

## ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ РІЗНИХ СПОСОБІВ ВИГОТОВЛЕННЯ ШКІРЯНОГО ПЕРГАМЕНТУ

*Аналіз літератури виявив потребу у відродженні та удосконаленні виробництва вітчизняного пергаменту. Досліджено технологічні особливості різних способів виготовлення шкіряного пергаменту, їх вплив на структуру та властивості продукту з овечої сировини. Експериментально встановлено, що кращими за органолептичною оцінкою та формуванням структури при відносно високих показниках хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань є зразки пергаменту-транспаранту і пергаменту, призначеного для реставраційних потреб. Отримані результати будуть використані у подальших дослідженнях з удосконалення способів виготовлення пергаменту різного цільового призначення.*

*Ключові слова: шкіряний пергамент, способи виготовлення, властивості.*

N.I. ADAKINA, T.O. KOLESNYK, O.A. ANDREYEVA

Kyiv National University of Technologies and Design

## TECHNOLOGICAL FEATURES OF DIFFERENT METHODS OF MANUFACTURING LEATHER PARCHMENT

*Analysis of literature has revealed the need for the revival and improvement of the production of native parchment. The purpose of the work was to identify such or such methods of manufacturing leather parchment, which in future would serve as a basis for improving its technology and for expanding the possibilities of practical application. The technological features of various ways of manufacturing parchment, their influence on the structure and properties of the product from sheep raw materials are investigated. It has been experimentally established that the change in the parameters and sequence of the processes of curing and final processing in the form of plasticization, bleaching, etc. affect the formation of the structure of the dermis, causing a change in its important indicators such as strength, hydrothermal stability and relative elongation. At the same time, samples of parchment-transparency and parchment, which is intended for restoration needs, are the best in organoleptic evaluation and in the formation of structures with relatively high indicators of chemical analysis and physical-mechanical tests. The results obtained will be used in further studies on improving the methods for manufacturing parchment for various purposes.*

*Key words: leather parchment, methods of manufacturing, properties.*

### Вступ

Пергамент уявляє собою тонкий й водночас міцний шкіряний матеріал, виготовлений переважно зі шкур телят, овець або кіз. З давніх-давен його, головним чином, використовували у якості матеріалу для написання, для документів, нотатків або сторінок книги, кодексу чи рукописів. І навіть у наш час пергамент вважається «найкращим письмовим матеріалом, який коли-небудь був розроблений». Від традиційно вичиненої шкіри пергамент відрізняється тим, що це зелений, але не дублений матеріал, через що він дуже чутливий до зміни відносної вологості. Найкращі різновиди пергаменту дістали назву «веллум» [1, 2].

Аналіз технологічних особливостей виготовлення пергаменту [3–5] виявив важливість правильного вибору сировини, способу обробки шкури та хімічних реагентів. Особливої уваги заслуговують матеріали, призначені для розпушення мікроструктури дерми, оскільки вони багато в чому визначають властивості майбутнього продукту: його щільність, товщину, якість та спосіб обробки поверхні. Спочатку для цього використовували золу, за назвою якої процес і дістав свою назву «зоління». Пізніше, поряд із золою, для розпушення шкури стали застосовувати інші реагенти мінерального та органічного походження, з яких найбільш поширеним в Європі реагентом стало вапно. На відміну від шкіри, природна структура якої фіксується за допомогою дубильних сполук, структура пергаменту закріплюється завдяки сушінню у натягнутому стані. Всі наступні операції з виготовлення пергаменту виконуються також у натягнутому стані для збереження утвореного плоско-паралельного розташування первинних та вторинних волокон колагену, що у подальшому дозволяє використовувати пергамент як письменний матеріал [6, 7]. Для надання пластичності пергаментну заготовку пластифікують гліцерином, жировими емульсіями і т.і., а для надання матовості обробляють крейдою, парафіном тощо [8, 9].

У наш час виготовлення та удосконалення технології виробництва вітчизняного пергаменту майже припинено. Проте, відродження такого виробництва було б актуальним, враховуючи нагальну потребу у реставрації старовинних книжкових видань та рукописів, а також цінову недоступність імпортного продукту. Крім того, з пергаменту можна виготовляти вироби й іншого призначення: музичні інструменти, предмети декоративно-прикладного мистецтва і т.і. [5, 10].

Виходячи з викладеного, метою роботи було виявити такий або такі способи виготовлення шкіряного пергаменту, які у подальшому слугували би основою для удосконалення його технології та розширення можливостей практичного використання. Для реалізації зазначеної мети поставлено та реалізовано наступні завдання: аналіз відомих способів виготовлення пергаменту з виявленням найбільш прийнятних з них щодо одержання якісного шкіряного матеріалу в умовах сьогодення; проведення обробки овечої сировини за обраними способами; дослідження особливостей перебігу технологічних процесів та їх вплив на структуру та властивості дерми; порівняльна оцінка впливу умов обробки на властивості

одержаних зразків пергаменту.

За об'єкт дослідження обрано різні способи виготовлення шкіряного пергаменту, предмет дослідження – визначення взаємозв'язку між умовами обробки та властивостями цього унікального біоматеріалу.

### Експериментальна частина

У роботі використано овчину мокросолоною методу консервування площею 79,4 дм<sup>2</sup> і товщиною у стандартній точці 2,6 мм, інші показники вихідної сировини наведено у табл. 1. Високий вміст мінеральних речовин можна пояснити впливом способу консервування.

Таблиця 1

Показники вихідної сировини

П.ч.	Показник	Значення
1	Масова частка вологи, %	56,2
2	Масова частка мінеральних речовин, %	15,9
3	Масова частка речовин, що екстрагуються органічними розчинниками, %	0,24
4	Масова частка голиної речовини, %	82,4
5	Температура зварювання, °С	69,0

Групи зразків у кількості трьох штук у кожній підбирали за методом асиметричної бахроми [11] та обробляли у ємності 10 дм<sup>3</sup> з вмонтованими полками для перемішування при неперервному обертанні зі швидкістю 18-20 хв<sup>-1</sup> на установці кулькового двовалкового млина М-188-01. Оскільки основним процесом у технологічному ланцюжку пергаменту є зоління, удосконалення способів виготовлення цього виду шкіри має бути спрямоване саме на цей процес. Традиційним методом зоління-зневолошування шкіряної сировини при виробництві різних видів шкір є лужно-сульфідний спосіб. З точки зору екології він є найбільш небезпечним і найбільшу частку забруднень у стоках шкіряних підприємств складають забруднення після зоління-зневолошування цим методом.

Сучасний підхід до технологічних процесів екології змушує переглядати традиційні способи виробництва шкір. Альтернативою традиційному золінню можуть стати безсульфідні, окиснювальні та ферментативні способи [12, 13]. Тому для постановки експерименту використали відомі способи виготовлення шкіряного пергаменту [7, 14–16], які відповідають цим міркуванням і відрізняються послідовністю процесів та операцій, видом застосованих реагентів та способом їх введення. Наприклад, процес зоління виконувався за участю різних реагентів мінерального та органічного походження або у дві (групи I, II), або в одну стадію (групи III, IV). Також по-різному виконувались оздоблювальні операції, що передбачали відбілювання, пластифікацію та парафінування пергаментної заготовки:

- **група I** – сучасний спосіб виготовлення пергаменту [14], який включає процес відбілювання, рамне сушіння та наступну пластифікацію яєчною емульсією [8], а технологічний ланцюжок можна представити як промивка - відмочування - міздріння I - промивка - зоління I (гідроксид кальцію – 10 г/л) - зганняння волосу - міздріння II - промивка - зоління II (гідроксид кальцію – 16 г/л) - промивка - міздріння III - промивка - знезолування (сульфат амонію – 2 %) - промивка - відбілювання (хлорне вапно – 8 г/л) - промивка - сушіння I - шліфування I - пластифікація (яєчний жовток – 40 г, гліцерин – 20 мл, водний розчин аміаку /10-відсотковий/ – 3 мл, мило нейтральне – 10 мл, вода – 30 мл, ланолін – 2 % від загального об'єму розчину) - сушіння II - шліфування II;

- **група II** – сучасний спосіб отримання пергаменту [15] для реставраційних потреб, який також передбачає пластифікацію ланоліновою емульсією, сушіння, і проведення операцій крейдування та парафінізації; його технологічний ланцюжок має такий вигляд: промивка - відмочування - міздріння I - промивка - зоління I (гідроксид кальцію – 15 г/л) - промивка - зганняння волосу - міздріння II - промивка - зоління II (гідроксид кальцію – 20 г/л) - промивка - міздріння - промивка - знезолування - промивка - сушіння - шліфування - пластифікація (етилловий спирт – 62 мл, гліцерин – 8 мл, ланолін – 5 мл, мило нейтральне – 2 г, вода – 100 мл) - сушіння - крейдування - парафінування;

- **група III** – старий спосіб отримання особливого виду пергаментної шкіри – так званого «транспаранту», основною відмінністю якого є наповнювання алюмокалієвими галунами для захисту від вологи та подальше відбілювання альбуміновим розчином цинкових білил [7]; він має такий технологічний ланцюжок: промивка - відмочування (хлорне вапно – 0,2 %) - промивка - міздріння - промивка - зоління (хлорид натрію – 5 %, сульфід натрію – 5 %, гідроксид кальцію – 8 г/л) - промивка - зганняння волосу - міздріння - промивка - знезолування - промивка - наповнювання для захисту від вологи (алюмокалієві галуни – 5 г/л, борошно пшеничне – 2,5 г/л) - промивка - відбілювання (цинкові білила – 2 %, сухий яєчний альбумін – 10 %) - промивка - віджимання - сушіння - шліфування - пластифікація (гліцерин) - сушіння;

- **група IV** – сучасний спосіб отримання шкіряного пергаменту, який включає прискорений спосіб зоління мокросолоною сировини [16], пластифікацію олійною емульсією та парафінування шкіри з обох сторін [9]; нижче наведено його технологічний ланцюжок: промивка - відмочування (хлорне вапно – 0,2 %) - промивка - міздріння - промивка - зоління (сухий яєчний альбумін – 0,2 %, глюкоза – 0,1 %, меркаптоетанол – 0,2 %, тіогліколева кислота – 0,2 %, сечовина – 0,2 %, хлорид кальцію – 1 %, гідроксид натрію – 2 %, сульфід натрію – 0,5 %) - промивка - зганняння волосу - міздріння - промивка - знезолування - промивка -

віджимання - сушіння - шліфування - пластифікація (оливкова, рицинова, зволожувальна олія та гліцерин – по 1 мл, мило нейтральне – 0,5 мл, вода – 5 мл, ланолін – 0,5 мл) - сушіння - шліфування - парафінування.

У лабораторних умовах загальна тривалість зоління-зневолошування становила: *група I* – 130 год; *група II* – 130 год; *група III* – 26 год; *група IV* – 6,5 год. Під час відмочування зразків всіх груп застосували неіоногенну ПАР у кількості 2–5 %, під час нейтралізації – сульфат амонію у кількості 2,0 % від маси зразків [17].

Для дослідження відпрацьованих робочих розчинів, вихідної сировини та одержаних шкір використали поширені у шкіряно-хутровому виробництві методи кількісного аналізу, завдяки яким визначали ті показники, які дозволяють скласти достатнє уявлення про вплив умов обробки на формування структури та властивостей шкіряних матеріалів. Для визначення вмісту голиної речовини, крім методу К'ельдаля, застосували метод виплавлення желатину, який дозволив виявити особливості структури колагену за допомогою сучасного спектрофотометру марки Ulab 102UV – однопроменевого пристрою, що включає 128×64 точковий матричний ЖК-дисплей для колориметричного аналізу при діапазоні хвиль 190-1000 нм [18].

Ступінь виплавлення желатину визначали по калібрувальній кривій, яку будували для розчину харчового желатину за методикою [11]. Для цього наважку желатину (0,3-0,5 г на абсолютно суху речовину) переносили у хімічну склянку, заливали 50 мл теплої дистильованої води і залишали для набухання протягом 30 хв. Далі склянку витримували на водяній бані (температура води 50-60 °С) при періодичному перемішуванні до повного розчинення желатину. Потім у мірних колбах готували серію розчинів желатину різної концентрації (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 г/л), для чого до певного об'єму розчину желатину додавали дистильовану воду (приблизно до половини колби), по 1 мл 30-відсоткового розчину гідроксиду натрію та 5-відсоткового розчину сульфату міді, доводили об'єм колби до мітки і ретельно перемішували. Одержані розчини витримували у темному місці протягом 20 хв, фільтрували через паперові фільтри та аналізували на спектрофотометрі при довжині хвилі 520 нм. На підставі отриманих даних будували калібрувальну криву, відкладаючи по осі абсцис концентрацію желатину, а по осі ординат – показання фотоколориметра. Користуючись калібрувальною прямою, визначали вміст виплавленої голиної речовини.

Ніяких відхилень під час обробки овечої сировини за всіма обраними способами не виникало. Характеристика робочих розчинів рідинних процесів відмочування та зоління наведено у табл. 2, з даних якої видно, що ступінь відпрацювання зольних розчинів відносно гідроксиду кальцію найкращий у *групі I* (94,3 % на першій та 87,8 % на другій стадії); у *групах II і III* він дещо нижче: у *групі II* – 88,3% на першій та 82,8 % на другій стадії цього процесу; у *групі III* – 93,06% (зоління проводили в одну стадію). Щодо ступеня використання сульфиду натрію при золінні, то у *групі III* цей показник дорівнює 35,0 %, у *групі IV* – 49,8 %.

Таблиця 2

## Характеристика робочих розчинів

Група	Процес	Значення рН		Концентрація речовин, г/л				
		вихід.	відпрац.	NaCl	Ca(OH) <sub>2</sub>		Na <sub>2</sub> S	
				відпрац.	вихід.	відпрац.	вихід.	відпрац.
I	Відмочування	8,4	7,7	20	-	-	-	-
	Зоління I	11,3	9,2	-	10,08	0,57	-	-
	Зоління II	10,8	10,0	-	16,12	1,96	-	-
II	Відмочування	8,2	7,5	15	-	-	-	-
	Зоління I	10,4	10,0	-	14,83	1,74	-	-
	Зоління II	10,0	7,0	-	20,16	3,46	-	-
III	Відмочування	8,0	7,3	10	-	-	-	-
	Зоління	12,9	11,7	-	7,66	0,53	1,11	0,72
IV	Відмочування	8,5	7,0	10	-	-	-	-
	Зоління	11,3	11,1	-	-	-	0,27	0,14

Спосіб обробки вплинув як на фізико-хімічні показники готових шкір, так і на їх органолептичну оцінку. Нижче наведено характеристика візуальної і тактильної оцінки зразків пергаменту після обробки (рис. 1):

- *група I* – зразки пластичні, приємні на дотик, мають приємний запах та шовковисту лицьову поверхню рівномірного жовтого забарвлення, що можна пояснити емульсійною пластифікацією за допомогою яєчного жовтка, гліцерину та ланоліну; рівномірність зразків по товщині та біле забарвлення бахтарм'яної сторони є наслідком шліфування до та після пластифікації;

- *група II* – зразки шовковисті на дотик, але менш м'які та пластичні, ніж у *групі I*. Після сушіння, як і у *групі I*, шкіри були твердими і непластичними, проте, шліфування бахтарм'яної та лицьової поверхонь після сушіння дозволило вирівняти товщину дерми, покращити поглинання ланолінової емульсії, що позитивно позначилось на пружно-пластичних властивостях шкіри. Подальше парафінування та крейдування лицьової поверхні надало їй приємної матовості;

- *група III* – порівняно зі зразками пергаменту попередніх груп пергамент-транспарант відрізняється прозорістю, надзвичайною м'якістю і пластичністю, що пояснюється особливими умовами його обробки, у тому числі пластифікацією бахтарм'яної сторони гліцерином. Як і в інших групах, бахтарма

має рівномірно біле забарвлення;

- група IV – зразки відрізняються тонкістю, абсолютною прозорістю, маслянистістю на дотик, мають білувате забарвлення лицьової та бахтарм'яної поверхонь; парафінування після підсушування по завершенні пластифікації надало шкірам більшої м'якості.

Що стосується результатів хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань шкіри, то з даних табл. 3 випливає чітка залежність отриманих показників від умов обробки. Так, збільшення витрати мінеральних речовин приводить до збільшення їх вмісту у зразках груп I та II порівняно з двома іншими групами відповідно на 1,8-2,6 та 3,6-4,4 % абс. Високі показники міцності і температури зварювання шкір можна пояснити зближенням поліпептидних ланцюгів з утворенням численних зв'язків, а також склеюванням елементів мікроструктури продуктами розпаду білка та міжволоконною речовиною.

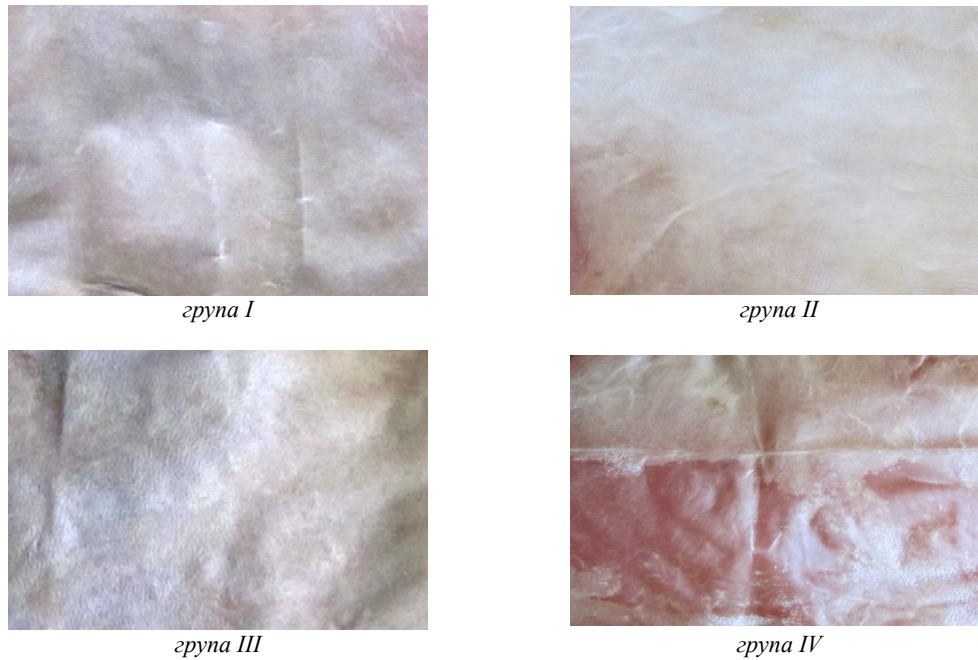


Рис. 1. Фотографії лицьової поверхні отриманих зразків пергаменту

Таблиця 3

Характеристика готових шкір

П.ч.	Показник	Група			
		I	II	III	IV
1	Масова частка води, %	13,8	14,3	13,3	15,9
2	Масова частка мінеральних речовин, %*	5,3	7,1	3,5	2,7
3	Масова частка голинної речовини, %*	76,4	85,5	77,7	82,6
4	Вміст виплавленої голинної речовини, %	47,2	51,6	47,9	55,8
5	Товщина, мм	0,44	0,50	0,48	0,40
6	Межа міцності при розтягу, 10 МПа	3,94	6,58	2,48	4,93
7	Міцність лицьового шару, 10 МПа	3,82	5,41	2,13	4,24
8	Відносне видовження при напруженні 10 МПа, %	16,0	15,0	18,0	17,3
9	Відносне видовження при розриві, %	41,0	40,5	46,5	33,5
10	Температура зварювання, °С	94	87	93	70
11	Об'ємний вихід, см <sup>3</sup> /100 г білка	150,4	181,8	227,3	145,9

Примітка: \* у перерахунку на абсолютно суху речовину

За результатами спектрофотометричного аналізу виявлено, що вміст виплавленої голинної речовини при двостадійному вапняному золінні становить 47,2 та 51,6 % (група I та група II відповідно), при сульфідно-вапняному (група III) – 47,9 %, а при прискореному (група IV) – 55,8 %. Тобто найбільш розпушувальну дію на структуру дерми з усіх задіяних способів зоління чинять способи прискорений (група IV) та двостадійний вапняний з більшою витратою вапна (група II), найменшу – способи двостадійний вапняний з меншою витратою гідроксиду кальцію (група I) та лужно-сульфідний (група III). Це корелює з гідротермічною стійкістю колагену (показником температури зварювання) (рис. 2).

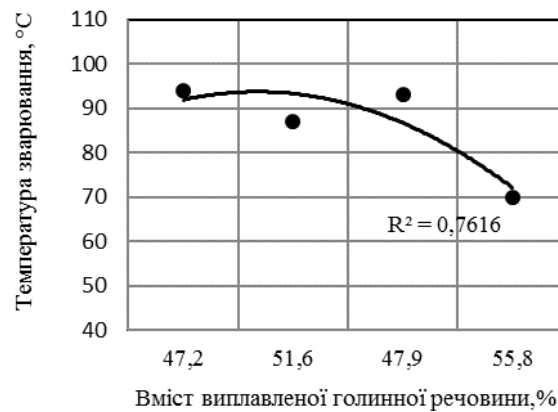


Рис. 2. Взаємозв'язок вмісту виплавленої голинної речовини і температури зварювання пергаменту

Слід зазначити, що показники зразків пергаменту *групи II* та *групи IV* відрізняються від інших груп більшим вмістом голинної речовини, визначеним за методом К'ельдаля (це свідчить про більшу збереженість колагену і підтверджується високою міцністю як шкіри в цілому, так і її лицьового шару), а також меншою температурою зварювання (що вказує на руйнування тих зв'язків у структурі дерми, які забезпечують її гідротермічну стійкість, особливо у *групі IV*). Найкраще формування об'єму дерми та пружно-пластичних властивостей при добрій текстурі спостерігається у разі виготовлення пергаменту-транспаранту (*група III*), а найкраща органолептична оцінка та найбільша міцність при достатньо високих інших показниках – у разі пергаменту, призначеного для реставраційних потреб (*група II*).

#### Висновки

Аналіз літератури виявив потребу у відродженні та удосконаленні виробництва вітчизняного пергаменту. Поєднання різноманітних технологічних прийомів при його виготовленні дозволяє отримати специфічні текстуру та властивості цього унікального шкірматеріалу. Зміна параметрів і послідовності проведення процесів зоління та заключної обробки у вигляді пластифікації, відбілювання і т.і. впливає на формування структури дерми, викликаючи зміну таких важливих її показників як міцність, гідротермічна стійкість та відносне видовження. Експериментально встановлено, що кращими за органолептичною оцінкою та формуванням об'єму дерми при відносно високих показниках хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань є зразки пергаменту-транспаранту і пергаменту, призначеному для реставраційних потреб. Отримані результати будуть використані у подальших дослідженнях з удосконалення способів виготовлення пергаменту різного цільового призначення, при цьому планується враховувати всі проблемні питання технологічного ланцюжка: від інтенсифікації та екологізації процесу зоління-зневолошування до підвищення ефективності заключних процесів та операцій.

#### Література

1. Michele Brown. Parchment-making. – Cornell University Library Conservation, 3<sup>rd</sup> of April, 2015. URL: <https://blogs.cornell.edu/culconservation/2015/04/03/parchment-making>.
2. Колесник Т. О. Особливості виготовлення пергаменту / Т. О. Колесник, Н. І. Адакіна, О. А. Андреева, Л. А. Майстренко // Зб. тез II Міжнарод. науково-практ. семінару «Інноваційні матеріали та технології шкіряно-хутрового виробництва» (19 листопада 2016 р.). – К. : КНУТД, 2016. – С. 28–29.
3. Киреева В. Н. Средневековый пергамент: сравнительный анализ технологий (по историческим и экспериментальным данным) : автореф. дисс. ... канд. культурол. наук / Киреева В. Н. – М., 1998. – 10 с.
4. Дзендзелюк Л. С. Виготовлення пергаменту / Л. С. Дзендзелюк, Л. М. Льода, Ю. С. Стемпіцька // Зб. матеріалів VIII електрон. науков. конф. [«Теорія і практика матеріально-художньої культури»] (20 грудня 2006 р.). – Харків : ХДАДМ, 2006. – С. 17–19.
5. Колесник Т. О. Дослідження способів виготовлення, структури та властивостей шкіряного пергаменту / Т. О. Колесник, О. А. Андреева, Л. А. Майстренко // Вісник ХНУ. – 2017. – № 2(247) – С. 79–83.
6. British Library Cataloguing in Publication Data: Conservation of leather and related materials: 2<sup>nd</sup> ed. / [compilers M. Kite, R. Thomson; ser. edits. A. Oddy]. – В. М. Haines. The manufacture of parchment. – Oxford, 2006. – 198 p.
7. Коль Луи. Квасцовое и замшевое дубление / Л. Коль ; под ред. И. Г. Манохина. – М.-Л. : ОНТИ, 1932. – 38 с.
8. Parchment treatments: [compl. W. Newman, A. Quandt]. – Copyright AIC/BPG, 1994. – 65 p.
9. Yusupova M. V. Conservation and Restoration of Manuscripts and Bindings on Parchment: Restaurator // International Journal for the Preservation of Library and Archival Material. – 1980. – Vol.4, Iss.1. – P. 57–69.
10. 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»] (October 20th-22nd, 2016). – Bucharest, 2016. – P. 535–538.
11. Лабораторный практикум по курсу химии и технологии кожи и меха : для вузов по спец. «Технология кожи и меха» / А. А. Головтеева, Д. А. Куциди, Л. Б. Санкин ; ред. И. П. Страхов. – М. : Легк.

