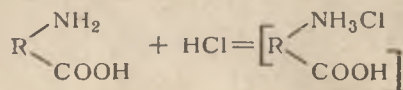


Таким образом, аминокислоты обладают своеобразной способностью взаимодействовать с кислотами — путем присоединения их по линии аминогрупп и со щелочами — по карбоксильной группе:

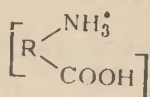


В обоих случаях образуются солевые соединения, причем в кислой среде аминокислоты ведут себя как основания, а в щелочной — как кислоты. Это свойство называется амфотерностью.

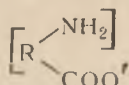
Реакции взаимодействия аминокислот с кислотами и щелочами в общем виде можно изобразить следующим образом:



В скобках для большей наглядности заключены группы, не принимающие участия в реакции. Взаимодействие между аминокислотами и кислотами или основаниями происходит за счет положительно и отрицательно заряженных ионов. В кислой среде в растворе аминокислоты присутствуют положительно заряженные ионы:

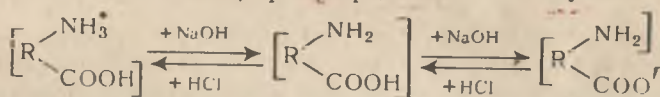


в щелочной — отрицательно заряженные ионы:

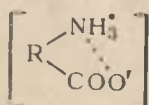


Взаимодействие аминокислот с кислотами и основаниями обратимо, т. е. из аминокислоты — аниона можно получить аминокислоту — катион и обратно. При этом переходе будет достигнуто состояние, при котором аминокислота не будет обладать ни кислотными, ни основными свойствами и соответственно не иметь заряда. Такое состояние называется изоэлектрическим, а величина pH, при которой оно достигается, — изоэлектрической точкой.

Переходы аминокислот при изменении величины pH (т. е. кислотности и щелочности) среды представлено следующей схемой:

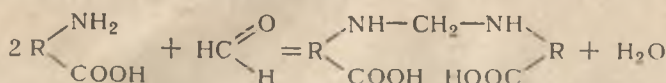


В изоэлектрическом состоянии положительные заряды аминокислоты уравнены эквивалентным количеством отрицательных зарядов. Поэтому аминокислотам в изоэлектрическом состоянии можно приписать строение типа внутренней соли:



В изоэлектрическом состоянии аминокислоты не диссоциируют на ионы, электропроводность и растворимость их понижена. За исключением диаминокислот, изоэлектрическая точка аминокислот находится в слабокислой зоне (pH = 4,5–5,5).

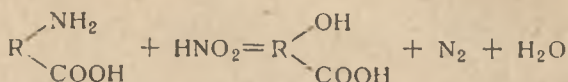
При добавлении формалина к раствору аминокислоты он присоединяется к аминной группе:



что приводит к уничтожению щелочных свойств аминокислоты.

Подобная реакция происходит при дублении шкур формалином. Она использована при количественном анализе содержания аминокислот в растворах (формольное титрование); обработанная формалином аминокислота легко оттитровывается щелочью в присутствии соответствующего индикатора, как и любая органическая кислота.

При воздействии на аминокислоту азотистой кислоты происходит дезаминирование, т. е. уничтожение аминогруппы:



Аминогруппа разрушается с образованием газообразного азота; количество выделившегося азота может служить мерилем содержания аминных групп в аминокислоте.

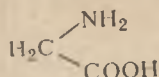
Эти методы анализа используются при оценке гидролитического распада белков. Если определить общее количество азота в исходном белке и затем содержание азота аминогрупп описанными выше методами в продуктах его распада, то отношение количества аминного азота к количеству общего азота может характеризовать интенсивность гидролитических процессов.

Среди продуктов распада белков выделено свыше 20 аминокислот.

«Живые» белки характеризуются более разнообразным аминокислотным составом и присутствием сложных аминокислот; «мертвые» белки, к которым относятся и волокнистые белки шкуры, построены более просто. В фиброине шелка содержится 70% простейших кислот — аминокусусной и аминопропионовой.

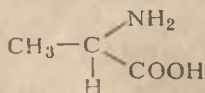
Рассмотрим аминокислоты, встречающиеся в белках.

I. Аминокислоты, производные кислот алифатического ряда
Аминокусусная кислота (гликокол, глицин)



— простейшая аминокислота, содержится в коллагене, эластине, фиброине шелка.

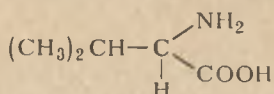
α -Аминопропионовая кислота (аланин)



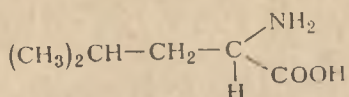
весьма распространена; содержится в коллагене, фиброине. Некоторые аминокислоты являются производными аланина. Они образуются при замещении водорода в радикале различными атом-

ными группами. Это можно видеть на примере серина и цистеина, аспарагиновой кислоты, имеющей две карбоксильные группы против одной аминной, фенилаланина и тирозина.

α - Аминоизовалериановая кислота (валин)

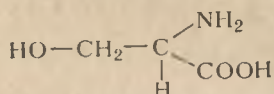


α - Аминоизокапроновая кислота (лейцин)



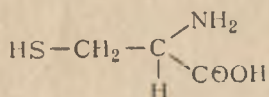
Лейцин одна из распространенных аминокислот; содержится во всех белках шкуры животного; особенно велико содержание лейцина в эластине.

α - Амино - β - оксипропионовая кислота (серин)



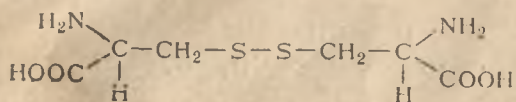
Эта аминокислота содержит в радикале группу —ОН. Серин может образовывать связи по типу эфиров между группой —ОН и карбоксильной группой какой-либо кислоты.

Тиосерин, α - амино - β - тио пропионовая кислота (цистеин)



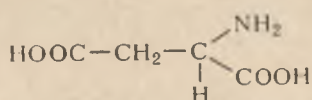
является подобием серина, где группа —ОН заменена на сульфогидрильную группу —SH. Присутствие сульфогидрильной группы придает цистину восстановительные свойства.

Дитиосерин (цистин)

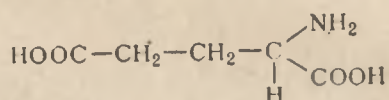


представляет соединение из двух молекул цистеина, с образованием «мостика» через атомы серы —S—S—. Эта аминокислота входит в состав кератина.

Аминоянтарная кислота (аспарагиновая кислота)

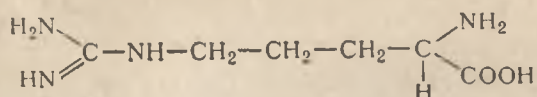


и α - Аминоглутаровая кислота (глутаминовая кислота)



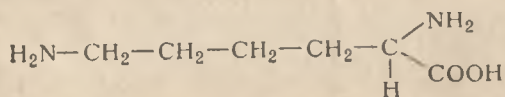
— представители дикарбоновых кислот, обладают кислотными свойствами; содержатся в коллагене и кератине.

α - Амино-δ - гуанидиновалериановая кислота (аргинин)



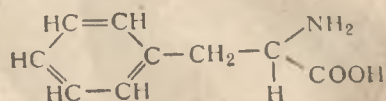
является представителем диаминокарбоновых кислот; обладает щелочными свойствами, содержится в коллагене и кератине.

α, ε - диаминокaproновая кислота (лизин)

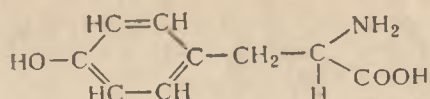


— аналогична предыдущей.

II. Аминокислоты, производные циклических кислот
Фенилаланин

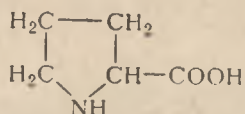


Параоксифенилаланин (тирозин)

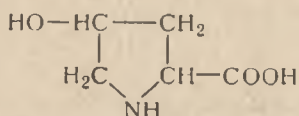


Обе эти аминокислоты весьма распространены; тирозин входит в состав пигментов кожи.

Пирролидин-2-карбоновая кислота (пролин)

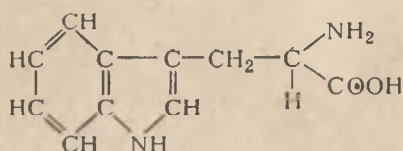


и оксипролин



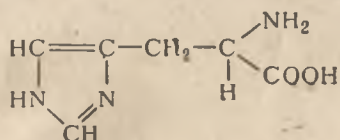
Эти аминокислоты содержатся в коллагене и определяют его строение.

β-Индолаланин (триптофан)



— распространенная аминокислота, производное индола и аланина.

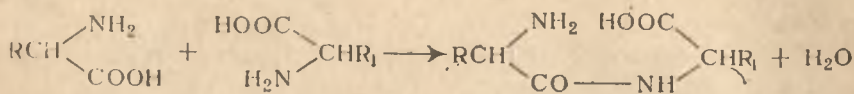
Имидазолилаланин (гистидин)



содержит кольцо, в котором чередуются атомы углерода и азота; присутствует в коллагене и кератине.

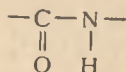
3. ПОЛИПЕПТИДЫ

Соединение аминокислот между собой происходит путем взаимодействия аминогруппы одной кислоты с карбоксильной группой другой по следующей схеме:



Полученный дипептид схож с исходными аминокислотами, поскольку содержит свободные концевые аминные и карбоксильные группы, способные к дальнейшему присоединению аминокислот с образованием три-, тетрапептидов и, наконец, полипептидов — соединений в виде длинных цепочек.

Связь, которая обуславливает соединение аминокислот между собой,



названа пептидной связью.

Синтез полипептидов весьма сложен; синтезированы полипептиды, содержащие свыше 20 остатков аминокислот.

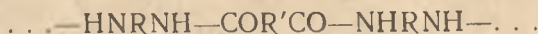
Синтетические полипептиды представляют собой бесцветные аморфные порошки, обладающие коллоидными свойствами. Они дают ряд характерных цветных реакций на белки, осаждаются типичными осаждающими белки реагентами.

Полипептиды, обладая многими свойствами белков, все же не являются настоящими белковыми веществами.

Синтезированы также и другие высокомолекулярные волокнистые материалы, имеющие в своей основе пептидные связи. Волокно «капрон» имеет элементарную цепочку следующего строения:



Выпускаются полиамиды, представляющие соединения диаминов и дикарбоновых кислот, как например волокно найлон —

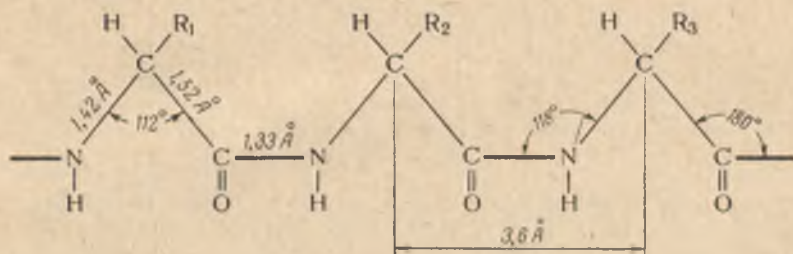


Хотя ряд белковых веществ, в частности волокнистые белки кожи, имеет вытянутое, веретеновидное строение, все же представление о белке как об исключительно вытянутой в длину нити не может быть оправдано. В особенности подобное представление не вяжется со строением растворимых глобулярных белков (альбумина, глобулина), форма молекул которых приближается к шаровидной или сигарообразной.

Таким образом, несмотря на признание полипептидного строения белков, это объяснение не может являться исчерпывающим.

Более детальные данные о строении белка получены посредством рентгенографического анализа.

Были установлены расстояния между отдельными атомами и цепочками в молекуле, периоды повторяемости различных группировок, углы между рядом стоящими атомами. Полипептидная цепочка может быть представлена в виде чередующихся двух углеродных атомов и одного атома азота:



В правую и левую стороны будет воспроизводиться одна и та же периодичность цепочки, по длине равная 3,6 Å. Приведенное строение полипептидной цепочки следует рассматривать в объеме: если основная цепочка (атомы водорода при азоте и атомы кислорода) расположена в плоскости чертежа, радикалы аминокислот направлены перпендикулярно этой плоскости, попеременно вверх или вниз.

Это создает возможность для возникновения иных по своей природе связей между полипептидными цепочками или внутри цепочки при ее скручивании. Эти связи обусловлены силами взаимопритяжения атомов кислорода и водорода пептидных групп. Такие связи называются водородными.

Водородные связи возникают между двумя электроотрицательными атомами, например кислородом, азотом, фтором, причем связующим звеном является ионизированный атом водорода (протон).

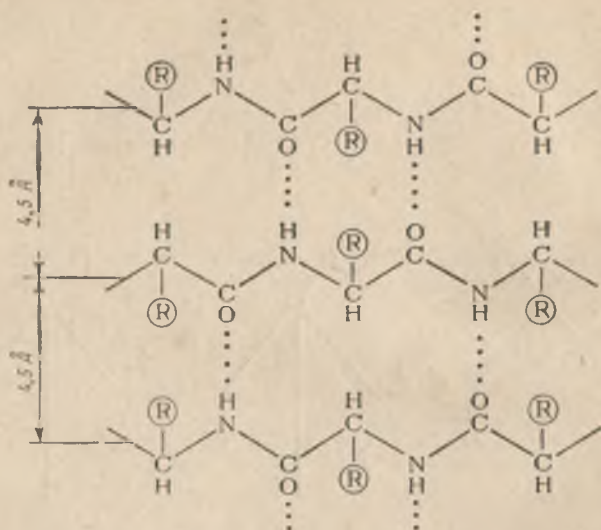
При переходе электрона от атома водорода к отрицательно заряженной частице (например, кислороду) образуется разноименно заряженный диполь, где положительно заряженный конец, представляющий собой протон, обладает способностью дополнительно взаимодействовать с отрицательно заряженными атомами.

Водородные связи принято обозначать пунктиром, например:



Они значительно менее прочны, чем валентные связи.

Значение водородной связи в построении белковых веществ видно из следующей схемы:

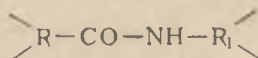


Пептидные цепочки в этом случае располагаются рядом на расстоянии 4,5 Å.

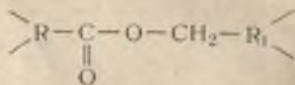
Связи между пептидными цепочками в пространстве могут осуществляться взаимодействием не участвующих в образовании пептидных цепочек аминных и карбоксильных групп диамино- и дикарбоновых кислот: глутаминовой и аспарагиновой кислот, с одной стороны, аргинина, лизина — с другой. Могут возникнуть соединения типа солей в результате образования солевых связей



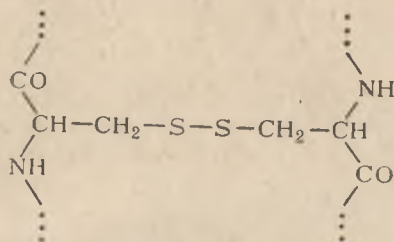
или пептидных связей



Возможно также взаимодействие группы —ОН оксиаминокислот, серина и тирозина с карбоксильной группой дикарбоновых кислот с образованием эфирной связи



В белковых веществах, содержащих цистин, соединение двух параллельно расположенных цепочек может происходить через дисульфидную связь. При этом остатки дитиосерина располагаются в различных пептидных цепочках, а дисульфидная группа образует «мостик», перекинутый от одной пептидной цепочки к другой:



Химические свойства приведенных выше связей обусловлены их природой. Пептидные связи обладают большей прочностью, цистиновая связь нестойка к действию щелочей и восстановителей, солевая связь легко разрывается с присоединением воды и т. д.

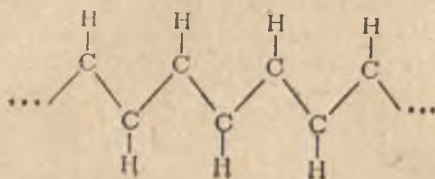
Особенностью побочных связей между остатками аминокислот является непостоянство расстояний между цепочками, что обнаруживается рентгенографическим анализом. При набухании белков эти расстояния увеличиваются вследствие внедрения в пространство между цепочками молекул воды с образованием водных (гидратных) оболочек около различных электрически активных групп: $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ и др. При разрушении белков в первую очередь повреждаются наименее устойчивые побочные связи, в то же время главновалентные связи в пептидной цепочке остаются ненарушенными.

Если бы мы ограничились только приведенными данными о строении белка, то казалось бы возможным существование в природе самых разнообразных белковых веществ, которые возникали бы при сочетании аминокислот в различных количественных соотношениях; само же белковое вещество можно было бы рассматривать как сложный агрегат, не имеющий строго ограниченных размеров и формы. Это предположение оказалось бы неправильным.

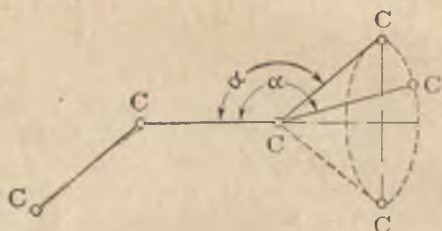
Методом ультрацентрифугирования было доказано, что белковые вещества характеризуются определенными молекулярными весами.

Расположение различных аминокислот в пептидной цепочке находится в последовательности, свойственной данному белку. Это обусловлено особыми условиями образования белковых веществ в природе. Рассмотренное выше зигзагообразное чередование атомов углерода и азота в полипептидной цепочке может

существовать только лишь в идеальной структуре. Образцом такой структуры служит цепочка углеводорода $R-(CH_2)_n-R'$:



Такая форма цепи энергетически наиболее выгодна. Однако атомы углерода, соединенные одинарной связью, могут вращаться один относительно другого, сохраняя постоянство угла вращения:



Всякое смещение от плоскостной структуры приводит к менее выгодным условиям существования цепи. Искривление, изгиб или скручивание цепи требует затраты энергии извне, например механических воздействий, повышения температуры и т. д.

В реальных структурах полимеров, в том числе и в белках, существует ряд иных причин, вызывающих возможность искривления и даже скручивания элементарных цепей.

Отклонения от плоскостной структуры цепочки сложного строения вызываются несимметрией — различием природы атомов в главной цепи и своеобразием атомных группировок в боковых цепях.

Между электрически заряженными центрами возникают силы взаимопритяжения или отталкивания, что и приводит к искривлению или скручиванию вытянутой цепочки. Так как белки в живом организме взаимодействуют с влагой, в водной среде электрически активные полярные группы, имеющие сродство к воде, взаимодействуют с ней. Неполарные радикалы, не смачиваемые водой, стремятся от нее изолироваться. Следовательно, возникают дополнительные условия, приводящие к искривлению формы цепи с образованием спирали. Ориентированные при этом внутрь неполярные группы создают своеобразное ядро белковой молекулы. Поверхность этой молекулы представляет собой спираль полипептидной цепи, от которой во внешнюю среду направлены полярные группы. Молекула белка приобретает форму вытянутой сигары.

Влияние окружающей среды было показано В. А. Пчелиным (ВНИИМП) на примере особенностей поверхностных свойств желатина; в зависимости от соприкосновения с полярными или неполярными жидкостями (водой и бензолом) меняется ориентация боковых цепей: в первом случае полярные группы оказываются направленными наружу, а во втором — внутрь.

В силу этого изменяется способность белка к смачиванию. Это позволяет, например, объяснить причину несмачиваемости водой кутикулы волоса.

Из приведенных данных можно установить такую последовательность строения белка: атомы (молекулярные веса 12—16); аминокислоты (молекулярные веса 75—200); соединения аминокислот, образующиеся путем взаимодействия главных валентных связей (молекулярные веса 800—2500); белковые вещества — продукты укрупнения упомянутых веществ, по линии главновалентных и побочных валентных связей (молекулярные веса до 10^6).

При последующем укрупнении можно расположить элементы структуры применительно к белкам волокнистого строения в следующем порядке: протофибриллы; фибриллы; видимые волокна — ткани.

4. СВОЙСТВА БЕЛКОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Белки представляют собой твердые кристаллические вещества, не растворимые в органических растворителях.

Некоторые белки растворяются в воде или в растворах электролитов, образуя коллоидные растворы, из которых они могут быть выделены в первоначальном или измененном виде. Осаждение белков из растворов достигается нейтральными солями (поваренной солью, сульфатом натрия или аммония), солями тяжелых металлов, танином, некоторыми кислотами (например, фосфорновольфрамовой кислотой).

Коллаген и альбумин нестойки к повышению температуры, вызывающей необратимые изменения в их структуре. Подобно аминокислотам белки амфотерны, т. е. обратимо присоединяют разбавленные растворы кислот и щелочей, и характеризуются определенной изоэлектрической точкой, при которой они обладают минимальными электропроводностью и растворимостью, наименьшим набуханием и, наоборот, наибольшей вязкостью и способностью выпадать в осадок.

Белки, содержащие диаминокислоты, имеют изоэлектрическую точку в щелочной среде; для большинства белков изоэлектрическая точка находится в слабокислой зоне значений рН.

Изоэлектрическая точка коллагена соответствует $\text{pH} = 5,5 \div 6$. Для кератина изоэлектрическое состояние выявляется в интервале значений $\text{pH} = 5 \div 7$.

Уничтожение кислотных или основных групп в белке приводит к смещению изоэлектрической точки. В результате обработки коллагена формалином изоэлектрическая точка сдвигается от $pH = 4,75$ до $pH = 4,3$. При обработке коллагена хромовыми солями, связывающимися в основном с карбоксильными группами, значение pH смещается до 7. Понижение способности присоединения кислоты при подавлении аминных групп в кератине шерсти представлено на рис. 16.

Белковые вещества могут претерпевать гидролитический распад, который стимулируется кислотами, щелочами, ферментами, а также температурой.

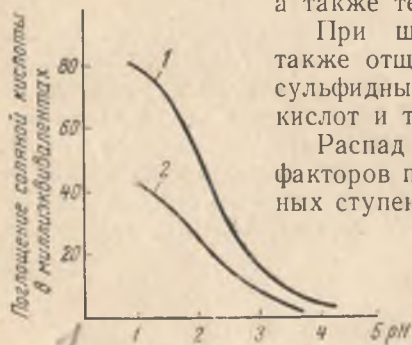


Рис. 16. Поглощение соляной кислоты шерстью:

1 — шерсть исходная; 2 — шерсть дезаминированная

При щелочном гидролизе происходит также отщепление аммиака, разрушение дисульфидных связей серосодержащих аминокислот и т. д.

Распад белка под действием различных факторов проходит через ряд последовательных ступеней. В начальных стадиях разрушения наблюдаются изменения белка преимущественно физические: изменение объема, вязкости, агрегатного состояния и т. д., которые можно определить, как «разрыхление» белковой структуры. Следующий этап разрушения белка характеризуется глубокими химиче-

скими изменениями: распадом побочных связей, приводящим к образованию крупных обломков молекулы, однако без нарушения главных валентностей. В последней стадии разрушения происходит гидролиз, который сопровождается разрывом пептидных связей с присоединением по месту разрыва воды и образованием аминокислот.

Белковые вещества и продукты их распада дают характерные реакции.

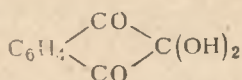
Некоторые из них отражают присутствие пептидных связей, другие специфичны только для тех или иных аминокислот.

Биуретовая реакция типична для всех белковых веществ и продуктов их распада, включая трипептиды. Реакция заключается в появлении фиолетово-красного окрашивания при добавлении к раствору белка щелочи и нескольких капель раствора медного купороса.

Окраска связана с образованием комплексного медного соединения.

Нингидриновая реакция характеризует присутствие альфа-аминогрупп. Реакция основана на появлении сине-

или фиолетово-красной окраски при добавлении к раствору белка нингидрина:



Ксантопротеиновая реакция специфична для ароматических аминокислот, а также триптофана. Она характеризуется желтым окрашиванием при добавлении азотной кислоты, переходящим в интенсивное оранжевое при нейтрализации аммиаком.

Реакция Миллона типична для аминокислот, содержащих фенольную группу, характеризуется красным окрашиванием при добавлении к раствору белка смеси азотнокислой окиси и закиси ртути.

Реакция на серусодержащие аминокислоты основана на образовании бурого-черного осадка при кипячении раствора белка с уксуснокислым свинцом в щелочной среде.

5. КЛАССИФИКАЦИЯ БЕЛКОВ

Белковые вещества подразделяют на две группы: к первой группе простых белков, или протеинов, относятся белки, состоящие только из аминокислот; вторую группу составляют сложные белки, или протеиды, — соединения белков с веществами небелкового происхождения.

Простые белки делятся на следующие подгруппы:

протамины и гистоны, обладающие основными свойствами и сравнительно несложным аминокислотным составом; содержатся в ядрах клеток, в железах (например, гистон зубной железы);

альбумины и глобулины, характеризующиеся нейтральной или слабокислой реакцией, растворимостью в разбавленных растворах кислот, щелочей и нейтральных солей; высаливаются концентрированными солевыми растворами.

Альбумины нестойки к нагреванию, выпадают в осадок; глобулины нерастворимы в воде. Эти белки входят в состав яйца, молока, межволоконного вещества, крови, лимфы; отличаются малым содержанием простейших аминокислот (гликокола, аланина, пролина) при значительном количестве лейцина, диаминовых и дикарбоновых аминокислот. При обработке шкур альбумины и глобулины стремятся полнее удалить.

Склеропротенины, или волокнистые нерастворимые белки, разделяют на две главные группы: белки типов коллагена, фиброина и миозино-кератинового. К их числу относятся: белок мышц — миозин, коллаген и эластин дермы, оссеин кости, кератины эпидермиса, волоса, рога, фиброин шелка.

Глютелины и проламины — белки растительного происхождения.

Сложные белки разделяются на подгруппы:

фосфоропотеиды — содержат фосфор (казеин молока и вителлин яичного желтка);

нуклеопотеиды — содержат нуклеиновые кислоты, являются составной частью ядер клеток;

хромопотеиды — содержат металлы (в состав гемоглобина крови входит железо, в состав гемоцианина — медь);

липопотеиды и лецитопотеиды — содержат в своем составе жироподобные вещества;

глюкопотеиды — в их состав входят углеводы; к ним относятся муцины и мукоиды, содержащиеся в межволоконном веществе шкур; муцины, в отличие от мукоидов, осаждаются уксусной кислотой из щелочных растворов; оба растворимы в слабых растворах нейтральных солей, но осаждаются в насыщенных растворах.

6. БЕЛКИ ШКУРЫ

Белковые вещества, образующие шкуру, относятся к склеропотеинам. Они отличаются волокнистым строением, нерастворимостью в воде. Наибольший интерес представляют: коллаген дермы, эластин, придающий упругость шкуре и повышающий прочность соединения волосяного покрова и дермы, и кератины волосяного покрова и ороговелых слоев эпидермиса.

Дерма парной шкуры более чем на 90% состоит из коллагена. В парной шкуре волокнистая структура дермы наполнена растворимыми белками — альбуминами, глобулинами, мукополисахаридами. Как предполагается, эти белки цементируют отдельные элементы структуры дермы.

На первых этапах обработки шкур достигается вымывание растворимых белков, что способствует разрыхлению коллагеновой вязи дермы.

Аминокислотный состав коллагена, эластина и кератина шерсти приведен в табл. 1.

Из таблицы следует, что аминокислотный состав коллагена и эластина сравнительно близок. Оба они содержат значительное количество моноаминокарбоновых кислот и пролина, но различаются по содержанию валина, диаминовых и дикарбоновых кислот.

Для кератина характерно преимущественное содержание цистина, ароматических аминокислот при небольших количествах гликокола, аланина, валина. Если вспомнить значение диаминовых и дикарбоновых аминокислот в образовании побочных подвижных связей, способных присоединять воду, станет понятна

Таблица 1

Аминокислотный состав белков шкур, %

Аминокислоты	Коллаген	Эластин	Кератин шерсти
Гликокол	25,5—26,5	29,4	5,2—5,5
Аланин	8,7—9,1	2,0	3,7—4,3
Валин	3,4—4,0	13,5	5,0—5,8
Лейцин	7,1—8,7	30,02	7,6—8,9
Серин	3,3—4,3	0	7,1—9,9
Фенилаланин	1,4—3,5	3,34	3,4—4,0
Тирозин	1,0—2,6	1,6	4,1—6,4
Цистин	0	0,23	10,3—11,3
Пролин	17,5—18,9	15,2	6,6—7,3
Оксипролин	13,5—14,4	2,0	—
Триптофан	0	0	0,9—2,1
Аргинин	7,7—10,0	1,0	9,0—10,5
Лизин	4,7—5,9	0	2,8—3,3
Гистидин	0,5—0,6	0	0,9—1,2
Аспарагиновая кислота	6,8	0	6,3—6,8
Глутаминовая »	11,8	—	12,8—15,0

причина более высокой обводняемости и набухания коллагена и отсутствия этих свойств у эластина.

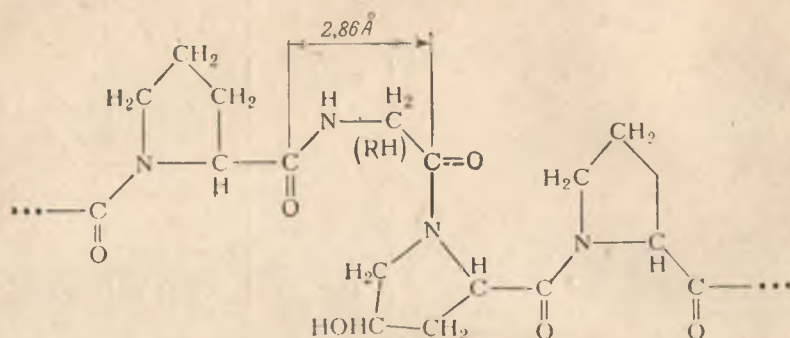
Этот вывод как будто бы противоречит различной способности к набуханию коллагена и кератина. Однако набуханию кератина препятствуют прочные дисульфидные связи цистина в боковых цепях. Присутствием в кератине этой аминокислоты объясняются особенности многих его химических свойств, как, например малая устойчивость к воздействию щелочей, способность к окислению и восстановлению.

7. КОЛЛАГЕНЫ

Коллагены образуют соединительную ткань дермы, основное вещество костей и хрящей, плавательный пузырь рыб.

Под действием повышенной температуры коллагены образуют клеобразные вещества: глютин и желатин.

Полипептидная цепочка коллагена имеет следующее предполагаемое строение, соответствующее его аминокислотному составу, а также данным рентгенографического анализа:



Рентгенографическим анализом в коллагене установлено несколько элементарных периодов повторяемости. Период $2,86 \text{ \AA}$ расположен в направлении главной оси. Этот период меньше, чем у других белков. Предположительно это обусловлено строением аминокислот пролина и оксипролина, создающих своеобразный изгиб полипептидной цепочки. Продольная растяжимость коллагенового волокна незначительна.

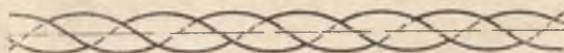


Рис. 17. Элементарная цепочка коллагена

Периодичность, обусловленная параллельным расположением элементарных цепочек, выражается цифрами 4, 6 и $11,3 \text{ \AA}$. Первая периодичность обусловлена расстояниями между соседними цепочками, образующими водородную связь, вторая создается взаимодействием аминных и карбоксильных групп диаминовых и дикарбоновых кислот в боковых цепях. Расстояние $11,3 \text{ \AA}$ при набухании коллагена возрастает, достигая величины $17 \text{ \AA}$; это отражает внедрение влаги между цепочками, вызывающей их раздвижение.

Элементарную цепочку коллагена, которую можно получить при продольном расщеплении протофибриллы, представляют следующим образом. Ею является нить длиной $2800 \text{ \AA}$ и диаметром $15 \text{ \AA}$, которая образована скручиванием по спирали против движения часовой стрелки трех полипептидных цепочек. Каждая из них в свою очередь скручена в противоположном направлении.

Одна и та же структурная единица в цепочке повторяется через $2,86 \text{ \AA}$. Три элементарные полипептидные цепочки (рис. 17)

удерживаются между собой посредством водородных связей. Данные простейшие структурные единицы коллагена в фибрилле уложены параллельно одна другой со смещением относительно соседней на одну четвертую часть длины — $640 \text{ \AA}$ (рис. 18). В торцовых участках одна нить примыкает к другой. Таким образом, создается уплотненная укладка, в которой возникают разнообразные связи между различными активными центрами.

Накопленные в настоящее время экспериментальные данные позволяют предполагать, что строение коллагена более сложно, чем было описано выше. Установлено, что коллаген можно разделить на две фракции по признаку растворимости в кислотном

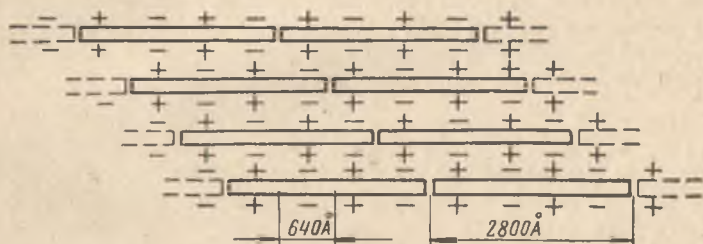


Рис. 18. Укладка элементарных цепочек в фибрилле коллагена

буферном растворе. Предполагается, что внутренняя часть фибриллы коллагена образована менее растворимым белком — коллагромином, на поверхности которого ориентирована более растворимая форма коллагена — проколлаген. Имеются данные, что в коллаген как его составная часть входят мукополисахариды, обуславливающие устойчивость спирали коллагена.

Набухание и растворение коллагена. Коллаген поглощает влагу до 250 г на 100 г сухого белка, что приводит к утолщению пучков без сокращения длины. Раздвижение пучков при набухании может вызвать нарушение связей между отдельными слагаемыми коллагена, приводя в конечном счете к его растворению. Считалось, что переход коллагена в раствор связан с необратимыми нарушениями его структуры. Однако работами последних лет было показано, что в определенных условиях может быть получена растворимая фракция коллагена, которая может быть переведена в исходное вещество, обладающее волокнистой структурой, близкое по своим показателям к исходному коллагену. Растворенный коллаген получают последовательной обработкой в крепких растворах едкого натра и сернокислого натра, а затем уксусной кислоты.

Растворимые продукты более глубокого необратимого распада коллагена называются глютином и желатином. Они образуют коллоидные растворы, загустевающие на холоду. По своему аминок-

кислотному составу эти продукты близки коллагену. Однако организованная структура, присущая исходному белку, оказывается существенно нарушенной: отдельные фрагменты белка, потеряв связь с соседними, приобретают скрученную форму, лишенную правильной ориентации.

Желатин, глютин, а также технические продукты — столярный и малярный клей получают разваркой мездровых отходов мехового производства.

Сваривание коллагена. При нагревании в воде при определенной температуре происходит съезживание и скручивание испытуемого образца шкуры, сопровождаемое потерей прочности. Минимальная температура, при которой возникает данное явление, называется температурой сваривания, для необработанного коллагена составляет около 62°C . Различные обработки смещают температуру сваривания в ту или иную сторону. Кислотно-солевые (пикельные) растворы снижают температуру сваривания до $42\text{—}44^{\circ}\text{C}$.

Путем дубления можно добиться устойчивости коллагена к высокой температуре, даже к температуре кипящей воды. Показатель «температура сваривания» используется для оценки продубленности шкур.

Причины различной температурной неустойчивости коллагена во влажной среде связаны с его набуханием (нажором).

Существует зависимость между величиной кислотности, определяющей степень набухания, и температурой сваривания: чем больше набухание, тем меньше температура сваривания.

Из сравнения температуры сваривания воздушносухих образцов шкур в глицерине, ртути и в воде оказалось, что температурная устойчивость образцов в воде значительно меньше. В растворах поваренной соли, препятствующих набуханию, температура сваривания возрастает с повышением концентрации соли. Температура сваривания дермы овчины пикельной выделки в воде составляет 42°C , в 10%-ном растворе поваренной соли — 74°C .

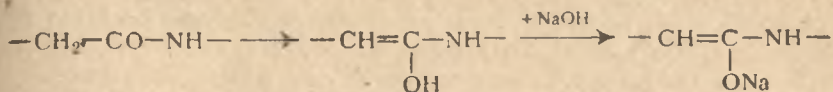
Таким образом, температуру сваривания надо рассматривать как показатель устойчивости коллагена к совместному воздействию температуры и набухания.

Действие на коллаген кислот, щелочей, нейтральных солей, ферментов. Коллаген обратимо взаимодействует с разбавленными кислотами и щелочами, присоединяя определенное их количество, обусловленное образованием солеобразных соединений.

Кислоты в концентрациях, применяемых при обработке меха, взаимодействуют со свободными аминными группами боковых цепей.

При взаимодействии со щелочами происходит присоединение щелочи к карбоксильным группам боковых цепей; наряду с этим возможно дополнительное связывание щелочи пептидной связью,

которая может претерпевать таутомерное превращение, образуя енольную форму:



Кислотная емкость коллагена находится в пределах $82\text{—}94 \cdot 10^{-5}$ г-экв (грамм-эквивалентов) на 1 г белка.

Кислоты и щелочи наряду с химическим взаимодействием с коллагеном вызывают изменение его структуры. Они сводятся к раскрытию пучка на более тонкие составляющие, к возникновению набухания (нажору) и переходу белка в раствор с образованием глубоких продуктов распада.

Наибольшее набухание коллагена отмечается при значениях $\text{pH} = 2,2$ и 12 , наименьшее — вблизи изоэлектрической точки, т. е. при значении pH около 6 .

Нейтральные соли в некоторых случаях вызывают переход коллагена в растворенное состояние. Этот процесс не сопровождается гидролизом, и действие солей сводится главным образом к нарушению побочных связей.

Совместное присутствие кислоты и нейтральной соли вызывает снижение набухания, что использовано в пикельной выделке мехов.

Коллаген с солями тяжелых металлов, альдегидами, танидами, сульфитцеллюлозой дает соединения, устойчивые к действию горячей воды. Это используется при дублении шкур.

Действие окислителей на коллаген изучено недостаточно, хотя известно, что окислительные обработки, например отбеливание перекисью водорода, повторное перекрашивание шкур окислительными красителями, приводит к снижению прочности кожаной ткани.

Протеолитические ферменты вызывают в коллагене следующие изменения. Пепсин разрушает его, переводя в растворимое состояние без заметного образования аминного азота. Папаин разрушает структуру и в меньшей мере производит гидролиз. Трипсин на обработанный коллаген не действует. В случае предварительного набухания в кислотах, а еще лучше в растворе извести, устойчивость коллагена к действию трипсина уменьшается. Характер воздействия трипсина аналогичен воздействию папаина.

8. ЭЛАСТИНЫ И РЕТИКУЛИНЫ

Эластину представляют собой белки, из которых состоят эластиновые волокна дермы. Свойства эластинов изучены в меньшей мере, чем коллагена. Благодаря относительной близости аминокислотного состава этих белков высказывались предположения

о родственности их природы. Особенно схожи свойства колластромина и эластина. Эластин отличается от коллагена монолитностью структуры, невозможностью продольного распада на более тонкие волокна, неспособностью к значительному набуханию (он поглощает всего лишь 25 г воды на 100 г белка). Эластин несравненно более устойчив, чем коллаген, к действию кислот и щелочей, к температуре и неспособен образовывать продукты распада, подобные желатину.

В отличие от коллагена эластин менее устойчив к действию трипсина. В процессах обработки меховых шкур эластины существенных изменений не претерпевают.

Р е т и к у л и н ы образуют вещество ретикулиновых волокон дермы. Их тонкая структура близка к структуре коллагена. Химическая природа изучена недостаточно; известно, что в них содержится цистин (6,6%), аргинин, гистидин и отсутствует тирозин. Оксипролина в них в 2 раза меньше, чем в коллагене. Ретикулины восстанавливают соли серебра; слабо набухают (не более чем на 30%); устойчивы к горячей воде, кислотным и щелочным растворам, трипсину, но разрушаются пепсином.

9. КЕРАТИНЫ

Кератины представляют собой основные белковые вещества, из которых образованы волосная покров и эпителиальные ткани шкуры. К ним относятся и другие покровные ороговелые образования: рога, когти, копыта, перья. Кератины волоса различаются в зависимости от вида животных, возраста и других факторов.

Различное происхождение кератинов заметно выявляется в их аминокислотном составе и свойствах. Кератины характеризуются значительным содержанием оксиаминокислот — серина, циклических аминокислот — триптофана, фенилаланина, тирозина и, наконец, цистина. Присутствие этих аминокислот существенно влияет на химические свойства кератина.

Процесс ороговения с возникновением устойчивого кератина объясняется как постепенное образование —S—S— связей цистина в результате окисления цистеина. Обнаружено, что в кератинах различного происхождения сохраняется между диаминокислотами — гистидином, лизином и аргинином — соотношение 1 : 4 : 12.

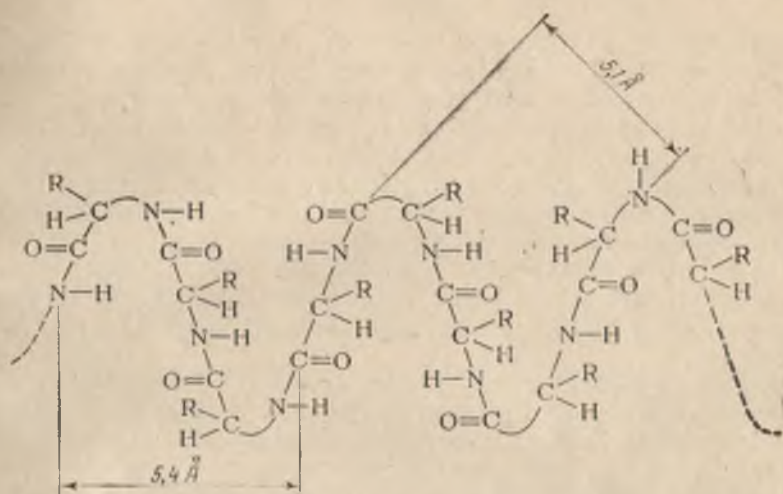
В кератинах установлены следующие периоды повторяемости:

1) вдоль главной оси — 5,1 Å; этот период, в отличие от периодичности в коллагене, при вытягивании во влажном состоянии может увеличиваться в два раза;

2) в поперечных направлениях установлены два периода: первый — 10,2 Å обусловлен расстоянием между аминокислотными остатками боковых цепей, а также цистиновой связью; вто-

рой — 4,5 Å определяется взаимодействием карбонильных и иминных групп пептидных связей в параллельно расположенных цепочках с образованием водородной связи.

Предполагается, что элементарная цепочка имеет спиралевидное строение, которое надо рассматривать в объеме

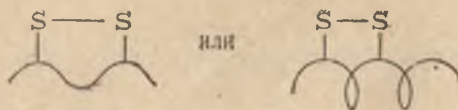


Она в свою очередь скручивается в более усложненную сверхспираль, образованную из трех или семи элементарных цепочек. В семижильном образовании одна из цепочек размещена по центру, а шесть остальных окружают ее, образуя гексагональную систему.

Присутствие сложных аминокислот (цистина, пролина и других) приводит к нарушению упорядоченности цепей. Таким образом, в элементарном строении волоса могут наблюдаться чередования участков с более и менее упорядоченной структурой. Явление продольного растяжения и сверхсокращения волоса в настоящее время объясняется рядом молекулярных перегруппировок именно в неупорядоченных участках кератина. Предлагаемую схему строения молекулы кератина нельзя использовать для объяснения клеточной структуры, а тем более структуры волоса или покровного эпителия в целом. Она, вероятно, может быть отнесена к тонкому строению коркового слоя. В строении кератина кутикулы труднее усмотреть ориентированное расположение цепей.

Особое значение в кератине надо уделить цистину. В силу особенности строения этой аминокислоты, о чем изложено выше, цистин может располагаться между двумя полипептидными цепочками кератина, образуя прочные ковалентные связи между ними.

Возможно наложение молекул цистина вдоль оси цепочки, упрочняющее ее отдельные звенья:



Поэтому многие свойства и особенности кератинов определяются присутствием этой своеобразной аминокислоты.

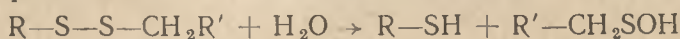
Свойства кератинов. Кератины слабо набухают в воде; с повышением температуры, при добавлении кислот и щелочей набухание возрастает. Кератины выдерживают действие кипящей воды, но с увеличением продолжительности кипячения снижается прочность волокна на разрыв. Существенным свойством кератина является его поверхностная гидрофобность.

Кератины взаимодействуют с кислотами и щелочами; 1 г кератина связывает $82 \cdot 10^{-5}$ г-экв минеральной кислоты и $78 \cdot 10^{-5}$ г-экв щелочи.

Кератины обладают повышенным сродством к бихромовой кислоте, которая способна вытеснять сильные минеральные кислоты из соединения белок—кислота, что используется при крашении меха.

Кислоты даже при повышении температуры не вызывают существенного повреждения кератинов; щелочные обработки быстро их гидролизуют.

Гидролиз цистиновой связи идет с образованием цистеина и сульфеновых кислот:



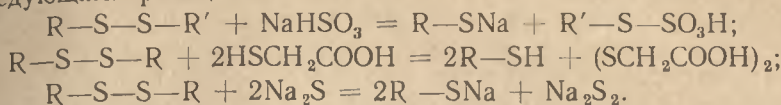
Сульфеновые кислоты в щелочной среде разрушаются, образуя альдегидные соединения и сероводород:



Кератины различного происхождения по-разному относятся к воздействию щелочей. Так, например, распад кератина эпидермиса под действием извести идет быстрее, чем кератина волоса. По-разному воздействует щелочь на казалось бы близкие по структуре кератины выпуклого и вогнутого участков волоса овцы, очевидно, вследствие того, что содержание цистина в них различается в 1,5 раза.

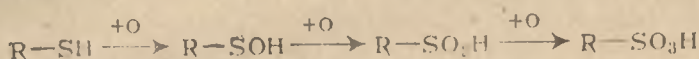
Восстановление и окисление кератинов. Восстановительные и окислительные реакции кератинов обусловлены дисульфидной группой цистина.

Действие восстановителей, в том числе бисульфита, тиогликолевой кислоты, сернистого натрия может быть охарактеризовано следующими реакциями:

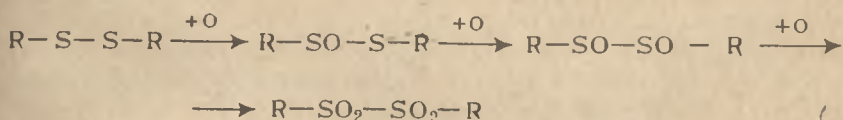


Последняя реакция используется для удаления волоса при работе кожи.

Окисление кератинов может идти следующими путями:
с разрывом дисульфидной связи



без разрыва дисульфидной связи



Разрушающее действие перекиси водорода видно на рис. 19, где показано уменьшение веса волоса в результате щелочного и окислительного гидролиза и содержания в нем цистина после

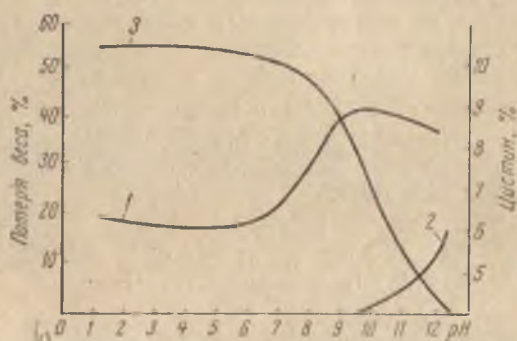


Рис. 19. Кривые, характеризующие разрушение шерсти под действием 0,4%-ного раствора H_2O_2 за 3 ч при $50^\circ C$ в зависимости от pH:

1 — потеря веса в щелочи; 2 — потеря веса в H_2O_2 ;
3 — содержание цистина

предварительной обработки его 0,4%-ным раствором перекиси водорода. Повышение температуры окислительной ванны, содержащей 0,6% перекиси водорода, с 23 до $35^\circ C$ повышает растворимость волоса в щелочи в равных условиях с 9,7% до 13,6%.

Разрыв дисульфидной связи понижает прочность волокна. При последующем воссоздании ее тем или иным способом исходные свойства волокна могут быть вновь восстановлены. В зависимости от нового строения связей, соединяющих пептидные цепи, может меняться гибкость и эластичность волокна.

Таким образом, присутствие в боковых цепях различных групп, способных к химическим реакциям, может привести в известных условиях к созданию новых связей в кератине, в той или иной степени изменяющих его свойства. Методы образования новых связей используются при облагораживании волоса, придания ему устойчивости против скручивания при носке изделия или для создания извитости.

Окислительные и восстановительные воздействия необходимо учитывать и в процессах крашения и отбеливания волосяного покрова шкур. Окислительные реакции стимулируются ультрафиолетовыми лучами, что ускоряет старение волосяного покрова.

Кератины взаимодействуют с солями тяжелых металлов и другими белковыми осадителями.

Двухвалентные соли ртути и бария, а также соли трехвалентного хрома способны «сшивать» разрушенные дисульфидные связи. В этом же направлении действуют формалин и другие альдегиды. Наряду с цистиновыми в образовании новых связей могут участвовать и другие активные группы.

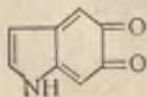
Кератины стойки к действию ферментов. Однако, если разрушить в них дисульфидные связи, действие ферментов возрастает.

Для оценки степени повреждения кератинов в различных обработках используются перечисленные выше способы химических воздействий на дисульфидную связь. Наиболее широко применяется определение устойчивости к действию 0,1 м. раствора щелочи, тиогликолевой кислоты, а также мочевины и бисульфита. Оценка устойчивости кератина в этих обработках осуществляется обычно по потере его веса при установленных условиях (температуре, pH, продолжительности).

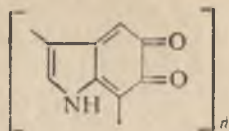
О кератинах эпидермиса известно немного. В их составе установлено присутствие аргинина (6,7%), лизина (5,9%), тирозина (4,1%), гистидина (2,6%), цистина (1,4%).

10. ПИГМЕНТЫ ВОЛОСЯНОГО ПОКРОВА

Меланины, образующие пигменты волосяного покрова, представляют собой продукты ферментативного окисления тирозина. В результате этого образуется красящее вещество — индолхинон



при поликонденсации которого возникают меланины примерно следующего строения

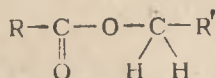


Поскольку тирозин входит в состав кератина, можно предположить, что меланин является также его неотъемлемой составной частью.

Волосной покров одного и того же вида животного, лишенный пигмента, обычно более грубый, менее прочен к растяжению, действию кипящей воды или раствора бисульфита. Меланины не растворимы в воде, стойки к кислотам, щелочам. Они могут быть разрушены сильными окислителями или восстановителями. Пигментированный волос связывает большее количество солей железа, чем непигментированный.

11. ЖИРОВЫЕ ВЕЩЕСТВА И МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ ШКУРЫ

К жирам и жироподобным соединениям (липидам) относятся органические вещества, представляющие собой сложные эфиры, образованные из спиртов и органических кислот. Эти соединения характеризуются эфирной связью:



Среди спиртов, входящих в состав жиров, надо отметить следующие:

глицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ — трехатомный спирт, являющийся составной частью жировых веществ дермы и подкожных мышечных слоев;

высокомолекулярные алифатические спирты — цетиловый $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$, октадециловый $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$, цериловый $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH}$, образующие воскообразные вещества: пчелиный воск, шерстный воск — ланолин, спермацет кашалота — эфир цетилового спирта и пальмитиновой кислоты; холестерин $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OH}$, представляющий собой одноатомный ароматический спирт, содержащийся в жире сальных желез, желчи.

Кроме спиртов в состав жиров входят высокомолекулярные кислоты алифатического ряда:

предельные жирные кислоты — пальмитиновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$, стеариновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ входят в состав твердых жиров; ланоцериновая $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_4$ и ланопальмовая $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_3$ входят в состав жиропота;

непредельные жирные кислоты — олеиновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ распространена в жидких жирах растительного и животного происхождения; гадолеиновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$ и ее изомер эколоиновая кислота; клупанодоновая кислота с пятью двойными связями:



Три последние непредельные жирные кислоты входят в состав жира рыб и морских животных, придавая ему специфический запах.

Наряду с высокомолекулярными в жирах могут присутствовать низкомолекулярные алифатические кислоты (масляная и др.).

Свойства жиров и жироподобных веществ зависят от строения их как эфиров и от природы входящих в их состав кислотных и спиртовых остатков.

К свойствам жиров, определяемых природой их как эфиров, относятся нерастворимость в воде и, наоборот, растворимость в органических растворителях, что связано с отсутствием у этих соединений активных полярных групп. Этим обстоятельством определяется выбор методов обезжиривания шкур.

Жиры способны гидролизываться (омыляться) путем присоединения воды по месту разрыва эфирной связи:



Гидролиз ускоряется в присутствии щелочей, кислот, жирорасщепляющих (липолитических) ферментов. В результате щелочного гидролиза образуются спирт и соль жирной кислоты, называемая мылом.

Одним из существенных свойств жиров является степень их предельности. Предельные спирты и кислоты инертны; единственные реакционные группы их — карбоксил кислоты и гидроксил спирта — образуют в жирах эфирную связь. Присутствие двойных связей повышает способность жиров к присоединению водорода, кислорода, галлоидов, кислот. Прогоркание жиров связано с присоединением кислорода. Этим же объясняется образование жировой гари на жирном сырье.

Окислительные процессы в жирах являются основой при замшемом дублинии шкур. Присоединение водорода (гидрогенизация) используется при производстве твердых жиров из непредельных растительных масел.

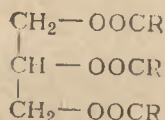
Присоединение к непредельным жирам серной кислоты приводит к образованию сульфированных продуктов, обладающих отличными от жиров свойствами, например способностью образовывать

водные растворы. Они используются в жировых эмульсиях, а также употребляются в качестве моющих средств.

Степень неопределенности жиров оценивается по количеству присоединившегося йода в определенной навеске жира. Количество граммов йода, способного присоединяться к 100 г жира, называется йодным числом. Йодное число жиров наземных животных менее 100, жиров рыб и морских животных достигает 200.

Жиры и жироподобные вещества классифицируются следующим образом.

Собственно жиры — триглицериды жирных кислот: пальмитиновой, стеариновой, олеиновой и др.



Они образуют жиры наземных животных — баранье и свиное сало, жиры рыб и морских животных; содержатся в подкожных слоях и жировых клетках дермы шкур.

Воска — сложные эфиры жирных кислот и одноатомных жирных спиртов или холестерина. В природе они играют защитную роль (например, шерстный жир, пчелиный воск); в эпидермисе содержатся эфиры холестерина и масляной кислоты. Чистый шерстный жир овцы носит название ланолина; он содержит одноатомные высокомолекулярные спирты, холестерин и кислоты — ланопальмовую, ланоцериновую и др.

Фосфатиды — триглицериды, содержащие наряду с жирными кислотами фосфорную кислоту и сложное азотсодержащее соединение — холин. Они имеют важное физиологическое значение при обмене веществ в организме; содержатся в нервной ткани, крови, лимфе, а также сосочковом слое дермы.

Представителем фосфатидов может быть лецитин яичного желтка.

Цереброзиды — соединения жирных кислот с углеводом галактозой и двухатомными аминок спиртами.

Липопротеиды — соединения жиров с белками.

Жировые компоненты шкуры представляют собой балласт, который удаляется в процессах обработки.

Минеральные вещества парной шкуры состоят из поваренной соли, а также из хлористых, сернокислых и фосфорных солей кальция, магния, железа. Содержание минеральных веществ определяется путем сжигания по весу золы, количество которой составляет около 0,5%.

Волосной покров некоторых животных, например тонкорунных овец, содержит значительное количество жиропота, в состав которого входят поташ и различные минеральные соли.

ТОВАРНЫЕ СВОЙСТВА ПУШНО-МЕХОВОГО СЫРЬЯ И ШУБНОЙ ОВЧИНЫ

Перерабатываемое в меховой и овчинно-шубной промышленности сырье подразделяется на меховое сырье — невыделанные шкуры домашних животных и пушнину — невыделанные шкуры животных, являющиеся продукцией звероводческих хозяйств или добываемых охотой, в том числе путем морского промысла.

В меховой и овчинно-шубной промышленности перерабатываются шкуры свыше 50 видов животных.

В общей номенклатуре перерабатываемого сырья наибольшее значение имеет продукция овцеводства — овчина меховая и шубная, каракулево-смушковая группа, шкуры молодняка овец (мерлушка, лямка), а также пушного звероводства.

В этом отношении сырьевые ресурсы меховой промышленности СССР существенно отличаются от номенклатуры сырья дореволюционной России, которое в значительной массе состояло из шкур животных, добываемых охотой.

Наиболее значительным мероприятием в области овцеводства, проведенным в годы пятилеток, является метизация поголовья грубошерстных овец. Это способствовало увеличению количества шкур тонкорунных и полутонкорунных овец.

Каракулеводство, развитое ранее в Узбекской и Туркменской ССР, организовано продвигается в Казахскую ССР, Астраханскую область, некоторые районы Молдавской и Украинской ССР; поставки шкурок этой группы возрастают.

Большое значение имеет переработка кроличьих шкурок, поставщиком которых в значительной мере являются подсобные хозяйства колхозников, рабочих и служащих.

Продукция пушного звероводства по стоимости составляет свыше 15% всей вырабатываемой меховой продукции. Звероводство ведется на фермах специализированных совхозов и некоторых колхозов, которые поставляют шкурки норки, серебристо-черной лисицы, голубого песка, соболя, нутрии. По общему поголовью животных клеточного разведения Советский Союз занимает второе место в мире.

В общем объеме переработки пушно-мехового сырья охотничий промысел диких животных имеет сравнительно небольшой удельный вес. Охотой добывают шкуры белки, красной лисицы, куницы, ондатры, песцов, сурка, колонка, крота, суслика, хомяка, морских животных. Переработка малоценных шкурок весенних видов диких пушных животных (суслика, хомяка, крысы водяной) сокращается, поскольку возросло применение химических средств борьбы с этими вредителями сельского хозяйства.

Некоторые данные, характеризующие удельный вес в переработке различных видов сырья, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Удельный вес различных видов сырья, используемого
в меховой промышленности, %

Наименование	По стоимости шкур	По площади шкур
Меховое сырье	79,1	94,4
В том числе:		
продукция овцеводства:		
меховая овчина	30,0	47,3
шубная »	11,6	29,5
каракуль, смушка	16,7	1,4
лямка, мерлушка	0,6	1,6
продукция кролиководства	19,9	13,9
» прочих видов животно- водства	0,3	0,7
Продукция пушного звероводства	15,6	0,6
» охотничьего промысла . .	5,3	5,0
В том числе зимние виды пушнины	3,0	1,0

1. МЕХОВОЕ СЫРЬЕ

Меховая овчина. К меховой овчине относятся шкуры тонкорунных, полутонкорунных и полугрубошерстных помесных пород овец, полученных в результате скрещивания тонкорунных



Рис. 20. Строение шкуры тонкорунной овцы
(по А. М. Зубину)

овец с грубошерстными. Заготавливается овчье меховое сырье главным образом на востоке и юге Советского Союза — в Казахской ССР, Сибири, Северном Кавказе, Украинской ССР.

Шкуры овец характеризуются мягким и рыхлым кожным покровом (рис. 20). Коллагеновые волокна дермы расположены петлеобразно. Сосочковый слой густо пронизан волосными ка-

палами, в силу чего сосочковый и сетчатый слои четко разграничены. В некоторых случаях между этими слоями обнаруживаются пустоты, что служит причиной «отдушистости». При наличии этого порока могут образоваться переломы и отслаивание более слабого сосочкового слоя вместе с эпидермисом.

В дерме и подкожных мускульных слоях вкраплены значительные жировые отложения.

Шкуры тонкорунных овец обладают тонким, густым и извитым волосиным покровом, преимущественно белого цвета, состоящим из пуховых волос, расположенных группами с общим волосиным каналом. Волосиный покров покрыт жиропотом.

У чистопородных овец тонина волоса около 25 мк, у полугрубошерстных — 27—35 мк.

Густота волоса (т. е. количество волос, находящихся на 1 мм²) мериносовых овец свыше 38, цигаев — свыше 28. Извитость волоса тонкорунных овец достигает 10—13 изгибов на 1 см длины.

Помесные овцы имеют неоднородный волосиный покров. В табл. 3 показано процентное соотношение волос полутонкорунных и полугрубошерстных овец.

Таблица 3

Примерный состав (%) волосиного покрова помесных овец по тонине
(по А. Н. Машкову, ВНИИМП)

Наименование волос	Тонина, мк	Меринос-длиннощеховые	
		полутонкорунные	полугрубошерстные
Тонкий пух	До 25	67,3—81,4	63,9—66,4
Пух	25—35	28,1—17,0	22,2—25,0
Промежуточный волос	35—45	3,6—1,3	6,9—5,8
Тонкая ость	45—65	1,2—0,25	4,6—2,5
Средняя »	65—75	—	2,5—0,4
Грубая »	Свыше 75	—	0,02

Волосиный покров помесных овец по сравнению с тонкорунными менее однороден по густоте на различных топографических участках; в хребтовой части он более густой, на краях редковатый.

Овчины различаются:

по возрастным признакам, от которых зависит размер шкур, — старица площадью свыше 45 дм² и молодой — 18—45 дм²;

по длине волосиного покрова — шерстные с длиной шерсти свыше 5 см, полшерстные — с длиной шерсти 2—5 см и голяки — менее 2 см;

по времени забоя — осеннего (наиболее ценные) и весеннего (менее ценные, отличаются непрочно сидящим, зачастую свойлаченным, матовым волосиным покровом и ослабленной дермой).

Овчины подразделяют на три сорта в зависимости от поврежденности пороками — наличия дыр и разрывов, болячек, плешин, ослабления волосяного покрова, выхватов шерсти, переломов лицевого слоя, пораженности молью и кожеедом, прирезей мяса и сала и др.

Шкуры поступают законсервированными мокросолением, сухо-солением, пресносухим или кислотнo-сoлевым способами.

Из овчин вырабатывают преимущественно разнообразную окрашенную продукцию, которая используется для изготовления различной одежды и головных уборов.

Шубная овчина. Шубные овчины получают из шкур грубошерстных пород овец и первых поколений овец помесных при скрещивании грубошерстных с тонкорунными. Шубные овчины подразделяются на основные категории: романовские, русские, степные.

Романовские овчины вырабатывают из шкур овец романовской породы и их помесей с русской породой. Они отличаются особенно красивым, густым, мягким, длинным волосяным покровом косицеобразного строения, преимущественно серого цвета, и характеризуются большей длиной (перерослостью) пуховых волос по сравнению с остевыми. Длина косицы 5—10 см; соотношение остевых волос к пуховым в среднем 1 : 5.

Кожевая ткань романовских овец плотная, нерыхлая и нежирная, мягкая и легкая. Овцы 5—6-месячного возраста с первичным волосяным покровом называются поярком.

Русские овчины после романовских признаются лучшими по качеству, соотношению острого и пухового волоса. Волосяной покров их более разнообразен по окраске, кожная ткань прочная, средней толщины, жирная, ее строение приведено на рис. 21.

Русские овчины подразделяются на три группы, в зависимости от группы овец, из шкур которых они выработаны: 1) короткохвостые-тощехвостые; 2) длиннохвостые-тощехвостые; 3) жирнохвостые.

Первая породная группа овец распространена в северной и центральной областях Союза. Из шкур этих овец получают сравнительно некрупные овчины с хорошим качеством воло-



Рис. 21. Строение шкуры грубошерстной овцы

сяного покрова; соотношение остевых и пуховых волос примерно 1 : 5.

Пуховой волос сравнительно тонкий — около 22 *мк*, остью волос имеет толщину 65 *мк*; густота шерстного покрова около 30 волокон на 1 *мм*².

Вторая породная группа овец разводится преимущественно в центральных и южных областях РСФСР и в Украинской ССР.

Качественные показатели овчин из шкур этой породной группы овец уступают овчинам первой породной группы в связи с более высоким содержанием ости, более редкой опушенностью — 22 волокна на 1 *мм*²; пуховой волос несколько более грубый, толщиной 25 *мк*. Кожевая ткань плотная, нежирная.

Третья породная группа овец распространена в южных районах РСФСР, Украинской ССР, на Кавказе и в Закавказье, на Дальнем Востоке, в Бурятской АССР. Овчины из шкур этой группы овец обладают большим разнообразием свойств. Они характеризуются более рыхлым строением, жиренностью кожной ткани, большей толщиной и размерами. Характерным дефектом этих овчин является отдушистость — значительная рыхлость дермы вследствие присутствия в ней жировых отложений. Толщина пуха 20 — 23 *мк*, остового волоса — 51—75 *мк*.

Степные овчины получают из шкур курдючных пород овец, разводимых в Заволжье и Нижнем Поволжье, на Северном Кавказе, в Украинской ССР, Казахской ССР и республиках Средней Азии.

Эти овчины крупного размера, с густым волосным покровом, состоящим из тонкого пуха (16—30 *мк*), большого количества грубой ости, сухого и мертвого волоса, который отличается большей толщиной сердцевинного слоя и ломкостью.

Кожевая ткань утолщенная, рыхлая, со значительными жировыми отложениями, достигающими 30% от ее веса. По этой причине отдушистость выражена особенно заметно.

Волосной покров всех групп грубошерстных овчин имеет обычно косичное строение; нижняя часть косицы (кроме романовских овец) состоит из остового и пухового волоса, верхний ярус — преимущественно из остевых волос.

Шубную овчину подразделяют на четыре сорта в зависимости от пороков и их размеров. Шубная овчина используется для изготовления разнообразной так называемой «нагольной» одежды — пальто, полшубков, бекеш, характерной особенностью которых является расположение шкур волосным покровом внутрь одежды.

Каракулево-смушковая группа мехового сырья. К данной группе относятся каракуль, яхобаб, каракульча, смушка. Сюда относятся также шкуры ягнят помесных овец, получаемых при скрещивании чистопородных каракульских овец с грубошерстными.

К а р а к у л ь — шкуры ягнят каракульской овцы, забитых в первые три дня с момента рождения. **Я х о б а б** — шкуры ягнят в возрасте до одного месяца. **К а р а к у л ь ч а** — шкуры выпоротков. **С м у ш к а** — шкуры ягнят смушковых пород овец в возрасте нескольких дней.

Каракулеводство наиболее распространено в среднеазиатских республиках и низовьях Волги.

Шкура каракульской овцы сходна по строению (рис. 22) со шкурой грубошерстной овцы; волосяные сумки извиты и расположены глубоко в толще дермы. Волосяной покров густой, пронизы-



Рис. 22. Строение шкуры каракуля (по А. М. Зубину)

вает сосочковый слой, имеющий рыхлое строение; при обработке может отслаиваться от сетчатого слоя или образовывать переломы. Коллагеновые волокна дермы имеют петличное строение. Жировые отложения в шкуре каракульской овцы развиты слабо. Густота волосяного покрова 18—37 волос на 1 мм².

По расположению и форме завитков волоса каракуль ценится особенно высоко. Его волосяной покров подразделяется на вальковатый, бобовидный, горошковидный, кольчатый, штопорообразный, муаристый.

Волосяной покров яхобаба рыхлый, с относительно расплетистыми завитками.

Каракульча отличается низким, но весьма интересным и ценным муаристым и глянцевым волосяным покровом.

Помесный каракуль и смушка имеют волосяной покров, несколько уступающий волосяному покрову чистопородного каракуля по форме извитости, густоте и шелковитости.

Шкуры каракуля, яхобаба и каракульчи (каракулевая группа) консервируют квашением и сухосолением, а смушки — высушиванием.

Шкуры, имеющие красивую натуральную окраску — серую, коричнево-золотистую (сур), коричневую, выпускают в неокрашенном виде, основную массу шкур окрашивают в черный цвет.

Сортировка шкур каракулево-смушковой группы основана на оценке формы извитости волоса.

Черный каракуль, в отличие от общепринятого подразделения по сортам, сортируют на три основные группы в зависимости от формы завитков — жакетную, кавказскую и ребристо-плоскую, которые в свою очередь подразделяются на 21 сортовую подгруппу, охватывая все разнообразие форм и переходов извитости волоса. Остальные разновидности рассматриваемой группы мехового сырья сортируют более упрощенно по тем же признакам обычно на три сорта.

Помимо сортности, характеризующей качество завитков, шкуры подразделяются по группам дефектности на нормальные, малого, среднего и большого дефекта в зависимости от наличия и распространения швов, разрывов, вытертых мест, деформированного волоса, переломов кожной ткани и др.

Из шкур каракулево-смушковой группы изготавливают высокоценные манто, жакеты, воротники, головные уборы.

Шкуры ягнят (лямка, мерлушка). В эту группу мехового сырья входят шкуры ягнят тонкорунных и помесных овец (лямка), грубошерстных овец, кроме каракульских (мерлушка), трясок — шкуры молодняка свец с сохранившимся утробным волосом, еще не проходившим стрижки. К этой группе можно отнести также близкие по своим свойствам шкуры козлят (меховой козлик).

Эти шкуры имеют волоса́ной покров, значительно уступающий каракулю и смушке: более редкий, без хорошо оформленных завитков, муаристый или расплетистый. Кожевая ткань обычно рыхлая и тонкая; по своему строению близка описанному выше строению шкуры каракуля.

Сырье мерлушковой группы консервируют пресносухим и суходоленым способами; сортируют его по сортам и группам дефектов.

Лямка, мерлушка, козлик, трясок выпускаются в выделанном виде или окрашенными в различные цвета для изготовления манто, жакетов и головных уборов.

Шкуры кролика и кошки. Эти виды сырья можно объединить в одну группу по сравнительно плотному строению кожного покрова и вследствие этого близким приемам обработки. Для получения черной окраски используют одинаковые приемы крашения и отделки.

Шкуры кролика и кошки консервируют пресносухим способом.

Шкуры кролика имеют площадь 7—16 дм² и различаются по следующим признакам:

по окраске волоса́ного покрова — шиншилла, белый, серый, шампань, серо-заячий, рекс, беспородный;

по густоте волоса́ного покрова — полноволосые с густым развивающимся волосом и редковолосые с незначительным содержанием пухового волоса.

Полноценные густоопушенные шкуры получают при зимнем забое взрослых животных в возрасте 6—8 мес.

Строение кожного покрова кролика показано на рис. 23. Сосочковый слой дермы хорошо развит и построен из горизонтально расположенных коллагеновых пучков. Волосыные луковицы находятся непосредственно под эпидермисом.

В зимний период кожная ткань у кролика наиболее утонена, сетчатый слой хорошо развит, корни волос закрыты и лишены сердцевин. Для весенне-летнего периода характерно развитие мальпигиева слоя дермы с одновременным началом линьки; последняя связана с частичным выпадением волос, размежеванием корня и сосочка волоса. Осенью происходит формирование новых волос и наблюдается постепенный переход к состоянию зимнего периода.

Волосыной покров кролика образован направляющими и остевыми волосами и тонким пухом. Направляющий волос обладает длиной 38—42 мм с веретенообразным концом; толщина его 117—130 мк; сердцевина многоядерная. Остевой волос длиной 34—38 мм, толщиной 100—108 мк; слабо изломан; поперечное сечение гантелевидное. Пуховой волос длиной 24—27 мм, толщиной 13—16 мк; имеет одноядерную сердцевину.

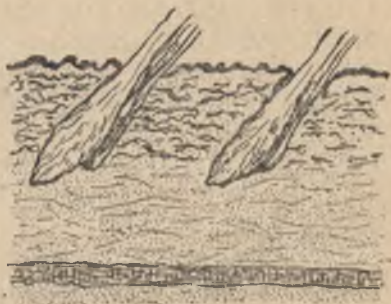


Рис. 23. Строение шкуры кролика (по А. М. Зубину)

Волосыной покров образуется из групп, состоящих из одного направляющего (или острого) волоса и трех пучков пуховых волос по 7—10 волокон в каждом. В шкурах I сорта на 1 мм² площади приходится до 220 волос, II сорта — 50—120.

Шкуры кошки и кролика близки по строению. Эти шкуры подразделяются на три сорта, а также на нормальные (бездефектные) и на три группы дефектности.

Из первосортных шкур кролика и кошки вырабатывают имитацию котика, нутрии. После удаления острого волоса поверхность волосыного покрова получается однородная, ровная, блестящая.

Длинноволосые имитации соболя, куницы и т. п. обычно изготовляют из шкур кролика более низких сортов.

Наиболее пригодны для крашения в светлые тона шкуры кроликов: белого, шиншиллового, серо-заячьего.

Шкуры шиншиллового кролика, кошки тигровой расцветки с красивой естественной окраской волоса выпускаются в натуральном виде для изготовления разнообразных изделий: манто, жакетов, воротников, головных уборов.

Шкуры собак, жеребят, телят. Наибольший интерес представляют шкуры северных собак, имеющих густой, мягкий волосаной покров, который по теплозащитным свойствам может быть поставлен на одно из первых мест. Из этих шкур шьют изделия, пригодные для носки в условиях севера, а также меховые пиджаки, теплую обувь.

Шкуры собак консервируют высушиванием; выделка их осуществляется дублением. В зависимости от естественной окраски волоса эти шкуры выпускают в натуральном или окрашенном виде.

К I сорту относят шкуры с густым, высоким и мягким волосом, к III сорту — редковолосые.

Для переработки в меховой промышленности используются шкуры жеребят (жеребок), телят (опоек) и оленей (пыжик, неблюй). Эти шкуры имеют первичный, еще не подвергавшийся линьке волосаной покров: у жеребка и опойка низкий и блестящий, зачастую с красивым муаром, у пыжика высокий и пушистый. Количество этих шкур незначительное, хотя они и представляют интерес для производства меховой одежды и головных уборов.

2. ПУШНИНА

Под пушниной подразумевается группа шкур пушных животных, охватывающая свыше 40 их видов. В зависимости от времени забоя (охоты) пушнина подразделяется на зимние и весенние виды.

Зимние виды пушнины. К зимним видам пушнины относятся особенно ценные шкуры норки, соболя, куницы, лисицы серебристо-черной и красной, песца голубого и белого, колонка, белки, волка, дикой кошки, выдры, ондатры, нутрии и др. Эти шкуры характеризуются прекрасной опушенностью и высокой износостойкостью. Наибольшее практическое значение имеют шкуры норки, серебристо-черной лисицы, голубого песца, поставляемых звероводческими совхозами, а также ондатры и белки. Консервирование шкур производится пресносухим способом.

Шкуры норки подразделяются на получаемые от животных клеточного разведения и диких. Первые отличаются более крупными размерами, густым волосаным покровом. Наряду со стандартной коричневой окраской разводятся норки самых разнообразных расцветок — от почти черных до белых, серых, голубых и бежевых. Удельный вес норки клеточного разведения в заготовках и переработке непрерывно возрастает.

Шкуры соболя отличаются по качеству волосаного покрова в зависимости от района обитания. Лучшими кряжами *

* Кряжем объединяются группы пушных животных, характеризующие общими биологическими признаками, зависящими от районов их распространения.

считаются Баргузинский и Якутский. Шкуры соболя получают также от животных клеточного разведения.

Шкуры куницы подразделяются на мягкую и горскую. Первые добывают в северных районах СССР, горские — на Кавказе и Украине. Эти шкуры заготавливают преимущественно в зимнее время года.

Шкуры лисиц имеют густую опушенность; поступают из различных районов СССР; различаются по окраске волосяного покрова: красная, сиводушка, крестовка, черно-бурая, серебристо-черная. Последний вид является продукцией звероводства и ценится за своеобразное опушение — красивую подпушь различной интенсивности серо-голубых оттенков и развитую ость с чередующейся черной и белой расцветками. Окраска волосяного покрова красных лисиц также изменяется в широких пределах: от огненно-красной окраски лисицы-огневки до серовато-коричневой окраски менее ценной среднеазиатской лисицы.

Группа зимних волос красной лисицы состоит из направляющего волоса, вокруг которого расположены пучки волос, состоящие из одного острого и 60—75 пуховых.

Шкуры лисиц красных различных краёв различаются по мягкости волосяного покрова и его способности свойлачиваться. Шкуры северокавказских и украинских лисиц обладают грубой остью, что предохраняет подпушь от свойлачивания. Шкуры лисиц семипалатинских и семиреченских, наоборот, имеют мягкий волосяной покров.

Консервируют рассмотренные шкуры высушиванием.

Шкуры норки, соболя, куницы, серебристо-черной и ценных краёв красной лисицы выпускаются с сохранением естественной окраски волосяного покрова. Краёв красной лисицы более низкой стоимости подлежат окраске в различные цвета или стрижке. Часто указанную пушнину обрабатывают трубкой с сохранением голов, лап, хвоста, без распарывания по череву.

Эти шкуры используются преимущественно для изготовления женских воротников, горжетов, пелерин, шляп.

Шкуры белки поступают из Сибири, Урала, северных и центральных областей Европейской части СССР. Сибирские краёв более ценны.

Лучшими считаются густоопушенные шкуры серо-голубого цвета, без коричневых волос («горбопылости»).

Белка сменяет волосяной покров два раза в году. Зимний период характеризуется тонкими дермой и эпидермисом; сетчатый слой четко выражен, он имеет горизонтальную вязь коллагеновых волокон.

Летом волосяной покров белки редкий: от 4 до 9 волос в группе вместо 12 волос зимой.

С сентября по октябрь происходит смена волосяного покрова, связанная с ростом зимних волос.

Шкуры белки поступают в виде чулка. Обработка их производится в нераспоротом виде для сохранения черев, используемых отдельно от хребтовой части.

Шкуры белки прочные и плотные, поэтому их обрабатывают методами, способствующими разрыхлению дермы.

Лучшие шкуры с серым волосным покровом выпускаются в натуральном виде, сильно горболысые — окрашивают.

Сортировка шкур ведется с учетом кряжа, окраски, густоты и состояния волосного покрова, а также по группам дефектности.

Из шкур белки и из отдельных ее частей изготавливают верхнюю женскую и детскую одежду.

Шкуры других зимних видов животных менее ценны. Представляют интерес шкуры волка и шакала, обрабаты-

ваемые аналогично шкурам собаки; шкуры колонка по качеству, назначению и способам обработки схожи с ценной пушниной; шкуры дикой кошки близки по строению и внешнему виду шкурам кошки домашней.

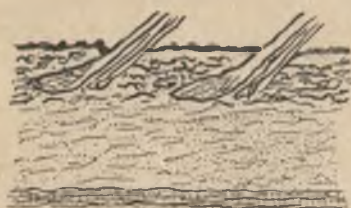


Рис. 24. Строение шкуры зайца-беляка (по А. М. Зубину)

Шкуры зайца-беляка, добываемого на севере и в средней полосе СССР, обладают густым волосным покровом белого цвета. Лучшими считаются шкуры уральского

зайца-беляка, наиболее крупные по размеру, с густой опушенностью. Строение шкуры зайца-беляка показано на рис. 24.

Шкуры животных осеннего забоя более редковолосые и окрашены в бурый цвет. Толщина пухового волоса — 12—14 мк. Кожевая ткань тонкая и легко рвется, что затрудняет удаление подкожных мускульных слоев. Сортируют шкуры на три сорта и по группам дефектов.

Выпускают шкуры в неокрашенном и окрашенном виде; предназначаются они для изготовления детских пальто и головных уборов.

Шкуры водоплавающих животных — ондатры, нутрии, выдры — вырабатывают с сохранением естественного состояния волосного покрова или с удаленной остью, аналогично обработке шкур кролика. Эти шкуры окрашивают также в черный (под котик) и коричневый цвета.

Шкуры поступают снятыми трубкой и иногда обрабатываются в таком виде для сохранения хорошо опушенного черева.

Существенное внимание уделяется сортировке этого сырья, поскольку линька у водоплавающих животных происходит более усложненно, чем у наземных.

Весенние виды пушнины. В данную группу входят шкуры животных, которые проводят зимнее время в спячке. Заготавливают

шкур весной после окончания спячки животных, до наступления периода линьки.

Шкуры сурка и тарбагана заготавливают в Средней Азии, на Алтае, в Казахстане, Заволжье. Они отличаются высоким и густым волосным покровом, большими размерами; являются хорошим сырьем для выработки различных цветных имитаций, используемых при изготовлении манто и жакетов. В процессе окрашивания может возникнуть разнотонность окраски, которую устраняют «верховым» крашением.

При обработке учитывают глубокое залегание волоса, свойственное строению шкур животных, забиваемых весной (рис. 25).

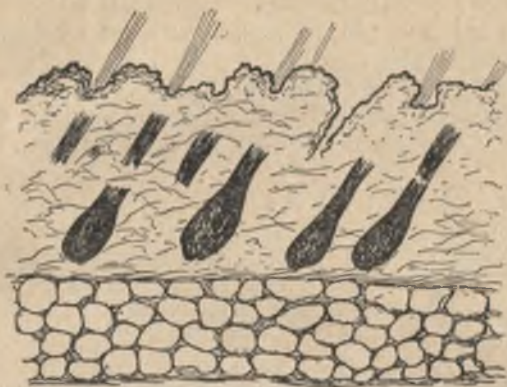


Рис. 25. Строение шкуры сурка (по А. М. Зубину)

Сортируют шкуры по кряжам, размерам (три группы), сортам (три сорта) и по группам дефектов.

Шкуры суслика подразделяются на несколько видов: шкуры суслика южного и крапчатого имеют низкий волосной покров и самый мелкий размер;

шкуры суслика заволжского и сибирского более крупного размера и с лучшей опушенностью;

шкуры суслика песчаника обладают более высоким качеством, чем шкуры других видов суслика.

Мех суслика недолговечен в эксплуатации, но в связи с дешевой представляет некоторый интерес для изготовления недорогой верхней женской и детской одежды. Полноценные шкуры окрашивают в коричневый цвет.

Шкуры с наличием линьки подвергаются пятнистой окраске трафаретным способом.

Шкуры хомяка заготавливают в Заволжье, Урале, в центральных районах СССР, Западной Сибири, Казахстане и на Кавказе. Шкуры хомяка являются хорошим сырьем для изготовления дешевых меховых изделий. Они обладают легким, мягким,

хотя и недостаточно прочным кожным покровом, густой опушенностью. В хребтовой части шкура рыжевато-серого цвета, на череве — черного, с белыми пятнами на боках. Встречаются шкуры с ровной темно-коричневой окраской.

Шкуры хомяка выпускаются в натуральном виде или окрашенными в коричневый цвет.

По свойствам волосяного покрова к шкурам хомяка приближаются шкуры крысы водяной и медведки.

Обработка шкур хомяка близка к обработке шкур суслика. Шкуры крота подразделяются по краям на европейские, сибирские и кавказские. Шкуры характеризуются однородным, низким, мягким, тонким и блестящим волосяным покровом серой или серо-буровой окраски. Кожный покров крота (кроме кавказского) прочный, плотный с характерной утолщенной кромкой, которая подлежит сострагиванию.

Шкуры крота окрашивают в серый и черный цвета; используют для изготовления женской и детской верхней одежды, шляп и отделок.

Шкуры бурундука из-за своеобразной окраски волосяного покрова (пять продольных черных полосок на желтом фоне) используются для выработки детских верхних изделий. Поэтому они выпускаются в неокрашенном виде. Этот вид мехового сырья заготавливается в северных районах европейской и азиатской частей СССР.

Консервируют шкуры весенних видов преимущественно пресно-сухим способом; полуфабрикат выпускается пластом.

Сортировка мелких шкур (суслика, хомяка, крысы, бурундука) упрощена, так как для них нет сортовых подразделений. Эти шкуры сортируют только по признакам дефектности.

3. ШКУРЫ МОРСКИХ ЖИВОТНЫХ

К этой группе сырья относятся шкуры морского котика и тюленей. Их особенность заключается в сильной зажиренности, что осложняет обработку.

Шкуры по этой причине нестойки в хранении; волосяной покров с течением времени может приобретать желтую окраску, образованную продуктами окисления жиров. В кожной ткани отмечается развитие эластиновых волокон, которые густо оплетают волосяные сумки и образуют переплетение в сетчатом слое. Это создает специфические трудности при обработке данного сырья.

Шкуры морского котика добывают на островах Охотского моря; они отличаются высокой прочностью и красивым волосяным покровом.

Лучшая продукция получается от молодых животных в возрасте 3—4 лет. Волосяной покров котика образован из нежного пухового волоса и грубой ости, удаляемой обычно при обработке.

Волосяной покров окрашивают в черный или коричневый цвета. Меха морского котика предназначаются для изготовления воротников и головных уборов.

Шкуры тюленей заготавливают в северных морях, в Каспийском море и на Байкале. По возрасту звери подразделяются на белька, сиваря и тюленя.

Шкуры детенышей — бельков отличаются глянцевитым, длинным, мягким остевым и густым пуховым волосом белого или кремового цвета.

Шкуры сиваря (серки) с полностью сменившимся волосяным покровом имеют низкий, глянцевитый, грубый волос сероватого цвета.

Шкуры взрослых особей (тюленей и нерп возрастом свыше 1½ лет) — крупного размера, обладают уплотненной кожной тканью, по внешнему виду волоса близки к предыдущей группе.

Шкуры подразделяют на три группы дефектов; кроме того, шкуры белька сортируют на два сорта. Специфическим дефектом является пожелтение волосяного покрова вследствие окисления жира.

Наибольшую ценность представляют шкуры бельков, из которых получают имитации бобра для изготовления воротников. Шкуры сиваря и тюленя в натуральном виде и окрашенные используются для изготовления верхней одежды и головных уборов.

Консервируют шкуры этой группы мокрым соленым способом.

4. ПЕРВИЧНАЯ ОБРАБОТКА ШКУР

После забоя животного шкуру снимают с тушки. Наиболее распространена съемка пластом (пластиной). На шкуре по череву делают один продольный и два поперечных разреза через передние и задние лапы, после этого отделяют шкуру от тушки.

Съемка шкур трубкой и чулком применяется, если необходимо сохранить в целости череву. Такими способами снимают шкуры пушных животных, пыжа, кролика.

При съемке трубкой шкуру надрезают в огузочной части и по задним конечностям и сдирают с тушки, выворачивая мездринной стороной наружу.

При съемке чулком разрезают шкуру по линии рта. Чаще практикуется съемка шкур трубкой.

К недостаткам этих способов съемки шкур следует отнести усложнение консервирования, возможность бактериальных повреждений, затруднение контроля за сохранностью и затруднение оценки сортности.

После съемки шкуры обезжиривают путем срезания, или соскабливания, прессования, а также путем поглощения жира глиной, опилками или другими адсорбентами.

Консервирование шкуры создает условия, препятствующие развитию гнилостных микроорганизмов и плесеней. Это достигается путем обезвоживания шкуры или обработкой ее антисептиками.

При консервировании стремятся сохранить неизменными основные белковые составные части шкуры, чтобы при последующей обработке можно было легко восстановить все свойства, которые присущи парному сырью. Исключение из этого общего правила составляет консервирование квашением и кислотно-солевым способом, при которых происходят существенные структурные и химические изменения кожаной ткани.

Наибольшее применение имеют способы консервирования: высушиванием — пресносухой способ консервирования; обработкой поваренной солью или смесью поваренной и какой-либо кислой соли — мокросоленный способ консервирования; сочетанием обоих предыдущих способов — сухосоленный способ консервирования.

Пресносухой способ консервирования применяется для обработки пушнины и многих видов мехового сырья. Он основан на удалении из шкуры влаги высушиванием до влажности 10—14%. Высушивают шкуры летом на воздухе под навесами, зимой — в сушильных помещениях, снабженных вентиляцией. Шкуры перед сушкой расправляют на правилах или рамах.

Несоблюдение условий сушки может привести к возникновению пороков, трудно исправимых при дальнейшей обработке. При сушке без правил (комовой) шкура съеживается, коробится, теряет симметричность контура, неравномерно поглощает отмочный раствор.

Сильное обезвоживание нарушает способность белков дермы обводняться в отмоке (скляность).

Резкое температурное воздействие на шкуру или окисление жиров шкуры и связанное с этим разогревание образуют «гарь», обуславливающую возникновение необратимых изменений белков дермы, которые могут сделать сырье непригодным для обработки.

Замедленная, неравномерная или несвоевременная сушка приводит к развитию гнилостных микроорганизмов, прелости и ослаблению связи волоса с дермой. Однако выполнение консервирования этим способом несложно. Высушенные шкуры удобны для сортировки и при перевозке; это сырье может храниться длительное время.

Мокросоленный способ консервирования заключается в обработке шкур концентрированным раствором поваренной соли. Вызывая торможение бактериальных процессов, поваренная соль обезвоживает шкуры, что в свою очередь повышает их стойкость.

Консервирование выполняется пересыпанием шкур поваренной солью, иногда с добавлением антисептиков, или погружением

в солевой раствор (тузлук), после чего шкуры укладывают в штабеля и пересыпают солью.

Эти шкуры менее устойчивы к действию микроорганизмов, в особенности в летнее время. Для длительного хранения их высушивают, переводя в сухосоленое состояние.

Сортировка и перевозка мокрых и тяжелых шкур усложнена. Однако это окупается облегчением обводняемости и отсутствием пороков, возникающих при пресносухом консервировании (гари и скляности).

Мокросоленый способ применяется для консервирования крупных и плотных шкур: овец, собак, тюленей, морских котиков.

Сухосоленый способ консервирования выполняется путем обработки шкур поваренной солью и последующим высушиванием; имеет преимущества обоих рассмотренных выше способов и применяется при обработке овчины, каракуля, мерлушки.

Кроме перечисленных способов консервирования применяется консервирование квашением и кислотно-солевое.

К в а ш е н и е м консервируют каракуль. Достижение сохранности шкур сопровождается изменениями кожной ткани, вследствие чего квашение следует рассматривать как разновидность выделки.

Консервирующее действие квашения заключается в насыщении кожной ткани органическими кислотами и поваренной солью; молочнокислая микрофлора кисильного раствора угнетающе действует на гнилостные бактерии (подробнее см. гл. VIII).

К и с л о т н о - с о л е в о е консервирование заключается в подавлении бактериальных процессов путем применения смеси поваренной соли, алюминиевых квасцов и хлористого аммония, сушка шкур не требуется. Подобно квашению при этом способе консервирования достигается выделка кожной ткани; такие пороки, как скляность, гарь и прелость, не образуются. Однако техника консервирования, применяемая в настоящее время, не всегда создает должную равномерность распределения консервирующей смеси на различных шкурах или различных топографических участках шкуры: контроль обработки усложнен.

5. ХРАНЕНИЕ СЫРЬЯ

Хранят сырье в сухих, прохладных, вентилируемых помещениях, лучше, если помещение имеет холодильные установки. Шкуры рассортировывают на однородные группы и укладывают в штабеля или подвешивают связанными в бунты.

При длительном хранении их периодически перебирают и обрабатывают противомольными препаратами. Соответствующими средствами ведется борьба против кожеедов, крыс.

При хранении пресносухого и сухосоленого сырья соблюдают установленную влажность воздуха. При относительной влажности воздуха выше 65% содержание влаги в сырье возрастает, создавая условия, способствующие развитию бактерий и плесеней. Мокросоленые шкуры хранятся в прохладных складах.

6. СЫРЬЕВЫЕ СТАНДАРТЫ

Сдача-приемка сырья производится на основе стандартов, характеризующих основные показатели и качественные требования поставляемого сырья.

Стандарт дает описание кряжа, сортности, размеров, дефектности; в нем учитываются специфические особенности окраски волосяного покрова, способ съемки шкур, методы консервирования; особенности шкур, не подлежащих переработке на меховую продукцию. Сортность шкуры представляет собой главный признак, определяющий ее стоимость. Сортность устанавливается на основании оценки состояния волосяного покрова, его густоты, пышности, степени развития. Шкуры лучших сортов получают от животных, забитых в зимний, позднеосенний или ранневесенний сезоны.

Полному развитию волосяного покрова соответствуют достаточная плотность кожной ткани, тон окраски ее ровный без синевы. Шкуры худших сортов имеют более редкий или с меньшей опушенностью волосяной покров, синеватость дермы.

Сортность шкур с завитковым волосом определяется качеством и формой завитка. Большинство видов пушно-мехового сырья подразделяется на 3—4 сорта.

Дефектность шкур определяется по наличию различных пороков (прижизненных или возникающих при первичной обработке и хранении) — разрывов, подрезей, плешин, недостающих частей, закусов (на шкурах кролика), переломов сосочкового слоя и эпидермиса (на шкурах каракулевой группы), плохой обезжиренности, кровоподтеков, неправильного консервирования. Различают шкуры нормальные, малого, среднего и большого дефектов.

В зависимости от сортности и дефектности стандартами предусматривается система скидок. Скидки устанавливаются по отношению к нормальному сырью, качество которого (зачет) принимается за 100%. Это позволяет определить величину зачета партии сырья путем подсчета размеров скидок по отношению к тому же количеству первосортного и бездефектного (100%-ного) сырья.

Наиболее широко приняты следующие размеры зачетов. По сортам: II — 75%, III — 50%; по дефектам: малый дефект (м. д.) — 90%, средний дефект (с. д.) — 75%, большой дефект (б. д.) — 50%. Общий зачет по сорту и дефектности определяется перемножением соответствующих зачетов, отнесенных к зачету полноценных шкур, так называемой «головке». Например, шкуры II сорта

б. д. имеют зачет $\frac{75.50}{100} = 37,5$. Аналогично этому подсчитывают зачет по сдаваемой партии шкур. Расчеты стоимости шкур производятся согласно ценам, установленным преискурантом.

Глава IV

ОСНОВНЫЕ УСЛОВИЯ ПОСТРОЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОБРАБОТКИ ШКУР

Меховая промышленность перерабатывает широкий ассортимент сырья. Шкуры различаются по размерам, толщине кожной ткани, жирности; по густоте, длине, извитости и окраске волосяного покрова; их выпускают в натуральном виде и окрашенными в различные цвета, длинноволосые и остриженные.

Остевой волос или сохраняется или искусственно создается путем насадки ости, в других случаях его удаляют, чтобы придать большую равномерность и шелковистость волосяному покрову. Наконец, учитывается использование шкур в изделиях: волосом наружу или волосом внутрь. Это определяет многообразие приемов и методов обработки шкур. Однако можно установить единые принципы проведения процессов.

В основу выбора режима обработки ставятся задачи:

получить высококачественную продукцию;

выполнить обработку при минимальном расходе материалов, труда и в наиболее короткие сроки.

Описание химических и механических воздействий, которым подвергают шкуры в процессах обработки, дается в технологических картах. В них приводятся условия комплектования производственных партий, описание операций обработки, характеристика готовой продукции, расчет расхода материалов, производственный цикл.

Обращают также внимание на следующие особенности перерабатываемого сырья: толщину и разрыхленность кожной ткани, жирность, внешний вид волосяного покрова и способность его к окрашиванию.

Описание операций дается в их последовательности с указанием режима выполнения; он определяется жидкостным коэффициентом (см. стр. 80), температурой раствора, продолжительностью обработки, оборудованием, составом рабочего раствора и последовательностью загрузки материалов. Технологический процесс обработки представляет собой чередование партионных жидкостных и машинных поштучных операций.

1. КОМПЛЕКТОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПАРТИЙ

При установлении размера производственной партии шкур принимают в расчет емкость оборудования и жидкостный коэффициент, учитывая необходимость сквозного продвижения партии без дополнительных подсортировок и выход готовых шкур, однородных по своим признакам.

Для комплектования партий сырьевой склад предприятия должен иметь некоторый запас шкур. Их подбирают по кряжам, сортам, дефектам, толщине кожной ткани, способам консервирования; учитывают шерстность, окраску волоса. Сырье за жиренное, скляное, горелое направляется в обработку отдельно.

2. ПОСТРОЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОБРАБОТКИ ШКУР

Процессы обработки меховых шкур разделяют на следующие группы:

1) подготовительные процессы — химические и механические, которые проводятся для подготовки шкур к выделке и крашению;

2) процессы выделки — химические и механические, создающие в первой стадии изменения структуры кожного покрова, благодаря которым шкура приобретает мягкость и тягучесть, в последующем эти процессы закрепляют свойства, приобретенные шкурой в предыдущей стадии обработки, и создают устойчивость готовой продукции в эксплуатации;

3) отделочные процессы, к которым относятся окрашивание и механическая обработка кожной ткани и волоса.

В зависимости от видовых особенностей шкур или требований, предъявляемых к готовой продукции, может быть создан более жесткий режим проведения какой-либо группы процессов или достигнуто совмещение отдельных процессов в так называемые совмещенные обработки.

Подготовительные процессы. Законсервированные шкуры зачастую загрязнены и за жирены, нередко на них сохраняются непригодные для обработки головы, уши, когти, мускульные прослойки, неудаленные прирезы мяса, жира. Шкуры содержат консервирующие реагенты, растворимые белковые вещества. Все это является балластом, удаляемым в первоначальных процессах. Главная задача этих процессов состоит в том, чтобы привести шкуру в состояние, при котором она может быть подвергнута последующим обработкам.

К подготовительным технологическим процессам относятся: обрядка — удаление голов, лап и других не подлежащих обработке участков шкуры; отмока — обводнение белков кожного покрова в воде или каких-либо растворах и удаление консервирующих реагентов, отмывание загрязнений; мездрение и строгание — механические обработки, служащие для удаления мус-

кульных прослоек, прирезей мяса и жира, избыточной толщины дермы; стрижка чрезмерно длинного волоса; обезжиривание.

Особенностью этих процессов является то, что после их проведения кожная ткань и волос не претерпевают существенных необратимых химических и структурных изменений.

Процессы выделки. Эти процессы предназначены для изменения природной структуры и свойств дермы. Происходит раскрытие пучков на более элементарные составляющие, чем достигается разрыхление и подвижность волокон, а следовательно, тягучесть и мягкость готовой шкуры. Достижение указанных изменений структуры дермы не должно сопровождаться повреждением эпидермиса, волосяных сумок и луковиц.

Обработки, создающие подобные изменения, в «чистом виде» употребляются сравнительно редко. Более распространены обработки, создающие рыхление дермы при одновременном закреплении (фиксировании) достигнутых свойств, например пикелевание и квашение. Эти обработки способствуют разрыхлению дермы, однако ее защищенность от внешних воздействий сравнительно низкая.

Повышение устойчивости достигается обработкой дубящими и жирующими материалами.

Таким образом, возможные способы выделки могут быть представлены следующей схемой: пикелевание или квашение — дубление — жирование.

В случае выпуска шкур в неокрашенном виде или если в крашение направляются выделанные шкуры, после жирования их высушивают и подвергают механической обработке (отделке).

Отделочные процессы. Процессы, предназначенные для облагораживания волосяного покрова и кожной ткани, подразделяются на крашение и отделку.

Крашение состоит из обработок, подготовляющих полуфабрикат к закрашиванию (уморение и протравление), собственно крашения и последующих операций, при помощи которых удаляется непрочно связанный краситель и восполняются утерянные при крашении свойства кожной ткани. Затем следуют сушка, механическая обработка шкуры и отделка волоса. Отделка волоса в ряде случаев сопровождается изменением его внешнего вида: укорочением длины посредством стрижки, распрямлением извитости глаженьем и т. д.

При выполнении полного цикла операций выделки и крашения проводятся промежуточная сушка и механическая обработка выделанных шкур. Это иногда оправдывается техническими соображениями. Например, при выработке стриженных имитаций из шкур кролика стрижку волоса перед крашением проводят в полуфабрикate; это повышает качество окраски, позволяет больше загрузить красильное оборудование, снижает расход красителей, облегчает подсортировку шкур. Такая схема называется разрывным методом обработки.

В некоторых случаях эта схема упрощается путем исключения промежуточной сушки и отделки. Тогда химические процессы выделки и крашения, проходящие в жидкостной среде, увязываются в последовательный цикл и логически завершаются сушкой и отделкой. Часто удается более тесно увязать различные операции, проводя их в одном оборудовании, например объединять обезжиривание и уморение; пикелевание, дубление и протравление. Как один из возможных вариантов такой обработки, называемой прямым ходом, может быть приведена следующая схема: обрядка; отмока; мездрение; обезжиривание — уморение; пикелевание — дубление — протравление; крашение — жирование; сушка, отделка. При этом варианте обработки логически увязаны операции, проводимые последовательно в щелочной, а затем в кислой средах; завершается обработка слабощелочными процессами крашения. Однако применение этой схемы несколько ограничивает гибкость и маневренность в работе.

3. ТИПОВЫЕ СХЕМЫ ОБРАБОТКИ ШКУР

Обработка меховой овчины. Меховая овчина характеризуется рыхлым строением дермы, густым, неравномерно остриженным, спутанным, за жиренным и загрязненным волосным покровом. Поэтому основное внимание уделяется обезжириванию и отделке волосного покрова с учетом создания устойчивой распрямленности волоса.

Выделка сводится к закреплению структуры кожной ткани, поскольку нет необходимости в дополнительном разрыхлении дермы.

Схема обработки меховой овчины следующая: отмока—мойка—рубка волоса—мездрение—обезжиривание—пикелевание—дубление—красильные операции—сушка—отделка. В случае облагораживания волосного покрова выделка и крашение ведутся раздельно.

Применение кубовых и кислотных красителей позволяет создать прямой ход обработки и при отделке — облагораживании волосного покрова.

По этой схеме (с некоторыми изменениями) обрабатывают лямку, а также шкуры мелких весенних видов (суслика, хомяка), имеющих за жиренный волосной покров.

Обработка шкур кролика. Шкуры кролика характеризуются уплотненной дермой, отсутствием за жиренности; волосной покров их закрашивается с большим трудом, в особенности при крашении в черный цвет. Отделка стриженных имитаций связана с удалением острого волоса.

Обработка шкур кролика с толстой кожной тканью при крашении в черный цвет ведется по следующей схеме: отмока—мездрение — пикелевание — строгание — дубление — жирование —

сушка—отделка—крашение кончиков волос—протравление—крашение волоса в целом—сушка—отделка.

Схема эта в практике обработки меховых шкур является одной из наиболее сложных. По данной схеме или близкой к ней обрабатываются шкуры кошки, ондатры, морского котика.

Обработка шкур каракулево-мерлушковой группы, козлика, пушнины. Сырье этой группы отличается уплотненностью кожной ткани и отсутствием за жирности. Пикелевание не придает коже достаточной разрыхленности, поэтому шкуры проходят обработку по схеме: отмока — мездрение — квашение — дубление — жирование — сушка — отделка с последующим крашением по общей схеме.

При обработке шкур пушных животных, цветного каракуля обращается внимание на необходимость сохранения естественной окраски волосяного покрова.

Обработка шубной овчины. В отличие от меховой шубная овчина имеет более уплотненную и за жиренную кожную ткань. По условиям использования ее для изготовления нагольных изделий предъявляются повышенные требования к обработке кожной ткани — обезжириванию, шлифованию, более высокой продубленности и ровноте окраски. В связи с этим в схеме обработки данных шкур предусматривается обезжиривание посредством жирорастворителей после дубления, интенсивное хромовое или хромово-сульфитцеллюлозное дубление, тщательное влажное и сухое шлифование, крашение кожной ткани специальными марками кислотных и прямых красителей.

Обработка может вестись разрывным и непрерывным методами по схеме: отмока—мездрение—пикелевание—дубление—(иногда сушка)—отделка—обезжиривание—крашение кожной ткани—повторная сушка—отделка.

В каждой схеме режим обработок устанавливается с учетом особенностей свойств перерабатываемого сырья. Поэтому конкретные показатели состава рабочих растворов, температуры, продолжительности выбираются с учетом получения лучших качественных показателей за возможно более короткий срок. В этом отношении внимание уделяется способам интенсификации технологического процесса. Сюда относятся установление оптимальных составов рабочих растворов, использование повышенной температуры и, наконец, применение механических воздействий, стимулирующих проникание рабочих растворов в обрабатываемый материал.

В практике широко используется вращающееся оборудование для обработки шкур в жидкостях. Находит применение аппарат АЖК-3, наряду с вращением осуществляющий частичный отжим шкур. Ведутся исследовательские поисковые работы по ускорению обработок в жидкостях путем принудительного введения в шкуру растворов под давлением, чередуемым с отжимом.

Имеющиеся наблюдения свидетельствуют об известной перспективности последнего направления, поскольку установлена возможность сведения некоторых обработок, длящихся часами, до нескольких минут.

В настоящее время разрабатываются также конструкции машин, в которых осуществляется совмещение нескольких операций. К таким машинам относятся: моечно-обезжиривающий агрегат, агрегаты для отжима—разбивки—жирования, для чесания—стрижки, для люстрования—глаженья и др.

Технология обработки шкур должна удовлетворять и организационным требованиям. Например, взаимоувязка различных операций должна обеспечить максимальную поточность процессов. Длительность обработки, с учетом времени загрузки и выгрузки шкур, должна быть выбрана такой, чтобы планирование ежедневного выпуска возможно упрощалось, а оборудование использовалось наиболее эффективно.

Главное требование — это кратность времени загрузки оборудования 24 ч. Если с точки зрения существа процесса длительность пикелевания 11—13 ч не имеет существенного значения, наиболее оправдывается обработка в течение 12 ч, так как в этом случае упрощается создание суточного графика загрузки оборудования.

Глава V

ОТМОКА И МЕЗДРЕНИЕ

Химическая и механическая обработка сырья возможна только при предварительном его обводнении (отмоке).

→ Отмока представляет собой обработку шкур в воде или каких-либо растворах, при которой структура кожной ткани, ее обводненность, характер распределения в ней воды приближаются к парному состоянию. По мере поглощения влаги шкурой возрастают ее мягкость, гибкость, способность взаимодействовать с химическими реагентами. Одновременно отмываются загрязнения, растворимые белковые вещества, соли и консервирующие материалы.

Такое определение отмоки справедливо для шкур, законсервированных любым способом, кроме квашения. В этом случае под нормальной обводненностью понимается состояние структуры шкуры, выгруженной из квасильной ванны, при котором в ней сохраняются консервирующие кислоты и соли.

1. НАБУХАНИЕ ПРИ ОТМОКЕ

Коллаген дермы способен набухать, т. е. поглощать влагу, увеличиваясь при этом в объеме.

В отдельных случаях набухание может идти неограниченно, переводя белок в раствор; поэтому его можно рассматривать как первый этап растворения. В случае ограниченного набухания наступает равновесное состояние, которое обуславливается давлением проникающей жидкости и противодавлением, возникающим в набухающей и деформирующейся структуре белков дермы. Давление жидкости, называемое осмотическим давлением, возникает при разделении коллоидного вещества и растворителя полупроницаемой перегородкой. Эта перегородка препятствует прониканию коллоида в водную среду, но не ограничивает перемещения растворителя, который стремится выравнять концентрацию раствора по обе стороны перегородки.

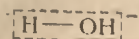
В случае нерастворимых белков роль полупроницаемой перегородки выполняет их организованная структура, исключая переход в раствор отдельных слагающих белка.

Вода проникает в капилляры волокнистой структуры дермы в силу их смачивания. Если жидкость смачивает капилляр, она как бы прилипает к его поверхности и втягивается внутрь (стеклянный капилляр — вода). Если жидкость не смачивает капилляр, возникают силы отталкивания и уровень жидкости в капилляре будет ниже (стеклянный капилляр — ртуть).

Капиллярно поглощенная влага посредством механических воздействий (прессования и центрифугирования) может быть легко удалена. Остальная часть поглощенной влаги более прочно связана с белком и характеризуется иными свойствами. Объем белка и объем связанной воды порознь больше, чем по окончании обводнения; связывание воды сопровождается выделением тепла — примерно 45 кал на 1 г сухого коллагена.

Связанная вода не растворяет химических веществ, обычно растворимых в воде. Набухание в этом случае происходит в силу взаимодействия молекул воды с активными полярными аминами — NH_2 - и имино — NH -группами, карбоксильными — COOH и карбонильными — CO -группами, что носит название гидратации. Эти группы несут на себе соответственно положительные или отрицательные заряды, создающие электрическое поле, в котором происходит притяжение частиц, разноименно заряженных, и отталкивание одинаково заряженных.

Схематически молекулы воды могут быть представлены следующим образом:

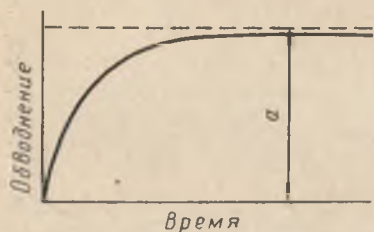


В положительно заряженном поле, создаваемом аминами и имино-группами, происходит притяжение гидроксильных групп с образованием вокруг положительно заряженных центров гидратной оболочки;

в поле карбоксильной и карбонильной групп происходит притяжение водорода.

Набухание в чистой воде вызывает утолщение коллагенового волокна без изменения длины. При нормальном обводнении 100 г абсолютно сухого коллагена поглощают примерно около 250 г влаги, т. е. 250%, это составляет 71% веса обводненного белка.

На набухание влияет температура, которая, ускоряя процесс, снижает абсолютную величину поглощения влаги. Добавление



кислот, щелочей и нейтральных солей увеличивает поглощение воды, существенно отражается на структуре обводненного белка, вызывая нажор.

Обводнение в первом приближении определяется уравнением

$$x = a - e^{-kt},$$

Рис. 26. Кривая обводнения дермы где x — количество влаги, поглощенной за время t ;

a — предельное содержание влаги, достигаемое при обводнении;
 k — коэффициент, зависящий от свойств обводняемого материала и условий обводнения;

e — основание натуральных логарифмов, равное 2,71828.

Эта зависимость выражается кривой, изображенной на рис. 26. Вначале происходит интенсивное поглощение влаги; по мере обводнения процесс замедляется, достигая предельного значения (величины a).

При отмоке наряду с удалением растворимых в воде или солевых растворах белковых веществ, не образующих структурной основы кожной ткани (альбуминов, глобулинов, муцинов), может возникнуть и разрушение структурных белков (коллагена). Это происходит при чрезмерном набухании в растворах кислот, щелочей, некоторых солей, при значительном повышении температуры и в случае развития микроорганизмов. Если удаление растворимых белков целесообразно, то переход в раствор структурных белков за отдельными исключениями недопустим. Указанное обстоятельство определяет режим отмоки.

2. РОЛЬ МИКРООРГАНИЗМОВ

Распад белковых веществ, возможный в отмоке, вызывается микроорганизмами, бактериями, дрожжами и плесневыми.

Микроорганизмы разделяются на аэробные, использующие кислород воздуха, анаэробные, вырабатывающие кислород в процессе своей жизнедеятельности, и факультативные — безразличные к внешней среде.

Различают бактерии шарообразные, палочковидные, извитые. Палочковидные бактерии, нередко сцепляясь концами, образуют

цепочки. Скопление бактерий на небольшом участке образует «колонии», иногда различаемые невооруженным глазом. Некоторые культуры микроорганизмов, попадая в условия, неблагоприятные для их существования, переходят в устойчивую споровую форму, в которой жизнь сохраняется как бы в скрытом виде.

Дрожжи представляют собой одноклеточные организмы и отличаются способностью разрушать сахара, преимущественно с образованием алкоголя. Размножение дрожжей происходит посредством развития спор или почкованием.

Плесени представляют собой более сложные организмы. Они состоят из тонких переплетающихся и разветвляющихся нитей, образующих мицелий, служащий для усвоения питательных веществ и для размножения. Размножение плесеней происходит спорообразованием или же путем разрастания мицелия.

Развитие микроорганизмов регулируется питательной средой, температурой и рН. Различают микроорганизмы, имеющие наилучшие условия для развития при 15—18, 35—40 и 40—45° С. Высокая температура приводит к уничтожению микроорганизмов, хотя некоторые культуры в сухом состоянии выдерживают нагревание до 100° С. Понижение температуры ниже нуля тормозит жизнедеятельность микроорганизмов; однако даже очень низкая температура не вызывает их гибели.

Различают микроорганизмы, развивающиеся в нейтральной и слабощелочной среде, преимущественно гнилостные и патогенные (болезнетворные) бактерии, и развивающиеся в слабокислой среде, например бактерии, вызывающие брожение.

К веществам, тормозящим развитие бактерий или убивающим их, относятся антисептики: формалин, кремнефтористый натрий, хлор, хлористый цинк и ряд других.

Отмочная жидкость и обводняемая шкура являются прекрасной средой для развития микроорганизмов, заносимых сыром.

На 1 г парной овечьей шкуры приходится от 2 до 200 млн. микроорганизмов; 1 г сырья опойка мокросоленого консервирования несет от 50 тыс. до 5 млн. бактерий. За 24 ч отмоки шкур кролика при 20° С количество бактерий в 1 мл раствора достигает 7 млрд.

Размножение бактерий в отмочной жидкости происходит очень быстро. Например, обводнение тяжелого сырья при температуре 20° С сопровождается следующим ростом количества бактерий:

Время обводнения, ч	Количество бактерий в 1 мл жидкости, тыс.
2	2,7
4	3,8
8	8,8
12	19,4
16	150,4
20	1 144,0
24	5 264,0
48	278 900,0

В дальнейшем рост бактерий в отмочной жидкости в силу возникновения условий, тормозящих из развитие, замедляется, а затем убывает.

Общая тенденция изменения количества бактерий во времени выражена кривой (рис. 27). Начальный участок, соответствующий

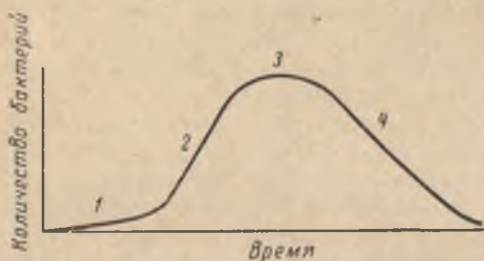


Рис. 27. Кривая изменения количества бактерий во времени:

1 — скрытый период; 2 — период логарифмического возрастания; 3 — стабилизация роста; 4 — период убывания

медленному развитию бактерий, называется скрытым периодом. Режим отмочки следует регулировать так, чтобы нормальная обводненность шкур была достигнута за время, не превышающее скрытого периода (рис. 28, а). На рис. 28, б показано неправильное проведение отмочки, так как в этом случае длительность обводнения превышает скрытый период.

С увеличением зараженности отмочной жидкости в ней накапливаются азотсодержащие вещества и сероводород, являющиеся продуктами распада белков шкуры. Они способствуют нарушению связи волоса с дермой и разрушению кожной ткани.

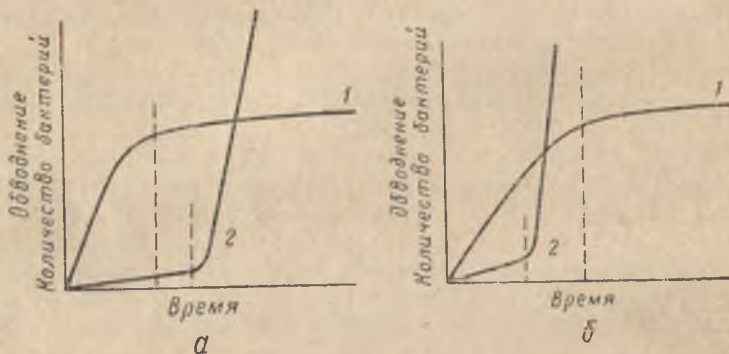


Рис. 28. Характеристика процесса отмочки:

а — нормальное обводнение; б — неправильное обводнение
1 — обводнение; 2 — рост бактерий

Достичь обводнения шкуры за время, меньшее продолжительности скрытого периода развития бактерий, можно ускорением обводнения и удлинением скрытого периода. Ведутся работы по исключению в отмочке бактериальных процессов.

На скорость процесса и качество обводнения влияют: температура, смена раствора, добавление химических реагентов, механическое воздействие.

3. ТЕМПЕРАТУРА ОТМОЧНОГО РАСТВОРА

Величина обводненности тем больше, чем ниже температура отмочной жидкости. Однако время, в течение которого достигается максимальная обводненность, со снижением температуры увеличивается. Повышение температуры способствует развитию бактерий, что видно из следующих данных:

Температура отмоки, °С	Количество бактерий в 1 мл отмочного раствора при 12-часо- вом обводнении опойка, тыс.
5	26
15	62
20	110
25	1360
30	7200

Таким образом, при повышении температуры от 5 до 20° С количество бактерий увеличивается в четыре раза, при изменении температуры от 20 до 30° С — в 65 раз.

Скрытый период развития бактерий с повышением температуры от 12 до 37° С сокращается с 24 до 4 ч. При температуре ниже 15° С наблюдается повышенная обводненность шкуры, что приводит к нажору; при температуре более 30° С ускоряется обводнение и усиленно развиваются микроорганизмы.

Поэтому температуру отмочного раствора устанавливают 18—20° С, при которой достигается нормальное обводнение шкур без бактериального повреждения их. При употреблении антисептиков температура отмоки может быть повышена до 35—37° С. меховые шкуры можно отмачивать в одном и том же растворе в течение 12—16 ч без проведения специальных мероприятий. Если за этот период не будет достигнуто полное обводнение, принимают меры, обеспечивающие продолжение отмоки без повреждения шкур бактериями.

4. СМЕНА ОТМОЧНОГО РАСТВОРА

Одним из методов, способствующих снижению количества бактерий в отмоке, является смена отмочной жидкости, с которой удаляются растворимые белковые вещества и загрязнения.

Однако смена воды не всегда дает желаемый результат. Она приводит к уменьшению количества микроорганизмов в рабочем растворе, но не числа бактерий, гнездящихся в шкуре.

5. ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ УСКОРИТЕЛЕЙ ОТМОКИ

В воде содержатся минеральные и органические вещества, растворенные газы. Водоснабжение меховых фабрик обычно организовано так, что в воде присутствие бактерий не допускается.

Содержание кальциевых и магниевых солей в единице объема воды — литре определяется ее жесткостью, измеряемой в миллиграмм-эквивалентах (*мг-экв/л*).

Различают карбонатную (временную) и некарбонатную (постоянную) жесткость. При карбонатной жесткости во время кипячения воды удаляется углекислота и осаждается углекислый кальций, а при некарбонатной жесткости кипячение такого действия не оказывает.

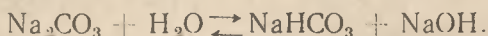
Для смягчения жесткости воды при обработке меха чаще всего добавляют кальцинированную соду. При расчете количества кальцинированной соды (в *г/л*) величину жесткости умножают на коэффициент 0,019.

Жесткость воды учитывают при отмоке жирных шкур, в процессах обезжиривания и крашения.

В целях ускорения отмоки в отмочную жидкость вводят различные химические соединения: щелочи, кислоты, соли.

Добавление в отмочную жидкость щелочей приводит к набуханию коллагена, повышению смачивающей способности раствора и облегчению удаления жиров. Однако щелочь может вызывать повреждение неороговелых белков эпителии и благоприятствовать развитию гнилостной микрофлоры.

Употреблять в отмоке сильные щелочи нельзя; более приемлемы аммиак или кальцинированная сода, щелочное действие которой обусловлено гидролизом как соли, образованной взаимодействием сильного основания и слабой кислоты:



Соединения, обладающие щелочными свойствами (бура, трехзамещенные фосфорнокислые соли), отличаются хорошими обводняющими способностями, но широкого применения не нашли вследствие их высокой стоимости.

Щелочные ускорители целесообразно применять при обработке не поврежденного бактериями, жирного или скляного сырья.

Кислотные ускорители предохраняют отмочную жидкость от развития микрофлоры и способствуют обводнению, не вызывая повреждения эпителиальных белков. Кислотные ускорители применяют при отмоке сырья с ослабленным волосом и плохо поддающегося обводнению. В качестве ускорителей употребляют слабые кислоты или кислые соли, например бисульфит натрия. Минеральные кислоты можно использовать в минимальных концентрациях, так как они вызывают нежелательное чрезмерное набухание — нажор.

В отмоке применяется также сульфит натрия, который обладает антисептическими свойствами, облегчает мездрение и способствует разволокнению дермы.

Нейтральные соли ускоряют и увеличивают обводнение. В отдельных случаях набухание может идти настолько сильно, что коллаген переходит в раствор.

Наиболее энергично действуют на белки катионы: кальций, литий, анионы CNS' , J' . Хлориды и сульфаты натрия и калия способствуют набуханию.

Поглощение ионов обусловлено взаимодействием зарядов белка и соли; поэтому набухание, вызываемое солями, называется зарядным.

Кроме зарядного может возникнуть пептизационное набухание белка; оно происходит при дополнительном проникании раствора в белок по мере образования в нем новых активных групп. Набухание, сопровождающее пептизационные процессы, может чрезмерно увеличиться: силы сцепления отдельных слагаемых белка ослабевают, вследствие чего он будет переходить в растворенное состояние, и величина набухания, определяемая суммарным весом (или объемом) белка и воды, уменьшится. Таким образом, пептизационное набухание может иметь либо положительный, либо отрицательный знак, в зависимости от того, какие процессы преобладают: гидратации (обводнения) или распада белка.

При отмоке широко применяется поваренная соль, которая ускоряет обводнение, способствует вымыванию растворимых в солевых растворах белков без существенного нарушения структуры и свойств коллагена.

С увеличением концентрации соли до 50 г/л обводнение шкур возрастает и возрастает переход в раствор белковых веществ. При этих концентрациях поваренная соль тормозит развитие микрофлоры. При концентрации 5—10 г/л рост бактерий не только не ослабляется, но даже может увеличиться. Это следует учитывать при отмоке сырья сухосоленого консервирования, так как по мере вымывания из шкур соли могут создаваться условия, благоприятные для развития бактерий. Содержание поваренной соли в отмоке составляет 20—30 г/л.

С увеличением температуры отмоки в растворе поваренной соли торможение микробиологических процессов снижается.

Для лучшего обводнения, в особенности засушенных и жирных шкур, добавляют в отмочную жидкость поверхностно-активные смачивающие вещества: порошок «Новость», вспомогательное вещество ОП-10, некаль БХ и др. Подробнее о их свойствах см. в гл. VI.

6. АНТИСЕПТИКИ

Эффективное противодействие развитию бактерий оказывают антисептики. Хлорирование отмочной воды предотвращает развитие бактерий при содержании хлора в количестве миллионных долей на 1 л воды. Однако применение хлора в отмоке не рекомен-

дуются вследствие неблагоприятного его действия на волосяной покров; допускается применение хлорной извести лишь в количестве 0,1—0,3 г/л.

В качестве антисептика используются соединения фтора, например кремнефтористого натрия — Na_2SiF_6 .

Бактерицидное действие обнаруживается при концентрации его в растворе 0,5—1 г/л в условиях слабокислой среды (рН менее 5,5).

Хорошим антисептиком служит формалин. Применять его следует при подкисленной отмочной жидкости, так как низкое значение рН жидкости способствует усилению бактерицидных свойств при одновременном снижении дубящего действия, нежелательного на данном этапе обработки.

Хлористый цинк, подавляя развитие бактерий, не влияет на жизнедеятельность молочнокислых культур, поэтому его используют при отмочке шкур, идущих в квашение. Хлористый цинк способствует закреплению связи ослабленного волоса и дермы.

7. ЖИДКОСТНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ

Жидкостным коэффициентом (ж. к.) называется отношение объема жидкости к весу обрабатываемого в данной аппаратуре сырья или полуфабриката.

Количество отмочной жидкости, приходящееся на единицу веса шкур, должно обеспечить равномерное их смачивание. Величина жидкостного коэффициента (ж. к.) зависит от конструкции оборудования и особенностей операции. В процессах выделки ж. к. принимают в пределах 5—10, в крашении — 12—15; окончное жирование иногда ведут при ж. к. ≈ 1 . Во избежание свойлачивания длинного и мягкого волоса и выбивания слабо закрепленного волоса рекомендуется устанавливать ж. к. на верхнем пределе.

Увеличение ж. к. в отмочке не влияет на набухание сырья, но способствует лучшему вымыванию белковых веществ, удалению загрязнений, задерживает развитие микроорганизмов и способствует равномерности обводнения шкур.

8. МЕХАНИЧЕСКИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ В ПРОЦЕССЕ ОТМОКИ

Механическое воздействие на шкуры в процессе отмочки осуществляется путем применения вращающейся аппаратуры.

Перемешивание способствует усиленному и более равномерному обводнению шкур, вымыванию растворимых белков и загрязнений. Но при чрезмерном перемешивании слишком пересушенных шкур могут произойти переломы сосочкового слоя и эпидермиса, а также вырывание волос, свойлачивание волосяного покрова. Во избежание этого сырье замачивают в неподвижном оборудо-

вании, а затем обрабатывают во вращающейся аппаратуре с периодическими остановками (вращение по 10—20 мин в час). Остановки должны быть тем длительнее, чем мягче волосяной покров и чем более засушена дерма.

9. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ЖИДКОСТНЫХ ОБРАБОТОК

Отмоку проводят в барабанах, баркасах, чанах и иногда в шнековых аппаратах АЖК-3.

Б а р а б а н (рис. 29) представляет собой вращающуюся на горизонтальной полую оси цилиндрическую бочку с загрузочным отверстием.

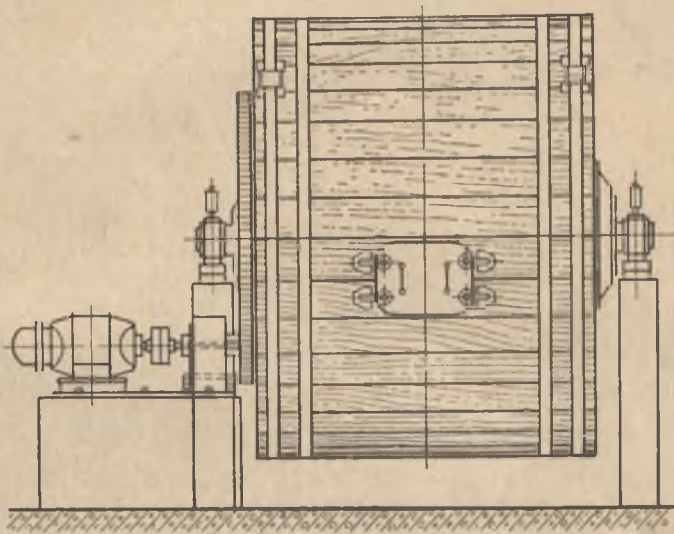


Рис. 29. Барабан

Внутри барабана вдоль образующей расположены полки, способствующие перемешиванию шкур. Заливка раствора в барабан во время его работы осуществляется через полую ось. Скорость вращения барабана 8—12 об/мин. Во избежание скручивания шкур рекомендуются барабаны с реверсивным ходом, вращающиеся попеременно по часовой стрелке и обратно.

Иногда для отмоки используют латный барабан, отличающийся от обычного сетчатой поверхностью; примерно половина его объема погружена в чан. В этой конструкции совмещаются преимущества барабана и баркаса.

Б а р к а с имеет вид полуцилиндра (рис. 30). Циркуляция раствора производится посредством лопастей. Для спуска раствора без выгрузки шкур делают ложное дно.

Баркас удобнее, чем барабан, для загрузки и выгрузки шкур, заливки раствора при вращении, контроля обработки, но в барабане лучше сохраняется температурный режим, в нем можно вести обработку при меньших ж. к.

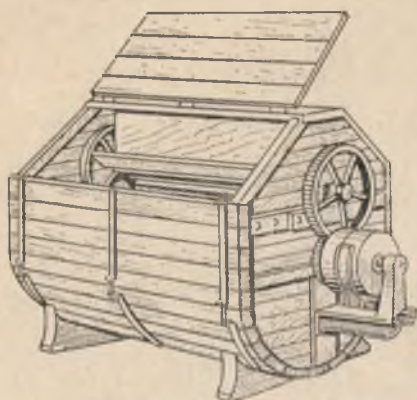


Рис. 30. Баркас

Чан представляет собой простую деревянную или цементную емкость, без приспособлений для перемешивания шкур.

Шнековый аппарат АЖК-3 (рис. 31) представляет собой металлический неподвижный цилиндр 1, на образующей которого имеются два люка 2 для загрузки сырья, а на торцовой — один люк для выгрузки.

Внутри аппарата на продольной оси установлена спиральная лопасть — шнек, который вращается реверсивно, обеспечивая перемешивание шкур. При вращении шнека в сторону, противоположную люку для выгрузки, достигается прижим шкур к торцовой стенке и частичный отжим содержащейся в них влаги. Аппарат позволяет работать при малом ж. к., обеспечивает поддержание постоянной температуры процесса отмоки. Конструкция аппарата облегчает загрузку и выгрузку сырья.

10. МЕЗДРЕНИЕ, РАЗБИВКА И СТРОГАНИЕ

Мездрением удаляется со шкуры мускульно-жировой слой, а разбивкой разрыхляется волокнистая структура дермы и жировых отложений.

Мездрению подлежат только обводненные шкуры.

После мездрения, в особенности плотных шкур, целесообразно повторить отмоку. Ее следует проводить во вращающейся аппаратуре с добавлением в раствор веществ, способствующих вымыванию растворимых белков, удалению которых в основной отмоке препятствовали мышечные прослойки и жировые отложения.

Недоотмоченные шкуры подвергают разбивке для лучшего протекания дополнительной отмоки.

Мездрение шкур мелкого и среднего размера выполняют на мездрильной машине М5-500. Схема взаимодействия рабочих органов машины приведена на рис. 32. Рабочим органом служит ножевой вал (рис. 33), длиной 500 мм, на поверхности которого укреплены восемь стальных спиральных ножей. От середины вала ножи расходятся по винтовой линии в обе стороны. Скорость вращения вала 1700 об/мин.

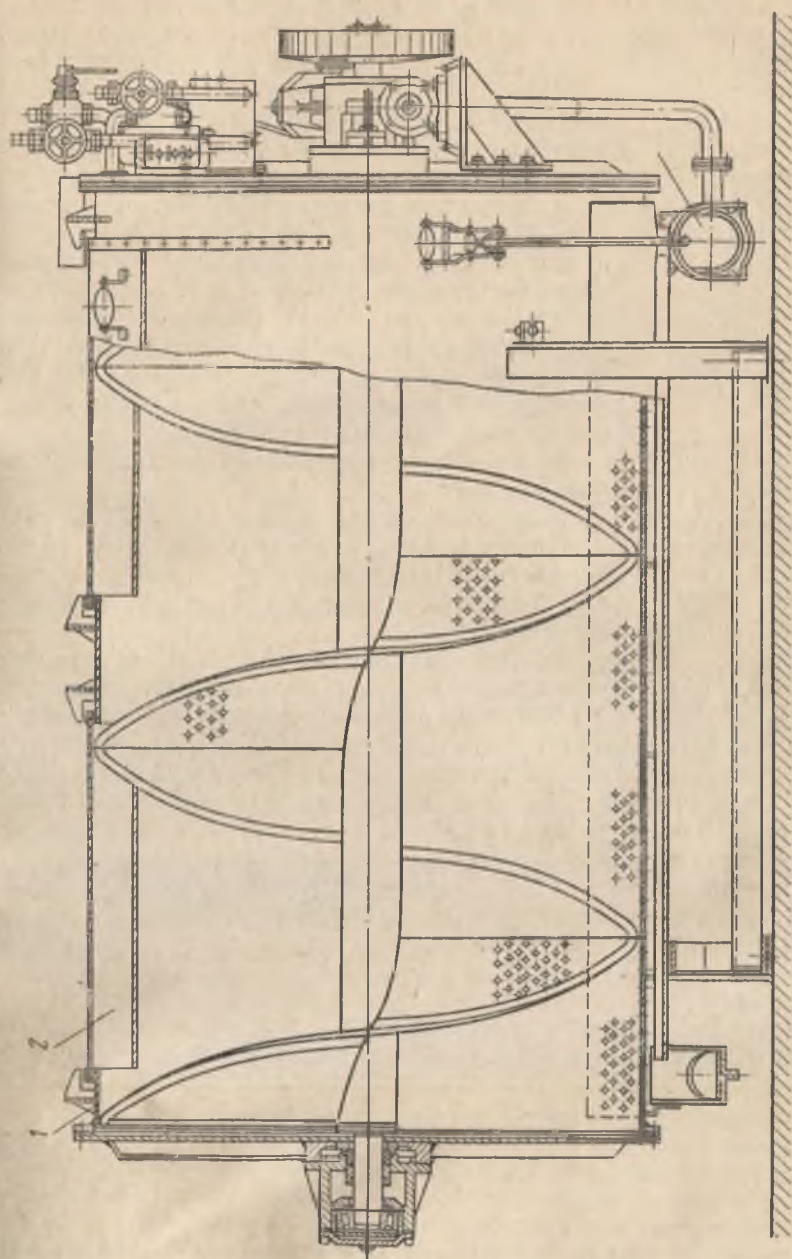


Рис. 31. Аппарат АЖК-3

2 { Подача шкур производится резиновым валом, направление вращения которого может меняться для облегчения работы мездрильщика. Шкура прижимается к валу при нажатии на ножную педаль.

Для мездрения крупных шкур применяют мездрильную машину ММ2-47, принцип действия которой близок рассмотренному выше. Схема взаимодействия рабочих органов машины показана на рис. 34. Ножовой вал аналогичен предыдущему, но имеет большую длину — 1600 мм. Рифленый вал представляет собой чугунный цилиндр с нанесенными на его поверхности продольными бороздками. Ножовой и рифленый валы смонтированы на общей станине. Резиновый вал укреплен на шарнирном механизме. При сближении валов происходит мездрение шкуры, помещенной на резиновый вал. Скорость вращения ножевого вала 1450 об/мин.

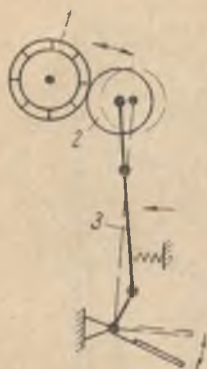


Рис. 32. Схема взаимодействия рабочих органов мездрильной машины ММ2-47 (пунктиром показано нерабочее положение):

1 — ножовой вал; 2 — резиновый вал; 3 — приводной механизм

Мездрение ведется обычно при смачивании шкур водой.

Мездрение овчины на машине ММ2-47 производится в четыре приема: головной части, левой полы, огузочной части и, наконец, правой полы. На каждом этапе шкуру поворачивают на 90°.

Шкуры кролика, имеющие среднюю толщину кожной ткани, обрабатывают на машине ММ2-47 в два приема: сначала мездрят верхнюю половину, затем поворачивают на 180° и мездрят огузочную часть. Тонкие шкуры кролика мездрят с оставлением мускульного слоя на огузке, который ввиду его низкой прочности при машинной обработке может разорваться. Огузки в последующем обрабатываются на дисковом станке или скобе.

В настоящее время ведется разработка конструкции мездрильной машины проходного типа.

Наиболее простым приспособлением для мездрения и разбивки служат скоба и коса, которые представляют собой заточенное стальное лезвие, установленное на станине в наклонном или вертикальном положении.

Мездрение производят срезанием мездряного слоя остро заточенным лезвием или сдиранием этого слоя затупленным лезвием. Последний прием применяется при мездрении тонких шкур.

Мездрение на скобе и косе сохранилось при обработке пушины, выделяемой в нераспоротом виде, дефектных шкур, промездрировании голов, репок, лапок, тонкомеждрых шкур.



Рис. 33. Ножовой вал мездрильной машины

Шкуры, обрабатываемые трубкой, мездрят следующим образом: удаляют подкожный слой от середины до передних лап, мездрят участок до головы и голову, потом передние лапы и повторяют обработку в обратном направлении — от середины шкуры к хвосту и задним лапам.

При обработке толстых шкур уменьшают излишнюю толщину дермы. Эту операцию, называемую строганием, выполняют на дисковой машине ДМ2-300, режущим органом которой является стальной диск толщиной 2—2,5 мм, диаметром 300 мм, вращающийся на горизонтальной оси. Диск заточен так, чтобы режущая часть лезвия была направлена под углом к его плоскости (рис. 35). С обеих сторон диска размещены ограждения, которые, предохраняя работающего, служат направляющими для обрабатываемой шкуры. Шкуру при обработке перемещают в направлении, перпендикулярном плоскости вращения диска, чем достигается срезание слоя дермы.

На дисковой машине мездрят шкуры крота; вначале от середины к головке по правому краю, затем по левому, затем шкуру поворачивают на 180° и мездрят в обратном направлении от середины к огузку левого, а затем правого края.

Строганию подвергают утолщенные участки шкур, головки после пикелевания, которое создает шероховатость дермы, способствующую меньшему скольжению шкуры.

Строгание может выполняться на строгальной машине, конструкция которой близка к конструкции машины М5-500. Для уменьшения толщины шкуры применяют также распиливание дермы на ленточной двойной машине. Спилки шкуры используются в кожевенном производстве.

Мездровые отходы представляют собой ценный продукт для производства столярного и малярного клея. Из мездры жирных шкур получают технические жиры, используемые для жирования или для производства мыла. Шерсть, получаемая в результате разваривания мездровых отходов, используется в производстве войлока.



Рис. 34. Схема взаимодействия рабочих органов мездрильной машины ММ2-47 (пунктиром показано нерабочее положение):

1 — ножевой вал; 2 — резиновый вал; 3 — приводной механизм; 4 — рифленый вал



Рис. 35. Заточка дискового ножа

11. СПОСОБЫ ОТМОКИ И МЕЗДРЕНИЯ

Выполнение отмоки и мездрения определяется видом сырья и его состоянием. Если шкуры сравнительно тонкие и рыхлые, их отмачивают в воде или в растворе поваренной соли (20—40 г/л) при температуре около 20° С в течение времени, не превышающего скрытого периода развития микроорганизмов, т. е. за 12—16 ч. Если за это время шкуры полностью не отмокают, раствор сменяют, добавляют ускорители, усиливают перемешивание, применяют промежуточную разбивку.

Для ускорения обработки отмоку проводят при температуре 37° С в растворе, содержащем кремнефтористый натрий в концентрации, предотвращающей развитие бактерий, поваренную соль как ускоритель отмоки, препятствующий возможному кислотному набуханию, а также смачивающие вещества и бисульфит.

На отмоку влияет способ консервирования сырья. Шкуры, законсервированные пресносухим способом, отмокают дольше, чем сухосоленого консервирования. Шкуры мокросоленого консервирования в отмоке не нуждаются и проходят кратковременную промывку в течение 2—3 ч. Отмоку шкур сухосоленого консервирования проводят с добавлением 20—30 г/л поваренной соли, так как при малых ее концентрациях, создающихся в растворе при вымывании соли из шкуры, может усиливаться развитие микроорганизмов.

Если отмачивать шкуры, консервированные квашением в воде, произойдет вымывание кислот и соли, сопровождающееся нажором шкур. Поэтому отмоку шкур производят в растворе кислоты (обычно уксусной) и поваренной соли, создающем условия равновесия с веществами, находящимися в шкуре. Такие шкуры мездрят без смачивания водой.

Отмока шкур с сырьевыми пороками затрудняется тем, что иногда пороки обнаруживаются только в процессе отмоки или мездрения. Поэтому необходимо вести особенно тщательный контроль подготовленности сырья к обработке и отсортировывать сомнительные по качеству шкуры. Сырье с ясно выраженными пороками следует обрабатывать отдельно.

Скляные, чрезмерно пересушенные шкуры, трудно поддающиеся обводнению, требуется более усиленно обрабатывать. Их отмачивают с применением поверхностно-активных веществ, щелочных ускорителей и промежуточных разбивок.

Шкуры с сырьевой гарью отмачивают в присутствии ускорителей и омездრивают вручную, аккуратно обрабатывая поврежденные участки.

Зажиренные шкуры с трудом поддаются обводнению, поэтому при их отмоке следует применять щелочи и смачивающие вещества.

Бактериальное, плесневелое и прелое сырье во избежание заражения нормальных шкур отсортировывают и отмачивают в кислой среде или с добавлением антисептиков.

Отмока сырья, пораженного бактериями сибирской язвы, споры которой чрезвычайно устойчивы и выдерживают операции выделки и крашения, производится следующим образом. Шкуры загружают в барабан с водой при температуре 20°C , в которую после их обводнения добавляют поваренную соль (до 100 г/л) и соляную кислоту 20 г/л . Дезинфекция продолжается двое суток. После этого кислоту нейтрализуют и шкуры направляют на мездрение и дальнейшую обработку.

При обработке пушнины изредка применяется намазная отмока для предохранения волосяного покрова шкур от увлажнения. Для этой цели применяется раствор поваренной соли или отработанные хлебные квасы. Шкуры смачивают с мездряной стороны и укладывают для пролежки.

Шкуры, обрабатываемые в нераспоротом виде, после размокания выворачивают волосом наружу. Смачивание раствором можно заменить пересыпкой увлажненными опилками.

Намазная отмока менее эффективна, так как достигается только лишь обводнение шкуры, без вымывания растворимых веществ и очистки ее.

12. КОНТРОЛЬ ОТМОКИ

При отмоке проверяют состав раствора, температуру, вращение аппаратуры. В случае обработки бактериального сырья проводят микроскопический анализ его, а также контроль содержания аммиака и сероводорода в отмочной жидкости для того, чтобы судить о развитии гнилостных процессов.

Как бы тщательно ни была подобрана в сырье производственная партия, после отмоки могут выявиться шкуры со скрытыми пороками, скляные, горелые, с ослабленным волосяным покровом. Такие шкуры необходимо отсортировывать и если их нельзя привести в состояние нормального обводнения, мездрить вручную, чтобы лучше сохранить площадь. Сырье с ослабленным волосяным покровом должно немедленно поступать в закрепительный раствор, например в пикельный или формалиновый.

Глава VI

ОБЕЗЖИРИВАНИЕ

Кожевая ткань и волосяной покров некоторых животных — овец, сурков, сусликов, тюленей, морских котиков — отличаются значительным содержанием жировых веществ. Зажиренность шкур обычно сопровождается увеличением содержания загрязне-

ний. Характерны в этом отношении шкуры тонкорунных и помесных овец. В грязном руне содержится около 30% чистой шерсти, остальное составляют растворимые в воде соли жирных кислот (около 30%), шерстный жир — ланолин (около 8—10%) и загрязняющие вещества (до 30%). Содержание жира в дерме овцы может превышать 25%.

Зажиренный волос не рассыпчатый, плохо окрашивается и легко загрязняется. Жир дермы утяжеляет, придает грубость, а в условиях хранения может вызвать перегорание кожной ткани. Таким образом, жировые вещества должны быть по возможности удалены. Может возникнуть вопрос, целесообразно ли обезжиривать шкуру, если в дальнейшем производится жирование. Однако надо учесть, что жиры дермы находятся внутри жировых клеток, следовательно, они не могут смазывать коллагеновые волокна, что достигается жированием. Наличие оболочек у жировых клеток осложняет удаление естественного жира.

Рассмотрим основные положения, определяющие выбор способов обезжиривания.

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ОБЕЗЖИРИВАНИЯ

Способность двух жидкостей отграничиваться одна от другой или, наоборот, смешиваться зависит от их природы. Поверхностный слой, разделяющий жидкую среду (или, как принято называть, «фазу») от другой среды, независимо от того, жидкая вторая среда, газообразная или твердая, отличается от внутрилежащих слоев жидкости избыточным запасом энергии.

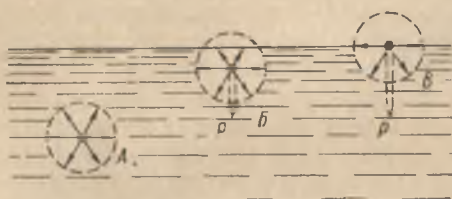


Рис. 36. Силы поверхностного натяжения в пограничном слое жидкости:

А, Б, В — молекулы; Р — равнодействующая сил межмолекулярного притяжения

На рис. 36 молекула А внутри жидкости испытывает притяжение окружающих ее молекул. Силы притяжения действуют на малых расстояниях и направлены равномерно во все стороны так, что равнодействующая всех сил равна нулю. Молекула на-

ходится как бы во взвешенном состоянии. Как только молекула приблизится к поверхности раздела фаз, равнодействующая сил притяжения, направленных вверх и вниз, действующих на молекулу Б, не равна нулю и направлена внутрь жидкости. Молекула В, расположенная на поверхности раздела, испытывает наибольшее стремление втягиваться внутрь жидкости.

Таким образом, поверхностный слой жидкости образует своего рода упругую оболочку, оказывающую давление внутрь жид-

кости (рис. 37) и стремящуюся придать объему жидкости наименьшую поверхность, т. е. шаровидную. В этом можно убедиться на примерах капель масла, плавающих в воде или капель ртути на стекле.

Поверхностные слои создают значительное давление, зависящее от природы жидкости и от природы граничного слоя. Для воды при обычной температуре такое давление равно $14\ 800\ \text{кг/см}^2$. Чтобы воспрепятствовать сжатию поверхности, необходимо приложить некоторое усилие, иными словами — затратить работу. Поэтому сжатие поверхности может измеряться в единицах работы. Работу, необходимую для создания поверхностного слоя, называют поверхностным натяжением.

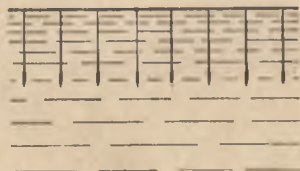


Рис. 37. Схема направления сил в поверхностном слое жидкости



Рис. 38. Поверхностное натяжение двух несмешивающихся жидкостей (Р — результирующая равнодействующая)

Две несмешивающиеся жидкости, например вода и масло, разделяются на две фазы в зависимости от величины удельного веса и разграничиваются своего рода «поверхностным барьером». Этот барьер образуется равнодействующими сил поверхностного натяжения, направленных внутрь каждой жидкости (рис. 38).

Очевидно, поверхность каждой из них будет образована молекулами, которые стремятся «втянуться» внутрь соответствующей фазы. При соприкосновении поверхностных слоев возникает взаимопротяжение молекул масла и воды, расположенных в поверхностных слоях. Но так как равнодействующие сил поверхностного натяжения воды больше, чем масла, создается результирующее поверхностное натяжение на границе обеих фаз, равное разности поверхностных сил воды и масла, которое и отграничивает одну жидкость от другой.

В случае, изображенном на рис. 38, перемещение молекул в общем объеме, т. е. смешение их, может быть достигнуто, когда результирующая равнодействующая сил поверхностного натяжения будет равна или близка нулю.

Величины поверхностного натяжения разных жидкостей составляют, кг/сек :

Гексан	0,018
Масла	0,020—0,028
Скипидар	0,027
Бензол	0,029
Бензин	0,029
Анилин	0,043
Глицерин	0,064
Вода	0,072
Ртуть	0,046

Эти данные позволяют установить связь между природой жидкости и поверхностным натяжением: чем меньше полярность вещества (углеводородов, масел), тем меньше поверхностное натяжение. Поверхностное натяжение глицерина, имеющего три гидроксильные группы, и воды выше, чем у неполярных жидкостей.

Чем меньше отличаются полярные свойства жидкостей, тем меньше различие величин поверхностного натяжения на границе их раздела и, следовательно, тем вероятнее смешение жидкостей: жиры растворимы в неполярных органических растворителях — бензине, эфире; глицерин — в воде; известно образование ртутных амальгам — своеобразных растворов металлов в ртути.

Табл. 4 иллюстрирует взаиморастворимость некоторых жидкостей.

Т а б л и ц а 4

Растворимость различных жидкостей в воде в зависимости от поверхностного натяжения

Поверхность раздела	Разность поверхностных натяжений, $\kappa\Gamma/\text{сек}$	Растворимость при 20° С, %
Вода — насыщенные углеводороды	0,04—0,05	0
Вода — бензол	0,033	0,06
Вода — хлороформ	0,028	0,6
Вода — этиловый эфир	0,01	6,5
Вода — изобутиловый спирт	0,02	10
Вода — этиловый спирт	0	∞

Исходя из приведенных данных можно наметить следующие способы удаления жировых веществ из шкур.

Первый способ — применение «посредников» (поверхностно-активных веществ), понижающих поверхностное натяжение в граничном слое между водой и жировой фазой; второй способ — применение неполярных растворителей жировых веществ; третий способ — разрушение жировых веществ с образованием эмульгирующихся водой продуктов. Последний способ в практике обработки мехов не применяется, так как может быть осуществлен лишь в условиях, вызывающих повреждения белковых компонентов шкур.

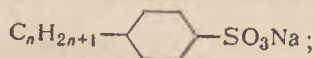
2. ОБЕЗЖИРИВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Применение поверхностно-активных моющих веществ широко распространено и основано на следующих предпосылках. Эти соединения снижают поверхностное натяжение водных растворов с 0,07 до 0,025—0,046 $\kappa\Gamma/\text{сек}$, увеличивая сродство к неполярным веществам, в частности к жирам и различным загрязнениям.

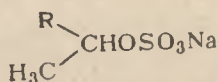
Поверхностно-активные вещества характеризуются присутствием активной полярной группы и неполярного радикала, образованного вытянутой в длину молекулой, со сравнительно большим молекулярным весом и с резко асимметрическим расположением полярной и неполярной групп. Обычно радикал состоит из цепи 10—16 атомов углерода и может содержать бензольные кольца.

Различают анионактивные и катионактивные моющие вещества. Первые из них, наиболее широко используемые в практике, диссоциируют в растворах с образованием отрицательно заряженных радикалов. Общая формула их $R - SO_3 Na$ или $R - COONa$. К этим соединениям относятся органические сульфокислоты и мыла.

В практике обработки меха применяются поверхностно-активные вещества: препарат «Новость», представляющий собой натриевую соль моноэфира серной кислоты и цетилового и олеилового спиртов $CH_3(CH_2)_n - OSO_3Na$ (где $n = 9 - 17$); сульфонолы НП-1 и НП-3 — натриевые соли сульфированных нафтеновых кислот



моющее вещество «Прогресс» — смесь натриевых сернокислых эфиров вторичных спиртов

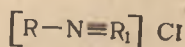


Моющими свойствами обладают сульфированная ворвань и али-зариновое масло — продукт сульфирования касторового масла. Широкая номенклатура синтетических моющих средств для меха (синтапон, игепон, гардиол и др.) выпускается многими зарубежными фирмами. Ранее широко применялись мыла — соли высокомолекулярных жирных кислот, получаемые омылением жиров.

Катионактивные моющие средства имеют положительно заряженный органический радикал и представляют собой преимущественно сложные органические основания — амины и соли аммония типа

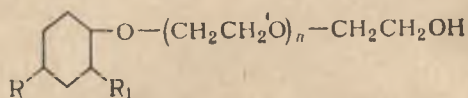


или



Для обезжиривания эти соединения еще не нашли применения.

Помимо анион- и катионоактивных моющих средств существуют поверхностно-активные вещества, не обладающие способностью к диссоциации. Их моющее действие обусловлено наличием в молекуле наряду с органическим радикалом большого количества гидрофильных, преимущественно гидроксильных групп. В силу этих причин они способны растворяться как в органических растворителях, жировых веществах, так и в воде. Их растворение в воде обусловлено возникновением водородных связей между молекулами воды и эфирными кислородными атомами, например остатков полиэтиленгликоля, как это происходит в моющих веществах ОП-10 и ОП-7. В настоящее время эти вспомогательные вещества — полиэтиленгликолевые эфиры алкилфенолов широко используются. Их предполагаемая формула:



где R — алкильный остаток, содержащий 7—10 углеродных атомов;

n — соответственно наименованию продуктов равно 10 или 7.

За рубежом вырабатываются аналогичные продукты: лейна, эмульфор, игепаль и др. Соединения этой группы нашли применение при удалении нежировых загрязнений в промывке после крашения, а также для повышения смачивающей способности различных производственных растворов.

Ранее при обработке меха применялся растительный глюкозид — мыльный корень, моющим началом которого является сапонин.

3. МОЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Общий результат удаления загрязнений складывается из следующих отдельных физико-химических процессов: образование ориентированных поверхностных слоев на границе жидкости и обрабатываемого материала, в результате чего достигается его смачивание; пептизация и расклинивание загрязнений; перевод загрязнений в состояние эмульсии или суспензии и, наконец, смывание их в раствор.

Поверхностно-активные вещества, насыщая граничный слой раствора, ориентируются в нем так, что группы, родственные

данному раствору по поверхностным свойствам, стремятся втянуться в него, а антагонистические — оттолкнуться. Таким образом, граничный слой представляет собой ориентированную поверхность малой толщины (20—30 Å), резко отличающуюся от внутрилежащих слоев жидкости.

Молекулы поверхностно-активных веществ ориентируются в слое, разделяющем полярную и неполярную жидкости (например, воду и жир), особенно организованно: полярные группы направлены внутрь поверхности воды, а неполярные радикалы втянуты в слой жира, чем достигается тесный контакт (смачивание) и смешение жидкостей. Схематически поверхность, разграничивающая оба слоя, изображена на рис. 39.

Подобная картина наблюдается также в случае смачивания жидкостью твердых поверхностей, например волоса или механических загрязнений. Поверхность волоса, как известно, обладает гидрофобными свойствами, в силу чего она плохо смачивается водой. Поверхностно-активные вещества ориентируются активными группами в сторону жидкости (воды) и радикалом в сторону твердой фазы, например в сторону кутикулы волоса.

Для создания моющего действия поверхностно-активные вещества должны обеспечить понижение поверхностного натяжения на поверхностях раздела и в то же время создавать поверхностные слои с достаточной механической прочностью. Таким требованиям удовлетворяют вещества, обладающие определенным размером молекулы. Растворимые сравнительно низкомолекулярные соединения, например соли различных жирных кислот (уксусной, масляной), соответствующие формуле $R - COONa$, обладают значительной поверхностной активностью, но прочность создаваемых ими поверхностных слоев низкая. Для аналогичных высокомолекулярных, труднорастворимых соединений коллоидного характера наблюдается обратная картина, поэтому наивысшее моющее действие создается переходными полукolloидными растворами соединений, характеризующихся органическим радикалом, состоящим из цепи 15—18 атомов углерода. Примером их могут служить соли пальмитиновой, стеариновой, олеиновой кислот.

На рис. 40 схематически представлен механизм удаления загрязнений. При отсутствии поверхностно-активного вещества жировое и иное загрязнение плотно покрывает обрабатываемую поверхность (рис. 40, а). В присутствии поверхностно-активного вещества, в результате образования поверхностной пленки на



Рис. 39. Ориентация молекул поверхностно-активного вещества в пограничном слое (А — неполярный радикал; Б — активная группа)

загрязнениях и смываемом материале происходит постепенное ослабление сил сцепления между ними, а также частичное их раздробление. При механическом воздействии загрязнения полностью окружаются пленкой поверхностно-активного вещества и отрываются от поверхности, образуя в случае жирового загрязнения эмульсию — своеобразный «раствор» жира в воде или суспензию — взвесь мелких частиц твердых загрязнений (рис. 40, в).

Устойчивость образовавшейся эмульсии или суспензии зависит от прочности адсорбционного слоя поверхностно-активного вещества, препятствующего возникновению обратно идущих процессов

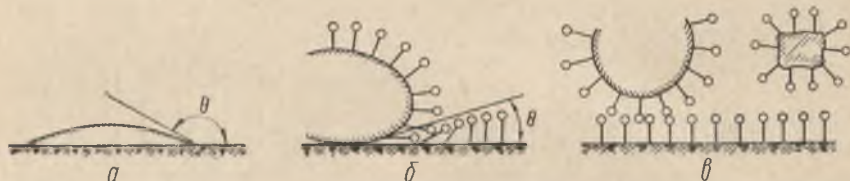


Рис. 40. Механизм удаления загрязнений:

а — загрязненный материал и вода; б — загрязненный материал и моющий раствор; в — образование эмульсии и суспензии

слияния отдельных жировых капелек (или сцепления твердых частиц) с оседанием их на смываемой поверхности. Поэтому при обезжиривании особое внимание уделяется механическим воздействиям и быстрому спуску отработанного раствора.

Способность поверхностно-активных веществ снижать поверхностное натяжение является причиной возникновения пены, образованной пузырьками воздуха, окруженными пленкой поверхностно-активного вещества. Пена способна увлекать частицы загрязнений, что способствует лучшей очистке обрабатываемого материала. Пенистость раствора служит характеристикой их моющей способности. Учитывается количество и стойкость образовавшейся в стандартных условиях пены. Если стойкость пены низкая или она быстро спадает, результат обезжиривания незначительный.

Действие моющих веществ может измеряться углом θ , образованным очищаемой поверхностью и касательной к поверхности жировой капли в точке их сопряжения. Этот угол называют краевым углом смачивания. Величины смачивания определяются косинусом угла θ . С увеличением смачивающего действия $\cos \theta$ возрастает, при отрыве эмульгированной частички от поверхности $\cos \theta = 1$.

4. РЕЖИМ УДАЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Условия мойки и обезжиривания зависят от природы и концентрации поверхностно-активного вещества, состава и концентрации загрязнений, величины рН, жесткости воды, температуры,

ж. к., механических воздействий, продолжительности процесса. Значение содержания в растворе п о в е р х н о с т н о - а к т и в н о г о в е щ е с т в а сказывается следующим образом. По мере эмульгирования жиров и суспензирования загрязнений происходит расходование моющих веществ, что приводит к истощению раствора. Чем больше загрязнений, тем больше расход моющего вещества. В этом случае проводят несколько моек, до получения необходимой чистоты обрабатываемого материала.

рН среды. Моющие вещества характеризуются присутствием в них полярных групп. Полярность будет выражена тем сильнее, чем выше степень диссоциации. По этой причине моющее действие солей жирных кислот (мыл) более высокое, чем слабодиссоциированных соответствующих кислот.

Наиболее эффективное моющее действие наблюдается в слабощелочной среде, которая создается обычно добавлением кальцинированной соды. Расход ее устанавливают в зависимости от природы и концентрации применяемого моющего вещества, жесткости воды.

Жесткость воды. Соединения кальция образуют с мылами нерастворимые кальциевые соли жирных кислот:



Это приводит к нерациональной потере мыла и снижению моющего действия, так как мыло служит как бы смягчителем жесткости воды. Кроме того, осложняется процесс обезжиривания вследствие оседания нерастворимых кальциевых мыл на шкуре. Поэтому перед введением мыла в обезжиривающий раствор необходимо смягчить воду содой.

Нейтральные электролиты, в том числе поваренная соль, обладают способностью высаливать мыла из моющих растворов. Синтетические моющие вещества более устойчивы к жесткой воде и солям, в чем они имеют преимущество перед мылами.

Обезжиривать шкуры целесообразно после промывки, способствующей удалению консервирующих солей и водорастворимых загрязнений.

Температура. Повышение температуры увеличивает моющее действие и пенообразование. С повышением температуры твердые жиры расплавляются, что облегчает их смывание. В связи с этим рекомендуется обезжиривание проводить при повышенной температуре (40—42° С). Шкуры менее загрязненные и зажиренные обрабатывают в более мягких условиях, учитывая, что повышенная температура и щелочная среда способствуют ослаблению связи волоса и дермы.

Механическое воздействие. Эмульгирование жиров и суспензирование загрязнений облегчается при перемешивании шкур в растворе; при этом затрудняется обратное оседание на поверхности шкуры уже смытых загрязнений. Применение вращающегося обо-

рудования поэтому совершенно необходимо. Большое значение имеет центрифугирование, отжим по волосяному покрову на мездрильной машине с затупленными ножами или на отжимной валичной машине.

Продолжительность обезжиривания. В условиях перемешивания жиры и загрязнения с поверхности шкуры легко переходят в раствор. Это сопровождается истощением содержания моющего вещества в растворе и торможением дальнейшего смывания, в результате наступает равновесие между количеством загрязнений, находящихся в растворе и оставшихся на шкуре. Чем больше загрязнена шкура, тем равновесие наступает раньше.

При недостаточном количестве моющего вещества или снижении рН могут возникнуть обратные процессы: расслаивание эмульсии и оседание жира и загрязнений на шкуре. Учитывая это, а также возможность повреждения шкур щелочью при высокой температуре, продолжительность обработки устанавливают в пределах 30—60 мин. Лучше повторить обработку в свежем растворе, чем увеличивать продолжительность обезжиривания.

Выполнение обезжиривания поверхностно-активными веществами. При приготовлении моющего раствора сначала в воду вливают щелочь, затем, перемешав раствор, добавляют моющие вещества. Расход их устанавливается от 2 до 10 г/л (при обычно принятом ж. к. = 6—8). Для образования устойчивых пленок поверхностно-активных веществ на поверхности загрязненных шкур требуется их более высокая концентрация, смывание же загрязнений легче проходит в более разбавленных растворах (0,5—1 г/л). Поэтому обезжиривание шкур начинают в концентрированных и заканчивают в разбавленных растворах.

С целью экономии моющих средств целесообразно использовать конечные, мало загрязненные растворы для начальной обработки шкур. Обезжиривание малозагрязненных и загрязненных шкур ведется в одном растворе при перемешивании.

Сильно за жиренные и загрязненные шкуры, например тонкорунных овец, проходят обезжиривание по следующей схеме.

Отмоченные шкуры поступают на мойку в отработанном растворе после конечного обезжиривания предыдущих производственных партий; затем следует отжим волосяного покрова на мездрильной машине с затупленными ножами. В зависимости от за жиренности и загрязненности волоса проводятся два или три цикла обработок; при этом со шкур удаляется подавляющее количество загрязнений и свыше 70% жировых веществ. После этого состригают волосяной покров на машинах шерстерезной ШМ1-1200 или рубильной РЭ.

Затем следует операция мездрения. Ее проводят между двумя стадиями обезжиривания. Если мездрить шкуры с плотным волосяным покровом, содержащим репей и другие загрязне-

ния, до обезжиривания могут быть допущены прорезы кожной ткани.

Окончательно обезжиривание происходит в одном или двух растворах, содержащих моющее вещество и кальцинированную соду.

Волосы овчины до обезжиривания и после обезжиривания показаны на рис. 41.

После обезжиривания шкуры промывают в растворе кальцинированной соды для удаления остатков загрязнений и моющих средств. Окончательную промывку ведут в воде до нейтральной реакции промывных вод.

При обезжиривании волосяного покрова не следует стремиться к полному удалению жира. Волос с за жиренностью менее 1 % приоб-

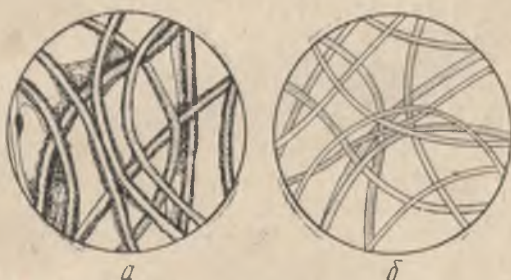


Рис. 41. Микрофотографии волоса овчины:

а — необезжиренного; б — обезжиренного

ретает хрупкость и матовость; такое незначительное количество жира не влияет на закрашиваемость волосяного покрова. Обезжиривание считается законченным при за жиренности волоса около 2%.

Обезжиренность волосяного покрова меховых овчин контролируется холестериновой реакцией, основанной на появлении зеленого окрашивания при взаимодействии холестерина, содержащегося в шерстном жире, со смесью уксусного ангидрида и серной кислоты.

Длительное пребывание шкур в щелочных растворах при высокой температуре может вызвать ослабление связи волоса и дермы, развитие гнилостных микроорганизмов. Поэтому после обезжиривания не допускается пролежка шкур.

Для закрепления волосяного покрова и подавления развития бактерий в обезжиривающие расторы добавляют формалин (примерно 1 мл/л). В случае формалинового дубления операции обезжиривания и дубления можно совмещать.

Овечья шерсть, остающаяся после прохождения овчины через шерстerezную или рубильную машины, представляет ценный продукт; ее сортируют по длине и тонине, высушивают и направляют для изготовления тканей или валяльно-войлочных изделий. В отра-

ботанных растворах остается шерстный жир — ланолин. Однако пока еще не найден практически приемлемый способ извлечения его из этих растворов.

5. ОБЕЗЖИРИВАНИЕ ЖИРОРАСТВОРИТЕЛЯМИ

В качестве растворителей жировых веществ применяются неполярные органические соединения; бензин, уайт-спирит, четыреххлористый углерод, сероуглерод, дихлорэтан, скипидар. В лабораторной практике используются серный и петролейный эфир. Растворение жировых веществ не только на волосах, но и содержащихся в жировых клетках и межволоконных пространствах кожной ткани происходит легко и быстро — в течение менее 1 ч и при обычной температуре.

Трудности при выполнении обработки сводятся к следующему. Обезжиривающие средства настолько полно удаляют жировую защитную оболочку с волоса, что это может привести к ухудшению его внешнего вида, потере прочности и упругости. Вследствие этого обезжиривание должно производиться в растворителях, содержащих известное количество (3—5%) жировых веществ; это несколько ослабляет резкое обезжиривающее действие растворителей.

Жирорастворители не снимают с волоса загрязнения нежирового происхождения, что требует дополнительной промывки шкур в водных растворах поверхностно-активных веществ. Практическое осуществление обезжиривания жирорастворителями усложнено, поскольку они либо легко воспламеняются, либо вредны для здоровья человека. Вследствие этих причин жирорастворители находят применение в тех случаях, когда другие методы удаления жира не дают желаемых результатов, например для обезжиривания кожной ткани шубной овчины.

Обезжиривание жирорастворителями включает следующие операции: собственно обезжиривание, удаление со шкуры избытка жирорастворителя и содержащихся в нем продуктов экстракции, высушивание шкур до полного испарения жирорастворителя.

Обезжиривающие устройства предусматривают также отгонку растворителя из отработанных растворов для его повторного использования и извлечения технического жира.

Обезжиривающие устройства состоят из неподвижного или вращающегося экстрактора, оборудованного системой коммуникаций для подачи и удаления обезжиривающих растворов и для обогрева в целях удаления паров растворителя.

В экстракторах более совершенных конструкций предусматривается отжим шкур без их выгрузки.

В отечественной практике применяются аппараты типов Гольцерн-Гримм и Ваккер. Используются также аппараты типа Гофман для химической чистки одежды. Аппаратура современных

конструкций, выпускаемая, например, фирмами Бове (ФРГ), Матнан (Дания), начинает применяться и в практике обработки мехов.

Аппарат типа Гольцерн-Гримм состоит из экстрактора, представляющего собой герметически закрывающуюся камеру, в которую на тележках, приспособленных для свободной завески, загружаются овчины. Обезжиривание осуществляется бензином «Галоша» или Б-70. Бензин посредством трубопроводов с мелкими отверстиями в верхней части камеры можно в зависимости от за жиренности шкур распылять или заливать в камеру до полного их погружения в растворитель.

Шкуры при завеске свертывают поперек хребта волосом внутрь и закрепляют по краям. Емкость экстрактора 150—170 шт. шкур в случае их орошения и до 300 шт. при погружении в растворитель.

Стекающий бензин вновь поступает в экстрактор. Процесс продолжается 1,5—2 ч. После окончания экстракции шкуры высушиваются для полного удаления паров бензина.

Более удобен для обезжиривания глухой барабан, в котором размещен вращающийся сетчатый барабан, имеющий две скорости вращения — замедленную для экстракции и повышенную — для отжима из шкур избытка раствора. Аппараты этого типа работают на четыреххлористом углероде или на уайт-спирите.

Поскольку жирорастворители антагонистичны к влаге, шкуры должны направляться в обработку высушенными. Шкуры сухих способов консервирования целесообразно подвергать обезжириванию в сырье. Однако ввиду сложности выполнения обезжиривания, а также учитывая, что не все шкуры обязательно нуждаются в экстракции жира (такие шкуры легче выявить в выделанном виде), в обезжиривание направляются шкуры после дубления и отделки.

Меховые шкуры, волосной покров которых должен быть тщательно обезжирен, иногда подвергают откатке в опилках, смоленых бензином или скипидаром.

Кроме рассмотренных способов обезжиривания поверхностно-активными веществами и органическими жирорастворителями применяется обработка шкур водными эмульсиями жирорастворителей, где в качестве эмульгатора жирорастворителя, а также растворенного в нем жира используются поверхностно-активные вещества. Этот способ удобен тем, что в нем совмещены преимущества каждого из описанных выше способов.

Образовавшиеся водные эмульсии из жировых веществ и жирорастворителей при вращении смываются в водную среду. В качестве жирорастворителей рекомендуются уайт-спирит или скипидар (около 5 г/л). Обработку проводят при вращении оборудования в продолжение 1—2 ч. Температура раствора должна быть как можно более высокая, что способствует лучшему извлечению жира. После отжима шкуры промывают в растворе ОП-10, затем в чистой воде для устранения из них остатков растворителя.

Лучшие результаты получаются при обезжиривании сухих или частично подсушенных шкур; в этом случае удается извлечь из них до 75—80% жира.

6. АДСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОБЕЗЖИРИВАНИЯ

Адсорбционный метод обезжиривания основан на поглощении жира каким-либо адсорбентом. Обычно используется глина, которую размешивают в воде до пастообразного состояния и тонким слоем (2—3 мм) наносят на кожную ткань. Затем шкуры подвергают высушиванию. По мере испарения влаги из глины в образовавшиеся в ней пустоты диффундирует из толщи кожной ткани растопившийся жир. Высушенные шкуры откатывают в глухом барабане или поколачивают для удаления глины. В зависимости от содержания жира в шкуре этот цикл обработок повторяется несколько раз. Данный способ достаточно трудоемкий, не дает полного обезжиривания, вследствие чего находит небольшое применение (главным образом при обработке особо жирных шубных овчин при отсутствии экстракционных установок).

Обезжириванием завершается подготовка шкур к обработкам, существенно видоизменяющим их структуру и товарные свойства.

Глава VII

ПИКЕЛЕВАНИЕ

~ Пикелевание представляет собой обработку шкур в растворе кислоты и нейтральной соли. Этот процесс служит примером «универсального» воздействия на кожную ткань, при котором наряду с разрыхлением волокнистой структуры дерма приобретает новые свойства, отличающие выделанную шкуру от шкур, прошедших отмоку и обезжиривание. Кожевая ткань обезвоживается и уплотняется, становится шероховатой. При сдавливании в месте сгиба появляется характерная белая полоска — «сушинка», по которой оценивают пропикелеванность. При перетягивании в различных направлениях шкура легко деформируется, приобретает тягучесть («потяжку»).

В кислотных растворах белки кожной ткани и волоса поглощают и химически связывают кислоту; коллаген дермы подвергается набуханию, разрыхлению, а в некоторых случаях и гидролизу. В присутствии нейтральной соли, как это будет видно из дальнейшего, набухания коллагена не происходит. Наоборот, при пикелевании уменьшается общее обводнение дермы. Однако вследствие разрыхления ее структуры капиллярное обводнение возрастает.

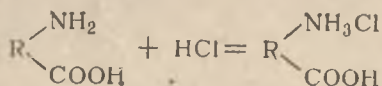
✓ Пикелевание снижает устойчивость коллагена к воздействию высокой температуры; температура сваривания шкуры в сырье

65° С, после пикелевания 40—42° С. При обработке пикельными растворами в кератинах волоса, белках мальпигиева слоя эпидермиса и волосяных луковиц существенных изменений не происходит. Однако установлено, что кислотное воздействие повышает способность шерсти свойлачиваться; отмечаются изменения естественной окраски волос. Ослабленный на предпикельных операциях волосяной покров в кислотном-солевой ванне закрепляется.

✓ Таким образом, действие пикельного раствора направлено преимущественно на изменения кожного покрова шкур. Эти изменения определяют желаемые потребительские свойства готовой продукции — мягкость и пластичность дермы и ее большую устойчивость к различным воздействиям.

—1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕЛКОВ С КИСЛОТАМИ

Кислоты реагируют со свободными аминогруппами в боковых цепях белков, образуя соединения типа солей:



Известно, что соль, образованная сильной кислотой и слабым основанием, легко гидролизуется. Если рассматривать пикелевание с этой точки зрения, его следует считать процессом, который не может создать устойчивого выделанного фабриката. Полное насыщение кислотой аминных групп будет характеризовать окончание химической реакции солеобразования. Сильные минеральные кислоты соединяются из расчета 0,82—0,94 г-экв кислоты на 1 кг сухого коллагена. Примерно столько же кислоты связывается и с кератинами волосяного покрова. Если пересчитать это количество кислоты для обычных условий пикелевания серной кислотой, то при ж. к. = 8÷10 оно соответствует концентрации кислоты 2—3 г/л.

В связи с этим различают пикельные системы «ненасыщенные» и «насыщенные». К первым будут относиться растворы, содержащие меньше кислоты, чем необходимо для полного солеобразования; ко вторым — растворы, в которых концентрация кислоты превышает необходимый минимум для насыщения белков.

Солеобразование протекает достаточно быстро; равновесие, определяемое по изменению содержания кислоты в растворе, наступает за 1—1,5 ч. Скорость связывания кислоты волосом опережает насыщение дермы. Насыщение кислотой белков кожной ткани сопровождается максимальным набуханием. При дальнейшем увеличении кислотности раствора поглощение кислоты прекращается, но набухание начинает уменьшаться. Однако при концентрациях больших, чем необходимо для насыщения белков шкуры, происходит дополнительное поглощение кислоты (рис. 42).

Природа кислоты и нейтральных электролитов, изменение ж. к. и температуры смещает положение максимума набухания на кривой и его абсолютную величину. Однако моменты насыщения кислотой и наибольшего набухания совпадают.

Кривые набухания желатина в различных кислотах показаны на рис. 43. Органические кислоты дают больший максимум

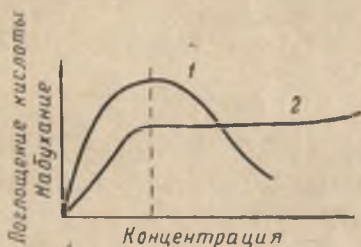


Рис. 42. Зависимость поглощения кислоты и набухания коллагена от ее концентрации:

1 — набухание; 2 — поглощение кислоты



Рис. 43. Кривые набухания желатина в растворах кислот:

1 — серной; 2 — соляной; 3 — муравьиной; 4 — уксусной; 5 — масляной

набухания; он сдвинут в зону увеличенных концентраций кислоты. Двухосновная серная кислота создает меньшее набухание, чем одноосновная соляная. Подобные закономерности установлены и

на коллагене дермы (рис. 44), где набухание дано в зависимости от величины рН.

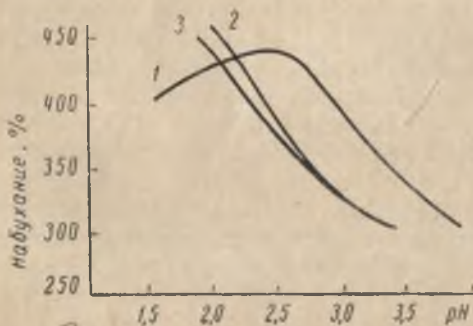


Рис. 44. Набухание коллагена в растворах кислот в зависимости от рН:

1 — соляной; 2 — уксусной; 3 — муравьиной

Смещение максимума набухания в различных кислотах объясняется их разной активностью. Для коллагена этот максимум определяется величиной $pH = 2,2 \div 2,3$. Чтобы получить эту величину рН приходится употреблять тем большее количество кислоты, чем она слабее.

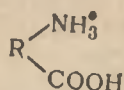
2: МЕХАНИЗМ КИСЛОТНОГО НАБУХАНИЯ

Механизм набухания основывается на теории мембранного равновесия, разработанной Доннаном.

Если электролит и какое-либо коллоидное вещество, с которым он может вступать в химическое взаимодействие, разделены

в растворе перегородкой, непроницаемой для коллоида, то во внешнем растворе и внутри коллоида данный электролит будет распределен неравномерно. Эта неравномерность обусловлена тем, что часть электролита, связанная с коллоидным веществом, не способна перемещаться в раствор. Равновесие системы наступает тогда, когда произведения концентраций ионов, способных к диффузии, по обе стороны полупроницаемой перегородки окажутся равными.

В случае взаимодействия коллагена с кислотой свободно диффундирующими ионами являются ионы кислоты; ион, не способный к диффузии, есть ионизированный белок



роль полупроницаемой перегородки выполняет его волокнистая структура.

В растворе находятся ионы кислоты, причем их количества, очевидно, эквивалентны одно другому. В шкуре содержатся ионы кислоты как связанной, так и не связанной с белком.

При набухании шкур в одноосновной кислоте, например в соляной, в растворе и внутри шкуры присутствуют следующие ионы в концентрациях, условно обозначенных на приводимой схеме взаимодействия белков шкуры с кислотой буквами x , y , z ; индекс p обозначает раствор, а индекс w — шкура.

Раствор вне шкуры		Полупроницаемая перегородка	Раствор внутри шкуры	
$[\text{H}_p]^*$	концентрации x		$[\text{H}_w]^*$	концентрации y
$[\text{Cl}_p]'$	" "		$\begin{array}{c} \text{R} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_3^+ \\ \searrow \text{COOH} \end{array} \end{array}$	" z
			$[\text{Cl}_w]'$	" $y+z$

С белком связано эквивалентное количество ионов хлора, поэтому общая концентрация хлор-ионов в шкуре равна суммарной концентрации положительно заряженных Н-ионов.

Так как разноименные ионы кислоты могут перемещаться только парами, сохраняя электронейтральность всей системы, то концентрации их по обе стороны перегородки должны быть равны.

Исходя из приведенного выше условия о равновесии системы, можно написать

$$[\text{H}_p]^* [\text{Cl}_p]' = [\text{H}_w]^* [\text{Cl}_w]' \quad \checkmark$$

или в буквенном обозначении

$$x^2 = y(y + z),$$

откуда

$$x = y \sqrt{1 + \frac{z}{y}}.$$

Из этого равенства вытекает, что если бы белок не взаимодействовал с кислотой и, следовательно, величина z равнялась бы 0, то x был бы равен y и поэтому, концентрация кислоты вне кожи и внутри ее была бы одинаковой. Но так как белки кожи связывают кислоту, и величина z всегда больше нуля, это обуславливает превышение концентрации кислоты в коже, что математически выражается неравенством

$$2x < y + y + z.$$

Избыток e ионов кислоты в коже, превышающий содержание их в растворе, определяется из уравнения

$$e = 2y + z - 2x$$

или

$$e = \left\{ [H_w]^* + [Cl_w]^* \right\} - \left\{ [H_p]^* + [Cl_p]^* \right\} \quad \checkmark$$

Так как при равновесии системы концентрация кислоты внутри кожи выше, чем во внешнем растворе, возникают процессы, направленные к выравниванию концентраций. Диффузия кислоты из кожи исключается, так как при этом нарушились бы исходные условия, обусловленные положением Доннана. Остается лишь другая возможность — проникание воды извне в толщу кожи; понижая концентрацию кислоты, вода одновременно вызывает набухание кожи.

По мере проникания влаги в кожу в коллагеновых волокнах возникают упругие силы, противодействующие набуханию, благодаря чему наступает равновесие, которое можно уподобить равновесию растянутой пружины.

Подобное состояние кожи называется *нажором*. Оно существенно отличается от состояния нормального обводнения. При нажоре происходит резкое утолщение кожи, сокращение ее линейных размеров, нарушение структуры волокон, которые приобретают вид однородной полупрозрачной массы. С этой точки зрения нажорообразование может рассматриваться как первый этап нарушения структуры дермы и перехода в растворенное состояние.

Набухание сопровождается увеличением суммарного объема белка и поглощаемого раствора. Однако при гидролизе белка,

несмотря на все большее и большее внедрение в него влаги, суммарный объем (или вес) может уменьшаться, так как часть белка переходит в растворенное состояние.

Выше было рассмотрено, что по мере увеличения концентрации кислоты в растворе она вначале интенсивно выбирается шкурой, образуя соединение белка и кислоты. Это приводит к возрастанию в уравнении $e = y + (y + z) - 2x$ члена $y + (y + z)$ и уменьшению члена $2x$, что способствует возрастанию величины e , т. е. шкура набухает. Максимальное значение величины e будет достигнуто при окончании солеобразования в бедре. В последующем проникание кислоты в шкуру будет тормозиться, член $(y + z)$ примет практически постоянное значение, а кислота, наоборот, будет содержаться во внешнем растворе в некотором избытке, что приведет к возрастанию члена $2x$ и уменьшению величины e , а следовательно, к уменьшению набухания.

Рассмотренная теория объясняет причины меньшего набухания в двухосновных кислотах. Для данного случая схема взаимодействия белков шкуры с кислотой имеет следующий вид:

<i>Раствор вне шкуры</i>		<i>Полупроницаемая перегородка</i>		<i>Раствор внутри шкуры</i>	
$[H_p]^*$	<i>концентрации</i>	x		$[H_w]^*$	<i>концентрации</i>
$[SO_4p]''$	"	$\frac{x}{2}$		$[R \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}]$	"
				$[SO_4w]''$	$\frac{y+z}{2}$

Проведя рассуждения, как и при рассмотрении одноосновных кислот, получим

$$x \frac{x}{2} = y \frac{y+z}{2},$$

тогда избыток ионов кислоты в шкуре e_1 по сравнению с внешним раствором будет равен

$$e_1 = y + \frac{y+z}{2} - \left(x + \frac{x}{2}\right) = \frac{3y+z-3x}{2}.$$

Величина набухания e_1 в двухосновных кислотах меньше, чем e , на член $\frac{y+z-x}{2}$, который можно подсчитать из разности $e - e_1$.

А. Н. Михайлов считает, что приведенное объяснение причины нажора шкур в кислотах нельзя считать исчерпывающим, и выдвигает следующие дополнительные соображения. В коллагене,

обводненном в чистой воде, положительные и отрицательные заряды аминных и карбоксильных групп боковых цепей взаимно компенсируются, и в целом белок электрически нейтрален (рис. 45).

В кислой среде происходит подавление диссоциации карбоксильных групп, что приводит к сохранению лишь положитель-

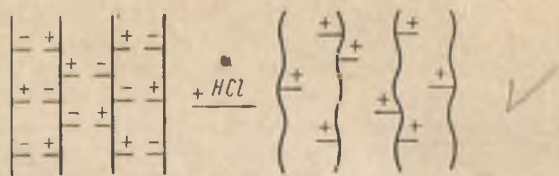


Рис. 45. Схема изменения формы волокна коллагена при кислотном набухании

ных зарядов групп — NH_3^+ . Возникающее отталкивание одноименных зарядов приведет к искривлению цепочек коллагена и их раздвиганию, что наблюдается при укорочении и утолщении пучка.

3. НАБУХАНИЕ В КИСЛОТНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Если в раствор кислоты добавлять нейтральный электролит, например поваренную соль, набухание уменьшается; при концентрации соли около 1 моля независимо от содержания в растворе кислоты набухание отсутствует.

Объясним это на примере набухания в растворе соляной кислоты и поваренной соли, которая неспособна соединяться с белком. При взаимодействии белка и кислоты и диффузии в белок нейтральной соли в момент равновесия произойдет следующее распределение ионов:

Раствор вне шкур	Полупроница- емая перепо- родка	Раствор внутри шкур
$\left. \begin{array}{l} [\text{H}_p]^+ \\ [\text{Na}_p]^+ \\ [\text{Cl}_p]^- \end{array} \right\} \text{концентрации } x$		$\left. \begin{array}{l} [\text{H}_w]^+ \\ [\text{Na}_w]^+ \\ [\text{R-NH}_3^+ \text{---COOH}] \\ [\text{Cl}_w]^- \end{array} \right\} \text{концентрации } y$
" " "		" z
" " "		" y+z

Равновесие достигается при следующем соотношении концентраций ионов, способных к диффузии внутри и вне skóry:

$$\{[H_p]^* + [Na_p]^*\} [Cl_p] = \{[H_w]^* + [Na_w]^*\} [Cl_w] \quad \checkmark$$

или

$$x^2 = y(y + z). \quad (1)$$

Из уравнения (1) вытекает тождество условий, определяющих равновесие систем белок — кислота или белок — кислота и нейтральная соль.

Равновесие систем зависит только от абсолютного содержания ионов, а не от их природы. Если выполнить преобразования, подобно описанному выше, получится аналогичная зависимость величины E , определяющей эффект набухания, от распределения ионов вне и внутри skóry:

$$E = 2y + z - 2x. \quad (2)$$

Преобразуем уравнения (1) и (2), исключив y . Из уравнения (1) следует $y^2 + yz - x^2 = 0$;

$$y = -\frac{z}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{z^2 + 4x^2}.$$

Подставив значение y в уравнение (2), получим зависимость набухания от концентрации ионов, способных к диффузии во внешнем растворе, и ионизированного белка:

$$E = \sqrt{z^2 + 4x^2} - 2x.$$

Из этого равенства видно, что с увеличением содержания во внешнем растворе в равной степени кислоты или соли (величина x) влияние ионизированных групп белка z будет приобретать все меньшее значение, так как количество их остается более или менее постоянным, в результате чего равенство в целом будет стремиться к нулю. Практически рост содержания кислоты в растворе более ограничен, чем увеличение содержания нейтрального электролита. Поэтому, если в растворе увеличивать количество поваренной соли, набухание skóry уменьшится.

Кислотное воздействие на кожу, вызывая нажор, существенно нарушает структуру дермы. Наряду с этим повышается переход коллагена в растворенное состояние, что снижает прочность кожной ткани на разрыв.

В кислотно-солевом растворе (при обычной температуре) меховая кожа может пребывать продолжительное время без заметного изменения ее свойств, так как из-за отсутствия набухания гидролиз оказывается минимальным.

3

4. РЕЖИМ ПИКЕЛЕВАНИЯ

При рассмотрении режимов пикелевания необходимо учитывать, что эта обработка может проводиться как самостоятельный процесс для закрепления (фиксации) свойств белков дермы или в качестве подготовки к более совершенному способу закрепления достигнутых свойств — дублению.

Режим пикелевания определяется выбором компонентов пикельного раствора и их концентраций, продолжительностью, температурой и особенностями обрабатываемого сырья.

Свойства пикельных растворов. Активным началом пикельного раствора является кислота. Нейтральная соль создает условия для кислотного воздействия, при которых исключается возможность нажора дермы.

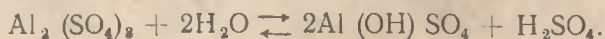
В пикельных растворах применяют минеральную (серную) кислоту, органические кислоты (уксусную, муравьиную), кислые соли — алюминиевые квасцы, кислый сернокислый натрий (бисульфат). Наиболее употребительны кислоты серная, уксусная и алюминиевые квасцы.

Максимальное набухание шкуры происходит при $pH = 2,2 \div 2,3$. В случае употребления минеральных кислот это достигается при малой концентрации раствора; количество слабых кислот в пикельном растворе необходимо значительно увеличивать. В этом состоит одна из трудностей сопоставления действия пикельных растворов из различных кислот, так как при одинаковом их расходе (в грамм-эквивалентах или в граммах на единицу объема раствора) не создаются равнозначные условия для действия пикельного раствора. Значение $pH = 2,2 \div 2,3$ создается при следующей концентрации кислоты:

	мол./л	г/л
Соляная	0,005	0,18
Серная	0,003	0,29
Муравьиная	0,10	4,6
Молочная	0,20	18,0
Уксусная	1,0	60,0

Обычно отдают предпочтение органическим кислотам; они создают лучшие пластические свойства шкур, способствуют повышению выхода площади, сохранению блеска волосяного покрова, а также облегчают управление последующим процессом дубления.

В практике чаще применяется более дешевая серная кислота. Кислые соли способны образовывать в водных растворах свободную кислоту. Например соли алюминия гидролизуются с образованием свободной кислоты и основной алюминиевой соли. При этом в растворе создается равновесие:



По мере поглощения шкурой кислоты гидролиз идет в сторону распада средней соли и образования основной; последняя способна соединяться с белками шкуры, создавая дубящее действие пикельной системы.

При одновременном присутствии алюминиевой соли и кислоты указанная реакция сдвигается обратно — в сторону образования средней соли, неспособной к взаимодействию со шкурой; это превращает раствор в обычный кислотный, в котором соль алюминия не используется.

Влияние концентрации серной и уксусной кислот на поглощение их коллагеном видно на рис. 46. До насыщения белков шкуры серной кислотой происходит резкий подъем кривой; после насыщения поглощение кислоты тормозится. Уксусная кислота, как и другие органические кислоты, связывается с коллагеном в меньшем количестве.

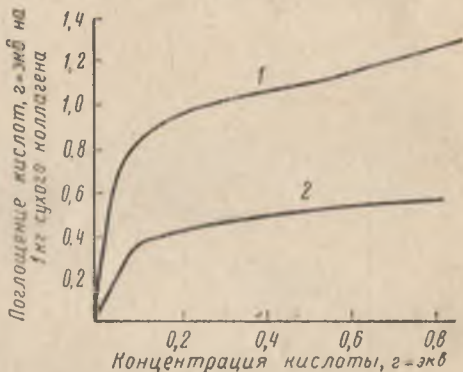


Рис. 46. Влияние концентрации кислот на поглощение их коллагеном (по Е. Б. Френкель):

1 — серная кислота; 2 — уксусная кислота

Если шкуры загрузить в пикельный раствор, содержащий серную кислоту в количестве, эквивалентном поглощающей способности белка, она практически полностью выбирается из раствора. В тех же условиях поглощение органических кислот составит от $\frac{1}{3}$ до $\frac{1}{2}$ взятого количества.

Концентрация минеральной кислоты в насыщенных пикельных растворах заметно не отражается на пропикелеванности шкур, хотя их пластичность имеет некоторую тенденцию к повышению. Обычно пикелевание ведется при концентрациях серной кислоты на пределе насыщающего действия*, т. е. не выше 6—8 г/л.

Концентрация органических кислот для пикелевания берется большей по сравнению с концентрацией минеральных кислот, учитывая их относительно меньшую выбираемость шкурой.

При выборе нейтральной соли необходимо учитывать, что кислоты и соли диссоциируют на ионы; в пикельных растворах, содержащих соляную кислоту и поваренную соль или серную кислоту и сернокислый натрий, будут поглощаться шкурой H^+ ионы и эквивалентное им количество ионов Cl^- или SO_4^{2-} ; в случае

* Выбор концентрации кислоты осуществляется применительно к общепринятым ж. к. = 6÷8. Учитывая, что кислота химически взаимодействует с белком, правильное вести расчет расхода кислоты не в граммах на литр, а в граммах на единицу веса шкуры.

разноименности анионов поглощаются комбинации ионов, обладающие большим сродством к шкуре.

В пикельном растворе из серной кислоты и поваренной соли шкура поглощает преимущественно ионы H и Cl , в то время как ион SO_4 не выбирается. В пикельном растворе, состоящем из органической кислоты и поваренной соли, происходит преимущественное выделение соляной кислоты. От общего количества связанной шкурой кислоты доля соляной кислоты в зависимости от начального состава пикельного раствора может составить

от $\frac{1}{3}$ до $\frac{3}{4}$. Сродство кислот к белку обычно возрастает с увеличением их молекулярного веса.

Нейтральные соли различно влияют на поглощение кислоты. Увеличение концентрации поваренной соли в сернокислом пикельном растворе снижает поглощение кислоты, в уксуснокислом — повышает его.

Нейтральная соль в пикельном растворе должна быть взята в количестве, необходимом для создания условий, препятствующих возникновению нажора. Сульфаты в одинаковых молярных концентрациях в большей мере снижают набухание, чем хлориды. Обезвоживающее действие пикельных растворов, составленных из соляной кислоты и поваренной соли, серной кислоты и поваренной соли, серной кислоты и поваренной

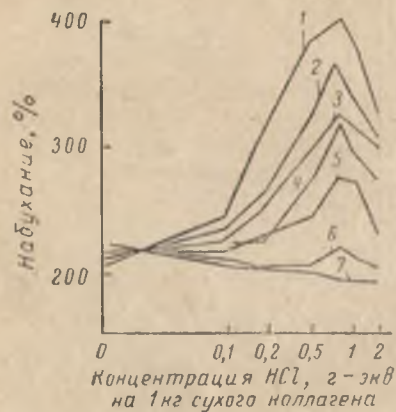


Рис. 47. Зависимость между набуханием коллагена и содержанием $NaCl$ (в г-экв на 1 кг сухого коллагена) в растворе соляной кислоты:

1 — 0; 2 — 0,2; 3 — 0,5; 4 — 1; 5 — 2; 6 — 5; 7 — 10

ной соли и, наконец, серной кислоты и сернокислого натрия, взятых в эквивалентных количествах, последовательно возрастает. Наибольшее количество соли надо вводить, когда кислота употребляется в концентрации, создающей максимальное набухание. Зависимость между набуханием коллагена и содержанием нейтральной соли в пикельном растворе показана на рис. 47 и 48. В практике обработки поваренной соли в пикельном растворе расходуется от 40 до 60 г/л.

Чрезмерное увеличение количества поваренной соли не вызывается необходимостью. Оно приводит лишь к утяжелению и загрузению шкуры.

Жидкостный коэффициент. Влияние жидкостного коэффициента на пикелевание выявляется главным образом в слабых пикельных системах, так как увеличение ж. к. приведет к повышению количества кислоты, приходящегося на данный вес шкуры.

При больших концентрациях как кислоты, так и соли изменение ж. к. не влияет существенно на обработку.

Количество пикельного раствора, расходуемого на шкуры, должно быть таким, чтобы создать равномерное их смачивание. Для баркасов ж. к. принимают равным 8, для барабанов — несколько ниже. Исключение составляют шкуры с длинным, густым и легко свойлачивающимся волосом, например шкуры лисицы; для предотвращения повреждения таких шкур ж. к. увеличивают.

Если в пикельных растворах с увеличением ж. к. соответственно снижать содержание кислоты, чтобы количество ее на единицу веса шкуры оставалось постоянным, результат обработки (пропикелеванность кожной ткани) не будет заметно изменяться. Концентрацию поваренной соли поддерживают одинаковой, независимо от изменения ж. к.

В насыщенных пикельных растворах при избытке кислоты за время обработки даже при минимальном перемешивании достигается равномерное распределение ее по всем шкурам. В ненасыщенных пикельных растворах существенное значение имеет равномерное смачивание шкур в начале обработки, иначе кислота поглотится частью шкур, а остальные окажутся недопикелеванными. Таким образом, в начале обработки надо вести усиленное перемешивание шкур, в последующем допустимо периодическое вращение 10—20 мин в час.

Продолжительность пикелевания. Выше отмечалось, что поглощение кислоты шкурой из пикельного раствора достигается за короткий промежуток времени, не более 2 ч. Однако если шкуры выгрузить тотчас после достижения максимального поглощения кислоты, они получаются грубыми и с малой пластичностью. Очевидно, что изменения структуры дермы, которые создают общий результат пропикелеванности, происходят в течение более длительного времени. В зависимости от толщины и плотности шкуры это время измеряется в пределах 8—16 ч, а в некоторых случаях и более.

Установлено, что в дерме шкур происходит постепенное разрыхление монолитных коллагеновых пучков на тонкие волокна

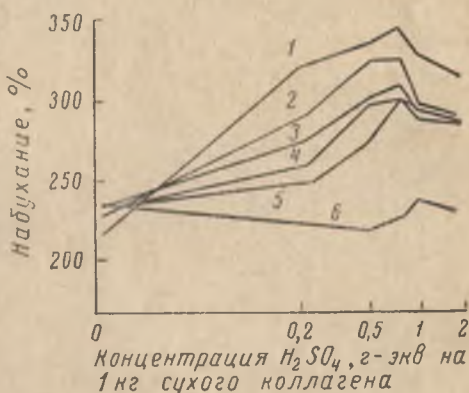


Рис. 48. Зависимость между набуханием коллагена и содержанием $NaCl$ (в г-эка на 1 кг сухого коллагена) в растворе серной кислоты:

1 — 0; 2 — 0,2; 3 — 0,5; 4 — 1; 5 — 2; 6 — 5

при одновременном их обезвоживании; несколько снижается прочность кожи на разрыв и возрастает удлинение при разрыве.

Обработка неоднородного по своей природе материала, каким является меховая кожа, имеет некоторые особенности. Если кислота в пикельном растворе содержится в избытке по отношению к коже, она должна равномерно в ней распределяться. Но что будет происходить, если кислота в нем содержится по отношению к белкам в эквивалентном количестве?

Этот вопрос был изучен К. А. Красновым (ВНИИМП), который установил, что в начальные моменты кислота связывается

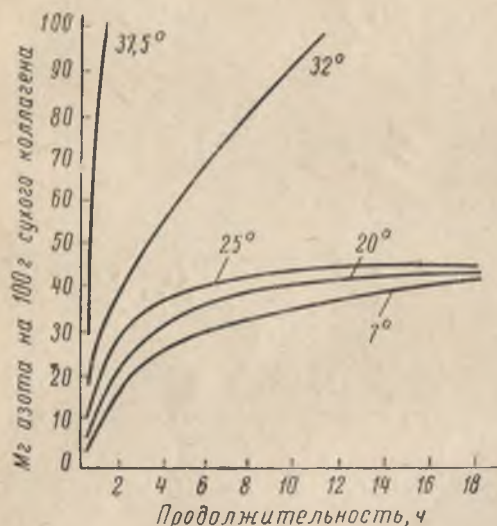


Рис. 49. Влияние температуры пикелевания на переход коллагена в раствор (пикельный раствор: H_2SO_4 2,5 г/л, NaCl 30 г/л)

преимущественно с волосяным покровом. Последующее поглощение дермой остатка кислоты нарушает установившееся равновесие раствора с волосом, в силу чего он отдает кислоту в раствор; в последующем кислота накапливается в дерме. В конечном счете сохраняется известная невыравненность кислотности, достигающая 15%, хотя пикельный раствор использован практически полностью.

Это показывает целесообразность быстрой загрузки в пикельный раствор всей производственной партии шкур; иначе неизбежно неравномерное

поглощение кислоты различными шкурами, что приведет к недопикелеванности и к последующим осложнениям в дублении.

Чем меньше содержание кислоты в пикельном растворе, тем вероятнее неравномерность поглощения ее отдельными шкурами.

Температура. На пикелевание существенное влияние оказывает температура. Как видно на рис. 49, в пределах температуры от 7 до 25° С происходит незначительное вымывание белковых веществ. Спустя некоторое время устанавливается одинаковое для всех температур стабильное количество растворенного белка. В случае же пикелевания при температуре выше 30° С усиливаются гидролитические процессы, приводящие к безграничному накоплению в растворе продуктов белкового распада. Следовательно, при температуре ниже 30° С шкуры могут находиться в пикельном растворе или же выгруженными (на пролежке) в течение длительного

времени. В пределах температур выше 30° С продолжительность пикелевания должна быть точно установлена.

Температура пикельного раствора в пределах 5—35° С существенно не влияет на количество поглощенной коллагеном кислоты. Однако с повышением температуры снижается прочность и увеличивается пластичность шкур (табл. 5).

Таблица 5

Влияние температуры пикелевания на выход азота
и механические показатели шкур
(по Е. Б. Френкель)

Показатели	Температура, °С		
	7	20	35
Растворимый азот, % от навески коллагена	0,32	0,42	0,62
Выплавленный желатин, % от азота коллагена	28,4	29,2	32,6
Напряжение при разрыве, кг . . .	21,9	15,2	13,5
Предел прочности при растяжении, кг/см ²	4,4	4,1	3,8
Удлинение, %:			
полное	12	34	52
остаточное	8	27	44

Примечание. Состав пикельного раствора: серной кислоты 10 г/л, поваренной соли около 58 г/л.

Повышение температуры пикельного раствора уменьшает усадку площади шкуры.

Исходя из изложенного, можно сделать вывод, что толстые и плотные шкуры целесообразно пикелевать при температуре выше 30° С. Шкуры тонкие, слабые на разрыв при повышении температуры пикелевания чрезмерно теряют свою прочность.

5. СПОСОБЫ ПИКЕЛОВАНИЯ И КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССА

Большинство видов меховых шкур проходит пикелевание окуночным способом. Шкуры с тонкой рыхлой кожной тканью пикелуют в более мягких условиях. Плотные и толстые шкуры в ряде случаев проходят двукратную пикельную обработку с промежуточной разбивкой или строганием.

Строгание легче выполнять после пикелевания, которое способствует обезвоживанию и уплотнению дермы, делает ее мездряную поверхность несколько шероховатой.

Меховые шкуры, в особенности ценных видов пушнины, в которых необходимо сохранить свойства волосяного покрова, его «живость» и естественную окраску, обрабатывают с применением органических кислот, иногда намазным способом. Шкуры смачи-

вают вручную пикельным раствором и оставляют на пролежку. Эти операции повторяют несколько раз.

Особо жирное сырье иногда подвергают мездрению после пикелевания, так как нож мездрильной машины скользит по засаленной поверхности шкуры.

Пикелевание следует рассматривать в увязке с последующими операциями обработки меховых шкур. При пикельно-жировом способе пикелевание — основной процесс, создающий необходимые товарные свойства продукции. В этом случае применяют крепкий пикельный раствор, содержащий избыточное количество кислоты сверх необходимого для насыщения белков шкуры. Если шкуры проходят дубление хромовыми солями или формалином, высокая кислотность шкуры осложняет связывание дубящих материалов. Следовательно, в этом случае кислотность пикельного раствора берется меньшей. Для продления кислотного действия, повышающего мягкость и пластичность шкур, нередко после пикелевания шкуры оставляют на пролежку. При недостаточно длительном нахождении шкур в пикельном растворе пролежка дает благоприятный результат.

Шкуры, прошедшие пикелевание слабыми пикельными растворами, через некоторое время пролежки могут саморазогреваться. Таким образом, в случае употребления таких пикельных растворов продолжительность пролежки шкур должна быть минимальной.

Для более полного разрыхления волокнистой структуры дермы после пикелевания проводят отжим из шкур избытка раствора посредством центрифугирования, разбивку на разбивочной машине или скобе. Разбивка шкуры способствует прониканию в дерму дубильных и жирующих реагентов и увеличению выхода площади. Отжим избытка кислоты облегчает дубление.

Иногда операции пикелевания и дубления совмещают (см. стр. 139).

При пикелевании контролируется содержание в растворе кислоты и поваренной соли в начальной и отработанной жидкости.

По окончании обработки целесообразно контролировать готовность шкур (тягучесть, обезвоженность, шероховатость).

Глава VIII

КВАШЕНИЕ И МЯГЧЕНИЕ

Квашение, или киселевание — один из наиболее старых способов обработки меха, сохранившийся при выработке некоторых видов меховых шкур (каракулевой группы, овчин). В настоящее время квашение с достаточным успехом вытесняется пикелеванием.

1. ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИЯ КВАСИЛЬНОГО РАСТВОРА

Квасильные растворы готовят из овсяной или ячменной муки, отрубей и поваренной соли. Муку размешивают в воде при температуре 40—42° С и выдерживают около суток для образования органических кислот (закисания).

Отмоченные шкуры загружают в указанный раствор, куда добавляют поваренную соль. Обработка продолжается от 4 до 6 суток. Проквашенность определяется по достижению своеобразного разрыхленного состояния шкур и появлению на мездряной поверхности при надавливании белой полосы, как и при оценке пропикелеванности.

По мере обработки шкур в растворе продолжается нарастание кислотности, достигающее к моменту их выгрузки 10—12 г/л в пересчете на молочную кислоту.

Изменения, происходящие в результате обработки шкур квашением, заключаются в частичном отслаивании эпидермиса, повреждении неороговевших компонентов волосяных сумок и луковиц, что может привести при чрезмерно резком воздействии к ослаблению волосяного покрова на шкуре. В практике это служит признаком их проквашенности, при продолжении квашения возможно непоправимое повреждение шкур.

Ослабление связи волосяного покрова и дермы в квашении используют для удаления острого волоса морского котика и пуховой козлины.

Коллагеновые волокна при квашении распадаются на «открытые» волокна примерно в 20 раз меньшего диаметра; разрыхленность их превосходит результат, достигаемый пикелеванием. Эта глубокая разрыхленность создает высокую пластичность шкур. Прочность волоконца после обработки не снижается.

Чтобы уяснить действие квашения, необходимо рассмотреть свойства муки и роль некоторых процессов, протекающих в квасильном растворе.

2. ЗЕРНО ЗЛАКОВ И МУКА

Зерно злаков, употребляемых для приготовления квасов, состоит из трех главных слоев: многослойной оболочки, эндосперма и зародыша (рис. 50).

Наибольшее значение имеют крахмал и белковые вещества эндосперма и зародыша, осаживающие и протеолитические ферменты, находящиеся в периферийных слоях и зародыше зерна.

Состав зерна (табл. 6) зависит от разновидности злаков, климатических факторов, почвы,



Рис. 50. Строение зерна:

1 — многослойная оболочка; 2 — эндосперм; 3 — зародыш

Примерный химический состав злаков, %

Злаки	Вода	Азотистые вещества	Безазотистые вещества	Жир	Клетчатка	Зола
Овес	12,8	10,2	59,7	5,2	10,0	3,0
Ячмень	12,4	12,3	65,7	2,5	4,5	2,6
Рожь	15,1	11,5	67,8	1,8	2,1	1,7

условий последующего хранения: влажности, температуры, содержания в воздухе кислорода и углекислоты.

Состав зерна влияет на ход квашения: количество углеводов, активность осаживающих ферментов определяют накопление сахаров и кислот; активность протеолитических ферментов связана с белковыми превращениями в шуре. От начальной кислотности зерна, зараженности его микрофлорой зависит протекание микробиологических процессов.

3. ФЕРМЕНТЫ

Ферменты играют существенную роль в квашении, они имеют самостоятельное значение при обработке мехов посредством мягчения.

Многие процессы, обуславливающие развитие живых организмов, регулируются ферментами: Гидролиз белков, углеводов, эфиров в процессе усвоения питательных веществ, а также синтез тканей из простейших соединений, дыхание, микропроцессы, протекающие в клетках организма и регулирующие их обмен с окружающей средой, развитие организма в целом и его гибель немислимы без участия ферментов.

Ферменты представляют собой белковые вещества. Некоторые из них выделены в чистом кристаллическом виде. Химическая природа ряда ферментов в настоящее время расшифрована. Установлены молекулярные веса, например, пепсина 35 000, папаина 27 000. Ферменты отличаются способностью ускорять химические реакции, которые самопроизвольно протекают с незначительной скоростью.

Ферменты можно рассматривать как катализаторы, созданные живым организмом. Каталитические реакции объясняются образованием промежуточных нестойких соединений катализатора и субстрата, которые немедленно разрушаются, образуя продукты распада вещества и свободный фермент, способный взаимодействовать с новой частичкой субстрата.

Механизм ферментативных процессов связан с явлениями адсорбции субстрата на поверхности фермента. Это приводит к увеличению концентрации реагирующего в данном месте вещества и, следовательно, к повышению скорости реакции.

Ферменты либо тесно связаны с тем органом, работу которого они регулируют, либо вырабатываются соответствующими железами и выделяются во внешнюю среду (ферменты пищеварительной системы).

Ферменты отличаются большой специфичностью. Каждый из них может воздействовать на узкую группу объектов, не затрагивая другие. Среди ферментов, расщепляющих белки, пепсин разрушает, а папаин не разрушает натуральный альбумин; пепсин разрушает коллаген, чистый трипсин действует на него в малой мере. Карбоксиполипептидаза разрушает полипептиды, на которые пепсин и папаин влияния не оказывают.

Название ферменту дается по тому веществу, на которое он действует, с прибавлением окончания «аза», например протеаза, липаза, мальтаза, полипептидаза; сохраняются и собственные наименования: пепсин, папаин.

Действие ферментов определяется температурой, величиной рН, активирующими и тормозящими реагентами. Результаты ферментативной реакции оцениваются либо по количеству неизмененного исходного вещества, либо по количеству и характеру образовавшихся продуктов реакции.

Принято разделять ферменты на четыре группы: регулирующие процессы гидролиза (или обратные ему); катализирующие окислительно-восстановительные реакции; вызывающие свертывание, (коагуляцию) и, наконец, ферменты брожения (десмолазы). Наибольший интерес для нас представляет первая группа ферментов — гидролазы. Она в свою очередь разделяется на ферменты, гидролизующие углеводы (эфиразы), представителями которых являются амилазные ферменты: амилаза и мальтаза; ферменты амидазы, гидролизующие преимущественно пептидные связи, в том числе в белках и продуктах распада; ферменты, расщепляющие эфиры (эстеразы): липаза, фосфотаза и др.

Среди ферментов, действующих на углеводы в процессе квашения, представляют интерес амилазные ферменты. Они содержатся в зерне злаков, в особенности в прорастающем зерне (солоде); присутствуют в пищеварительной системе животных (выделениях слюнных желез). Амилазы растительного происхождения оказывают оптимальное воздействие при рН около 5; с повышением температуры до 55° С активность их возрастает.

Солод представляет собой совокупность нескольких ферментов, из которых фосфотаза отщепляет фосфорную кислоту от соединений ее с углеводами (см. схему брожения углеводов стр. 121), остальные вызывают разжижение и распад крахмала до мальтозы. Распад мальтозы до глюкозы происходит под действием фермента мальтазы. Она содержится в зерне и действует при рН около 7.

Ферменты, разрушающие белковые вещества и продукты их распада (протеазы), разделяются на протеиназы, способные расщеплять белки, и пептидазы, действующие на продукты деструк-

ции белка. Протеиназы классифицируются в зависимости от заряда белка, на который они действуют.

Трипсин (триптаза) — продукт выделения поджелудочной железы, действует в слабощелочной среде при $pH = 7,8 \div 8,7$ (рис. 51), где белок является анионом. Он представляет собой смесь расщепляющих белок ферментов, которым сопутствует ряд пептидаз.

Трипсин применяется для мягчения кожевного голяя. На необработанный коллаген дермы трипсин действует слабо, но после обработки коллагена пепсином, кислотами, щелочами, в особенности известью, действие его, выражающееся преимущественно в разрыхлении структуры коллагена, усиливается.

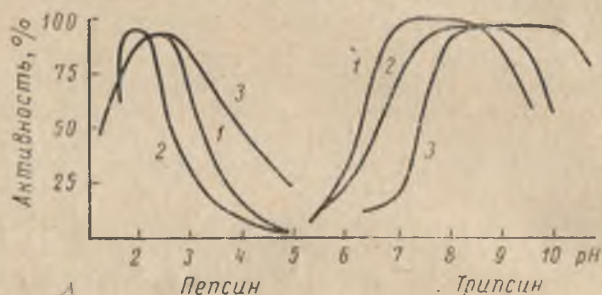


Рис. 51. Влияние pH на активность пепсина и трипсина:

1 — желатин; 2 — казеин; 3 — гемоглобин

Обработка трипсином использовалась для мягчения тонких шкур (суслика). В этом случае исключается процесс мездрения, поскольку разрыхление подкожных мускульных слоев достигается путем ферментативного воздействия.

Пепсин — фермент, выделяемый стенками желудка, действует на белки в кислой среде, разрушая их до пептонов.

Изоэлектрическая точка для пепсина соответствует значению $pH = 2,2 \div 2,7$.

Пепсин вызывает растворение коллагена, ослабляет прочность шкуры. Наблюдается расщепление пепсином коркового слоя волоса.

Тканевые и растительные ферменты, а также ферменты дрожжей являются как бы переходными между трипсином и пепсином, но они обладают рядом характерных особенностей. К этим ферментам относится катепсин селезенки, печени; из растительных ферментов может быть отмечен папаин, получаемый из сока дынного дерева.

Ферменты группы папаина — катепсина вырабатываются некоторыми культурами дрожжей и плесеней; они обнаружены также в семенах растений (овса, пшеницы, ячменя, фасоли, сои

и др.). Некоторые из них, например получаемые из культуры *aspergillus oryzae*, используются при обработке кож в качестве мягчителя; они были проверены и при обработке меховых шкур.

Оптимальные условия действия ферментов этой группы — слабощелочная среда при $pH = 5-6$ (рис. 52), т. е. вблизи изоэлектрической точки белка. С повышением температуры до $50^\circ C$ активность фермента возрастает.

Активность этих ферментов изменяется также при добавлении восстановителей или окислителей. Активирование достигается сероводородом, цистеином, синильной кислотой, закисным железом. Это связано с восстановительной способностью указанных соединений и заключается в восстановлении группы —S—S— фермента, с переводом ее в активную форму—SH.

Тормозит действие ферментов присутствие окислителей и соединений тяжелых металлов.

Одновременно с постепенным накоплением в растворе продуктов глубокого распада белка, оцениваемых, например, методом формольного титрования, наблюдается также дезагрегирующее действие. В этом случае образующиеся продукты распада способны диффундировать через мембраны, непроницаемые для нативных белков, и дают положительную биуретовую реакцию. Дезагрегация не сопровождается увеличением в растворе продуктов глубокого распада белка. Такое действие протеолитических ферментов в известной мере подобно разжижающему и осаживающему действию амилазы (рис. 53).

Изменения физических и коллоидных свойств белкового вещества (вязкости, суммарного объема реагирующей системы и т. п.) происходят в короткий срок, измеряемый десятками минут.

Явление дезагрегации и разрыхления структуры белка, в противоположность его глубокому разрушению до растворимых продуктов распада, важно для объяснения сущности процесса квашения.

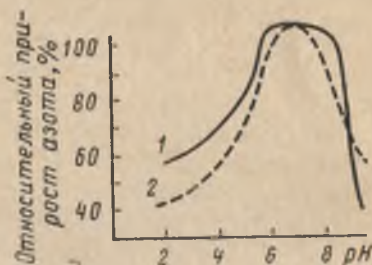


Рис. 52. Влияние pH на активность ферментов овса, определяемую методом формольного титрования (по И. П. Стефановичу):

1 — коллаген; 2 — желатин

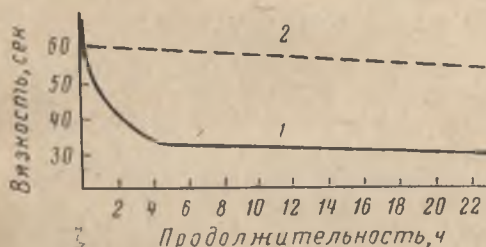


Рис. 53. Зависимость разжижения желатина ферментами овса от времени (по И. П. Стефановичу):

1 — ферментативное действие; 2 — глухой опыт

4. ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОВ

Крахмал является исходным продуктом, из которого при квашении образуются органические кислоты. Он представляет собой нерастворимые в холодной воде зерна кристаллического строения, размером 10—50 мк. В горячей воде крахмал набухает и переходит в коллоидное состояние, образуя клейстер. Температура клейстеризации находится в пределах 55—80° С.

Крахмал — углевод $(C_6H_{10}O_5)_n$; он состоит из двух родственных веществ: амилозы — внутренней части зерна и амилопектина — оболочки.

Образование сахаров под действием ферментов связано с клейстеризацией крахмала. Неоклейстеризованный крахмал практически не осахаривается, на границе же возникновения клейстеризации (при температуре 55—60° С) осахаривание резко возрастает.

При обычном способе подготовки квасильного раствора (температурой 40° С) клейстеризации крахмала не происходит; кислоты образуются главным образом при разрушении более простых углеводов. Таким образом, крахмал, составляющий большую часть муки, используется нерационально и представляет собой отход производства. Имеются указания, что крахмал овса легче переходит в мальтозу при обработке диастатическими ферментами, чем крахмал других злаков.

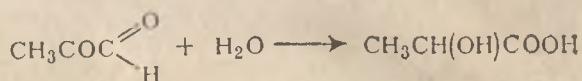
В результате действия на крахмал амилазы и мальтазы образуются сахара — мальтоза $C_{12}H_{22}O_{11}$ и глюкоза $C_6H_{12}O_6$.

5. МИКРООРГАНИЗМЫ КВАСИЛЬНОГО РАСТВОРА

Распад сахаров в квасильном растворе обусловливается жизнедеятельностью микроорганизмов. Этот процесс носит название брожения. Брожение есть разновидность ферментативных процессов, в которых ферменты вырабатываются в результате жизнедеятельности бактерий, дрожжей и плесеней.

Виды брожения чрезвычайно разнообразны: в зависимости от культуры микроорганизмов, температуры, pH среды и других факторов образуются различные конечные и промежуточные продукты.

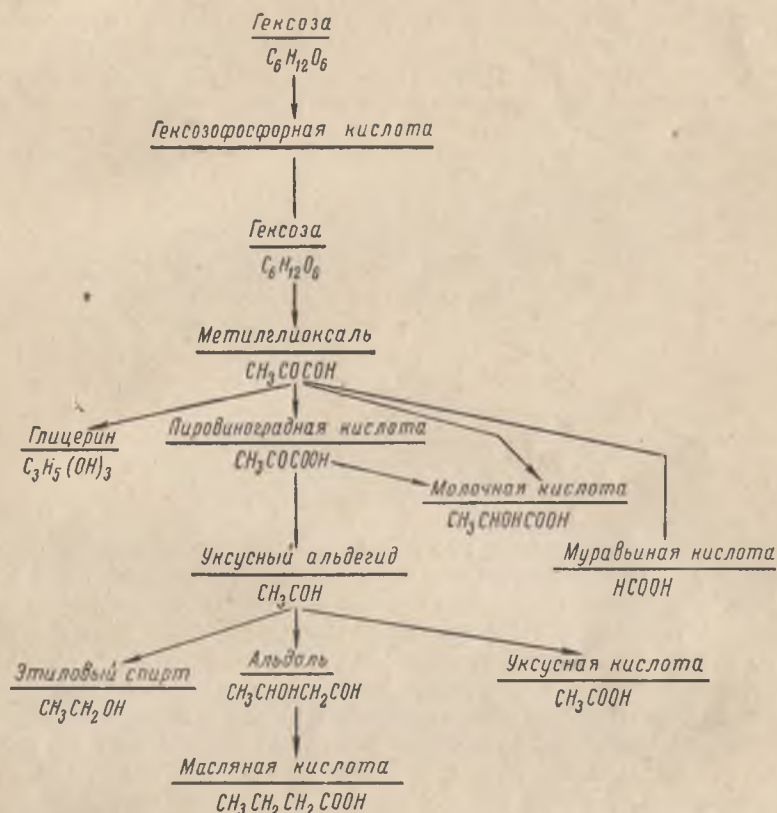
Различают следующие стадии брожения глюкозы: 1) фосфорилирование сахара при воздействии фосфорной кислоты, 2) распад глюкозы на две молекулы метилглиоксаля, 3) образование молочной кислоты из метилглиоксаля:



Метилглиоксаль может также переходить в пировиноградную кислоту CH_3COCOON , которая затем восстанавливается в молоч-

ную с одновременным окислением других промежуточных продуктов. Таким образом, молочнокислое брожение представляет собой окислительно-восстановительный процесс.

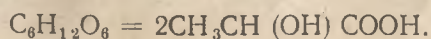
В результате брожения образуются органические кислоты, спирты и т. д., как это видно из схемы брожения, приводимой в сокращенном виде.



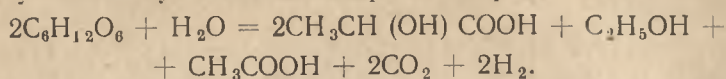
Кислоты квасильного раствора вырабатываются молочнокислыми бактериями.

Известно много видов молочнокислых бактерий; они различаются по форме колоний, температурному оптимуму и характеру сбраживания углеводов.

Например, бактерии *Delbrucki* и *Bulgaricum* дают следующее суммарное уравнение распада глюкозы до молочной кислоты:



Бактерии *Escherichia Coli*, кроме молочной кислоты, образуют углекислоту, этиловый спирт и водород:



Установлено, что кислотообразование в квасильных растворах определяется действием двух молочнокислых культур, характерных для заквасок кислого теста. Первая культура называется *Streptobacterium plantarum* (рис. 54), вторая — бактерия группы Ф (по классификации Кнудсена). Обе они факультативные анаэробы, т. е. развивающиеся как в присутствии кислорода воздуха, так и без него.



Рис. 54. Колонии молочнокислых бактерий:
а — *Streptobacterium plantarum*; б — группы Ф

Бактерии группы Ф — это палочки длиной 3—4 мк и шириной 0,6—0,7 мк. Они встречаются соединенными в виде цепочек или по две, расположенные одна к другой под углом; образуют колонии. Оптимальная температура развития бактерий около 37° С.

Культура *Streptobacterium plantarum* образует резко очерченные чечевицеобразные колонии. Они также представляют собой палочки длиной 1,3—2 мк, шириной 0,6—0,7 мк, нередко соединяющиеся попарно; оптимальная температура развития их около 32° С. По мере накопления в квасильном растворе кислот жизнедеятельность микрофлоры тормозится. Максимальный выход молочной кислоты — около 2%.

Эти бактерии не вызывают газообразования, не разжижают желатин и не дают спор.

В качестве побочных продуктов брожения образуются уксусная, масляная и муравьиная кислоты в количестве до 14% от общего содержания кислот.

Кроме этих, основных, культур бактерий в квасильных растворах встречаются дикие пленчатые дрожжи *Mucedigma* и *Monilia Candida*. Это типичные аэробы, наблюдаемые на поверхности старых квасов. Распад белковых веществ может быть вызван культурой бактерии *Subtilis*. В квасах она может развиваться только

в первые часы брожения, поскольку прорастание ее спор происходит в нейтральной среде.

Выделены слизистые бактерии типа бактерии *Lactis aerogenes*, свертывающие молоко и образующие газы, но не разжижающие желатина.

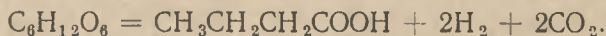
В кисельных растворах наблюдается высокая устойчивость брожения, несмотря на то что для их приготовления не применяются специальных заквасок. Это объясняется следующим.

При богатом азотистом питании (белки муки и продукты их гидролиза) количество сахаров, способных сбраживать, невелико, так как основную массу углеводов составляет несахаренный или медленно осаживающийся крахмал. Температура раствора 35—40° С способствует развитию преимущественно молочнокислых бактерий и ограничивает развитие дрожжей (дрожжи требуют менее высокой температуры и присутствия сахара); при остывании раствора развитие дрожжей тормозится вследствие почти полного отсутствия сахаров и повышения кислотности. Кроме того, некоторые молочнокислые бактерии, в частности типа *Streptobacterium plantarum*, способны проникать внутрь дрожжевых клеток и вызывать их разрушение.

Развитию гнилостных и маслянокислых бактерий препятствует кислотность среды. Этому способствует также перемешивание, тормозящее развитие анаэробов, приготовление квасов в одной и той же посуде, содержащей в качестве закваски отработанные квасы.

Уже спустя 4—6 ч с момента приготовления кисельного раствора посторонние культуры подавляются и стимулируется развитие основной молочнокислой микрофлоры. Однако использование микробиологических процессов требует особой тщательности соблюдения режима обработки, и в практике известны случаи, когда вследствие неправильно проведенной подготовки кисельного раствора возникали ненормальности в ходе обработки шкур.

Маслянокислое брожение определяется суммарной реакцией:



Возбудителями брожения служат маслянокислые бактерии, относимые к споровым видам и являющиеся анаэробами. Появление в квасах запаха прогорклого масла может служить показателем отклонения от установленного режима.

6. УГЛЕВОДЫ И КИСЛОТЫ КИСЕЛЬНОГО РАСТВОРА

Изменение в кисельном растворе состава углеводов во времени показано на рис. 55. За 3—4 ч брожения образуется максимальное количество сахаров, после чего общее содержание их убывает. Это время соответствует «скрытому периоду» развития кислотообразующей микрофлоры, которая вызывает уменьшение

содержания сахаров в растворе, что видно по возникновению нарастания кислотности.

В дальнейшем жизнедеятельность бактерий настолько усиливается, что расходование сахаров идет быстрее, чем их образование вследствие распада крахмала.

Накопление кислоты свидетельствует о продолжающемся гидролизе углеводов, но обнаружить присутствие сахаров в растворе уже невозможно; они оказываются промежуточным продуктом.



Рис. 55. Кривые изменения углеводного состава квасильного раствора (по И. П. Стефановичу):

1 — сахара типа глюкозы; 2 — дисахариды (5-минутный гидролиз соляной кислотой); 3 — мальтоза, декстрины (3-часовой гидролиз соляной кислотой); 4 — органические кислоты

Кислотность отработанных квасильных растворов составляет 10—12 г/л в пересчете на молочную кислоту, при этом следует учесть, что некоторое ее количество связывается с белками шкуры.

Состав кислот в квасильном растворе показан в табл. 7, откуда видно, что со временем возрастает преимущественное содержание молочной кислоты.

Таблица 7

Образование кислот в квасильном растворе в зависимости от времени

Кислота	Количество кислоты, %, по истечении	
	2 суток	6 суток
Молочная	55,2	65,1
Уксусная	25,2	28,6
Муравьиная	15,0	5,9
Масляная	4,6	0,4

7. ГАЗООБРАЗОВАНИЕ

Выделение газов — преимущественно углекислоты — в первые часы закисания квасов не характерно для основной молочнокислой флоры.

Происхождение газов объясняется жизнедеятельностью дрожжей или слизистых бактерий, а также возможным увлечением в квасильное оборудование воздуха при загрузке муки.

В результате преимущественного развития молочнокислой микрофлоры образование газов прекращается. Поэтому газовыделение (в особенности в конечной стадии квашения), а также возможное выделение водорода, характеризует ненормальное протекание брожения, связанное, например, с развитием маслянокислой микрофлоры.

8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Молочнокислое брожение сопровождается окислительно-восстановительными процессами.

Если в закисающие квасы добавить серу, она восстановится до сероводорода; в квасах, где брожение приостановлено, выделения сероводорода не наблюдается.

Окислительно-восстановительные свойства химических растворов характеризуются величиной окислительно-восстановительного потенциала, подобно тому как величина рН определяет активную кислотность среды. Если рН является функцией содержания в растворе свободных водородных ионов, окислительная или восстановительная сила определяется концентрацией молекулярного кислорода или водорода.

В закисающем квасильном растворе в результате реакции брожения создается восстановительная среда, равноценная 0,2%-ному раствору гидросульфита — одного из наиболее сильных восстановителей.

Деятельность факультативных бактерий, к которым относятся молочнокислые бактерии, не зависит от восстановительных свойств раствора. Для жизнедеятельности аэробных микроорганизмов требуется присутствие кислорода. Они могут развиваться в растворах, обладающих слабой восстанавливающей способностью. Наоборот, для развития анаэробных микроорганизмов требуется восстановительная среда.

Таким образом, возникновение восстановительных реакций в квасильном растворе способствует ограничению развития посторонней микрофлоры, так как в начале закисания тормозится развитие анаэробных, а в последующем — аэробных микроорганизмов.

Восстановительная среда повышает активность протеолитических ферментов муки. Восстановители могут непосредственно действовать на белки шкуры, в том числе на ретикулиновые волокна, способствуя их разрыхлению.

9. РАСПАД БЕЛКОВЫХ ВЕЩЕСТВ

В квасильных растворах наблюдается накопление растворимых азотсодержащих веществ. Они представляют собой продукты глубокого распада белков муки и шкуры, на 85—90% не осаждаемые гидратом меди (табл. 8).

Т а б л и ц а 8

Накопление азота в нормальном квасильном растворе
в зависимости от времени

Метод анализа	До загрузки шкур по истечении		После загрузки шкур* по истечении		
	1 суток	2 суток	3 суток	4 суток	5 суток
Общий азот (K), г/л	1,24	1,89	0,78	1,19	1,36
Азот по формольному титрованию (C), г/л	0,36	0,68	0,34	0,51	0,71
$\frac{C}{K} \cdot 100, \%$	29	36	44	45	52

* Квасы после загрузки разбавлены водой три раза.

Степень распада белковых веществ характеризуется отношением $\frac{C}{K}$, т. е. количеством азота, образовавшегося при глубоком разрушении белка, отнесенным к общему азоту, выраженным в %. Увеличение этого отношения показывает, что со временем распад белков усугубляется.

10. ДЕЙСТВИЕ КВАСИЛЬНОГО РАСТВОРА НА ШКУРУ

Крахмал не может играть активную роль даже в качестве наполнителя дермы, так как зерна его настолько крупны, что проникание их в межволоконные пространства затруднено. Действие квасильного раствора нельзя объяснить и присутствием в нем микроорганизмов, так как не обнаружено сколько-нибудь развитых культур, разрушающих белок.

Предполагалось, что особенности квасильного раствора определяются смесью органических кислот, образующихся в определенных соотношениях.

Однако установлено, что наилучший результат получается при пикелевании молочной или муравьиной кислотой; присутствие уксусной и тем более масляной кислоты снижает качество обработки. Следовательно, пикелующее действие хлебных квасов объясняется не наличием в растворе «букета» органических кислот, а образованием при брожении преимущественно молочной кислоты.

Пикельная жидкость из смеси органических кислот, как известно, не создает своеобразных изменений эпителиальных бел-

ков, являющихся особенностью квашения. Разрыхление структуры дермы пытались объяснить действием газов. Однако, несмотря на возможное положительное влияние газов, кожную ткань, представляющую собой прочную структуру, разрыхлить механически (путем проникания пузырьков газа) затруднительно. Еще более трудно объяснить действием газов образование продуктов белкового распада. Наконец, проведение квашения в квасах, приготовленных при помощи чистых культур молочнокислых бактерий, не вызывающих образования газов, показало, что готовые шкуры оказались тождественны шкурам, выделанным обычным квашением.

Протеолитические ферменты злаков близки папаину, действие которого было детально изучено. Установлено, что обработка папаином дает результат, аналогичный обработке квашением. Таким образом, квашение рассматривается как сложный биохимический процесс, при котором главенствующим являются пикелевание молочной кислотой и ферментативное разрыхление кожной ткани.

Молочнокислая микрофлора в квашении играет подсобную роль, обуславливая образование молочной кислоты.

11. СПОСОБЫ КВАШЕНИЯ

В начале главы было описано приготовление квасильных растворов из муки и поваренной соли.

Преимущества этого способа квашения: 1) простота приготовления квасильного раствора и проведения процесса; 2) устойчивость брожения. Однако в этом случае нерационально расходуется мука вследствие неполного использования ее углеводов (крахмала); не создаются лучшие условия для воздействия на шкуру протеолитических ферментов. Это объясняется тем, что закисшие квасы имеют $pH = 3,2 \div 3,6$, т. е. ниже оптимального для воздействия растительных ферментов. Вследствие необходимости готовить квасильный раствор заблаговременно перед загрузкой шкур квасильное оборудование используется недостаточно рационально.

Квасильный раствор готовят следующим образом. В чан, где сохранились квасы от предыдущей партии, наливают воду, нагретую до $40^{\circ}C$, и засыпают овсяную муку; по достижении кислотности 6—9 г/л в пересчете на молочную кислоту квасы перекачивают в квасильный барабан, куда добавляют поваренную соль 40—50 г/л.

Кислотность квасов перед загрузкой шкур посредством соответствующего разбавления водой и добавления муки доводят до установленной величины.

Применение барабана обусловлено длительностью обработки и лучшим поддержанием температуры. Чтобы предупредить воз-

можное ослабление связи волосяного покрова и дермы, применяется минимальное вращение барабана (несколько оборотов в смену).

Повысить использование углеводов возможно осахариванием крахмала муки. В этом случае подготовка квасильного раствора состоит из клейстеризации муки, осахаривания и сбраживания крахмала молочнокислыми бактериями.

Такая схема приготовления квасильного раствора принята на меховых предприятиях Болгарии.

✓ Для питания молочнокислой флоры квасов требуются белковые вещества растительного происхождения, а следовательно, и расход значительного количества муки. Можно, однако, возместить недостаток белковых веществ растительного происхождения менее ценными, чем мука, материалами, например отрубями, солодовыми ростками. Понятно, эти материалы должны обладать смягчающими свойствами. Целесообразнее, однако, полностью заменить муку сахарами, что освободит от необходимости клейстеризации и соложения крахмала.✓

Для образования органических кислот могут применяться различные сахара и отходы свеклосахарного производства, как, например, меласса. Концентрация сахаров должна обеспечить образование необходимого запаса кислот.

12. СПОСОБЫ МЯГЧЕНИЯ

Дальнейшее упрощение обработки квашением достигнуто в методе, называемом мягчением. Этот метод более прост, чем квашение, так как в нем нет операций клейстеризации и микробиологических процессов, необходимых для образования кислот.

Обработка шкур ведется в растворе, содержащем смягчитель (например, муку, солодовые ростки), при оптимальном значении рН среды 5—6, способствующем проявлению протеолитического действия ферментов.

После достижения необходимого разрыхления кожной ткани в раствор добавляют органическую кислоту для создания пикелующего действия при одновременном затормаживании ферментативных процессов в шкуре.

Отмоченные и омедренные шкуры загружают в свежеприготовленный раствор, составленный из муки (или другого смягчающего материала) и поваренной соли, при температуре 38—40° С. После того, как шкуры будут промягчены, что достигается за 1—1,5 суток, вводят органическую кислоту.

Структура кожной ткани и величина рН, достигаемые при мягчении, благоприятны для связывания хромовых солей. Поэтому после мягчения можно вести дубление в более мягких условиях, чем в случае, если шкуры прошли квашение и, тем более, пикелевание минеральной кислотой. Можно также объединять операции

мягчения и дубления, тогда обработка ведется, как и при методе мягчение — пикелевание, затем вместо кислоты добавляют хромовые квасцы при низкой начальной основности.

Исключение молочнокислого брожения в рассмотренных выше методах мягчения может иногда привести к развитию паразитических культур микроорганизмов, поэтому целесообразно применять антисептики в отмоке или в мягчильном растворе.

В настоящее время ведутся изыскания мягчителей — различных плесневых культур и растительных протеаз, в том числе ферментов карбоксилазного действия, которые дали бы возможность избежать применения муки и сложных микробиологических процессов.

13. ДЕФЕКТЫ И КОНТРОЛЬ КВАШЕНИЯ

Иногда при выполнении квашения и мягчения в ходе обработки наблюдаются разные отклонения, связанные с ненормальным развитием микрофлоры, обусловленные особенностями используемой муки или нарушениями установленного режима обработки. Дефекты бактериального происхождения наиболее опасны: гниlostное и сопутствующее ему маслянокислое брожение могут вызвать ослабление связи волосяного кожного покрова и другие повреждения дермы.

Накопления кислот не происходит вследствие малой диастической силы используемой муки, что ограничивает образование сахаров, а также в результате вялости молочнокислой культуры или подавления ее посторонними формами бактерий. Для избежания этого необходимо при приготовлении квасов следить за чистотой оборудования, применять доброкачественную муку и закваску из установившейся культуры бактерий, соблюдать требуемую температуру.

Недостаточная кислотность квасильного раствора вызывает непропикелеванность шкур и форсирует мягчащее действие. В этом случае необходимо по достижении разрыхленности или же при появлении гниlostного запаха направить шкуры на дополнительное пикелевание или в дубление.

Снижение кислотности в конце квашения происходит вследствие развития дрожжей, усваивающих молочную кислоту. Поскольку они являются аэробами и, следовательно, развиваются на поверхности раствора, целесообразно его периодически перемешивать, что препятствует росту поверхностной пленки.

Опаснее для хода обработки шкур снижение кислотности в начале квашения вследствие развития паразитических культур. В этом случае квасильный раствор переводят в пикельный добавлением серной кислоты.

Снижение кислотности может произойти из-за остывания квасильного раствора; температура его должна быть поднята до 35° С.

Целесообразно добавить в него муку или сахар, прогреть часть квасильного раствора для клейстеризации и осахаривания крахмала.

Отсутствие промягченности шкур происходит в результате пониженной ферментативной активности применяемого материала, быстрого накопления кислоты или вследствие снижения температуры раствора.

Шкуры с ослабленным волосом после отмоки следует отсортировать и обрабатывать пикелеванием.

Недопустимо попадание в квасильную ванну шкур со скрытыми пороками и бактериальными. При обнаружении такого сырья следует загружать шкуры в квасы со стабилизовавшейся молочно-кислой флорой и с интенсивно нарастающей кислотностью. Длительность квашения следует сократить и добавить для торможения ферментативного действия серную кислоту.

При квашении контролируется накопление в растворе кислоты, содержание поваренной соли, температура, проквашенность шкур. Мастер, проводящий обработку шкур в квасильных растворах, должен иметь опыт оценки процесса, его корректирования в случае необходимости, оценки проквашенности. Готовность шкур определяется органолептически по ее разрыхленности и пластичности. У готовых шкур цвет бахтармянной стороны дермы делается светлее, при складывании и нажиме на кожную ткань появляется белая полоска («сушинка»).

Связь волосного покрова и дермы в конце квашения может несколько ослабнуть, что определяется легкостью удаления волоса в паховых участках при трении пальцами со слабым нажимом. По этому признаку определяется необходимость немедленной выгрузки шкур из раствора.

После квашения недопустимы пролежки, так как они могут привести к дальнейшему ослаблению волосного покрова. Механические обработки после квашения надо проводить с осторожностью. Мездрение на машине, если оно не было выполнено до квашения, следует проводить без воды, во избежание вымывания поглощенных шкурой реагентов и возникновения нажора.

Глава IX

ДУБЛЕНИЕ

Шкуры, выделанные пикелеванием или квашением, характеризуются разрыхленностью дермы и некоторым закреплением этого состояния. Однако они неустойчивы к влаге, которая может вызвать распикелевание и набухание, к повышенной температуре; свободная кислота постепенно разрушает кожную ткань, поэтому эксплуатационные показатели этих шкур низкие.

Для устранения перечисленных недостатков применяется обработка шкур дубителями.

При дублении шкур путем соответствующих химических воздействий достигается необратимое понижение реакционной способности коллагена и тем самым повышается устойчивости шкуры к последующим операциям и в эксплуатации.

Дубление преимущественно фиксирует состояние, созданное предыдущими обработками, не ставя своей целью изменения волокнистой структуры дермы.

Способностью придавать шкуре большую устойчивость обладают химические соединения различной природы, называемые дубителями. При дублении меха наибольшее применение нашли соли трехвалентного хрома; в меньшей мере употребляются соли алюминия, формалина, жировые дубители. В овчинно-шубном производстве к качеству овчин предъявляются более жесткие требования по водостойкости и другим эксплуатационным показателям; при выработке их наряду с хромовыми солями применяются сульфитцеллюлозный экстракт и иногда дубители растительного происхождения — таниды.

О дубящем действии жирующих веществ см. в главе X.

1. ДУБЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯМИ ХРОМА

Дублением шкур солями трехвалентного хрома достигается высокая устойчивость кожаной ткани при сохранении мягкости и пластичности, приобретенных в предыдущих обработках. Преимуществом хромового дубления является возможность варьировать в широких пределах продубленность шкур. Некоторые недостатки дубления — возможное уменьшение площади (усадка) или резинистость — незаметны после крашения.

Хром — элемент, способный давать соединения, валентность которых может быть равной 3, 6, 7. При обработке меха наибольшее значение имеют трех- и шестивалентные соединения хрома. В первом случае хром представлен окислом Cr_2O_3 , который, взаимодействуя с кислотами, образует соли. Шестивалентный хром содержится в анионе. Из соответствующего окисла CrO_3 образуются кислоты: хромовая H_2CrO_4 , бихромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и их соли. Соединения шестивалентного хрома — окислители.

Для дубления используются соли трехвалентного хрома: сернокислый хром и хромовые квасцы.

Дубящими свойствами обладают только некоторые соединения трехвалентного хрома — основные соли. Поэтому необходимо создать условия, при которых недубящие вещества приобретают способность взаимодействовать с белками шкуры. Для перевода соединений шестивалентного хрома — двуххромовокислого калия или натрия — в трехвалентные соединения их обрабатывают восстановителями.

2. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА

Соли трехвалентного хрома, как и некоторых других тяжелых металлов, образуют своеобразные соединения, называемые комплексными.

Рассмотрим сущность теории комплексных соединений. Взаимодействие между двумя атомами определяется их валентностью по отношению к валентности водородного атома. Вследствие проявления этих линейно направленных сил образуются молекулы, например $\text{Na}-\text{Cl}$. Эти молекулы называются соединениями первого порядка.

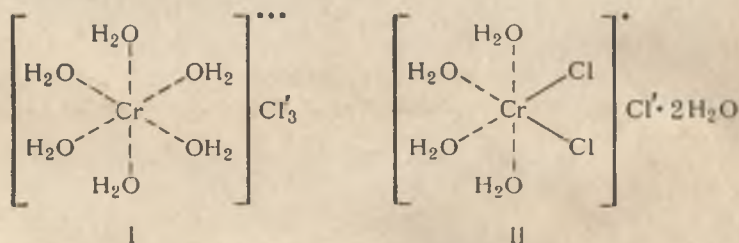
Согласно теории комплексных соединений, в молекуле вещества вокруг атома, размещенного в центре, создается притяжение, которое определяет величину сродства с другими атомами или группами атомов, образующих его молекулу.

Максимальное количество атомов или их групп, которое может быть присоединено к центральному атому, называется координационным числом.

Наиболее распространены соединения с координационным числом 4 и 6.

Комплексные соединения могут образовываться путем присоединения к центральному атому различных ионов, кислотных остатков, гидроксидов, молекул. При этом нет принципиального различия, происходит ли взаимодействие комплексообразующего атома с ионизированной частицей или нейтральной. Однако принято различать главновалентные связи, отвечающие классическим представлениям о валентности, и побочные связи (обозначаемые в формулах обычно пунктиром), образующиеся при взаимодействии с молекулами, например, воды, аммиака, кислотными остатками.

В зависимости от количества присоединившихся к центральному атому ионизированных атомов меняется заряд комплекса. Различие между зеленым (I) и фиолетовым (II) хлорным хромом, имеющим одинаковый элементарный состав $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, зависит от месторасположения хлорионов

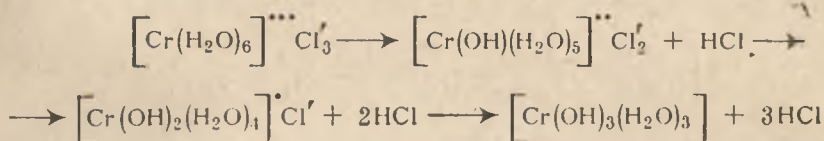


Комплекс, заключенный в квадратные скобки, подобен простому иону, составные компоненты которого нельзя установить методами аналитической химии. В зеленом хлорном хrome путем

титрования серебряной солью обнаруживается только $\frac{1}{3}$ всего содержащегося хлора.

Комплексные соединения хрома отличаются некоторыми реакциями, значение которых существенно для понимания дубления.

Водные растворы соединений хрома гидролизуются с образованием свободной кислоты и основной хромовой соли. Гидролиз происходит только лишь у хромовых солей, содержащих внутри комплекса молекулы воды (аквагруппы):

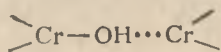


В результате гидролиза заряд комплекса снижается, приводя к образованию недиссоциированных молекул гидрата окиси хрома, выпадающих в осадок. Гидролизу и образованию основных солей хрома способствует добавление щелочи, которая связывает высвобождающуюся кислоту. При добавлении к основным соединениям хрома кислоты реакция идет в сторону образования исходной средней соли.

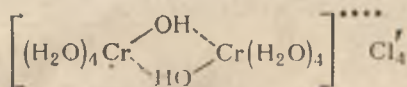
В зависимости от природы кислоты анионы могут внедряться внутрь комплекса. С наибольшим трудом происходит внедрение в комплекс иона NO_3 , затем Cl' и SO_4 . Более легко входят в комплекс остатки органических кислот, в особенности молочной, щавелевой, фталевой, угольной. Эти хромовые комплексы обладают высокими дубящими свойствами.

Молекулы основных соединений хрома в растворах с течением времени укрупняются, образуя ол- и оксосоединения (олификация).

Связывание хрома происходит через гидроксильную группу, причем одна из связей обусловлена главной, а другая побочной валентностью:



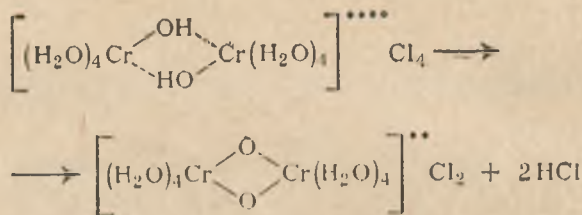
Простейшее олсоединение, образующееся при взаимодействии двух молекул хромовой основной соли, имеет следующий вид:



В результате взаимодействия нескольких молекул хромовых солей могут быть получены олсоединения, содержащие внутри комплексов цепочки или замкнутые структуры из чередующихся атомов хрома и гидроксидов.

Оксоединения могут достигать величины коллоидов. Укрупнению размеров комплекса благоприятствует повышение температуры и pH раствора. Например при температуре 21° С за 4,5 ч основной хлорный хром олифицируется на 85—90%. В практике, например при использовании отработанных дубильных растворов, следует учитывать присутствие в них олифицированных молекул.

Оксоединения образуются при нагревании оксоединений в результате отщепления кислоты. Это сопровождается образованием главновалентной связи и уменьшением заряда комплекса:



Оксоединения более устойчивы к действию кислот, чем оксоединения.

3. ОСНОВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА И ВЕЛИЧИНА ОСНОВНОСТИ

Количество гидроксильных групп, содержащихся в хромовом комплексе, определяется числом основности, которое представляет собой отношение количества хрома, связанного с гидроксилами, к количеству всего хрома (выражается в процентах).

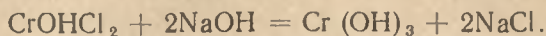
Основность изменяется от 0% (средняя соль хрома) до 100% (гидроокись хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$). Основные хромовые соли CrOHCl_2 и $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$ соответственно имеют основность 33,3% и 66,7%.

Для растворов средней соли хрома, содержащих избыток свободной кислоты, вводят условный показатель пересчета на отрицательную основность. Из определения величины основности видно, что для отдельной молекулы хромовой соли она изменяется по ступеням: 0; 33,3; 66,7; 100%. Устанавливаемая непрерывность изменения основности отражает среднее содержание в растворе хромовых соединений различной основности.

Основность определяется следующим образом. Общее содержание хрома в растворе устанавливается посредством окисления его перекисью водорода и титрования образовавшегося шестивалентного хрома гипосульфитом в присутствии индикатора крахмала, после добавления йодистого калия.

Количество хрома, не связанного с гидроксильными группами, определяется титрованием щелочью нагретого до кипения раствора в присутствии фенолфталейна. Окончание титрования характеризуется порозовением раствора.

Титрование хромовой соли основностью 33,3% представлено реакцией



Разность между общим содержанием хрома и содержанием хрома, не связанного с гидроксильной группой, показывает содержание связанного хрома. Отсюда нетрудно подсчитать и число основности.

Н. В. Чернов отмечает известную негочность этого определения: образование ол- и оксосоединений приводит к повышению свободной кислотности раствора, поэтому подсчитанное количество гидроксильных групп, связанных с хромом, будет меньше, чем действительное. Он предлагает для определения фактического количества гидроксильных групп, связанных с хромом, ввести наименование «степень основности», соответствующее понятию основности, изложенному выше.

Для определения степени основности учитываются в отдельности свободная кислота, содержащаяся в хромовом растворе, и общее количество кислоты, свободной и связанной с хромом. Титрование щелочью свободной кислоты ведется в условиях, не вызывающих гидролиза хромовой соли, с использованием специальных индикаторов.

Для определения истинной основности из количества щелочи, идущей для титрования по методу, указанному выше, должно быть вычтено количество щелочи, израсходованное на титрование свободной кислоты.

Предполагается, что связывание хромового дубителя с коллагеном происходит в виде соединения основностью 66,7%. Однако для дубления используют растворы хромовых соединений с более низкой основностью — в пределах 30—40%. Это объясняется тем, что, хотя по мере повышения основности дубящие свойства раствора возрастают, размер частиц дубителя становится настолько значительным, что их проникание в толщу кожи затрудняется: создаются поверхностное задубливание и стягивание площади кожи.

Указанная величина основности справедлива для установившегося кислотного режима в дубильной ванне, в прочих случаях в первой фазе дубления происходит выравнивание кислотности кожи и раствора и лишь после этого связывание хромовой соли.

Кожи, обработанные слабыми пикельными растворами, содержащими органические кислоты, или хлебными квасами, могут быть продублены при величине основности хромового дубильного раствора меньшей, чем указано выше.

Величина основности регулируется щелочью (обычно кальцинированной содой), если основность надо повысить, или кислотой, если ее надо понизить. При практических подсчетах количества кальцинированной соды руководствуются следующим правилом. Чтобы повысить основность на 1%, надо взять на каждый грамм

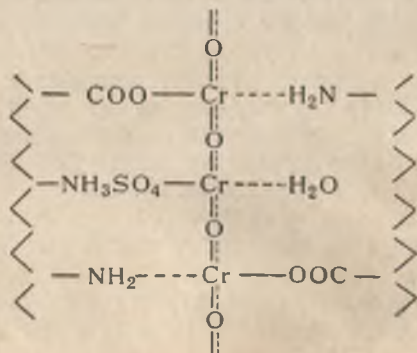
хромовых квасцов 0,0032 г кальцинированной соды. Понижение основности на 1% достигается добавлением 0,0029 г серной кислоты на каждый грамм хромовых квасцов. Хорошим средством для регулирования основности служит гипосульфит.

Основность хромового раствора зависит от величины pH; связывание хромовых солей происходит при $\text{pH} = 3,0 \div 3,5$. Однако регулирование и контроль дубления по величине pH не отражают дубящих свойств хромового раствора, так как на величину pH влияет способ приготовления раствора, природа реагентов, применяемых для регулирования основности, степень олификации и др.

4. ТЕОРИЯ ХРОМОВОГО ДУБЛЕНИЯ

При погружении кожи в дубильный раствор происходит проникание хромовой соли в толщу дермы с мездряной стороны, так как эпидермис практически для нее непроницаем. Следующий этап — адсорбция дубителя высокоразвитой поверхностью коллагеновых волокон. Завершающая стадия дубления — химическое взаимодействие основной хромовой соли и коллагена дермы, которое можно рассматривать как «сшивание» дубителем соседних элементарных цепочек коллагена. Дубитель, представляющий собой многоядерные хромовые комплексы, состоящие из чередующихся атомов хрома и кислорода, располагается между цепочками коллагена, образуя связывающие мостики. Атомы хрома взаимодействуют по главной валентности с карбоксильными группами, побочными связями — с аминными группами боковых цепей коллагена. Остатки сульфата хрома образуют солеобразные соединения со свободными аминогруппами белка. Активность карбоксильных групп белка понижается вследствие подавления их диссоциации кислотой дубильного раствора. Наряду с упрочнением связи между двумя элементарными цепями возможно упрочнение структуры каждой из них при продольном накладывании и фиксации цепочки дубителя.

Схема строения кожной ткани, продубленной хромом, может быть приближенно изображена следующим образом:



Как видно из схемы, каждый атом хрома соединен двумя связями с атомами кислорода и имеет основность 66,7%.

Эта схема позволяет объяснить некоторые свойства продубленной шкуры, например сохранение пластичности, так как «сшивание» полипептидных цепочек происходит только лишь в отдельных узлах; это создает возможность скольжения одного волокна относительно другого.

Предложенной схемой объясняется инактивирование зарядов в боковых цепях белка при их взаимодействии с хромовой солью. Потеря зарядов приводит к обезвоживанию, увеличению защищенности остова пептидной цепочки и повышению устойчивости белка в целом. Строение пептидной цепочки остается неизменным, что подтверждается результатами рентгеновского исследования.

Данная схема позволяет объяснить, почему дубителями являются достаточно крупные частицы, приближающиеся к размерам коллоидов (ол- и оксосоединения хрома).

При известной наглядности схемы остаются неясными процессы образования оксосоединений линейного строения, хотя возможность некоторой ориентации дубителя может быть обусловлена вытянутостью капиллярных каналов в толще белка.

Кератины волосяного покрова при дублении солями трехвалентного хрома поглощают значительно меньшее количество хромовой соли и не претерпевают сколько-нибудь существенных изменений.

5. СПОСОБЫ ДУБЛЕНИЯ СОЛЯМИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА

Выбор режима дубления шкур хромовыми солями определяется свойствами шкур, созданными в преддубильных операциях, свойствами хромового раствора, условиями проведения дубления и конечными требованиями, предъявляемыми к готовому фабрику.

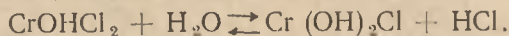
Специфические «меховые» свойства шкур (тягучесть, мягкость) с устойчивостью к температуре, влаге и другим воздействиям создаются при следующих параметрах: температуре сваривания не ниже 70° С, содержании хрома (в пересчете на окись хрома) 0,8—1,8% при условии равномерного распределения его по сечению дермы. Шубные овчины проходят более интенсивное дубление, после которого сваривание дермы происходит при температуре не ниже 80° С; содержание хрома (в пересчете на окись хрома) составляет около 3,5%.

Значение предварительной обработки шкур. На количество поглощенной хромовой соли и равномерность ее распределения по поперечному сечению влияют разрыхленность дермы и содержание в ней кислоты.

Чем больше разрыхлена дерма, тем легче проникают в нее и связываются хромовые соли. Шкуры после квашения имеют пре-

имущества по сравнению со шкурами пикельной выделки: при меньшем содержании хрома и более низкой основности дубильного раствора достигается равноценная продубленность.

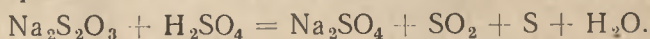
В зависимости от количества кислоты, вносимой шкурой в дубильный раствор, основность хромовой соли меняется. Хромовая соль в водном растворе гидролизуетея с выделением кислоты:



Реакция направлена в сторону гидролиза в том случае, если один из образовавшихся продуктов будет удаляться из зоны реакции. Поглотителем кислоты может служить шкура, не подвергнутая пикелеванию или обработанная в пикельном растворе с недостаточным для полного насыщения содержанием кислоты. Повышающаяся одновременно с этим основность хромовой соли усиливает дубящее действие раствора.

При избытке свободной кислоты, вносимой шкурой в дубильный раствор, основность хромовой соли понизится. Поэтому при расчете состава дубильного раствора учитывается количество кислоты, которое уже находится в шкуре и дополнительно вводится в нее при дублении. Особенно важно учитывать это при дублении шкур, выделанных пикельными жидкостями, содержащими избыток кислоты. В таких случаях перед дублением целесообразно шкуры нейтрализовать раствором слабой щелочи (углекислой или двууглекислой содой) или гипосульфитом. При употреблении гипосульфита исключается создание в шкуре щелочной среды, приводящей к ее распикелеванию.

Гипосульфит взаимодействует с сильными кислотами по следующей реакции:



Она тормозится при достижении слабокислой среды ($\text{pH} = 5$). Гипосульфит представляет собой нейтральную соль, поэтому в противоположность кальцинированной соде гипосульфит можно употреблять в избыточных концентрациях.

Предполагается, что отложение в толще шкуры коллоидной серы, образовавшейся в результате разложения гипосульфита, способствует упрочнению шкуры и повышает ее мягкость, действуя аналогично жированию.

Недостатком щелочной нейтрализации является неравномерность pH по слоям шкуры; в толще ее может сохраниться повышенная кислотность, в то время как в поверхностных слоях уже достигнута щелочная среда, что приведет к неравномерности фиксации хрома. Во избежание этого для дубления применяются хромовые растворы с низкой начальной основностью, что благоприятствует более равномерному их выбору и распределению. В дальнейшем основность повышают обычно в 2—3 приема с интервалами 0,5—1 ч.

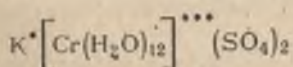
Целесообразно применять пикельные растворы с низкой кислотностью, составленные из органических кислот или алюминиевых квасцов; это создает значение рН шкуры, близкое к оптимальному значению рН дубильного хромового раствора, и обеспечивает более мягкие условия связывания дубителя.

Использование пикельных растворов с низкой кислотностью позволяет совмещать пикелевание и дубление в одном оборудовании без перегрузки шкур.

Шкуры загружают в дубильный раствор, содержащий избыток кислоты. Поскольку в первую очередь шкурой выбирается кислота, происходит постепенное повышение основности хромовой соли и, следовательно, за пикелеванием автоматически начинается дубление. При соответственно подобранном содержании в растворе хромовой соли и кислоты, а также ж. к. температура сваривания шкур в начальный момент снижается, что характеризует фазу пикелевания, а затем по мере поглощения шкурой хромовой соли — возрастает. Если уменьшать количество кислоты, пикелующее действие уменьшится; в результате шкура может оказаться более грубой и жесткой.

Свойства хромовых растворов определяются выбором исходной хромовой соли, концентрацией, основностью, природой реагента, которым регулируется основность и, наконец, присутствием нейтральных электролитов и их природой.

Исходным дубящим материалом служат хромкалиевые или натриевые квасцы:

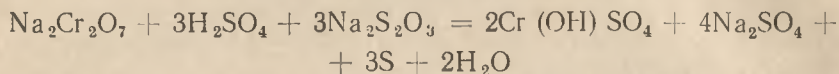


которые можно рассматривать как двойную соль $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, или же хромовые соли неопределенного состава, получаемые путем восстановления хромпика в условиях мехового производства. Эти соли изготавливают в концентрированном виде (экстракты) из хромпика в кислотоупорном сосуде, снабженном мешалкой. Хромпик растворяют в горячей воде, после чего в раствор осторожно заливают концентрированную серную кислоту. Для получения хромового экстракта основностью 33% количество серной кислоты и хромпика берут в соотношении 1 : 1 (в зависимости от выбора восстановителя количество кислоты меняется). Затем небольшими порциями добавляют один из восстановителей: гипосульфит, глицерин, глюкозу, мелассу, древесные опилки, отходы шерсти. Расход восстановителей от веса хромпика составляет, %:

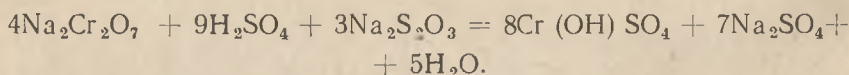
Глицерин	21
Гипосульфит	110
Глюкоза	24
Опилки	40

Опилки предварительно обрабатывают серной кислотой; в конце реакции для полного восстановления хромпика добавляют глицерин или глюкозу в количестве 4—6% от веса хромпика.

Образование основной хромовой соли при взаимодействии хромпика и гипосульфита видно из следующих реакций:



или



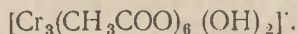
Конец реакции определяется по полноте восстановления хромпика.

Основность экстракта регулируют кальцинированной содой или серной кислотой. Ввиду нестабильного состава экстракта в рецептурах дубления дается пересчет содержания хромовых солей в растворе условно на окись хрома (Cr_2O_3), по содержанию которой и рассчитывают состав дубильного раствора. Коэффициент пересчета окиси хрома на хромовые квасцы равен 6,4.

Дубящие свойства хромового раствора зависят от аниона, образующего соль. Выше отмечалась различная способность анионов входить в хромовый комплекс: остаток гипосульфита — ион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, остатки муравьиной, молочной, угольной и других органических кислот в большей мере способны внедряться внутрь комплекса.

Так, например, карбонатные комплексы образуются при добавлении кальцинированной соды к раствору хлоридов и сульфатов хрома.

Уксуснокислый натрий способствует образованию растворимого основного хромацетатного комплекса, представляющего собой одновалентный катион:



Молочнокислые соединения хрома обладают высокими дубящими свойствами, практически независимыми от величины основности. По этой причине целесообразно применение пикельных растворов из органических кислот и хлебных квасов. Аналогично ведет себя уротропин. Введение в хромовый комплекс так называемых маскирующих соединений замедляет образование осадка основной хромовой соли, способствуя в то же время увеличению ее фиксации шкурой и большей равномерности продубленности.

Концентрация и основность хромовой соли. С ростом концентрации хромовой соли в растворе возрастает количество связанного шкурой хрома.

Как видно на рис. 56 увеличение содержания хромовой соли при основности 12,8% не дает той степени продубленности, которую можно достичь при основности 54,6%.

Выше отмечалось, что существует наиболее благоприятная зона основности (30—40%), при которой достигается лучший результат дубления. При более высокой основности может возникнуть неравномерное задубливание и усадка площади шкуры.

Концентрация хромовой соли при дублении меховых шкур составляет 0,5—3 г/л в пересчете на окись хрома; для повышения водостойкости кожаной ткани дубление шубной овчины проводится при более высоком содержании хромовой соли в растворе — около 3,5 г/л.

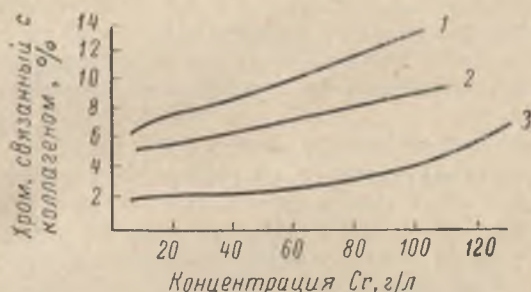


Рис. 56. Кривые связывания коллагеном раствора хлорного хрома в зависимости от концентрации при основности:

1 — 54,6%; 2 — 33%; 3 — 12,8%

Разбавление хромового раствора приводит к увеличению размеров частиц хромовой соли в силу гидролиза и олификации, следовательно, к повышению дубящего действия. Поэтому для достижения более равномерной продубленности целесообразно вести процесс при большом содержании дубителя.

Однованное дубление хромом. Режим дубления должен быть построен так, чтобы вначале обработка проходила в мягких условиях, при которых дубитель легче проникает в толщу шкуры. Затем вяжущие свойства дубящего раствора повышают для прочного закрепления солей хрома. Надо начинать дубление при низкой основности, постепенно доводя ее до нормы. Особенно тщательно следует соблюдать это правило при дублении шкур, прошедших пикелевание минеральной кислотой.

На ход дубления оказывает влияние перемешивание, способствующее более равномерному прониканию хромовых солей. Повышение температуры благоприятствует олификации и, следовательно, повышению дубящей способности раствора. В случае дубления при повышенной температуре наблюдается более быстрое достижение требуемой температуры сваривания кожаной ткани,

большее ее насыщение хромовой солью, а также увеличение площади обработанной шкуры, что сопряжено с более равномерным распределением дубителя. Поэтому температуру дубильного раствора следует устанавливать 30—35° С.

Жидкостный коэффициент при дублении должен быть таким, чтобы количество раствора, приходящегося на шкуру, и содержание в нем хромовой соли, а также общая кислотность раствора позволили получить достаточно равномерное смачивание и постепенное возрастание продубленности шкуры. Увеличение ж. к. способствует повышению стабильности раствора, чем облегчается регулирование процесса.

Добавление поваренной соли к серноокислым комплексам хрома приводит к торможению поглощения дубителя шкурой и препятствует образованию нажора; ее добавляют от 30 до 50 г/л. С возрастанием продубленности шкура приобретает резиניותь и усадку, несколько снижаются прочность ее на разрыв и пластичность.

Отсюда возникает определенное требование к выполнению дубления — достигнуть достаточного и равномерного распределения хромовой соли в толще дермы. Не рекомендуется ускорять процесс, так как это может вызвать неравномерное задубливание. Нормальная продубленность меховых шкур в зависимости от их толщины и плотности (не учитывая времени, затрачиваемого на нейтрализацию) достигается за 5—10 ч.

В результате работ Я. А. Пурима с сотрудниками (ВНИИМП) удалось достигнуть совмещения операций не только пикелевания и дубления, но и жирования. Для этой цели был подобран состав жировой эмульсии, устойчивой в кислой среде и в присутствии минеральных солей. Эмульсию готовили из веретенного масла № 2, которое эмульгируется посредством ОП-10 или сапала, и скипидара. Расход этих материалов был установлен в отношении 10 : 1 : 0,5.

В дубильный раствор, содержащий хромовую соль и гипосульфит, по достижении необходимой продубленности за час до выгрузки вводят эмульсию указанного состава. После выгрузки шкур концентрация отработанного раствора может быть увеличена до нормы, а сам раствор использован повторно.

6. ДВУХВАННОЕ ДУБЛЕНИЕ ХРОМОМ

При двухванном дублении шкуры последовательно обрабатываются сначала в растворе хромпика, а затем — восстановителя. Поглощение шкурой этих реагентов происходит легче, чем сравнительно грубодисперсной основной хромовой соли.

Восстановление шестивалентного хрома осуществляется непосредственно на волокне, что облегчает фиксацию дубителя и повышает равномерность продубленности.

Серная кислота при двухванном методе дубления служит для выделения свободной бихромовой кислоты:



и препятствует образованию монохромата, который не поглощается шкурой:



одновременно регулируется основность образующейся основной соли хрома.

Поскольку волосяной покров энергично поглощает бихромовую кислоту, применение данного метода дубления ограничивается случаями, когда одновременно с дублением требуется протравление волоса.

Для выделки шкур в натуральном виде этот метод мало пригоден: восстановление хромпика на волосе достигается медленно, волосяной покров получается желто-зеленого цвета вследствие отложения хромовых солей и неполного восстановления хромпика.

В качестве восстановителя употребляется гипосульфит; возможно использование восстановительных свойств парафенилендиамина, употребляемого при крашении.

Дубление двухванным методом проводят в двух или в одном растворе. В последнем случае шкуры загружают в раствор хромпика и кислоты, а затем спустя 2—3 ч добавляют восстановитель.

При правильно подобранных соотношениях реагентов дубление протекает автоматически. Однако при отклонениях от установленной нормы количества химических материалов и несоблюдении жидкостного коэффициента может быть нарушен ход дубления кожаной ткани или протравления волосяного покрова.

После окончания дубления для снижения свободной кислотности, лучшего связывания хромовой соли с дермой и удаления незафиксированных хромовых соединений, утяжеляющих шкуру, рекомендуется промывка шкур в воде или слабом растворе кальцинированной соды.

Если начальный дубильный раствор составлен правильно и соблюдены все условия предыдущей обработки, ход дубления можно контролировать по температуре сваривания шкуры, которая должна постепенно повышаться, соответствуя к концу обработки установленной величине.

Надо также оценивать состояние шкур: наполненность, позеленение поперечного разреза дермы, возникновение резиристости. При резком протекании процесса эти свойства шкуры могут быть чрезмерно выявлены, поэтому необходимо своевременно «смягчить» условия дубления, например посредством понижения основности добавлением кислоты.

7. ДУБЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯМИ АЛЮМИНИЯ

В предыдущей главе отмечалась роль алюминиевых квасцов как пикелиющего реагента, при гидролизе которых образуются серная кислота и основная алюминиевая соль. Основные комплексные соединения алюминия во многом схожи с рассмотренными выше хромовыми комплексами.

Однако алюминиевые соли легче образуют основные соли, выпадающие в осадок при низких значениях основности. Максимально достигаемая на практике основность составляет 20%.

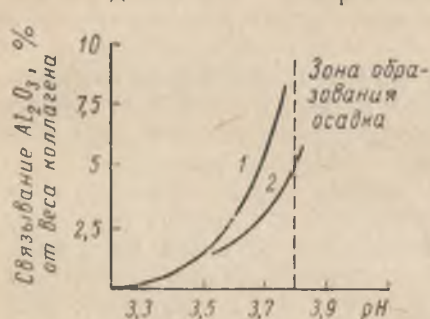


Рис. 57. Кривые связывания коллагеном раствора алюминиевой соли в зависимости от pH:

1 — сернистый алюминий; 2 — хлористый алюминий

Количество алюминиевой соли, связанной с коллагеном, возрастает с повышением основности или, соответственно, с увеличением значения pH. Связывание солей алюминия происходит в весьма узком пределе значений pH (3,5—3,8). Выше этого предела дубление прекращается вследствие образования осадка гидроокиси (рис. 57). Таким образом, при дублении алюминиевой солью требуется точное установление кислотности среды.

Соли алюминия легко олифицируются, однако образовав-

шиеся соединения при повышении кислотности разрушаются. В равной степени значительно менее устойчива и шкура, выделанная солями алюминия. Получить продубленную шкуру, при которой температура сваривания будет достигать 65—70° С, затруднительно; выдубленная шкура имеет несравненно более низкую устойчивость к влаге и другим разрушающим факторам.

Наряду с этим пластические показатели, мягкость и наполненность шкур, выдубленных солями алюминия, превосходят эти показатели для шкур хромового дубления. В практике алюминиевые соли применяются в комбинации с хлебными квасами и другими дубящими материалами — хромовыми солями, формалином. Соли алюминия смягчают резкое дубящее действие этих материалов и способствуют их большему и равномерному поглощению шкурой, лучшей наполненности кожной ткани.

Дубление алюминиевыми солями комбинируется иногда и с жировой обработкой, что способствует повышению водостойкости шкуры вследствие образования в ее толще нерастворимых в воде алюминиевых мыл.

Скорость связывания алюминиевых солей невелика, проникание их в дерму продолжается несколько суток. Прочная фикс-

сация достигается за более длительные отрезки времени. Например после дубления лайковым кожом дается пролежка в течение месяца.

При добавлении к основной алюминиевой соли солей некоторых органических кислот происходит перегруппировка строения комплекса, способствующая повышению его устойчивости. По этой причине алюминиевые соли органических кислот обладают лучшими дубящими свойствами, чем сернокислые.

Добавление к раствору алюминиевой соли уксуснокислого натрия в нейтральной среде способствует образованию растворимой средней соли $Al(CH_3COO)_3$, которая при нагревании выпадает в осадок в виде 60%-ной основной соли.

В меховой промышленности применяют алюмо-калиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ или сернокислый алюминий (глинозем) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Связывание их шкурой возрастает с увеличением начальной концентрации. Добавление поваренной соли к раствору сульфата алюминия несколько снижает указанный эффект.

Поскольку связывание дубителя протекает сравнительно медленно, можно допустить минимальное перемешивание раствора. В конце дубления рекомендуется добавить хлористый аммоний, гипосульфит или более резко действующий дубитель, например хромовые квасцы.

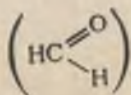
Предполагается, что при совместном присутствии солей хрома и алюминия образуются комплексы, обладающие лучшими дубящими свойствами, чем каждый из них в отдельности.

Аналогично этому наблюдается более высокий результат продубленности при совместном использовании солей алюминия с формалином.

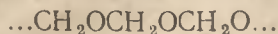
В зарубежной практике находят применение готовые алюминиевые дубящие препараты определенного состава, результат обработки которыми превосходит дубление алюминиевыми квасцами.

8. ДУБЛЕНИЕ ФОРМАЛИНОМ

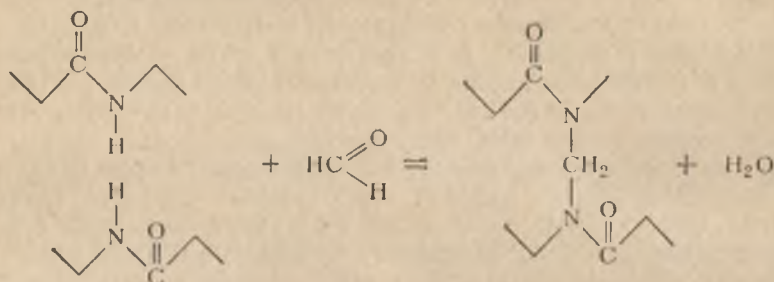
Формалин



обладает высокой химической реакционной способностью к окислительно-восстановительным реакциям и полимеризации, т. е. к образованию цепочек путем соединения отдельных молекул через кислород



О способности формалина дезаминировать аминокислоты уже упоминалось в гл. II. Этой реакцией, вероятно, объясняется и дубящее действие формалина. Формалин и продукты его полимеризации могут блокировать аминные группы в боковых цепях полипептидов, а также образовывать «мостики» между двумя полипептидными цепочками:



Формалин следует отнести к числу резко действующих дубителей. Температура сваривания шкур, продубленных формалином, может достигнуть 80—90° С. Шкуры формалинового дубления легкие, устойчивы к дей-

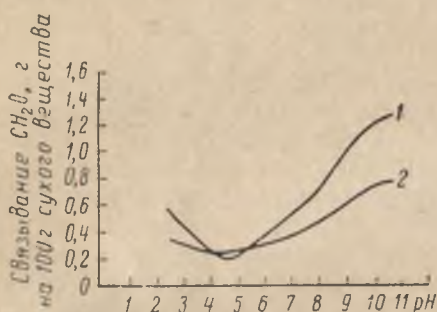
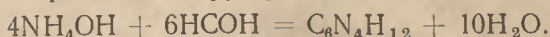


Рис. 58. Кривые связывания кожной тканью (1) и волосом (2) раствора формалина в зависимости от pH

ствию высокой температуры; при сваривании снижение прочности и потеря площади происходят в меньшей степени, чем при употреблении других дубящих реагентов. Однако при формалиновом дублении отмечается понижение прочности и растяжимости лицевого слоя; наполненность кожной ткани низкая.

Дубящее действие формалина регулируется величиной pH. Как видно на рис. 58,

в сильноокислой зоне дубящее действие снижается, при pH выше 4 устойчивость шкуры возрастает. Поэтому при дублении формалином добавляется кальцинированная сода. Аммиак для регулирования pH не даст нужных результатов, так как он связывает формалин с образованием уротропина:



При этом методе дубления необходимо учитывать поглощение формалина волосным покровом. Как видно на рис. 59, с повышением температуры поглощение формалина возрастает, причем в большей мере кератином, чем коллагеном.

Дубление идет достаточно мягко при условии стабильности раствора. По окончании дубления для нейтрализации избыточной щелочности рекомендуется проводить кислотно-солевую обработку.

Примерный режим дубления формалином может быть представлен следующей схемой. Шкуры после отмоки, мездрения и обезжиривания (если оно необходимо) поступают в раствор при температуре 25—30° С, содержащий 40% формалина, кальцинированную соду 1—2 г/л для создания $pH = 7,5 \div 8$ и поваренную соль

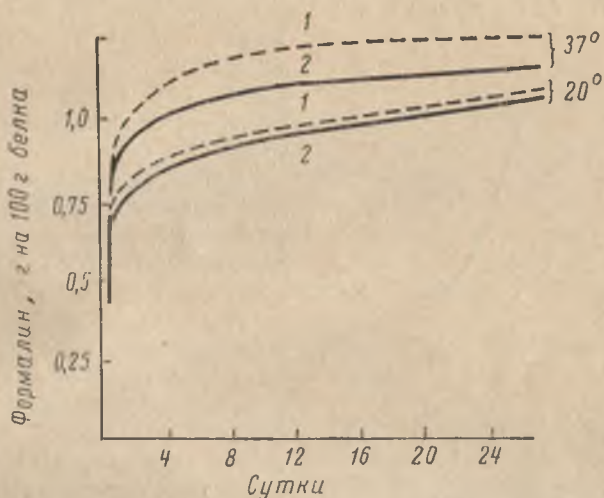


Рис. 59. Кривые поглощения формалина во времени:
1 — кератин; 2 — коллаген

40—50 г/л. Через 12—15 ч в раствор добавляют серную кислоту. Следует иметь в виду, что сернокислый пикельный раствор приводит к некоторому раздубливанию шкур.

Формалиновое дубление применяют: при обработке бактериального сырья, когда используются антисептические свойства формалина; при отбеливании волосяного покрова перекисью водорода, так как хромовые соли нестойки к действию окислителей; в качестве заменителя хромового дубления; в случае необходимости для уменьшения веса шкур.

Шкуры, продубленные формалином, следует жировать материалами, обладающими высокими жирующими свойствами и создающими наполненность шкур, иначе они получаются «пустыми» и несколько загрубевшими.

9. ДУБЛЕНИЕ СУЛЬФИТЦЕЛЛЮЛОЗНЫМ ЭКСТРАКТОМ

При обработке шубной овчины с применением хромового дубления не достигается достаточная стойкость к намоканию, окраска кожной ткани приобретает нежелательный зеленоватый отте-

нок; ворсистость поверхности, создаваемая при отделке, недостаточно бархатистая. В силу этих причин в овчинно-шубном производстве при выработке овчин со светлой окраской кожаной ткани используется в качестве дополнительного дубящего материала сульфитцеллюлозный экстракт. Экстракт — твердая масса темного цвета, растворимая в воде, представляет собой смесь лигносульфоновых кислот, которые получают при разваривании древесины сернистой кислотой. Его состав зависит от условий разваривания, осаждения и упаривания. Помимо лигносульфо-

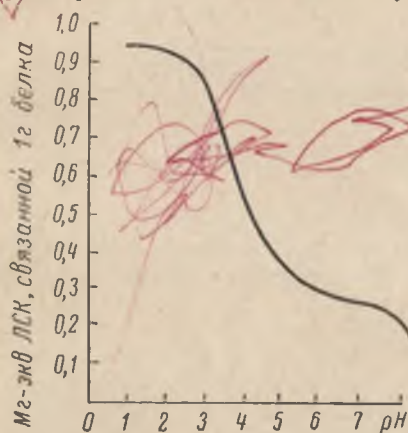


Рис. 60. Взаимодействие коллагена с лигносульфоновой кислотой в зависимости от pH

новых кислот в экстракте содержатся сбраживаемые углеводы, органические кислоты, сульфит, неорганические нейтральные соли.

Дубящих веществ, сорбируемых гольевым порошком, в сульфитцеллюлозном экстракте содержится 30—50%; их зольность составляет от 16 до 21%.

Лигносульфоновые кислоты — соединения сложного строения. Они содержат ароматические ядра с примыкающей к ним боковой углеродной цепью, которая включает также группу $-\text{SO}_3\text{H}$. Раствор лигносульфоновых кислот полидисперсен, молекулярный вес их меняется

от 1000 до 20 000 при соответствующем содержании в молекулах от 2 до 40 сульфогрупп. Подобное химическое строение и свойства лигносульфоновых кислот приближают их к поверхностно-активным веществам, поэтому их можно использовать в качестве смазочных, эмульгаторов и диспергаторов.

Дубящее действие сульфитцеллюлозного экстракта обусловливается преимущественно взаимодействием ароматических сульфокислот с аминными группами коллагена. Оптимальные значения pH, при которых происходит связывание лигносульфоновых кислот (ЛСК), находятся в сильноокислой среде (рис. 60). Поваренная соль ускоряет диффузию, но тормозит связывание сульфитцеллюлозного экстракта, что особенно проявляется с повышением pH от 2 до 4.

Дубящие свойства сульфитцеллюлозного экстракта невысокие. Температура сваривания не превышает 65°C . Однако при его применении достигается несколько большая водостойкость, кожаная ткань приобретает бархатистую поверхность, окрашенную в светло-желтый или бежевый цвет, равномерную по площади при значительной глубине прокрашивания.

В практике дубление сульфитцеллюлозным экстрактом сочетается с дублением хромовыми солями. Овчины после пикелевания серной кислотой поступают в раствор, содержащий хромовую соль из расчета 3 г/л, основностью около 40%, туда добавляют сульфитцеллюлозный экстракт 12—20 г/л. Лучшим считается сульфитцеллюлозный экстракт (линерный крепитель) марки ЛКБТ, выпускаемый Сокольским и Сухонским бумажными комбинатами. В процессе дубления постепенно добавляется раствор кальцинированной соды, чем создается рН ванны около 4. Конец дубления определяется по достижению температуры сваривания не менее 78° С. Поскольку лигносульфоновые кислоты выбираются в кислой среде, возможно совмещение обработки сульфитцеллюлозным экстрактом с пикелеванием серной кислотой и последующим дублением хромом. Это облегчает контроль растворов и способствует более полноценному дублению шкур.

✓ После дубления шкуры подвергаются отжиму, проходят разбивку, способствующую увеличению выхода площади, повышению мягкости и пластичности. Шубные овчины подвергаются шлифованию, которое повышает равномерность окрашивания мездрыной поверхности.

Меховые шкуры в дальнейшем поступают на операцию жирования, а в случае обработки по прямому ходу — на протравление и крашение.

■ В настоящее время ведутся работы по изысканию новых дубящих материалов. Испытывается возможность дубления меховых шкур солями циркония, применение различных высокополимерных соединений. Практических решений, однако, еще не найдено.

Глава X

ЖИРОВАНИЕ

Жирование представляет собой обработку шкур, прошедших пикелевание (или квашение) и дубление, жирующими веществами.

В результате этой операции достигается: повышение пластических свойств и мягкости кожной ткани благодаря предотвращению склеивания разрыхленных волокон; повышение защищенности волокон вследствие образования вокруг них жировых оболочек и уменьшения намокаемости шкуры; снижение избыточной кислотности кожной ткани в случае применения щелочных жирующих эмульсий.

В нормально прожированной шкуре жирующие вещества должны быть равномерно распределены по ее поперечному сечению в виде тонкой пленки, без крупных вкраплений их в межволоконные пространства.

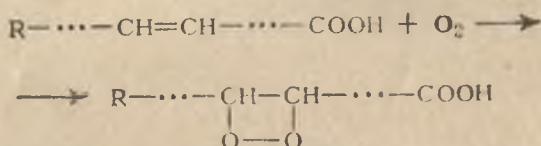
Смазка трущихся поверхностей увеличивает скольжение волокон. Таким образом, изменение линейных размеров при растяжении жированной шкуры будет происходить при меньшем усилии, чем нежированной. Особенно это заметно при хранении шкур.

Жирующие вещества способствуют также расщеплению продубленных волокон коллагена при последующей механической разминке. По степени возрастания разрыхляющего действия их можно распределить в такой последовательности: минеральные масла — нейтральные жиры — жирные кислоты — окисленные жиры — мыла — сульфированные жиры.

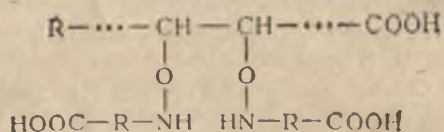
Обработка кожной ткани жирами может повысить ее устойчивость подобно действию хромового дубления или, наоборот, вызвать жировую гарь; поэтому требуется особое внимание к выполнению операции и к условиям, влияющим на ее проведение. Жированные шкуры высушиваются; этим завершается распределение жирующих материалов в дерме.

Разновидностью жирования является жировое дубление. Оно заключается в обработке шкур жирующими материалами, содержащими непредельные соединения. Установлено, что в непредельных жирных кислотах при окислении образуются перекисные группы $—O—O—$, которые способны взаимодействовать с аминокруппами белков; в результате этого взаимодействия устойчивость шкуры повышается. Окисление непредельных жиров происходит легко и осуществляется даже кислородом воздуха.

Первый этап дубления можно представить реакцией окисления непредельной жирной кислоты с образованием перекисных групп.



Ранее считалось, что перекисные группы способны к присоединению к аминокруппам белка:



Вероятно, так же взаимодействуют с белками вещества альдегидного характера, которые образуются при окислительном расщеплении непредельных жиров, подобно рассмотренному ранее формалиновому дублению. Одновременно с этим окисленные группы в жирных кислотах могут присоединяться к аминным группам боковых цепей белков посредством водородных связей.

Этот метод обработки называется жировым дублением, или замшеванием. Замшевые кожи обладают большой мягкостью и высокой стойкостью к воздействию влаги. Замшевое дубление находит известное применение в практике меховой промышленности, в ряде случаев оно заменяет дубление солями хрома.

1. ЖИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

В практике обработки меховых шкур используются различные жирующие материалы, представляющие собой технические продукты переменного состава. Они подразделяются на следующие виды: жиры наземных животных, жиры рыб и морских животных, жиры (масла) растительного происхождения, продукты переработки жиров, минеральные масла и продукты их переработки.

Свойства жирующих материалов оцениваются показателями, приведенными ниже.

Содержание жирущего вещества характеризует доброкачественность, что существенно при употреблении технических продуктов.

Удельный вес в известной степени характеризует чистоту жира.

Температура плавления и застывания позволяет оценивать природу и в известной мере жирующие свойства продукта. При прочих равных условиях предпочтительны более легкоплавкие жидкие жиры (масла), так как они способны легче проникать в дерму.

Кислотное число — это количество миллиграммов едкого кали, затрачиваемого на нейтрализацию 1 г вещества; характеризует содержание свободных жирных кислот. По этому показателю судят о чистоте продукта и возможном его разрушении, а также о способности образовывать эмульсии, поскольку с повышением кислотного числа легкость эмульсирования возрастает.

Йодное число свидетельствует о содержании в жире непредельных жирных кислот и характеризует его замшующие свойства; выражается в граммах йода, способного присоединиться к 100 г материала.

Число омыления определяется количеством миллиграммов едкого кали, затрачиваемого на омыление и нейтрализацию свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г материала.

Для сульфированных соединений важным показателем является содержание в продукте связанной группы — SO_3 .

Наиболее широкое применение для обработки мехов имеют жиры животного происхождения и некоторые химические продукты.

Жиры наземных животных. Сюда относятся жиры: бараний, говяжий, свиной, костный и копытный, жиры, получаемые при

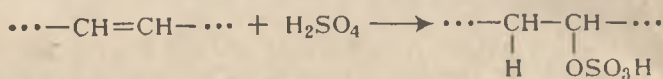
переработке меховых шкур некоторых животных (например, собак, сусликов, сурков, овец и др.). Характеризуются эти жиры твердой или мажеобразной консистенцией *, состоят из глицеридов, главным образом предельных жирных кислот, что объясняет сравнительно невысокую их химическую активность, которая выражается йодными числами, меньшими 100 (30—50). Температура плавления этих жиров 35—45° С. Жирующие свойства состоят главным образом в наполнении дермы и механическом смазывании волокон без образования химических связей. Высокая температура плавления затрудняет проникание их в толщу дермы. Это вызывает необходимость проведения жирования при повышенной температуре, способствующей расплавлению жира.

Жиры рыб и морских животных (ворвань). Эти жиры получают из тюленей, дельфинов, китов, трески, сельдки, кашалотов (спермацет), они отличаются жидкой консистенцией и своеобразным запахом. В химическом отношении жиры (исключая спермацет, который является воском) представляют собой триглицериды жирных кислот высокой непредельности и характеризуются йодными числами, превышающими 100 (около 200).

Жирующие материалы этой группы имеют преимущество перед жирами наземных животных вследствие более легкой проникаемости в дерму и лучшего замшующего действия. Меховая промышленность применяет неочищенные технические жиры этой группы, они отличаются темно-оранжевой или коричневой окраской и относительно высоким кислотным числом, благодаря чему легко образуют эмульсию.

Продукты переработки жиров. Наряду с натуральными жирами при жировании употребляют продукты их переработки: сульфированные жиры, окисленные жиры (дегра), омыленные жиры (мыла).

Сульфированные жиры получают при обработке непредельных жиров концентрированной серной кислотой. Реакции могут идти в различных направлениях: омыления, взаимодействия с гидроксидом, но главным образом с двойными связями непредельных жирных кислот:



Продукты, полученные в результате сульфирования, смешиваются с водой и эмульгируют жиры.

Представителями сульфированных жиров являются сульфированная ворвань и ализариновое масло, получаемое сульфированием касторового масла.

* Кроме жидких костного и копытного жиров.

f

Сульфированные жиры представляют собой густые вязкие жидкости бурого цвета. Они содержат сульфированные и окисленные продукты, воду, непрсульфированный жир. Соотношение составных частей зависит от условий и техники сульфирования.

О к и с л е н н ы е ж и р ы образуются при окислении непредельных жиров — ворваней посредством продувания воздуха сквозь нагретую ворвань в присутствии катализаторов (солей жирных кислот кобальта и никеля).

М ы л а получают путем омыления жиров щелочами. Свойства мыл определяются природой жира и применяемой щелочи

Т а б л и ц а 9

Химические показатели некоторых жирующих материалов,
употребляемых при жировании меховых шкур

Наименование жиров	Консистенция при 15—20° С	Температура плавления, °С	Температура застывания, °С	Удельный вес при 15° С	Кислотное число	Йодное число	Число омыления
--------------------	---------------------------	---------------------------	----------------------------	------------------------	-----------------	--------------	----------------

Жиры наземных животных

Говяжий	Твердая	40—50	30—38	0,94—0,95	0,66—0,88	32—47	190—200
Бараний	»	44—55	35—38	0,94—0,96	2,25—3,5	31—46	192—198
Собачий	Мазеобразная	40—45	16	0,94	52,5	57	169
Свиной	То же	28—40	—	0,91—0,92	—	46—66	193—200
Костный	Жидкая	21—40	15—31	0,93—0,94	—	40—57	193—198
Копытный	»	10	—4+4	0,91—0,94	до 6	44—87	184—203
Сусликовый	»	12	0+2	0,92	—	119	216
Сурковый	»	8—18	—	0,92	—	171—204	192—195

Жиры морских животных и рыб

Жир сельди	Жидкая	—	—	0,92—0,93	до 10,8	123—146	179—194
Тресковый	»	—	—	0,92—0,93	» 4	160—180	185—203
печеночный							
Тюлений	»	—	—	0,92—0,93	» 3,7	153—198	190—196
Китовый	»	—	—	0,91—0,93	—	102—144	178—202
Дельфиний	»	—	—	0,93	7,8—25,3	84—129	200—230

Воски

Шерстный восковцы	Жидкая	31—43	—	0,94—0,97	—	15—29	77—130
Кашалотовый жир (спермацет)	Мазеобразная	42—52	—	0,87—0,88	—	76—92	120—150

Прочие жирующие материалы

Дегра	То же	—	—	—	17,4—34,5	70—126	185—215
Дегрин	Жидкая	—	—	—	—	2,5	—
Кожевенная эмульгирующая паста	»	—	—	—	—	3,3	—

(едкий натр дает твердые, едкое кали — жидкие мыла). При жировании находит применение олеиновая кислота в виде аммиачного мыла.

Минеральные масла. Минеральные масла получают при переработке нефти. К ним относятся веретенное, машинное, вазелиновое масла, велосит. Жирующие свойства их сравнительно низкие. Удельный вес машинного масла 0,9—0,91, веретенного 0,865—0,875; машинное масло застывает при 5—10° С, веретенное при —20° С; йодное число — в пределах 5—20.

Находят применение синтетические жирующие средства, изготавливаемые из продуктов окисления парафинов. На основе переработки нефти получают различные нафтеновые кислоты. При их обработке щелочами образуются мыла нафтенowych кислот — мылонафт. Аналогичные продукты получают и на основе сульфирования различных продуктов переработки нефти, например «контакт».

В практике зачастую используют не индивидуальные материалы, а жирующие смеси (пасты), представляющие собой сочетание различных жирующих материалов в оптимальных соотношениях: дегрины, кожевенная эмульгирующая паста и др. Например, дегрины представляют собой смесь, состоящую из жиров морских животных, веретенного масла, аммиачных солей нафтенowych кислот.

В табл. 9 приведены химические показатели некоторых жирующих веществ, применяемых при обработке меха.

Рекомендуется введение в смесь пластификаторов — дибутилфталата, трикрезилфосфата.

Для жирования шкур на отечественных фабриках применяются жирующие пасты разнообразных составов, изготовленные за рубежом, например: ледеравириоль и кориполь ДМ (ГДР), мазадло АН (ЧССР). Некоторые из этих материалов поступают из ФРГ — дерминол, пропиолон, липодермпельцикер и др.

2. СПОСОБЫ ЖИРОВАНИЯ

Так как жиры не способны смачивать увлажненную поверхность, то их проникание в тонкие капилляры межволоконного пространства влажной дермы затруднено. Для увеличения впитывания жира применяются различные «принудительные» приемы.

Один из способов жирования заключается в нанесении жирующей смеси на поверхность влажной шкуры с последующим ее высушиванием. В этом случае впитыванию жира способствует постепенное испарение влаги из шкуры.

Лучшие результаты жирования могут быть достигнуты применением разминки шкур, смазанных жирующей смесью, в глумом барабане или посредством кулачной мялки.

Наиболее широко, однако, распространен способ введения жира в кожу путем его эмульсирования.

Создание «сродства» между жирующими веществами и влагой, что облегчает их проникание в толщу кожной ткани, осуществляется путем введения в систему вода—жир поверхностно-активного вещества (см. гл. VI), например сульфированных соединений или мыл.

Жирующие свойства эмульсий зависят от выбора жирующих и эмульгирующих материалов, их концентрации и соотношения,



Рис. 61. Микрофотографии жирующих эмульсий:

а — устойчивой; б — расслаивающейся

величины рН, температуры, способа приготовления. Эти факторы определяют консистенцию, вязкость, дисперсность, стойкость эмульсии. Имеет значение также выбор обработок, которым кожа подвергалась перед жированием.

Превращение жирующего вещества в эмульсию не является самоцелью; это служит искусственным приемом, посредством которого облегчается проникание его в межволоконные пространства. Как только поглощение эмульсии будет достигнуто, она должна распасться, поскольку лишь в этом случае может произойти равномерное покрытие жирующим веществом волокон дермы и связывание с ними. Эмульсия должна иметь достаточную стойкость, которая обеспечивала бы ее впитывание в кожу; в то же время, проникнув внутрь кожи, она должна расслоиться (рис. 61). Наряду со стойкостью впитываемость эмульсии определяется ее вязкостью и дисперсностью: чем гуще консистенция эмульсии и чем больше размер эмульгированных частиц, тем ниже ее проникающая способность.

Содержание в эмульсии жирующих материалов регулирует ее вязкость и способствует наполнению дермы. Слишком густые эмульсии обладают меньшей проникающей способностью, жидкие (при намазном жировании) — легко стекают со шкуры в момент нанесения, не создавая должной прожированности.

При жировании разбавленными эмульсиями шкура излишне наполняется влагой, что замедляет сушку.

Установление оптимальной концентрации затруднительно, так как при одной и той же общей концентрации в зависимости от выбора жирующих материалов, соотношения компонентов, температуры, величины рН создается различная вязкость эмульсии. Обычно концентрация жирующих веществ в эмульсии для намазного жирования выбирается в пределах 30—50%.

Стойкость эмульсии зависит от соотношения жирующих и эмульгирующих компонентов. Эмульгаторы обладают, как правило, худшими жирующими свойствами, поэтому содержание их в эмульсии должно определяться минимальным количеством, при котором достигается устойчивость эмульсии за время впитывания ее в шкуру.

Установить определенные соотношения между жирующим и эмульгирующим компонентами также затруднительно, так как свойства каждого из них в различных случаях существенно отличаются. Ориентировочно принято, что соотношение жирующего вещества и эмульгатора должно составлять 3 : 1.

При разработке рецептур эмульсий следует учитывать качество применяемого жирующего материала. Чем более он чист, чем ниже кислотное число, тем труднее его перевести в состояние эмульсии и тем больше расходуется эмульгатора. Стойкие эмульсии из технических жиров могут образовываться и без добавления эмульгирующих материалов, поскольку они уже содержатся в жире.

Если шкуры подлежат крашению, следует остерегаться введения в эмульсию больших количеств эмульгаторов. В этих случаях в щелочных растворах уморения и крашения эмульгаторы и эмульгированные ими жирующие вещества легко вымываются. Например, содержание жира в дерме кролика, окрашенного под котик, примерно в три раза меньше, чем в исходном полуфабрикate.

Жирующие эмульсии стойки лишь при определенных значениях рН. Эмульсии, содержащие в качестве эмульгатора олеиновую кислоту в виде аммонийного мыла или технические мыла, стойки только в щелочной среде.

Эмульсии, образованные посредством сульфированных соединений, в меньшей степени зависят от величины рН, поэтому способность их вымываться из шкуры повышена.

Принято, что правильно приготовленная жирующая эмульсия должна расслаиваться лишь не менее чем спустя 2 ч с момента приготовления.

При нанесении эмульсии на кожу, которая содержит свободную кислоту, происходит нейтрализация щелочности эмульсии, приводящая к расслаиванию ее в поверхностных слоях кожи. Образовавшаяся пленка затрудняет дальнейшее проникание эмульсии внутрь кожи, что ухудшает прожированность. Непрожированность может быть усугублена, если кожа была выделана алюминиевыми солями, которые образуют с жирными кислотами нерастворимые мыла. В данном случае необходимо избегать введения в эмульсию жирных кислот, а также жиров с большим их содержанием. Рекомендуется применение костного жира, минеральных масел и сульфированных жиров. При жировании шкур формалинового дубления следует употреблять концентрированные эмульсии из полноценных жирующих материалов со значительным содержанием непредельных жиров.

Чем плотнее и толще кожа, тем эмульсии должны содержать больше непредельных жиров. Для шкур с тонкой и рыхлой кожной тканью используются менее полноценные жирующие материалы.

Высоко непредельные жиры (туканий, рыбий) могут при окислении вызывать чрезмерное разогревание шкур, что приведет к образованию жировой гари. Поэтому в эмульсии добавляют инертные жиры или минеральные масла. Обычно эмульсии состоят из следующих компонентов: непредельного жира рыб или морских животных, предельных жирующих материалов — минерального масла, эмульгатора и воды.

Недостатком жиров наземных животных является их высокая температура плавления. Они труднее впитываются в кожу, и жирование приходится проводить при более высокой температуре. Скорость проникания жирующей эмульсии в кожу при повышении температуры от 20 до 50° С возрастает в 2—3 раза.

Хороший результат достигается при комбинировании твердого жира и минерального масла, которое снижает вязкость животного жира.

При жировании не исключена возможность загрязнения жиром волосяного покрова. Непредельные жиры, окисляясь, придают волосу оранжево-желтую окраску, ухудшающую внешний вид и с трудом удаляемую в последующих обработках. Поэтому для жирования шкур с белым волосяным покровом, выпускаемых в натуральном виде, с известным ущербом для качества кожи применяют инертные эмульсии белого цвета, составленные из бараньего жира, вазелинового масла, олеиновой кислоты.

Выше отмечалось, что стойкость эмульсии зависит от величины рН и наибольшая стабильность эмульсии достигается в щелочной среде. Однако при составлении эмульсии следует стремиться получить требуемую устойчивость при минимальном расходе щелочи. Это необходимо для сохранения в коже шкуры некоторой избыточной кислотности.

Нормальные свойства кожи, выделанной пикельным способом, сохраняются при кислотности ниже значения $pH = 4,2$. При повышении pH кожная ткань расщепляется, грубеет, ее пластические свойства ухудшаются. Наряду с этим нейтрализация избыточной кислотности в коже (в пределах значений pH , близких 4,2) оправдана, так как она повышает устойчивость кожи при хранении и эксплуатации.

Для кож хромового дубления и крашеных возможность расщепления не имеет столь существенного значения, но и в этом случае увеличение щелочности не рекомендуется.

При употреблении в составе эмульсии аммиака его количество устанавливают в зависимости от желаемой щелочности эмульсии ($pH = 8-8,4$). При использовании в качестве эмульгаторов сульфированных соединений pH эмульсии может быть более низким, чем в присутствии мыл (олеата аммония), так как стойкость их в кислой среде более высокая. Обычно к 30—50% жирующей смеси добавляют 25% аммиака концентрацией от 5 до 15 мл/л.

3. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЖИРУЮЩЕЙ ЭМУЛЬСИИ

Эмульгирование жирующих материалов достигается интенсивным перемешиванием, благодаря чему они раздробляются на мельчайшие капельки и обволакиваются поверхностно-активными веществами; это способствует смачиванию водой образующихся сложных частичек эмульсии жира в воде.

Чем сильнее механическое воздействие, тем в большей мере размельчаются жировые капельки, тем выше стойкость эмульсии и способность ее проникать в кожу.

Средний размер частиц в эмульсиях для намазного жирования равен 3—4 мк и меняется в пределах 1,7—6 мк.

Эмульсию готовят в эмульсаторе, представляющем собой цилиндрический сосуд, снабженный мешалкой и змеевиком или двойными стенками для обогрева. Применяется также способ образования эмульсии продуванием через жирующую смесь пара посредством парового диспергатора, представляющего собой отрезок трубы с заглушенным торцом, на поверхности которой просверлены отверстия диаметром 1,5—2 мм.

Порядок приготовления эмульсии следующий. Сначала растворяют эмульгатор в воде, добавляют жирующие материалы и щелочь. Возможна и иная последовательность, употребительная при изготовлении эмульсии из твердых жиров: смешивают жирующие материалы и эмульгатор, добавляют щелочь и воду. Выбор приема составления эмульсии зависит от свойств ее компонентов.

Эмульсии готовят при 40—45° С; температура должна быть выше температуры плавления применяемого жира. Слишком повышать температуру эмульсии не следует, так как произойдет испарение аммиака.

4. ЖИРОВАНИЕ НАМАЗНЫМ СПОСОБОМ

При нанесении эмульсии на шкуру концентрация жирующих веществ на ее поверхности значительно выше, чем в толще; вследствие стремления к выравниванию концентрации происходит диффузия эмульсии в толщу дермы; однако в шкуре эмульсия распадается, в силу чего создается приток эмульсии извне. Этот процесс в зависимости от толщины и плотности шкуры продолжается 2—3 ч, после чего, вследствие естественного распада эмульсии останавливается. Впитыванию эмульсии способствует разбивка шкур с расправкой площади в поперечном направлении.

Жирование производится на намазной (жировальной) машине НАМЦ-2 (рис. 62) или вручную посредством щетки.

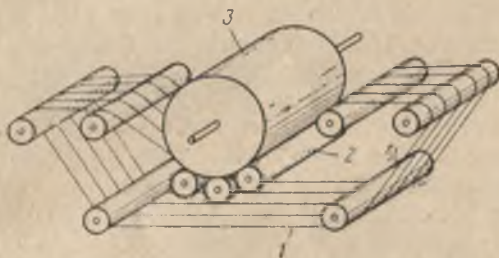


Рис. 62. Схема намазной машины:

1 — транспортер; 2 — намазные валики; 3 — прижимной барабан

Рабочим органом жировальной машины является струнный транспортер, на который кладут обрабатываемую шкуру волосом вверх; под транспортером размещены намазные щеточные валики, смачиваемые жирующей эмульсией. Непосредственно над участком транспортера, соприкасающимся со щеточными валиками, расположен прижимной барабан.

При жировании вручную шкуру в расправленном виде укладывают на стол, наносят на нее подогретую до 40°C и тщательно размешанную эмульсию. Нанесение эмульсии начинают от середины шкуры, размазывая ее к полам, головке и конечностям; более густо наносят эмульсию в хребтовой части.

Прожированные шкуры укладывают в стопки на стеллажи перегнутыми по хребтовой линии или сложенными попарно волосом наружу.

Наносят эмульсию в таком количестве, чтобы она не стекала со шкур и не пачкала волосяной покров. На одну шкуру среднего размера (кролика, кошки) расходуется около 40 мл эмульсии, на крупные — до 150 мл.

Окончательное распределение и связывание жира достигается при высушивании шкур.

5. ЖИРОВАНИЕ ОКУНОЧНЫМ СПОСОБОМ

При окуночном жировании необходимо получить достаточное наполнение дермы и минимальную за жиренность волосяного покрова, сохранив свойства, ранее приобретенные шкурой. Жирование окуночным способом шкур, выделанных пикелеванием, не применяется, так как кожная ткань при этом распикелевывается, а жир поглощается волосяным покровом, который в кислой среде является хорошим его адсорбентом.

Целесообразнее жировать окуночным способом окрашенные шкуры, кожная ткань которых защищена от щелочного воздействия, а среда волоса близка к нейтральной.

На распределение жирующих материалов между волосом и дермой влияют состав эмульсии и величина pH.

По наблюдениям П. А. Тарунтаева (ВНИИМП), волосяной покров шкур кролика, выделанных пикелеванием и нейтрализованных гипосульфитом, при жировании эмульсией из сульфированной ворвани при pH = 6 содержал жира 24,45%, а при pH = 8,4 содержание жира было 2,56%. Кожная ткань шкур содержала соответственно 12,85 и 10% жира.

Жирование 5%-ной эмульсией, состоящей из тюленьего жира и олеиновой кислоты в соотношении 3 : 1, при тех же значениях pH (6 и 8,4) дало практически равноценную прожированность дермы (9,45 и 8,1%). Однако количество жира на волосе при pH = 6 значительно больше (25,5%), чем при pH = 8,4 (18,2%).

Учитывая, что допустимое содержание жира в волосяном покрове находится в пределах 2—3%, применение обработок, создающих сильную его за жиренность, недопустимо. Следовательно, соотношения жирующих материалов и значения pH среды, принятые при намазном методе, в данном случае неприемлемы. Для окуночного жирования в составе эмульсии предусматривается относительное увеличение содержания эмульгаторов при уменьшении собственно жирующих материалов. При намазном методе величину pH эмульсии устанавливают ближе к нейтральной. При окуночном жировании содержание щелочи должно быть таким, чтобы до поглощения основного количества жирующих материалов, величина pH не понижалась бы менее 7,5.

При окуночном методе жирования концентрация жирующих материалов в эмульсии, устанавливается не выше 5%. Рекомендуется вести обработку при уменьшении ж. к. (не более 4 от веса мокрых шкур) в барабане с полой осью для заливки эмульсии при вращении.

Выборание эмульсии заканчивается за 30—40 мин, после чего для восполнения потери в результате вымывания и для предупреждения нажора в жирующую эмульсию добавляют 30—40 г/л поваренной соли.

Повышенная температура усиливает поглощение эмульсии, поэтому ее следует поддерживать в пределах 40° С.

После окуночного жирования шкуры проходят отжим, расправку и сушку.

6. ЖИРОВАНИЕ В КУЛАЧНОЙ МЯЛКЕ

В кулачной мялке происходит переминание шкур и механическое втирание жира. Разогревание шкур вследствие мятья способствует окислению жиров и замшующему действию их. Разминание в сочетании с замшеванием повышает мягкость и пластичность кожной ткани даже для таких трудно поддающихся выделке шкур, как морского котика, ондатры, жеребца, опойка. Волосяной покров при мятье за жиривается и может приобрести желто-оранжевую окраску.

Если необходимо сохранить естественный цвет волоса, применение этого метода затруднительно при обработке шкур с ослабленным волосом или с наличием простроганных участков кожного покрова.

Жирующие смеси, употребляемые при указанном способе, содержат непредельные и окисленные жиры, которые для улучшения впитывания разбавляют жидкими жирами и сульфированными продуктами.

Мятье ведут в течение 3—6 ч в зависимости от толщины и плотности шкуры.

При проведении операции проверяют температуру, не допуская саморазогревания шкур выше 40° С, и состояние волосяного покрова. После обработки контролируют температуру шкур при пролежке, так как могут возникнуть окислительные процессы сопровождаемые перегоранием шкур. Для удаления несвязанных жировых веществ после замшевания применяется щелочная промывка. Кулачные мялки широко применяются в зарубежной меховой промышленности. В отечественной практике они иногда используются при выделке шкур морских животных и пушнины, обрабатываемой трубкой, а также жеребца и опойка.

7. ДЕФЕКТЫ ЖИРОВАНИЯ И КОНТРОЛЬ

Нормальная прожированность характеризуется распределением жирующих материалов в толще кожной ткани в виде равномерной тонкой смазки. Неравномерная прожированность является следствием очень вязкой малостойкой эмульсии и расслаивания ее в поверхностных слоях. Излишняя за жиренность определяется наличием в межволоконных пространствах сгустков жира.

Эти дефекты, как и нормальную прожированность шкуры, устанавливают микроскопическим контролем.

При неправильном подборе рецептов жирующих составов получаются следующие дефекты шкур: плохая прожированность

плотных и толстых шкур при употреблении эмульсии с малым содержанием неопределенных замшающих жиров; липкая пленка на шкурах алюминиевой выделки при жировании эмульсиями, содержащими жирные кислоты; раскисление плохо продубленных шкур при жировании эмульсиями с большим содержанием щелочи или при использовании окуночного способа жирования.

Дефекты волосяного покрова: пятнистость на белом волосе при небрежном нанесении эмульсий, содержащих неопределенные жиры; свойлачивание при откатных операциях вследствие заживления волоса при намазном жировании или снижения рН при окуночном жировании.

В процессе жирования контролируют основные константы исходных материалов, правильность дозировки компонентов эмульсии; проверяют стойкость эмульсии (отсутствие расслаивания в течение 2 ч), величину рН, температуру эмульсии и температуру шкур при пролежке.

При окуночном методе жирования следует определять величину рН эмульсии непосредственно в процессе обработки, чтобы своевременно предупредить возможность создания кислой среды посредством добавления аммиака.

Жированием заканчиваются операции выделки кожевой ткани. Шкуры, выпускаемые в натуральном виде, поступают на сушку и отделку.

При обработке шкур по методу прямого хода жирование проводится после крашения.

Глава XI

КРАСИТЕЛИ ДЛЯ МЕХА И ШУБНОЙ ОВЧИНЫ

Прежде чем рассматривать свойства красителей, используемых для крашения волосяного покрова и кожевой ткани меховых шкур и шубной овчины, приведем некоторые данные о причинах, определяющих окрашенность и способность красителей сообщать свою окраску окрашиваемым материалам.

1. ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЦВЕТА

Физики рассматривают колебательные процессы от электромагнитных с длиной волны, равной сотням и тысячам метров, до радиоактивных, длина волн которых измеряется тысячными долями ангстрема. Только узкая область колебаний в пределах длин волн 400—760 мкм воздействует на органы зрения, создавая впечатление окрашенности объекта. Это — область светового излучения.

Световой поток оценивается по интенсивности и по цвету. Воздействие светового потока различной длины волны воспринимается зрительно как окраска того или иного цвета. Зрительное впечатление от светового потока с изменяющейся длиной волны представляет собой спектр, в котором цвета располагаются (в случае возрастания длины волны) от фиолетового через синий, голубой, зеленый, желтый и оранжевый к красному:

Цвет в спектре	Длина волны, мкм
Фиолетовый	400—450
Синий	450—480
Голубой	480—490
Сине-зеленый	490—510
Зеленый	510—550
Желто-зеленый	550—575
Желтый	575—585
Оранжевый	585—605
Оранжево-красный	605—625
Красный	625—760

Световой поток, воспринимаемый как белый цвет, представляет собой сумму колебательных процессов, слагающихся из длин волн всех цветов, образующих спектр.

Белый цвет может быть получен также сложением двух дополнительных цветов, например красного и зеленовато-голубого; оранжевого и голубого; желтого и синего.

При восприятии света, излучаемого светящимся телом, зрительное впечатление определяется преобладающим количеством тех или иных спектральных слагающих. Если свет воспринимается от предмета, освещенного посторонним источником света, этот предмет можно увидеть только лишь потому, что он отражает падающие на него лучи; чем большее количество света отражено, тем он кажется более освещенным. В случае освещения предмета солнечным светом предмет, равномерно его отражающий, будет казаться белым; предмет, полностью поглощающий все лучи, будет черным; поэтому черный цвет можно рассматривать как отсутствие видимости.

Равномерное частичное поглощение предметом всех цветов спектра воспринимается как серая окраска. Если отражение света различной длины волны будет неодинаковым или, как говорят, избирательным, окраска предмета будет изменяться. Например, если предмет избирательно поглотит колебания, соответствующие желтому цвету, отраженные лучи будут иметь избыток синих лучей; предмет окрасится в цвет, дополнительный тому, который поглощен.

Это положение справедливо в том случае, когда предмет освещен белым светом, слагающимся из колебаний всех длин волн. При освещении белым светом, составленным из двух дополнительных цветов, например оранжевого и голубого, тот же

предмет, о котором говорили выше, останется по-прежнему белым. Это объясняется тем, что будучи способным поглощать только желтый цвет, он в равной мере отразит и оранжевый и голубой, образующие белый цвет. По той же причине, если освещать желтый предмет синим светом, он окажется черным.

Необходимо остановиться на блеске, связанном с отражением света. Отражающая поверхность считается блестящей, если пучок света, состоящий из параллельных лучей, отразившись от нее, сохранит параллельность. От шероховатой поверхности отражение лучей происходит под различными углами, что приводит к рассеиванию света, создавая зрительное впечатление матовости.

Поверхность волоса, образованная наложенными одна на другую чешуйками кутикулы, кажется блестящей, поскольку соблюдено параллельное расположение их. Обработки, вызывающие повреждение чешуек или нарушающие параллельность их расположения, создают матовость.

Рассмотренные явления не дают ответа на вопрос о причинах избирательного поглощения световых волн, определяющих широкую гамму возможных окрасок. Ответ может быть получен после рассмотрения химической природы окрашенных веществ.

2. ОБЩЕЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О КРАСИТЕЛЯХ

Для крашения служат разнообразные красители — вещества сложного строения — водорастворимые, коллоиднорастворимые и нерастворимые — естественного происхождения и синтетические. К первым из них относятся красители, получаемые из некоторых растений и минералов.

В меховой практике до последнего времени широкое применение находили красители растительного происхождения — кампеш, сумах, чернильные орешки. Красители могут быть получены из тел ряда насекомых, некоторых видов ракушек (кармин, пурпур). Окрашенные минеральные вещества — соли, окислы металлов, сажа — также используются для приготовления красителей.

Однако в настоящее время подавляющая масса красителей вырабатывается посредством органического синтеза.

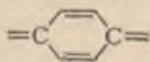
Отличительной особенностью красителей является специфическая окрашенность, способность взаимодействовать с окрашиваемым материалом непосредственно или при помощи протрав или различных химических воздействий.

Необходимо разграничивать окрашенные вещества, не способные сообщать свою окраску другим материалам, и собственно красители, передающие окраску другим материалам.

Окрашенность органического соединения зависит от присутствия в его молекуле групп хромофоров, являющихся «носителями» цвета.

Хромофорные группы отличаются различным сочетанием атомов углерода, азота, кислорода и наличием двойных связей.

Хромофорами или хромофорными группами являются: азо-группа $—N=N—$, азиновая группа $=N—N=$, имидогруппа $=N—H$, нитрозогруппа $—N=O$, нитрогруппа $—NO_2$, кетогруппа $=C=O$, тиокетогруппа $=C=S$, группы $=C=C=$, $=C=N—$ и хиноидная структура бензольного ядра



Окрашенными являются также некоторые органические соединения, содержащие свободный радикал $—C=$.

Минеральные красители в значительном большинстве содержат в качестве хромофоров комплексы металлов. Чтобы вещество было окрашено, оно должно содержать по крайней мере одну хромофорную группу. Однако чтобы вещество приобрело способность окрашивать, т. е. стало красителем, в нем наряду с хромофорами должны находиться ауксохромные группы: гидроксильная $—OH$, аминогруппа $—NH_2$, тиогруппа $—SH$, алкил- и ариламиновые группы. Они сообщают красителю кислотные или основные свойства, а следовательно, и способность образовывать солеобразные соединения с основаниями или кислотами и другими соответствующими активными группами в окрашиваемом материале.

Таким образом, соединение окрашено, если оно содержит хромофорные группы и обладает способностью окрашивать в определенных условиях другие вещества, если, кроме того, оно содержит ауксохромные группы.

Окраска материала углубляется с увеличением количества взаимосвязанных хромофорных групп, при возникновении в молекуле красителя новых циклических группировок, в случае замены в его молекуле бензольного кольца нафталиновым или антраценовым. То же происходит при введении в молекулу красителя галоидов, метильных групп, иногда сульфогрупп.

Установленные особенности строения окрашенных соединений еще не объясняют физической природы возникновения окрашенности. Ультрафиолетовая и световая энергии поглощаются преимущественно внешними электронами атомов вещества, определяющими валентность молекулы. При поступлении достаточной энергии извне молекула переходит в возбужденное состояние.

Известно, что энергия активации обратно пропорциональна длине волны источника облучения. Поэтому энергия светового излучения зачастую недостаточна, чтобы вызвать активацию во многих веществах, вследствие чего они будут казаться неокрашенными. В окрашенных материалах связи внешних электронов более слабые, поэтому поглощенной энергии видимого света оказывается достаточно для их возбуждения.

Поскольку энергия коротких фиолетового и синего частей спектра более высокая, они поглощаются в первую очередь и,

соответственно этому, вещество приобретает окраску, дополнительную к фиолетово-синей, т. е. желтую или оранжевую. Чем слабее связаны электроны в молекуле, тем все более длинноволновые участки светового излучения создают их возбуждение и тем все в большей мере вещество приобретает более темную сине-зеленую или фиолетовую окрашенность.

Особенность красителей и заключается в том, что в их молекулах имеются электроны, обладающие повышенной подвижностью. Это обусловлено присутствием двойных и сопряженных (чередующихся двойных и простых) связей между атомами угле-

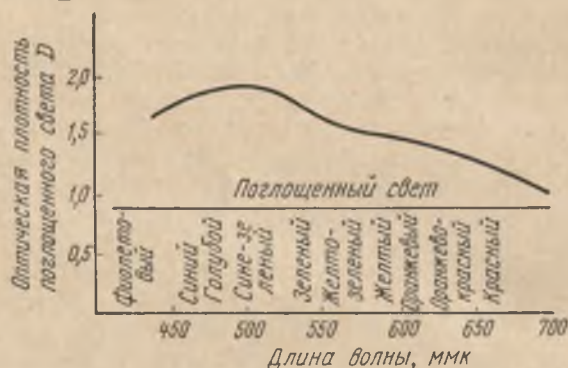


Рис. 63. Спектрофотометрическая кривая поглощения света продуктами окисления парафенилендиамина

рода, азота, кислорода, серы. Удлинение связей и соответственно увеличение размеров молекулы облегчают возбудимость, вследствие чего красители, имеющие относительно малый молекулярный вес, окрашены в светлые желто-оранжевые тона, красители же с относительно большим молекулярным весом имеют окраски темные — фиолетовые и сине-зеленые. Например, кислотный оранжевый имеет молекулярный вес 350, а молекулярный вес черного незеленеющего анилина около 1300.

Таким образом, к приведенному выше определению химической природы красителя (его молекула должна обладать хромофорными и ауксохромными группами) добавляется требование, чтобы краситель обладал способностью поглощать энергию в видимой части спектра.

Красящие вещества отличаются резко выраженной избирательной способностью поглощения спектральных составляющих определенной длины волны. Чем уже интервал поглощения, тем более определенным будет тон окраски. В этом отношении к красителям для волосяного покрова меховых шкур предъявляются противоположные требования — создание достаточно широкой области поглощения для приближения окраски к естественной, несколько неопределенной расцветке пушнины.

Спектрофотометрическая кривая поглощения света продуктами окисления парафенилендиамина (черного для меха Д) перекисью водорода при крашении по хромпиковой протраве приведена на рис. 63. Кривая показывает зависимость величины оптической плотности от длины волны поглощенного света.

Под оптической плотностью (D) подразумевается логарифм отношения интенсивности пучка света, входящего в окрашенную среду, к интенсивности того же пучка по выходе из этой среды. Увеличение оптической плотности характеризует большую поглощаемость светового потока, т. е. интенсивность или насыщенность окраски, приближение ее к более глубоким темным тонам. Наименьшее поглощение происходит в красной зоне спектра, максимальное поглощение соответствует колебаниям с длиной волн 450—500 мк или сине-зеленой зоне. Поэтому окраска продукта окисления парафенилендиамина красная, практически коричневатого-красного цвета.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРАСИТЕЛЕЙ И ОКРАШИВАЕМЫХ ОБЪЕКТОВ

Процесс крашения определяется химической природой красителя и окрашиваемого материала. Явления, возникающие при крашении водорастворимыми красителями, имеют некоторую общность с дублением кожаной ткани. Красители (или исходные полупродукты) диффундируют в толщу окрашиваемого материала (волосного покрова и кожаной ткани), адсорбируются на внутренних развитых поверхностях, после чего происходит химическое взаимодействие красителя с активными группами белков.

Некоторые классы красителей, например кислотные, образуют солеобразные соединения между анионом красителя и аминными группами белка. Установлено, что кислотные красители связываются в количестве 0,082 г-экв на 100 г шерсти. Более сложные реакции взаимодействия возникают в случае применения хромировочных красителей или при протравном крашении окислительными красителями, где могут образоваться комплексы белок—краситель—металл.

При крашении необходимо, чтобы процессы сорбции красителя поверхностью и проникание его в толщу окрашиваемого материала проходили последовательно с определенной скоростью, во избежание возникновения торможения на отдельных этапах взаимодействия. Например, если в начальной стадии крашения проникание красителя происходит медленнее сорбции его поверхностью, возможно непрокрашивание из-за закупорки субмикроскопических пор в волокнистой структуре окрашиваемого материала. Как следствие этого возникнет, например, повышенная маркость волосного покрова, малая глубина прокрашивания при крашении кожаной ткани прямыми красителями, имеющими относительно большие размеры молекулы.

Обычно растворимые красители, в силу способности к агрегации молекул, полидисперсны. Поэтому факторы, уменьшающие размеры агрегатов молекул, — повышение температуры, установление оптимального рН среды, применение диспергирующих средств и механических воздействий — способствуют лучшему прониканию красителя в окрашиваемый материал. Электролиты способны во многих случаях высаливать краситель из раствора. Поверхностно-активные вещества в зависимости от конкретных условий или способствуют прониканию красителя внутрь материала, или, наоборот, благоприятствуют его вымыванию.

Существенна роль концентрации красителя. Имеются положительные результаты по применению некоторых органических растворителей, которые, обладая сродством к шерстному волокну, поглощаются его поверхностью. Одновременно в этот слой выбирается и краситель, который должен быть растворенным в данном растворителе. Таким образом, на поверхности волоса концентрация красителя возрастает, что может способствовать его окрашиванию.

Факторы крашения, зависящие от свойств обрабатываемого материала, определяются условиями подготовки к крашению, в том числе промывкой от загрязнений, установлением оптимальных значений рН, а в некоторых случаях специальными воздействиями на волосяной покров, как например, хлорированием или отбеливанием.

4. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К КРАСИТЕЛЯМ ДЛЯ ОКРАШИВАНИЯ МЕХОВЫХ ШКУР

При окрашивании волосяного покрова меховых шкур должны применяться красители, удовлетворяющие следующим основным требованиям.

В процессе крашения не должно происходить повреждения волосяного покрова и кожной ткани. В связи с этим используются красители, обладающие способностью легко проникать в толщу волоса и связываться с ним в условиях относительно низкой температуры (не выше 50—55° С), в среде, близкой к нейтральной. Создаваемая на волосе окраска должна быть устойчивой к свету, атмосферным осадкам и приближаться к окраске различных видов ценной пушины.

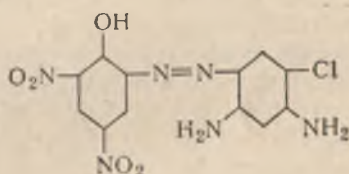
1. Красители, предназначенные для крашения кожной ткани, не должны закрашивать волосяной покров или, в крайнем случае, могут придавать ему цвет, гармонирующий с окраской кожной ткани.)

Наибольшие трудности встречаются при выборе красителей для крашения волосяного покрова. Известно, что смачиваемость поверхности волоса невысокая; кутикулярный и корковый слои имеют плотную укладку; размеры пор в толще волокна шерсти

в ненабухшем состоянии примерно соответствуют величине молекулы нормального пропилового спирта (молекулярный вес 60) и составляют не более 6 Å, в набухшем — 40 Å. Поэтому если размеры молекул или агрегатов молекул красителя больше указанных, то проникание их в толщу волокна затруднено, как бы высоко ни было сродство красителя к кератину.

По этой причине для крашения волосяного покрова применяются красящие материалы, с возможно меньшими размерами молекул и молекулярным весом.

Для иллюстрации можно привести следующие данные. Размеры молекулы сравнительно несложного красителя однохром-коричневого 3 равны $14,3 \times 9,0 \times 3,0$ Å



Молекула имеет относительно малую толщину (3 Å), она способна изгибаться, изменяя плоскостное расположение атомов в силу подвижности связей C—N. Эти обстоятельства повышают проницаемость красителя, но при ширине молекулы 9 Å в ненабухшее волокно краситель проникнуть все же не может. С укрупнением молекул проницаемость их в толщину волоса уменьшается, что видно из данных табл. 10.

Таблица 10

Диффузия красителей в кератин копыта в зависимости
от их молекулярного веса
(по В. А. Пчелину и Н. В. Богословской, ВНИИМП)

Красители	Молекулярный вес	Диффузия в относительных единицах
Кислотный оранжевый	350	19,6
» оранжевый АТ2Г	453	15,7
» красный	542	13,6
Сульфон кислотный голубой	698	8,1
Сульфонцианин 2Б	731	2,2

Основной представитель окислительных красителей для меха — парафенилендиамин, имеет молекулярный вес 108.

Размер молекулы парафенилендиамина около 6×8 Å. Следовательно, он может более легко проникать в волос по сравнению с приведенными выше красителями. Это увязывается со способностью красителей к диализу через полупроницаемые перегородки

родки. Если молекула красителя содержит не более 45 атомов, диализ через полупроницаемые перегородки идет легко; с увеличением числа атомов до 70 он замедляется, при содержании их свыше 70 — прекращается.

Молекула парафенилендиамина содержит всего 16 атомов. Количество атомов в молекулах других меховых окислительных красителей 14—25, поэтому их способность к диализу более высока, чем для молекулы, например, простого оранжевого красителя, содержащего 33 атома, и несравненно превосходит недиализуемый сульфонцианин 2Б, молекула которого состоит из 70 атомов.

Чтобы облегчить проникание красителя в толщу волоса, крашение во многих случаях проводят при температуре, близкой к кипению, применяя обработки хлорированием. В этих случаях происходит набухание волокна и ослабление внутримолекулярных связей, что облегчает внедрение в него красителя.

Это можно проследить на примере крашения кампешем, красящее начало которого — гематоксилин имеет молекулярный вес 300. Кампешевый красильный раствор при температуре 20—25° С почти не закрашивает волос. С повышением температуры до 30—35° С волос окрашивается в синий цвет, при температуре 60—65° С достигается окрашивание в черный цвет.

Нельзя значительно повышать температуру красильных растворов в связи с относительной нестойкостью кожаной ткани к действию температуры и химических реагентов.

Поэтому для окраски волос в тона, приближающиеся к естественной расцветке ценной пушнины, применяют специальные материалы, достаточно устойчивые к свету и атмосферным воздействиям и в то же время не повреждающие волосную кожу и кожаную ткань.

При крашении кожаной ткани необходимо получить равномерное по площади и достаточной глубины окрашивание в желаемый тон, стойкое к сухому и влажному трению. Ввиду большой способности кожаной ткани воспринимать красители эта задача решается более просто, чем при крашении волосного покрова.

5. КЛАССИФИКАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

Синтетические органические красители классифицируются или по их химической природе, или по применению. Химическая природа красителя определяется главными группами, входящими в молекулу, которые обуславливают их красящие свойства.

Например, красящие свойства нитрокрасителей обусловлены присутствием групп — NO₂; азокрасители содержат группы — N=N — и т. д.

В практике больше применяется техническая классификация. Из 12 групп красителей, предусмотренных этой классификацией,

для крашения волосяного покрова и кожаной ткани представляют интерес следующие:

окислительные красители для меха и черный анилин;
кубовые красители;
кислотные, кислотные протравные и прямые азокрасители;
пигменты.)

Окислительные красители для меха и черный анилин применяются для окрашивания волосяного покрова. Они получают непосредственно на волокне при окислении исходных неокрашенных химических соединений, называемых полупродуктами. По химической классификации образовавшиеся на волосе красители относятся к хинониминам.

Кубовые красители, в отличие от предыдущих, представляют собой законченные окрашенные вещества — соединения более сложного строения, преимущественно производные индиго и тиониндиго.

Кислотные, кислотные протравные и прямые азокрасители — наиболее распространенная группа красителей, используемых при крашении различных волокнистых и других материалов, отличающихся присутствием хромофорной азогруппы.

В практике меховой и овчинно-шубной промышленности эти красители находят главное применение для окрашивания кожаной ткани, в том числе шубной овчины и каракуля.) В последнее время некоторые кислотные хромирующиеся красители начали использоваться и для крашения волосяного покрова. Окрашивают шкуры непосредственно в растворах красителей.)

Пигменты представляют собой нерастворимые мелкодисперсные красители, употребляемые при изготовлении окрашенных покрытий. В меховой промышленности они используются для создания на мездриной поверхности шубной овчины искусственного лица, имитирующего одеждуную кожу.)

В исследовательских работах продолжают изыскания новых видов красителей и методов крашения ими, например активных красителей, холодных красителей и др.

Названия кубовых, кислотных, прямых красителей состоят из слов, характеризующих их технические свойства и окраску (например, кислотный черный, кубовый красно-коричневый). Иногда уточняются качественные особенности их (прямой диазосиний, кислотный хромкоричневый) или качество (прочный, для кожи и т. д.). После этих названий ставятся буквенные обозначения, определяющие цвет красителя: Ж — желтый, З — зеленый и т. д. Цифровые обозначения подчеркивают усиление данной окраски, например, 2Ж более желтый краситель, чем Ж. Буква Ш подчеркивает, что краситель предназначен для шубной овчины.

Окислительные красители для меха (полупродукты) имеют буквенные условные обозначения (черный для меха Д, коричневый

для меха А). Иногда эти красители имеют собственное установившееся название — пирокатехин, резорцин.

Технические красители не всегда являются чистыми продуктами, так как могут содержать диспергирующие вещества, влагу и различные примеси органического и минерального происхождения. Оценку красителей осуществляют путем сравнения со стандартным красителем, называемым типом, окраска которым принята за 100%. Если для получения окраски испытуемым красителем его надо взять в два раза меньше по сравнению со стандартным, его красящая способность оценивается 200%.

Красители выпускаются в кусках, порошке или пасте.)

Глава XII

ПОДГОТОВКА ПОЛУФАБРИКАТА К КРАШЕНИЮ

Перед крашением проводится ряд подготовительных операций. Назначение этих операций — создать условия для глубокого проникновения красителя в толщу обрабатываемого материала, равномерного распределения и прочного закрепления, а в ряде случаев — для углубления тона окраски и повышения ее прочности к свету.

Наибольшее значение подготовительные операции имеют при крашении волосяного покрова, где задача получения разнообразных расцветок усложняется своеобразием структуры окрашиваемого материала (волоса) и применяемых красителей, в особенности окислительных красителей для меха.

При крашении кожаной ткани подготовительные операции обычно сводятся к регулированию рН для повышения равномерности и глубины окрашивания.

Интенсивно окрашенный непачкающий волос характеризуется равномерным распределением красителя в толще коркового слоя. Если такое же количество красителя будет сосредоточено только лишь в поверхностных слоях коркового слоя и кутикулы, окраска окажется недостаточно насыщенной и волос будет марким.

На поперечных микросрезам волоса (рис. 64) показан различный характер распределения красителя.

К подготовительным операциям относятся: уморение, отбеливание и протравление.



Рис. 64. Распределение продуктов окисления парафенилендиамина в волосе в зависимости от характера крашивания:

а — слабое; 2 — нормальное; 3 — поверхностное

1. УМОРЕНИЕ (НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ)

Назначение уморения — удалить жир и загрязнения, нейтрализовать избыточную кислотность, повысить смачиваемость, изменить (иногда) структуру волоса для создания большего сродства к красителю.

В зависимости от вида меха/его предварительной обработки, выбора красителей, способов протравления и крашения роль и значимость каждого из перечисленных факторов меняются. Если шкуры обрабатывают методом прямого хода с применением хромпиковой протравы и крашения окислительными красителями, уморение при условии тщательного обезжиривания исключается; но оно целесообразно при протравлении солями железа.

В большинстве случаев крашения окислительными красителями рыхление структуры волоса не обязательно, оно находит применение лишь в тех случаях, когда требуется получить переходные оттенки в окраске от пуха и ости.

Все перечисленные изменения в волосе достигаются применением щелочей. Выбор щелочи, а также режим проведения обработки зависят от конкретных условий.

Уморение с целью обезжиривания волосяного покрова целесообразно только для жирных видов шкур (овчины, лямки, сурка и суслика); нежирные виды шкур, например кролика, равномерно закрашиваются без обезжиривания.

Нейтрализующее действие уморения. Нейтрализация избыточной кислотности в обрабатываемом материале нужна для большей равномерности распределения в нем кислоты. Это необходимо потому, что кислота регулирует поглощение волосом протравляющих материалов и красителей, поэтому условия уморения определяются выбором протравы. Щелочная обработка влияет на поглощение волосяным покровом протрав: поглощение хромпика уменьшается, а железного купороса возрастает (табл. 11). В связи

Таблица 11

Влияние уморения на поглощение волосяным покровом шкур кролика протравляющих реагентов и на интенсивность окрашивания при последующем крашении
(по Н. И. Голанду, ВНИИМП)

Вид обработки	Поглощение протравляющего реагента, %		Интенсивность окрашивания (в величинах относительной темноты образца) при протраве		
	хромпика	серно-кислого железа	хромпиком	серно-кислым железом	без протравы
Без уморения	77,72	5,43	5,1	2,58	1,8
Щелочное уморение	37,91	8,64	8,17	7,06	2,8
Обезжиривание эфиром и щелочное уморение	42,17	10,84	8,5	—	2,72

с этим уморение способствует интенсивности окрашивания, особенно при протравлении железом.

Выбираемость кислотных и прямых красителей при крашении кожаной ткани также существенно зависит от содержания в ней кислоты.

Поэтому нейтрализация в данном случае способствует более интенсивному и равномерному ее окрашиванию.

Повреждаемость волоса при уморении. Рядом исследований установлено, что при уморении аммиаком и кальцинированной содой в концентрациях, применяемых при обработке меха, волосяной покров не повреждается.

При уморении едким натром наблюдается некоторое повреждение волосяного покрова, увеличивающееся с повышением его концентрации. Таким образом, структурные изменения волоса в растворе для уморения могут происходить только лишь при употреблении сильных щелочей, что в практике встречается редко. Например, при обработке шерсти в растворе щелочи при температуре 32°C в течение 30 мин и значении $\text{pH} = 12$ потеря веса шерсти

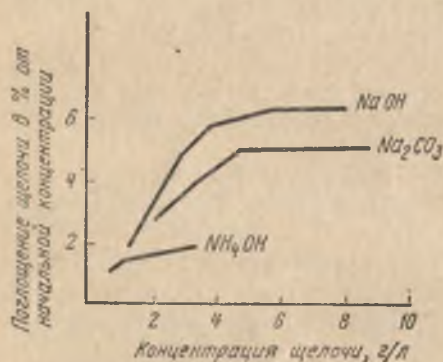


Рис. 65. Влияние концентрации щелочи в растворе для уморения на ее поглощение кожей кролика (температура 20°C , ж. к. = 12)

составляет менее 1%, а при $\text{pH} = 12,7$ — достигает 2,5%.

Если данные о том, что разрыхление структуры волоса не влияет на окрашивание, сопоставить с приведенными выше данными о влиянии размера молекулы красителя на проникание его в кератин, то в том и другом случае вывод будет одинаков: в случае применения окислительных красителей неокисленный исходный полупродукт имеет столь малые размеры, что он легко проникает в толщу волоса без дополнительного увеличения размеров межволоконных пространств. В случае крашения красителями с большим размером молекулы (с большим молекулярным весом), например кислотными красителями, обычно принятое уморение не должно дать заметного улучшения окрашивания.

Режим уморения. Поглощение кожей щелочи из раствора для уморения протекает в короткие сроки; через 1 ч обработки достигается равновесие между щелочью, поглощенной кожей, и щелочью, оставшейся в растворе. Выбираемость щелочи зависит от ее начальной концентрации в растворе (рис. 65).

Температура не имеет существенного влияния на процесс уморения, так как нейтрализация кислоты протекает вне зависи-

мости от изменения температурного режима. При повышении температуры может повредиться волосая покров.

Поскольку щелочи выбирают шкуркой довольно быстро, для достижения равномерности обработки необходимо достаточное количество жидкости и ее перемешивание.

Установление режима уморения зависит от вида меха и назначения его для той или иной имитации.

Для уморения шкур жирных и загрязненных при жировании применяют комбинацию щелочи и моющих реагентов.

Щелочная обработка пикелеванных и продубленных шкур отрицательно сказывается на качестве кожаной ткани (происходит распикелевывание и усиление связывания хромовой соли). Поэтому уморение должно применяться только в необходимых случаях. При прямом ходе обработки уморение может быть исключено, его объединяют с обезжириванием.

Содержание щелочи в растворе для уморения не должно быть больше, чем необходимо для связывания свободной кислоты шкуры.

Для уморения применяется кальцинированная сода или аммиак, которые берут от 1 до 3 г/л.

В качестве нейтрализатора можно использовать гипосульфит (3 г/л); он обладает восстанавливающими свойствами, что необходимо учитывать при последующем протравлении.

Уморение ведется в присутствии поваренной соли (20—30 г/л). Обезжиривающее действие такого раствора снижается, особенно если он содержит мыла или моющие вещества.

Продолжительность уморения должна быть не более 2 ч. Волосая покров шкур, прошедших облагораживание формалином (см. стр. 272), содержит избыток кислот и несвязанного формалина. Нейтрализация их достигается в растворе, содержащем 10—15 мл/л аммиака. Формалин в этом случае связывается аммиаком с образованием уротропина (см. гл. IX).

Интенсивность окрашивания можно повысить, допуская некоторое повреждение волосного покрова или путем создания различных значений pH на кончиках и у оснований волос. Для этого применяют намазную обработку волоса мягкой щеткой раствором едкого натра или едким натром с перекисью водорода, который усиливает действие щелочи, способствуя обесцвечиванию пигмента волоса. Таким способом удается при крашении получить переход от темнокрашенной ости к более светлому грунту, что характерно для окраски пушных животных. Этот метод применяется при крашении длинноволосых шкур кролика, лисицы, ондатры и др.

Обработка, сочетающая уморение с легким отбеливанием (см. ниже), способствует равномерности окрашивания обрабатываемой партии шкур.

При подготовке к крашению кожаной ткани шубных овчин в качестве нейтрализующего агента наибольшее применение на-

шел гипосульфит, поскольку он способствует равномерному распределению кислоты в кожевой ткани. Нейтрализация считается законченной, если рН разреза в середине утолщенных участков кожи не ниже 4,5—5,0. Зачастую нейтрализация шубных овчин сочетается с крашением путем последовательной дачи растворов гипосульфита и красителей.

Для повышения окрашиваемости волосяного покрова иногда используется метод хлорирования. Наиболее целесообразно применение хлораминов, которые позволяют свести к минимуму возможные повреждения кутикулярного и коркового слоев. Хлорирование не является необходимой обработкой при окислительном крашении, поскольку выбираемость красителей этого типа достаточно высока. По всей вероятности, вещества, способные выделять активный хлор, найдут применение при крашении волосяного покрова красителями, имеющими молекулы больших размеров.

После уморения кожи промывают для большей равномерности распределения щелочи в волосе. Это в свою очередь влияет на последующее распределение протравляющего реагента и красителей. Промывка проводится в проточной воде или со сменой воды. Контроль раствора для уморения ведется по содержанию щелочи в начале и в конце обработки или по величине рН. Контроль промывки определяется отсутствием покраснения промывных вод при добавлении фенолфталеина.

2. ОТБЕЛИВАНИЕ ВОЛОСЯНОГО ПОКРОВА

Отбеливание волосяного покрова можно рассматривать как разновидность уморения. Этим процессом готовят кожи к крашению не только благодаря повышению восприимчивости волоса к красителю, но и путем разрушения пигмента. При этом волосяной покров обесцвечивается, что дает возможность выпустить светлые цветные имитации и снижать естественную пятнистость.

Отбеливание производят окислителями или восстановителями. В качестве окислителей могут применяться перекись водорода, перекись натрия, персульфат, хромпик. Восстановителями служат сернистый газ, гидросульфит, щавелевая кислота.

Резко действующие реагенты вызывают существенные изменения в кератине волоса и неороговевших эпителиальных белках. Волос под действием отбеливающих растворов несколько набухает, теряет упругость и гибкость; наблюдается повреждение кутикул и расщепление коркового слоя (рис. 66). Продолжительное отбеливание приводит к снижению прочности и износоустойчивости волосяного покрова. Перекись водорода снижает способность волоса присоединять кислоты, возрастает вес волоса. Действие окислителей можно рассматривать как процесс гидролизующий и окислительный (см. гл. II).

Рассмотрим метод отбеливания, применяемый в практике обработки меховых шкур. Шкуры должны быть выдублены формалином, так как при хромовом дублении в результате окислительных реакций происходит раздубливание шкур. Алюминиевое дубление тормозит окислительные реакции и снижает показатели отбеливания.

Первый раствор, подготовляющий волосяной покров к отбеливанию, содержит железный купорос. Соли железа в волосе способствуют протеканию в нем окислительных реакций, так как они катализируют разложение перекиси водорода с выделением кислорода.

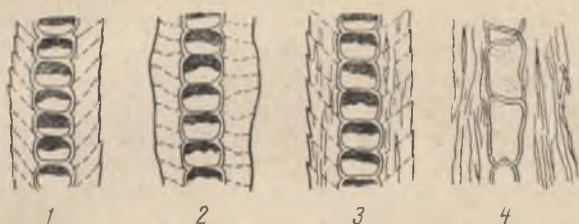


Рис. 66. Повреждения волоса при отбеливании:

1 — до обработки; 2 — набухание; 3 — расщепление коркового слоя; 4 — разволокнение коркового слоя

Предполагается также, что соли железа способны образовывать с пигментом волоса соединения, способные взаимодействовать с перекисью водорода. В результате этого происходит избирательное разрушение окрашенных компонентов волоса.

Следующая операция — окислительное отбеливание, в задачу которой входит непосредственно разрушение пигментов. Эта обработка является наиболее ответственной, так как она определяет результат обесцвечивания и сохранность волосяного покрова и кожной ткани. Степень отбеливания, как и повреждаемость шкуры, возрастает с увеличением концентрации перекиси водорода, pH среды, повышением температуры. Поэтому приходится устанавливать некоторый средний режим обработки, при котором достигается желаемый эффект при возможно малых повреждениях шкуры в целом. Отбеливание стараются вести не до полного разрушения пигмента, а до достижения такой степени его обесцвечивания, при котором было бы возможно окрашивать шкуру в требуемый цвет.

Концентрация 30%-ной перекиси водорода в растворе для отбеливания берется в пределах 15—30 г/л. Ранее в отбеливающем растворе поддерживали слабощелочную среду ($\text{pH} = 9 \div 10$); современные рецепты предусматривают более смягченные условия окислительной обработки ($\text{pH} = 4 \div 6$).

В связи с этим в отбеливающий раствор добавляют химические вещества, регулирующие величину pH и служащие защитными

средствами, препятствующими повреждению шкур. К ним относятся глицерин, алюминиевые квасцы, бура, надсернистый аммоний, некоторые фосфорнокислые соли. Целесообразно добавление смачивающих веществ типа ОП-10 или порошка «Новость».

По обесцвечиванию окраски волосяного покрова шкуры переносят в раствор восстановителя. Этим достигается прекращение окислительных реакций, дальнейшее обесцвечивание его вследствие восстановительного разрушения пигмента, а также удаление яркоокрашенных окисных соединений, образовавшихся при окислении соли железа.

В качестве восстановителей используют гидросульфит, щавелевую кислоту, бисульфит в количестве 3—8 г/л. Все операции отбеливания ведут в присутствии поваренной соли (30 г/л) при температуре не выше 30° С. Продолжительность обработки в растворе сернистого железа до 6 ч, отбеливания — 3—4 ч, восстановления — 2—3 ч.

Все операции проводятся при тщательном контроле состава растворов и состояния шкур; для этого требуются навык и внимание. Отклонения от установленных рецептур могут не только отразиться на конечном результате, но и существенно ухудшить качество продукции. Несмотря на имеющиеся различные способы предохранения шкур при отбеливании перекисью водорода, все же готовая продукция отличается несколько повышенной истираемостью и хрупкостью волосяного покрова и меньшей прочностью кожной ткани.

Волосяной покров можно отбелить обработкой в окислительном растворе, состоящем из хромпика, серной кислоты и поваренной соли. Затем шкуры погружают в восстановительный раствор. Этот метод технически проще, но не дает достаточно эффективного результата обесцвечивания.

Отбеливанию подвергают иногда шкуры с пожелтевшим волосяным покровом — белого песка, горностаю. В этом случае некоторые результаты дает применение растворов восстановителей — гидросульфита, щавелевой кислоты — и обработка сернистым газом.

3. ПРОТРАВЛЕНИЕ

Протравление повышает сродство волоса к красителю, устойчивость окраски к действию света и трению. Протравлением изменяют также тон окраски волоса, что расширяет возможности колористов при крашении.

Для протравления наиболее широко используется бихромовая кислота (хромпик), протравляющее начало которой лежит в анионе, соли железа или меди.

В табл. 12 показаны результаты испытаний устойчивости волосяного покрова шкур, окрашенных окислительными краси-

Таблица 12

Устойчивость окрасок меховыми красителями к свету
и влаге в зависимости от протравы

Краситель	Состав протравы	Устойчивость окраски в баллах при продолжительности облучения в часах				
		10	25	50	75	100
Черный для меха Д	Хромпик	4	2	2	1	1
	Хромпик + мед- ный купорос	5	4	3	3	—
	Медный купорос	5	4	3	3	3
Серый для меха Д	Хромпик	4	3	3	2	2
	Хромпик + мед- ный купорос	4	4	4	3	3
	Медный купорос	4	4	3	2	2
	Железный купорос	3	2	2	2	2
Серый для меха ДА	Хромпик	4	4	4	4	4
	Хромпик + мед- ный купорос	4	4—3	4—3	3	3
Коричневый для меха А	Хромпик	4	4	4	4—3	3
	Хромпик + мед- ный купорос	5	5	5	5	5
	Медный купорос	5	5	5	5	5
Коричневый для меха Т	Хромпик	5	4	3	3	3
Пирокатехин	Хромпик	4—3	2	1	—	—

телями по различным протравам, к действию ультрафиолетовых лучей и влаги. Оценка производилась по степени изменения тона окраски по 5-балльной системе (баллом 5 оценивалась окраска при отсутствии изменения оттенка).

Окраски, полученные по медной протраве, более светопрочны. Хромпиковая протрава по светостойкости находится между железной и медной. По сравнению с окраской без протравы применение железной протравы мало отражается на оттенке; она обычно углубляет тон. Медная протрава повышает насыщенность и значительно изменяет окраску (см. табл. 15, стр. 196).

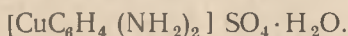
Протравление при крашении можно рассматривать с точки зрения каталитического ускорения окислительных реакций при

5 | образовании окрашенных соединений как взаимодействие с белком и взаимодействие с красителем путем образования лаков.

Выбор протрав определяется природой красителя; некоторые из них (хромировочные, растительные) окрашивают волосной покров только по протравам; прямые, кубовые красители—без применения протрав; окислительные и кислотные красители могут окрашивать волосной покров как по протравам, так и без них.

При изучении продуктов окисления парафенилендиамина в присутствии хромпика установлено, что хромпик является только окислителем и не образует соединений с красителем (из исследований Н. И. Голанда, ВНИИМП).

Наряду с этим есть сведения, что соли меди могут образовывать с ароматическими диаминами комплексные соединения типа



Подобные соединения, возможно, образуются при крашении по медной протраве.

В результате взаимодействия солей металлов и некоторых красителей образуются лаки. Лаки представляют собой интенсивно окрашенные соединения металлов и красителей, в которых металл взаимодействует с активными группами красителя. Процесс лакообразования определяется взаимодействием окисла металла с гидроксильной группой протравного или какого-либо иного красителя, расположенной вблизи хромофора, с другой группой, способной давать связи по линии побочных валентностей. С металлом, образующим комплекс по линии главных валентностей, взаимодействуют группы $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{NH}_2$, энольный гидроксил. Побочными связями присоединяются к металлу карбонильная группа $-\text{CO}$, спиртовой гидроксил, а также amino- и иминогруппы, находящиеся в орто-положении к предшествующим группам. Образование лака обусловлена окраска, получаемая при крашении кампешем в присутствии солей железа (см. ниже).

Можно предполагать, что при крашении черным для меха Д и пирокатехином по протраве образуется лак, поскольку в продукте совместного окисления этих красителей имеются в орто-положении две гидроксильные группы (см. стр. 243). Для большинства окрасок, получаемых на мехе, для которых используются параамино- и парааминооксисоединения (например, парафенилендиамин), трудно предположить возможность образования лаков.

На примере биуретовой реакции известна способность медных солей давать комплексные соединения с белковыми веществами (правда, в сильнощелочной среде).

Таким образом, можно сделать следующие выводы. Образование окрашенных соединений на волосе в результате окисления меховых красителей усиливается вследствие введения протрав-

ляющих веществ. Протравы способствуют протеканию окислительных реакций. Железный купорос является катализатором, повышающим эффективность действия перекиси водорода, хромпик служит окислителем, способствуя лучшему окислению красителей. При протравлении медным купоросом с достаточной вероятностью можно считать, что он взаимодействует как с окрашиваемым материалом, так и с красителем, участвуя в образовании окрашенных соединений. Отсюда происходят наблюдаемые явления: повышение устойчивости окрасок к свету, изменение цвета по сравнению с беспротравным крашением или с протравлением солями железа.

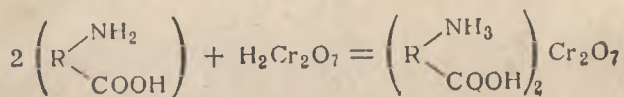
4. ПРОТРАВЛЕНИЕ ХРОМПИКОМ ПРИ КРАШЕНИИ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

По хромпиковой протраве создаются красивые и прочные окраски коричневых и черных тонов. При обработке волосяного покрова бихромовой кислотой (хромпиком) можно получить хорошее качество выделки кожаной ткани, о чем известно из гл. IX «Дубление».

При протравлении хромпиком можно совмещать операции дубления и протравления, выполняя технологический процесс по методу прямого хода.

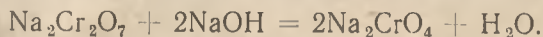
Отличительной особенностью бихромовой кислоты является высокое сродство к кератину. Она энергично взаимодействует с волосом, вытесняя из него даже сильные кислоты (серную и соляную). Полученное соединение практически не гидролизуются, и удалить хромпик из волоса промыванием водой невозможно.

Взаимодействие бихромовой кислоты с белком схематически представлено следующей реакцией:



Эта реакция идет при низких значениях pH, т. е. когда из двуххромовокислой соли вытеснена свободная двуххромовая кислота.

В щелочной среде бихромовая соль переходит в монохромат:



Монохромат протравляющей способностью не обладает. В связи с этим понятно, почему щелочное уморение затрудняет протравление хромпиком и снижает использование раствора (рис. 67).

Сопоставляя характер кривой, изображенной на рис. 67, с кривой, изображенной на рис. 65, видно, что связывание хромпика идет в обратной зависимости от поглощения волосом щелочи.

Поглощение хромпика шкурой во времени показано на рис. 68.

Максимальное поглощение бихромовой кислоты составляет 10,8 г на 10 г шерсти, или 0,099 г-экв, — близкое к величине

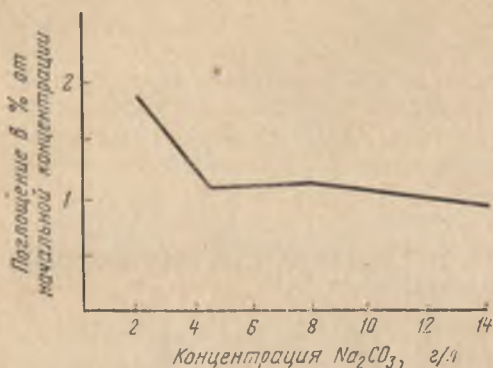
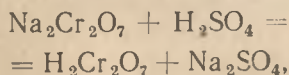


Рис. 67. Влияние щелочности раствора для уморения на выбирание хромпика из протравы

поглощения других кислот. Поглощение хромпика кожаной тканью значительно меньше, чем волосным покровом. Применяемые при крашении меха концентрации хромпика значительно меньше, чем это необходимо для полного насыщения волоса. Поглощение хромпика волосом возрастает при увеличении начальной концентрации его в растворе или при повышении кислотности. Однако в последнем случае существуют предельные концентрации

кислоты, выше которых поглощение хромпика не увеличивается.

Прекращение влияния роста кислотности наступает при концентрации кислоты, соответствующей полному вытеснению свободной бихромовой кислоты из хромпика. Этот предел определен реакцией:



откуда следует, что на один моль хромпика приходится 1 моль серной кислоты или (округленно) 1 г кислоты на 3 г хромпика. Избыток кислоты нецелесообразен, если это не вызывается специальными соображениями.

Поглощение волосом бихромовой кислоты, так же как и других минеральных кислот, идет независимо от температуры и заканчивается в течение 1—1,5 ч.

Наблюдаемое увеличение поглощения хромпика из раствора при повышенной температуре (более 30° С) объясняется процессом восстановления хромпика кератином волоса. В волосе обра-

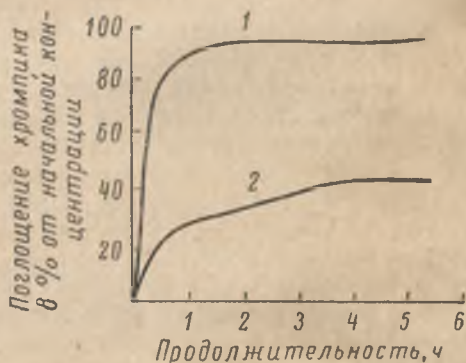


Рис. 68. Зависимость поглощения хромпика шкурой от времени:

1 — протравление без уморения; 2 — протравление после уморения кальцинированной содой

зуются так называемые хромихроматы — соединения смешанной валентности; они придают протравленному волосу не ярко-оранжевую, а оранжевую с буроватым оттенком окраску.

При одинаковом начальном составе раствора мягкий волос поглощает относительно меньше хромпика, чем жесткий. Например, из протравного раствора, содержащего 5 г/л хромпика и 1 г/л серной кислоты, остовый волос шкуры выбирает хромпика 4,6% от веса волоса, а пуховой — 3,6%. Это имеет значение при крашении шкур с неоднородным волосяным покровом: при достаточно насыщенной окраске пуха ость может быть непрокрашена (перехромированность волос).

Перехромированность волос наблюдается при протравлении шкур с молодым и приближающимся к линьке волосяным покровом.

В связи с этим рассмотрим более детально влияние количества поглощенного волосом хромпика (или начального состава протравного раствора) на результат крашения окислительными красителями.

Выше было указано, что увеличение содержания протравляющего реагента в волосе способствует углублению окраски. Однако увеличение количества хромпика, вводимого в волос, может привести к обратным результатам, т. е. волос может получиться перехромированным. Это можно наблюдать при крашении окислительными красителями волоса кролика, протравленного хромпиком различной концентрации, в растворе, содержащем 10 г/л парафенилендиамина без добавления аммиака. Как видно на рис. 69, с повышением концентрации хромпика в протравном растворе прокрашивание волоса при одном и том же составе красильного раствора все более снижается. Особенно ярко это выражено на остовом волосе.

Изложенное выше затрудняет установление оптимальной концентрации хромпика, при которой получается лучшее окрашивание волоса. В настоящее время установлено: если увеличить ко-



Рис. 69. Перехромирование волоса кролика при крашении по хромпиковой протраве; хромпика взято (г/л): 1 — 0,5; 2 — 2; 3 — 10; 4 — 20

личество хромпика в протраве (в обычных пределах) при постоянной концентрации красителя и соответственно регулировать величину содержания щелочи в красильном растворе, интенсивность окраски возрастает.

Сущность перехромирования волоса при окислительном крашении заключается в следующем. Предполагалось, что снижение

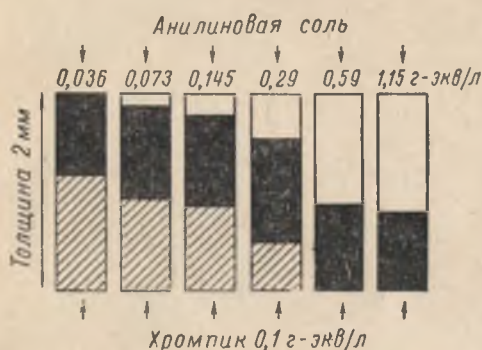


Рис. 70. Образование осадков в кератине копыта при взаимодействии хромпика и анилиновой соли

интенсивности окраски при усилении протравляющего действия происходит вследствие глубоко зашедшего окислительного процесса, вызывающего образование на волосе «переокисленных», слабоокрашенных соединений. Отсюда и возник термин «перехромирование». Действительно, при окислении меховых красителей, например парафенилендиамина, можно получить растворимые слабоокрашенные соединения, но они образуются лишь

при значительном избытке окислителя.

Л. А. Васильев (ВНИИМП) объясняет явление перехромирования следующим образом. При крашении происходит взаимодействие окислителя (бихромовой кислоты), содержащегося в волосе, и восстановителя — полупродукта, находящегося в растворе, окружающем волос. В результате взаимодействия образуется нерастворимый осадок красителя, который и создает желаемую окраску волоса. Реакция происходит вследствие встречного перемещения исходного неокисленного полупродукта в протравленный волос и хромпика из волоса во внешнюю среду; в месте их встречи и образуется осадок.

Процесс регулируется согласно следующему правилу: если при встрече двух противоположно направленных диффузионных потоков образуется осадочный слой, дальнейший рост осадка произойдет с той его стороны, где концентрация реагирующего вещества в одном из потоков будет меньше.

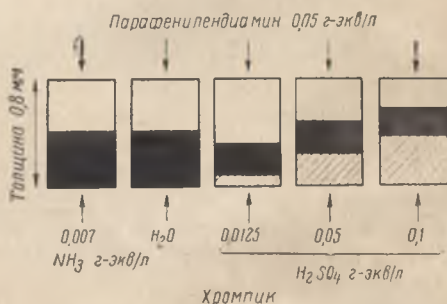


Рис. 71. Образование осадков в кератине копыта при взаимодействии хромпика и парафенилендиамина

При реакциях, протекающих в плотных коллоидных материалах, какими являются белки шкуры, на образование осадочных слоев влияет закупоривание каналов, по которым перемещаются реагирующие вещества. Образование осадочных слоев происходит тем быстрее, чем выше скорость реакции, меньше сечения каналов и меньше разность скоростей встречных потоков в зоне реакции.

Образование осадочных слоев в толще керatina копыта при встречном перемещении хромпика и анилиновой соли, а также хромпика и парафенилендиамина видно на рис. 70 и 71. В первом случае осадочный слой с увеличением концентрации анилиновой соли смещается в сторону поступления хромпика. Во втором случае при постоянном соотношении хромпика и парафенилендиамина увеличение окисляющей способности хромпика при возрастании содержания в растворе кислоты смещает осадочный слой в сторону поступления парафенилендиамина.

Эти данные совпадают с явлением перехромирования волоса, изображенным на рис. 69. При возрастании окислительного действия хромпика образование окрашенного слоя, изображенного на рисунке черным цветом, смещается в периферийные слои волоса и в конце концов приводит к его непрокрашиванию.

При обычно принятых режимах крашения, когда красильный раствор наряду с окислительными красителями содержит также окислитель — перекись водорода, закономерности останутся те же. Преимущественное образование осадочного слоя на поверхности волоса (т. е. плохое закрашивание вследствие перехромирования) будет усугублено окислительными реакциями между красителем и перекисью водорода, и соответственно, уменьшением концентрации красителя в растворе.

Предполагается, что в случае присутствия в красильном растворе перекиси водорода происходит взаимодействие его с хромпиком, вследствие чего количество окислителей будет недостаточно для окисления полупродуктов в красящие соединения (из исследований Н. И. Чацкого, ВНИИМП).

Чтобы избежать перехромирования, необходимо уменьшить концентрацию хромпика и кислоты или снизить его окислительное действие введением восстановителя (например, гипосульфита) или же повысить концентрацию красителей и щелочность красильного раствора.

Режим протравления хромпиком зависит от свойств волоса — покров, рецептуры красильного раствора и метода выделки.

Если волосаной покров однороден (овчина, мерлушка, шкуры стриженного и эпилированного кролика), протравление не вызывает осложнений. Протравной раствор составляют из хромпика, кислоты (в оптимальных концентрациях) и поваренной соли (25—40 г/л). Рекомендуется введение смачивающих веществ ОП-10 или порошка «Новость». Температура раствора 22—25° С, продолжительность протравления 3—6 ч.

При проведении операции применяют открытое оборудование — обычно баркас; загружать шкуры следует возможно быстрее, забрасывая каждую в отдельности в расправленном виде при перемешивании раствора. Жидкостный коэффициент должен быть таким, чтобы шкуры свободно перемешивались, что обеспечит равномерность их закрашивания. Количество жидкости, приходящееся на шкуру, зависит от длины, густоты волосяного покрова, его способности свойлачиваться.

Концентрация хромпика при крашении в черный цвет составляет 3—5 г/л, в светлые тона — меньше.

Протравление шкур с неоднородным волосяным покровом (длинноволосые имитации на шкурах кролика, ондатры), имеющих переходный, частично сменившийся волосяной покров (шкуры суслика, сурка), шкур кролика с «закусами» связано с некоторыми трудностями.

Это происходит вследствие неравномерного распределения хромпика между остью и пухом или вновь растущим и сменяющимся волосом. Для крашения таких шкур целесообразно применять хромпико-гипосульфитный метод подготовки к крашению, иногда совмещаемый с дублением, где одновременно достигается выравнивание содержания хромпика в волосяном покрове.

Протравление хромпиком проводится в кислом растворе, затем шкуры обрабатываются в растворе гипосульфита. Это может быть проведено как в отдельном, так и совмещенном растворах; в последнем случае последовательно добавляют хромпик и кислоту, а спустя 4—6 ч — гипосульфит.

Смысл выравнивающего действия гипосульфитной обработки виден из данных табл. 13.

Т а б л и ц а 13

Влияние гипосульфитной обработки на распределение хромпика в остром и пуховом волосе кролика

Обработка	Содержание хромпика, %		Разность, %
	в ости	в пухе	
Без гипосульфита	4,62	3,61	1,01
С гипосульфитом	3,10	2,52	0,58

П р и м е ч а н и е. Состав протравы, г/л: хромпик — 5, серная кислота — 1, гипосульфит — 10.

Хромпико-гипосульфитный метод успешно применяется при крашении шкур мелких весенних видов в коричневый цвет. В этом случае можно совместить в одном оборудовании операции пикелевания, дубления и протравления путем последовательного регулирования состава раствора. При этом методе количество восстановителя в протравном растворе должно быть точно рассчитано,

так как после заливки в оборудование (баркас) он немедленно реагирует с хромпиком.

Так как красильный раствор является восстановителем по отношению к хромпику, сочетание протравления и крашения представляет собой разновидность метода двухванного дубления. Протравление ведется при большой концентрации хромпика в сильноокислой среде, а при крашении применяется увеличенное количество аммиака.

В конце обработки достигается установленная температура сваривания и содержание окиси хрома в дерме около 1%.

В растворе контролируют начальное и конечное содержание хромпика, кислоты и поваренной соли, величину рН.

Для большей равномерности распределения хромпика в волосе после протравления рекомендуется шкуры промыть в растворе поваренной соли или в чистой воде. Длительной пролежки протравленных шкур перед крашением следует избегать, так как хромпик восстанавливается под действием света. При пролежке шкуры должны быть уложены на стеллажах и закрыты. Особенности хромирования при крашении волосяного покрова кислотными красителями будут приведены ниже.

5. ПРОТРАВЛЕНИЕ СОЛЯМИ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ

Эти соли по своим свойствам в некоторой степени подобны солям трехвалентного хрома и алюминия. Связывание их зависит от величины рН раствора. При низких значениях рН поглощения солей металлов не происходит; с повышением рН до 3,5—4 связывание их возрастает. В дальнейшем вследствие образования гидратов поглощение начинает снижаться.

Несколько иначе протекает процесс при добавлении аммиака к растворам солей меди. В этом случае образуются растворимые комплексные соединения, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$, протравляющие свойства которых недостаточно полно изучены.

Наилучшие результаты протравления достигаются при употреблении солей металлов органических кислот: уксуснокислого железа или меди («медянка»). Обычно же пользуются более дешевыми сернокислыми солями — железным или медным купоросом. При приготовлении протравного раствора из железного купороса в среде, близкой к нейтральной, он легко окисляется с образованием трехвалентной соли железа. Поэтому сначала железный купорос растворяют в небольшом количестве воды, содержащей уксусную кислоту, затем добавляют воду до установленного объема.

Из сказанного понятна роль уморения при протравлении солями железа. Нейтрализация свободной кислоты в шкуре после дубления, а тем более после пикелевания, способствует связыванию протравляющей соли железа. Это подтверждается рис. 72.

Протравление солями меди определяется примерно теми же закономерностями, что и протравление железным купоросом. В сильноокислой среде поглощения медной соли практически не происходит. Заметно выбирание шкурой меди при рН значительно выше 2. Дерма поглощает большее количество протравляющего вещества, чем волосаной покров.

Выбираемость металлических протрав из раствора более низкая по сравнению с выбираемостью хромпика.

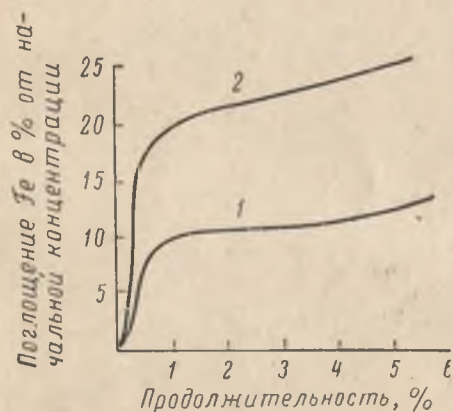
При протравлении концентрацию железного и медного купороса устанавливают в пределах 2—4 г/л, уксусной кислоты — 0,5—

1 г/л, поваренной соли 20—30 г/л. Продолжительность протравления 6—8 ч. Повышение температуры существенно не влияет на поглощение протравляющей железной соли, но усиливает окисление. Ее устанавливают в пределах 25—28° С. Для большей равномерности протравления ведут обработку при перемешивании. Протравленные шкуры направляют в крашение без пролежки.

Для повышения равномерности протравления железом рекомендуется гипосульфитное уморение, что создает требуемый рН среды и препятствует окислению соли же-

Рис. 72. Зависимость поглощения железного купороса шкурой от времени:

а — протравление без уморения; 2 — протравление после уморения кальцинированной водой



леза. Железная протрава применяется иногда при крашении пушнины в светлые, в том числе серые тона.

Несмотря на значительное повышение светопрочности окрасок по медной протраве, в практике крашения они не нашли применения. В отличие от действия солей хрома, обработка железными и в особенности медными солями ухудшает качество кожаной ткани (прочность ее ослабляется, повышается грубость) и снижает прочность волоса. Указанные изменения в шкуре наиболее резко выявляются в присутствии окислителей, в частности перекиси водорода.

Вредное действие металлических протрав можно снизить предварительным интенсивным хромовым дублением или же применением комбинированных хромпико-медных протрав. Промывать шкуры, протравленные железными солями, перед крашением не рекомендуется, так как эти соли легко вымываются.

При протравлении контролируют содержание протравляющего реагента, кислотность или рН раствора.

КРАШЕНИЕ ВОЛОСЯНОГО ПОКРОВА ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Для крашения волосяного покрова меховых шкур наибольшее распространение имеют окислительные красители. По химической классификации эти красители, синтезированные на волокне, относятся к группе хинониминовых красителей. Эту группу красителей нельзя полностью отождествлять с красителями, понятие о которых было изложено в гл. XI. Исходные вещества, служащие для получения окрашенного волосяного покрова, не окрашены или окрашены слабо, неспособны сообщать свою окраску окрашиваемому материалу, так как не имеют хромофорных групп. Поэтому их называют иногда не красителями, а полупродуктами, т. е. исходными веществами, из которых окрашенные соединения — красители — образуются только лишь в процессе крашения.

Меховые окислительные красители (или полупродукты) отличаются относительно малым молекулярным весом, легкой проницаемостью в окрашиваемый материал и способностью к окислению при низкой температуре. Это явилось причиной их наименования — окислительные красители.

В результате реакций окисления из полупродуктов образуются соединения, обладающие свойствами, характерными для истинных красящих веществ: ярко выраженной окрашенностью, большим молекулярным весом, нерастворимостью.

Основная задача при крашении ими — ввести в толщу окрашиваемого материала исходный полупродукт, окислить его непосредственно на материале, прочно закрепив образовавшийся краситель.

1. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В основе большинства меховых окислительных красителей лежат простейшие производные бензола: анилин $C_6H_5NH_2$ и фенол C_6H_5OH . Анилин обладает свойствами щелочи и образует с кислотами соли, например солянокислый анилин $C_6H_5NH_3Cl$. Фенол представляет собой кислоту, в которой водород OH -группы может замещаться металлами, образуя соли — феноляты.

Из этих полупродуктов можно получить ряд производных путем введения аминных и OH -групп: орто-, мета- и пара-диамины или фенолы, а также соединения смешанного строения — аминокфенолы. Дальнейшее усложнение полупродуктов, получаемых на базе анилина и фенола, достигается введением в бензольное кольцо или в аминную группу метильных радикалов, $OSCH_3$ -группы, нитрогруппы, хлора и т. д.

Подобную же серию меховых красителей получают исходя из нафталинового ядра, где простейшими его производными являются α - и β -нафтиламин, α - и β -нафтол.

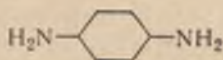
Аминопроизводные бензола

Анилин  —NH_2 — ядовитая жидкость, обладающая щелочными свойствами и образующая с кислотами соли.

Солянокислый анилин — кристаллическое вещество в виде белых палочек или пластинок зеленоватого цвета; хорошо растворим; при окислении образует осадок зеленого цвета. Анилиновая соль служит исходным продуктом для получения черных светопрочных окрасок волосяного покрова.

Парафенилендиамин и его производные

П а р а ф е н и л е н д и а м и н

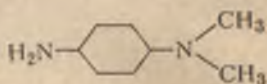


представляет собой белое кристаллическое вещество. Технический продукт, носящий наименование черный для меха Д, является наиболее распространенным и вырабатывается в количестве более 70% всех выпускаемых меховых окислительных красителей. Он поступает в виде сплавленных кусков или в порошок; хорошо растворим в горячей воде, вследствие некоторого окисления имеет фиолетовую окраску; содержит до 97,5% чистого парафенилендиамина. Парафенилендиамин представляет собой основание, образующее с кислотами соли; рН раствора парафенилендиамина — около 8.

Парафенилендиамин при окислении дает насыщенную фиолетово-коричневую окраску волоса. Он взаимодействует и с другими ароматическими полупродуктами, которые соответственно изменяют тон окраски, приближая его к черному, коричневому или серому. Поэтому парафенилендиамин применяется в большинстве рецептов крашения меха в цветные и черные тона.

Парафенилендиамин можно определить по индаминовой реакции, основанной на взаимодействии его раствора с последовательно добавляемыми анилиновой солью и раствором хлорного железа. В результате получается интенсивное сине-зеленое окрашивание раствора. Индаминовая реакция служит для оценки содержания в окрашенном волосе неокисленного парафенилендиамина.

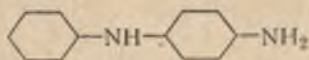
Д и м е т и л п а р а ф е н и л е н д и а м и н



краситель, выпускаемый в виде сернокислой соли; его промышленное наименование — серый для меха Д. Это коричневый порошок, растворимый в теплой воде, легко осмолющийся при растворении

в случае повышения температуры выше 60° С. Окраски, получаемые при его употреблении, менее насыщены, чем при употреблении парафенилендиамин. Это находится в связи с блокированием активной аминогруппы, что понижает реакционную способность красителя. Применяется для крашения в коричневый или серый цвета, невысокой светопрочности.

П а р а а м и н о д и ф е н и л а м и н



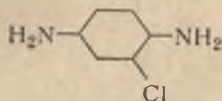
это краситель, рассматриваемый как производное парафенилендиамина, в котором водород одной аминной группы замещен бензольным ядром.

Парааминодифениламин выпускается в виде солянокислой соли, называемой серый для меха А; это темно-зеленый, трудно растворимый в воде порошок, содержащий свыше 50% примесей. Растворимость основания ниже, чем у хлоргидрата. Поэтому щелочь следует вводить непосредственно в красильный раствор.

По колористическим свойствам этот полупродукт близок к предыдущему; применяя его, можно получить серые тона, более устойчивые к свету и при хранении. В кислой среде продукты окисления его перекисью водорода имеют синеватый, в щелочной — фиолетовый тон.

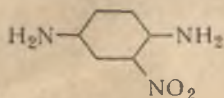
В данном случае также можно установить ослабление красящей способности производного парафенилендиамина при подавлении активной аминогруппы.

Х л о р п а р а ф е н и л е н д и а м и н



выпускается в виде сернокислой соли под названием коричневый для меха ХПФ. Он представляет собой кристаллическое или порошкообразное вещество коричневого цвета, плохо растворимое в воде. При окислении окрашивает волосяной покров в коричневые тона высокой светостойкости. Из сопоставления с парафенилендиамин видно, что введение галоида в молекулу полупродукта сохраняет высокую красящую способность, но изменяет тон окрашиваемых материалов, придавая им розово-коричневый оттенок.

Такое же изменение тона окраски дает и н и т р о п а р а ф е н и л е н д и а м и н



окрашивающий меха в красно-коричневый цвет.

Парааминофенол. Это краситель, представляющий собой полупродукт смешанной химической природы, содержит наряду с аминогруппой ОН-группу:



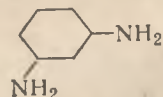
Парааминофенол (коричневый для меха А) выпускается в виде основания или солянокислой соли. Он представляет собой мелкокристаллический порошок коричневого цвета, хорошо растворимый в горячей воде.

Парааминофенолхлоргидрат окрашивает волосной покров в присутствии аммиака. Этот полупродукт в виде основания широко применяется для крашения к коричневым тона; хлоргидрат дает более сероватые оттенки.

Из сопоставления колористических свойств парафенилендиамина и парааминофенола выявляется, что замена аминогруппы гидроксильной группой изменяет окраску от фиолетовой до красно-коричневой при сохранении ее яркости и насыщенности.

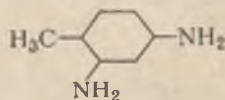
Метадиамины и аминофенолы

Исходным полупродуктом данной группы красящих материалов является **метафенилендиамин**

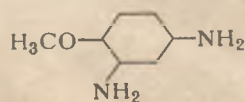


Он окрашивает волос в коричневый цвет; в сочетании с парафенилендиамином дает интенсивные сине-черные тона. Практического применения метафенилендиамин не имеет вследствие низкой устойчивости черной окраски к свету.

Этими же свойствами, хотя и в меньшей мере, отличаются его производные: **метатолуилендиамин** — коричневый для меха Т



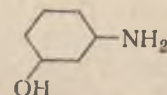
и **метадиаминоанизол**, выпускаемый в виде сульфата под названием серый для меха ДА



Метатолуилендиамин представляет собой желто-коричневые игольчатые кристаллы, растворимые в горячей воде. Содержит 94% чистого продукта. Технический препарат метадиаминоанизола — порошок серо-коричневого цвета. Оба они окрашивают мех в коричневые тона различных оттенков; в сочетании с парафенилендиамином дают сине-черные окраски.

Светопрочность при переходе от метафенилендиамина к метадиаминоанизолу несколько возрастает. Это может быть связано с последовательным усложнением ароматического ядра за счет введения групп $-\text{CH}_3$ и $-\text{OCH}_3$. Однако окраски получаются неустойчивыми к свету, повышенной температуре и хранению.

Метааминофенол



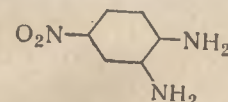
выпускается в виде светло-коричневых кристаллов, растворимых в горячей воде. Окрашивает волосной покров в желтые и светло-коричневые тона. В сочетании с парадиаминами при помощи этого красителя можно получить насыщенные черно-коричневые и черные окраски.

Особенностью рассмотренной группы красителей является следующее. Метапроизводные самостоятельно окрашивают мех в желтые и коричневые тона, малоинтересные по колористическим свойствам. При взаимодействии с парадиаминами они дают насыщенные сине-черные окраски низкой устойчивости, легко переходящие в красные, поэтому для крашения мехов применяются редко.

Ортодиамины и аминофенолы

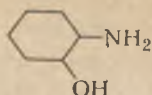
Ортодиамины при окислении дают окрашенные продукты желтых оттенков. В сочетании с парадиаминами они несколько изменяют тон. Их роль, в отличие от метадиаминов, сводится к подцветыванию основного тона, но не к созданию своеобразных новых оттенков.

Производным этой группы красителей является **4-нитро-ортофенилендиамин**



Его солянокислая соль (желтый для меха Н) употребляется в качестве подцветки. Он представляет собой кристаллический порошок красного цвета, растворимый в горячей воде; выпускается 100%-ной концентрации.

Ортоаминофенол (желтый для меха А)



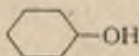
краситель, близкий к предыдущему, представляет собой желтые кристаллы, легко растворимые в воде.

4-Хлорортоаминофенол — краситель, выпускаемый под названием коричневый для меха ХАФ. В отечественной практике применяется мало, хотя и дает красивые желто-коричневые окраски высокой светостойкости.

Из сопоставления полупродуктов данного ряда следует, что по мере сближения активных группы (амино- или окси-) снижается их химическая реакционная способность, а вместе с тем и красящее действие. Галлоид в пара-положении и ОН-группе повышает светостойкость окраски.

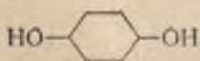
Фенол и его производные

Фенол, или карболовая кислота

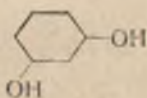


бесцветные или слаборозовые призматические кристаллы. Их иногда применяют для углубления окраски, получаемой различными комбинациями меховых красителей.

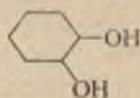
К полупродуктам производным фенола, имеющим значение в крашении, относятся:



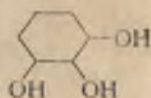
парадиоксибензол
(гидрохинон)



метадиоксибензол
(резорцин)



ортодиоксибензол
(пирокатехин)



триоксибензол
(галлол)

Производные фенола представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворимые в горячей воде, обладают свойствами кислот. При окислении не дают окрашенных продуктов. В этом видно значение аминогруппы, которая в соединениях аналогичной структуры определяет тон и интенсивность окраски окисленных полупродуктов. Однако в сочетании с диаминами ди- и триоксибензолы существенно изменяют тон окраски и повышают ее светостойкость; это делает их применение целесообразным при крашении в черный и коричневый цвета. Для крашения широко используют пирокатехин, который в сочетании с парафенилендиамином окрашивает меха в тона от серых до черных, и резорцин, дающий с парафенилендиамином оливково-коричневые

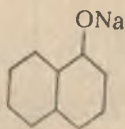
окраски, близкие к натуральной расцветке некоторых видов пушных зверей.

В рецептурах крашения пушнины имеет применение и пирогаллол, при помощи которого получают окраски различных тонов—от серого до коричневого.

Меховые красители нафталинового ряда

Производные нафталинового ряда при крашении меха значительно меньше распространены, несмотря на то что некоторые из них интересны в колористическом отношении и дают окраски высокой светостойчивости.

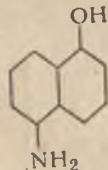
α -Н а ф т о л



входит в состав урзола ЗР. В чистом виде он окрашивает мех в красноватый оттенок, в соединении с парафенилендиамином или диметилпарафенилендиамином дает синеватый тон.

Натриевая соль этого полупродукта выпускалась за рубежом под маркой урзол ЕРН.

1,5-А м и н о н а ф т о л (коричневый для меха АН)



трудно растворимое кристаллическое вещество, применяемое в сочетании с парафенилендиамином при крашении в сине-черный цвет, обладает большой светостойчивостью.

1,5-Д и о к с и н а ф т а л и н в сочетании с парафенилендиамином дает красивые синие тона.

Смесовые красители и молекулярные соединения

Смесовые красители для крашения в коричневые и серые тона вырабатываются на основе парафенилендиамина и резорцина (табл. 14).

Т а б л и ц а 14

Химический состав красителей на основе парафенилендиамина и резорцина, %

Красители		Парафенилендиамин	Резорцин
Коричневый	Р2Д	66	34
»	Р6Д	85	15
»	РД	55	45

Характеристика основных марок
(по А. М.)

Техническое название	Химическое название	Окраска продуктов окисления и ее светостойкость (по 5-балльной системе)			
		без протравы	по хром-пиковой протраве	по железной протраве	по медной протраве
Анилиновая соль	Аминобензол хлоргидрат	Черно-зеленая	—	—	—
Черный для меха Д	Парафенилендиамин	Коричнево-фиолетовая (2)	Черно-коричневая (4)	Фиолетово-черная (3)	Черная (5)
Серый для меха Д	Диметилпарафенилендиамин	Красновато-серая (2)	Зеленовато-серая (3)	Голубовато-серая (2)	Желтовато-серая (4)
Серый для меха А	Парааминоди-фениламинхлор-гидрат	Голубовато-серая (2)	Зеленовато-серая (4)	Голубовато-серая (3)	Черная (4)
Коричневый для меха ХПФ	Хлорпарафенилендиамин-сульфат	Красновато-серая (2)	Красновато-коричневая (4)	Светло-коричневая (3)	Оливково-коричневая (4)
Коричневый для меха А	Параамино-фенолхлор-гидрат	Светло-коричневая (3)	Красновато-коричневая (4)	Серо-коричневая (3)	Темно-коричневая (5)
Коричневый для меха Т	Метатолуилендиамин	Беж (2)	Желто-коричневая	Красновато-желтая (2)	Желто-коричневая (3)
Серый для меха ДА	Метадиамино-анизолсульфат	Красновато-серая (2)	Серо-коричневая (3)	Красновато-серая (3)	Серо-коричневая (4)
Желтый для меха Н	4-Нитроорто-фенилендиамин (солянокислая соль)	Желтая (2)	Желто-коричневая (4)	Желтая (2)	Желто-коричневая (5)
Желтый для меха А	Ортоамино-фенол	Желтая (2)	Желто-коричневая (3)	Красновато-желтая (2)	Желто-коричневая (3)
Коричневый для меха ХАФ	4-Хлорорто-аминофенол	Зеленовато-желтая (2)	Желто-коричневая (3)	Беж (3)	Желто-коричневая (4)
Фенол	Оксибензол	Слабые желтовато-коричневые оттенки			
Резорцин	Метадиокси-бензол				
Пирокатехин	Ортодиокси-бензол	Почти не красит			
Пирогаллол	Триоксибензол	Бледная серо-коричневая	Красно-коричневая	Слабо-серая	Красно-коричневая

меховых окислительных красителей
(Якобсону)

Растворимость в воде	Температура плавления, °С	Качественные реакции		
		с хлорной из- вестью	с хлорным железом	с формалином
Удовлетвори- тельная	—	Сине-фиолетовое окрашивание	Коричневый осадок, раствори- мый в соляной кислоте	Коллоидный раствор молоч- ного цвета
То же	147	Белый осадок	Зеленое окраши- вание, переходя- щее в фиолетовое	Белый осадок
Хорошая	41	Зелено-красное исчезающее окра- шивание; образо- вание осадка	Малиновое окрашивание	—
Плохая	66	Красное, зеленеющее окрашивание	Вишнево-красное окрашивание, переходящее в зеленое	Осадок
»	—	Желтое окраши- вание, перехо- дящее в красно- коричневое	—	»
Удовлетвори- тельная	184	Фиолетовое окрашивание, переходящее в зеленое	Фиолетовое окрашивание	—
То же	99	Оранжевое окрашивание и осадок	Красно-коричневое окрашивание	Белый осадок
Хорошая	55	Желтый раствор	Оранжевое окрашивание, переходящее в коричневое	—
Удовлетвори- тельная	202	—	Красное окрашивание, выпадение осадка	—
То же	170	Красно-коричневое окрашивание, затем выпадение осадка	Красно-коричневое окрашивание	Осадок
»	—	Оранжевое окрашивание	Вишнево-красное окрашивание	Осадок
Хорошая	—	—	—	—
»	111	Вишнево-красное окрашивание, переходящее в желтое	Фиолетовое окрашивание	—
»	104	Зеленое окрашивание	Зелено-синее окрашивание	Осадок с уксусно- кислым свинцом
»	131	Ярко-желтое окрашивание	Красно-коричневое окрашивание, выпадение осадка	—

Для крашения в черный цвет иногда применяют урзолы ДБ и ДФ — смеси парафенилендиамина соответственно с метатолуилендиамином и метадиаминоанизолом. В силу их неустойчивости к свету они не могут быть рекомендованы.

Урзол СА — молекулярное соединение, состоящее из 65% парафенилендиаминхлоргидрата и 35% метадиаминоанизолсульфата, окрашивает в черно-коричневые тона.

Урзол серый БС состоит из парафенилендиамина (66%) и пирокатехина (34%), окрашивает в серые и черные цвета.

Представляет интерес урзол оливковый ЗГ — смесь из 90% хлорпарафенилендиамина и 10% резорцина.

На основе 1,5-диоксинафталина в сочетании с различными полупродуктами вырабатывались красители, называемые урсотинами.

Практика работы отечественной меховой промышленности показала, что при установлении рецептур крашения лучше пользоваться индивидуальными веществами, что облегчает получение желаемого оттенка.

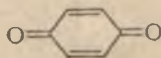
В табл. 15 приведена характеристика основных марок меховых окислительных красителей. В скобках обозначено число баллов светостойкости окраски по пятибалльной системе.

2. ОБРАЗОВАНИЕ ОКРАШЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

При окислении меховых красителей образуются окрашенные соединения в результате преобразования строения молекул исходных полупродуктов. Химическая структура этих соединений, образующихся на волосяном покрове шкур, в условиях крашения с разнообразной номенклатурой меховых красителей расшифрована еще не полностью.

Окисление исходных полупродуктов происходит легко при температуре 30—35° С в среде, близкой к нейтральной. В качестве окисляющих реагентов служат перекись водорода, хромпик, а при крашении солянокислым анилином — бертолетова соль.

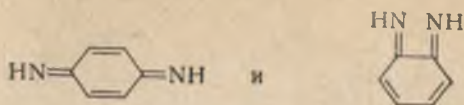
На первом этапе окисления образуются химические соединения, называемые хинонами и хинонимидами, что явилось основанием отнести меховые красители к группе хинониминовых. Представителями хинонов являются парахинон, получаемый при окислении гидрохинона



и ортохинон, образующийся при окислении пирокатехина



При окислении пара- и ортофенилендиаминов образуются соответственно пара- и орто-хиноны



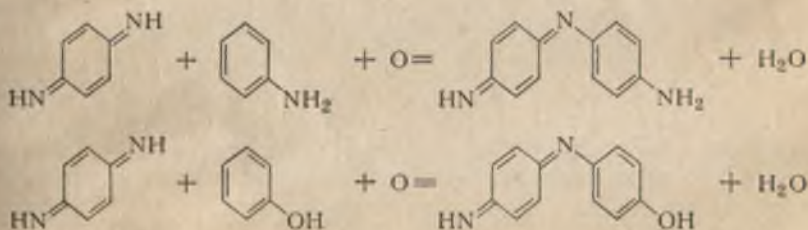
В случае окисления пара- и ортоаминофенолов получают хинонимины смешанного типа. Очевидно, что метаамины и фенолы соединений подобного строения дать не могут. При окислении увеличивается число двойных связей и возникают хиноидные структуры, которые представляют собой красящие вещества. Они менее растворимы, но еще химически нестойки, обладают способностью восстанавливаться в исходные соединения и, наоборот, окисляться с образованием укрупненных молекул.

При окислении хинониминов иминогруппа может замещаться кислородом с образованием хинона.

Продуктами окисления и полимеризации хинонов и хинониминов являются соответственно индамины и индофенолы. Они представляют собой вещества, интенсивно окрашенные, обычно в синий цвет. Эти соединения образуются при низкой температуре в слабощелочных растворах: они устойчивы в щелочной и сильнокислой среде, но под действием разбавленных кислых растворов распадаются обратно на хиноны или хинонимины.

При сочетании двух ароматических соединений реагирующая группа вступает в пара-, а если оно занято, в орто-положение по отношению к ауксохромной группе.

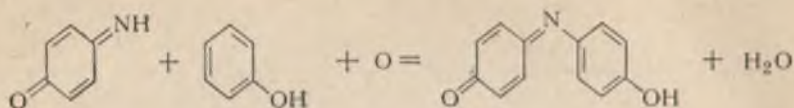
Образование индамина из парахинонимина при совместном окислении соответственно с анилином и фенолом представлено следующей реакцией:



Индофенолы получают при совместном окислении фенола с аминофенолами, например при окислении парааминофенола образуется парахинонимин



который, в свою очередь, окисляясь, например, совместно с фенолом, дает индофенол

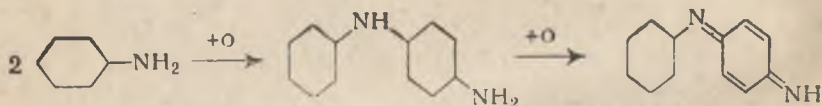


Индофенолы и индоамины также нестойки и лишь при последующем окислении образуют более устойчивые красящие соединения. В зависимости от выбора исходных полупродуктов и от расположения в их молекулах активных групп (гидроксила, аминогруппы) могут быть образованы соединения различного строения и свойств.

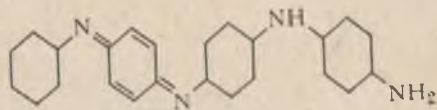
Окисление анилина

При окислении анилина происходит образование черного, так называемого незеленеющего красителя. Этот процесс, имеющий значение при получении котиковых имитаций, чрезвычайно сложен. Он проходит следующие основные этапы:

1. Образование желтого имина путем окисления анилина через промежуточную стадию парааминодифениламина

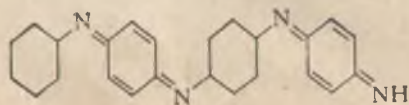


2. Присоединение парааминодифениламина с образованием синего имина

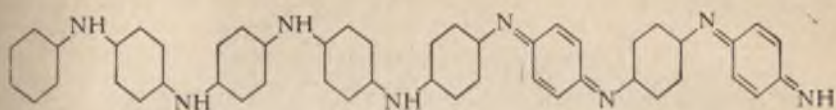


При окислении происходит постепенное укрупнение молекулы и создание хиноидной структуры. Наличие ауксохромной аминогруппы определяет красящую способность полученного соединения.

Синий имин, как и анилин, может подвергаться окислению, образуя красный имин, являющийся как бы подобием желтого имина

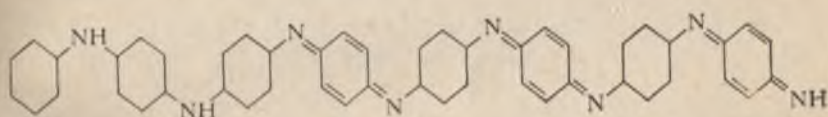


3. При окислительной полимеризации молекул синего и красного имина образуется вещество, состоящее из восьми бензольных ядер, называемое эмеральдином



Эмеральдин представляет собой окрашенное, растворимое в кислотах соединение; его основание синего, а соль — зеленого цвета. В кислой среде эмеральдин стоек, основание способно к реакциям восстановления и окисления.

Продукт окисления эмеральдина — нигроанилин

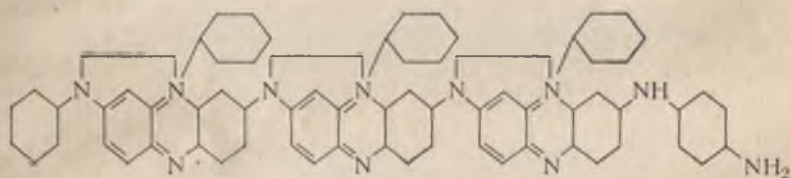


нерастворимое, устойчивое соединение, но все же способное восстанавливаться или подвергаться дальнейшему окислению с изменением окраски.

Образование черного прочного красителя возможно лишь путем других реакций, создающих новые химические структуры.

Предполагается, что в этом случае к нигроанилину присоединяются три молекулы анилина или какого-нибудь ароматического амина, например парафенилендиамин. Вследствие этого образуются новые шестичленные замкнутые ядра, содержащие в пара-положении два атома азота.

Полученная структура носит название феназиновой

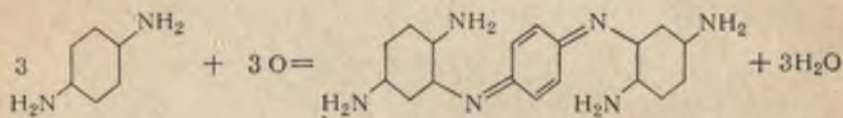


Приведенная формула еще окончательно не доказана. Возможно, например, что концевая NH_2 -группа замещена кислородом, но она наглядно показывает, что окрашенное соединение несравненно более сложно, чем исходное. В круглых цифрах молекулярный вес черного анилина равен около 1300, молекула содержит около 200 атомов. Окрашенность волоса достигается лишь в том случае, если образование столь сложной молекулы произойдет непосредственно в его толще.

Структура и свойства продуктов окисления зависят от выбора окислителя и условий окисления. При окислении анилина на волосе могут быть получены различные конечные продукты, возможно, отличающиеся от приведенной формулы красителя.

Окисление парафенилендиамина

В начале окисления парафенилендиамина образуется хинонимин. В следующем этапе окисления к хинонимину присоединяется одна молекула парафенилендиамина, образуя трехкольцевое соединение, названное по имени выделившего его исследователя «основанием Бандровского». Суммарная реакция представлена следующей схемой:

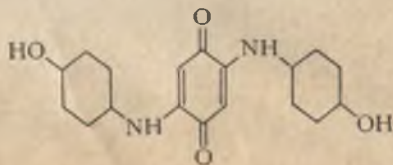


Продукт является красителем, что видно из его химической структуры. Он трудно растворим в воде, лучше — в кислотах. При pH меньше 4 окрашен в желтый цвет, при pH = 4,5 — в коричневый, при pH = 8 — в фиолетовый, при более высоких значениях pH — в оранжевый.

При крашении волоса возможно образование и других близких продуктов окисления. Это подтверждается наличием активных аминогрупп, которые могут образовать более устойчивые шестичленные феназиновые кольца. Образование аммиака при окислении парафенилендиамина перекисью водорода говорит о возможности получения продуктов типа хинонов. Возможно также образование нескольких близких по своим свойствам продуктов окисления. Ю. Н. Арониной было установлено, что продукты окисления парафенилендиамина могут быть разделены на водорастворимую фракцию и фракцию, нерастворяющуюся в воде. Найдено не менее трех продуктов окисления, различающихся по окраске (В. А. Пчелин и Н. В. Григорьева).

Окисление парааминофенола

Окисление парааминофенола подобно окислению парафенилендиамина происходит через стадию хинонимина с образованием окрашенного продукта

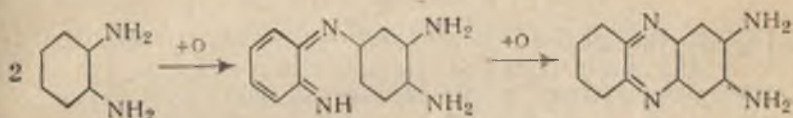


Окисление ортоаминов и аминифенолов

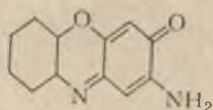
На первом этапе окисления ортоаминов и аминифенолов образуются соответствующие индофенолы и индоамины; в дальнейшем создаются новые шестичленные кольца, включающие атомы азота и кислорода.

Соединения первой группы, содержащие азиновые кольца, называются феназинами, второй группы — фенооксазинами. Это — интенсивно окрашенные, обычно в красный цвет, устойчивые соединения. Они образуются при окислении исходных продуктов через стадию индаминов и индофенолов.

Окисление ортофенилендиаминa:



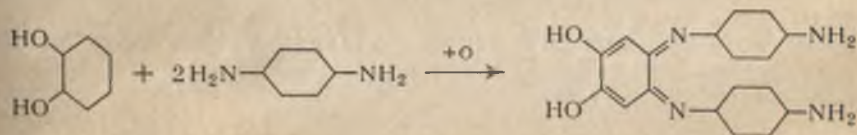
Окисление ортоаминофенола приводит предположительно к образованию соединения следующего строения:



Совместное окисление парадиаминов и диоксибензолов

Практическое значение имеют продукты совместного окисления парафенилендиаминa и пирокатехина, дающие окраски, близкие к черным и серым, а в соединении с резорцином коричнево-оливковые.

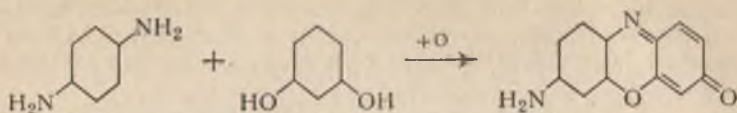
Образование продукта окисления парафенилендиаминa и пирокатехина можно представить следующей реакцией:



Практически образуются два-три различно окрашенных продукта окисления.

Кислород в орто-положении остатка пирокатехина может взаимодействовать с солями тяжелых металлов, образуя лаки, обладающие интенсивной окраской и высокой устойчивостью к свету.

Реакция совместного окисления парафенилендиамина и резорцина приводит к образованию феноксазина

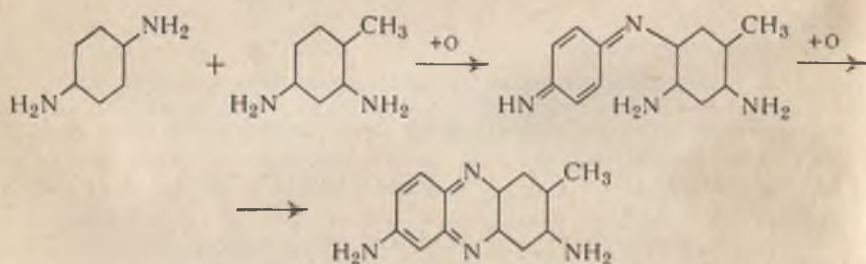


Фенолы способны взаимодействовать с кислородом пептидной группы белка, образуя водородные связи; это может служить другим объяснением устойчивости окрасок.

Совместное окисление пара- и метадиаминов и аминифенолов

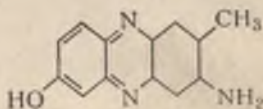
Продукты окисления метадиаминов и метааминофенолов мало существенны. Однако при совместном окислении с парадиаминами и парааминофенолами образуются интенсивно окрашенные соединения, раньше широко использовавшиеся при крашении в черный цвет. Так как полученная окраска быстро краснеет, данная комбинация красителей не применяется.

Несколько более устойчивые черные окраски получаются при крашении парафенилендиамин и метадиаминоанизолом. Совместное окисление парафенилендиамина и метатолуилендиамин идет по следующей схеме:



Вначале образуется синий индамин, переходящий в красный феназин.

Аналогично проходит окисление парааминофенола и метатолуилендиамин с образованием через синий индофенол красного феназина:



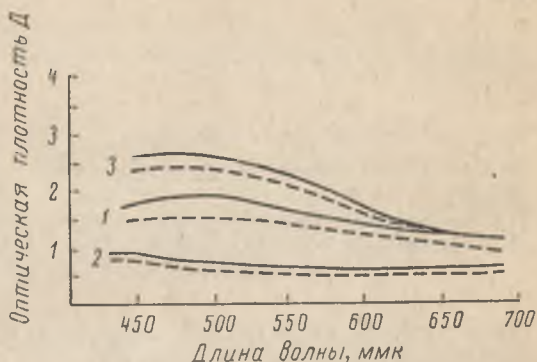
На основе изучения спектрофотометрических промеров устойчивости к свету и к повышенной температуре продуктов окисления перекисью водорода различных меховых красителей в отдель-

ности и совместно с парафенилендиамином по хромпиковой про-
траве эти продукты окисления подразделены на три группы соеди-
нений (из исследований А. М. Родионова и Е. А. Котиной,
ВНИИМП).

Соединения первой группы окисляются независимо одно от
другого, давая смеси продуктов окисления. Сюда относятся комби-

Рис. 73. Спектрофотометри-
ческие кривые поглощения
света продуктами окисления
парафенилендиамина и пара-
аминофенола после крашения
(сплошные линии) и после
облучения на федометре
(пунктирные линии):

1 — парафенилендиамин; 2 —
парааминофенол; 3 — смесь кра-
сителей



нации парафенилендиамина с пара- и ортоаминофенолом и пиро-
галлолом. Это подтверждается спектрограммой (рис. 73), из которой
следует, что кривая для смеси продуктов окисления парафенилен-
диамина и парааминофенола складывается из кривых отдельно
взятых продуктов окисления исходных материалов.

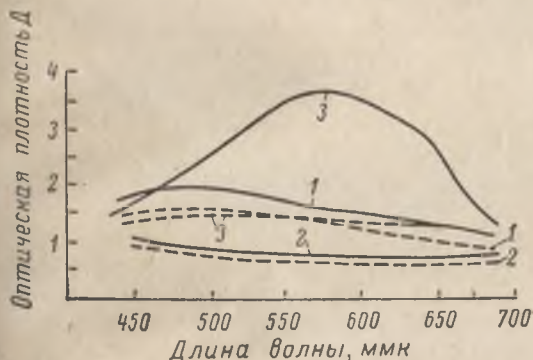


Рис. 74. Спектрофотометри-
ческие кривые поглощения
света продуктами окисления
парафенилендиамина и мета-
толуилنديамина после кра-
шения (сплошные линии) и
после облучения на федометре
(пунктирные линии):

1 — парафенилендиамин; 2 — ме-
татолуилنديамин; 3 — смесь
красителей

Ко второй группе отнесены соединения, представляющие
собой продукты совместного окисления, резко отличные по коло-
ристическим показателям; они обладают значительно меньшей
стойкостью к свету по сравнению с индивидуальными продук-
тами окисления исходных красящих веществ. К ним относятся
продукты окисления парафенилендиамина и метадиаминов (рис. 74).
Продукт совместного окисления их характеризуется сдвигом кри-
вой в сторону синего цвета, причем устойчивость его низкая.

Для третьей группы также характерно химическое взаимодействие исходных полупродуктов, что подтверждается смещением спектрофотометрических кривых, однако полученные окраски

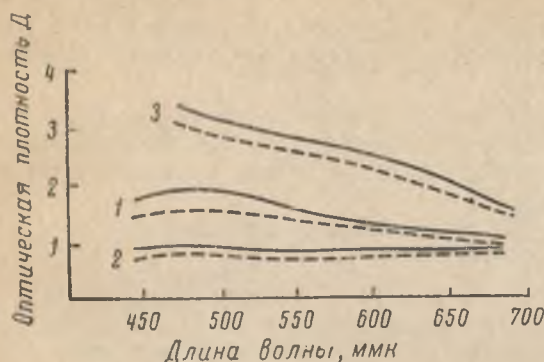


Рис. 75. Спектрофотометрические кривые поглощения света продуктами окисления парафенилендиамина и резорцина после крашения (сплошные линии) и после облучения на федометре (пунктирные линии):

1 — парафенилендиамин; 2 — резорцин; 3 — смесь красителей

устойчивы. К этой группе относятся продукты взаимодействия парафенилендиамина с пирокатехином, резорцином (рис. 75, 76) и аминаптолом.

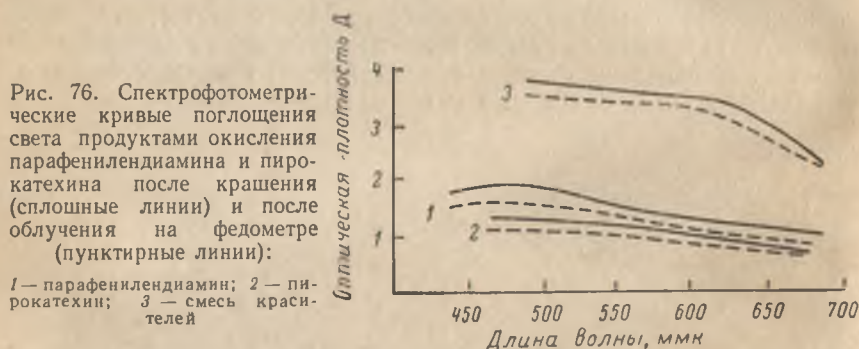


Рис. 76. Спектрофотометрические кривые поглощения света продуктами окисления парафенилендиамина и пирокатехина после крашения (сплошные линии) и после облучения на федометре (пунктирные линии):

1 — парафенилендиамин; 2 — пирокатехин; 3 — смесь красителей

Взаимодействие меховых красителей при окислении свидетельствует о том, что при построении рецептур крашения следует подбирать композиции красителей исходя из молекулярных соотношений, чтобы в избытке не было ни одного компонента.

3. ВЫПОЛНЕНИЕ КРАШЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Задача колориста-красильщика заключается в правильном выборе композиции красителей, при которой на данном виде меха достигается окраска желаемого тона, устойчивая к свету и трению. При крашении должно быть обеспечено возможно более полное проникание полупродуктов внутрь волоса и образование

в его толще окрашенных соединений. При таком условии достигается интенсивное и равномерное закрашивание, минимальная маркость и наименьшая потеря красящих реагентов вследствие образования окисленных продуктов в красильном растворе.

Красильный раствор состоит из исходных полупродуктов, окислителей, щелочи, иногда смачивающих веществ и поваренной соли.

При составлении композиции красителей за основу берут полупродукт, дающий наиболее насыщенную окраску; в качестве нюансирующих и подцвечивающих веществ к нему добавляют другие полупродукты.

При крашении в черные и коричневые тона основным, наиболее распространенным красителем является парафенилендиамин (черный для меха Д). В зависимости от протравы и режима крашения от дает тона от фиолетово-коричневых до черных.

При крашении в черный цвет применяются следующие красители и протравы:

Композиция красителей	Протрава
Черный для меха Д + пирокатехин	Хромпиковая
Черный для меха Д + 1,5-аминонафтол	»
Черный для меха Д + серый ДА + желтый Н	Хромпик-медная
Черный для меха Д	Медная
Черный для меха Д + коричневый Т	»

Последняя композиция красителей по хромпиковой протраве дает интенсивный черный цвет, который может переходить в рыжеватокрасный.

Светоустойчивость (по 5-балльной системе) различных черных окрасок приведена в табл. 16.

Таблица 16

Светоустойчивость окраски волосяного покрова мерлушки, окрашенного в черный цвет по хромпиковой протраве

Композиция красителей	Светоустойчивость в баллах по истечении		
	50 ч	75 ч	100 ч
Черный для меха Д + коричневый для меха АН + желтый для меха Н	5	5	5
Черный для меха Д + пирокатехин	5	5	4
Черный для меха Д + серый для меха ДА + желтый для меха Н	4	4	3
Черный для меха Д + коричневый для меха Т	4	3	2

Из сопоставления данных табл. 12 и 16 можно сделать выводы, подтверждающие приведенные ранее сведения о значении окислительных реакций при образовании окрасок на мехе. Светоустойчивость окрасок по хромпиковой протраве черным для меха Д и пирокатехином порознь невысока. Между тем краситель,

полученный при совместном их окислении, обладает высокой светоустойчивостью, сохраняя практически исходный тон в течение времени эксплуатации меховых изделий, окрашенных этими красителями.

Коричневый для меха Т дает более прочную окраску, чем пирокатехин, при совместном же окислении с черным Д образует краситель очень нестойкий к свету и к повышенной температуре.

Для получения насыщенных черных тонов необходимо дозировать красители исходя из молекулярных соотношений в конечном окрашенном соединении. Например, для комбинации красителей: черный для меха Д + пирокатехин их надо брать в соотношении 2 : 1. В противном случае в растворе окажется избыток одного или другого компонента, продукты окисления которых менее устойчивы и по колористическим качествам уступают продукту совместного окисления.

Суммарный расход красителей при окуночном крашении в черный цвет составляет 4—6 г/л.

Коричневые тона образуются также на основе черного Д; более приятные оливково- или красно-коричневые оттенки получаются при добавлении в первом случае резорцина или серого Д, а во втором — коричневого А. Чтобы приблизить окраску меха к имитируемому образцу, в красильном растворе сочетают три, четыре и даже пять полупродуктов. В качестве желтых подцветок используют красители для меха Н или А, пирогалловую кислоту. Например, для крашения овчины в коричневый цвет по хромпиковой протраве комбинируют черный Д, резорцин, коричневый А и желтый Н или черный Д, серый Д, коричневый А и желтый Н; представляют интерес коричневые красители ХАФ и ХПФ. Коричневые тона получаются как по хромпиковой, так и по железной протраве; последние менее устойчивы к свету.

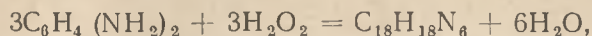
Суммарный расход красителей при крашении в коричневый цвет устанавливается ниже, чем при крашении в черный цвет.

Тона светло-коричневые и беж получаются при использовании серого ДА, коричневых для меха А или ХПФ в комбинации с желтыми подцветками — желтыми А и Н.

Серые окраски создаются на базе красителей серых А и Д и комбинации черного Д и пирокатехина. Первый краситель окрашивает как без протравы, так и по хромпиковой и железной протраве. При крашении в серый цвет расходуются наименьшее количество красителей. Эти окраски малой светоустойчивости, поэтому в настоящее время крашение в серый цвет ведется преимущественно кубовыми красителями.

В качестве окислителя при крашении наибольшее применение получила перекись водорода, создающая мягкое окисление исходных полупродуктов в нейтральной или близкой к нейтральной среде. Перекись водорода поступает в виде 30%-ного раствора — пергидроля. Пергидроль берется из примерного расчета потреб-

ного расхода окислителя для перевода полупродукта в окрашенное соединение. Например окисление парафенилендиамина протекает по следующей схеме:



т. е. на одну молекулу парафенилендиамина приходится одна молекула перекиси водорода. Молекулярный вес парафенилендиамина равен 108, перекиси водорода — 34. Так как техническая перекись водорода представляет собой 30%-ный раствор, то для проведения реакции необходимо количество пергидроля устроить, т. е. брать примерно равные весовые количества реагентов. Изменение состава красильного раствора во времени приведено в табл. 17.

Т а б л и ц а 17

Изменение состава красильного раствора, содержащего парафенилендиамин и перекись водорода, в зависимости от времени
(по Т. А. Шмелевой, ВНИИМП)

Продолжительность крашения, ч	Остающаяся концентрация, % от начальной	
	парафенилендиамин	перекись водорода
2	17,5	2,3
4	13,7	1,5
6	11,5	Следы
8	11,05	»

Как видно, парафенилендиамин используется около 90%, а перекись водорода — полностью.

Окисление перекисью водорода проходит в течение первых минут крашения; реакция ускоряется с увеличением как щелочности, так и кислотности среды. На скорость окисления оказывают влияние железный купорос и хромпик (рис. 77). Поэтому при крашении важно, чтобы протрава не вымывалась из шкуры.

Правильно построенный режим крашения предусматривает возможно медленный ход окислительного процесса; только в этом случае неокисленный продукт может достаточно полно проникнуть в волос и полностью окислиться. При этом можно предполагать, что окраска меха будет светопроочной и не изменится при носке изделий.

В качестве щелочи в красильный раствор добавляют аммиак. Он служит для вытеснения свободных оснований из солеобразных соединений полупродуктов (сульфатов, хлоргидратов) и для создания оптимальных условий окислительного действия перекиси водорода; щелочь, кроме того, регулирует поглощение и окислительную способность хромпика.

В зависимости от щелочности красильного раствора может изменяться тон окраски в силу индикаторных свойств меховых

красителей и продуктов их окисления. Когда аммиак добавляется только для образования свободного основания (например, при крашении серым ДА, коричневым А, желтым Н и др.), расход его при 25%-ной концентрации составляет 1 мл на 1 г полупродукта.

Если крашение ведется при хромпиковой протраве в условиях перехромирования, количество аммиака должно быть тем больше, чем выше концентрация хромпика или кислоты.

Применение аммиака имеет преимущество по сравнению с летучими щелочами, так как по мере испарения аммиака из ванны

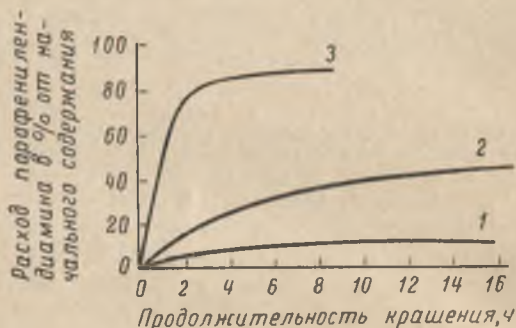


Рис. 77. Зависимость расхода парафенилендиамина при крашении от времени:

1 — без перекиси водорода; 2 — в присутствии перекиси водорода; 3 — то же, по хромпиковой протраве (по Т. А. Шмелевой)

окислительные свойства хромпика повышаются, что усиливает образование окрашенных соединений. Аммиак обладает также специфическими свойствами при получении некоторых окрасок. Обычно рН красильных растворов меняется следующим образом: начальный 8—10, конечный 5—6.

В красильный раствор рекомендуется добавлять смачивающие вещества (например, ОП-10), что способствует лучшему прониканию и более равномерному распределению красителей в войлоке, снижению маркости волосяного покрова.

В красильный раствор добавляют поваренную соль, хотя это не столь существенно, так как крашение ведется в среде, близкой к нейтральной, и окрашиваются обычно продубленные шкуры. Если крашение производится в резких условиях, например, при протравлении с увеличенным количеством кислоты и крашении в растворе с повышенной щелочностью, добавление поваренной соли целесообразно.

Установить единые принципы дозировок компонентов красильного раствора затруднительно. В каждом конкретном случае они выбираются колористами в зависимости от вида меха, имитационного назначения, состава протравы.

[Для обеспечения равномерности окрашивания крашение ведется в аппаратуре, создающей усиленное перемешивание полуфабриката, дающей возможность контролировать окрашиваемость и регулировать ход крашения без прекращения перемешивания шкур.] Жидкостный коэффициент принимают равным 12—15; при этом шкуры свободно омываются раствором.

Крашение производится при температуре 32—35° С. Если при 25° С протравленный хромпиком волос поглощает 29% парафенилендиамина от начальной концентрации, то при 30 и 35° С поглощение его соответственно составляет 35,7 и 41,2%. Понижение температуры приводит к торможению окислительного действия перекиси водорода. При более высоких температурах окислительные реакции идут настолько быстро, что продукты окисления образуются не на волосе, а в красильном растворе, что ухудшает окраску.

С целью повышения равномерности окрашивания волоса шкуры загружают в красильный раствор, после чего добавляют окислитель. Максимальная продолжительность крашения не превышает 6 ч.

При приготовлении красильного раствора необходимо правильно отвешивать каждое красящее вещество, учитывая поправки на содержание чистого полупродукта. Растворять их следует каждый в отдельности, не допуская осмоления из-за перегрева и проверяя полноту растворения. Растворы фильтруют через плотную ткань.

В процессе крашения контролируют выбираемость окрашенных продуктов волосным покровом и тон окраски. Красильщик должен своевременно выявлять и устранять возможные ненормальности в ходе окрашивания, помня, что перекрасить неудачно покрашенные шкуры очень трудно.

4. СПОСОБЫ КРАШЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Крашение осуществляют окуночным и намазным способами. Применяются следующие способы окуночного крашения: однованный, двухванный и смешанный.

При однованном способе полупродукт и окислитель (H_2O_2) вводятся в красильный раствор одновременно, крашение производится без протравления или по железной протраве. При двухванном крашении в волос вводится окислитель (протравление хромпиком), после чего он закрашивается без окислителя. Смешанный способ заключается в крашении по хромпиковой протраве в растворе, содержащем полупродукт и окислитель. Наиболее широко применяется последний способ крашения.

Однованное беспротравное крашение связано с увеличенным расходом красителя и дает окраски невысокой прочности к свету. Его употребляют в тех случаях, когда по протравам не удается

достичь окраски желаемого оттенка, например при крашении некоторых видов пушнины и при крашении в серый цвет красителем серым для меха Д.

Двухвнное крашение без перекиси водорода имеет значение при крашении меха в светлые цветные тона. Преимущество его заключается в незначительной маркости волосяного покрова. Это происходит потому, что красильный раствор не содержит окислителя и окрашенные соединения образуются внутри волоса. При этом способе увеличивают в протраве количество хромпика, который и служит окислителем.

Чтобы воспрепятствовать окислению полупродуктов в растворе вследствие вымывания хромпика из шкуры, в состав красильного раствора вводят восстановители, более легко взаимодействующие с хромпиком, чем меховые красители. На указанном принципе основан способ «резервного» крашения, при котором закрашивают основание волос, сохраняя незакрашенными их кончики. На волосяной покров шкуры наносят раствор, называемый «резервом». В состав этого раствора входит восстановитель, препятствующий прониканию в толщу волоса хромпика из протравного раствора. Соответственно этому волос в красильном растворе, не содержащем окислителя, закрашивается только в участках, поглотивших хромпик. Защитные составы можно готовить также из материалов, механически препятствующих контакту волосяного покрова и красильного раствора (например, из воска, канифоли).

Крашение ведется примерно следующим образом. Резервирующий раствор, приготовленный путем клейстеризации картофельной муки (80 г/л) и содержащий хлористое олово (100 г/л), соляную кислоту (20 г/л) и смачивающее вещество, наносят на кончики волоса щеткой или же путем прижима волосяного покрова к гладкой поверхности, смоченной тонким и равномерным слоем загустки*. Для получения рисунка раствор наносится через шаблоны и трафареты.

Шкуры высушивают и поступают на протравление хромпиком и крашение в коричневый или серый цвет.

Данный метод применяется для крашения овчин, в особенности имеющих муаристый, волнистый волосяной покров, лямки, белой мерлушки и шкуры зайца-беляка.

Намазные (верховые) способы крашения чаще всего сопутствуют окуночному способу и служат для выравнивания окраски или для улучшения внешнего вида волосяного покрова путем приближения его к окраске ценных видов пушнины. Это достигается путем создания перехода оттенка от основания волоса (пуха) к концам (ости).

* Чтобы яснее наблюдать равномерность распределения резервирующего раствора на волосяном покрове, в него иногда вводят инертные окрашенные вещества, например древесный уголь.

Данный способ крашения применяется при крашении шкур суслика с «невыходным» — приближающимся к стадии линьки волосиным покровом, который получается пятнистым при окуночном крашении в коричневый цвет и при крашении шкур ондатры, кролика и других для имитации ценной пушнины.

Верховое крашение, выполняется щеткой, краскораспылителем или пером. При помощи щетки достигается прокрашивание всей поверхности волосиного покрова. Более тонкая отделка (оттенение хребтиков, спинок, выравнивание окраски) получается при помощи краскораспылителя (рис. 78), действие которого основано на принципе работы пульверизатора, или пера.

При крашении краскораспылителем необходима компрессорная установка, создающая давление воздуха 1—2 ат. Рабочие столы должны быть снабжены аспирационным устройством, поглощающим распыленный в воздухе краситель.

На базе использования краскораспылителей сделана попытка дальнейшей механизации данного метода крашения. Разработана конструкция агрегата АМ4-2000, состоящего из транспортера, перемещающего шкуру в различных направлениях, и перемещающегося краскораспылительного устройства, что облегчает работу и дает возможность достичь единообразного окрашивания шкур в обрабатываемой партии.

Интересные имитации окраски волосиного покрова леопарда, дикой кошки, выхухоля, белки и других видов меховых шкур получают с применением трафаретов. Они представляют собой металлические листы с отверстиями, соответствующими расположению пятен на имитируемом виде меха. Трафареты накладывают на шкуру и закрашивают щеткой или распылителем не закрытые трафаретом участки волоса. Применяя трафареты этого типа, получают одноцветные и многоцветные рисунки.

Рисунок на шкурах можно получить также посредством деревянных или резиновых вырезных клише или металлических валов с рельефным выгравированным рисунком. Крашение выполняется по методу печати, т. е. сначала на клише наносят раствор краски, после чего оно прижимается к окрашиваемой шкуре. Этот способ целесообразен для окраски пластин, пошитых из низковолосых мелких шкур.

Для нанесения на крупные шкуры рисунков, имитирующих пластины, изготовленные из мелких видов пушнины (белки, ондатры, норки) трафареты изготовляют путем натягивания на деревянную раму вдоль и поперек рядов проволоки или шпагата по направлению предполагаемых швов в имитируемой пластине.



Рис. 78. Краскораспылитель

жения мелких кристалликов соли и утяжеляется; влажность ее может чрезмерно возрастать.

Концентрация поваренной соли при окуночной солке вследствие этих причин устанавливается в пределах 30—50 г/л и при намазной — около 80 г/л.

Наряду с поваренной солью может применяться хлористый аммоний, который способствует повышению гигроскопичности и создает слабокислую реакцию среды.

Глицерин придает шкурам гигроскопичность, повышает блеск волосяного покрова. Глицерин применяется в солке вместе с поваренной солью, кислотами или квасцами. Глицерин употребляют при намазных солках, в которых он используется более полно.

Кислоты добавляют в процессе солки для восполнения недостатка кислоты, вымытой из кожной ткани в процессах крашения.

Кислоты могут вызвать постепенное разрушение кожной ткани, а также изменять окраску волосяного покрова (обычно происходит покраснение). Количество кислоты должно быть минимальным; предпочтительно применение органических кислот, так как они способствуют снижению маркости волоса и улучшению его блеска.

Хромовые и алюминиевые соли служат для додубливания и наполнения кожной ткани. Если при выделке шкуры проходили дубление, то применение солей хрома и алюминия нецелесообразно.

Назначение жирующих материалов было рассмотрено в гл. X. При обработке ими окрашенных шкур следует избегать применения эмульсий, содержащих животные жиры и олеиновую кислоту, так как они легко высаливаются на поверхности волосяного покрова и дермы, создавая липкость.

Моющие вещества употребляются в промывках окрашенных шкур. Наилучшее действие оказывает применение сульфированных жиров, препарата ОП-10 или некаля.

Окислители и окислительные катализаторы применяют для более полного окисления красителей на волосе и облегчения удаления осевших на его поверхности продуктов окисления. В этих целях в промывные воды иногда вводят перекись водорода или медный купорос.

7. ТЕХНИКА ПРОВЕДЕНИЯ ПРОМЫВКИ И СОЛКИ

Промывку шкур проводят при непрерывном перемешивании, сменяя воду по мере ее загрязнения. Конец промывки устанавливают по чистоте раствора. Особое внимание уделяется промывке шкур, окрашенных в черный цвет, несущих наибольшее количество загрязнений. Первую промывку производят в чистой воде, а следующую — каким-либо моющим веществом.

Конец промывки можно контролировать по индаминовой реакции на присутствие неокисленного парафенилендиамина и других меховых синтетических красителей.

При выборе рецептур для соллок руководствуются следующими соображениями: чем сильнее продублены шкуры, тем меньшее значение имеет эта обработка; добавление жирующих материалов целесообразно при обработке шкур по методу прямого хода, поскольку в этом случае они не жируются в процессах выделки. Поваренная соль входит в состав всех растворов для соллок, кроме тех случаев, когда необходимо снизить вес шкур. Чем сильнее шкура продублена, тем в меньшей степени она нуждается в наполнении поваренной солью, а также солями хрома и алюминия.

Жирующие материалы и эмульгаторы применяются в виде эмульсий, так же как при жировании выделанных шкур.

Окрашенные шкуры жируют намазным и окупочным способами, поскольку после крашения они продублены и нет опасности распикелевания. Жирование ведется более разбавленными, чем при выделке, эмульсиями, составленными из материалов, образующих легко впитывающиеся композиции, с преимущественным содержанием в эмульсии эмульгаторов. Можно сочетать солку и жирование по принципу совмещения операций «дубление — жирование».

Шкуры вначале жируют в барабане 1—1,5%-ной эмульсией около 1 ч. После поглощения шкурой жирующих материалов добавляют поваренную соль.

Промывка и солка проводятся в баркасах или промывных барабанах. Температура при промывке и солке — около 30° С, при окупочном жировании — 38—40° С. Продолжительность окупочной солки 4—6 ч, затем следует пролежка, отжим, расправка.

Намазную солку выполняют посредством намазной машины или вручную щеткой.

Рассмотренными процессами завершаются основные химико-технологические воздействия на шкуры. После этого они поступают в сушку и отделку.

Глава XIV

КРАШЕНИЕ ВОЛОСЯНОГО ПОКРОВА КУБОВЫМИ И КИСЛОТНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

1. КРАШЕНИЕ КУБОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Поскольку крашением окислительными красителями нельзя получить окраски меха светлых тонов высокой светопрочности, стали изыскивать красители других классов. Предложено использовать кубовые красители для крашения меха сначала в цвета серый и беж, а в дальнейшем — в коричневый и черный.

Трафарет накладывают на шкуру и посредством распылителя наносят красильный раствор, оттеняя в случае необходимости середину пластины, соответствующую хребтикам.

Дальнейшее усовершенствование трафаретного крашения заключается в применении способа, называемого фотофильмпечатью или шелкографией. Особенности этого способа крашения в первую очередь сводятся к технике изготовления трафарета. Рисунок, подлежащий нанесению на шкуру, выполняется на шелковой или капроновой сетке. Сетка покрывается перхлорвиниловым лаком и затем слоем желатина, содержащего двуххромовокислый аммоний, что создает чувствительность к свету. С заранее подготовленного на кальке негативного изображения рисунка он обычными фотографическими приемами переносится на слой желатина. В участках, подвергнутых облучению, желатиновый слой задубливается, в то время как участки слоя с необлученным желатином легко удаляются водой, а находящийся под ним лаковый слой смывается бутилацетатом. Таким образом, получается трафарет, образованный чередующимися пропитанными участками, непроницаемыми для растворов красителей, и участками, состоящими только из сетчатого переплетения ткани. Красильный раствор, содержащий загуститель, продавливается на шкуру через расположенный на ней трафарет посредством специального приспособления (ракли).

Техника верхового крашения требует опыта и художественного чутья. При крашении необходимо не только придать соответствующую окраску каждой отдельной шкуре, но и добиться, чтобы она была однотонной для обрабатываемой партии шкур. Выполнение крашения осложняется тем, что колорист-красильщик в процессе крашения не может оценить качества воспроизводимой имитации, так как она образуется спустя некоторое время в результате окисления полупродуктов.

Для верхового крашения применяются столы, стеллажи для пролежки шкур, щетки различной жесткости и густоты и правое гусиное крыло, более удобное в работе. Столы должны быть расположены около хорошо освещенных окон.

Рецептуры растворов для верхового крашения строятся по тому же принципу, что и для окуночного крашения; общая концентрация компонентов красильного раствора значительно увеличивается. Например для получения черной окраски при трафаретном крашении шкур кролика используют раствор, содержащий свыше 40 г/л красящих веществ: черного для меха Д, резорцина серого для меха ДА и соответствующего количества пергидроля. В красильный раствор целесообразно вводить смачивающие вещества (например, ОП-10).

Для получения нерасплывающегося рисунка в красильный раствор вводят клеистер, закрепляющий краситель в тех участках, где он был нанесен. При крашении важно точно центрировать трафарет относительно намеченной хребтовой линии, аккуратно

снимать, протирать и промывать его во избежание размазывания рисунка и образования подтеков.

В качестве примера приводится вкратце описание способов выполнения имитаций бобра и хоря. меховая овчина после выделки окрашивается обычным способом окислительными или лучше кубовыми красителями для получения желаемого цвета основания волоса, имитирующего окраску пуховых волос данных животных. Затем их отделяют с применением облагораживания (см. стр. 272), добиваясь рассыпчатости, распрямленности и ровноты поверхности. После этого краскораспылителем наносят соответствующий красильный раствор, протирая щеткой волос во всех направлениях.

Для имитации бобра применяют следующую комбинацию красителей для меха (г/л): черный Д 2—5, коричневый А 0,9—1,8, пирогалловая кислота 0,25—0,5 и пергидроль 3—7. При крашении в имитацию хоря используют красители для меха (г/л): черный Д 3—9, коричневый А 2, резорцин 0,5—2 и пергидроль 5—15.

Окрашенные шкуры оставляют для пролежки на стеллажах в расправленном виде. При отделке шкур особенно важно добиться удаления поверхностно осевшего на волосе красителя.

5. КРАШЕНИЕ АНИЛИНОВОЙ СОЛЮ

Крашение анилиновой солью применяется для получения черных имитаций на стриженных и длинноволосых густоопушенных шкурах: морского котика, выдры, кролика, ондатры, кошки, на которых обычные методы крашения не создают окраски высокого блеска и насыщенности.

По устойчивости к свету окраска анилиновой солью превосходит получаемую при крашении окислительными красителями. Поэтому, несмотря на сложность и трудоемкость, крашение ею находит значительное распространение.

Особенность крашения анилиновой солью заключается в том, что в качестве исходного продукта употребляется не свободное основание, как, например, при крашении парафенилендиамином, а солянокислая соль. Это объясняется тем, что основание анилина — это легколетучая ядовитая жидкость, применение которой в производстве недопустимо. Поэтому крашение приходится вести в кислой среде, что связано с использованием окислителей, более эффективных в данных условиях, чем перекись водорода.

Ввиду того что нейтральная соль анилина не взаимодействует с волосом, выбор соли зависит от концентрации ее во внешнем растворе. Поэтому, чтобы достигнуть интенсивного окрашивания, приходится применять красильные растворы с очень высоким содержанием полупродукта. Это вызывает необходимость вести крашение намазным способом.

Выше был рассмотрен процесс окисления анилина с получением прочного черного красителя. Реакции проходят две стадии —

Отличительной особенностью этих красителей является нерастворимость в воде. Перевод их в растворимую форму, называемую лейкооснованием, достигается в результате обработки восстановителями в щелочной среде. Лейкооснование не обладает красящей способностью, но способно проникать в окрашиваемый материал, в частности в волосяной покров. В последующем при окислении лейкосоединения на волокне воссоздается исходный нерастворимый краситель, который оказывается достаточно прочно связанным с окрашиваемым материалом.

К кубовым красителям, предназначенным для окрашивания меховых шкур, предъявляются специальные требования: наряду с созданием желаемого колористического результата эти красители должны обеспечить окрашивание при возможно низкой температуре (не более 50° С) и при минимальном расходе щелочи, во избежание повреждения шкур. Окраска должна быть стойкой к свету, трению, химическим воздействиям — кислотным и формалиновым растворам, используемым при облагораживании волосяного покрова.

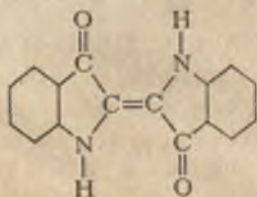
Выпускаются кубовые красители в порошкообразном виде или в пасте. В пастах содержание красящего вещества (пигмента) составляет от 16 до 60%, что необходимо учитывать при составлении красильных растворов. Кроме того, пасты содержат диспергаторы, смачиватели, антисептики, катализаторы. Важным свойством кубовых красителей является время их восстановления до лейкосоединений и оптимальная температура этой реакции.

Ассортимент кубовых красителей для крашения меха все время расширяется в связи с проводимыми изысканиями и освоением анилокрасочной промышленностью выпуска новых марок.

2. НОМЕНКЛАТУРА КУБОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

По химической природе кубовые красители подразделяются на две группы: производные индиго или тиоиндиго, называемые индигоидными красителями, и полициклические красители, содержащие сконденсированные бензольные ядра: антрахинона, бензотрона, пирена.

Наибольший интерес для крашения меха дают индигоидные красители. Химическая структура простейшего красителя — индиго видна из следующей формулы:

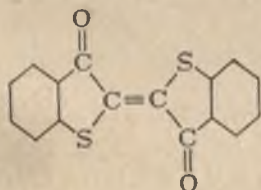


Молекулярный вес индиго 262.3; он окрашен в интенсивный синий цвет, что обусловлено наличием хромоформных групп $>C=C<$, $>C=O$.

Индиго окрашивает волосяной покров в сине-черный цвет. Полученная окраска прочная к свету, кислотам, формалиновой обработке. Однако краситель имеет невысокую прочность к трению. Выпускается он в порошке и содержит 60% красящего начала. Предполагается вырабатывать этот краситель в смеси с диспергаторами под названием индиго М. Индиго используется как один из компонентов красильных растворов при крашении в черный и коричневый цвета.

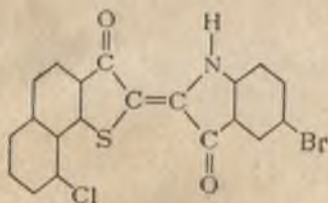
Другие индигоидные красители получают замещением в индиго водорода в бензольных ядрах на атомы брома, хлора и различные группы атомов. Введение в молекулу индиго заместителей обычно углубляет цвет и повышает интенсивность окраски. Следующая группа кубовых красителей является аналогом индиго и отличается тем, что в их молекуле одна или две группы $>NH$ заменены на атомы серы. Эти красители называются тиюиндигоидными.

Простейший их представитель краситель тиюиндиго красный С имеет следующее строение:



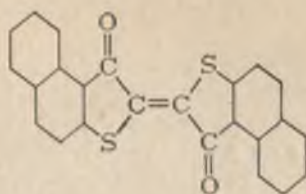
Для крашения меха используются следующие тиюиндигоидные красители.

Тиюиндиго черный



окрашивает мех в сине-фиолетовый цвет. Выпускается в порошке или пасте. Этот краситель является основой при составлении рецептур крашения в серый, беж и черный цвета.

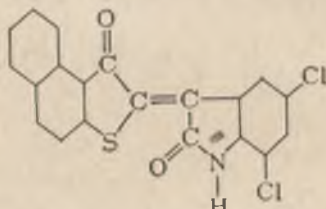
Тиоиндиго красно-коричневый Ж



представляет значительный интерес, так как создает красивую коричневую окраску волосяного покрова; используется как компонент при крашении в беж и серый цвета. Выпускается в пасте.

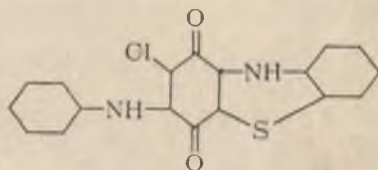
Кубовый красно-коричневый 2ЖМ имеет то же химическое строение, но отличается способом изготовления. Дает окраски, близкие к окраске предыдущим красителем; применяется при крашении в коричневый цвет. Выпускается в пасте, содержит 16% красящего начала.

Кубовый красно-коричневый 4ЖМ



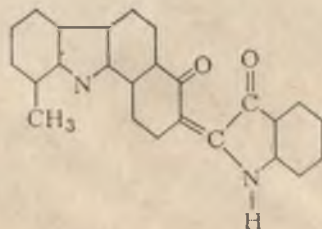
дает красно-коричневую окраску с несколько более желтым оттенком. Выпускается в пасте.

Кубовый коричневый 2ЖМШ



окрашивает волосяной покров в коричневый цвет с желтоватым оттенком. Порошок содержит 100% красителя.

Кубовый серый М



предназначается для крашения в серый и коричневый цвета. Выпускается в пасте.

К классу полициклических кубовых красителей принадлежат красители еще более сложного строения, содержащие несколько сконденсированных бензольных ядер — производные антрахинона, бензантрона и пирена. Для крашения меха эти красители не используются.

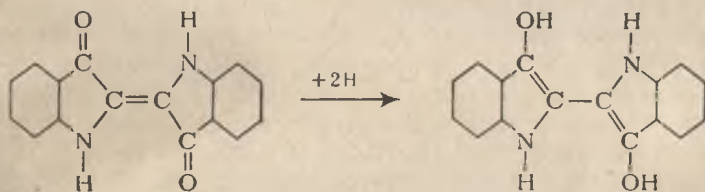
Представителем полициклических кубовых красителей производных антрахинона является краситель кубовый золотисто-желтый ЖХ, структурная формула которого



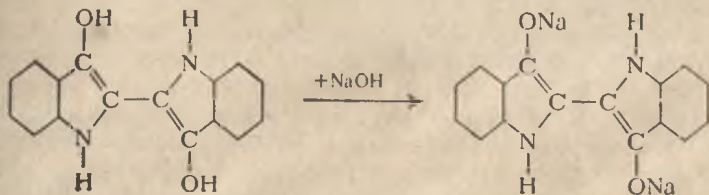
Кубовый золотисто-желтый ЖХ вырабатывается в виде порошка или пасты. Он закрашивает волосяной покров в желтый цвет и используется для крашения в цвет беж, а также в качестве подцветки.

3. ВЫПОЛНЕНИЕ КРАШЕНИЯ КУБОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

При воздействии восстановителей и щелочи в молекуле красителя происходят следующие химические изменения:



Восстановленное соединение менее интенсивно окрашено и обладает кислотными свойствами, вследствие чего называется кубовой кислотой; в нем создаются ауксохромные группы—ОН, что повышает сродство к окрашиваемому материалу. Вследствие нерастворимости кубовой кислоты в воде она переводится в растворимую соль обработкой едким натром:



Образовавшаяся растворимая соль кубовой кислоты способна выбираться волосяным покровом. Предполагается, что шерстяное волокно связывает анион кубовой кислоты, образуя солеобразные соединения по линии аминных групп белка. Более вероятно, что указанное взаимодействие определяется водородными связями и межмолекулярными силами.

В реакции последующего окисления лейкооснования воссоздается исходный краситель. При крашении несколькими красителями химические превращения каждого из них происходят самостоятельно, поэтому конечная окраска определяется преимущественно оптическим смешением цветов каждого взятого красителя, а не химическим взаимодействием их между собой, как при употреблении окислительных красителей для меха.

Обычно восстановление кубовых красителей ведется при температуре от 50 до 70° С в течение 10—20 мин, в зависимости от концентрации восстановителя — гидросульфита и pH раствора.

Восстановление кубовых красителей осуществляют в специальном аппарате, снабженном обогревом и мешалкой. Процесс получения лейкооснования называется приготовлением маточного раствора или куба.

В аппарат заливается вода, в которую добавляют едкий натр, порошок «Новость» и красители. После тщательного перемешивания и нагрева до установленной температуры добавляют гидросульфит. Содержание красителей устанавливается обычно в пересчете на 100%-ный пигмент: при крашении в светлые тона 0,3—0,5 г/л, в темные тона 1,5—2 г/л. Маточный раствор имеет концентрацию 20—30 г/л. Можно производить восстановление одновременно различных красителей, имеющих близкие оптимальные значения температуры. Расход гидросульфита составляет в зависимости от марки красителя от 60 до 100% (от веса сухого пигмента) и едкого натра — соответственно от 50 до 70%. Расход гидросульфита установлен, исходя из реакции $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H} + 2\text{NaHSO}_3$.

Образовавшиеся два атома водорода присоединяются к молекуле кубового красителя, переводя его в лейкосоединение. Количество щелочи рассчитывается на нейтрализацию фенольных групп лейкооснования, а также бисульфита, образовавшегося при распаде гидросульфита: $\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

В практических условиях расход этих веществ выше установленного указанными реакциями, поскольку имеются потери: гидросульфит связывается с кислородом воздуха, а щелочь служит также для повышения pH маточного раствора.

Установлено, что существует определенный оптимум щелочности, который обуславливает наилучшее закрашивание и наибольшее поглощение красителей (рис. 79). Указанная щелочность красильного раствора соответствует значениям $\text{pH} = 9 \div 10$. При

избытке щелочи растворимость лейкосоединений несколько понижается.

Красильный раствор готовится следующим образом. В красильное оборудование (барабан, баркас с закрывающейся крышкой или аппарат АЖК-3) наливают воду и добавляют аммиак для создания щелочной среды. Расход аммиака устанавливается в зависимости от количества красителя — от 0,5 г/л для крашения в светлые тона и свыше 2 г/л при крашении в темные тона. Добавляют гидросульфит и заливают маточный раствор. Температура красильного раствора устанавливается около 50°С.

Красители выбираются волосяным покровом достаточно энергично; желаемое окрашивание достигается за 30 мин обработки. В дальнейшем происходит выравнивание по поверхности и повышение ее интенсивности. Общая продолжительность крашения составляет 1—1,5 ч. В целях смягчения режима крашения, что способствует большей равномерности выбирания лейкооснования, перед крашением рекомендуется проводить нейтрализацию

шкур в растворе кальцинированной соды, порошка «Новость» или ОП-10. Шкуры при крашении должны интенсивно перемешиваться.

Во избежание выделения в атмосферу сернистого газа, образующегося при распаде гидросульфита, и потери его при взаимодействии с кислородом воздуха, крашение следует вести в закрытой аппаратуре. В результате выбирания лейкооснования красителя волосяной покров приобретает коричневато-желтую окраску.

Следующий этап крашения заключается в окислении поглощенного волосом лейкооснования или воссоздания в нем исходного красителя. Это можно достичь выдерживанием («вызреванием») шкур на воздухе. Проще проявлять окраску окислением лейкооснования перекисью водорода. Разбавленный водой пергидроль заливают в красильный отработанный раствор или в отдельно приготовленный после спуска красильной жидкости и промывки шкур без выгрузки. Примерный расход пергидроля (30%-ного) составляет 2—10 г/л в зависимости от начального содержания красителя в растворе.

В состав рецептур для крашения входят обычно смеси различных кубовых красителей, совместное присутствие которых создает необходимый тон окраски.

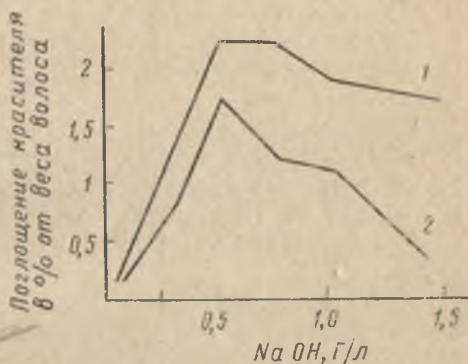


Рис. 79. Влияние содержания едкого натра в красильном растворе на выбираемость волосом кубовых красителей:

1 — индиго; 2 — кубового красно-коричневого 2ЖМШ (по Н. И. Голанду)

В серый цвет шкуры окрашиваются комбинацией красителей тиюиндиго черного и тиюиндиго красно-коричневого Ж. Коричневая окраска получается при сочетании тиюиндиго черного, кубового серого М и кубовых красно-коричневых 2ЖМ и 4ЖМ.

Вследствие высокой устойчивости кубовых красителей к свету, температуре и различным химическим реагентам крашение ими меховой овчины с облагораживанием волосяного покрова может быть осуществлено по методу прямого хода, чего нельзя достичь при использовании окислительных меховых красителей. Шкуры в данном случае окрашивают непосредственно после выделки, а после конечного высушивания их подвергают отделочным операциям — кислотной и формалиновой обработке и глаженью. *m*

Возможна также более тесная увязка подготовительных и краильных операций путем совмещения обезжиривания и крашения, осуществляемых в щелочной среде, с последующим пикелеванием и дублением. При такой схеме обработки значительно сокращается длительность процессов и повышается производительность труда.

Кубовые красители хорошо сочетаются с окислительными. Это позволяет создавать различные сложные расцветки на волосяном покрове, например закрашиванием грунта кубовыми красителями с последующей наводкой кончиков волос посредством окислительных красителей. Этим способом могут быть получены из меховой овчины и шкур кролика интересные имитации голубого песка, хоря, куницы, бобра (см. стр. 215). Подобным же способом выполняются многоцветные рисунки на волосяном покрове с использованием трафаретов.

Последующая обработка шкур после крашения кубовыми красителями не отличается от принятой при окислительном крашении. Так как эти красители прочно связываются волосяным покровом, маркость его обычно бывает минимальной, что упрощает промывку и откатку. Шкуры, окрашенные кубовыми красителями, существенно не отличаются от окрашенных окислительными красителями, несмотря на применение относительно резко действующих на кератины волосяного покрова химических реагентов — гидросульфита, перекиси водорода, едкого натра. Это объясняется тем, что указанные вещества в первую очередь взаимодействуют с красителями, а не белковыми веществами шкуры. По сравнению с окислительными красителями крашение волосяного покрова овчин после облагораживания кубовыми красителями несколько снижает прочность шкур на разрыв и их жесткость.

В настоящее время кубовые красители используются при крашении меховой овчины, шкур кролика, мерлушковой группы, козлика.

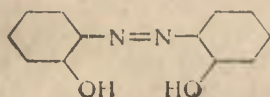
4. КРАШЕНИЕ КИСЛОТНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Кислотные красители нашли наибольшее применение при крашении кожаной ткани шубной овчины (см. в гл. XV). Однако за последнее время достигнуты практические результаты при использовании красителей этого класса для закрашивания волосяного покрова.

Кислотные красители относятся к азокрасителям, красящим началом которых является хромофорная азогруппа $—N=N—$. В молекулах красителей содержатся амино- и оксигруппы, а также присутствуют сульфо- и карбоксильные группы, чем подчеркиваются их кислотные свойства. Вследствие этого кислотные красители рассматриваются как солеобразные соединения типа $Na^+ [R\text{SO}_3]^-$, красящее начало которых находится в анионе. Взаимодействуют красители этого класса с белковыми веществами, очевидно, аналогично кислотам.

Для крашения волосяного покрова наибольший интерес представляют азокрасители, обладающие способностью образовывать комплексные соединения с солями хрома. Эти красители называются кислотнo-протравными или хромовыми. Целесообразность их применения обуславливается образованием прочной связи красителя с волосяным покровом и достижением более насыщенной и устойчивой окраски вследствие образования лаков.

Для того чтобы могло быть достигнуто образование комплекса хром — краситель, в последнем должны присутствовать гидроксильные или аминные группы в орто-положении к азогруппе. Например на основе кислотного красителя, имеющего строение



могут быть получены, в зависимости от условий реакции и соотношения исходных продуктов, хромовые комплексы следующих типов:

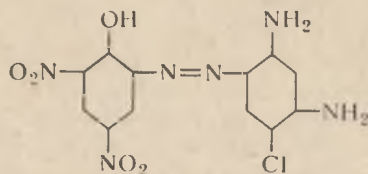


В первом случае вследствие ненасыщенности координационных связей хрома можно предположить также возникновение связей с аминными группами кератина.

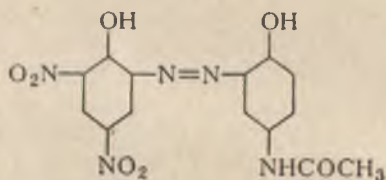
5. НОМЕНКЛАТУРА КИСЛОТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Для крашения волосяного покрова меховых шкур успешно испытан ряд хромовых красителей, дающих преимущественно черные и коричневые цвета *. Практическое применение нашли следующие марки красителей:

кислотный однохром коричневый 3



и однохром оливковый Ж



Оба красителя при совместном применении окрашивают волосяной покров в коричневый цвет достаточно высокой устойчивости к свету и к обработкам, применяемым при его облагораживании.

Эти красители представляют собой кристаллические порошки, выпускаемые с добавкой сернокислого аммония в качестве наполнителя; первый из них 100 %-ной, второй 200 %-ной концентрации. Они растворяются в горячей воде, хотя растворимость их даже при 90° С сравнительно низкая: первого красителя около 5 г/л, второго — 17 г/л.

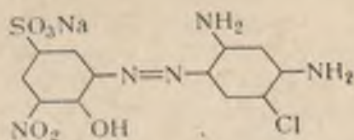
Растворы красителей достаточно устойчивы, не образуют осадков в течение свыше 10 ч с момента приготовления. Оптимальные значения рН для окрашивания этими красителями не совпадают, что осложняет выполнение крашения их смесью, поскольку при изменении от установленных рецептурой значений рН происходит преимущественное выделение одного из них. В результате этого не достигается получение заданного тона окраски. Максимальная выбираемость красителя коричневого 3 происходит при $\text{pH} = 7 \div 7,2$; соответственно для оливкового Ж максимальная выбираемость достигается при $\text{pH} = 4,5$.

Представляет интерес кислотный краситель коричневый 2К для меха. Оптимальное значение $\text{pH} = 4,5$ совпадает с оптимальным значением рН для однохром оливкового Ж. Крашение красите-

* Работа по расширению ассортимента этих красителей ведется в ВНИИМП П. И. Чацким и его сотрудниками.

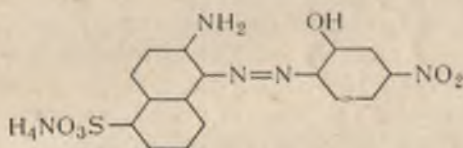
лями коричневыми 2К и оливковым Ж дает на волосяном покрове светопрочную окраску, близкую к черной.

Хромовый коричневый 2К для меха



хорошо растворимый кристаллический порошок, легко выбирается волосом, окрашивая его в красный цвет, переходящий после хромирования в коричнево-черный.

Для получения черной окраски испытана комбинация этого красителя и хромового зеленого для меха



Краситель легко растворим в присутствии кальцинированной соды; хорошо выбирается волосом.

В качестве подцветок могут использоваться красители хромовый желтый К и хромовый желтый З.

6. ВЫПОЛНЕНИЕ КРАШЕНИЯ КИСЛОТНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Для получения желаемой окраски волосяного покрова должны быть созданы условия, обеспечивающие возможно более полное и равномерное выбирание красителей. Для этой цели используются различные смачивающие средства: порошок «Новость», ОП-10, катионактивные вещества.

В последнее время начато производство новых материалов (алкилоламидов), значительно улучшающих накрашивание кислотными красителями.

Помимо выбора оптимальных значений рН, при крашении существенное значение имеет соблюдение температуры красильного раствора, которая должна быть около 55° С. Завершение создания желаемой окраски достигается в результате обработки шкуры раствором хромпика, способствующего образованию лаков. Так как окончательное проявление желаемого тона окраски происходит только на последнем этапе крашения — хромировании, трудно оценить качество конечной окраски на операции собственно крашения.

Крашение волосяного покрова кислотными красителями осуществляется по следующей схеме. Поскольку красильные операции проводятся при высокой температуре, шкуры должны быть продублены так, чтобы температура сваривания кожной ткани была не ниже 70° С. Первой из цикла красильных операций является нейтрализация, имеющая целью понизить кислотность волосяного покрова и выравнять содержание кислоты по длине волоса. Одновременно с этим достигается повышение смачиваемости волосяного покрова. Нейтрализацию рекомендуется проводить в растворе кальцинированной соды (концентрации до 2 г/л) и смачивающих веществ, например порошка «Новость» (до 1 г/л) или лучше алкомона Д (0,25—0,5 г/л).

После промывки и отжима шкуры поступают в красильный раствор, содержащий предварительно растворенные красители в установленных концентрациях.

Для крашения меховой овчины в коричневый цвет употребляются кислотные однохром коричневый З и оливковый Ж в равных соотношениях при общей концентрации 3 г/л; рН раствора около 7, температура 53—55° С. Окрашивание достигается за 2 ч. Красители, учитывая их плохую растворимость, следует растворять в большом объеме воды при температуре 90—100° С.

Последняя операция — хромирование в зависимости от особенностей красителей производится либо непосредственно в процессе крашения, либо в отдельном растворе. При крашении коричневым З и оливковым Ж хромирование рекомендуется проводить в растворе, содержащем хромпик 1—1,5 г/л (примерно 40% от веса красителей) и уксусную кислоту 2 г/л; рН = 3,5. Температура хромирования поддерживается на уровне 55° С, при понижении температуры затрудняется образование лака. Окончание лакообразования достигается за 2,5—3 ч и обнаруживается по созданию окраски желаемого тона по всей длине волоса.

При недостаточном хромировании, нарушении температурного режима или установленной кислотности происходит неравномерное закрашивание волоса по его длине. То же самое наблюдается при затягивании процесса. Но если в первом случае неравномерность окрашивания обусловлена зональной локализацией на волосе исходного и прореагировавшего с хромпиком красителя, то во втором — распределением на волосе лака красителя и избытка не связанного с красителем хромпика.

Крашение красителями этого класса дает устойчивые к свету окраски. Можно производить облагораживание волосяного покрова после крашения, что упрощает технологический процесс.

Поисковые работы по расширению номенклатуры красящих веществ для крашения волосяного покрова с целью повышения прочности окраски и упрощения технологического процесса не ограничиваются рассмотренными выше кубовыми и кислотными

красителями. Однако проводимые изыскания, как, например, применение метода холодного крашения азокрасителями, красителями, образующимися при азосочетании диаминов и аминифенолов с диазотированным волосом, еще не нашли в условиях производства практического применения.

Глава XV

КРАШЕНИЕ КОЖЕВОЙ ТКАНИ

Для крашения кожаной ткани применяются водорастворимые, преимущественно кислотные и прямые красители, или пигменты, закрепляемые на ее поверхности различными связующими материалами. Наиболее широко эти красители используются для крашения шубной овчины, но иногда их применяют и для улучшения внешнего вида меховых шкур, например в случае крашения каракуля.

1. КРАШЕНИЕ ВОДРАСТВОРИМЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

В меховой и овчинно-шубной промышленности для крашения кожаной ткани наиболее широкое применение нашли кислотные и прямые красители. Эти красители дают на мездриной поверхности шкур интенсивную окраску широкой гаммы тонов, равномерную по площади и с достаточной глубиной прокрашивания.

Второй особенностью кислотных и прямых красителей, используемых в меховой и овчинно-шубной промышленности, является необходимость сохранения естественного цвета волосяного покрова. !

Кислотные и прямые красители представляют собой азокрасители, свойства которых как красителей определяются азогруппой — $N=N$ —.

Для крашения используются возможно более низкомолекулярные красители. Такими являются преимущественно кислотные моноазокрасители, которые представляют наиболее важную и распространенную группу этих красящих веществ.

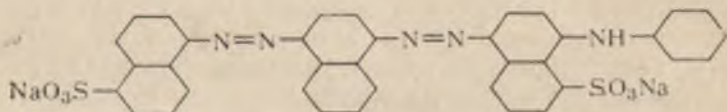
Прямые красители характеризуются обычно большими размерами молекулы и соответственно большим количеством хромофорных групп: дис-, трис- и полиазокрасители. Частицы прямых красителей в растворах способны агрегироваться, что приводит к значительно меньшей глубине прокрашивания кожаной ткани, чем при крашении кислотными красителями. Прямые красители в отличие от кислотных обладают способностью закрашивать волокнистые материалы не только животного, но и растительного происхождения. Окрашивают они без применения протрав.

2. НОМЕНКЛАТУРА КИСЛОТНЫХ И ПРЯМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Для крашения кожаной ткани, меховых шкур и шубной овчины применяется несколько марок кислотных и прямых красителей, предназначенных для окрашивания кожи, шерсти, а также специально изготовленные для меховой промышленности. Эти последние красители имеют в названии индекс Ш и выпускаются 100%-ной концентрации.

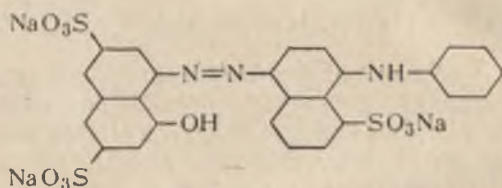
Наибольшее распространение в настоящее время имеют следующие красители, обеспечивающие интенсивное и равномерное окрашивание кожаной ткани, достаточно устойчивое к свету, сухому и влажному трению.

Кислотный черный С является дисазокрасителем



окрашивает кожаную ткань в интенсивный черный цвет.

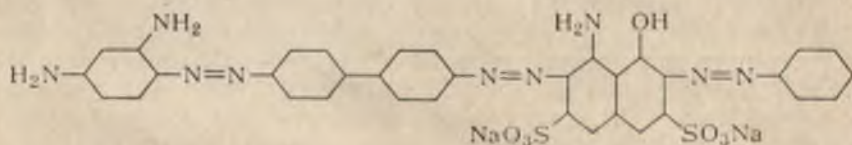
Кислотный синий 2К (150%-ный) моноазокраситель



применяется для подцвечивания кожаной ткани каракуля в синефиолетовый цвет, соответствующий окраске, получаемой при крашении кампешем.

Для крашения в синий цвет рекомендуются также кислотные красители: синий 3МШ, синий КМШ, синий МШ, темно-синий МШ, ярко-синий КМШ. Для получения коричневого цвета употребляют красители кислотный коричневый МШ и кислотный темно-коричневый МШ; для зеленого цвета — кислотный зеленый 3Ж.

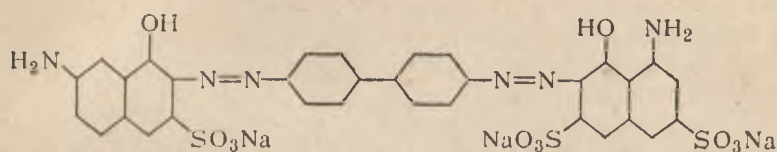
Из числа прямых красителей применяется прямой черный 3 (175%-ный), являющийся одним из наиболее распространенных для крашения в черный цвет трисазокрасителей:



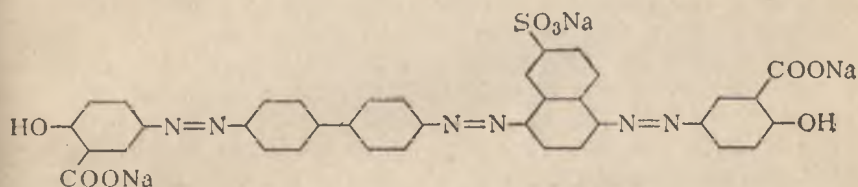
Выпускаются также прямой черный краситель 3 для кожи (100%-ный), который отличается от предыдущего тем, что в ядре нафталина группа —NH₂ заменена группой —OH. Для крашения

шубной овчины в черный цвет разработан краситель прямой черный Ш.

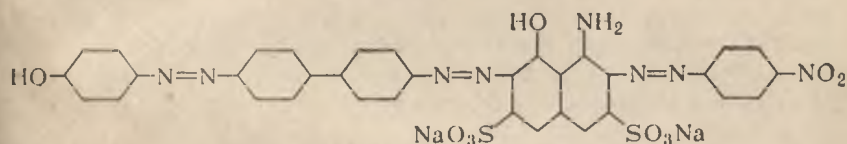
Кожевую ткань каракуля подцветчивают прямым диазочерным С (200%-ным):



Для крашения кожаной ткани в цветные тона рекомендуются красители: прямой коричневый 2ЖШ и 2ЖХ



прямой зеленый Д



а также прямой синий КМШ.

Из зарубежных красителей для кожаной ткани меховых шкур и шубной овчины могут применяться красители швейцарской фирмы «Сандоц», отличающиеся широкой гаммой расцветок, сохранением естественной окраски волосяного покрова и легкостью исполнения крашения. Можно отметить также применение нигрозинов — водорастворимого и спиртового. Эти красители получают сплавлением смеси анилина и нитробензола. В результате сульфирования получается водорастворимый краситель. Строение нигрозинов еще полностью не установлено.

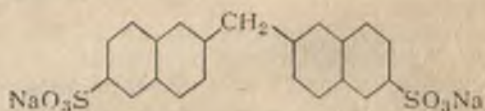
Эти красители применяются для подцветки эпидермальной стороны кожаной ткани шкур серебристо-черной лисицы, крота, серого каракуля, что улучшает внешний вид волосяного покрова этих шкур. Спирторастворимый нигрозин выпускается 100%-ной, водорастворимый — 140%-ной концентрации.

Окрашивание кислотными и прямыми красителями в первую очередь определяется их химическим взаимодействием как кислот с аминными группами коллагена кожаной ткани. В случае блокирования этих групп, например при дублении сульфитцеллюлозным экстрактом, окрашиваемость снижается. На окрашивание существ-

венное влияние оказывают условия проникания достаточно крупных молекул или агрегатов молекул красителя из раствора внутрь волокнистой структуры дермы. Повышение сродства красителя к белку, увеличение размеров частиц красителя и, наоборот, уменьшение межволоконных пространств в дерме приводит к локализации красителя в поверхностных слоях кожной ткани, а следовательно, к большей неравномерности и недостаточно глубокому прокрашиванию.

Поэтому быстрая выбираемость красителей не способствует получению желаемого результата. Регулировать окрашивание можно путем установления оптимальных концентраций красителя и значений pH среды, температуры, режима вращения красильной аппаратуры, введением нейтральных электролитов.

Кислотные и прямые красители, казалось бы, должны применяться в сильноокислой среде, создающей условия для диффузии и связывания аниона красителя с белком. Однако дисперсность красителей в этих условиях возрастает, что затрудняет выбор их кожной тканью. Поэтому крашение кислотными красителями осуществляется в слабоокислой среде, а прямыми — в среде, близкой к нейтральной. Присутствие в красильном растворе нейтральных солей способствует агрегированию частиц, что усложняет окрашивание. В известной мере этому препятствует введение в красильный раствор выравнивающих, диспергирующих и смачивающих веществ — ализаринового масла, некаля, ОП-10. Рекомендуется в некоторых случаях применение диспергатора НФ



Особенно существенно использование перечисленных веществ, а также смягчение жесткости воды в случае приготовления красильных растворов на воде повышенной жесткости.

Выбираемость красителей кожной тканью заметно возрастает с повышением температуры выше 60° С. Однако это приводит к меньшей глубине прокрашивания кожной ткани и способствует окрашиванию волосяного покрова.

3. КРАШЕНИЕ КИСЛОТНЫМИ И ПРЯМЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Крашение окуночным способом

Овчины, продубленные солями хрома до температуры сваривания не ниже 78° С, тщательно шлифованные для получения тонкой, ровной ворсистой поверхности (типа кожи велюр), проходят нейтрализацию в растворе слабой щелочи (кальцинированной

сода, аммиака), а еще лучше — гипосульфита. В практике обычно нейтрализацию и крашение совмещают, проводя последовательно обработку в растворе гипосульфита (3—5 г/л), куда затем заливают растворенный краситель. Нейтрализация считается законченной после получения $pH = 4,5 \div 5$ на срезе кожной ткани в плотных участках шкуры на глубине не менее 50%. Обычно это достигается за 1 ч обработки. В дальнейшем крашение можно вести отдельно или совмещая с нейтрализацией в одной аппаратуре. Осуществляется процесс следующим образом. Заливают аммиак 1,5—3 мл/л и красители, предварительно растворенные в небольшом объеме воды с каким-либо смачивающим веществом (например, ализаринным маслом). Продолжительность крашения 3—5 ч. Для получения черного цвета применяются красители: прямой черный для шубной овчины (100%-ный) — 5 г/л или прямой черный 3 (175%-ный) — 6 г/л. Коричневый цвет получают посредством кислотного темно-коричневого М (100%-ного) — 5 г/л или прямого коричневого 2ЖШ (100%-ного) — 5 г/л.

Температура красильного раствора 55—60° С, в конце крашения $pH = 4 \div 4,5$.

Овчины хромсульфитцеллюлозного дубления окрашиваются менее интенсивно, поэтому расход красителя, который обычно устанавливается 3—6 г/л, приходится несколько увеличивать.

Особое внимание уделяется выполнению крашения в светлые цвета, где все недостатки окраски, в первую очередь пятнистость, проявляются особенно отчетливо. В этом случае на крашение должны направляться овчины с незажиренной, тщательно прошифрованной кожной тканью. Раствор красителей должен быть профильтрован. Шкуры следует быстро загружать в красильный раствор в расправленном виде при тщательном их перемешивании, которое благоприятствует выравниванию окраски по площади шкур и прониканию красителей в толщу дермы. Во время крашения шкуры следует также интенсивно перемешивать.

Конец крашения устанавливается по достижении необходимого тона, интенсивности окраски, равномерного окрашивания по площади и глубины прокрашивания в наиболее плотной части не менее чем на 30%.

Окрашенные шкуры проходят промывку, отжим, расправку на разводной валичной машине и поступают в сушку.

Поскольку растворы кислотных и прямых красителей во времени достаточно стабильны, они используются повторно (до четырех раз) после фотоколориметрического определения концентрации отработанного раствора и соответствующего увеличения концентрации до установленной.

При подцветке кожной ткани меховых шкур (например, каракуля) соответствующий кислотный или прямой краситель вводится непосредственно в красильный раствор, предназначенный для окрашивания волосного покрова.

Крашение намазным способом

Намазное крашение шубной овчины находит сравнительно редкое применение в силу значительной трудоемкости, недостаточной ровноты и глубины прокрашивания. Применяется намазная способ лишь в случае необходимости особо тщательного сохранения естественной окраски волосяного покрова. Крашение осуществляется посредством волосяных щеток на столах, снабженных сборниками для стекающего красильного раствора.

Шкуры, предварительно увлажненные водой или раствором смачивающего вещества, окрашивают путем тщательного втирания красильного раствора от середины к краевым участкам. В процессе нанесения красильного раствора шкуры растягивают в разных направлениях. После крашения их выдерживают в стопках для лучшего распределения красителя, после чего операцию повторяют.

При крашении имеет значение соблюдение постоянства температуры наносимого красильного раствора (не ниже 40° С); нельзя допускать закрашивания волосяного покрова. Для повышения глубины и равномерности окрашивания целесообразно в красильный раствор добавлять смачивающие вещества.

4. ПОКРЫВНОЕ КРАШЕНИЕ КОЖЕВОЙ ТКАНИ

При этом способе крашения на кожаной ткани получается не ворсистая поверхность (типа велюра), а кожеподобный лицевой слой, имитирующий одежный шеврет. Создается возможность выпускать полуфабрикат, обладающий гладкой, гляцевитой поверхностью, высокой устойчивостью к влаге, действию масел, органических растворителей, в частности бензина. Намокаемость в бензине за 2 ч овчины с пленочным покрытием в 10 раз меньше, чем обычной. Покрывное крашение скрывает некоторые дефекты шкур, как, например, оспины, подрезы, неравномерность окраски и т. д.

Покрывное крашение применяется преимущественно для отделки и окрашивания шубной овчины.

Для покрывного крашения используются специальные красители — пигменты. Они представляют собой не растворимые в воде вещества, обладающие соответствующей интенсивной окраской и высокой кроющей способностью.

Прочное закрепление красителя на окрашиваемой поверхности достигается применением различных связующих материалов. Пигменты должны образовывать в них тонкую равномерную суспензию, которая при нанесении на поверхность шкуры образует прочно закрепленную окрашенную, гибкую, пластичную, кожеподобную пленку, стойкую к механическим деформациям и не разрушающуюся как при низкой температуре (минус 40—

45° С), так и при повышенной (около 70° С), которая создается в процессах термической обработки покрытия.

Пигменты бывают минерального и органического происхождения. Употребительны пигменты, относимые к нерастворимым азокрасителям. В молекуле пигментов не содержится сульфогрупп и карбоксильных групп.

Для крашения шубных овчин применяются казеиновые покрывные краски, содержащие соответствующие пигменты, которые используются в кожевенном производстве в виде паст или порошка, а также нигрозин.

В состав казеиновой краски помимо пигмента, количество которого составляет 30—35%, входит казеин (в виде казеината аммония или натрия) и пластификатор (обычно ализариновое масло).

Казеин является связующим веществом, он хорошо сочетается с красителями и обладает высокой клеящей способностью. Однако пленки, создаваемые на основе казеина, недостаточно эластичны и быстро стареют. Поэтому для производства пленочных покрытий в состав дисперсии вводят ряд других пленкообразующих материалов, а также пластификаторы.

При покрывном крашении наибольшее значение придается связующему веществу, поскольку его свойства определяют внешний вид и износостойкость покрытия. Наибольшее применение в практике покрывного крашения в качестве связующих материалов нашли водные дисперсии — латексы синтетических каучуков. Устойчивость латексов достигается в результате введения в их состав поверхностно-активных веществ (например, некаля, вспомогательного вещества ОП-10), аналогично тому, как при образовании жирующих эмульсий. В состав латекса вводят также инициаторы и регуляторы образования полимеров. Латексы выпускаются с содержанием до 50% каучука.

Латексы выгодно отличаются от ранее применявшегося при покрывном крашении нитроцеллюлозного лака тем, что обработка шкур ведется в водной среде, без применения органических растворителей.

Промышленность синтетического каучука вырабатывает широкую номенклатуру латексов, среди которых наилучшими для образования связующей кожеподобной пленки оказались хлоропреновые латексы наириты Л4 и Л7, имеющие в основе исходного продукта полимеризации хлоропрен $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CCl} = \text{CH}_2$.

Представляют также интерес акрилнитрильные латексы — исходный мономер $\text{CH}_2 = \text{CHCN}$, дивинильные латексы — исходный мономер дивинил $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$, дивинилнитрильные латексы, например латекс СКН-18, содержащий 82% дивинила и 18% нитрилакриловой кислоты, и некоторые другие.

Частицы каучука в латексе представляют собой длинные цепи, которые после нанесения на поверхность шкуры и высыхания

ния образуют плотную сетевую пленку, свойства которой определяются свойствами каучука и его способностью фиксироваться на поверхности обрабатываемой шкуры. Существенное влияние на прочность связи пленки со шкурой имеет первоначальная ворсистая отделка и отсутствие за жирности кожаной ткани.

Для снижения жесткости пленки каучука, возможного возникновения усталостных изменений при многократных изгибах, приводящих ее к растрескиванию или осыпанию, в дисперсию вводят пластификаторы, представляющие собой низкомолекулярные органические жидкости (например, дибутилфталат, трикрезилфосфат, диоктилфталат и другие эфиры). Они обладают способностью повышать эластичность и морозостойкость пленки. Однако пластификация пленок имеет свои недостатки. Пластификатор, не будучи связанным с каучуком, может испаряться или мигрировать в толщу кожаной ткани, что приведет к изменению со временем механических свойств пленочного покрытия.

Введение избытка пластификатора, так же как и красящего пигмента, может привести к снижению прочности пленки на разрыв.

Пленкообразующие материалы и пигментные красители должны образовывать покрытие кожаной ткани, которое было бы максимально устойчиво к действию растворителей, влаги, к сухому и влажному трению, что и служит одним из показателей его доброкачественности.

Выпускаемые в настоящее время шубные овчины с пленочным покрытием выдерживают свыше 100 оборотов при трении о влажный и 1000 оборотов о сухой миткаль на приборе ПОМ-3.

Пленочные покрытия, вырабатываемые на основе латексов каучука, обладают рядом недостатков. Они недостаточно стойки к истирающим воздействиям, имеют некоторую липкость. Поэтому покрытия приходится дополнительно закреплять посредством шеллачных или нитроцеллюлозных составов, называемых аппретурами. Шеллак представляет собой смолу растительного происхождения. Технический продукт содержит около 75% смолы, 7% красящих веществ, 6% восков, воду и различные примеси. Шеллак растворим в щелочах и спирте. Нитроцеллюлозные лаки — это продукты, получаемые путем обработки целлюлозы азотной кислотой. В практике используют нитроцеллюлозные лаки ДЭ-1-36 и КБ.

Нитроцеллюлозный лак ДЭ-1-36 состоит из раствора нитроцеллюлозы, касторового масла, дибутилфталата, бутилацетата и бутилового спирта, т. е. содержит растворитель, разбавитель и пластификаторы.

Из раствора нитроцеллюлозы в органическом растворителе после высыхания получают прочные, но недостаточно пластичные пленки. Поэтому в состав наносимого аппрета вводятся в качестве пластификаторов дибутилфталат и касторовое масло, а в

качестве растворителей — бутилацетат и этиловый спирт. Нитроцеллюлозная аппретура имеет ряд недостатков. Покрытие обладает плохой паропроницаемостью, стареет под действием света и тепла. По этой причине ранее производившееся покрывное крашение с использованием нитроцеллюлозных лаков в качестве связующего в настоящее время не находит применения, хотя техника обработки сравнительно проста.

Для покрывного крашения шубной овчины предназначаются шкуры сравнительно тонкие, мягкие, нерыхлые, без морщинистости и незажиренные. Их отделявают до полной готовности, создавая ровную бархатистую поверхность. Наиболее пригодными для покрывного крашения является русская овчина, отличающаяся плотной, упругой и сравнительно нежирной кожаной тканью.

Крашение покрывными красителями производится следующим образом. Красильный состав в виде водной дисперсии наносят тампоном или мягкой щеткой равномерно по всей поверхности шкуры, не допуская подтеков, полос и непрокрашенных участков. После этого шкуры подвергают высушиванию в растянутом виде в рамных сушилках при температуре около 40°C в течение 1 ч. Для получения более равномерной пленки нанесение дисперсии и сушка проводятся дважды.

Примерный состав дисперсии для образования покрытия черного цвета и способ ее приготовления следующий.

Нигрозин в количестве 21 вес. ч. в виде 8%-ного раствора смешивают с 10—14 вес. ч. 30%-ного раствора казеина, 2—5 вес. ч. эмульсии дибутилфталата и 0,2 вес. ч. аммиака до получения однородности, после чего при тщательном размешивании вводят латекс каучука наирита Л-7 (46%-ного) 60—65 вес. ч.

Эмульсия дибутилфталата готовится отдельно путем эмульгирования дибутилфталата в воде в присутствии олеиновой кислоты и триэтанолamina. Указанные вещества берутся в соотношении 100 : 30 : 4 : 2 вес. ч.

В результате нанесения на кожаную ткань шкуры дисперсии латекса и красителя происходит процесс адгезии — связывания ее с поверхностью шкуры. Прочность связывания помимо возможного химического сродства обоих взаимодействующих материалов (дисперсии каучука и казеина, с одной стороны, и кожаной ткани шкуры, с другой) определяется размерами поверхности и ее пористостью. Поэтому бархатистая поверхность отделанной кожаной ткани благоприятствует механическому сцеплению и повышению устойчивости покрытия.

Более прочное покрытие образуется при нанесении на шкуру пленок относительно меньшей толщины. В этом случае при распаде дисперсии создается пленка, образованная преимущественно плоскостным расположением нитевидных частиц полимерного материала, который в последующей сушке при слипании частиц образует пленку, более устойчивую к продольным и поперечным

деформациям. Желательно, чтобы удлинения пленки соответствовали удлинениям кожаной ткани, при этом будет обеспечена между ними достаточно прочная связь. В случае меньшей тягучести пленки она при растяжении шкуры будет неизбежно растрескиваться и осыпаться.

Для лучшего прилипания пленки шкуры подвергают прессованию на гидравлическом кожевенном мерейном прессе типа 07208 при 70° С и давлении 180 ат в продолжение 10 сек. Пресс имеет гладкую или рифленую плиту, воспроизводящую мерею одежной кожи. В случае использования рифленой плиты создается своеобразный рисунок, скрывающий некоторую морщинистость, проявляющуюся при сгибании шкур с рыхлой кожаной тканью.

Завершающей операцией при покрывном крашении является аппретирование, которое осуществляется или посредством распылительного устройства или щеткой с последующим высушиванием. Если при прессовании овчин возникает прилипание латексной пленки к плите прессы, эту операцию выполняют после аппретирования и сушки.

Аппретуру составляют из следующих компонентов:

	Количество вес. ч.
Нитролак марки ДЭ-1	40—50
Бутилацетат	20—30
Дибутилфталат	1
Раствор шеллака в этиловом спирте (10%- ный)	30—40

Одним из недостатков шубных овчин покрывного крашения является некоторое усиление естественной морщинистости (отдушистости), свойственной этим шкурам, что объясняется рыхлым расположением волокон дермы. В пленке, в процессе ее образования при высушивании, возникают силы сжатия, которые стягивают поверхность кожаной ткани, образуя своеобразную волнистость.

Г л а в а XVI

КРАШЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫМИ И МИНЕРАЛЬНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

1. КРАШЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

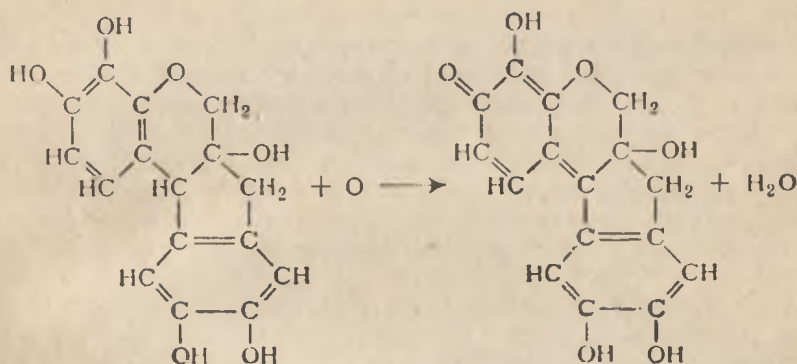
До появления искусственных меховых красителей для крашения волосяного покрова применялись красящие вещества растительного происхождения. В настоящее время они используются в редких случаях.

Основным красителем для крашения каракуля, а также кожаной ткани шубных овчин является кампеш; в качестве подцветок

или при верховом крашении употребляются сумах, чернильные орешки, бузгунча, куркума.

К а м п е ш — экстракт, получаемый вывариванием древесины кампешового дерева. Его красящее начало гематоксилин $C_{16}H_{14}O_6$.

При окислении гематоксилина образуется красящий продукт — гематеин $C_{16}H_{12}O_6$. Следовательно, окислительная реакция протекает не в результате укрупнения молекулы исходного продукта, а, наоборот, путем отнятия двух атомов водорода. Однако окисление приводит к существенным изменениям группировок внутри молекулы гематоксилина, связанной с возникновением хинондной структуры



Размер молекулы гематоксилина превосходит размер молекулы окислительных меховых красителей; молекулярный вес гематоксилина около 300.

Кампеш типичный протравной краситель, он образует лаки с солями железа, меди, алюминия, трехвалентного хрома, давая окраски синих и фиолетовых тонов.

Реагирующими группами являются соседний с хромофором атом кислорода и гидроксил или же две рядом расположенные гидроксильные группы.

С у м а х — краситель, добываемый, из растения того же названия, применяется в высушенном виде или в виде экстракта.

Ч е р н и л ь н ы е о р е ш к и и б у з г у н ч а добываются из орешков, образующихся на листьях дуба (чернильные орешки) и фисташкового дерева (бузгунча). Красящие, как и дубящие свойства их определяются свойствами танина, который относится к классу дубильных веществ пирогаллового ряда и представляет собой соединение глюкозы и галловой или эллаговой кислот.

Соли окиси железа с танином дают сине-черные осадки.

При кампешевом крашении в качестве протравы обычно применяют комбинацию солей железа и меди. Окрашивание дермы

достигается благодаря лакообразованию с солями железа и меди, а также с хромовыми и алюминиевыми солями, введенными в шкуру при дублении.

Можно также закрасить шкуры кампешем, последовательно протравляя их хромпиком, а затем восстанавливая его до трехвалентных соединений.

Режим крашения определяется выбором комбинаций красителей и лакообразующих солей, величиной pH, температурой и способами выполнения крашения.

При крашении каракуля волосяному покрову придается больший блеск и насыщенность окраски посредством подсинивания, уничтожающего коричневатый оттенок, свойственный естественной окраске волоса; кожаная ткань окрашивается в синий цвет.

В состав красильного раствора входят кампеш, сумах, чернильные орешки или бузгунча, железный и медный купорос (или лучше уксуснокислые соли Cu и Fe), аммиак, поваренная соль, железные опилки. Предполагается, что железные опилки совместно с медным купоросом обуславливают окислительно-восстановительную реакцию $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{FeSO}_4$, способствующую окислению гематоксилина в гематеин.

Чернильные орешки перед употреблением рекомендуется поджаривать.

Интенсивно окрашенные лаки образуются при pH около 6,0; если pH меньше 3, волос становится коричневым. При pH выше 6,5 окрашиваемость снижается, а в слабощелочной среде крашение не происходит.

Величина pH регулируется аммиаком.

Шкуры окрашиваются в баркасе с последующей пролежкой в чане, в том же растворе. Затем шкуры выкладывают на решетки и время от времени перебирают. Температуру помещения поддерживают в пределах 30° С.

Шкуры проходят два, а иногда три цикла обработок.

Свойство кампеша закрашивать кожаную ткань и в особенности эпидермис используется при крашении шкур крота и шубной овчины. Крашение осуществляется в растворе кампеша при температуре 45° С; после пролежки шкуры хромируют в растворе хромпика.

Эксплуатационные свойства меха, окрашенного кампешем, снижаются несколько в большей мере, чем при крашении окислительными меховыми красителями. Например прочность на разрыв лицевого слоя каракуля, окрашенного кампешем, в 1,5 раза ниже его прочности при крашении окислительными красителями. Это объясняется связыванием шкурой солей железа и меди, достигающим 2—3% веса дермы (в пересчете на закись железа).

Сумах использовался при крашении волоса в серый цвет, не уступающий по светопрочности получаемому при крашении

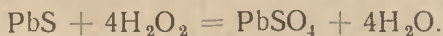
окислительными красителями, но несколько повышенной маркости. В связи с освоением кубовых красителей в настоящее время этот способ крашения широкого применения не имеет.

2. КРАШЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Закрашивание волосяного покрова может быть достигнуто образованием в его толще нерастворимых окрашенных осадков некоторых неорганических соединений, например сернистого свинца.

Шкуры обрабатывают в растворе уксуснокислой или азотнокислой соли свинца, затем в волосе осаждается окрашенная свинцовая соль путем погружения шкур в раствор сернистого натрия или гипосульфита. В последнем случае сернистый свинец образуется через промежуточную комплексную соль $\text{Na}_2 [\text{Pb} (\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, которая разрушается с образованием осадка сернистого свинца. Значение pH красильного раствора влияет на окраску, благодаря чему можно получить коричневые и серые тона.

При крашении сернистым свинцом можно получить двухцветную окраску волоса — серое основание и белые кончики. Для получения такой окраски окрашенный волосяной покров смачивают по поверхности разбавленным раствором перекиси водорода. При этом сернистый свинец переходит в белый сернокислый свинец:



Стойкость окраски небольшая; со временем белые кончики желтеют, а грунт приобретает грязновато-коричневый оттенок.

Подобно крашению солями свинца можно получать на волосяном покрове сернистые соединения висмута и сурьмы. Первые соединения окрашены в цвет беж, вторые — в красно-коричневый цвет.

Коричневую окраску на волосяном покрове дает перманганат, восстанавливаемый до перекиси марганца. Путем вытравливания цвета волос раствором перекиси водорода можно получать двухзональную окраску — коричневый грунт и белые кончики.

Крашение минеральными солями в настоящее время не применяется.

Глава XVII

СУШКА

Задача сушки — удалить из шкуры избыточную влагу, повысить связывание дубителей и улучшить распределение жирющих веществ в толще дермы.

Сушка способствует также образованию окрашенных продуктов окисления при крашении анилиновой солью, формированию пленки в случае покрывного крашения и определяет условия проведения операций откатки и разбивки.

1. ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ ИСПАРЕНИИ ВЛАГИ

Меховая шкура относится к гигроскопическим материалам, содержание влаги в которых зависит от атмосферных условий — температуры и влажности воздуха. Содержание влаги в шкуре, которое при данных условиях сохраняется неизменным, называется равновесным. Если влажность шкуры больше равновесной, создаваемой при данной температуре и влажности воздуха, она

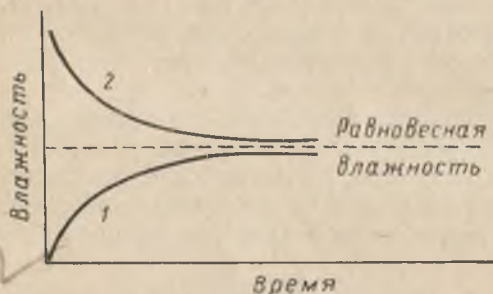


Рис. 80. Кривые сорбции и десорбции влаги гигроскопическими материалами:

1 — сорбция; 2 — десорбция

будет уменьшаться, и наоборот, если влажность меньше равновесной, произойдет поглощение шкурой влаги извне. Первый процесс носит название десорбции, а второй — сорбции влаги (рис. 80). Сушка является процессом десорбции, пролежка после сушки — процессом сорбции.

Величина равновесной влажности материала при постоянных условиях окружающей среды зависит от его природы и свойств.

Ниже приведена равновесная влажность некоторых материалов при относительной влажности воздуха 60%:

	Равновесная влажность, %
Резина	1,5
Лен	6,5
Хлопчатобумажная ткань	8,0
Шерсть	14,5
Меховые шкуры	12—14

При изменении влажности воздуха изменяется и равновесное содержание влаги в гигроскопическом материале. С увеличением влажности воздуха равновесная влажность материалов возрастает. Примерные кривые равновесной влажности для кожи хромового дубления и шерсти мериносвой овец приведены на рис. 81.

Равновесная влажность при 100%-ной влажности воздуха называется гигроскопической точкой; для кожи она равна около 80%, для шерсти — 37%.

Если рассматривать увлажненный материал как состоящий из твердого вещества и влаги:

$$G_{\text{вл. м}} = G_{\text{сух. м}} + W,$$

где $G_{\text{вл. м}}$ и $G_{\text{сух. м}}$ — вес материала во влажном и в сухом состоянии;

W — вес влаги,

то влажность его можно выражать в процентах к весу влажного материала или к весу сухого остатка.

В первом случае

$$W_1 = \frac{W}{G_{\text{вл. м}}} 100,$$

во втором случае

$$W_2 = \frac{W}{G_{\text{сух. м}}} 100.$$

Между W_1 и W_2 существует следующая зависимость:

$$W_1 = \left(\frac{W_2}{100 + W_2} \right) 100$$

или

$$W_2 = \left(\frac{W_1}{100 - W_1} \right) 100.$$

Поскольку сушка требует затраты тепла, то основное количество непрочной связанной влаги из шкур удаляют более простыми приемами: посредством выпрессовывания на разводной валичной машине или центрифугированием. Это понижает влажность шкур до 50—55%. Оставшееся количество влаги до равновесного содержания ее удаляют высушиванием, используя процессы испарения.

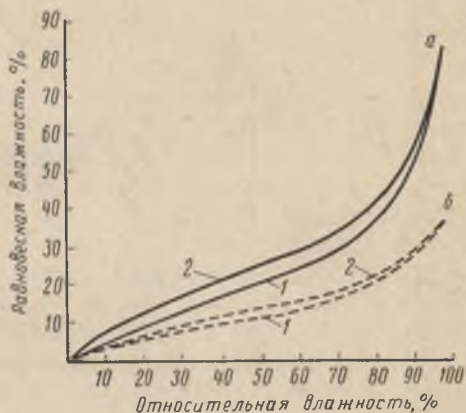


Рис. 81. Зависимость равновесной влажности от относительной влажности воздуха:

a — кожа хромового дубления; b — волос тонкорунной овцы; 1 — сорбция; 2 — десорбция

2. УСЛОВИЯ ИСПАРЕНИЯ ВЛАГИ

Чтобы превратить влагу в парообразное состояние, необходимо подвести извне тепло и удалить из шкуры образовавшиеся пары воды.

Сушка осуществляется в сушильных устройствах, где роль переносчика тепла и испаряющейся влаги выполняет нагретый воздух.

На испарение влаги влияет состояние подводимого воздуха, которое определяется температурой и влажностью. Воздух обладает ограниченной способностью поглощать влагу (насыщаться

ею). С увеличением температуры количество влаги, способное насытить данный объем воздуха, возрастает, (табл. 19).

Т а б л и ц а 19

Максимальное содержание паров воды в воздухе,
их давление и скрытая теплота испарения
в зависимости от температуры

Температура, °С	Содержание влаги в 1 м ³ , г	Давление водяных паров, мм рт. ст.	Скрытая теплота испарения, ккал/кг
—10	2,14	1,94	—
0	4,84	4,58	595
10	9,4	9,21	589,3
20	17,3	17,54	584,3
30	30,3	31,82	578,9
40	51,2	55,32	573,5
50	83,0	92,51	568,0
60	130,0	149,4	562,5
70	198,0	233,7	556,8
80	293,0	355,1	551,2
90	424,0	525,8	545,3
100	589,5	760,0	539,4

Цифры в таблице показывают наибольшее возможное содержание влаги в воздухе при данной температуре. Такое содержание влаги называется насыщающим, а пары, содержащиеся в воздухе, — насыщенными. Если ввести в насыщенный воздух еще некоторое количество пара, он будет конденсироваться. То же произойдет при понижении температуры насыщенного паром воздуха. Избыток пара, представляющий разность между количествами насыщенного пара для начальной и конечной температуры, выделится в виде влаги. При нагревании данного объема насыщенного воздуха он перейдет в ненасыщенное состояние и окажется способным дополнительно поглотить некоторое количество влаги. Если нагреть 1 м³ насыщенного паром воздуха от 20 до 30° С, он поглотит дополнительно 13 г влаги; эта влага составляет разность между величинами насыщения при 20 и 30° С (см. табл. 19).

Содержание влаги в воздухе определяется показателями абсолютной и относительной влажности. Количество влаги (г), содержащееся в 1 м³ воздуха, называется абсолютной влажностью.

Относительной влажностью называется отношение веса содержащихся в воздухе паров воды к весу паров, насыщающих воздух при данной температуре, и выражается в процентах. Относительная влажность служит мерой оценки способности воздуха поглощать влагу. Как было указано выше, при нагревании от 20 до 30°С 1 м³ насыщенного воздуха, содержащего 17,3 г влаги, абсолютное содержание влаги в воздухе не изменилось, но относительная его влажность снизилась от 100 до 57%.

Таким образом, с повышением температуры относительная влажность воздуха снижается, а его способность к восприятию влаги возрастает. С повышением температуры происходит также снижение скрытой теплоты испарения — количества тепла, затрачиваемого на испарение данного количества воды.

При высушивании меховых шкур учитывают оба фактора — температуру и влажность, поскольку каждый из них в отдельности не может определить протекание сушки, а также обмен воздуха в сушильном помещении.

В процессе испарения влаги из меховой шкуры наблюдаются два периода — начальный период постоянной скорости и последующий период убывающей скорости. Начало сушки характеризуется насыщенностью влагой высушиваемого материала. В этом случае удаление влаги происходит по законам испарения с открытых поверхностей: беспорядочно движущиеся вблизи поверхности частицы воды, отрываясь от поверхности, переходят в парообразное состояние, в силу чего создается некоторая постоянная величина давления паров, называемая упругостью. Отрыв молекул ускоряется с повышением температуры, уменьшением относительной влажности воздуха, а также с возрастанием скорости его движения. Очевидно, что при этом должно возрастать и давление паров (см. табл. 19). Для испарения влаги требуется затрата тепла; это тепло появляется в результате снижения температуры воздуха, поступающего в зону испарения. Таким образом, при испарении влаги с открытой поверхности происходит понижение ее температуры, тем большее, чем быстрее идет этот процесс.

Понижение температуры в зоне испарения используется для определения относительной влажности воздуха посредством психрометра. Расчеты величины относительной влажности воздуха осуществляют по таблицам, приводимым в специальных справочниках, или пользуясь диаграммой (рис. 82), которая показывает зависимость между величиной относительной влажности и показаниями сухого и влажного термометров психрометра.

Понижение температуры поверхности при испарении влаги имеет значение при сушке меховых шкур. Если поместить термометр на поверхности высушиваемой шкуры, он будет показывать температуру, соответствующую показанию мокрого термометра психрометра, т. е. более низкую, чем температура воздуха в сушильном помещении.

По мере удаления влаги с поверхности будет происходить приток влаги из внутрилежащих слоев шкуры. В результате на каком-то этапе сушки наступит равновесие между количеством влаги испаряющейся и влаги поступающей к поверхностным слоям. В связи с этим рассматриваемый этап носит название периода постоянной скорости сушки, причем под скоростью подразумеваются количество влаги (в килограммах), удаляемой с 1 м² поверхности шкуры в час. Для меховой шкуры этот показатель

несколько условен, поскольку суммарная поверхность волосяного покрова не может быть определена достаточно точно.

В последующем этапе высушивания, называемом периодом убывающей скорости, перемещение влаги изнутри к поверхности

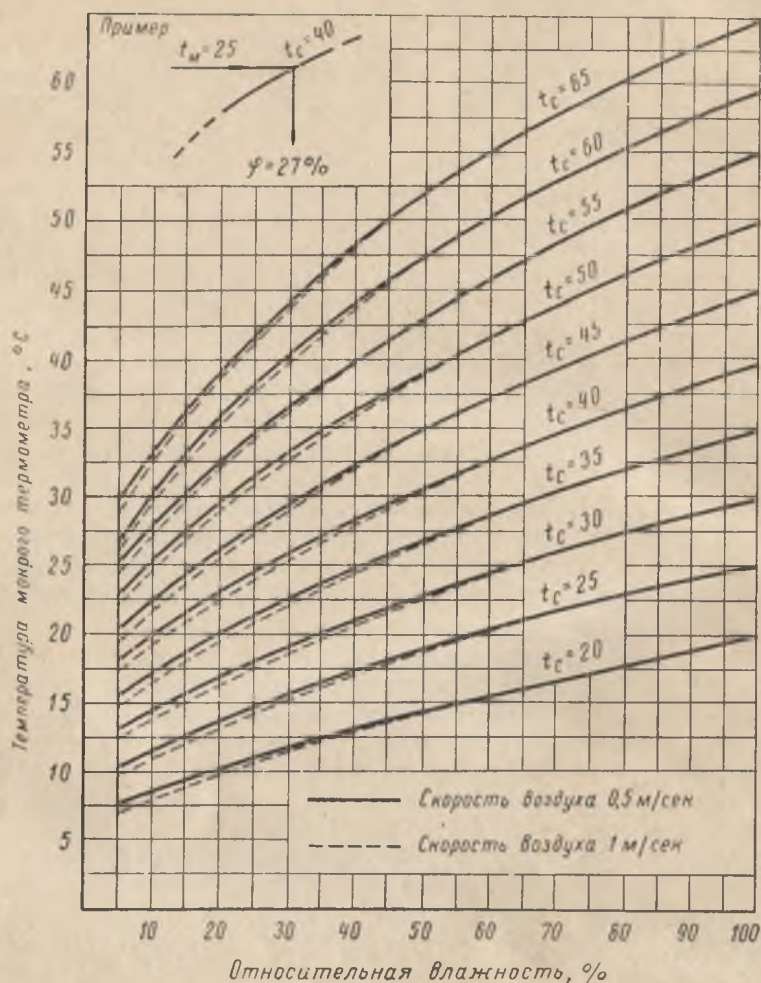


Рис. 82. Диаграмма для определения относительной влажности воздуха психрометром

шкуры замедляется, в силу чего количество испаряющейся влаги уменьшается. Это характеризуется повышением температуры поверхности кожи с приближением ее к температуре сушилки.

Таким образом, по мере высушивания вначале происходит прогрев кожи до наступления состояния постоянной скорости сушки, причем температура ее делается равной показанию мокрого

термометра психрометра; в дальнейшем температура поверхности шкуры повышается соответственно прохождению периода убывающей скорости. Наконец, наступает равновесное состояние, когда заканчиваются испарение влаги и достигается прогрев шкуры до температуры сушильного помещения.

3. РЕЖИМ СУШКИ ШКУР

Сушка должна быть проведена возможно более экономичным и быстрым способом при высоком качестве и максимальном выходе площади шкур.

Удаление влаги из шкуры в зависимости от времени можно представить кривыми, изображенными на рис. 83. Испарение влаги должно проходить в наиболее короткий срок, т. е. отрезок времени a должен быть возможно меньшим. Следовательно, сушилка должна обеспечить энергичное испарение и отвод паров в начальное время сушки. Считается, что при сушке меховых шкур за первые 1—2 ч необходимо испарить примерно $\frac{3}{4}$ влаги, подлежащей удалению. В последующем высушивание должно вестись так, чтобы достигнуть конечной устойчивой влажности, соответствующей равновесной влажности готовой продукции, без пере-сушивания или выгрузки из сушилки недосушенных шкур. Таким образом, целесообразен переменный режим сушки.

Чтобы ускорить удаление влаги, сушку надо проводить при возможно более высокой температуре, малой относительной влажности и усиленном обдувании. Сушка при высокой температуре способствует меньшей усадке площади шкур.

Снижение относительной влажности воздуха при сушке и повышение скорости движения воздуха увеличивает усадку площади шкуры.

Показатели режима сушки шкур хромового дубления, а также прошедших крашение, устанавливаются в следующих пределах: температура 35—60 °С, относительная влажность 30—60%, скорость воздуха 0,5—2 м/сек.

Наивысшая температура может быть применена только в конструктивно совершенных сушильных устройствах, обеспечивающих равномерное высушивание шкур в любом их участке и исклю-

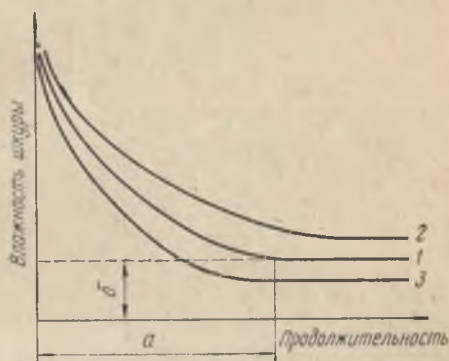


Рис. 83. Зависимость испарения влаги из шкуры от времени:

a — достижение равновесной влажности; b — равновесная влажность; 1 — режим сушки нормальный; 2 — режим сушки замедленный; 3 — режим сушки резкий

чающих соприкосновение или свертывание шкур, что влечет прекращение испарения влаги, усиление прогрева и возможное сваривание кожной ткани.

Длительное пребывание влажных шкур при температуре, хотя и более низкой, чем температура сваривания, вызывает снижение прочности кожной ткани. В ряде случаев отмечается повреждение волосяного покрова (например, красной лисицы) при слишком резком режиме сушки.

На результаты сушки влияют методы выделки и крашения: чем выше устойчивость шкуры, тем менее чувствительна она к изменению режима сушки.

При сушке в свободном состоянии происходит уменьшение площади шкуры. Зависимость изменения площади шкуры при высушивании от ее влагосодержания выражается с известным приближением следующей формулой

$$\Delta S = \frac{S_c}{S_b} = \left[\frac{1}{1 + \alpha (W_b - W_c)^n} \right],$$

где S_b , S_c — площади влажного и сухого материала;

W_b , W_c — содержание влаги соответственно во влажном и в сухом материале;

α и n — константы, зависящие от свойств материала; для сухих кож $\alpha = 0,013 \div 0,02$; $n = 0,4 \div 1,0$.

Из формулы видно, что с уменьшением влажности шкуры при сушке по сравнению с первоначальной ее влажностью величина, заключенная в квадратных скобках, уменьшается, характеризуя возрастание потери площади.

Потеря площади зависит также от наполнения кожной ткани. Например, потеря площади кож, выдубленных сумачом, составляет 7—16%, усадка кож, выдубленных при большом содержании хрома и нормальном, соответственно равна 21—26% и 33—35%; площадь кож алюминиевого дубления уменьшается при сушке на 37%.

Введение в дерму дубящих, жирующих и наполняющих материалов препятствует при высушивании чрезмерному сближению разъединенных волокон коллагена и взаимодействию их между собой. Этим достигается большая разрыхленность и подвижность структуры высушиваемой шкуры. Чтобы не нарушались эти свойства шкуры, не следует чрезмерно их пересушивать.

Усадку можно снизить путем сушки шкур растянутыми на рамах.

Наблюдения изменений площади овчин до раскроя в пошивочном производстве показали, что сушка шкур, расправленных на рамах, способствует увеличению площади до 15% (Е. Б. Френкель, ВНИИМП).

На рамах сушат только крупные шкуры, например овчину. В отдельных случаях сушка на рамах требуется по условиям

производственного процесса (например, сушка шкур кролика и ондатры, направляемых в эпилировку и стрижку); при такой сушке облегчается отделка волосяного покрова.

4. СУШИЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ

Сушилки состоят из устройства для подогрева воздуха, вентиляционной системы, осуществляющей обмен воздуха, и сушильного помещения. Подогрев воздуха производится посредством калориферов, через которые поступает пар.

Для подачи теплого и удаления охладившегося и обогащенного влагой воздуха служит вентиляционная система, состоящая из вентилятора, нагнетательных и всасывающих воздуховодов с задвижками, регулирующими количество и скорость проходящего воздуха. В начале высушивания происходит значительное испарение влаги, следовательно, требуется скорейшее удаление ее из сушилки. В дальнейшем количество испаряющейся влаги уменьшается, воздух становится ненасыщенным и сохраняет способность дополнительного поглощения влаги. Поэтому удалять воздух, не используя полностью его испарительной способности, нецелесообразно.

Подача в сушилку в конце процесса слишком сухого воздуха может привести к пересушиванию шкур. В связи с этим по мере их высухания отработанный воздух направляют путем перекрывания соответствующих задвижек не в атмосферу, а вновь в калорифер и сушильное помещение. Этим достигается многократная циркуляция в сушилке одного и того же объема воздуха, что повышает экономичность ее работы.

Сушилки разделяются на прерывно и непрерывно действующие. Прерывность выражается в том, что между окончанием сушки одной партии шкур и загрузкой следующей имеется разрыв времени. Это снижает производительность и экономичность сушилки. В сушилках этого типа в различных местах помещения трудно создать одинаковый режим удаления влаги, что приводит к неравномерности высушивания обрабатываемой партии шкур. Наиболее совершенной конструкцией сушилки для сушки крупных шкур является кольцевая рамная сушиллка КСЗ-100, схема которой представлена на рис. 84.

Сушильное помещение представляет собой камеру. Через узкую щель внутрь камеры посредством цепного кольцевого транспортера поступают рамы с закрепленными на них шкурами.

Рамы выполняются сдвоенными с горизонтальными осями вращения. По выходе рамы из сушилки ее поворачивают на 90°, снимают высушенные шкуры и закрепляют влажные, направляемые в сушилку. Шкуры закрепляют зажимами в растянутом состоянии. В настоящее время разработана конструкция механических раздвижных рам, обеспечивающих заданную величину растяжения шкур.

Съемка шкур с рам и закрепление их производится в предсушильном помещении; этим достигается непрерывность работы. Скорость движения рам устанавливается такой, чтобы при заданном режиме сушки и длине камеры шкуры находились в ней столько времени, сколько необходимо для их высыхания.

Следовательно, сушилка может работать при определенном режиме, причем в различных зонах сушилки созданы постоянные

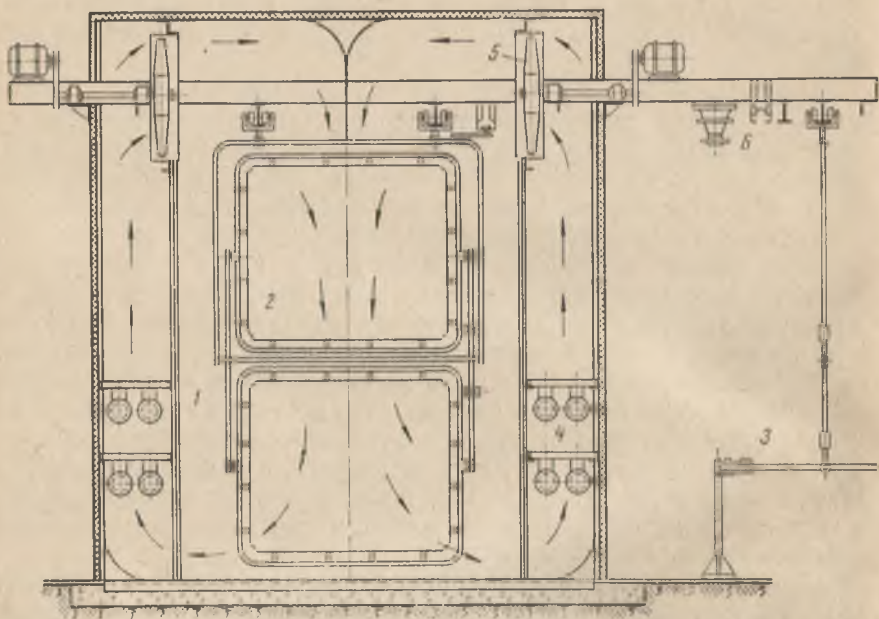


Рис. 84. Кольцевая рамная сушилка КСЗ-100:

1 — сушильная камера; 2 — рамы; 3 — место для закрепления шкур на рамах; 4 — нагревательный трубопровод; 5 — вентилятор; 6 — привод

условия сушки. Начинается сушка при более высоких температуре и относительной влажности, постепенно по мере высушивания шкур оба эти показателя снижаются. При этом режиме сушки вначале происходит наибольшее испарение влаги, в связи с чем в начальный момент подается наибольшее количество тепла. По мере высушивания создается режим, обеспечивающий достижение равновесной влажности. Сушка ведется по зонам; шкуры, закрепленные на рамах, постепенно перемещаясь, проходят зоны с понижающимися температурой и влажностью при скорости движения воздуха 1—2 м/сек. Для овчин устанавливаются семь зон сушки, для средних видов меховых шкур — две зоны (табл. 20). Овчины при этом режиме высыхают за 4 ч.

На рис. 85 показано испарение влаги из меховых шкур при переменном режиме сушки.

Режим сушки крупных и средних видов меховых шкур

Номер зон	Продолжительность, ч	Температура, °С	Относительная влажность, %
Д л я к р у п н ы х в и д о в ш к у р			
1	1	58	54
2	1	55	47
3	1	52	44
4	1	48	41
5	1	44	39
6	1	43	31
7	2	39	31
Д л я с р е д н и х в и д о в ш к у р			
1	1	55	45
2	3	40	35

Широкое применение имеют механизированные сушилки для сушки шкур средних видов — кролика, каракулевой группы, мерлушки, пушнины.

Схема механизированной камерной сушилки изображена на рис. 86. Внутри сушильной камеры смонтирован транспортер, служащий для перемещения шестов, на которые завешиваются шкуры.

Циркуляция воздуха осуществляется вентилятором, для подогрева воздуха подводится пар.

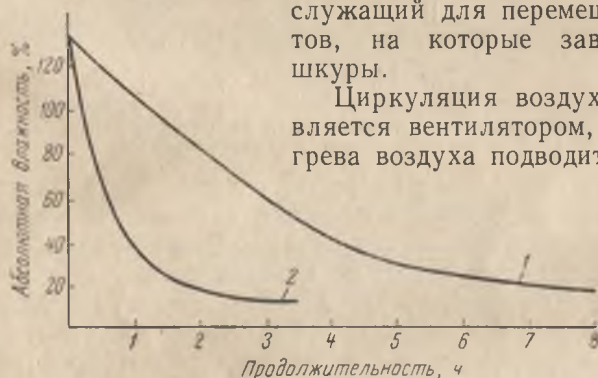


Рис. 85. Кривые испарения влаги при переменном режиме сушки:

1 — овчина; 2 — мерлушка

Шкуры завешивают в свободном состоянии на перемещающиеся шесты «вперекидку», после жирования — волосом вниз и после крашения — волосом вверх. Пушнину подвешивают на крючках, закрепленных на шестах.

Интересно выполнена камерная сушилка Ленинградской меховой фабрики, размещенная под потолком цеха; в сушилке достигается интенсивное испарение влаги.

Сушка меховых шкур с применением барабанных сушилок КБ2-2М позволяет сократить время загрузки и выгрузки шкур, поскольку исключается необходимость расправки и завески каждой отдельной шкуры. Повышается равномерность высушивания и достигается разминка шкур. Сушка шкур в барабанной сушилке может объединяться с откаткой шкур опилками, что сокращает затраты труда и время обработки.

Барабанный способ сушки применяется для мелких шкурок, а также для запаривания шкур при анилиновом крашении.

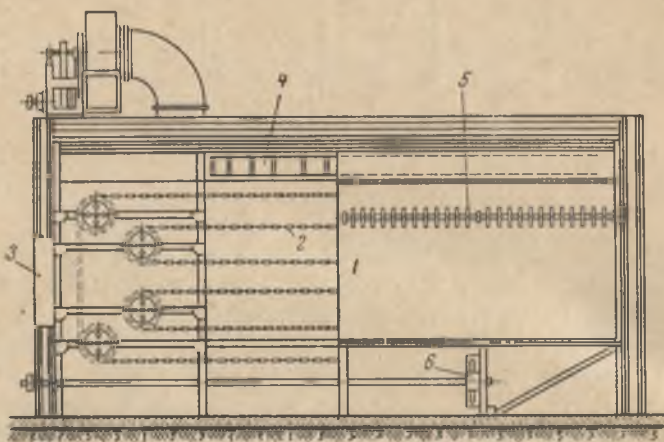


Рис. 86. Камерная сушилка:

1 — камера; 2 — цепной транспортер; 3 — окно для загрузки и выгрузки шкур; 4 — отсасывающий канал; 5 — нагревательный трубопровод; 6 — вентилятор

Барабанная сушилка представляет собой металлический горизонтально расположенный цилиндр, снабженный полыми осями. На поверхности имеется загрузочное отверстие. Полые оси служат для подачи и отсоса нагретого воздуха и опилок. Для этой цели они соединены с калорифером и вентилятором. Полая ось внутри барабана перекрыта сеткой, препятствующей увлечению током воздуха высушиваемых шкур. Опилки после обработки улавливаются в приемнике. Такая конструкция сушилки способствует ускорению сушки вследствие разрежения воздуха (вакуума).

Режим сушки в барабане: температура воздуха, поступающего 55—60° С, отсасываемого — 30—35° С, продолжительность сушки 3—4 ч.

Представляет интерес усовершенствование сушилок путем создания приспособления для увлажнения шкур на конечном этапе сушки с целью устранения последующей откатки во влажных опилках.

Изыскиваются более экономичные и эффективные методы сушки меховых шкур без промежуточного теплоносителя — воздуха.

Наиболее перспективным направлением является использование теплового инфракрасного излучения. В этом случае лучистая энергия, создаваемая специальными газовыми горелками или электрическими нагревательными устройствами, переходит в тепловую непосредственно в высушиваемом материале. На опытном стенде сушилки, обогреваемой газовыми инфракрасными излучателями в сочетании с обдуванием теплым воздухом, меховую овчину удалось высушить за 20 мин. При практическом осуществлении сушилки такого типа с механизированным транспортирующим устройством можно ожидать увеличения съема продукции с единицы площади цеха и сокращения длительности обработки при меньших эксплуатационных затратах.

5. КОНТРОЛЬ СУШКИ

При работе сушилки необходимо проверять установленную температуру и влажность воздуха.

При сушке в барабане надо следить за температурой поступающего и отсасываемого воздуха, за герметизацией барабана, очищать сетку во всасывающем трубопроводе от шерсти, обрывков шкур.

Шкуры не должны быть пересушенными, т. е. быть чрезмерно грубыми и коробиться; на них не должно оставаться недосушенных участков. Влажность шкур после сушки должна быть 10—14 %.

Глава XVIII

ОТДЕЛКА МЕХОВЫХ ШКУР И ШУБНЫХ ОВЧИН

После сушки волосяной покров шкур бывает матовый, спутанный, маркий; кожаная ткань сухая, грубая, иногда неравномерно просушена. Поэтому шкуры подвергают отделке.

Выбор отделочных операций и последовательность их выполнения зависят от вида обрабатываемых шкур и имитационного назначения. Некоторые процессы, однако, остаются общими для большинства видов, различаясь режимом выполнения.

1. ОТКАТНЫЕ ОПЕРАЦИИ

При откатке достигается равномерное увлажнение кожаной ткани, облегчающее проведение разбивки; с волосяного покрова удаляются непрочно связанный краситель, жирующие вещества и пыль, что придает ему блеск и рассыпчатость.

Наилучший результат достигается при употреблении некоторых откатных материалов.

Древесные опилки наиболее широко применяются при откатке. Они хорошо разминают и чистят шкуру, одновременно способствуя ее увлажнению. Лучшими считаются буковые опилки: они тверды, не засоряют волосяной покров, не содержат смолистых и дубильных веществ.

Дубовые опилки по твердости равноценны буковым, но присутствие в них дубителей (танидов) может вызвать загробение шкур.

Березовые и осиновые опилки в силу меньшей твердости уступают буковым и дубовым.

Опилки деревьев хвойных пород не рекомендуются вследствие содержания смолы, вызывающей слипание и загрязнение волоса.

Для откатки применяются опилки поперечной распиловки, не вызывающие закатывания волосяного покрова и обладающие лучшей способностью поглощать загрязнения.

Перед употреблением опилки просеивают для удаления щепы и кусков дерева, а также пылевидных частиц. Наилучшими считаются опилки размером 3 мм; объемный вес опилок 0,15—0,22 г/мл.

Л е к в а с (обожженный гипс) применяется для очистки волоса и придания некоторой шероховатости мездряной стороне шкур, что облегчает подчистку и шлифование.

М у к а (овсяная, ржаная, отруби), придает шкурам белый ровный цвет, что особенно важно для шкур, выпускаемых в натуральном виде.

Б е н з и н и с к и п и д а р служат для удаления остатков жира. В этом случае шкуры увлажняются соответствующим жирорастворителем и откатываются с применением опилок. Расход скипидара для очистки шкур норки составляет 4 мл на одну шкуру.

У к с у с н а я к и с л о т а и г л и ц е р и н применяются для повышения блеска волосяного покрова окрашенных шкур.

Ф о р м а л и н применяют для лучшего закрепления красителей на волосе.

А м м и а к добавляется в опилки для уничтожения запаха формалина, сохраняющегося на шкурах после их облагораживания.

Откатка проводится в глухих барабанах БОК-2500. Внутри барабана, по его образующей, расположены 8—12 продольных полок, поставленных на ребро к его внутренней поверхности, способствующих лучшей перевалке шкур.

Диаметр барабана от 2 до 2,5 м, ширина 1,4—1,6 м; скорость вращения 12—16 об/мин. При меньшей скорости разминка шкур идет слишком медленно; увеличение скорости может привести к прижатию шкур к поверхности барабана и, следовательно, к плохой их откатке.

Сетчатый барабан применяется для удаления из шкур опилок, пыли и выбившегося волоса. Конструкция и размеры сетчатого барабана те же, что и глухого. Отличие заключается в том, что его

поверхность выполнена из сетки. Скорость вращения 15—18 об/мин. Барабан окружают кожухом, из которого отсасывается воздух вместе с пылью, опилками.

Операции откатки и протряхивания совмещены в комбинированном барабане КБЗ-3М (рис. 87). Его оси выполняются полыми; одна из осей сообщается с вытяжным вентилятором, который отсасывает опилки и пыль. Применение барабана этого типа

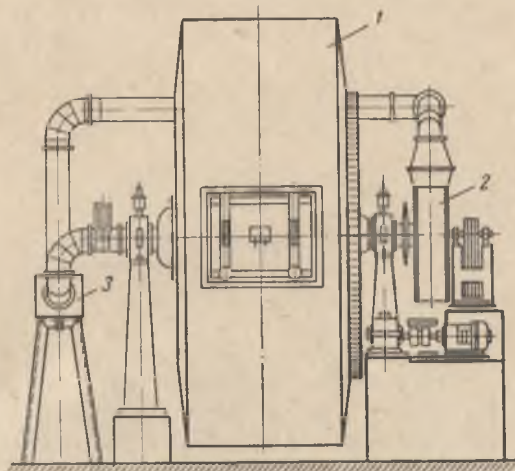


Рис. 87. Комбинированный барабан КБЗ-3М:

1 — бочка барабана; 2 — вентилятор; 3 — увлажнительное и нагревательное устройства

особенно целесообразно, если откатка производится с бензином или скипидаром, так как в этом случае необходимо до выгрузки шкур удалить пары растворителей.

В этом барабане можно проводить увлажнение шкур паро-воздушной смесью, чем достигается более равномерное распределение влаги в кожной ткани. Воздух, подводимый в барабан, насыщается посредством увлажнительного устройства распыленной влагой и парами воды до влажности 96—98%. За 30 мин откатки шкур (овчин) достигается достаточная разминка кожной ткани при создании необходимого влагосодержания 18—20%.

2. РЕЖИМ ОТКАТКИ

Режим откатки зависит от заполнения барабана опилками и шкурами, соотношения веса опилок и шкур, влажности опилок и продолжительности обработки.

Загрузку барабана рассчитывают так, чтобы заполнить примерно $\frac{3}{4}$ его объема. Количество откатного материала берется или равным весу шкур или несколько меньше этого веса.

На результат откатки влияет влажность опилок. Если опилки слишком увлажнены, создается опасность заката волоса. Сильно увлажненные шкуры хотя и легко поддаются последующей разбивке, но в дальнейшем засыхают, что ликвидирует результат разбивки.

При слишком малой влажности шкуры плохо разминаются, с трудом поддаются разбивке.

Лучшая влажность шкур, благоприятствующая выполнению разбивки, составляет 18—22%. Чтобы получить такую влажность, используют опилки с содержанием влаги около 30%. Для окончательного регулирования влажности шкур после разбивки производят повторную откатку с опилками, при их влажности 10%.

Длительное вращение, в особенности шкур, жированных эмульсиями из непредельных жиров, приводит к повышению их температуры. Поэтому необходимо периодически контролировать температуру в барабане и в случае превышения 35—40° С приостанавливать откатку для охлаждения шкур.

Продолжительность первой откатки во влажных опилках устанавливают 3—4 ч, второй (после разбивки) 4—6 ч. Особенно важна вторая откатка для окрашенных шкур, так как от нее зависит удаление непрочного связанного с волосным покровом красителя и устранение маркости волосного покрова.

Первую откатку шкур часто производят на отработанных опилках после сухой откатки. Для откатки окрашенных шкур применяют опилки, использованные при откатке неокрашенного полуфабриката.

Неправильное проведение откатки приводит к свойлачиванию волоса, в особенности если он длинный, тонкий и мягкий. Причиной его являются высокая влажность шкур и опилок, применение мелких и мягких опилок, за жиренность шкур. Способность волосного покрова к свойлачиванию возрастает при значении рН ниже 4 и выше 8. Рекомендуется иногда вести откатку вначале сухими опилками, которые хорошо очищают волосной покров, что снижает способность его к свойлачиванию, затем для увлажнения кожной ткани добавить влажные опилки из расчета получения в них средней влажности около 20%.

В случае обработки шкур, окрашенных посредством трафарета, когда на волосной покров наносится более концентрированный раствор красителей, возрастает количество поверхностно осевших на нем, не полностью окисленных полупродуктов, способных возгораться, вызывая нечеткость контуров рисунка. Для закрепления окраски работники Ленинградской меховой фабрики № 1 предложили увлажнять опилки раствором формалина; расход формалина (40%-ного) составляет примерно 1 л на 50 кг опилок. Запах формалина уничтожается добавлением к опилкам в конце откатки аммиака в количестве 1:1.

Учитывая недостатки, присущие опилкам, ведутся работы по их замене. Рекомендовано применение ионообменных смол, например анионита АН-1, испытываются некоторые строительные материалы; положительные результаты получены при употреблении шамота в сочетании с тальком.

При откатке контролируют: влажность откатного материала и готовых шкур, маркость волосяного покрова, температуру в барабане.

Выпуск шкур с маркостью выше 2—3 баллов не допускается и они направляются для дополнительной откатки.

3. ОТДЕЛКА КОЖЕВОЙ ТКАНИ

Отделка кожаной ткани состоит в разрыхлении, разминке и подчистке, повышающих ее мягкость и пластичность, а также ровноту и чистоту мездряной поверхности. К этим операциям относятся разбивка и шлифование.

Для разбивки и мелких и средних шкур наиболее широко применяются машины РМ-2 (рис. 88). Разминка и растягивание производятся валом диаметром 282 мм, шириной 106 мм, снабженным металлическими ножами овальной формы (рис. 89). Поверхность вала между ножами иногда заполняют наждачным порошком для шлифования поверхности шкур. Шкура прижимается к валу посредством ножной педали. Скорость вращения вала 450—600 об/мин.

Для разбивки крупных шкур применяется тянущая машина ТММ-2. Ее работа основана на вытягивающем и разминающем действии. Схема взаимодействия рабочих органов тянущей машины показана на рис. 90.

Шкура для обработки закрепляется устройством 3 у края стола, в это время сближаются верхняя и нижняя лапы растягивающего механизма, создавая перегиб шкуры; последующее продольное перемещение этого механизма производит растягивание и разминку шкуры. При обратном (холостом) ходе лапы растягивающего механизма раздвигаются, одновременно шкура освобождается из прижимного устройства, что создает возможность закрепить и обработать следующий участок.

Разбивка на скобках или на косах применяется при обработке ценной пушнины, конечностей шкур, порванных шкур.

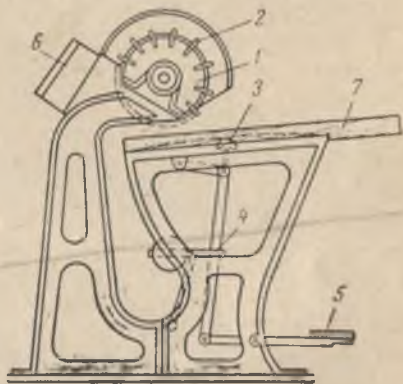


Рис. 88. Разбивочная машина РМ-2:

1 — разбивочный вал; 2 — ножи; 3 — прижимное устройство; 4 — прижимной механизм; 5 — педаль; 6 — вентиляционный канал; 7 — рабочий стол

Для шлифования шкур, т. е. придания кожевой ткани ровной бархатистой поверхности, что особенно необходимо при обработке шубных овчин, пушнины и каракуля, применяют шлифовальные машины МШ1-200 и ШММК-2, шлифовальный круг-шабер, на которых выравнивание поверхности и создание ворса достигается посредством наждачного полотна № 100—150. Рекомендуется водостойкое полотно из карбида кремния марки К-47.

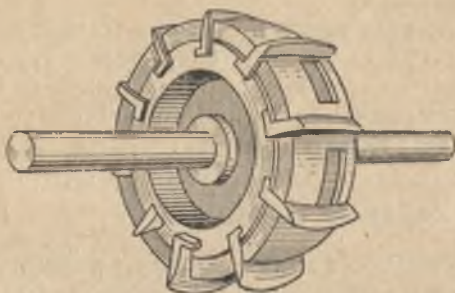


Рис. 89. Вал машины РМ-2

Выполнение отделочных операций проводится в следующем порядке: откатка во влажных опилках, протряхивание, разбивка, вторая откатка сухими опилками, перед которой иногда применяют кратковременную сушку, протряхивание, окончательная разбивка, подчистка и шлифование.

Шкуры, прошедшие операции отделки, характеризуются сухой, способной тянуться, мягкой, прошлифованной и равномерно

окрашенной кожевой тканью. Волосяной покров чистый, рассыпчатый, не содержащий опилок и пыли.

Порванные и дефектные шкуры чинят. Это имеет существенное значение при направлении шкур в стрижку, так как швы, выполняемые после стрижки, особенно заметны. Устранение указанных дефектов производится на скорняжных машинах. В зависимости от толщины шкуры применяют нитки № 40—120 и иглы № 12—16. На 1 см длины шва должно приходиться определенное число стежков: для шкур толстых — 3—5, для тонких — 6—7.

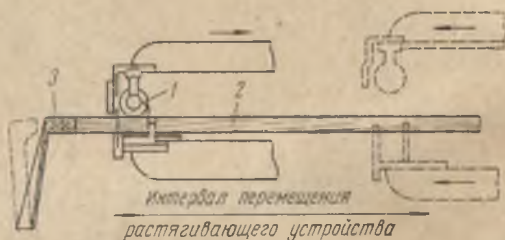


Рис. 90. Взаимодействие рабочих органов тянульной машины (пунктиром показано нерабочее положение):

1 — растягивающий механизм; 2 — стол; 3 — устройство для закрепления шкуры

окрашенной кожевой тканью. Волосяной покров чистый, рассыпчатый, не содержащий опилок и пыли.

Порванные и дефектные шкуры чинят. Это имеет существенное значение при направлении шкур в стрижку, так как швы, выполняемые после стрижки, особенно заметны. Устранение указанных дефектов производится на скорняжных машинах. В зависимости от толщины шкуры применяют нитки № 40—120 и иглы № 12—16. На 1 см длины шва должно приходиться определенное число стежков: для шкур толстых — 3—5, для тонких — 6—7.

4. МЕХАНИЧЕСКАЯ ОТДЕЛКА ВОЛОСЯНОГО ПОКРОВА

После откатки и протряхивания волосяной покров не всегда отделан в полной мере. Необходимо повысить рассыпчатость волоса, окончательно удалить пыль, опилки, свойлаченные участки. Для этой цели служат операции колочения и чесания.

В ряде случаев в отделке предусматривается стрижка и удаление остевого волоса. Для повышения блеска и выпрямляемости волоса применяют глажение. Для выполнения этих операций служат машины: колотильные, чесальные, стригальные, эпилировочные, щипальные, гладильные.

Назначение колочения заключается в удалении пыли и опилок.

Принцип работы колотильной машины (рис. 91) заключается в следующем. На горизонтально расположенном валу крестообразно закреплены ремни. При вращении вала со скоростью около 400 об/мин ремни вытягиваются в радиальном направлении. Встречаясь со шкурой, они ударяют по ней, осуществляя колочение. Рабочие органы машины, размеры которых определяются размером шкуры, помещены в кожухе, соединенном с отсасывающей вентиляцией.

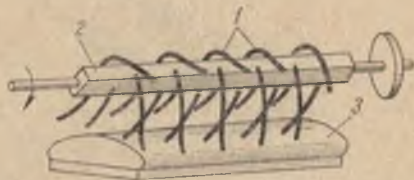


Рис. 91. Взаимодействие рабочих органов колотильной машины:

1 — ремни; 2 — вал; 3 — пружинящая подушка

Шкуру берут за края и подвергают колочению последовательно различные ее участки.

Иногда применяют двухваличную машину. Она имеет два параллельно расположенных рабочих вала, вращающихся навстречу один другому. Шкуру помещают в зазор между валами, чем достигается двухстороннее колочение на весу.

Колочением не всегда удастся устранить свойлаченные места, поэтому операцию можно рассматривать как подготовительную к чесанию.

Чесание служит для распрямления и расчесывания спутанного, слипшегося волоса и для удаления опилок.

Рабочим органом чесальных машин ЧМ-3-600 и ЧМ-2-1200 (рис. 92) является вал, поверхность которого обтянута кардолентой. Вал вращается со скоростью 450—550 об/мин. Подающим приспособлением служат два валика, вращающиеся медленнее рабочего вала. Кроме того, имеется дополнительный кардный валик для удаления очесов шерсти с рабочего вала. Кардный вал закрыт крышкой с отсосом воздуха.

Целесообразно вести чесание сначала редкой кардолентой, а затем лентой с более частым расположением зубьев. Для чесания волосяного покрова овчины употребляется кардолента с диа-

метром проволоки 0,7 мм и длиной 20 мм. Рабочий помещает шкуру между направляющими валиками и следит, чтобы при ее перемещении не образовывались складки, в которых волос остается нерасчесанным.

Ручное чесание посредством металлических гребней или кардоленты применяется при отделке пушнины или шкур с ослабленным волосом. Вручную расчесывают свойлаченные участки, не поддающиеся машинному чесанию.

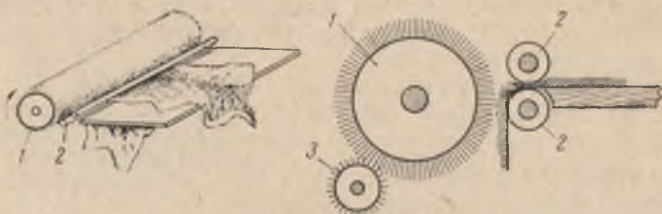


Рис. 92. Взаимодействие рабочих органов чесальных машин:

1 — кардный вал; 2 — подающие валики; 3 — валик для удаления очесов

При чесании свойлаченных шкур могут быть большие потери волоса. Поэтому необходимо проводить предыдущие обработки так, чтобы исключалась необходимость применения чесания как специальной операции, устраняющей дефекты этих обработок. Шкурки каракулевой и мерлушковой группы чесание не проходят.

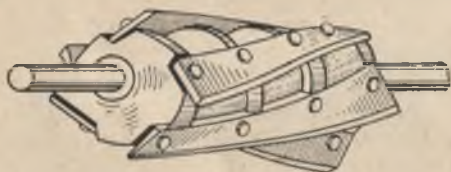


Рис. 93. Ножевой вал строгальной машины

и его назначения устанавливается от 8 до 18 мм. Шубная овчина подвергается стрижке на большую длину: 25—60 мм.

Стригальные машины СМЗ-600 и СМВ-1200 имеют одинаковый рабочий стригущий орган, но отличаются конструкцией подающего устройства и шириной рабочего прохода.

Ножевой вал стригальной машины (рис. 93) несет на своей поверхности спиральные ножи: пять для предварительной и десять для окончательной стрижки.

Скорость вращения вала 1100—1200 об/мин. Параллельно ножевому валу расположен неподвижный плоский нож, с которым спиральные ножи образуют подобие ножниц; схема взаимодействия рабочих механизмов машины показана на рис. 94. Стригальный механизм заключен в кожух, соединенный с отсасывающим

вентилятором, который помимо удаления состриженного волоса способствует ровному укладыванию волос в стригальном механизме.

Конструкция подающего устройства основана на принципе пневматического закрепления шкур (рис. 95). Устройство представляет собой полую коробку, в боковой стенке которой, примыкающей к стригальному механизму, просверлены отверстия; от коробки отсасывается воздух, что создает разрежение в 200 мм вод. ст. Вследствие разности давлений внутри и вне коробки достигается присос шкур. Шкуры перемещаются сетчатым транспортером, огибающим коробку и приводной валик.



Рис. 94. Взаимодействие рабочих органов стригальной машины:

1 — транспортер; 2 — неподвижный нож;
3 — спиральные ножи

Транспортирующее приспособление может смещаться относительно стригального механизма для регулировки высоты стрижки.

К менее эффективным конструкциям относятся струнное или гитарное подающее приспособление (рис. 96). Ленточный транс-

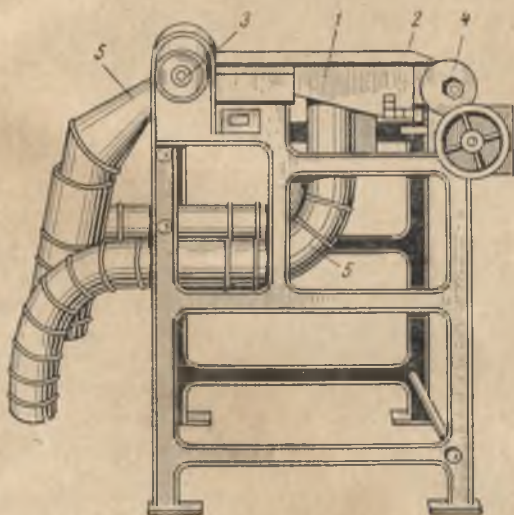


Рис. 95. Стригальная машина с пневматическим закреплением шкур:

1 — пневматическое устройство; 2 — транспортер;
3 — стригальный механизм; 4 — привод; 5 — воздуховоды

портер натянут на валиках, из которых один расположен рядом с ножевым валом. При продвижении шкуры около ножевого вала она прижимается к транспортеру посредством стальных струн,

натянутых на раме. При таком способе подачи шкур их приходится повторно пропускать через машину для удаления полосок неостриженного волоса, прижатого струнами.

В качестве подающего приспособления применяется также игольчатый аппарат. Он представляет собой металлический валик, поверхность которого выполнена в виде выступающих шипов, удерживающих шкуру в момент стрижки и освобождающих ее после окончания обработки (рис. 97). В настоящее время разрабатывается конструкция агрегата, совмещающего чесание и стрижку.

Стрижка производится следующим образом. Шкуры поме-

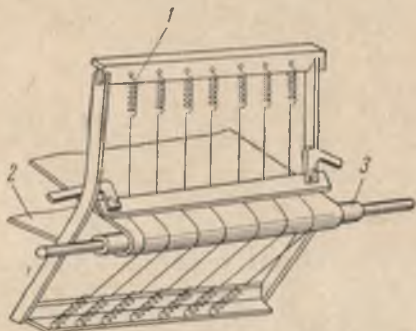


Рис. 96. Гитарное подающее устройство стригальной машины:

1 — прижимные струны; 2 — транспортер; 3 — подающий вал

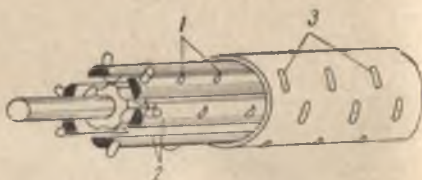


Рис. 97. Игольчатый аппарат:

1 — шипы для закрепления шкур; 2 — направляющие стержни; 3 — наружная подающая трубка

щают на подающий транспортер машины огузком вперед по движению и тщательно расправляют. В последующем обработка происходит без участия рабочего.

Для выполнения стрижки требуется внимание рабочего, который должен регулировать высоту стрижки и параллельность расположения подающего механизма относительно ножевого вала.

При неаккуратной расправке шкур на транспортере образуются прорезы или стрижка получается неравномерной по высоте.

Следует своевременно проводить заточку ножей. Для получения лучшей ровноты волосяного покрова шкуры пропускают через машину не менее двух раз.

На стрижку не допускаются грубые, нерасправленные шкуры, со слипшимся или свойлаченным волосом, с не полностью удаленными опилками.

Для получения ровной шелковистой поверхности, образованной пуховым волосом, шкуры подвергаются эпиляции и щипке. Посредством щипки остиевой волос выдергивается (или обрывается); при эпилировке он срезается почти у основания кожной ткани.

Щипка может производиться в процессе прохождения шкурой мокрых подготовительных операций, где ослабляется прочность связи волоса и дермы (например, при запаривании или кваше-

нии). Выщипывание можно вести в готовом фабрикате. Таким способом, например, выщипываются шкуры шиншиллового кролика, выдры, нутрии. Машина оригинальной конструкции для выщипывания ости, заменяющая ручную обработку, применяется на Ленинградской меховой фабрике № 1.

Срезание остевого волоса на шкурах кролика, кошки, ондатры производится посредством остестригальных эпилировочных машин ЭМ2-550 (рис. 98). Обрубающий механизм представляет собой вращающийся вал, на котором укреплен изогнутый нож (рис. 99). В определенные моменты он встречается с плоским ножом, который



Рис. 98. Взаимодействие рабочих органов эпилировочной машины ЭМ2-550:

1 — щеточные валики; 2 — спиральный нож; 3 — плоский нож; 4 — транспортер; 5 — плоская щетка

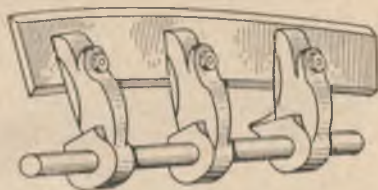


Рис. 99. Вращающийся нож эпилировочной машины

периодически перемещается, то приближаясь к изогнутому ножу, образуя «ножницы», то отодвигаясь от него. Рабочий проход машины — 550 мм.

Шкура подается к ножам транспортером, выполненным в виде полотняной замкнутой ленты; шкура прикрепляется к ленте медными булавками. Лента в участке машины, более удаленном от ножей, натянута на подающий валик; на другом конце она огибает плоскую пластину, которая создает резкий перегиб ленты. Сверху и снизу пластины установлены щеточные валики.

Транспортер перемещается скачкообразно. При каждом перемещении шкуры некоторая часть волос, ранее заглаженных щеточным валиком, освобождается из-под него. Благодаря большой упругости ости волос они выпрямляются и попадают под «ножницы», образовавшиеся между спиральным и плоским ножами. В следующий момент плоский нож отходит от спирального, после чего происходит очередное перемещение транспортера и освобождение нового ряда ости волос. Путем последовательных перемещений производится эпилировка волосяного покрова по всей шкуре. Состриженный волос удаляется посредством воздушного отсоса.

Работа эпилировочной машины основана на согласованном взаимодействии транспортера и ножевого устройства. В противном случае может быть срезан пух или же неполно и неравномерно удален ости волос.

При накалывании на транспортер шкура должна быть тщательно расправлена; складки и утолщенные швы вызовут засечки на волосяном покрове.

5. ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ОТДЕЛКА ВОЛОСЯНОГО ПОКРОВА

Облагораживание волосяного покрова состоит из ряда химических, термических и механических операций. Назначение этих операций сводится к созданию измененной формы волосяного покрова — выпрямленности или извитости и устойчивого закрепления достигнутого состояния.

Наиболее широко применяется термохимическая отделка волосяного покрова меховой овчины для распрямления волос, повышения их блеска и шелковистости.

Волосяной покров меховых овчин образован отдельными волосами, имеющими извитость, и вследствие этого лишен рассыпчатости и блеска. Для достижения желаемого результата необходимо распрямить извитые волоски и придать им достаточную устойчивость, препятствующую обратному скручиванию и сцеплению в процессе эксплуатации.

Выпрямление волосяного покрова осуществляется гладильной машиной ГМА-1-300 (рис. 100). Ее рабочим органом является гладильный вал длиной 30—40 см, диаметром 25—28 см, с пазами, направ-

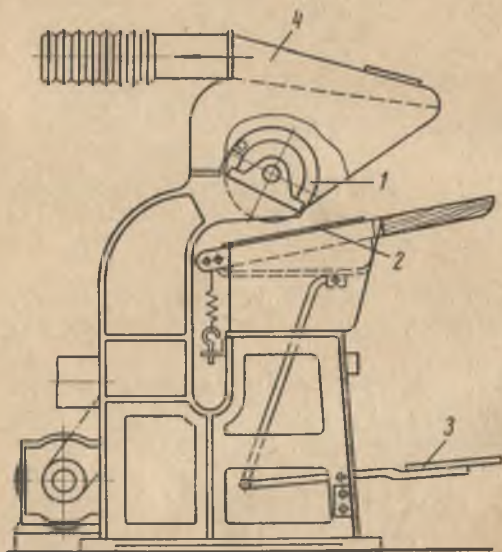


Рис. 100. Гладильная машина:

1 — гладильный вал; 2 — прижимное устройство;
3 — педаль; 4 — вентиляционный канал

ленными по спирали. Таким образом, поверхность вала представляет собой чередующиеся гладкие и зубовидные участки, служащие для вытягивания и распрямления волосяного покрова.

Внутри вала смонтировано электрическое (иногда газовое) обогревательное устройство, создающее на его поверхности температуру 200° С. Вал делает около 900 об/мин.

Для удаления из рабочей зоны паров веществ, применяемых при глажении, пыли и выбившегося волоса гладильный вал помещен в кожух, от которого интенсивно отсасывается воздух.

Шкура прижимается к гладильному валу посредством ножной педали и постепенно перемещается для проглаживания всей поверхности волосяного покрова. В настоящее время разрабатывается конструкция проходной гладильной машины.



Рис. 101. Зависимость удлинения волоса от нагрузки при разной температуре воздуха (°C):

1 — 0; 2 — 24; 3 — 33; 4 — 54; 5 — 64; 6 — 75; 7 — 92

Для получения высокого результата обработки необходимо придать волосу желаемую форму, а затем закрепить достигнутое состояние.

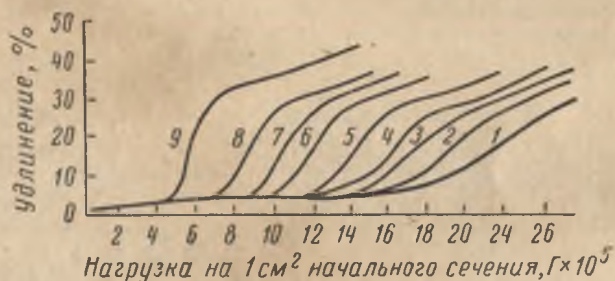


Рис. 102. Зависимость удлинения волоса от нагрузки при разной влажности воздуха (%):

1 — 0; 2 — 9; 3 — 21; 4 — 27; 5 — 41; 6 — 58; 7 — 68; 8 — 77; 9 — 100

Первую фазу принято называть пластификацией, вторую — фиксацией. В результате пластификации облегчается формирование волоса (например, его выпрямленность). Увлажнение и повышение температуры способствуют пластификации волоса. На рис. 101 и 102 видно, что с увеличением температуры и влажности воздуха, при которых осуществляется растягивание волоса, величина на-

грузки, необходимой для достижения определенного процента растяжения волоса, становится меньшей. Так же влияют на растяжение волоса щелочи и кислоты (соляная, монохлоруксусная, муравьиная). Рис. 103 показывает, что работа, которую необходимо произвести для растягивания волоса, уменьшается с повышением активности среды, т. е. с изменением величины рН в сторону повышенной кислотности или щелочности растворов. Аналогично кислотам и щелочам действуют сульфит и тиогликолевая кислота.

Можно считать, что эффект пластификации обусловлен нарушением связей, в том числе дисульфидных связей в кератине, о чем изложено в гл. II.

Устойчивое состояние волоса создается в результате воссоздания нарушенных связей и сшивания рядом лежащих пептидных цепей по линии различных активных групп, в том числе $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$. Так, например, формалин может образовать связи

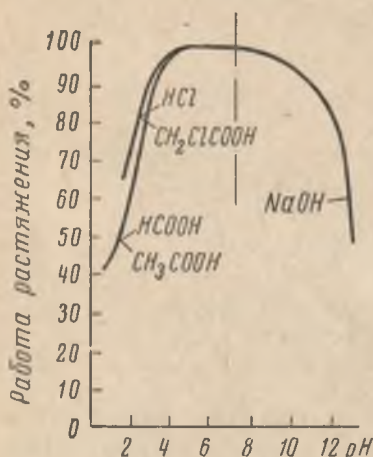
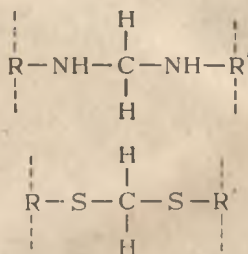


Рис. 103. Влияние рН и природы кислот на работу растяжения волоса



Подобный же способ «сшивания» можно предположить при обработке шкур солями ртути: $\text{R}-\text{NH}-\text{Hg}-\text{NH}-\text{R}'$ или $\text{R}-\text{S}-\text{Hg}-\text{S}-\text{R}'$. Ведутся работы по использованию соединений хрома и меди. Чем больше в волосе имеется соответствующих реакционноспособных групп, тем эффективность упрочнения возрастает. Если в кератине путем пластификации будут созданы дополнительные свободные реакционноспособные группы, то фиксирующее действие проявится в большей степени.

На рис. 104 показано изменение способности волоса растягиваться при возрастающей нагрузке в случае разрыва и обратного воссоздания дисульфидной связи.

В первом случае при разрыве дисульфидных связей и блокировании их инертными метильными группами создается разрыхленная структура кератина и, следовательно, растяжимость волоса повышается. Во втором случае при окислении воссоздаются разорванные дисульфидные связи и соответственно этому воссоздаются первоначальные механические свойства волоса.

В принятом промышленностью способе облагораживания волосяного покрова овчины на первом этапе он увлажняется раствором органических кислот и выпрямляется посредством глажения при высокой температуре (180—200° С). Устойчивость шерсти к щелочному гидролизу, определяемая потерей веса, снижается по сравнению с устойчивостью необработанной шерсти на 34%; понижается сопротивляемость волоса скручивающему усилию. Если упругость волоса до обработки принять за единицу, после указанного выше воздействия величина ее составит всего 0,8 первоначальной. (Из исследований Т. В. Акимовой и Т. А. Шмелевой, ВНИИМП.)

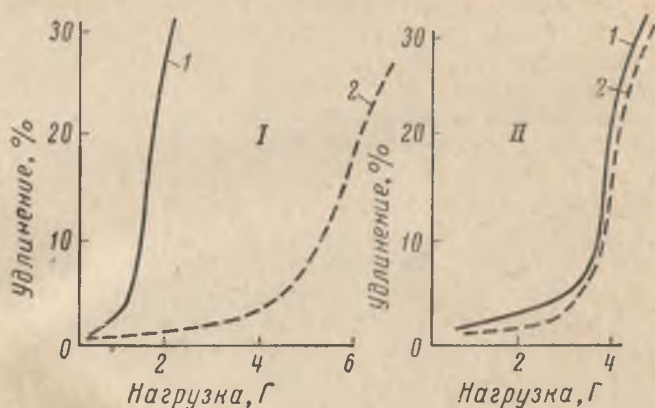


Рис. 104. Удлинение волоса при различных нагрузках в зависимости от обработок:

I — разрушение дисульфидной связи; II — восстановление дисульфидной связи; 1 — волос после обработки; 2 — необработанный волос

На следующем этапе обработки — глаженьи волосяного покрова, смоченного формалином, образуются новые поперечные связи что приводит к упрочнению его структуры. Это подтверждается повышением устойчивости волоса к щелочному гидролизу по сравнению с устойчивостью необработанного волоса на 56%. Упругость увеличивается почти в 3 раза. Установлено также, что в результате облагораживания волоса овец происходят значительные изменения в аминокислотном составе: уменьшается содержание цистина, пролина, лизина, аргинина, тирозина и других. Прочность волоса на разрыв, в особенности в мокром состоянии, понижается, также понижается на 34% число двойных изгибов, выдерживаемых волосом до разрыва. Наоборот, жесткость волоса возрастает на 36%. (Из исследований Н. И. Клягиной, ВНИИМП.)

Образование новых связей способствует большему уплотнению внутренней структуры кератина, что приводит к снижению его проницаемости для красителей и соответственно большему их расходу.

6. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОПЕРАЦИЙ ОТДЕЛКИ

Рассмотрим наиболее типичные схемы отделки волосяного покрова.

После откатки волосяной покров овчин не имеет товарного вида: волос извитый, неодинаковой высоты, без блеска и рассыпчатости.

Первоначальное облагораживание волосяного покрова на первом этапе отделки достигается несколькими циклами чесания. В дальнейшем в общий цикл операций вводятся г л а ж е н ь е и с т р и ж к а. Перед глаженьем шкуры смачивают пластифицирующим раствором, в состав которого вводится муравьиная кислота (110 мл/л) и этиловый спирт (220 мл/л). Этиловый спирт повышает смачиваемость волосяного покрова, несколько смягчает температурное воздействие, поскольку температура кипения спирто-водной смеси ниже 100° С. Предполагается, что спирт в условиях глаженья может образовывать эфирные связи с карбоксильными группами в кератине, блокируя их. Преимущественное использование муравьиной кислоты объясняется ее летучестью и восстановительными свойствами. Уксусная и в особенности соляная кислоты дают худший результат. Увлажненные шкуры проходят глажение при температуре 180—200° С и стрижку. Эти обработки повторяются 2—3 раза до получения распрямленного, рассыпчатого и блестящего волосяного покрова.

Ф и к с а ц и я волосяного покрова достигается в результате его глаженья при максимально высокой температуре (200—210° С). Предварительно волосяной покров смачивают раствором, содержащим формалин (35—50%), монохлоруксусную (4%) или соляную (10%) кислоты, облегчающие закрепление выпрямленности, этиловый спирт (12,5%) и ОП-10 (0,33 г/л), способствующий равномерному смачиванию волосяного покрова.

Глажение ведется до явно выраженного пожелтения и усиления блеска поверхности волосяного покрова и распрямления волоса примерно на 1/3 его длины. При употреблении муравьиной кислоты пожелтения волосяного покрова не наблюдается; вследствие этого ее применяют для выработки шкур в натуральном виде с сохранением естественного белого цвета.

Нанесение пластифицирующего и фиксирующего растворов осуществляется посредством намазных машин НМ4-1200 или НМ5-120 (проходного типа).

Наилучший результат облагораживания достигается при обработке шкур в полуфабрикате до крашения. Окрашенный посредством кислотных или кубовых красителей волосяной покров хотя и выдерживает пластифицирующие и фиксирующие обработки, но в силу его известной «задубленности» требует более энергичных воздействий. При соблюдении установленной последовательности проведения этих обработок достигаются наилучшие результаты.

Попытки совмещения их не могли создать должного эффекта, поскольку без предварительной подготовки структуры волоса не может быть обеспечен должный технологический эффект.

Показателем качества волосяного покрова шкур служат последующие процессы крашения, после которых он должен сохранить выпрямленность и блеск.

Важно соблюдать установленный температурный режим глаженья, поскольку он определяет необратимость связывания фиксаторов. Содержание формалина в волосе в зависимости от условий проведения глаженья видно из следующих данных (табл. 21).

Т а б л и ц а 21

Содержание формалина в волосе

Условия обработки	Содержание формалина, % к весу волоса		Количество отмытого формалина, %
	после обработки	после про- мывки ам- миаком и водой	
Необратимая устойчивая отделка	5,7	3,44	40
Частично обратимая отделка при пониженной температуре глаженья	5,51	2,58	54

Поскольку глажение производится почти на грани термической устойчивости волоса, выполнение его требует исключительного внимания. Шкуру под гладильным валом необходимо все время перемещать, не допуская перегрева какого-либо одного участка. В конце глаженья волосы «зачесывают» в одном направлении (обычно от огузка к голове).

Гладильный вал не должен иметь зазубрин и засечек. Во избежание возникновения переломов и битости волоса его следует очищать от накипи; зубовидный участок вала не должен быть сточен.

Вследствие недостатков формалиновой отделки волосяного покрова, заключающихся в трудности ее осуществления и возможности загрязнения воздуха в цехе токсическими газами, ведутся работы по изысканию других фиксаторов. В частности хорошие результаты получены при использовании хромпика, восстанавливаемого на волосе в процессе глаженья. Ведутся работы над созданием агрегата для нанесения на волосяной покров растворов и последующего глаженья, что позволит значительно улучшить условия труда и создать поточность на операциях облагораживания.

Используя принцип пластификации, а затем фиксации волосяного покрова, можно получать искусственную изви-

с т о с т ь на прямоволосых видах меха. Еще кустари подвивали волосяной покров шубных овчин или мерлушки путем увлажнения его и выдерживания у нагретой печи. Однако создаваемая извитость оказывалась нестойкой в эксплуатации. Более устойчивую извитость можно создать, используя принцип горячей завивки волоса «перманент».

Волос подвергается пластификации раствором какого-либо восстановителя — тиогликолевой кислоты или сульфита.

После пролежки и сушки волосяной покров гладят и обрабатывают раствором окислителя — перекиси водорода. Создание извитости и ее закрепление достигается тиснением на прессе, на рабочей плите которого нанесен рельефный рисунок завитков. Прессование осуществляется при давлении около 5 ат и температуре 60° С в продолжение 5 мин.

Отделка стриженных шкур кролика, кошки, ондатры заключается в стрижке их волосяного покрова с последующим удалением ости на эпилировочной машине. При стрижке нельзя допускать непростриженных участков, палености, выхватов и прорезей. Перед стрижкой шкуры подсушивают на рамах, что улучшает качество отделки и увеличивает выход площади шкур.

Шкуры кролика, ондатры, направляемые в крашение под котик, выдру, нутрию, крота и др., стригут до крашения. По проведении красильных операций шкуры подсушивают до слегка влажного состояния в барабане, набивают на рамы и досушивают. Затем следуют откатка в глухом барабане в сухих опилках, потряхивание в сетчатом барабане, чинка порванных шкур и окончательная отделка волосяного покрова (эпилировка, чесание и колочение) с завершающим выраниванием волосяного покрова путем стрижки на установленную длину.

Оригинальный способ получения искусственной извитости волоса на шкурах стриженного кролика посредством выжигания был предложен работниками Московской меховой фабрики № 1.

Для этой цели изготавливается алебастровая плита, на поверхности которой наносится рисунок, воспроизводящий характерную муаристость типа каракульчи. По этому рисунку в алебастре выполняются канавки, в которые укладывается нихромовая проволока, нагреваемая электрическим током. При контакте волосяного покрова с плитой происходит выжигание участков волосяного покрова, соприкасавшихся с раскаленным проводом.

Готовые шкуры сортируют вначале для исправления различных производственных дефектов, а затем в соответствии с показателями стандартов. На шкуры наносят клейма, обычно в виде цифрового шифра, характеризующего сорт, дефект и возможные другие показатели качества продукции.

ТОВАРНЫЕ СВОЙСТВА ПРОДУКЦИИ

Товарные свойства готовых меховых шкур определяются назначением одежды, для которой они изготовлены. Они могут быть использованы для выходной зимней одежды, где первостепенное значение имеют эстетические данные, определяемые преимущественно внешним видом волосяного покрова меховых шкур, или в качестве теплоизолирующего материала, предназначенного для защиты организма человека в холодных климатических зонах.

Для изготовления зимней выходной одежды предназначаются шкуры пушных или домашних животных, соответственно окрашенные и облагороженные. Они обладают красивым внешним видом, обусловленным природными признаками волосяного покрова (развитой остью и густым пухом, своеобразной формой завитков и окраски, блеском, мягкостью и упругостью, шелковистостью), а также различными приемами его облагораживания.

Для изготовления теплой одежды эстетические показатели волосяного покрова имеют второстепенное значение; основные требования предъявляются к теплозащитным свойствам шкур (шубная овчина, шкуры оленей, собаки).

Наиболее существенными показателями качества меховых шкур являются износоустойчивость и теплозащитные свойства. Наряду с ними учитывается вес единицы площади, поскольку меховая одежда должна быть по возможности облегченной, а также ряд показателей механических свойств и химического состава, отражающие в известной мере эксплуатационные показатели волосяного покрова и кожаной ткани шкур.

1. ИЗНОСОУСТОЙЧИВОСТЬ ВОЛОСЯНОГО ПОКРОВА

По этому показателю определяется «поведение» меховой продукции в условиях носки. Обычно волосяной покров повреждается раньше кожаной ткани, кроме того, при изготовлении меховых изделий применяются различные методы упрочнения дермы, например путем наклейки на текстильные материалы. На основе широкого практического опыта разработаны показатели износоустойчивости волосяного покрова, которые с известной долей условности выражают относительную устойчивость волосяного покрова различных видов (лучших образцов) пушно-меховых полуфабрикатов в цифровых величинах.

За образец меха, наиболее устойчивого к эксплуатационным воздействиям, приняты шкуры выдры, с максимально высокой оценкой — 100 баллов. Все остальные виды шкур оцениваются более низкими баллами (табл. 22).

Понятно, что приведенные средние цифры колеблются в зависимости от конкретных особенностей шкур — породности и кряжа,

Примерная износоустойчивость различных видов меха

Износоустойчивость					
высокая		средняя		недостаточная	
вид меха	балл	вид меха	балл	вид меха	балл
Шкура выдры	100	Шкура песца	55	Шкура колон- ка	25
» бобра	90	Меховая овчи- на	50	Шкура белки	25
» морского котика	80	Шкура нутрии	50	» кошки	
				домаш- ней	20
» норки	70	» лисицы	50	» кролика	15
Каракуль . . .	60	» ондатры	45	» крота	10
		» хоря	35	» зайца	
Шкура куницы				беляка	5
» и соболя	60	» горностая	30	Шкуры мелких грызунов . . .	5
» волка	60	» сурка	30		

способов крашения и облагораживания волосяного покрова, сортности. Из данных таблицы видно, что наибольшей износоустойчивостью обладают шкуры морских животных и дикой пушнины. Шкуры кролика и грызунов недостаточно стойки в эксплуатации. Меховую овчину следует отнести к средней группе.

В настоящее время разработаны методы определения истираемости волосяного покрова и выяснены некоторые факторы, обуславливающие большую или меньшую повреждаемость его. При испытании устойчивости волосяного покрова к трению имитируются воздействия, имеющиеся в условиях носки меховых изделий. Испытуемый образец подвергается истиранию о какой-либо стандартный материал при возвратно-поступательном движении под определенной нагрузкой в течение заданного времени. Наиболее употребительны для этой цели грубошерстное сукно или авиационный войлок. Результат истирания определяется по потере веса в % к первоначальному весу образца.

Истираемость первосортных меховых шкур по отношению к истираемости шкурок кролика, % (по данным Е. А. Павловой и Ф. Х. Кутушевой, ВНИИМП):

Шкура кролика	100
» песца голубого и лисицы чернубурой	67—70
Каракуль марок ПП и ТТ	30—35
Шкуры норки и соболя	26—28
Шкура ондатры	18

Разрушение волосяного покрова при истирании зависит не от потери вещества волоса, а от постепенного разрушения структуры

коркового слоя, происходящего при многократном изгибании волос в процессе носки или испытаний на приборах. У неокрашенного волоса распадается цементирующее межволоконное вещество коркового слоя; в окрашенном — наблюдается разрушение собственно клеток.

Чем интенсивнее воздействие на каждый единичный волос, тем больше понижается его устойчивость. Поэтому шкуры редковолосые или низких сортов истираются быстрее. Чем больше масса вещества волоса, т. е. чем в большей мере развит его корковый слой, тем при прочих равных условиях выше устойчивость волосяного покрова.

Наконец, на данный показатель влияет и жесткость структуры коркового слоя, приводящая к возрастанию хрупкости. Поэтому такие обработки, как крашение, в особенности анилиновой солью, облагораживание формалином приводят к возрастанию поврежденности волосяного покрова при истирании. В случае неравномерности волоса по длине (например, у острого волоса кролика) обламывание его происходит у основания утолщенного участка. Вследствие этого устойчивость волосяного покрова остриженных шкур кролика (при равной густоте) более высокая, чем у длинноволосых.

В условиях носки происходят повреждения и кожной ткани. Они зависят от абсолютной прочности ее на разрыв, а также и от методов выделки и крашения.

Продубленные шкуры обладают более высокой износоустойчивостью, а выделанные пикелем, наоборот, менее устойчивы в эксплуатации.

2. ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ШКУР

Одним из важнейших показателей, характеризующих товарную ценность меховых шкур и шубных овчин, является их способность защищать организм от холода. Теплозащитные свойства в зависимости от вида животного, а также от способов обработки меняются в весьма широких границах. Они обусловлены величиной неподвижной или малоподвижной воздушной прослойки, заключенной в толще волосяного покрова, а также, иногда, и внутри отдельных волокон. Таким образом, существенное значение имеют длина, густота, тонина, извитость волос, соотношение ости и пуха и, соответственно, сминаемость (упругость) волосяного покрова, степень развития сердцевинки волоса.

Основным показателем оценки теплозащитных свойств одежных материалов и в том числе меховых шкур служит величина суммарного теплового сопротивления:

$$R_{\text{сум}} = \frac{t_1 - t_2}{q} \left[\frac{\text{м}^2 \text{ } ^\circ\text{C}}{\text{вт}} \right],$$

где t_1 — температура внутри измерительного устройства;
 t_2 — температура окружающей среды;
 q — величина теплопотерь через данную поверхность в единицу времени в $\frac{\text{вт}^*}{\text{м}^2}$.

Таким образом, чем больше будет тепловой поток при заданной разности температур, тем меньше окажется величина теплового сопротивления.

В случае испытания одежды на человеке величина суммарного теплового сопротивления зависит от температуры пододежного пространства, которая должна обеспечить необходимые условия комфорта как в покое, так и при совершении работы.

На базе исследований, выполненных ВНИИМП и Всесоюзным научно-исследовательским институтом швейной промышленности (ВНИИШП) разработаны приборы и методы определения теплозащитных свойств одежных материалов и меховых шкурок.

Наиболее широко использован следующий метод определения теплозащитных свойств меховых шкур и одежды. Основная рабо-

Т а б л и ц а 23

Теплозащитные свойства некоторых видов меха
 (по Ю. В. Игнатову)

Вид меха	Толщина слоя волосяного покрова при нагрузке 1 Г/см^2 , мм	Густота волосяного покрова, тыс. шт. на 1 см^2	Суммарное тепловое сопротивление меха, $\text{м}^2 \text{ } ^\circ\text{C/вт}$, при скорости воздуха, м/сек		
			1	5	11
Овчина полутонкорунная облагороженная 16-миллиметровой стрижки	17,6	4,2	0,324	0,234	0,127
Шкура песца голубого	33,6	32,6	0,639	0,487	0,353
» неблюя	25,3	3,7	0,454	0,409	0,337
» енотовидной со-	29,6	6,3	0,607	0,395	0,243
баки	23,6	14,1	0,520	0,379	0,257
Шкура лисицы красной	16,2	16,4	0,448	0,347	0,224
» зайца беляка	10,9	8,2	0,431	0,319	0,203
» рыси	8,5	11,9	0,332	0,263	0,193
кролика длинно-волосого под со-	7,0	8,3	0,319	0,241	0,163
боль	6,7	9,1	0,313	0,227	0,152
Шкура колонка	7,8	12,8	0,294	0,227	0,169
» ондатры	5,1	2,7	0,215	0,155	0,100
» белки	2,6	4,3	0,135	0,125	0,081
» сурка	1,7	5,6	0,090	0,084	0,066
» хомяка					
» суслика					

* Количество тепла можно также рассчитывать не в ваттах, а в калориях.

чая часть прибора — бикалориметр системы Г. М. Кондратьева представляет собой металлический цилиндр (диаметр 60 мм, высота рабочей части 250 мм), окруженный меховой оболочкой. Торцовые участки в целях сокращения теплопотерь выполняются из эбонита. Внутри бикалориметра размещено электрическое нагревающее устройство, позволяющее регулировать количество подводимого тепла, и введены термопары для замера температуры.

Бикалориметр размещается в аэродинамической трубе, в которой создается постоянная температура, а посредством вентилятора — определенная скорость воздуха (от 0 до 14 м/сек).

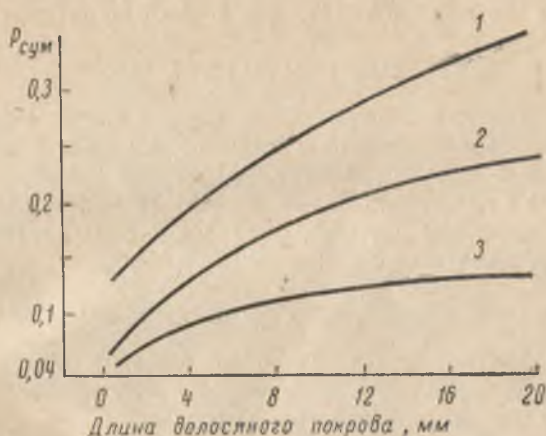


Рис. 105. Влияние длины волосяного покрова полутонкорунной овцы и скорости обдувания на тепловое сопротивление:

1 — $v = 0,1$ м/сек; 2 — $v = 5$ м/сек; 3 — $v = 11$ м/сек

Для равномерности обдувания предусмотрена возможность вращения испытуемого образца внутри аэродинамической трубы со скоростью 2 об/мин.

Поскольку комфортная температура человеческого тела равна 33°C , а температура зимой — около минус 20°C , то перепад температур составляет $50\text{--}55^{\circ}\text{C}$. Поэтому для создания указанной разности температур при рабочей температуре в аэродинамической трубе 20°C бикалориметр с меховым чехлом нагревают до 75°C . В дальнейшем через определенные промежутки времени записываются показания изменений температуры бикалориметра, отражающие темп его охлаждения. Чем выше теплозащитные показатели меха, тем, очевидно, скорость охлаждения бикалориметра уменьшается.

Из основных закономерностей теплопередачи следует, что изменение во времени логарифма разности температур бикалориметра и внешней среды происходит по линейной зависимости, причем угол наклона прямолинейного участка кривой охлаждения

характеризует темп охлаждения материала, который является величиной, обратно пропорциональной суммарному тепловому сопротивлению.

Данные испытаний теплозащитных свойств некоторых первосортных меховых шкур (хребтовой части) представлены в табл. 23.

С применением описанного способа определения теплозащитных свойств установлено влияние на теплозащитные свойства технологических факторов (например, стрижки, чесания, глаженья). На рис. 105 показано изменение суммарного теплового сопротивления $R_{\text{сум}}$ в зависимости от длины волосяного покрова полутонкорунных овец и скорости обдубания (по Ю. В. Игнатову).

3. ВЕСОВЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ШКУР

Вес шкур зависит от густоты и длины волосяного покрова, толщины и плотности кожной ткани, содержания в ней влаги, золы, дубящих и жирующих материалов. Вес 1 дм^2 каракуля составляет 11—13 г, меховой овчины — 9—11 г, шкур средних видов — кролика, кошки, нутрии, ондатры — 8—10 г, белки — 7 г, мелких грызунов, зайца беляка — 3—6 г.

4. ОБЪЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА

Чтобы охарактеризовать качество продукции, недостаточно быть хорошим товароведом, надо также уметь оценивать свойства шкур, пользуясь аналитическими методами.

Для анализа отбирают среднюю пробу от производственных партий «на выдержку». Шкуры с пороками, которые могут исказить результаты анализа, заменяют другими. Минимальное количество шкур в пробе для партии размером менее 1000 шкур принято 5 штук. Для партии размером от 1000 до 10 000 шкур количество шкур в пробе определяется по формуле $x = 0,15\sqrt{n}$; для партии размером свыше 10 000 шкур — по формуле $x = 0,1\sqrt{n}$, где x — количество шкур в пробе;

n — количество шкур в партии.

Для испытаний из шкур в установленном ГОСТ 9209—59 месте, отражающем усредненные показатели, вырезают участок для испытаний. Мелкие шкуры используют полностью. В ряде случаев для химического анализа пробы отрезают от краев шкуры.

Методы испытаний изложены в ГОСТ 9210—59, 9211—59, 9212—59, 9213—59, 938—45, 12609—67, 12610—67, 12611—67.

5. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ КОЖЕВОЙ ТКАНИ

Испытывают прочность кожной ткани и шва на разрыв, а также удлинение при растяжении (тягучесть). Эти определения осуществляют посредством динамометра (рис. 106). Из средней пробы

шкуры, с которой предварительно удален волос, штампом вырубают от 4 до 8 ремешков (рис. 107); толщемером (рис. 108) устанавливают среднюю толщину каждого из них. Ремешки подвергают растяжению на динамометре под действием возрастающей нагрузки; при этом на приборе вычерчивается кривая удлинения в зависимости от нагрузки, которую можно довести до разрыва образца (рис. 109).

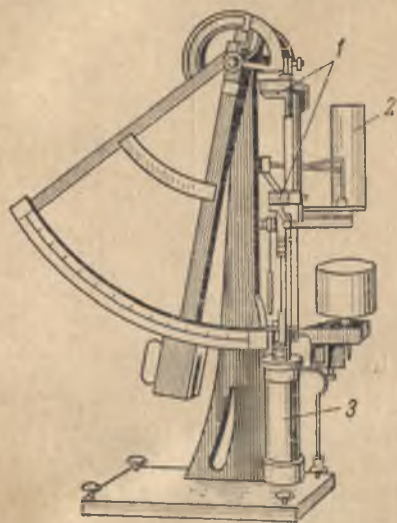


Рис. 106. Динамометр:

1 — зажимы; 2 — приспособление для вычерчивания кривой растяжения; 3 — приводной механизм

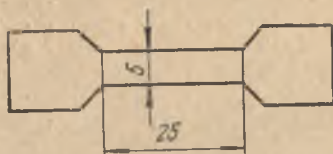


Рис. 107. Форма образца для испытания на динамометре

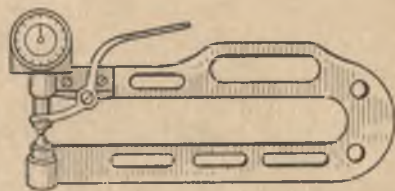


Рис. 108. Толщемер

Нагрузка в момент разрыва называется напряжением при разрыве и выражается в килограммах. Достигнутое растяжение называется удлинением при разрыве, величина которого выражается в процентах от первоначальной длины ремешка.

Шкуры с толстой кожаной тканью разрываются при более высокой нагрузке. Чтобы сравнивать прочность различных шкур, определяют предел прочности при растяжении, получаемый делением нагрузки при разрыве на поперечное сечение ремешка, выражаемый в $\text{кг}/\text{мм}^2$ (показатель напряжения). Примерные величины напряжения при разрыве и предела прочности при растяжении различных видов меха приведены в табл. 24.

Наиболее прочны шкуры овец и собаки, наименее прочны шкуры суслика, водяной крысы. При сравнении же величин пре-

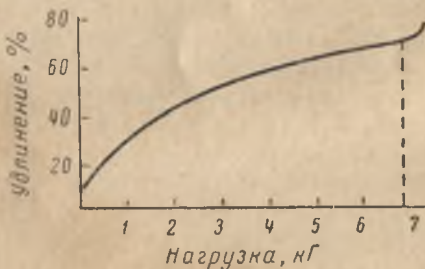


Рис. 109. Удлинение образца кожаной ткани кролика в зависимости от нагрузки

Средние данные прочности кожного покрова различных
видов меха

Вид меха	Напряжение при разрыве, кг	Предел прочности при растяжении, кг/мм ²
Овчина меховая	22	2
Шкура собаки	20	3
» кролика	12	2
» кошки	10	2,5
» белки	7	3,5
Каракуль	6	2
Шкура крота	4	2,5
Мерлушка	3	1,5
Шкура суслика	2,5	1,5
» водяной крысы	2	1,5

П р и м е ч а н и е. Ширина образца 10 мм.

дела прочности при растяжении различных видов меховых шкур видно, что шкура крота более прочна, чем овчина. Однако овчина характеризуется рыхлым расположением коллагеновых волокон и жировыми отложениями, шкуры же крота построены из плотно расположенных волокон. Это относится и к шкурам белки, имеющим плотный кожный покров, который по пределу прочности при растяжении занимает одно из первых мест.

Тягучесть шкуры оценивается путем ее растяжения вдоль и поперек. При этом обращают внимание на изменение контуров шкуры и в какой степени она противостоит деформирующему усилию. На динамометре производят испытание, аналогичное описанному выше: образец растягивается под действием нагрузки, меньшей, чем разрывающая. Для установления величины удлинения используется приведенная на рис. 109 кривая растяжения.

Этот показатель носит название *удлинение при заданной нагрузке* и выражается в процентах от первоначальной длины образца. Величину удлинения можно определять при заданной величине напряжения, выраженную в кг/мм².

Существенное значение для качества шкуры имеет и способность сохранить приданную ей форму после растягивания. Если шкуры эластичны («резины»), может произойти искажение фасона изделия. Поэтому для скорняжного производства требуется сохранение шкурами приданной им формы после того, как их растянули в желаемом направлении.

Это свойство определяется динамометром, путем измерения остаточного и эластического удлинений. Испытуемый образец растягивается под действием определенной нагрузки, затем нагрузку уменьшают. Чем выше эластичность

образца, тем больше он сокращается и, наоборот, чем образец пластичнее, тем меньше он сокращается. Пластическое (остаточное) удлинение также характеризует тягучесть шкуры и способность сохранять приданную ей форму; по эластическому удлинению судят об упругих свойствах кожаной ткани. Оба вида удлинения выражаются в процентах от первоначальной длины образца.

Продубленные шкуры характеризуются более высокими цифрами эластических удлинений; выделка квашением повышает пластичность, а процессы крашения ее снижают (табл. 25).

Т а б л и ц а 25

Средние данные пластичности кожного покрова различных видов меха

Вид меха	Удлинение при нагрузке 2 кг, %		
	полное	остаточное	эластическое
Шкуры кролика выделанные	51	34	17
» » крашенные	44	25	19
» белки	33	25	8
Овчина крашенная	27	17	10
Шкуры собаки выделанные	20	16	4

П р и м е ч а н и е. Ширина образца 10 мм.

Используя кривую удлинения образцов, можно оценить прочность лицевого слоя, что особенно важно для характеристики меховой овчины и шкур каракулево-мерлушковой группы. В момент растаскивания лицевого слоя кривая удлинения дает смещение, по которому определяют нагрузку, вызвавшую его разрушение.

Используя специальные зажимы к динамометру, можно определять прочность и тягучесть кожаной ткани без выштамповывания из нее ремешков. Установленный участок шкуры закрепляют в зажимах и растягивают до определенной заданной нагрузки. Если при этом не происходит разрыва кожаной ткани, она считается удовлетворяющей установленному нормативу прочности. Одновременно определяется и величина удлинения.

Посредством динамометра можно оценивать прочность шва. Для этого из шкуры вырезают полоску размером 8×4 см, разрезают ее в желаемом направлении, сшивают на скорняжной машине и испытывают, как описано выше.

Т е м п е р а т у р а с в а р и в а н и я характеризует продубленность кожаной ткани. Шкуры, прошедшие обработку пикелеванием или квашением, в увлажненном состоянии не выдерживают температуру выше $42-45^{\circ}\text{C}$. Они ослабевают, грубеют и не пригодны для изготовления изделий.

Чем выше температура, которую выдерживает шкура, тем сохранность мехового изделия при носке повышается. Кожаная

ткань способна поглощать из воздуха влагу тем больше, чем ниже ее продубленность. Если выдерживать шкуры при высокой влажности воздуха и повышенной температуре, хотя и меньшей, чем температура сваривания, прочность их будет снижаться. Это может произойти при сушке шкур, правке скроев, крашении анилином (действие высокой температуры усугубляется анилиновой солью и окислителями).

При высокой температуре сваривания возможность повреждения шкур в обработках меньше.

Намокаемость определяют путем взвешивания кусочка остриженной шкуры до и после 2- или 24-часового выдерживания в воде. Кроме общего количества поглощенной влаги важны изменения, происходящие в шкуре после высыхания. Если она утратит пластические свойства и мягкость, ценность ее будет незначительна.

В табл. 26 сопоставляется намокаемость кожаной ткани различной продубленности и ее характеристика после высушивания.

Т а б л и ц а 26

Влияние продубленности (температура сваривания) на намокаемость и свойства шкуры козлика после высушивания

Метод обработки	Температура сваривания, °C	Намокаемость 2-часовая, %	Оценка шкур после увлажнения и высушивания
Мягчение — пикелевание, жирование	44	224	Распикелевана, грубая, жесткая
Сернокислосое пикелевание, жирование	45	250	То же
Мягчение — пикелевание, хромоалюминиевая обработка и жирование	52	170	Распикелевана, менее грубая, практически испорчена
Квашение, дубление и жирование	67	90	Снижена мягкость, но может считаться неповрежденной
Квашение, дубление и жирование	80	85	Качество сохранено

При нормальной продубленности (температура сваривания около 70° C) намокаемость шкур минимальная и шкуры устойчивы к воздействию влаги.

Если продубленность не достигнута, устойчивость шкур к увлажнению уменьшается.

Низкая устойчивость шкур пикельной выделки к воздействию влаги проявляется при правке в скорняжном производстве.

Например, смачивание шкур козлика раствором поваренной соли, алюминиевых квасцов и глицерина увеличивает их удлинение по сравнению с несмоченными шкурами на 23%, остаточное

удлинение на 34%; смачивание же водой соответственно снижает удлинение на 19% и остаточное удлинение на 30%.

На пластинах из шкур кролика под котик, т. е. прошедших дубление, смачивание водой понижает мягкость и вызывает усадку площади на 4%; при увлажнении эмульсией этого не наблюдается.

6. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ КОЖЕВОЙ ТКАНИ

Путем определения некоторых химических показателей меховых шкур косвенным образом можно предугадывать их «поведение» в условиях носки изделий, сшитых из этих шкур. В связи с этим ряд химических показателей нормированы ГОСТ на пушно-меховые полуфабрикаты. К этим показателям относятся: влагосодержание, кислотность, зольность, содержание минеральных солей (в том числе хромовых), содержание жировых веществ.

Содержание влаги в кожной ткани определяют высушиванием измельченного образца до постоянного веса; выражается показатель в процентах к взятой навеске.

Влажности воздуха 50—60% соответствует влажность кожной ткани 12—14%. С повышением влажности воздуха, содержание влаги в кожной ткани возрастает в силу ее гигроскопичности.

При увеличении содержания в кожной ткани поваренной соли гигроскопичность повышается, с возрастанием прожированности и продубленности — снижается. Продубленные или окрашенные шкуры менее гигроскопичны, чем шкуры пикельной выделки.

Увеличение влаги в кожной ткани повышает вес изделия и уменьшает его устойчивость в эксплуатации.

Длительное хранение влажных шкур, особенно плотно упакованных, может привести к развитию плесени.

Кислотность шкуры устанавливают путем вымывания из нее кислоты и определения pH раствора. Свободная кислота, содержащаяся в кожной ткани, с течением времени вызывает снижение ее прочности, а также прочности ниток в швах (табл. 27).

Таблица 27

Влияние метода выделки на прочность кожной ткани кролика и прочность шва при хранении в течение года

Метод выделки	Снижение в % к первоначальным данным			
	pH водной вытяжки	напряжения при разрыве	предела прочности	прочности ниток шва
Пикельно-жировой без дубления	2,55	37	34	69
То же, с хромовым дублением . .	3,33	снижения нет		50

Имеются указания, что меха, обработанные серноокислым пикельным раствором, сохраняются 5—10 лет, выделанные квашением — до 30 лет.

Чем ближе к нейтральной величина рН водной вытяжки, тем выше устойчивость шкуры к различным эксплуатационным воздействиям. Выпуск шкур, особенно в натуральном виде, при рН водной вытяжки меньше 3 недопустим.

Содержание золы определяют путем сжигания образцов и установления веса остатка. В состав золы входит до 90% поваренной соли, хромовые соли и ряд других минеральных веществ, введенных в шкуру при обработке.

Поваренная соль увеличивает гигроскопические свойства кожной ткани, сохраняя ее пластичность. На меховой овчине повышается прочность лицевого слоя. При избытке соли шкура несколько грубеет и утяжеляется. Поэтому содержание в шкуре золы (зольность) ограничивается в настоящее время в пределах не выше 6—8%. Чем продубленнее шкура, тем меньше поваренной соли она должна содержать.

Продубленность кожной ткани оценивается по содержанию в ней хромовых солей. Их избыточное количество повышает эластичность и усадку площади, снижает прочность на разрыв. Последнее имеет значение для шкур с тонкой и ослабленной кожной тканью. Хромовых солей следует вводить в кожную ткань столько, сколько необходимо для получения продубленности, характеризуемой установленной температурой сваривания (около 70° С). Такая продубленность достигается при содержании в кожной ткани окиси хрома 0,6—1,5%. Для шубной овчины содержание окиси хрома устанавливают до 3,5% и температуру сваривания не менее 80° С.

Содержание жира определяют посредством экстрагирования образца эфиром, дихлорэтаном или другими растворителями. При малом содержании жира шкуры получаются жесткие, с плохой тягучестью; при избыточном — грубые, утяжеленные и засаленные. Поэтому содержание жира в шкурах устанавливается 16—25%.

При создании методов обработки стремятся к тому, чтобы ввести в шкуру необходимые материалы в строго ограниченных количествах. Лишь при этом условии продукция будет обладать высокими эксплуатационными свойствами.

7. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ВОЛОСЯНОГО ПОКРОВА

Природные свойства волосяного покрова, определяемые блеском, мягкостью и упругостью волоса, своеобразием извитости и окраски оцениваются обычно в практике на глаз и на ощупь, так как их затруднительно измерять в цифровых величинах.

В исследовательских работах мягкость волоса иногда оценивают по показателю мягкости (K_m), представляющему собой отношение толщины волоса (в $\mu\text{м}$) к его длине (в мм).

Чем тоньше или длиннее волос, тем он мягче, соответственно чему величина K_m становится меньше. Данные измерений мягкости волосяного покрова приведены в табл. 28.

Т а б л и ц а 28

Показатель мягкости волосяного покрова шкур
белки и лисицы

(по Б. Ф. Церевитинову)

Вид шкур	Характеристика волосяного покрова	K_m
Шкуры белки:		
якутского кряжа	Особо шелковистый	3,0
обского »	Средней шелковистости	3,2
амурского »	Грубоватый	3,6
западного »	Грубый	4,6
Шкуры лисицы:		
якутской	Шелковистый	1,3
западно-сибирской	Грубоватый	1,6
ташкентской	Грубый	2,2

Прочность и удлинение волоса при растяжении не отражает эксплуатационные показатели продукции, поскольку подобному воздействию при носке изделий он не подвергается. Однако эти испытания позволяют судить о влиянии различных обработок на свойства волосяного покрова. Имеются данные, что любые методы крашения (окислительными, кубовыми и кислотными красителями) в равной мере на 2—3% повышают прочность волоса по сравнению с неокрашенным. Крашение кубовыми красителями по прямому ходу создает меньшую прочность при большем удлинении, чем в случае облагораживания до крашения (из исследований Н. И. Клягиной). Об изменении прочности волоса на операциях облагораживания изложено выше.

Блеск волосяного покрова можно измерять прибором, разработанным ВНИИМП. Предварительные испытания показали пригодность прибора для лабораторных работ по определению блеска меховой овчины путем оценки ее способности отражать или рассеивать световые лучи.

Прочность окраски к свету (светостойчивость) в зависимости от рецептуры крашения может изменяться в широких пределах. Например, волос, окрашенный в черный цвет меховыми красителями черным Д и коричневым Т, краснеет за несколько часов, окрашенный черным Д и пирокатехином выдерживает без существенных изменений 75—100 ч облучения.

Светоустойчивость окраски определяют посредством федометра (рис. 110), в котором шкуры подвергаются облучению вольтовой дугой (или другим излучателем). Облучение на федометре в течение 1 ч равноценно примерно часовому воздействию солнечного света летом в полдень в средних широтах.

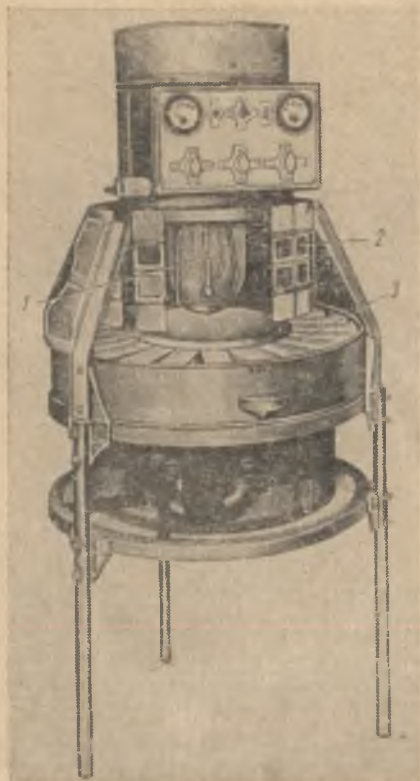


Рис. 110. Прибор для определения устойчивости окраски к свету (федометр):

1 — осветитель; 2 — кассеты; 3 — увлажнитель

Светоустойчивость выражается в баллах. Например, для черного цвета баллом 5 оцениваются образцы, не изменившие окраски; балл 4 характеризует еле видимое изменение тона, балл 3 — заметное изменение; практически допустимая светоустойчивость характеризуется баллом 5 за 75 ч облучения.

Маркость волосяного покрова определяют на приборе ПОМ-3 (рис. 111) посредством трения о вращающийся лист белой бумаги при постоянном давлении и установленном количестве оборотов (150 в одну сторону и столько же в противоположную). Чем больше загрязнена шкура, тем пятно на бумаге заметнее.

Маркость оценивается в баллах в соответствии с эталонами, т. е. образцами бумаги, несущими пятна установленной интенсивности.

Балл маркости устанавливается фотометрическими приборами коэффициента отражения света. Одному баллу соответствует коэффициент отражения 94; предельно допустимым

трем баллам — 91. На том же приборе определяется прочность окраски кожаной ткани шубных овчин.

Прочность пленочных покрытий при покрывном крашении испытывается по показателю сухого и мокрого трения о миткаль. При установленном числе оборотов прибора ПОМ-3 пленка не должна стираться.

Выпрямленность волоса меховой овчины может быть оценена путем выдерживания образца шкуры в парах кипящей воды. Время, в течение которого произошло закручивание и

потеря блеска волосяного покрова, может служить показателем качества облагораживания. В настоящее время разрабатывается прибор для более точного определения этого показателя.

Химические показатели для оценки качества волосяного покрова недостаточно разработаны, вследствие чего они не используются для оценки качества готовой продукции и не предусмотрены по этой причине стандартом.

Исключение представляет лишь показатель за жиренности волоса. При большой за жиренности волосяной покров слипшийся, имеет повышенную маркость, засаленность, поэтому допустимое содержание жира ограничивается в пределах не более 2—3% (для шубной овчины — до 4%).

Оценка полноты удаления свободного неокисленного красителя черного для меха Д производится по индаминовой реакции, основанной на возникновении сине-зеленого окрашивания вследствие образования индамина при окислении парафенилендиамин хлорным железом в присутствии анилина.

В лабораторной практике все большее применение находят химические методы оценки изменений устойчивости волоса при различных обработках. К ним относятся: оценка степени устойчивости его к действию растворов 0,1 н. КОН, бисульфит-мочевины, тиогликолевой кислоты. Имеется в виду, что волос, прошедший ту или иную обработку, например крашение или облагораживание, покажет различную устойчивость к воздействию в стандартных условиях указанных выше реагентов.

Например, волосяной покров, облагороженный кислотнo-формалиновым способом, по сравнению с натуральным волосом, имеет растворимость в 0,1 н. КОН ниже на 31%, в тиогликолевой кислоте — на 68%. Крашение окислительными красителями снижает по сравнению с неокрашенным волосом растворимость в указанных веществах соответственно на 3 и 57%.

Эти данные, в увязке с показателями механических испытаний волоса, о которых изложено выше, позволяют делать определенные заключения об изменениях химических свойств волоса, в частности о возникновении жестких связей в его структуре.

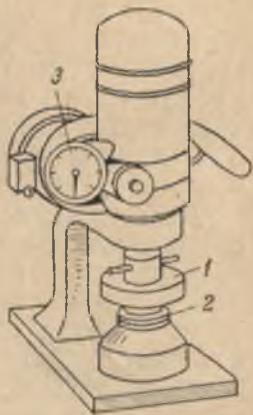


Рис. 111. Прибор для определения маркисти ПОМ-3:

1 — трущая поверхность;
2 — столик для закрепления образца; 3 — счетчик оборотов

8. СТАНДАРТИЗАЦИЯ ПРОДУКЦИИ

Требования, предъявляемые к качеству пушно-меховых шкур и шубной овчины, приводятся в государственных стандартах (ГОСТ). В этих документах описаны показатели, определяющие свойства волосяного покрова, кожной ткани и шкуры в целом. Дается характеристика видов шкур, на которые распространяется стандарт, породных и кражевых подразделений, естественной расцветки, искусственной окраски и отделки.

Наибольшее внимание уделяется подразделению шкур по сортам и дефектам. Для большинства видов пушнины сортность обусловлена степенью развития волосяного покрова. К первому сорту относятся шкуры с развившимся, густым волосяным покровом; шкуры с извитым волосяным покровом сортируются в основном по форме завитков. Сортность шубных овчин определяется в зависимости от количества различных дефектов, имеющих на шкуре.

Дефектность пушно-меховых шкур оценивается отдельно, как самостоятельный признак качества, поскольку нельзя считать равнозначными шкуры с полноценным волосяным покровом и наличием каких-либо недостатков обработки и шкуры с редким, почти без пуха волосяным покровом (третьего сорта), но бездефектных.

Меховые шкуры подразделяются на нормальные и на дефектные (обычно малого дефекта — А, среднего — Б и большого — В) в зависимости от количества швов на кожной ткани, наличия отверстий, плешин, прострожек, битости ости, закусов и т. д. Дефекты учитываются в линейных единицах измерения (швы, ломины), единицах площади (отверстия, плешины), в количестве штук (вихрастость).

Обычно шкуры подразделяются на два—четыре сорта. Каракуль с весьма разнообразной формой извитости волосяного покрова сортируют на 30 сортовых подразделений. Так же как и по невыделанным шкурам (см. гл. III), устанавливается система скидок от стоимости шкур первого сорта, нормальных. Шубные овчины подразделяются на четыре сорта.

В стандартах дается описание основных товароведческих показателей меховых шкур — мягкости и тягучести кожной ткани, блеска, чистоты и рассыпчатости волосяного покрова, способов исполнения швов. Предусматриваются некоторые объективные показатели физико-механических свойств и химического состава, которым должны удовлетворять обработанные шкуры. Об этих показателях было изложено выше.

Заключительная часть стандарта содержит изложение способов маркировки, вязки и упаковки, транспортировки и условий хранения шкур.

ЛИТЕРАТУРА

Аронина Ю. Н., Ефремова П. Я. Технология меха, Гизлегпром, 1963.

Бабакина В. Г. Применение ферментов в производстве кожи, Ростехиздат, 1962.

Булгаков Н. В. Технология шубной овчины, Гизлегпром, 1948.

Виноградов А. П., Кедрин Е. А., Церевитинов Б. Ф. Кожевенно-обувные, пушно-меховые и овчинно-шубные товары, Госторгиздат, 1962.

Егоркин Н. И., Мамедов М. А., Рохваргер О. Д., Формальдегидное дубление, Гизлегпром, 1957.

Елисеева В. И. Полимерные пленкообразователи для отделки кож, Ростехиздат, 1961.

Зайдес А. Л. Структура коллагена и ее изменения при обработках, Ростехиздат, 1960.

Кавказов Ю. Л. Взаимодействие кожи с влагой, Гизлегпром, 1962.

Каплин А. А. Советская пушнина, Внешторгиздат, 1962.

Каплин А. А. Пушной рынок капиталистических стран, Внешторгиздат, 1965.

Коган И. М. Химия красителей, Госхимиздат, 1956.

Краснов К. А. Руководство по крашению шубной овчины, Гизлегпром, 1947.

Кузнецов Б. А. Основы товароведения пушно-мехового сырья, Заготиздат, 1952.

Кузнецов Б. А. Каракуль и смушка, Заготиздат, 1956.

Мартынов С. Ф., Новиков Е. М. Меховое производство за годы советской власти, БТИ МЛП СССР, 1957.

Мащков А. Н. Меховая и шубная овчина, Гизлегпром, 1963.

Мендельсон Д. А. Химия облагораживания, отбеливания и крашения меха, изд-во «Легкая индустрия», 1965.

Михайлов А. Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления, Гизлегпром, 1953.

Родионов А. М. Крашение меха, Гизлегпром, 1963.

Справочник по меховой и овчинно-шубной промышленности, Гизлегпром, т. I, 1954; т. II, III, 1959.

Стефанович И. П., Пурим Я. А. Основы технологии меха, Гизлегпром, 1956.

Страхов И. П., Аронина Ю. Н., Гайдаров Л. П., Головтеева А. А., Чернов Н. В., Шестакова И. С. Химия и технология кожи и меха, изд-во «Легкая индустрия», 1964.

Чекалин М. А. Химия и технология органических красителей, Госхимиздат, 1956.

Шахет Г. П. Оборудование и механизация меховых фабрик, изд-во «Легкая индустрия», 1966.

Якобсон А. М. Красители для меха, Гизлегпром, 1953.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к третьему изданию	3
Введение	5
Глава I. Микроскопическое и электроноскопическое строения шкуры	9
1. Строение кожной ткани	—
2. Строение волосяного покрова	14
3. Строение волоса	16
4. Смена волосяного покрова	18
Глава II. Химический состав и свойства шкур	20
1. Белковые вещества	—
2. Аминокислоты	21
3. Полипептиды	28
4. Свойства белковых веществ	33
5. Классификация белков	35
6. Белки шкуры	36
7. Коллагены	37
8. Эластины и ретикулины	41
9. Кератины	42
10. Пигменты волосяного покрова	46
11. Жировые вещества и минеральные соли шкуры	47
Глава III. Товарные свойства пушно-мехового сырья и шубной овчины	50
1. Меховое сырье	51
2. Пушнина	58
3. Шкуры морских животных	62
4. Первичная обработка шкур	63
5. Хранение сырья	65
6. Сырьевые стандарты	66
Глава IV. Основные условия построения технологического процесса обработки шкур	67
1. Комплектование производственных партий	68
2. Построение технологического процесса обработки шкур	—
3. Типовые схемы обработки шкур	70
Глава V. Отмока и мездрение	72
1. Набухание при отмоке	73
2. Роль микроорганизмов	74
3. Температура отмочного раствора	77
4. Смена отмочного раствора	—
5. Применение химических ускорителей отмоки	—

6. Антисептики	79
7. Жидкостный коэффициент	80
8. Механические воздействия в процессе отмоки	—
9. Оборудование для жидкостных обработок	81
10. Мездрение, разбивка и строгание	82
11. Способы отмоки и мездрения	86
12. Контроль отмоки	87

✓ Глава VI. Обезжиривание —

1. Основные положения теории обезжиривания	88
2. Обезжиривание поверхностно-активными веществами	91
3. Моющее действие поверхностно-активных веществ	92
4. Режим удаления загрязнений поверхностно-активными веществами	94
5. Обезжиривание жирорастворителями	98
6. Адсорбционный метод обезжиривания	100

✓ Глава VII. Пикелевание —

1. Взаимодействие белков с кислотами	101
2. Механизм кислотного набухания	102
3. Набухание в кислотно-солевых растворах	106
4. Режим пикелевания	108
5. Способы пикелевания и контроль процесса	113

Глава VIII. Квашение и мягчение 114

1. Особенности действия квасильного раствора	115
2. Зерно злаков и мука	—
3. Ферменты	116
4. Превращения углеводов	120
5. Микроорганизмы квасильного раствора	—
6. Углеводы и кислоты квасильного раствора	123
7. Газообразование	125
8. Окислительно-восстановительные процессы	—
9. Распад белковых веществ	126
10. Действие квасильного раствора на кожу	—
11. Способы квашения	127
12. Способы мягчения	128
13. Дефекты и контроль квашения	129

✓ Глава IX. Дубление 130

1. Дубление соединениями хрома	131
2. Комплексные соединения хрома	132
3. Основные соединения хрома и величина основности	134
4. Теория хромового дубления	136
5. Способы дубления солями трехвалентного хрома	137
6. Двухвалентное дубление хромом	142
7. Дубление соединениями алюминия	144
8. Дубление формалином	145
9. Дубление сульфитцеллюлозным экстрактом	147

1 Глава X. Жирование 149

1. Жирующие материалы	151
2. Способы жирования	154
3. Приготовление жирующей эмульсии	158
4. Жирование намазным способом	159
5. Жирование окуночным способом	160
6. Жирование в кулачной мялке	161
7. Дефекты жирования и контроль	—

Глава XI. Красители для меха и шубной овчины	162
1. Теория образования цвета	—
2. Общее представление о красителях	164
3. Взаимодействие красителей и окрашиваемых объектов	167
4. Основные требования, предъявляемые к красителям для окрашивания меховых шкур	168
5. Классификация синтетических красителей	170
Глава XII. Подготовка полуфабриката к крашению	172
1. Уморение (нейтрализация)	173
2. Отбеливание волосяного покрова	176
3. Протравление	178
4. Протравление хромпиком при крашении окислительными красителями	181
5. Протравление солями железа и меди	187
Глава XIII. Крашение волосяного покрова окислительными красителями	189
1. Исходные материалы	—
2. Образование окрашенных соединений	198
3. Выполнение крашения окислительными красителями	206
4. Способы крашения окислительными красителями	211
5. Крашение анилиновой солью	215
6. Обработка шкур после крашения	219
7. Техника проведения промывки и солки	220
Глава XIV. Крашение волосяного покрова кубовыми и кислотными красителями	221
1. Крашение кубовыми красителями	—
2. Номенклатура кубовых красителей	222
3. Выполнение крашения кубовыми красителями	225
4. Крашение кислотными красителями	229
5. Номенклатура кислотных красителей	230
6. Выполнение крашения кислотными красителями	231
Глава XV. Крашение кожаной ткани	233
1. Крашение водорастворимыми красителями	233
2. Номенклатура кислотных и прямых красителей	234
3. Крашение кислотными и прямыми красителями	236
4. Покрывное крашение кожаной ткани	238
Глава XVI. Крашение растительными и минеральными красителями	242
1. Крашение растительными красителями	242
2. Крашение минеральными красителями	245
Глава XVII. Сушка	245
1. Процессы, происходящие при испарении влаги	246
2. Условия испарения влаги	247
3. Режим сушки шкур	251
4. Сушильные установки	253
5. Контроль сушки	257
Глава XVIII. Отделка меховых шкур и шубных овчин	257
1. Откатные операции	257
2. Режим откатки	259
3. Отделка кожаной ткани	261

4. Механическая отделка волосяного покрова	263
5. Термохимическая отделка волосяного покрова	268
6. Последовательность операций отделки	272
Глава XI/X. Товарные свойства продукции	275
1. Износоустойчивость волосяного покрова	—
2. Теплозащитные свойства шкур	277
3. Весовые показатели шкур	280
4. Объективные методы оценки качества	—
5. Физико-механические методы испытания кожаной ткани	—
6. Химические методы испытания кожаной ткани	285
7. Методы испытания волосяного покрова	286
8. Стандартизация продукции	290
Литература	291

Игорь Петрович Стефанович
ТЕХНОЛОГИЯ МЕХА

Редактор *А. В. Грачева*
Техн. редакторы: *Г. А. Виноградова*
и *И. З. Золотарева*
Корректор *А. Д. Сизова*
Переплет художника *В. Е. Тренцова*

Т-14314 Сдано в набор 18/V 1967 г.
Подписано к печати 29/IX 1967 г.
Формат 60×90^{1/16}
Объем 18,5 печ. л. Уч.-изд. л. 18,09
Тираж 5000 экз. Цена 80 коп.
Изд. № 691 Зак. № 1613
Тем. план 1967 г. № 47
Бумага типографская № 2

Ленинградская типография № 6
Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР,
Ленинград, ул. Моисеенко, 10