

ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБІВ ВИГОТОВЛЕННЯ, СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ШКІРЯНОГО ПЕРГАМЕНТУ

Під час експлуатації, зберігання та старіння шкіряних матеріалів важливо знати, за яких умов вони виготовлені і яким чином ці умови впливають на їх стан. Робота присвячена дослідженню способів виготовлення, структури та властивостей шкіряного пергаменту, пошуку прийнятних методів його аналізу. Експериментально встановлено вплив одного старовинного та трьох сучасних способів виготовлення на показники хімічного аналізу, фізико-механічних випробувань та структуру пергаменту з овечої сировини. Одержані результати будуть враховані при удосконаленні технології виготовлення пергаменту різного цільового призначення, а також при дослідженні властивостей сучасних та стародавніх шкіряних матеріалів.

Ключові слова: пергамент, спосіб виготовлення, структура, властивості.

T.O. KOLESNYK, O.A. ANDREYEVA, L.A. MAISTRENKO

Kyiv National University of Technologies and Design

RESEARCH OF MANUFACTURING METHOD, STRUCTURE AND PROPERTIES OF LEATHER PARCHMENT

During operation, storage and aging of leather materials important to know the conditions under which they are made and how these conditions affect their substance. The work is devoted to research methods of production, structure and properties of leather parchment, finding suitable methods of its analysis. Experimentally influence of one of the ancient and three modern methods of manufacturing on indices of chemical analysis, physical and mechanical testing and structure of sheep parchment materials was found. The results will be included in the improvement of manufacturing technology parchment different purpose, and the study of the properties of modern and ancient leather materials.

Keywords: parchment, method of manufacture, structure, properties.

Вступ

На сьогоднішній день з трьох, найбільш поширених форм написання інформації (папірусу, пергаменту і паперу) шкіряний пергамент є найбільш міцним і стійким до старіння та зносу. У фондах архівів, бібліотек, музеїв і приватних колекціях зберігається чимало пам'яток давньої писемності на пергаменті [1, 2].

Пергамент є одним із стародавніх матеріалів у вигляді спеціально оброблених недублених шкір із шкур різних, переважно молодих, свійських тварин (овець, кіз, корів, кролів) та диких звірів (оленів, білок) [3, 4]. Це абсолютно унікальний шкіряний матеріал, який суттєво відрізняється від інших видів шкіри як за своєю структурою, так і за властивостями, що зумовлено багатьма вихідними чинниками та умовами обробки [2, 5].

Аналіз літератури виявив, що вивченням пергаменту займалися багато вчених і більшість робіт присвячена дослідженню властивостей стародавнього пергаменту [2–6]. Основними проблемами пергаменту були і залишаються формування та збереження у часі його властивостей, вирішення яких неможливе без обґрунтованого, принципового підходу

Не зважаючи на те, що у наш час застосування пергаменту більш обмежене, попит на цей вид шкіри не зник: так, парламентські акти у Великій Британії, як і раніше, друкуються на високоякісному пергаменті (так званому «веллумі» чи «велені»); пергамент використовується для виготовлення музичних інструментів, деяких деталей машин, палітурок книжок, жіночих прикрас, стильних абажурів для світильників, сувенірних виробів, реставрації книжкових раритетів тощо [7, 8]. Разом з тим, проблемами відновлення стародавньої або розробки нової технології цього специфічного виду шкіри останні десятиліття майже ніхто не займався, за винятком обмеженого кола фахівці [5, 9–13], тому наявність прогалин в цій області дозволила обґрунтувати мету роботи, окреслити завдання для її реалізації. Не менш вагомим аргументом для обрання теми було й те, що при виготовленні пергаменту (без дублення і традиційного оздоблення) не передбачено використання шкідливих для навколишнього середовища сполук хрому, барвників, фенолів, органічних розчинників тощо.

З урахуванням викладеного метою роботи було дослідити відомі способи виготовлення та властивості пергаменту, знайти прийнятні методи його аналізу для формування методологічного підходу до удосконалення технології обробки, створення об'єктивної оцінки цього специфічного біоматеріалу.

За об'єкт дослідження обрали технологічні процеси виготовлення стародавнього і сучасного пергаменту, предмет дослідження – структуру та властивості шкіри, виготовленої за певною технологією.

Експериментальна частина

Під час роботи застосували традиційні, поширені у шкіряно-хутровому виробництві методи хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань; сучасний аналітичний метод – оптичну мікроскопію, а також статистичну обробку експериментальних даних. При цьому задіяли наступні типи лабораторного обладнання: ваги лабораторні електронні Axis AD 200; сушильну шафу SNOL 67/350; муфельну піч SNOL

8.2/1100; розривну машину РМ-30-1; рН-метр Seven Compact; цифровий мікроскоп MICROMed XS 3330 (до 1600x).

У попередніх дослідженнях [8] визначали властивості шкіряного пергаменту у вигляді промислових зразків зі шкур великої рогатої худоби (ВРХ), що були виготовлені за сучасною технологією у виробничих умовах і призначалися для виробництва абажурів для світильників. На даному етапі аналізували чотири відомі способи виготовлення (табл. 1) та зразки шкіряного пергаменту, одержані за цими способами з овечої сировини мокросоленого способу консервування у лабораторних умовах: група I – стародавній спосіб [5]; група II – сучасний спосіб (А.с. 260074 СССР, 1970 [11]); група III – сучасний спосіб (А.с. 704990 СССР, 1979 [12]); група IV – сучасний спосіб (виробнича технологія).

Таблиця 1

Особливості способів виготовлення дослідних зразків пергаменту

Група	Відмочування	Зоління		Знезолування	Пікелювання	Вибілювання	Пластифікація*
		I стадія	II стадія				
1	2	3	4	5	6	7	8
I	вода - 400 %	вода - 400 % гідроксид кальцію – 20 г/л	вода - 400 % гідроксид кальцію - 20 г/л	вода - 400 % сульфат амонію - 3%	–	–	–
II	вода - 400 % сульфід натрію - 0,8 г/л	вода - 400% сульфід натрію - 10 г/л гідроксид кальцію - 15 г/л	–	вода - 400 % сульфат амонію - 3%	–	–	+
III	вода - 400 %	вода - 400 % гідроксид кальцію - 10 г/л	–	вода - 400 % сульфат амонію - 3%	–	хлорне вапно - 8 г/л	–
IV	вода - 400 % карбонат натрію - 1,2 % неон. ПАР - 0,3 %	вода - 400 % гідроксид кальцію – 25 г/л сульфід натрію - 10 г/л	–	вода - 400 % 1. сульфат амонію - 0,5 % 2. сульфат амонію - 4,0 %	вода - 200 % хлорид натрію - 6,0 % сірчана кислота - 1,2 %	–	+

Примітка: витрата гліцерину – 2,6 %.

Характерними ознаками овчини у порівнянні зі шкурами ВРХ, є менша міцність, сильна тягучість, велика пухкість та жирність шкірної тканини, що зумовлено особливою будовою овчих шкур. Дерма овчини має чіткий поділ на сосочковий та сітчастий шари, при цьому товщина сосочкового шару здебільшого переважає товщину сітчастого шару. Сосочковий шар овчих шкур сильно розпушений через велику кількість волосяних сумок, сальних і потових залоз, а також м'язів, що піднімають волос. У шкурах молодняка сосочковий шар більш розвинений, ніж у шкурах дорослих тварин. Сітчастий шар овчини утворений з тонких колагенових волокон, які порівняно зі шкурами інших тварин укладені менш щільно і переважно горизонтально [14]. Разом з тим, з овчини виготовляють високоякісний пергамент для рукописів, галантерейних виробів тощо.

Показники вихідної овечої сировини: температура зварювання 58,5 °С; масова частка води 51,5 %.

За тактильно-візуальною оцінкою дослідні зразки пергаменту з овчини відрізнялись від промислових зразків з коров'ячої сировини меншою прозорістю та білувато-сірим кольором (рис. 1).

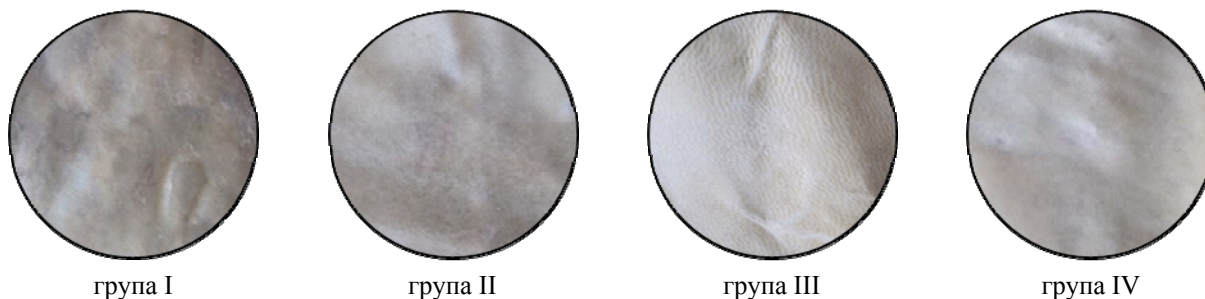


Рис. 1. Фотографії дослідних зразків пергаменту

Певні відмінності спостерігались і між зразками пергаменту окремих дослідних груп; так, найбільш

приємними на дотик виявилися зразки групи III, у яких чітко прослідковується фактура лицьової поверхні, вони найбільш приємні на дотик, мають світлу, чисту лицьову поверхню. Найменш привабливими візуально, а на дотик більш грубими були зразки пергаменту групи I, вироблені за стародавнім способом без пластифікації гліцерином.

Результати мікроскопічних досліджень дослідних зразків пергаменту наведено нижче (рис. 2; зрізи були зафарбовані спочатку фуксином кислотним, а потім метиленовим синім; загальне збільшення 40x):

- група I: структура шкірної тканини однорідна, досить щільна; не видно ані волосяних цибулин, ані залишків волосся та продуктів розпаду білків;
- група II: структура зразків більш пухка, ніж у групі I; можна побачити залишки волосся та волосяні цибулини;
- група III: структура шкірної тканини однорідна, найщільніша з усіх зразків; не видно ані волосяних цибулин, ані залишків волосся чи продуктів розпаду білків;
- група IV: видно розшарування між сосочковим та сітчастим шарами, що може бути однією з причин низької міцності зразків; ані цибулин, ані волосся, ані залишків продуктів розпаду білків не видно.

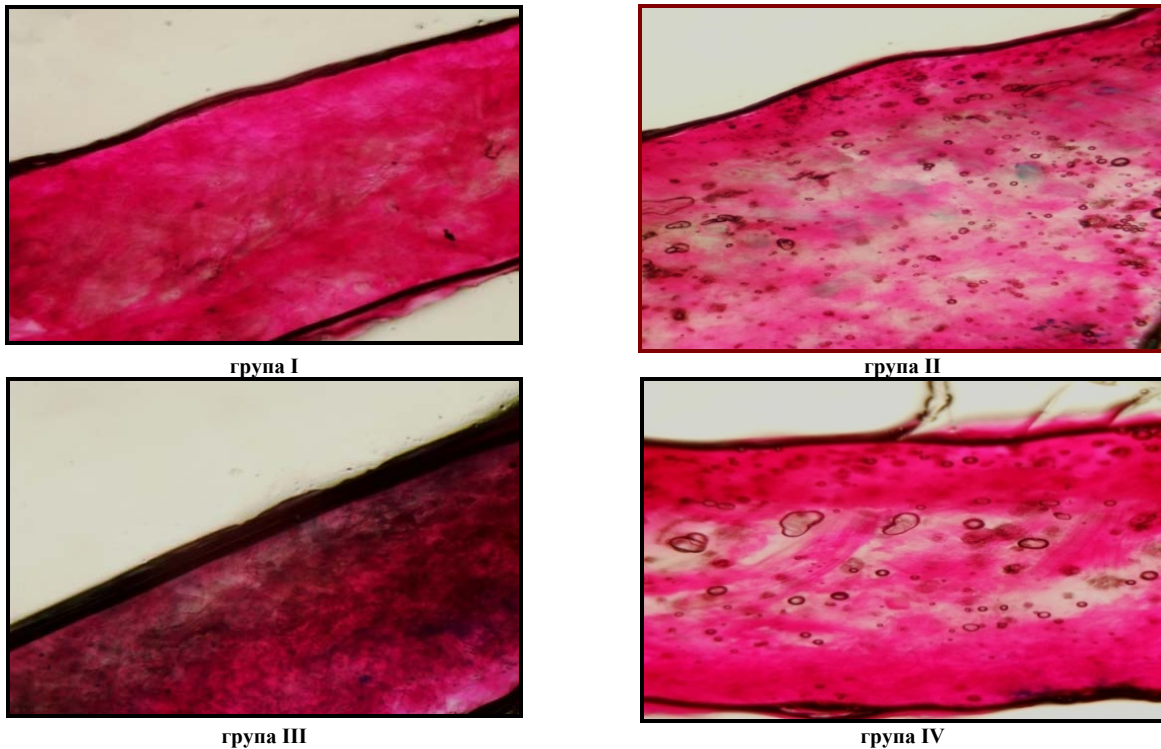


Рис. 2. Мікроскопічні зображення дослідних зразків пергаменту

Як і для промислових зразків пергаменту, результатам мікроскопічних досліджень дослідних зразків цієї шкіри цілком відповідають показники їх хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань (табл. 2).

З одержаних даних видно вплив лужних реагентів, які застосували при золінні, на формування показників пергаменту. Так, використання чисто вапняних зольників (групи I, III) підвищує вміст мінеральних речовин (в 3,1-5,2 рази) та гідроксиду кальцію у шкірі, а також її міцність (в 2,5-4,5 рази) порівняно з сульфідно-вапняним золінням (групи II, IV). Відносне видовження шкіри, навпаки, при цьому знижується (в 1,8-4 рази при розриві). Гідротермічна стійкість пергаменту, яку визначали по температурі зварювання, у порівнянні з вихідною сировиною знижується на 2-5 °С, що можна пояснити руйнуванням частини зв'язків у структурі колагену внаслідок зоління, а у групі IV – ще й дією кислотно-сольового пікелювання.

Виявлено певний взаємозв'язок між окремими показниками шкіри, так, наприклад, зі збільшенням вмісту мінеральних речовин у шкірі зростають показники її міцності (як в цілому σ_p , так і лицьового шару $\sigma_{Л}$; рис. 3,а), у той час як показники відносного видовження зменшуються (як при напруженні 10 МПа L_{10} , так і при розриві L_{10} ; рис. 3,б), що обумовлено наповнювальною дією мінеральних речовин та зміною ступеня рухомості структурних елементів дерми. Слід зазначити, що при розгляданні графічних залежностей у роботі брали лише ті, для яких величина достовірності апроксимації була не $< 0,7500$.

Показники дослідних зразків пергаменту

П.ч.	Показник	Група			
		I	II	III	IV
1.	Масова частка вологи, %	14,0	14,4	14,0	14,2
2.	Масова частка мінеральних речовин, %*	4,30	0,82	3,90	1,41
3.	Масова частка Ca(OH) ₂ , %*	0,85	0,02	0,94	0,04
4.	Товщина, мм	0,93	0,64	0,57	0,45
5.	Межа міцності при розтягу σ_p , 10 МПа	2,54	1,19	2,90	0,57
6.	Міцність лицьового шару $\sigma_{л}$, 10 МПа	2,42	1,02	2,51	0,56
7.	Видовження при напруженні 10 МПа L ₁₀ , %	16	35	24	–
8.	Видовження при розриві L _p , %	23	92	51	69
9.	Температура зварювання, °С	54,5	56,5	56,5	53,5

Примітка: у перерахунку на абсолютно суху речовину

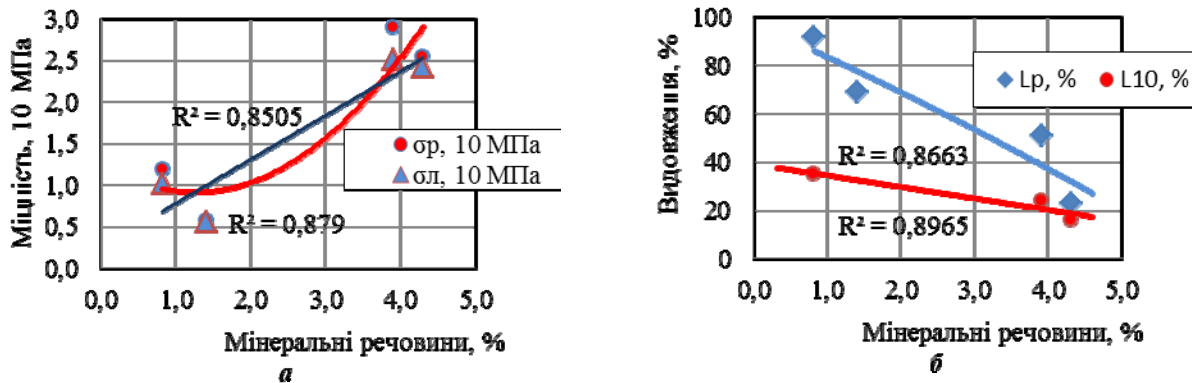


Рис. 3. Вплив вмісту мінеральних речовин на міцність (а) та видовження (б) дослідних зразків пергаменту

На підставі одержаних даних кращими виявилися зразки пергаменту групи III, які мали найкращу тактильно-візуальну оцінку, прийнятні фізико-хімічні показники, наприклад, високу міцність та гідротермічну стійкість (табл. 2, рис. 3). Тому у подальшому, при удосконаленні технології виготовлення пергаменту, будемо орієнтуватися на регламент, рекомендований авторським свідоцтвом № 704990 (1974 р.), який до того ж передбачає меншу витрату гідроксиду кальцію та виключає використання шкідливого для навколишнього середовища сульфиду натрію.

Висновки

З аналізу літератури виявлено, що проблемами відновлення стародавньої або удосконалення існуючої технології пергаменту останні десятиліття майже ніхто не займався, за винятком обмеженого кола фахівців. Вивчення, відродження та збереження цього специфічного виду шкіри може йти різними шляхами, які доповнюють один одного: відтворенням старовинної і удосконаленням (розробкою) сучасної технології.

Експериментально встановлено основні показники хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань, а також структурні особливості дослідних зразків пергаменту, виготовленого з овчини за одним стародавнім і трьома сучасними способами. Виявлено, що спосіб введення хімічних реагентів, особливо лужних, суттєво впливає на рівномірність прозеленості голини, ступінь розпушення структури та її хімічний склад, що, у свою чергу визначає міцність, гнучкість, колір та фактуру пергаменту. Кращими виявилися зразки пергаменту, виготовленого за авторським свідоцтвом № 704990 (1979), які мали високу тактильно-візуальну оцінку, прийнятні фізико-хімічні показники. Одержані результати будуть враховані при удосконаленні способу виготовлення пергаменту різного цільового призначення, дослідженні властивостей сучасних та стародавніх шкіряних матеріалів.

Література

1. Палеха Ю. Загальне документознавство : навч. посіб. / Ю. І. Палеха, Н. О. Леміш. – К. : Вид. «Ліра-К», 2008. – 395 с.
2. Галабурда А. Пергамент: проблеми збереження та реставрації / А. Галабурда // Вісник Львів. ун-ту. Серія книгозн. бібліот. та інф. технол. – 2014. – Вип. 9. – С. 53–58.
3. Reed Ronald. Ancient Skins Parchments & Leathers. – Leeds : Seminar Press, 1972. – 212 p.
4. Meliora di Curci. The History and Technology of Parchment Making. – Lochac College of Scribes, 2003.
5. URL: <http://www.sca.org.au/scribe/articles/parchment.htm>

6. Киреева В. Н. Средневековый пергамен : сравнительный анализ технологий (по историческим и экспериментальным данным) : автореф. дисс. на соискание уч. степ. канд. культурологии : 24.00.03 – Музееведение, консервация и реставрация историко-культурных объектов. – М., 1998. – 26 с.
7. Badea Elena. Surface Characterization of Parchments by Thermal Microscopy and Unilateral NMR / Elena Badea, Claudiu Şendrea, Cristina Carşote, Lucreţia Miu, Giuseppe Della Gatta : Proceedings of the 6th International Conf. [«ICAMS 2016 Advanced Materials and Systems»], (Bucharest, October 20th-22nd, 2016). – P. 535–538.
8. Badea E. Characterisation and evaluation of the environmental impact on historical parchments by DSC / E. Badea, Gatta G. Della, P. Budrugaec // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2011. – 104/2. – P. 495–506.
9. Колесник Т. О. Пергамент: особливості виготовлення, структура та властивості / Т. О. Колесник, О. А. Андреева, Л. А. Майстренко, О. В. Асаулова // Науковий вісник Мукачівського державного університету. – 2016. – 21(16). – С. 25–32.
10. А.с. 30858 Болгария, МКИ С14С 13/00. Метод за получаване на пергамент / П. И. Пенчев, М. Д. Алексиева. – № 48466 ; заявл. 11.07.80 ; Опубл. 25.09.81.
11. Toth Bela. Elfejtett technologiak : a pergamenkeszites / Bela Toth // Bor-es cipotechn. – 1989. – V. 39, N 6. – С. 219–221.
12. А.с. 260074 СССР, МКИЗ С14С 28а,2. Способ получения писчего кожевенного пергамента / В. А. Кутьин (СССР). – № 1259373/28-1 ; заявл. 22.07.68 ; опубл. 22.12.69, Бюл. №3 (1970).
13. А.с. 704990 СССР, МКИЗ С14С 13/00. Способ получения писчего пергамента из шкур / А. М. Игнатов, Л. А. Шлякова, В. Т. Сарычева, М. М. Дорофеев (СССР). – № 2471699/28-12 ; заявл. 29.03.77 ; опубл. 25.12.79, Бюл. № 47.
14. Irving Tova. The manufacture of parchment and vellum : научное издание / Tova Irving // World Leather. – 2008. – V. 21, N 6. – P. 20–22.
15. Андреева О. А. Товарознавство шкіряно-хутрової сировини : навч. посіб. / Андреева О. А., Цеменко Г. В. – К. : КНУТД, 2010. – 355 с.

Рецензія/Peer review : 28.2.2017 р.

Надрукована/Printed : 19.4.2017 р.

Рецензент: д.т.н., проф. Мокроусова О.Р.