

ДІЯ ВОДИ ТА ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ШКІРЯНОГО ПЕРГАМЕНТУ

В роботі досліджено вплив дії води та електролітів на властивості шкіряного пергаменту різних способів виготовлення. Експериментально встановлено, що найстійкішими до дії води та електролітів є зразки пергаменту-транспаранту, отриманого шляхом сульфідно-вапняного зоління та пергаменту, одержаного шляхом двостадійного зоління з меншою витратою гідроксиду кальцію. Отримані результати дослідження будуть враховані під час вдосконалення існуючих чи розроблення нових способів виготовлення даного біогенного матеріалу.

Ключові слова: шкіряне виробництво, пергамент, електроліти, властивості.

T.O. KOLESNYK, O.A. ANDREYEVA, A.V. NIKONOVA

Kyiv National University of Technologies and Design

THE INFLUENCE OF WATER AND ELECTROLYTES ON THE PROPERTIES OF LEATHER PARCHMENT

Parchment is a unique material of biogenic origin, which has extraordinary durability strength and preservation due to its structure and properties. Thus a significant part of the historical monuments in the form of books and manuscript, which made from this type of leather, came to us in good condition. However, the parchment is a hygroscopic material, when the humidity is changes, he absorbs and desorbs moisture many times, which results in significant deformation and distortion, and which in turn due negative effect on its integrity and preservation. Therefore, in order to improve the producing technique, to expand the possibilities of using and preserving this specific material, it is important to be aware of the change in its properties under different conditions. In view of the above, the influence of distilled water and electrolytes on the properties of leather parchment was investigate in this work. As an object of investigation, the process of changing the properties of this leather material are consider, as subject a relationship of these changes to the nature and concentration of used reagents. As investigated materials, samples of parchment, obtained from sheep's raw material by several known methods were use: parchment for writing by the modern method, parchment for restoration by the modern method, transparency-parchment according to the ancient method, parchment for general purpose. As electrolytes used chloride and sulphuric acid, potassium hydroxide, sodium chloride and ammonium sulphate in a 0.2 and 2.0 N solution. It have been experimentally established that the most resistant to the action of water and electrolytes are samples of the parchment-transparent, obtained by sulphide-lime liming and the parchment obtained by two-stage liming with less consumption of calcium hydroxide. The obtained results of the research will be take into account in improving of existing or developing of new methods production of this biogenic material.

Keywords: leather production, parchment, electrolytes, properties.

Вступ

Пергамент є унікальним біогенним матеріалом, який одержують переважно зі шкур молодих телят, овець та кіз без дублення за рахунок проведення відмочувально-зольних та низки оздоблювальних процесів та операцій. Це один із найбільш стародавніх видів натуральної шкіри, який традиційно застосовували для письма, музичних інструментів, деяких деталей машин тощо [1, 2]. З винаходом нових матеріалів, розробкою нових технологій попит на шкіряний пергамент почав зникати. Разом з тим, у багатьох музеях та колекціях знаходиться чимало дорогоцінних експонатів-раритетів на пергаментній основі, які необхідно зберегти для нащадків. Тому так багато досліджень [3–5] присвячено проблемі збереження та реставрації пергаменту. Слід зазначити, що у наш час стає все більш престижним мати оригінальні прикраси, писемні документи, предмети інтер'єру зі шкіряного пергаменту. Але, на жаль, дуже мало інформації щодо розробки нових або удосконалення існуючих способів виготовлення пергаменту, вивчення його поведінки за різних умов. Саме у цьому напрямі працюють автори, намагаючись проаналізувати відомі технології та матеріали для виготовлення пергаменту, спрогнозувати його властивості при дії різноманітних чинників [6, 7].

Оскільки під час експлуатації та зберігання цілісність і властивості пергаменту значною мірою залежать і від застосованих хімічних реагентів, метою даної роботи стало дослідження поведінки пергаменту при дії води, а також електролітів різної природи та концентрації. В якості об'єкту дослідження розглянуто процес зміни властивостей даного шкіряного матеріалу, а предмету – взаємозв'язок цих змін з природою та концентрацією реагентів.

Експериментальна частина

У роботі використано зразки пергаменту, виготовленого з овчини за різними способами: *група 1* – за сучасним способом виготовлення пергаменту для письма з використанням двостадійного вапняного зоління при меншій витраті гідроксиду кальцію; *група 2* – за сучасним способом виготовлення пергаменту для реставраційних потреб з використанням двостадійного вапняного зоління при більшій витраті гідроксиду кальцію; *група 3* – за стародавнім способом виготовлення пергаменту-транспаранту шляхом сульфідно-вапняного зоління; *група 4* – шляхом прискореного окиснювального зоління [6].

Оскільки вода має надзвичайно важливе значення для структури та властивості колагену – основної складової пергаменту – як стабілізатор та пластифікатор, цікаво було дослідити поведінку пергаменту в присутності води. Відношення пергаменту до дії води визначали шляхом витримання у ній зразків протягом 24 год та розрахунку ступеня набухання за формулою:

$$C_{вод} = \frac{M_{вод}}{M_0} \cdot 100, \quad (1)$$

де $C_{вод}$ – ступінь набухання у воді щодо вихідної маси зразка, %;

$M_{вод}$ – маса обводненого зразка, г;

M_0 – маса вихідного зразка, г.

З рис. 1 видно, що у разі використання двостадійного вапняного зоління при більшій витраті вапна (*група 2*) ступінь набухання найвищий (223,2 %), а при сульфідно-вапняному золінні (*група 3*), навпаки, найнижчий (170,3 %).

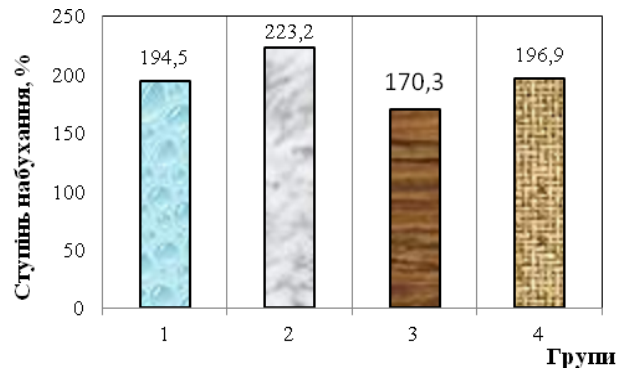


Рис. 1. Ступінь набухання пергаменту у воді

Оскільки колаген є амфотерним електролітом, він здатен реагувати як з кислотами, так із лугами. Відмінністю набухання колагену у воді від набухання в електролітах є те, що при першому пучки колагенових волокон стають більш товстими при майже незмінній довжині, а при дії кислот чи лугів відбувається ще більше потовщення та значне скорочення пучків. За спорідненістю до колагену електроліти, залежно від сорбційної активності, розташовують у такій послідовності: а) кислоти: сірчана > соляна > мурашина > молочна > оцтова; б) луги: гідроксид кальцію > гідроксид барію > гідроксид калію > гідроксид натрію > сульфід натрію > сульфат амонію; в) солі: катіони $Ca^{2+} > Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$; аніони роданати > йодиди > нітрати > броміди > хлориди > ацетати > сульфати > тартрати > цитрати [8, 9].

Для встановлення стійкості колагену пергаменту до електролітів застосували відомий метод [10], який полягає у тому що обводнені протягом 24 год зразки вміщують у розчин електроліту на 0,5–3,0 год при температурі 20°C. Через кожні півгодини зразки промочують фільтрувальним папером та зважують на технічних вагах. Ступінь набухання визначають за формулою:

$$C_{ел} = \frac{M_{обр}}{M_{обв}} \cdot 100, \quad (2)$$

де $C_{ел}$ – ступінь набухання колагену у розчині певного електроліт щодо маси обводненого зразка, %;

$M_{обр}$ – маса обводненого зразка після обробки електролітом, г;

$M_{обв}$ – маса обводненого зразка, г.

У якості електролітів використали хлоридну та сульфатну кислоти, гідроксид калію, хлорид натрію та сульфат амонію у вигляді 0,2 і 2,0 н розчинів.

Експериментально виявлено (табл. 1), що після тригодинної обробки електролітами максимальне набухання зразків пергаменту всіх чотирьох груп досягається при дії 2,0 н розчину гідроксиду калію (254,4–345,9%), особливо у *групі 2* (345,9%) (рис. 2). При зменшенні концентрації розчину цього електроліту до 0,2 н ступінь набухання пергаменту зменшується в 1,12–1,46 рази, проте, залишається доволі високим (209,7–254,9 %) у *групах 2-4*. Зі збільшенням тривалості обробки з 0,5 до 3,0 год інтенсивність дії електроліту зростає. Це пояснюється тим, що луги інтенсивніше, ніж кислоти, беруть участь у гідратації колагену, при цьому ослаблюються та руйнуються деякі водневі зв'язки, частково розриваються мембрани навколо вторинних волокон колагену в результаті їх потовщення [11, 12].

При дії 0,2 н розчину хлоридної кислоти ступінь набухання пергаменту найбільший у *групі 2* (232,5 %), найменший – у *групі 3* (170,8 %). При дії сульфатної кислоти, незалежно від її концентрації, найбільший ступінь набухання спостерігається у *групі 2*–135,5 та 209,5 % для 2,0 та 0,2 н розчинів, а от у *групі 1* має місце зневоднення досліджуваних зразків, що можна пояснити більшою витратою гідроксиду кальцію під час виготовлення пергаменту за способом двостадійного зоління. З підвищенням концентрації та зменшенням коефіцієнту активності мінеральних кислот набухання колагену зменшується. Так, наприклад, у 2,0 н розчині сульфатної та хлоридної кислот колаген набухає менше, ніж у чистій воді.

Набухання пергаменту у розчинах електролітів

Група	Ступінь набухання, %				Група	Ступінь набухання, %			
	0,5 год	1,0 год	2,0 год	3,0 год		0,5 год	1,0 год	2,0 год	3,0 год
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2 н HCl					0,2 н HCl				
1	93,0	92,0	94,8	96,2	1	141,9	153,1	163,4	179,5
2	92,9	94,8	93,3	95,1	2	179,2	209,1	216,4	232,5
3	102,2	103,4	104,5	104,5	3	154,5	167,8	166,5	170,8
4	96,0	96,9	97,5	103,1	4	154,0	169,2	184,0	189,6
2 н H₂SO₄					0,2 н H₂SO₄				
1	88,4	88,4	90,2	90,5	1	139,4	144,6	152,4	152,4
2	117,1	123,9	135,5	135,5	2	139,5	173,6	202,1	209,5
3	117,6	119,9	124,1	125,7	3	133,4	148,5	148,2	149,4
4	119,0	119,0	128,1	128,1	4	142,2	156,1	171,7	175,1
2 н KOH					0,2 н KOH				
1	172,6	197,0	247,9	275,3	1	151,4	161,1	180,1	189,9
2	225,5	276,8	300,8	345,9	2	196,3	215,3	224,1	245,3
3	184,7	203,6	241,8	254,4	3	166,0	187,7	192,0	209,7
4	206,8	240,0	269,8	286,3	4	177,2	200,0	227,2	254,9
2 н NaCl					0,2 н NaCl				
1	104,4	107,1	113,6	117,6	1	103,2	104,5	104,5	107,9
2	109,8	115,3	124,6	132,9	2	109,0	113,9	124,1	133,0
3	107,1	112,9	120,4	125,3	3	107,4	111,8	110,3	113,5
4	107,3	119,9	133,7	196,9	4	107,8	107,8	115,1	115,1
2 н (NH₄)₂SO₄					0,2 н (NH₄)₂SO₄				
1	85,8	87,8	88,9	89,9	1	100,7	103,5	107,8	107,8
2	92,15	92,9	93,6	95,5	2	106,3	108,4	119,6	125,0
3	93,7	95,7	97,3	99,2	3	102,5	105,7	111,0	111,5
4	93,4	95,2	99,4	102,3	4	108,3	113,6	114,7	115,5

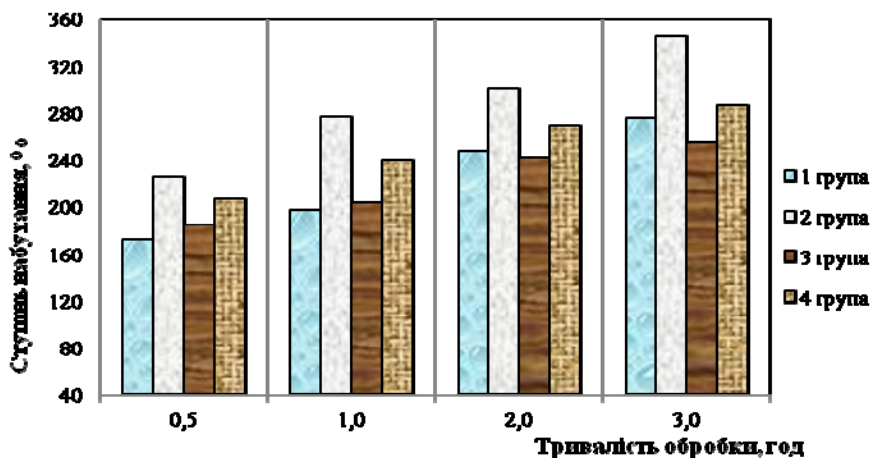


Рис. 2. Набухання пергаменту у 2,0 н розчині KOH

В ході взаємодії досліджуваних зразків з хлоридом натрію властивості колагену суттєво не змінились. Солі проникають по місцях розташування бічних ланцюгів, довжина колагенових волокон при цьому не змінюється, змінюється їх товщина, тому при низьких і високих концентраціях відбувається незначне набухання. У разі 2 н концентрації розчину хлориду натрію найбільше набухання виявлено у групі 4 (196,9%), найменше – у групі 1 (117,6%). Для 0,2 н розчину найбільший показник спостерігається у групі 2 (133,0%), найменший – у групі 1 (107,9%).

Сульфат амонію належить до тієї групи солей, які містять іон з незначною адсорбуючою здатністю, тому після обробки цим реагентом ступінь набухання зразків незначний. Для 2,0 н розчину сульфату амонію виявилась у найбільшому набуханні групи 4 (102,3%), а 0,2 н розчину – у групі 2 (125,0%), найменше набухання встановлено у групі 1 для двох концентрацій (89,9% та 107,8% відповідно).

Висновки

В результаті дослідження впливу води та електролітів на властивості шкіряного пергаменту

експериментально встановлено, що під час дії електролітів максимальне набування досліджуваних зразків усіх чотирьох груп досягається у 2,0 н і 0,2 н розчині гідроксиду калію (*групи 2 і 4*), мінімальне – 2,0 н розчині сульфату амонію (*групи 1 і 3*). Показник набування зразків у воді досягає найвищого значення у *групі 2*, найменшого – у *групі 3*. Порівнявши отримані дані, можна зробити висновок, що пергамент-транспарант (*група 3*) та пергамент для письма (*група 1*) є найкращими, адже порівняно зі зразками інших двох груп вони є більш стійкими до дії води та електролітів.

Література

1. Ryder M. L. The Biology and History of Parchment, in: Pergament: Geschichte – Struktur – Restaurierung – Herstellung // Historische Hilfswissenschaften : [ed.by P. Rück]. – J. Thorbecke Verlag. Sigmaringen. – 1991. – P. 25–34.
2. Дзєндзелюк Л.С. Пергамент: виготовлення, властивості, реставрація / [під ред. Л.В. Сніцарчук]. – Львів : НАН України, ЛННБ України ім. В. Стефаника, 2015. – 78 с.
3. Bruno Fabbri. Science and Conservation for Museum Collection. – Nardini Editore, 2017. – 472 p.
4. Галабурда А. Пергамент: проблеми збереження та реставрації / А. Галабурда // Вісник Львів. ун-ту. Серія книгозн. бібліот. та інф. технол. – 2014. – № 9. – С. 53–58.
5. Chahine C. Changes in hydrothermal stability of leather and parchment with deterioration: a DSC study / C. Chahine // Thermochemica Acta.– 2000.– Vol. 365 (1-2). – P. 101–110.
6. Адакіна Н. І. Технологічні особливості різних способів виготовлення шкіряного пергаменту / Н. І. Адакіна, Т. О. Колесник, О. А. Андреева // Вісник ХНУ. – 2018. – № 1(257). – С. 187–192.
7. Kolesnyk T.O. Investigation of the perspiration resistance and accelerated-ageing of parchment / T.O. Kolesnyk, O.A. Andreyeva, A.V. Nikonova, O.M. Savchuk // Baltic Polymer Symposium 2018: programmer and proceedings (Jurmala, September 12–14, 2018). – Latvia, 2018. – P. 79.
8. Михайлов А. Н. Физика и химия коллагена кожного покрова / А. Н. Михайлов. – М. : Легкая индустрия, 1980. – 232 с.
9. Андреева О. А. Физика та хімія протеїнів : [підруч.] / О. А. Андреева. – К. : КНУТД, 2003. – 224 с.
10. Аверьянов Н.Н. Лабораторный практикум по химии кожи, меха и дубильных экстрактов : [уч. пособие] / Н. Н. Аверьянов. – К. : ЛТИ, 1957. – 180 с.
11. Михайлов А. Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки / А. Н. Михайлов. – М. : Легкая индустрия, 1971. – 528 с.
12. Badea. E. Advanced physical-chemical investigations of damage at various structural levels of collagen in parchments / E. Badea, M. Saczuk, G. Della Gatta // Ann. Univ. Craiova, Chem. Ser. – 2009. – Vol. XXXVIII, No 2. – P. 49–58.

References

1. Ryder M. L. The Biology and History of Parchment in: Pergament: Geschichte – Struktur – Restaurierung – Herstellung // Historische Hilfswissenschaften : [ed. by P. Rück]. – J. Thorbecke Verlag. Sigmaringen. – 1991. – P. 25–34.
2. Dzdzelyuk L. S. Parchment: Fabrication, Properties, Restoration / L. S. Dzdzelyuk. – Lviv: NAS of Ukraine, 2015. – 78 p.
3. Bruno Fabbri. Science and Conservation for Museum Collection. – Nardini Editore, 2017. – 472 p.
4. A. Halaburda. Parchment: problems of conservation and restoration // Visnyk Lviv. un-th Series book. bible and inf. Techno. – 2014. – No. 9. – P. 53–58.
5. Chahine C. Changes in hydrothermal stability of leather and parchment with deterioration: a DSC study / C. Chahine // Thermochemica Acta.– 2000.– Vol. 365(1-2). – P. 101–110.
6. Adakina N.I. Technological peculiarities of different ways of making leather parchment / N.I. Adakina, T.O. Kolesnyk, O. A. Andreeva // Bulletin of Khmelnytsky National University. – 2018 – No. 1 (257). – P. 187–192.
7. Kolesnyk T.O. Investigation of the perspiration resistance and accelerated-ageing of parchment / T.O. Kolesnyk, O.A. Andreyeva, A.V. Nikonova, O.M. Savchuk // Baltic Polymer Symposium 2018: programmer and proceedings (Jurmala, September 12-14, 2018). – Latvia, 2018 – P. 79.
8. Mikhailov A. N. Physics and chemistry of collagen of each cover / A. N. Mikhailov. – M.: Light industry, 1980. – 232 p.
9. Andreeva O. A. Physics and chemistry of proteins: [sub]. / O. A. Andreeva. – K.: KNUTD, 2003. – 224 p.
10. Averyanov N. N. Laboratory Workshop on Chemistry of Leather, Fur and Tanning Extracts: Uch. manual. / N. N. Averyanov. – K.: LTI, 1957–180 p.
11. Mikhailov A. N. Collagen of the skin and basis of its processing / A. N. Mikhailov. – M. : Light industry, 1971. – 528 p.
12. Badea. E. Advanced physical-chemical investigations of damage at various structural levels of collagen in parchments / E. Badea, M. Saczuk, G. Della Gatta // Ann. Univ. Craiova, Chem. Ser. – 2009. – Vol. XXXVIII, No 2. – P. 49–58.

Рецензія/Peer review : 5.10.2018 р.

Надрукована/Printed : 22.11.2018 р.

Рецензент: д. біол. н., проф. Савчук О. М.