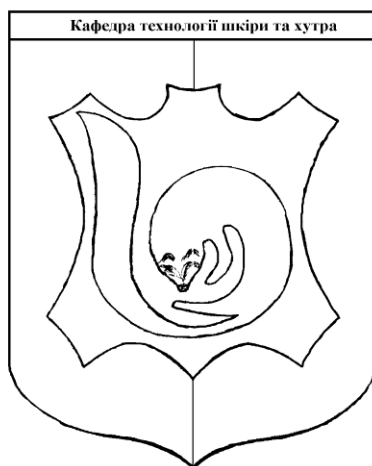


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

ДАНИЛКОВИЧ А.Г.

ПРАКТИКУМ З ХІМІЇ І ТЕХНОЛОГІЇ ШКІРИ ТА ХУТРА



Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник
для студентів вищих навчальних закладів

КИЇВ ФЕНІКС 2006

УДК 675 (075)

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України,
Лист № 14/18.2-871 від 03.04. 2006 р.*

Рецензенти: В.П. Либа, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології та конструювання виробів із шкіри Хмельницького національного університету
В.П. Нестеров, доктор технічних наук, професор, заслужений працівник народної освіти України, Президент Української Технологічної академії
Ф.Г. Фабуляк, доктор хімічних наук, професор кафедри хімії і хімічних технологій Національного авіаційного університету

Спонсор видання – ЗАТ „Чинбар”

Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра : навч. посібник. – 2-ге вид., перероб. і доп. – К. : Фенікс, 2006. – 340 с.
ISBN 5-7763-8347-1

Викладені теоретичні відомості про сучасні методи технічного аналізу і контролю в шкіряно-хутровому виробництві. Розглянуті методи аналізу хімічних матеріалів, що застосовуються у виробництві шкіри та хутра, сировини, напівфабрикату і готової продукції, а також способи контролю технологічних процесів. Описані прилади і апарати, що використовуються для аналізів і випробовувань. Поряд з класичними методами подані й сучасні фізичні та фізико-хімічні методи аналізу.

Практикум призначений студентам вищих навчальних закладів, які навчаються за спеціальністю “Технологія обробки шкіри та хутра”, аспірантам та інженерно-технічним працівникам легкої промисловості.

Іл. 67. Табл. 53. Бібліогр. 13 назв.

ISBN 5-7763-8347-1

© А.Г. Данилкович, 2006

© КНУТД, 2006

ВСТУП

Шкіра та хутро є важливими природними матеріалами, які знаходять широке застосування для виготовлення різноманітних і якісних товарів народного вжитку, насамперед взуття і одягу, а також різних технічних цілей, що висуває високі вимоги до якості продукції шкіряного та хутрового виробництва. Цього можна досягти тільки при ретельному аналітичному контролі на всіх технологічних етапах. Підвищення якості продукції шкіряних та хутрових підприємств безпосередньо пов'язане з лабораторним і технічним контролем, засобами якого повинен досконало володіти випускник вищого навчального закладу.

У процесі виробництва шкіряна та хутрова сировина підлягають комплексу хімічних, фізико-хімічних і механічних обробок з застосуванням великої кількості матеріалів. Без чітко організованого вхідного контролю якості сировини, хімічних матеріалів, робочих рідин і стану напівфабрикату на тій чи іншій стадії обробки не можна гарантувати випуск високоякісної готової продукції. Усі процеси технологічного циклу впливають на якість шкіри та хутра, тому після кожного з них необхідно контролювати стан напівфабрикату. Особливістю сучасного виробництва є повторне використання відпрацьованих рідин, тому контроль їх складу і режиму обробки має велике значення.

Для забезпечення випуску стандартної продукції на шкіряних і хутрових підприємствах здійснюються аналітичний, технологічний і технічний контроль. Аналітичний контроль, що передбачає перевірку якості напівфабрикату аналітичним способом, здійснюється центральною і цеховими лабораторіями підприємства. Перелік робіт, що виконує центральна лабораторія та їх періодичність устанавлюються головним інженером підприємства відповідно до розробленої схеми контролю. Вона аналізує шкіряну сировину, хімічні матеріали, робочі рідини, приготовлені на лужній, хімічній чи фарбувально-жирувальній станції, готову продукцію відповідно до державних стандартів і технічних умов, контролює технологічні процеси в контрольних точках.

Цехові лабораторії здійснюють аналітичний контроль хімічних процесів виробництва і якість напівфабрикату на різних стадіях обробки, відбирають проби робочих рідин і напівфабрикату, подають результати

аналізу майстрові. Результати аналізів використовують для регулювання і коригування виробничих процесів.

Технологічний контроль здійснюється змінними майстрами. Вони контролюють витрату хімічних матеріалів, температуру робочих рідин, режим роботи апарата, тривалість процесу, здійснюють органолептичний контроль, стан напівфабрикату на різних стадіях виробництва.

Технічний контроль здійснюють співробітники відділу технічного контролю підприємства. Вони перевіряють якість напівфабрикату органолептичним контролем після різних машинних обробок, а також при його передачі з цеху в цех, розсортовують готову продукцію відповідно до вимог державних стандартів.

У навчальному посібнику коротко викладені основи методів аналізу, подані основні методики аналізу шкіряної сировини, кількісні та якісні способи аналізу хімічних матеріалів, що застосовуються в процесах шкіряно-хутрового виробництва, робочих рідин, напівфабрикату, готової шкіряної та хутрової продукції. Враховані останні досягнення науки в галузі технічного аналізу і контролю шкіряного та хутрового виробництва.

1 КОНТРОЛЬ ШКІРЯНО-ХУТРОВОЇ СИРОВИНИ

Результати контролю шкіряно-хутрової сировини використовуються для характеристики її якості. Метою хімічного аналізу шкіряної та хутрової сировини є визначення їх складових частин. Склад шкіряної та хутрової сировини залежить від походження і умов життя тварин, з яких отримані шкури, та первинної обробки – особливо способу консервування.

Основні складові частини шкіряної та хутрової сировини нормовані державними стандартами і технічними умовами. Хімічним аналізом визначають вміст вологи, білкових, жирових, консервувальних і мінеральних речовин в сировині, а також шерсті й нерозчинних домішок. Це необхідно для складання балансу білків в технологічному процесі. Помітні відхилення від норм, виявлені внаслідок вхідного контролю, вказують на зміни в технологічному процесі первинної обробки сировини.

Хімічний аналіз здійснюють на невеликій кількості випробовуваного матеріалу – середній пробі. Достовірні результати, що відображають реальний стан об'єкта, можна отримати лише при ретельно відібраній середній пробі, тому правила її відбирання лімітуються державними стандартами. Порівняльні результати вхідного контролю можуть бути отримані тільки в результаті приведення хімічних показників до стандартного значення вологості.

Для проведення хімічного аналізу розраховують кількість шкур, які необхідно відібрати від партії сировини, в яку входить більше ніж 625 шкур:

$$k = 0,3\sqrt{n},$$

де n – кількість шкур в партії, причому $k \leq 15$.

Якщо в партію входить 100–625 шкур, то відбирають 5 штук, а з партії до 100 шкур – 3 штуки. Перша шкура з партії може бути вибрана довільно з першого десятка, всі наступні – способом систематичної виборки через число шкур рівне n/k . Для хутрових шкурок відбирають 5 штук від партії, що переробляється за одну зміну.

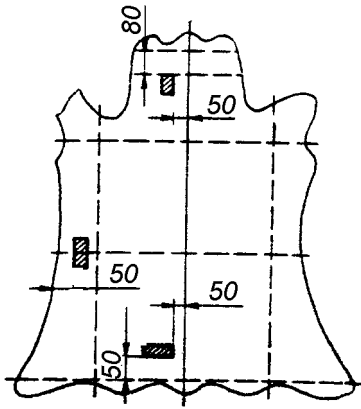


Рисунок 1.1 – Схема відбору проб шкіряної сировини для аналізу

З кожної шкіри шкіряної сировини в трьох топографічних ділянках – воротку, огузку і полі (рисунок 1.1) висікають зразки розміром 1×2 см загальною масою 6–9 г. Відібрані зразки шкіри розрізають на дві частини, подрібнюють на шматочки шириною 2–3 мм, довжиною 4–5 мм і розташовують в двох скляних банках з притертими пробками. Для виконання аналізу паралельні наважки беруть з двох різних банок.

1.1 Визначення вологості

Вміст води в шкіряній та хутровій сировині визначають шляхом видалення води з проби під час висушування при заданому температурному режимі. Висушування наважки сировини в сушильній шафі з температурою $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ вимагає не менше 8 год. Підвищення температури до $170\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ дає можливість скоротити тривалість сушіння до 1 год.

До прискорених способів визначення вмісту води в шкіряній та хутровій сировині належить спосіб сушіння за допомогою ламп інфрачервоного випромінювання. Інфрачервоні промені легко проникають у сировину й швидше, ніж під час конвективного сушіння, видаляють воду. Але цей спосіб має недолік: відсутній об'єктивний показник кінця сушіння, внаслідок чого можливий перегрів сировини, аж до термічного розкладання.

Практичне застосування отримали такі способи визначення вмісту води в сировині: сушіння способом відкритої дистиляції та сушіння в сушильній шафі при відносно високій температурі. Перший спосіб особливо рекомендується для визначення вологості сировини з великим вмістом жирних речовин. Під час сушіння такої сировини за температури вище $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в сушильній шафі відбувається окислювальне розкладання жирних речовин з вивітрюванням продуктів окислення. Це знижує результат визначення вологості в сировині.

Сушіння способом відкритої дистиляції виконують за температури $170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Жирні речовини сировини при цьому не окиснюються, тому що наважка сировини занурена в стійку до дії кисню повітря дистилюючу

речовину, а отже з повітрям вона не стикається. Як дистилюючі речовини можуть бути використані рослинні олії – соняшникова, бавовняна чи рицинова та парафін. Основними вимогами до них є зберігання постійної маси під час нагрівання та слабке спінювання. Перед проведенням аналізу ці речовини потрібно прогріти протягом 2 год. за температури біля 200 °С, а потім охолодити.

В доведену до постійної маси і таровану алюмінієву бюксу (дві) чи фарфорову чашку наливають біля 15 г попередньо прогрітих рослинної олії чи парафіну. Точну масу речовини для дистилування визначають на аналітичних терезах за різницею мас бюкси з речовиною і порожньої бюкси. Потім в бюксу з олією додають наважку подрібненої речовини масою 3,5–4,5 г, взяту з абсолютною похибкою не більше 0,0002 г. Підготовлену бюксу з нещільно закритою кришкою розташовують на електричній плитці з закритою спіраллю, нагрітій до температури 165 °С. Контроль температури сушіння здійснюють за термометром, розташованим у контрольному бюксі з 15 г дистилуючої речовини. Через 15 хв після початку нагрівання кришку знімають, розташовують на плитці поряд з бюксою і підвищують температуру до 170 °С. Нагрівання при високій температурі триває звичайно 2–3 хв. Кінець нагрівання визначають за припиненням виділення бульбашок на поверхні олії чи парафіну.

Бюксу закривають кришкою, охолоджують в ексікаторі й зважують на аналітичних терезах. Якщо спостерігається розбіжність у паралельних визначеннях, бюксу знову нагрівають протягом 10 хв за температури 165 ± 5 °С, охолоджують і зважують.

Спосіб відкритої дистиляції може бути використаним для аналізу сировини різного консервування (мокросоленого, сухосоленого, прісно-сухого).

Для визначення вмісту вологи в *сушильній шафі* наважка сировини повинна бути 3–4 г. Наважку поміщують у таровану алюмінієву чи скляну бюксу і зважують на аналітичних терезах. Сушіння у сушильній шафі за температури 170–180 °С триває 1 год. Після охолодження в ексікаторі з прожареним хлоридом кальцію до температури 20 °С бюксу зважують. Експериментально доведено, що за таких умов сушіння волога повністю видаляється з наважки сировини.

Масову частку вологи W в сировині, %, визначаються за формулою

$$W = 100 \cdot (m - m_0) / m,$$

де m – маса наважки сировини до сушіння, г; m_0 – маса наважки сировини після сушіння, г;

Відносна похибка описаних способів становить близько 1,0 %.

1.2 Визначення усолення

Консервування шкур супроводжується втратою маси, оскільки волога переходить у ропу при засолюванні чи тузлукуванні чи вивітрюється при сушінні. Втрату маси при консервуванні сіллю називають усоленням, а після сушіння – усушкою.

Усолення визначають аналітичним чи органолептичним методом. У випадку виникнення розбіжностей застосовують аналітичний метод. Цим способом усолення визначають за масовою часткою вологи в сировині (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1 – Залежність усолення шкур великої рогатої худоби від масової частки вологи

Масова частка вологи, %	Усолення сировини, %	
	мокросоленої	тузлукованої
40	23,8	27,8
41	22,0	26,0
42	20,2	24,2
43	18,4	22,4
44	16,6	20,6
45	14,8	18,8
46	13,0	17,0
47	13,0	17,0
48	11,8	17,0
49	10,6	15,2
50	9,4	13,4
51	8,2	11,3
52	7,0	9,8

Якщо масова частка вологи виражена цілим числом з десятими долями, то визначають зміну усолення на 1 % вологості, й від усолення, що відповідає цілому числу масової частки вологи, віднімають усолення, що відповідає десятим долям відсотків вологості.

Наприклад, для мокросоленої сировини, законсервованої врозстил при масовій частці вологи $W = 45,5$ % усолення визначають за формулою

$$Y = 14,8 - (14,8 - 13,0) \cdot (45,5 - 45,0) = 13,9 \%$$

Якщо в партії шкіряної сировини шкури мають різну вологість і відповідно різні значення усолення, то визначають групи шкур, що

мають однакові усолення. Усолення партії сировини, %, визначають за формулою:

$$Y = (y_1n_1 + y_2n_2 + \dots + y_n n_k) / (n_1 + n_2 + \dots + n_k),$$

де $y_1 + y_2 + \dots + y_k$ – усолення різних шкур, %; $n_1 + n_2 + \dots + n_k$ – кількість шкур з визначеним ступенем усолення, шт.

Органолептичний метод визначення усолювання здійснюють на дотик під час візуального огляду сировини. Він полягає у огляді й промацуванні шкури. Органолептично мокросолену (нетузлуковану) сировину за ступенем усолювання можна умовно поділити на три категорії: нормально засолена, недосолена і пересолена. Нормально засолена шкура щільна, пружна, еластична. Міздря після скобління ножом сірого кольору, без водянистих плям. Прирізи м'яса побляклі, світло-жовтого забарвлення. Ступінь усолювання таких шкур становить 12–14 %.

Недосолена шкіра нещільна (м'яка), мало пружна, міздря після скобління ножом синювато-червоного забарвлення, сильно водяниста. Волосяний покрив на шкурі вогкий. Волога сильно віджимається при натисканні ребром долоні. Прирізи м'яса багрово-синьо-червоного забарвлення. Ступінь усолювання таких шкур 6–8 %.

Пересолена шкура має підвищену щільність і пружність. Забарвлення міздрі після скобління ножом молочно-білого з сильною жовтизною. Прирізи м'яса не відрізняються за кольором від міздрі. Ступінь усолювання таких шкур складає 18–20 %.

1.3 Визначення консервувальних речовин

Основним матеріалом консервування сировини є хлорид натрію. Для запобігання пошкодження сировини сольовими плямами, при засолюванні використовують суміш хлориду натрію з карбонатом натрію, якого додають 1,0–1,5 % маси сировини. Для підсилення консервувальної дії хлориду натрію, особливо при закладанні сировини на тривале зберігання, додають різні антисептики, % маси сировини: гексафторсилікат натрію – 1, парахлорбензол – 0,4, нафталін – 0,8.

Вміст хлориду натрію визначають кількісно, а інших інгредієнтів – якісно. Усі консервувальні матеріали мінерального походження прийнято визначати у вигляді золи після спалювання наважки шкури. Парні шкури містять порівняно невелику кількість мінеральних речовин (в середньому біля 0,5 %). Кількість мінеральних речовин в консервованих шкурах залежить від способу консервування. Особливо збільшується кількість

мінеральних речовин в шкурах при консервуванні мокросолінням, сухосолінням, кислотно-сольовим способом.

1.3.1 Визначення золи та хлориду натрію

Великий вміст мінеральних речовин у шкурах створює певні труднощі для визначення золи. Вони сповільнюють обзолення наважки, а також частка мінеральних речовин може вивітритися під час спалювання наважки, що знизить результат визначення. У зв'язку з цим при визначенні вмісту золи в шкурах мокро-солених, сухосолених та пікельованих передбачається попереднє обвуглювання наважки з наступним визолюванням гарячою водою і остаточне прожарювання.

Звичайно і визначення золи і хлориду натрію проводять після визначення вологи. Висушену наважку сировини кількісно переносять з бюкси в доведений до постійної маси і тарований тигель, розташовують його в холодній муфельній печі й при слабкому нагріванні обережно доводять наважку до стану повного обвуглювання (чорної маси). Потім тигель переносять в хімічний стакан з 50 мл гарячої дистильованої води і кип'ятять на електричній плитці чи газовій горілці. Через 15 хв тигель споліскують дистильованою водою й підсушують у сушильній шафі, а вміст стакану фільтрують через паперовий беззольний фільтр.

Фільтрат збирають в мірну колбу місткістю 250 мл. Осад на фільтрі промивають дистильованою водою до зникнення в промивних водах йонів хлору. Промивні води доливають до фільтрату.

Фільтр з осадом розташовують в тому ж тиглі, витримують його в сушильній шафі до повного видалення вологи, а потім прожарюють у муфельній печі при слабкому нагріванні до видалення чорних включень – вугільних часток. При цьому колір золи повинен бути світло-сірим із зеленуватим відтінком. У прожарений і охолоджений тигель поступово частинами виливають фільтрат і упарюють його на водяній бані. Після упарювання всього фільтрату, тигель прожарюють протягом 1 год в муфельній печі, охолоджують в ексікаторі й зважують на аналітичних терезах. Прожарювання, охолодження і зважування тиглів з золою повторюють до досягнення постійної маси, коли різниця між суміжними зважуваннями буде не більшою 0,001 г.

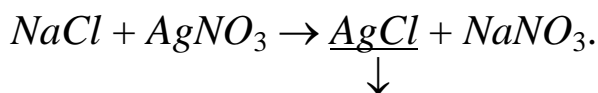
Масову частку золи, %, визначають за формулою:

$$m = m_1 \cdot 100 / m_0,$$

де m_1 – маса зольного залишку, г; m_0 – маса наважки, г.

Визначення вмісту золи в шкурах прісно-сухого консервування виконують способом спалювання і прожарювання без проміжного визолювання обвугленої наважки сировини.

Масову частку хлориду натрію визначають з фільтрату. Для цього об'єм фільтрату доводять до позначки 250 мл дистильованою водою і перемішують. Піпеткою відбирають 5 мл розчину, переносять в конічну колбу об'ємом 50–100 мл, додають 3–5 крапель 5 % розчину хрому калію і титрують 0,1 н. розчином нітрату срібла до появи червоно-коричневого забарвлення:



Масову частку хлориду натрію, %, визначають за формулою:

$$m = (V \cdot k \cdot 0,00585 \cdot 250 \cdot 100) / 5 \cdot m_0;$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину нітрату срібла, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт до титру 0,1 н. розчину нітрату срібла; 0,00585 – маса хлориду натрію, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину нітрату срібла, г; m_0 – маса наважки сировини, г.

1.3.2 Якісне визначення карбонату натрію

Для проведення аналізу попередньо визначають кількість шкур, яку потрібно відібрати від партії сировини за формулою: $k = 0,8 \cdot \sqrt{n}$, де n – кількість шкур в партії. Першу шкуру відбирають довільно з першого десятка, наступні відбирають способом систематичної вибірки з урахуванням періоду відбирання шкур, який рівний частці від ділення n/k .

Відібрані шкури з боку міздрі очищають від хлориду натрію і бруду на п'яти ділянках (по периферії та в центрі) розміром 2×2 см. На очищені ділянки шкури наносять по 2–3 краплі розчину індикатора фенолового червоного чи універсального. Присутність карбонату натрію визначають за миттєвим почервонінням міздрі шкури не менше ніж на чотирьох ділянках від дії універсального індикатора. Карбонат натрію повинен бути виявленим не менше ніж на 80 % шкур, відібраних для випробовування.

1.4 Визначення жирових речовин

Для визначення жирових речовин у шкіряній та хутровій сировині застосовують рефрактометричний спосіб. Суть цього способу полягає в екстрагуванні жирових речовин з сировини α -бромнафталіном при

підігріванні з наступним визначенням показника переломлення отриманого розчину жиру. Цей показник перебуває в прямій залежності від вмісту жирових речовин у розчині. Висока температура кипіння α -бромнафталіну (281 °С) дозволяє проводити екстрагування жирових речовин з сировини за температури 100 °С.

Наважку 3,0–3,5 г подрібненої сировини, взяту на аналітичних терезах, розташовують в алюмінієвій чи скляній бюксі, доведеній до постійної маси і тарованій. З бюретки чи піпетки заливають 3 мл α -бромнафталіну так, щоб вся проба була омика розчинником. Бюксу закривають кришкою і розташовують у сушильній шафі, нагрітій до температури 100 °С. Через 30 хв бюксу ставлять у сушильній шафі похило на 10 хв для стікання екстрагованого розчину жирових речовин. Після чого 1–2 краплі розчину жиру в α -бромнафталіну наносять скляною паличкою на призму рефрактометра і визначають показник переломлення (коефіцієнт рефракції), за яким розраховують масову частку жирових речовин, %

$$m = V \cdot d \cdot (n_{\alpha} - n_p) \cdot 100 / n_p \cdot n_{\text{ж}} \cdot m_c$$

де V – об'єм α -бромнафталіну, мл; d – густина α -бромнафталіну, г/мл (при 20 °С $d=1,482$); n_{α} – показник переломлення α -бромнафталіну (при 20 °С $n_{\alpha}=1,6582$); n_p – показник переломлення розчину жирових речовин в α -бромнафталіні при 20 °С; $n_{\text{ж}}$ – показник переломлення жиру за температури 20 °С; m_c – маса наважки сировини, г.

Показник переломлення жиру $n_{\text{ж}}$ визначають заздалегідь. Його величина залежить від виду шкіри. Наприклад, за температури 20 °С для ялового жиру $n_{\text{ж}}=1,4566$, для свинячого жиру $n_{\text{ж}}=1,4677$. З підвищенням температури на 1 °С показники переломлення зменшуються: n_{α} і n_p – на 0,00037; $n_{\text{ж}}$ – на 0,00040; густина α -бромнафталіну зменшується на 0,0007 г/мл.

Для визначення вмісту жирових речовин в шкіряній та хутровій сировині можна використовувати спосіб екстрагування їх органічними розчинниками з наступним сушінням і зважуванням залишку жиру. Екстрагування частіше всього виконують на приладі Зайченка (3.3). Спосіб екстрагування досить точний, але тривалий і трудомісткий. Рефрактометричний спосіб дозволяє прискорити аналіз в 5–6 разів.

1.5 Гістолого-бактеріологічний контроль

Під час зберігання сировини важливе значення має постійний контроль за розвитком в ній автолітичних і гнильних процесів. Початкову стадію гниття виявити органолептично неможливо. Однак, зафіксувати

цей момент украй необхідно, тому що від цього залежить якість сировини у партії, що запускається у виробництво і, відповідно, якість отриманого напівфабрикату.

Гістолого-бактеріологічний контроль дозволяє встановити стан та схоронність сировини, присутність мікроорганізмів та її бактеріальні пошкодження, морфологічні зміни структури дерми і волосу, виявити зміни, яких зазнають шкіри тварин під час технологічних обробок, характер розподілу хімічних матеріалів, що вводяться у шкіру та хутро в технологічних процесах, співвідношення між сосочковим і сітчастим шарами, кут нахилу пучків волокон, тощо.

Структура шкіри тварин під час технологічних обробок від консервування до оздоблювання зазнає складних фізико-хімічних змін, невидимих неозброєним оком, тому способи контролю, що широко застосовуються – органолептичні, хімічні, фізико-механічні повного уявлення про ці зміни не дають.

Застосування гістолого-бактеріологічних досліджень дозволяє оперативнo отримати додаткові характеристики якості сировини і готової шкіри та хутра, зміни їх структур, а також зміни, що відбуваються в структурі волосся. Ці зміни можна спостерігати за допомогою мікроскопа.

1.5.1 Будова мікроскопу та робота з ним

У лабораторній практиці широко використовуються біологічні мікроскопи МБИ-1, МБИ-3, МС-1, МС-51, МБС-1 та ін. Для вивчення різних об'єктів у прямому світлі, а також для дослідження в темному полі та у відбитому світлі використовують мікроскопи МБИ-1 і МБИ-3. Спостереження, змалювання і фотографування двох препаратів одночасно дозволяють проводити мікроскопи порівняння МС-51. Пряме і об'ємне зображення предмета, розглядуваного в прямому та у відбитому світлі дають стереоскопічні мікроскопи, наприклад МБС-1. Для проведення мікроскопічних досліджень використовують мікроскопи різних типів (біологічні, мінералогічні, електронні, тощо).

Мікроскоп являє собою оптичний прилад, що має дві системи лінз: нижню, обернену до препарату – об'єктив, і верхню, обернену до ока спостерігача – окуляр. Об'єктив дає збільшене, дійсне, обернене зображення. Окуляр збільшує зображення, що дає об'єктив, і перетворює його з дійсного в уявне, залишаючи оберненим. Загальне збільшення зображення об'єкта мікроскопом, рівне добутку збільшень обох систем.

Об'єктиви звичайних мікроскопів мають збільшення від $\times 2$ до $\times 90$, а окуляри – від $\times 5$ до $\times 20$, тому їх загальне збільшення може бути від $\times 10$ до $\times 1800$. Більші збільшення дають електронні мікроскопи. Збільшення мікроскопу умовно поділяють на слабкі до 200 разів, середні 200–500 разів і сильні – більше 500 разів. При дослідженні сировини, голини, напівфабрикату, шкіри та хутра використовують збільшення мікроскопів 35–140, а при гістолого-бактеріоскопічному аналізі – до 300 і більше.

Важливою характеристикою мікроскопа є його розрізняльна кутова здатність – це мінімальна величина елемента препарату, яку можна чітко розрізнити під мікроскопом. Розрізняльна здатність характеризується відкритим кутом (апертурою) об'єктива – кутом між крайніми променями, що падають в об'єктив (рисунок 1.2). Апертура й відповідна розрізняльна здатність об'єктива збільшуються зі зменшенням його фокусної відстані.

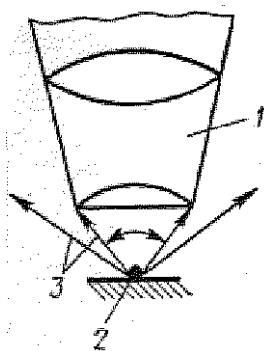


Рисунок 1.2 – Відкритий кут:

1 – об'єктив; 2 – точка об'єкту,
що вивчається; 3 – промені

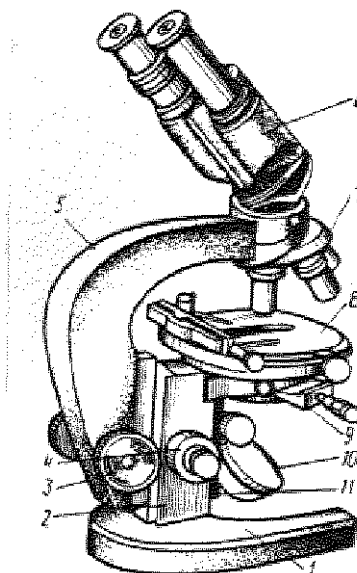


Рисунок 1.3 – Мікроскоп

Найпоширеніший мікроскоп МБИ-3 (рисунок 1.3) складається з предметного столика 8, укріпленого на нерухомому кронштейні; конденсора 9, установленного на рухомому кронштейні 11; коробки мікромеханізму 2, на якій знаходиться мікроскопічний гвинт 4; тубусотримача 5, макрометричного гвинта 3, бінокулярного тубуса 6, револьверної системи 7 з об'єктивами, дзеркала 10 і башмака 1.

Предметний столик 8 має посередині отвір, через який проходить пучок світлового проміння, що відбивається дзеркалом 10. Для укріплення препарату на столику є пружинні затискачі – клеми. Предметний столик може обертатись навколо своєї вісі, а за допомогою центрувальних гвинтів переміщується так, що будь-яку точку препарату можна було приводити до центру поля зору.

Освітлювальний конденсор 9, що складається з двох лінз, розташований під предметним столиком, може переміщуватись по вертикалі за допомогою гвинта 10. При денному освітленні конденсор установлюють на рівні верхньої поверхні столика. При штучному освітленні конденсор опускають так, щоб промені, що пройшли через нього, пересікались у площині препарату. Конденсор забезпечений ірисовою діафрагмою, шляхом звуження чи розширення якої можна регулювати світловий пучок проміння, що проходить.

Для кращого уловлювання світла в колонці на шарнірах прикріплено двостороннє дзеркало, плоске з одного боку і вгнуте з іншого. При денному освітленні користуються плоским боком дзеркала, при штучному освітленні – вгнутим.

Тубусотримач 5 сполучений зі спостережним бінокулярним тубусом 6, у верхню частину якого вставлений окуляр, що має дві лінзи. Лінза, розташована ближче до ока, називається окулярною, а лінза, що міститься в нижній частині, називається збиральною. За допомогою макрометричного гвинта 3 тубус пересувається уверх і вниз, мікроскопічний гвинт 4, служить для установки різкості зображення.

У нижній частині тубуса укріплений револьвер 7 з об'єктивами. При великому збільшенні об'єктива ($\times 90$) для виключення оптичного впливу шару повітря (показник заломлення $n = 1,0$), що міститься між досліджуванним препаратом і лінзою об'єктива, цей простір заповнюють так званою імерсійною рідиною – водою ($n = 1,33$), гліцерином ($n = 1,45$) чи спеціальним імерсійним маслом ($n = 1,52$), – краплю якої наносять на препарат. Призначення цієї рідини – не дати можливості промінням світла відхилитись від переходу зі скла в повітря і спрямувати їх в об'єктив.

Дослідження об'єкта починають, як правило, при слабкому збільшенні мікроскопа. Це дозволяє бачити досліджуваний препарат в цілому, а потім вибрати для вивчення окремі ділянки і переходять до сильніших збільшень. Вимірювання окремих структурних елементів дерми чи волосся при мікроскопічному аналізі проводять за допомогою окуляр-мікрометра, який має скляну пластинку з поділками, вставлену між лінзами окуляра. Переміщення лінії відліку на одну поділку шкали окуляра відповідає повному оберту гвинта, що є на окуляр-мікрометрі. Ціна однієї поділки шкали не стала і залежить від ступеня збільшення об'єктива. Для визначення ціни однієї поділки (в мікрометрах) окуляр-мікрометра використовують об'єкт-мікрометр. Він має вид металевої пластинки форми предметного скла, у центрі якої є лінза з шкалою

завдовжки 1 мм і ціною поділки 10 мкм. Ціна поділки окуляр-мікрометра залежить від ступеня збільшення об'єктива і довжини тубуса.

Об'єкт-мікрометр розташовують на предметному столику мікроскопа, в якому в окулярі розташований окуляр-мікрометр. Після суміщення яких-небудь двох крайніх поділок об'єкт- і окуляр-мікрометра визначають скільком поділкам окуляр-мікрометра відповідає ціле число поділок об'єкт-мікрометра. Наприклад, двом поділкам окуляр-мікрометра при використуваному об'єктиві відповідає 25 поділок шкали об'єкт-мікрометра. Взявши до уваги ціну однієї поділки об'єкт-мікрометра (10 мкм), 25 його поділок відповідають 250 мкм, а одна поділка окуляр-мікрометра буде мати $250 : 2 = 125$ мкм.

Визначимо ціну однієї поділки гвинта. Лімб гвинта має 100 поділок. Відомо, що при повному оберті гвинта окуляр-мікрометра лінія відліку зміщується на одну його поділку. Звідси ціна поділки гвинта буде дорівнювати $125:100 = 1,25$ мкм. Після цього знімають з предметного столика об'єкт-мікрометр, на його місці розташовують препарат і визначають розміри його структурних елементів. Якщо довжина елемента препарату рівна 3 поділкам окуляр-мікрометра і 10 поділкам гвинта, то він має розмір $3 \cdot 125 + 10 \cdot 1,25 = 387,5$ мкм.

Для переміщення препарату по предметному столику мікроскопа і визначення координат розміщення його елементів, за якими швидко й легко можна у полі зору мікроскопа встановити той чи інший елемент у комплект біологічних мікроскопів входить препаратолодій. Його установлюють на предметному столику мікроскопа і забезпечують переміщення препарату в двох взаємоперпендикулярних напрямках, мм: 30 і 80.

Для проведення досліджень мікроскоп розташовують напроти рівномірно освітленого вікна чи спеціальної лампи. Встановлюють об'єктив з найменшим збільшенням і, дивлячись в окуляр, повертають освітлювальне дзеркало до того моменту, коли все поле зору буде освітлено рівномірно і достатньо інтенсивно. Спостереження рекомендується робити одним оком, не заплющуючи інше. Використання імерсійної системи вимагає застосування штучного освітлення, яке створюється за допомогою освітлювачів ОІ-7, ОІ-12.

На предметний столик кладуть препарат і, спостерігаючи збоку, опускають за допомогою макрогвинта тубус так, щоб об'єктив містився за кілька міліметрів від покривного скла. Потім, дивлячись в окуляр, піднімають тубус макрогвинтом до тих пір, поки не з'явиться обрис об'єкту. Більш точне наведення на фокус виконують мікрогвинтом. Для переходу до сильнішого збільшення, потрібно підняти тубус мікроскопа,

переставити барабан револьвера на необхідний об'єктив і знову встановити фокус, як це було описано. Слід пам'ятати, що фокусна відстань зменшується з переходом на більшу кратність об'єктива.

1.5.2 Готування препаратів

Для дослідження сировини, голини, напівфабрикату, готових шкір та хутра готують препарати малої та рівномірної товщини (10–60 мкм), які отримують у вигляді зрізів для розгляду їх у світлі, що проходить. Отримати тонкий зріз можна лише зі зразка, що має щільну консистенцію. Для цього зразок або заморожують, або просочують речовинами, які легко твердіють на повітрі (наприклад, розплавленим парафіном). Відповідно готують зрізи за допомогою мікротомів, що заморожують і рідше полозкових (рисунок 1.4).

Перед виготовленням препаратів з шкіри, чи шкури в сировині,

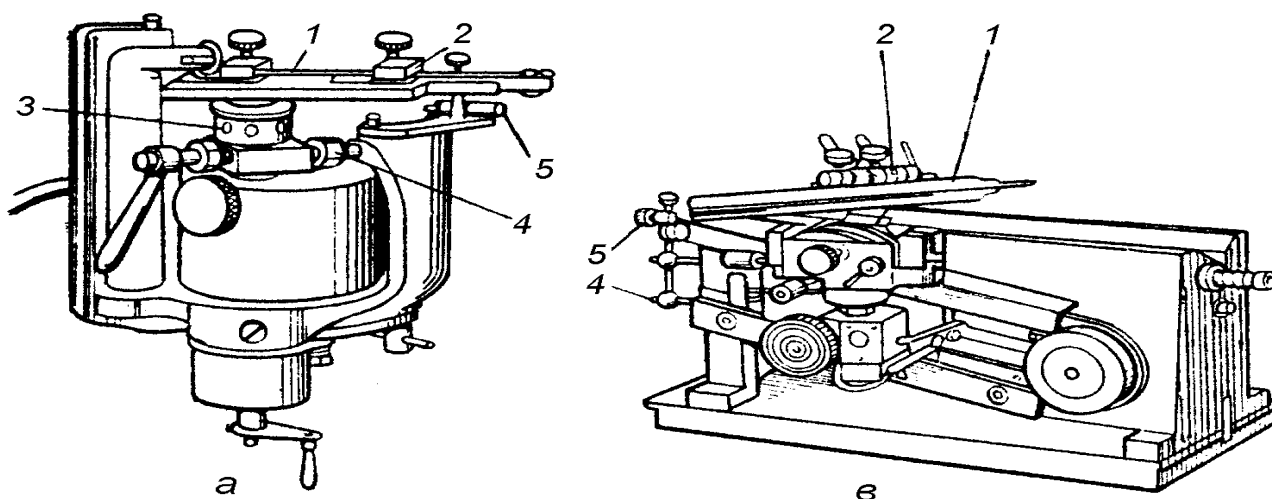


Рисунок 1.4 – Схеми мікротомів, що заморожує (а) і полозкового (б)

голині й напівфабрикаті при взятті проби для мікроскопічних досліджень їх попередньо фіксують спеціальними хімічними сполуками (фіксаторами) з метою запобігання структури від подальшого руйнування. Для фіксації шкіряного та хутрового напівфабрикату найчастіше користуються спиртом, який менше інших хімічних матеріалів змінює структуру колагену, хоча й ущільнює її. Не можна фіксувати спиртом тканини, що містять ліпіди. Зразки сировини й голини фіксують розчином формаліну. Для цього зразки розрізують на шматочки розміром 20 × 20 мм, кладуть на 24 год в 10 %-й розчин формаліну при РК 100, а потім переміщують в 4 %-й розчин. Формалін легко проникає в голину, не розчиняючи жири й ліпіди.

Отримання зрізів на мікротомі, що заморожує, більш прийнятне, оскільки цей спосіб менш трудомісткий. Заморожувати зразки для отримання гістологічних зрізів можна за допомогою вуглекислоти і за допомогою термоелектричного столика, що охолоджується. У першому випадку використовують балон з вуглекислотою, яка в момент випаровування, внаслідок різкого перепаду тисків, поглинає теплоту і заморожує зразок. В іншому випадку застосовують термоелектричний ефект Пельтьє, який полягає в тому, що при пропусканні постійного електричного струму через напівпровідниковий елемент на одному його спаї теплота поглинається, а на іншому – виділяється і, відповідно, відбувається підвищення і зниження температури. Робоча температура столика – близько 16 °С. Максимальне зниження температури відбувається не більше ніж за 12 хв. Для живлення столика постійним струмом використовується селеновий випрямляч. Термоохолоджувальний столик ТОС-2 працює разом з мікротомом. Основними складовими частинами ТОС-2 є столик з штуцерами для циркуляції води і клемми для підключення столика до випрямляча, селеновий випрямляч, утримувач з комплектом ножів. Пристрій для переміщення столика догори синхронно переміщує й лезо ножа і дозволяє регулювати товщину зрізу.

Шматочки препарату розміром 4×10 мм розташовують на столику мікротому (рисунк 1.4, а) попередньо змоченому кількома краплями дистильованої води чи кладуть на нього змочений фільтрувальний папір. Для отримання зрізів задовільної якості важливе значення має ступінь заморожування, який може оцінюватись за відсутністю відбитків пальців на досліджуваному препараті. Переморожені зрізи при різанні кришаться.

Для отримання зрізів столик 3 встановлюють так, щоб лезо ножа дотикалось до поверхні зразка. Зрізи отримують плавно рухаючи ніж 1, закріплений у тримачі 2, на себе. При зворотному переміщенні важеля з ножем, що з'єднаний з цим важелем, мікрометричний гвинт 4 автоматично піднімається разом з камерою і столиком на стільки мікрометрів, на скільки встановлено регулятор товщини зрізів 5. Зрізи заморожених зразків переносять за допомогою пінцета, скальпеля чи пензлика в чашку з водою чи розчином хлориду натрію, де їх розпрямляють, а потім розташовують у розчинах відповідних реактивів для подальшої обробки.

Зрізи з кожного шару поміщують в окремі чашки. Якщо мікрозрізи отримують зі зразків, які піддавались фіксуванню і ущільненню спиртом, то їх промивають протягом 1 год. текучою водою. Мікрозрізи формалінової фіксації промивають в текучій воді протягом доби.

Мікрорізи, виготовлені з зеленої голини, нейтралізують (зnezолують) в концентрованому розчині сульфату амонію і промивають водою протягом 2–3 хв.

На полозковому мікротомі (рисунок 1.4, б) зрізи отримують за допомогою ножа, який переміщується в горизонтальній площині по спрямівних полозках. При цьому досліджуваний препарат парафінують чи обробляють целоїдином (концентрованим розчином динітроцелюлози в суміші етилового спирту й ефіру). Для поліпшення проникання парафіну в досліджуваний зразок з нього вирізають блоки розміром 5×10 мм, які піддають такій обробці. Їх зневоднюють етиловим спиртом, щоб не допустити різкої усадки і зміни первісної структури. Для цього зразки поступово витримують в 50, 70, 96 % етиловому спирті протягом 24 год, потім два рази в абсолютному 100 % етиловому спирті протягом 24 і 12 год, в суміші спирту і ксилолу в співвідношенні 1 : 1 – 10 год., в ксилолі чи толуолі – 8 год, в 10 % розчині парафіну в ксилолі чи толуолі – 3 доби і в розплавленому парафіні в термостаті – 24 год.

Після цього зразки переносять разом з парафіном у формочку, розмір якої відповідає розміру блока, і швидко охолоджують її дно, а потім усю формочку холодною водою. Надлишок парафіну навколо зразків зрізають, за допомогою розплавленого парафіну прикріплюють до дерев'яної чи коркової підкладки, закріплюють в об'єктотримачі мікротому і роблять зрізи.

На чисте предметне скло наносять краплю гліцерину, змішаного з яєчним білком, і розтирають суміш по всій поверхні. На отриману плівку наносять краплю води, в неї кладуть парафіновий зріз і ретельно його розправляють. Предметне скло обережно нагрівають над слабким вогнем до повного розплавлення парафіну зрізу. Надлишок води видаляють фільтрувальним папером, а предметне скло термостатують для просушування. Потім предметне скло з зафіксованим зрізом, який щільно прилягає до скла, кілька разів опускають у стакан з ксилолом для видалення парафіну, послідовно витримують по 2–3 хв в 100, 96, 70 % спирті, промивають дистильованою водою і фарбують.

Для обробки целоїдином зразки повинні бути повністю зневоднені, просочені сумішшю спирту і ефіру в співвідношенні 1:1 протягом 24 год, целоїдином 4 % і 8–10 % протягом 48–72 год. Такі зразки заливають в формочках целоїдином, висушують під скляним ковпаком і приклеюють до дерев'яної підкладки. Під час зрізання ніж і зразок постійно змочують 70 % спиртом за допомогою пензлика.

Зрізи після фарбування кладуть на предметне скло, заливають гліцерином чи желатино-гліцериновою сумішшю і, накривши покривним склом, використовують для дослідження під мікроскопом.

Підготовка желатино-гліцеринової суміші: в 50 мл 1 % карболової кислоти розчиняють 7 г харчового желатину за температури 37°C протягом 2 год, додають 50 мл хімічно чистого гліцерину і знову витримують за температури 37 °C протягом 10–15 хв. Суміш фільтрують через гігроскопічну вату, просочену карболовою кислотою.

Зрізи препаратів для тривалого зберігання, після попереднього знежирювання в 50, 70, 96 і 100 % спирті, а потім ксилолі заливають краплею канадського чи ялицевого бальзаму і накривають покривним склом.

Для хромованого напівфабрикату і готових шкіри та хутра фіксацію зрізків не використовують. Якщо досліджувані шкіри чи шкірна тканина хутра м'які, то проводять додаткове ущільнення зразків в 12,5 і 25 % розчинах желатину.

1.5.3 Фарбування зрізів

Основне завдання фарбування полягає в тому, щоб контрастувати окремі структурні елементи об'єктів, які мало чи зовсім не відрізняються один від одного за їх світлозаломлювальними властивостями. Різні складові частини тканин та їх елементи по різному реагують на барвники, тому фарбуються не однаково. Фарбування створює умови різної абсорбції світлового проміння структурними елементами і робить їх помітними. Барвники, що використовуються при гістологічних дослідженнях, можуть фарбувати протоплазму білкових клітин чи їх ядра, або ж вибірково зафарбовувати який-небудь один компонент структури.

Частіше всього в гістології використовують анілінові барвники – кислотні й лужні. Перші з них називають дифузійними чи протоплазмовими, оскільки вони фарбують протоплазму клітин, а другі – ядерними. Вони забарвлюють хроматин ядер. Існують барвники, які фарбують окремі компоненти зрізу шкіри – еластинові волокна, жирові включення тощо. Це специфічні барвники.

До протоплазмових барвників відносять еозин, ауранцин, пікринову кислоту; до ядерних – гематоксилін, сафранін, кармін; до специфічних –

судан, метиленовий блакитний, резорцин-фуксин, орсеїн, шарлах-червоний. Вони дають характерні забарвлення: судан III фарбує жир в оранжевий колір; метиленовий блакитний фарбує колагенові волокна в червоний колір, резорцин-фуксин фарбує еластинові волокна в темно-синій, а колагенові – в світло-бузковий колір; орсеїн фарбує еластинові волокна в бурий, а колагенові – в рожевато-коричневий колір; шарлах-червоний фарбує жир в червоний колір.

При фарбуванні зрізів сировини, голини, напівфабрикату, шкіри та шкірної тканини хутра рекомендують використовувати такі барвники: *гематоксилін* (0,1–1,0 %) з *еозином* (1,0 %) для виявлення епідермісу і колагенових волокон. Еозин застосовують після гематоксиліну. Блискучий і роговий шари епідермісу, сполучні волокна дерми фарбуються в рожевий колір; ядра мальпігієвого і зернистого шарів епідермісу, а також фібробласти – в синій колір; *гематоксилін з суданом III* для виявлення загальної структури. Жирові клітини фарбуються в оранжевий колір, волокна – в слабко-синій, ядра клітин – в синій колір; *резорцин-фуксин з пікриновою кислотою* і гематоксиліном для виявлення загальної структури голини і сировини. Блискучий шар і мускульні елементи фарбуються в жовтий колір, роговий – в жовто-бурий, зернистий – в чорний, колагенові волокна – в червоний, еластинові – в чорний, ядра мальпігієвого шару – в синій колір; *резорцин-фуксин з орсеїном* фарбують еластинові волокна в чорний, а ядра клітин – в червоний колір.

Розчин гематоксиліну можна приготувати кількома способами. На 100 мл гліцерину і 400 мл дистильованої води додають, г кристалічного гематоксиліну – 0,5, йодиду калію – 0,01, алюмокалієвого сульфату – 25. Через кілька годин після змішування барвник готовий до застосування. За іншим способом до 100 мл насиченого розчину алюмоамонійного сульфату чи алюмоамонійного галууну (15 г галууну розчиняють в 100 мл дистильованої води при кип'ятінні) додають розчин гематоксиліну в абсолютному етиловому спирті (1 г кристалічного гематоксиліну в 6 мл спирту). Отриманий розчин залишають на 4 доби у відкритій посудині, фільтрують і додають по 25 мл гліцерину і метилового спирту. Через кілька діб розчин знову фільтрують і залишають дозрівати на 2–3 тижні, в які відбувається окислення гематоксиліну $C_{16}H_{14}O_6$ до гематеїну $C_{16}H_{12}O_6$. Розчин барвника може зберігатись довго. Перед застосуванням необхідно його фільтрувати.

Еозин – натрієва сіль тетрабромфлуоресцина використовується у вигляді 1 % водного чи спиртового (70 % етиловий спирт) розчину.

Судан III використовують як насичений розчин в 70 % етиловому спирті, який витримують в термостаті за температури 37 °С протягом 24–48 год. Час від часу розчин струшують, оскільки судан III взятий в надлишку. Розчин фільтрують і зберігають в банці з притертою пробкою.

Метиленовий блакитний використовують у вигляді 1 % розчину в 70 % етиловому спирті.

Розчин орсеїну готують змішуванням рівних об'ємів двох розчинів: 0,5 г кристалічного орсеїну в 100 мл 90 % етилового спирту з додаванням 25 мл дистильованої води і 0,5 мл концентрованої соляної кислоти з додаванням 100 мл 96 % етилового спирту та 25 мл дистильованої води.

Резорцин-фуксин готують таким чином. До 200 мл водного розчину лужного фуксину додають 4 г резорцину, підігрівають у фарфоровій чашці до кипіння і додають 24 мл 25 % водного розчину хлориду заліза (III), внаслідок чого утворюється пухкий осад. Суміш кип'ятять ще кілька хвилин, потім охолоджують і фільтрують. Отриманий осад разом з фільтратом переносять в ту саму чашку, наливають в неї 200 мл 96 % етилового спирту і при перемішуванні обережно підігрівають на кип'ячій водяній бані до тих пір, поки весь осад не перейде з фільтру в розчин. Після охолодження вміст чашки фільтрують і до фільтрату додають до 200 мл етилового спирту, а потім 4 мл соляної кислоти.

Для фарбування зрізів можна використовувати кілька методик.

Фарбування загальної структури можна виконувати гематоксиліном з еозином чи пікриновою кислотою. Зрізи ретельно промивають дистильованою водою і на 2–3 хв занурюють у профільтрований розчин гематоксиліну. Потім їх знову промивають дистильованою водою і на одну хвилину занурюють у підкислену соляною кислотою воду, безперервно рухаючи. Промивають дистильованою водою і на 2–3 хв кладуть у спиртовий розчин еозину. Пофарбовані зрізи потрібно зневоднити.

При фарбуванні пікриновою кислотою зрізи після фарбування гематоксиліном і промивання дистильованою водою на 2–3 хв кладуть у розчин пікринової кислоти.

Фарбування жирових включень суданом (III) з гематоксиліном. Зрізи попередньо фарбують гематоксиліном, потім промивають водою і на 2–3 хв занурюють в 50 %-й спирт. Після цього протягом 3–5 хв зрізи фарбують суданом (III), знову переносять в 50 %-й спирт і потім промивають дистильованою водою. Оскільки жир частково розчиняється у спирті, зрізи ним не зневоднюють. Промитий зріз кладуть на предметне скло, заливають 2–3 краплями суміші гліцерину з желатином і накривають

покривним склом. Фарбувати зрізи можна і в зворотному порядку, тобто спочатку витримати їх 10–15 хв в розчині судана (III), промити дистильованою водою, а потім фарбувати гематоксиліном.

Фарбування еластинових волокон виконують резорцин-фуксином і орсеїном. Зрізи промивають і кладуть на 1–3 хв в розчин резорцин-фуксину, потім зневоднюють. Для фарбування орсеїном промиті зрізи витримують 3–5 хв у його розчині.

1.5.4 Аналіз сировини

Для визначення стану шкіряної й хутрової сировини застосовують її гістолого-бактеріоскопічний контроль. Партію сировини поділяють на три групи: нормальні, підозрілі й бактеріальні шкури. Для встановлення ступеня бактеріальності сировини з однорідним пошкодженням відбирають від кожної групи по дві шкури. Проби беруть з пошкодженої тканини і з нормальної ділянки, що до неї прилягає.

З відібраної проби шкіряної сировини вирізають не менше 4 шматочків розмірів 30×30 мм. Шматочки мокросоленої сировини промивають у проточній воді протягом 24 год, а сухосоленої й прісно-сухої – 36–48 год, а потім зразки фіксують за температури 50 °С у 10- і 20 % формаліні по 5 хв.

З хутрової сировини відбирають проби розміром 5 × 5 мм. Проби, відібрані з сухих шкур, відмочують у воді з додаванням кристалика тимолу чи кремнефтористого натрію і фіксують у 10 % формаліні.

Зрізи отримують після промивання фіксованих формаліном проб у протічній воді протягом 30 хв. У площині сировини зрізи роблять в сосочковому і сітчастому шарах та підшкірній жировій тканині й кладуть в окремій чашці з дистильованою водою.

Застосування метиленового блакитного з фуксином кислотним дає можливість виявити стан сировини. Спочатку отримані зрізи фарбують кислотним фуксином. У чашку, на дно якої покладений фільтр, наливають водний розчин фуксину, концентрація якого повинна бути такою, щоб фільтр був добре помітним. У цьому розчині зрізи витримують 3–5 хв. Після промивання зрізів дистильованою водою для видалення зайвого барвника їх кладуть (3–4 рази) на 2–3 хв у розчин метилового блакитного, знову промивають 3–4 рази дистильованою водою і на 1 хв занурюють у воду, підкислену оцтовою кислотою (на 10 мл води додають

1 чи 2 краплі оцтової кислоти крижаної) для видалення надлишку барвника. Після промивання і зневоднювання зріз кладуть на предметне скло, наносять краплю гліцерину і накривають покривним склом.

Небактеріальна сировина має фарбовані фуксином колагенові волокна червоного кольору, а фарбовані метиленовим блакитним міжволоконні речовини і білки основного росткового – базального шару епідермісу зеленого чи синього кольору. Живі клітини цього шару розмножуються внаслідок поділу в площині шкіри. Якщо колагенові волокна зафарбувались метиленовим блакитним, то в шкірі почалося розкладання білків внаслідок автолізу чи інших причин. Якщо зріз шкіри зафарбувався тільки фуксином кислотним, то це свідчить про бактеріальність сировини, тобто про розкладання білків слизового шару епідермісу і міжволоконних речовин, але з цієї сировини ще можна отримати шкіру задовільної якості.

Бактеріальними вважаються шкіри, в яких зруйновано більшість волосяних сумок, що супроводжується розволокненням колагенових волокон (в полі зору мікроскопа 30–40 мікробів і навіть більше). Одним з показників сильного руйнування тканин є повне розчинення колагенових волокон.

Шкуру з порушеною структурою колагенової тканини при відсутності мікробів не вважають бактеріальною, а порушення відносять до прижиттєвих дефектів, які викликані інфекційними хворобами – чума свиней, коростяний кліщ тощо. При цьому спостерігаються ознаки зонального запального процесу – значне накопичення клітинних елементів у ділянці запалення, наповнення кров'яних судин кров'ю і розширення їх.

Для визначення стану сировини застосовують також метиленовий блакитний з еозином. Для фарбування зрізів готують три розчини барвників: 1 % метиленовий блакитний в 70 % етиловому спирті, 1 % еозин в 70 % етиловому спирті та 1% розчин метиленового блакитного в дистильованій воді з додаванням 2 г тетраборату натрію. Останній розчин (синька Мансона) доводять до кипіння і витримують тривалий час (місяць і більше) для дозрівання.

Суміш для фарбування готують безпосередньо перед застосуванням. Для цього беруть рівні частини перших двох розчинів, додають кілька крапель синьки Мансона (~ 4) і після змішування фарбувальний розчин розбавляють в два рази дистильованою водою.

Зрізи фарбують протягом 5–10 хв, промивають дистильованою водою, потім швидко, не залишаючи на повітрі, переносять у воду,

підкислену оцтовою кислотою (на 10 мл води 1–2 краплі кислоти), ополіскують дистильованою водою, видаляють воду зі зрізу фільтрувальним папером і зневоднюють у розчинах з ацетону і ксилолу в співвідношеннях, мас. часток: 19:1, 7:3 і 3:7. У перший розчин зрізи занурюють і одразу ж виймають, у другому залишають на 5–6 хв, у третьому – на 10–15 хв.

Для прояснення зрізи кладуть у чистий ксилол на 1–2 хв (зрізи повинні опуститись на дно), потім переносять на предметне скло, наносять краплю канадського бальзаму і накривають предметним склом. У тих випадках, коли після обробки зрізів у підкисленій воді забарвлення сильно освітлюється, зрізи після промивання у воді підфарбовують в розбавленому водному розчині еозину.

Препарати переглядають при великих збільшеннях з використанням імерсійної системи. Бактерії в дермі чи шкірній тканині зафарбовані в інтенсивний фіолетовий колір, чітко виступають на рожевому полі колагену. Вони мають кулясту чи паличкоподібну форму і розташовуються скопищем.

Виявлення бактерій в товщі шкіри, чи шкірної тканини в місці волосяних сумок указує на бактеріальне забруднення шкіри. До уваги не беруться бактерії на поверхні бахтарми. Звичайно присутність бактерій в шкірній тканині супроводжується структурними змінами як волосяних сумок, так і волокон дерми. Ці зміни добре простежуються на зрізах.

Для виявлення стану еластинових волокон зрізи фарбують за способом Вайгерта чи 1 % розчином кристалічного орсеїну в 96 % етиловому спирті підкисленого 1 % соляною кислотою (хч).

За способом Вайгерта 1 г лужного фуксину розчиняють у 100 мл дистильованої води, додають 2 г резорцину і кілька хвилин кип'ятять у фарфоровій чашці при помішуванні скляною паличкою. Потім додають 12,5 мл 30 % розчину хлориду заліза (III) і кип'ятять ще 5–10 хв, також помішуючи паличкою. Після охолодження проціджують розчин через вологий паперовий фільтр. Фільтр з осадом розташовують в тій самій фарфоровій чашці в якій кип'ятили фарбу і заливають 100 мл 96 % етилового спирту. Чашку розташовують на водяній бані чи на електричній плитці і кип'ятять 5–10 хв, помішуючи скляною паличкою, поки осад на фільтрі не розчиниться. Фільтр виймають, спирт випаровують протягом 5–10 хв. Після охолодження розчин фільтрують у вимірювальний циліндр, доводять до 100 мл 96 % етиловим спиртом і додають 2 мл 25 % розчину соляної кислоти (хч).

Зрізи фарбують у фуксині Вайгерта 15–20 хв або в орсеїні 30 хв, зневоднюють у 80, 96 і 100 % етиловому спирті, обробляють в карбол-ксилолі й ксилолі, після чого переносять на предметне скло, наносять канадський бальзам і кладуть покривне скло.

Показником сильного руйнування тканини є повне розчинення еластинових волокон, які повинні бути зафарбованими в чорний колір.

Бактеріальність мокросолоної сировини визначають способом кислотного набухання. Вирізають шматочки шкіри розміром 3 × 5 см і розмочують їх у воді протягом 0,5 год. Скальпелем знімають лицевий шар дерми для оголення сітчастого шару, препараторською голкою витягують колагенові волокна довжиною 3–5 мм і кладуть їх у скляну чашку. Для рельєфного виділення білих тонких волокон колагену під чашку підкладають темний папір.

Волокна з чашки з водою тією самою препараторською голкою переносять на предметне скло. Під мікроскопом відбирають 10 волокон довжиною 5 мм, обов'язково неушкоджених і цілих, з одною товщиною по всій довжині. За допомогою окуляр-мікрометра вимірюють довжину волокон і наносять на них краплю 0,1 н. розчину соляної кислоти. Після 2 хв кислотного набрякання знову визначають довжину волокон і визначають середній відсоток укорочення.

Сировина вважається бактеріальною, якщо укорочення волокон становить понад 45 % первісної довжини, а укорочення до 45 % приймається за показник нормального стану сировини.

Бактеріальність сировини визначають також за редуктазною пробою. В основу методу покладено той факт, що бактерії в сировині під час життєдіяльності виділяють ферменти і, зокрема, редуктазу, кількісне визначення якої ґрунтується на її здатності знебарвлювати слабкі органічні барвники – розчини метилового синього і резазурину, котрі є, в даному випадку, індикаторами наявності ферменту.

Кожну з відібраних проб очищають від бруду і волосу, подрібнюють, усереднюють і готують три наважки масою по 1 г. Наважки розтирають у ступці, уміщують у пробірки і заливають 10 мл прокип'яченого і охолодженого фізіологічного розчину. Вміст пробірок ретельно перемішують, потім поміщують у термостат чи на водяну баню за температури 37 °С. Після інкубації протягом 3 год (мокросолена і прісно-суха сировина) у кожному пробірці додають по 1 мл 1 % водного розчину резазурину. Потім вміст пробірок ретельно перемішують і витримують їх у термостаті чи на водяній бані ще 1 год, після чого візуально визначають

зміну забарвлення вмісту пробірок. В якості контролю використовують фізіологічний розчин. Ступінь бактеріальності сировини визначають за кольоровою шкалою (таблиця 1.2).

Таблиця 1.2 – Кольорова шкала бактеріальності сировини

Стан сировини	Забарвлення проби	Кількість бактерій в 1 г зразка, що досліджується, 10^6
Нормальний	синьо-бузкове	до 20 включно
Задовільний	рожево-бузкове	понад 20 до 40 включно
Поганий	яскраво-рожеве	понад 40 до 70 включно
Дуже поганий	знебарвлено понад 25 % висоти стовпця рідини	понад 70

Причину текучесті волосу на шкурах установлюють після їх фарбування в розчині еозину. Для цього висмикують пучок ослабленого волосся з мокро-соленої шкіри, промивають його для видалення солі і фарбують 2–3 хв в 10 % водному розчині еозину, після чого промивають дистильованою водою. На предметне скло наносять краплю гліцерину, кладуть фарбоване волосся так, щоб його корені містилися в гліцерині, накривають покривним склом і розглядають під мікроскопом.

Якщо корені волосся не забарвлені або на їх кінцях будуть виявлені червоні муфточки, процес ослаблення волосся викликаний линянням тварини. Якщо навколо волосся утворились довгі товсті червоні футляри – це опрілість. На сильно підпрілих шкурах корені волосся будуть мати не тільки товсті червоні футляри, але й більш чи менш виражені обриви епідермісу у вигляді червоних пластинок чи грудочок.

Контрольні питання для самоперевірки

- 1 Залежність відбору шкір для хімічного аналізу від їх кількості в партії.
- 2 Наведіть схему відбору проб сировини для аналізу.
- 3 Як визначити вологість і усолення сировини?
- 4 Визначення консервувальних і жирових речовин в сировині, її зольність.
- 5 Будова мікроскопа та основних його пристроїв. Підготовка мікроскопа до роботи.
- 6 Як розрахувати загальне збільшення мікроскопа?
- 7 Як готуються зрізи для мікроскопічних досліджень.
- 8 Послідовність виконання підготовки препаратів для мікроскопічних досліджень.
- 9 Які барвники відносяться до ядерних, протоплазмових та спеціальних?
- 10 Охарактеризуйте специфічні барвники для фарбування: епідермісу, колагенових і еластинових волокон, жирових відкладень.
- 11 Яку сировину вважають бактеріальною? Способи визначення бактеріальності сировини.
- 12 Як за допомогою мікроскопа визначити текучість волосу?

2 ХІМІКО-АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Для технологічних обробок шкіряної й хутрової сировини та напівфабрикату, в основі яких лежать фізико-хімічні процеси, використовують різні за складом і призначенням хімічні матеріали. Їх активність з часом може змінюватись, тому необхідно контролювати вміст активної речовини в матеріалах, що надходять на підприємство, а також їх концентрацію у технологічних розчинах на різних стадіях виробництва.

2.1 Аналіз промислової води

У шкіряній та хутровій промисловості воду використовують як для технологічних, так і для господарських потреб.

Природна вода завжди містить домішки – розчинні, тверді, газоподібні. Основним показником якості води є жорсткість. Її викликають розчинні солі кальцію і магнію.

Розрізняють жорсткість загальну, карбонатну і некарбонатну. Ці види жорсткості зумовлені присутністю у воді: розчинних солей кальцію і магнію (загальна); гідрокарбонатів, карбонатів і гідроксидів кальцію та магнію (карбонатна чи тимчасова); солей кальцію та магнію сильних кислот (некарбонатна чи постійна); сульфатів, хлоридів і карбонатів кальцію та магнію (загальна).

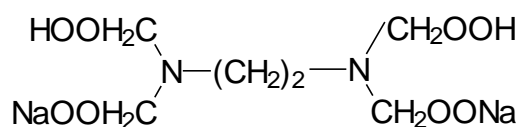
Жорсткість виражають в мг·екв. йонів кальцію і магнію, що містяться в 1 л води. 1 мг·екв. жорсткості повинен містити, мг·екв./л: йонів кальцію – 20,04 чи йонів магнію – 12,16. Жорсткість природної води змінюється в широких межах. Вода з жорсткістю, мг·екв./л: до 3 включно вважається м'якою; 3,0–4,5 – малої жорсткості; 4,5–6,5 – середньої жорсткості; 6,5–11,0 – жорсткою; понад 11,0 – дуже жорсткою.

Жорстка вода викликає утворення накипу в трубах парових котлів і тому непридатна для їх живлення. Така вода небажана також при проведенні деяких технологічних процесів, наприклад знежирювання.

Великий вплив справляє жорсткість води на процеси танідного дублення, фарбування і жирування. Солі кальцію і магнію взаємодіють з танідами з утворенням нерозчинних у воді танатів кальцію і магнію, внаслідок чого втрачається до 3 % танідів. При фарбуванні солі, розчинені в жорсткій воді, вступають у реакцію з барвниками, частково осаджують

їх і змінюють відтінок. При жируванні емульсіями утворюються нерозчинні кальцієві мила, які викликають появу плям на лицьовій поверхні шкіри чи шкірної тканини для некритих виробів.

Жорсткість води загальну визначають комплексометричним методом. Метод заснований на утворенні міцної комплексної сполуки йонів кальцію і магнію при рН 10 з трилоном Б – дінатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти:



Однак, визначенню заважають катіони міді, марганцю, цинку і високий вміст карбонатів і гідрокарбонатів. Їх вплив усувають в ході аналізу.

У конічну колбу об'ємом 250–300 мл вносять 100 мл випробовуваної води чи менший об'єм, розведений дистильованою водою до 100 мл, додають 5 мл аміачного буферного розчину, близько 0,1 г сухої індикаторної суміші (див. нижче). Пробу одразу ж титрують при неперервному перемішуванні 0,05 н. розчином трилону Б до переходу червоного забарвлення в синє із зеленкуватим чи фіолетовим відтінком (залежно від вибраного індикатора). Якщо на титрування витрачено більше 10 мл розчину трилону Б, то визначення слід повторити з меншим об'ємом випробовуваної води.

Нечітка зміна забарвлення в еквівалентній точці вказує на присутність йонів міді чи цинку. У цьому випадку до проби аналізованої води додають 1–2 мл 5 % розчину сульфиду натрію, після чого випробовування повторюють.

Поступове знебарвлення аналізованої проби до сірого кольору після додавання до неї буферного розчину й індикатора вказує на присутність йонів марганцю. В цьому випадку до внесення реактивів до проби води слід додати 5 крапель 1 % розчину гідроксиламіна гідрохлориду і далі визначити жорсткість води, як зазначено вище.

Затяжний характер титрування з нестійким і нечітким забарвленням в еквівалентній точці свідчить про високу лужність води. Вплив лужності усувається додаванням до проби води 0,1 н. розчину соляної кислоти до внесення реактивів в об'ємі, необхідному для нейтралізації лужної води. Після підкислювання вміст колби кип'ятять протягом 5 хв, додають буферний розчин, індикатор і титрують, як зазначено вище.

Аміачний буферний розчин готують з 10 г хлориду амонію, який розчиняють у дистильованій воді, додають 50 мл 25 % розчину аміаку і доводять об'єм розчину до 500 мл. Розчин зберігають у щільно закритій скляній посудині.

Сушу індикаторну суміш готують шляхом змішування 0,25 г індикатора кислотного хромового темно-синього (синє забарвлення з фіолетовим відтінком) чи хромогену чорного ET-00 (синє забарвлення із зеленкуватим відтінком) з 25 г хлориду натрію, попередньо розтертого в ступці.

0,05 н. розчин трилону Б готують з його наважки масою 9,31 г, взятої з похибкою не більше 0,0002 г. Наважку розчиняють у дистильованій воді й доводять об'єм розчину до 1 л. Якщо розчин мутний, його фільтрують. Розчин стійкий протягом кількох місяців. Зберігають його у бутелі – поліетиленовому чи скляному, покритому зовні шаром парафіну.

Поправковий коефіцієнт до титру розчину трилону Б встановлюють таким чином: 10 мл 0,05 н. розчину сульфату магнію, приготовленого з фіксаналу, вносять у конічну колбу об'ємом 250 мл, розводять дистильованою водою до 100 мл, додають 5 мл аміачного буферного розчину, близько 0,1 г сухої індикаторної суміші й при неперервному перемішуванні титрують 0,05 н. розчином трилону Б до зміни забарвлення в еквівалентній точці.

Загальну жорсткість води, мг·екв./л, розраховують за формулою:

$$Ж_3 = V \cdot k \cdot 0,05 \cdot 1000 / V_1 = 50 V \cdot k / V_1,$$

де V – об'єм 0,05 н. розчину трилону Б, витраченого на титрування аналізованої проби, мл; $k = 10 / V_0$ – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину трилону Б до точно 0,05 н.; V_0 – об'єм 0,05 н. розчину трилону Б, витраченого на титрування сульфату магнію, мл; V_1 – об'єм води, взятий для визначення, мл

Карбонатну жорсткість води визначають способом нейтралізації. Пробу води об'ємом 100 мл вносять в конічну колбу місткістю 250–300 мл, додають 2–3 краплі індикатора метилового оранжевого і титрують 0,1 н. розчином соляної кислоти до переходу жовтого забарвлення у стійке оранжеве, не зникаюче при кип'ятінні.

Розрахунок карбонатної $Ж_K$, мг·екв./л, проводять за формулою:

$$Ж_K = V \cdot k,$$

де V – об'єм розчину 0,1 н. соляної кислоти, витраченої на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину кислоти до точно 0,1 н.

Некарбонатну жорсткість води визначають за різницею між загальною і карбонатною жорсткістю:

$$Ж_H = Ж_З - Ж_K.$$

Постійну жорсткість води визначають після усунення тимчасової жорсткості. Для цього пробу води 200 мл кип'ятять у конічній колбі протягом 60 хв. Під час кип'ятіння води гідрокарбонати переходять у нерозчинні у воді карбонати і випадають в осад.

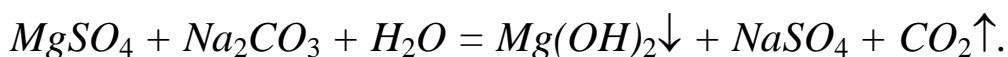
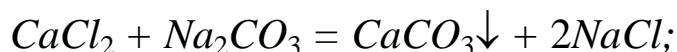
Після охолодження пробу води переливають у мірну колбу об'ємом 200 мл, дистильованою водою доводять об'єм до позначки і фільтрують. 100 мл фільтрату переносять у конічну колбу об'ємом 250–300 мл, додають необхідні реагенти і титрують 0,05 н. розчином трилону Б, як у випадку визначення загальної жорсткості. Розрахунок постійної жорсткості $Ж_n$, мг·екв./л, виконують за формулою, наведеною вище для $Ж_З$.

Тимчасову жорсткість води $Ж_m$ визначають за різницею між загальною і постійною жорсткістю, мг·екв./л:

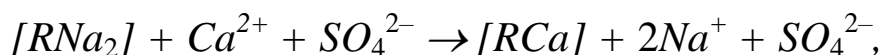
$$Ж_m = Ж_З - Ж_n.$$

Тимчасова жорсткість в основному усувається при тривалому кип'ятінні води чи дією гідроксиду кальцію.

Постійну жорсткість можна усунути дією карбонату натрію:

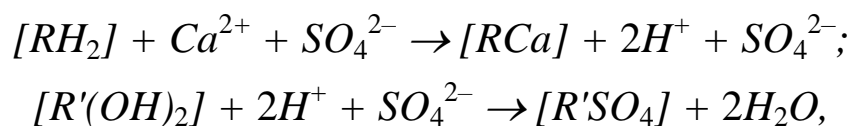


Для усунення загальної жорсткості використовують спосіб йонного обміну. Воду пропускають через шар катіоніту; катіони Ca^{2+} і Mg^{2+} , що містяться у воді, обмінюються на катіони Na^+ , що містяться у катіоніті. При цьому проходить реакція за схемою:



де R – нерозчинний радикал катіоніту.

У випадках, коли необхідно видалити із води не тільки катіони кальцію і магнію, але й інші катіони і аніони, воду пропускають послідовно через катіоніт, що містить в обмінній формі водневі йони (H -катіоніт), і аніоніт, що містить гідроксид-йони (OH -аніоніт). Така обробка називається знесолюванням. Процес очищення води відбувається за схемами:



де R і R' – нерозчинні радикали катіоніту і аніоніту.

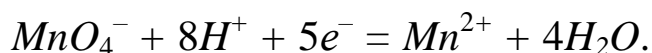
Коли настає рівновага йонного обміну, то йоніт втрачає здатність пом'якшувати воду. Для регенерації катіоніту через нього пропускають розчин соляної чи сірчаної кислоти. При цьому поглинені з води катіони потрапляють у розчин, катіоніт насичується йонами H^+ . Через аніоніт пропускають розчин лугу; зв'язані аніони потрапляють у розчин і аніоніт насичується йонами OH^- .

Окиснюваність води визначається звичайно за способом Кюбеля. Спосіб заснований на здатності органічних і неорганічних речовин окиснюватись 0,01 н. розчином перманганату калію в сірчаноокислому середовищі при кип'ятінні. Кількість кисню, еквівалентна витраченій кількості окиснювача, називається окиснюваністю.

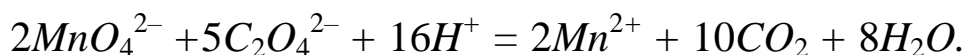
Після відстоювання протягом 2-х год у термостійку колбу місткістю 250–300 мл наливають 100 мл проби чи менший об'єм, доведений до 100 мл дистильованою водою. До проби доливають 5 мл розведеної (1:1) сірчаної кислоти і 20 мл 0,01 н. розчину перманганату калію. Суміш нагрівають так, щоб вона закипіла через 5 хв і кип'ятять рівно 10 хв. До гарячого розчину додають 20 мл 0,01 н. розчину щавлевої кислоти. Знебарвлену суміш титрують у гарячому стані 0,01 н. розчином перманганату калію до рожевого забарвлення. Температура суміші в колбі не повинна спадати за 80 °С.

Одночасно проводять контрольне визначення, при якому 100 мл дистильованої води обробляють так само, як аналізовану пробу.

Перманганат калію реагує з речовинами, здатними окиснюватись за схемою:



Надлишок перманганату калію реагує з щавлевою кислотою за схемою рівняння:



Окиснюваність води, мг О/л, визначається за формулою:

$$x = (V_1 - V_2) \cdot k \cdot 0,08 \cdot 1000 / V = 80(V_1 - V_2)k / V,$$

де V_1 і V_2 – об'єм 0,01 н. розчину перманганату калію, витрачені на титрування відповідно проби і контрольного визначення, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину перманганату калію до точно 0,01 н.; 0,08 – маса кисню, що

відповідає 1 мл 0,01 н. розчину перманганату калію, мг/мл; V – об'єм проби води, взятої для аналізу, мл.

Контрольні питання для самоперевірки

- 1 Поняття „жорсткість води” та її види.
- 2 Як визначається загальна жорсткість води комплексонометричним методом?
- 3 Як визначають карбонатну, некарбонатну і постійну жорсткість води?
- 4 Усунення тимчасової і постійної жорсткості води.
- 5 В чому полягає визначення окислюваності води?

2.2 Відмочувально-зольні процеси

Відмочування полягає в обробці шкіряної й хутрової сировини водними розчинами з використанням речовин, що сприяють прискоренню цього процесу. Метою відмочування є приведення шкір у стан, близький до парного як за ступенем обводнення, так і за мікроструктурою. Під час відмочування зі шкір видаляються також ті складові частини, які заважають подальшому проведенню технологічного процесу – забруднення, консервуючі речовини і розчинні білки (альбуміни, глобуліни).

Правильне проведення відмочування має забезпечити достатнє і рівномірне обводнення шкір по всій товщині та площі при мінімальних втратах голинної речовини, максимально можливе видалення з сировини хлориду натрію та інших консервуючих добавок, а також захист сировини від впливів мікроорганізмів і текучості волосу, особливо у хутрових шкурках. Надмірна втрата білкових речовин при відмочуванні призводить до пухкості готової шкіри. Нерівномірно відмочені хутрові шкірки можуть мати недостатню тягучість, а шкіра – стяжку лицьової поверхні або жорсткість.

При переробці сировини, яка містить значну кількість жиру (овчина, свинячі шкіри, нутрія тощо) виконують процес знежирювання. Природний жир міститься в шкірах у вигляді жирових включень: в сальних залозах, на межі сосочкового і сітчастого шарів та в підшкірній клітковині. Багато жиру міститься у волосяному покриві шкір, особливо овчин, лисиць, єнота, ондатри тощо. Природний жир немає жирувальних властивостей, до того ж він ускладнює нормальне виконання технологічних процесів. Метою знежирювання є видалення жирових речовин з дерми і волосяного покриву.

До відмочувально-зольних процесів належать зневолошування й зоління. Це взаємопов'язані процеси. Процес зневолошування – повне видалення із шкіри волосяного покриву та епідермісу – складається з двох стадій: попереднього ослаблення зв'язку волосу і епідермісу з дермою та їх механічного видалення на волосозгінних машинах. Такий спосіб зневолошування застосовується у виробництві хромових шкір з дрібної шерстної сировини (козлина, овчина), а також у виробництві юхти та шкір для низу взуття.

Попереднє ослаблення зв'язку волосу і епідермісу з дермою здійснюється хімічним або ферментативним способом. З хімічних способів зневолошування (обробка сировини лужними реагентами) використовують нанесення намазної суміші на бахтарму і суміщений спосіб зневолошування й зоління. Другий спосіб зневолошування передбачає повне руйнування (розчинення) волосяного покриву.

Ослаблення зв'язку волосу з дермою чи повне руйнування волосу при хімічних методах зневолошування відбувається внаслідок руйнування дисульфідних зв'язків в кератині волосу під дією хімічних реагентів – відновника, окиснювача. Зневолошування шкіряної сировини ферментами здійснюється внаслідок здатності ферментів розчиняти певні білки, такі як мукоїди, альбуміни, глобуліни на межі епідермісу і дерми й таким чином руйнується зв'язок між ними.

У процесі зоління в дермі відбуваються такі зміни: хімічна взаємодія складових частин зольної розчину з білками дерми і часткове незворотне руйнування деяких міжмолекулярних зв'язків у структурі колагену; сильне бубнявіння дерми; перехід в розчин міжволоконних білків і омилення під дією лужних реагентів природних жирів, що містяться в шкіряній сировині. Внаслідок цього спостерігаються суттєві зміни мікроструктури дерми і властивостей отриманої з неї шкіри.

Суміщений спосіб зневолошування й зоління з розчиненням волосу широко застосовується у виробництві хромових шкір для верху взуття, що виробляються з шкір великої рогатої худоби підвищених мас. При цьому способі шкіряна сировина після відмочування обробляється лужним розчином (рН 11,5–12,5) сульфіді натрію, гідроксиду кальцію і сульфату амонію (для коригування рН).

2.2.1 Аналіз хімічних матеріалів і технологічних розчинів

У процесах шкіряного і хутрового виробництва широко використовують водорозчинні органічні сполуки гідрофільно-гідрофобного характеру, що називаються ПАР (таблиця 2.1). Їх молекули мають полярну і неполярну ділянки й можуть у воді дисоціювати на йони (йоногенні ПАР) чи не дисоціювати на йони (нейоногенні – оксиетильовані ПАР). Загальним для них є здатність до змочування поверхностей, утворенню і стабілізації емульсій чи суспензій.

ПАР, що мають, з числом вуглеводневих атомів $C_{10}-C_{12}$ і розгалуженою структурою, в яких полярні групи знаходяться в середині молекули, мають найбільшу змочувальну здатність. ПАР з довшим вуглеводневим ланцюгом мають значну стабілізуючу дію.

Таблиця 2.1 – Основні показники ПАР

Природа і тип ПАР	Основна речовина, %	ККМ, %	Поверхневий натяг при ККМ, мН/м	Біорозкладність, %
<i>Аніоноактивні</i>				
сульфонат	90	0,037	34,0	90
сульфонол	80	0,188	35,5	80
<i>Катіоноактивні</i>				
алкамон ДС	90	0,4	25,0	–
катамін АБ	48	0,01	30,0	–
<i>Нейоногенні</i>				
ОП-10	95	0,015	31,0	40
синтанол ДТ-7	99	0,01	31,0	90
синтамід-5	90	0,05	30,0	65–70

В шкіряному і хутровому виробництвах ПАР використовують як прискорювачі відмочування сировини. Вони забезпечують її змочуваність, підвищують обводненість, емульгування і пептизацію частинок бруду і жиру. У зольних розчинах ПАР підвищують стійкість суспензії гідроксиду кальцію, послабленню зв'язку волосу з дермою, видаленню продуктів гідролізу епідермісу.

Для знежирювання шкір найпридатнішими ПАР є нейоногенна. Аніоноактивні утворюють нестійку емульсію в присутності солей і низьких рН, катіоноактивні з довгим вуглеводневим радикалом є консервуючими агентами. ПАР використовуються також на наступних

стадіях обробки шкіряного і хутрового напівфабрикату, при цьому бажано використовувати біологічно розкладні матеріали.

Для попередження розвитку мікроорганізмів та інтенсифікації технологічних процесів використовують антисептики і загострювачі, характеристика яких подана в таблиці 2.2. Як загострювачі у шкіряному виробництві використовують лужні реагенти. Зольні технологічні розчини включають сульфід натрію, гідроксид чи хлорид кальцію і сульфат амонію. Від природи лужного реагенту залежить насамперед ступінь бубняви голини. Так, гідроксид кальцію сприяє розволокненню структури, а сульфід натрію надає дермі компактнішу структуру і є одним з основних реагентів, що руйнують волос.

Під час зоління контролюють вміст в розчинах сульфід натрію, гідроксиду кальцію, загальну лужність, температуру зольної розчину і режим обертання барабана. Додатково рекомендується визначати концентрацію азотистих речовин. Результати аналізу технологічних розчинів під час технологічного контролю значно залежать від правильності відбирання проб. Проби технологічної розчини відбирають до завантаження сировини чи напівфабрикату в апарат після перемішування технологічного розчину під час обертання барабана чи мішалки баркасу, або подачі стисненого повітря. Голина після зоління повинна бути повністю зневолошена без залишків епідермісу і волосу.

Таблиця 2.2 – Основні матеріали відмочувально-зольних процесів

Матеріал	Молекулярна маса	Вміст основної речовини, %	Розчинність, г/л розчину, при °С	
			20	30
Натрію хлорид	58,44	97,0–98,2	264	265
– карбонат	105,99	87,0–96,5	177	284
– сульфід	126,04	93,0–97,5	209	257
– гідросульфід	104,06	22,5–24,0	286	–
– гідроксид	39,994	–	88	100
– сульфід	78,04	61,0–67,0	158	184
Амонію сульфат	132,13	98,0	430	438
Кальцію хлорид	58,44	90,0–96,5	427	501
– гідроксид	57,09	60,0–67,0	1,7	1,6
Формалін	30,03	36,5–6,9	добре	–

Якщо технологічний розчин аналізують після використання, то він містить механічні домішки (волос, бруд, клаптики міздрі, тощо), що

затрудняє відбирання технологічного розчину піпеткою. Тому перед аналізом пробу технологічного розчину відстоюють чи фільтрують через мідну (рідше капронову) сітку або марлю. Але на марлі можуть залишитись крупинки гідроксиду кальцію, що знаходяться у завислому стані, тому використовувати її не можна.

В процесі відмочування сировини використовують ферментні препарати амілолітичної і ліполітичної дії, що гідролізують, насамперед, зв'язки вуглеводневих сполук і реїнують жирові включення. Так, для відмочування хутрових шкурок частіше всього використовують амілосубтилін ГЗх, мальтаваморин Г10х, пектоаваморин П10х тощо. Для характеристики активності цих ферментів використовують такі показники, як амілолітична здатність АЗ і мальтазна здатність МЗ. Аналіз ферментних препаратів протеолітичної дії розглянуто у 2.2.1.

Як правило, до складу технологічних знежирювальних розчинів для хутрової сировини входить карбонат натрію. Тому для підвищення стійкості волосся до дії лугів в знежирювальну рідину при обробці хутрових овчин додають формалін.

Розглянемо аналіз основних хімічних матеріалів, що використовуються для проведення відмочувально-зольних процесів.

Природу ПАР, що є у розчині, визначають за допомогою колориметричного методу з використанням барвника метилового блакитного чи подвійної солі нітрату кобальту і роданіду амонію.

У ділильну лійку поміщують по 5 мл хлороформу і профільтрованої чи відцентрифугованої випробовуваної розчину і кілька разів струшують. При цьому ПАР переходить в шар хлороформу (хлороформна витяжка).

У дві однакові пробірки наливають по 3 мл хлороформу і 5 мл розчину метилового блакитного. Це розчин у 1 л 0,03 г індикатора метиленового блакитного з додаванням 12 г концентрованої сірчаної кислоти і 50 г безводного сульфату натрію. Потім у обидві пробірки додають по краплям 0,05 %-й розчин аніоноактивного ПАР (наприклад, сульфонолу) до з'явлення блакитного забарвлення однакової інтенсивності у водяному і хлороформному шарі; пробірки струшують при додаванні кожної краплі розчину ПАР.

У одну з пробірок (№ 1) доливають 3 мл приготовленої хлороформної витяжки, а у іншу (№ 2) – ще 3 мл хлороформу. Розчину

перемішують енергійним струшуванням пробірок і залишають у спокої до поділу шарів. Порівнюючи забарвлення розчинів обох пробірок установлюють природу ПАР:

аніоноактивний – у пробірці № 1 інтенсивність блакитного забарвлення хлороформного шару підвищується, а водяного шару зменшується у порівнянні із забарвленням шарів у пробірці № 2;

катіоноактивний – інтенсивність забарвлення хлороформного шару у пробірці №1 зменшується, а водяного шару підвищується в порівнянні із забарвленням шарів у пробірці № 2;

нейногенний (рівноцінно розчиніві без ПАР) – забарвлення шарів розчинів обох пробірок однакова.

Подвійну сіль готують розчиненням 2,8 г нітрату кобальту і 174 г роданіду амонію у 1 л дистильованої води.

Випробовуваного технологічного розчину (профільтрованого чи відцентрифугованого) об'ємом по 5 мл поміщують у дві пробірки. У одній із пробірок розчин нейтралізують розчином соляної кислоти за індикатором метиловим червоним до рожевого забарвлення. У іншу пробірку додають такий же об'єм соляної кислоти, перемішують і доливають 5 мл розчину подвійної солі. Природу ПАР установлюють за забарвленням розчину:

аніоноактивна (чи розчин без ПАР) – колір розчину у пробірці рожевий;

катіоноактивна – розчин у пробірці стає мутний чи зафарбовується у блакитний колір;

нейногенна – колір розчину стає зеленувато-блакитний чи блакитний.

Концентрацію нейногенних ПАР визначають за кольоровою шкалою. Готують розчин поверхнево-активної речовини, яку аналізують, концентрацією 10 г/л і розчин сульфіді натрію концентрацією 8 г/л. У мірні колби об'ємом 100 мл вміщують піпеткою 0, 2, 4, 6, 8, 10 мл випробовуваного розчину ПАР. У кожену колбу додають по 10 мл розчину сульфіді натрію і 1 н. розчину сірчаної кислоти. Вміст колб перемішують і кип'ятять на водяній бані протягом 5 хв до повного видалення сірководню.

Після охолодження в колби додають по 50 мл гліцерину і об'єм розчину доводять до позначки дистильованою водою, потім ретельно перемішують. З кожної колби відбирають в пробірку по 5 мл розчину,

додають по 1 мл індикатора – роданокобальтону амонію і ретельно перемішують струшуванням. Вміст ПАР дорівнює відповідно, г/ л: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0.

Розчин, що залишилась в мірних колбах, зберігають для подальшого приготування кольорової шкали, тому що колір шкали нестійкий (термін зберігання 2–3 дні).

Для проведення аналізу в пробірку вносять 5 мл технологічної розчину, додають 1 мл 1 н. розчину сірчаної кислоти і кип'ятять на водяній бані протягом 5 хв до зникнення запаху сірководню. Після охолодження пробірки додають в неї 1 мл індикатора і ретельно перемішують струшуванням. Забарвлення отриманого розчину візуально порівнюють з кольоровою шкалою. Таким чином знаходять концентрацію ПАР, що аналізується.

Хлорид натрію для технічних цілей використовується не вищий 2 сорту. Для внутрішньозаводського контролю може бути застосованим такий спосіб аналізу. Близько 3 г хлориду натрію відважують на аналітичних терезах з абсолютною похибкою не більше 0,0002 г (для короткості в подальшому “похибка”) і розчиняють у мірній колбі місткістю 500 мл в 300–400 мл дистильованої води. Після розчинення хлориду натрію доводять об'єм розчину до позначки, перемішують і відбирають 10 мл приготовленого розчину в колбу ємністю 50–150 мл.

Титрують 0,1 н. розчином нітрату срібла в присутності 2–3 крапель насиченого розчину хромату калію до появи незникаючого слабо рожевого забарвлення. Титрувати можна також 0,1 н. розчином нітрату ртуті (I) в присутності індикатора бромфенола синього до зміни забарвлення на бузкове (адсорбційний індикатор).

Масову частку хлориду натрію, %, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,0585 \cdot 100 \cdot K_w / m = 5,85 \cdot V \cdot k \cdot K_w / m,$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину AgNO_3 чи HgNO_3 , витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину AgNO_3 чи HgNO_3 до точно 0,1 н.; 0,0585 – маса хлориду натрію, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину AgNO_3 чи HgNO_3 , г/мл; $K_w = 100 / (100 - W)$ – коефіцієнт, що враховує масову частку вологи W в наважці; m – маса наважки хлориду натрію, г;

Для визначення вологи в наважці 5 г хлориду натрію зважують у доведеній до постійної маси й тарованій бюксі з притертою кришкою з похибкою 0,0002 г і висушують за температури 105–110 °С до постійної маси. Бюксу охолоджують в ексикаторі над прожареним хлоридом кальцію до температури зовнішнього середовища й зважують.

Масова частка вологи, в наважці, %, визначається за формулою:

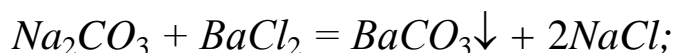
$$W = \Delta m \cdot 100 / m_1,$$

де Δm – втрата маси наважки хлориду натрію під час висушування, г; m_1 – маса наважки хлориду натрію до висушування, г.

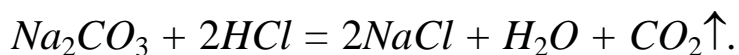
Хлорид натрію за концентрацією у технологічному розчині можна визначити за щільністю розчину. Для цього розчин, що аналізується, доводять до 20 °С, поміщують у циліндр і опускають в нього ареометр. Через 1 хв відлічують поділку ареометра, яка знаходиться на рівні розчину (око спостерігача має бути на рівні відліку). Показ ареометра за відповідною таблицею переводять на вміст хлориду натрію в г/л розчину.

Карбонат натрію являє собою дрібнокристалічний порошок білого чи світло-сірого кольору. Масова частка основної речовини в технічному продукті, %, не менша: I сорту – 96,5; II – 90,5; III – 87,0.

Для якісного визначення карбонату натрію 0,2–0,5 г солі розчиняють в 5–10 мл води і додають кілька крапель 10 % розчину хлориду барію. В присутності карбонат-йонів утворюється осад, розчинний в соляній, азотній, оцтовій кислотах:



Кількісно визначають карбонат натрію в технічному продукті способом нейтралізації:



Близько 2,5 г карбонату натрію зважують з похибкою не більшою 0,0002 г, поміщують в конічну колбу ємністю 250 мл, доливають 50 мл води і нагрівають до кипіння. Потім додають 2–3 краплі розчину метилового червоного і титрують 1 н. розчином соляної кислоти до переходу жовтого забарвлення розчину в малинове.

Масову частку карбонату натрію, %, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,053 \cdot 100 \cdot K_w / m = 5,3 \cdot V \cdot k \cdot K_w / m,$$

де V – об'єм 1н. розчину соляної кислоти, витрачений на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину HCl до точного 1н.; 0,053 – маса карбонату натрію, що відповідає 1 мл 1 н. розчину HCl, г/мл; K_w – коефіцієнт, що враховує масову частку вологи в наважці; m – маса наважки карбонату натрію, г.

Карбонат натрію в технологічному розчині визначають способом нейтралізації. З проби технологічного розчину відбирають піпеткою 10 мл

розчину, вміщують у колбу місткістю 100–150 мл, додають 1–2 краплі 0,1 % розчину метилового червоного і титрують 0,1 н. розчином соляної чи сірчаної кислоти до переходу жовтого забарвлення в малинове.

Концентрацію карбонату натрію, г/л, обчислюють за формулою:

$$C = V \cdot k \cdot 0,0053 \cdot 1000 / 10 = 0,53 \cdot V \cdot k,$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину кислоти, витраченої на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації кислоти до точно 0,1 н.; 0,0053 – маса карбонату натрію, що відповідає 1 мл 0,1 н. кислоти, г/мл.

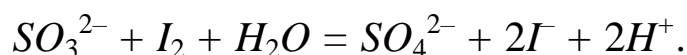
Сульфід натрію може бути кристалічним $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, безводним і безводним фенольним. Кристалічний сульфід натрію являє собою кристалічний розсипчастий порошок блідо-рожевого чи блідо-жовтого кольору, який на повітрі зневоднюється і перетворюється в білий порошок. Сульфід натрію безводний – порошок білого чи злегка жовтуватого кольору. Сульфід натрію безводний технічний – порошок від світло-коричневого до темно-коричневого кольору. Він є побічним продуктом при виробництві фенолу. Містить Na_2SO_3 не менше 75 %, а фенолу – не більше 1,5 %.

Гідросульфід натрію технічний – світло-жовтий розчин, в якому допускається присутність твердої фази у вигляді кристалів.

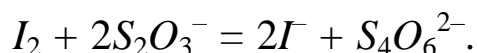
Якісне визначення сульфідів і гідросульфідів натрію засновано на розкладанні цих солей кислотами з виділенням сірчистого газу, який можна визначити за характерним запахом та за знебарвленням розчину йоду чи перманганату калію.

У пробірку поміщують 0,3–0,5 г аналізованої солі, розчиняють в 3–5 мл води, додають 3–5 мл 10 % розчину сірчаної кислоти і закривають пробірку пробкою з газовідвідною трубкою. Кінець трубки опускають в пробірку з розбавленим розчином йоду чи перманганату калію. Пробірку з сульфідом чи гідросульфідом натрію нагрівають. При виділенні сульфід-йонів розчин йоду чи перманганату калію знебарвлюється.

Сульфід і гідросульфід натрію визначають йодометричним способом, використовуючи його здатність відновлювати йод



Для аналізу беруть надлишок йоду, який титрують розчином тіосульфату натрію:



У конічну колбу місткістю 250 мл з притертою пробкою попередньо наливають 50 мл 0,1 н. розчину йоду, 25 мл 0,1 н. розчину сірчаної

кислоти і вносять наважку – 0,5 г гідросульфїту чи 0,25 г безводного сульфїту натрію, зважену з похибкою не більшою 0,0002 г. Колбу закривають пробкою, суміш перемішують до повного розчинення солі й залишають на 5 хв у темному місці. Надлишок йоду титрують 0,1 н. розчином тіосульфїту натрію до світло-жовтого забарвлення розчину. Потім доливають 1 мл 1 % розчину крохмалю і продовжують титрувати до зникнення синього забарвлення розчину. Паралельно проводять контрольний дослід з тими самими реактивами, але без сульфїту натрію. Масову частку сульфїту натрію в перерахунку на безводну сіль, %, визначають за формулою:

$$x = 100 \cdot (V_1 - V_2) \cdot k \cdot E / m,$$

де V_1 – об'єм 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування в контрольному досліді, мл; V_2 – об'єм тіосульфату натрію, витраченого на оборотне титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт до титру 0,1 н. тіосульфату натрію; E – маса речовини, що визначається і відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, г/мл: для сульфїту натрію $E = 0,006303$, для гідросульфїту натрію $E = 0,005203$; m – маса наважки, г.

З проби технічного розчину відбирають піпеткою 10 мл і вміщують у конічну колбу об'ємом 100–150 мл, додають 1–2 краплі 0,1 % розчину метилового оранжевого і нейтралізують 0,1 н. сірчаною кислотою до зміни жовтого забарвлення в рожеве. Потім додають 25 мл 0,1 н. розчину йоду, закривають колбу пробкою й залишають на 5 хв у темному місці. Надлишок йоду титрують 0,1 н. розчином тіосульфату натрію до світло-жовтого забарвлення. В кінці титрування додають 1 мл 1 % розчину крохмалю (розчин набуває темно-синього забарвлення) і титрують до зникнення синього забарвлення.

Концентрацію сульфїту натрію, г/л, визначають за формулою:

$$C = (25k_1 - V k_2) \cdot E \cdot 1000 / 10 = 100 \cdot E \cdot (25k_1 - V k_2),$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування, мл; k_1, k_2 – поправкові коефіцієнти для приведення розчинів йоду і тіосульфату натрію до точно 0,1 н.; E – маса речовини, що визначається і відповідає 1 мл 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, г/мл: для сульфїту натрію безводного $E = 0,0063$, для гідросульфїту натрію $E = 0,0052$.

Тіосульфат натрію $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ – безкольорові кристали. Допускається трохи жовтуватий чи рожеватий відтінок.

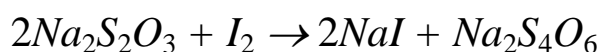
Якісно можна визначити тіосульфат натрію такими реакціями:

мінеральні розведені кислоти розкладають тіосульфат натрію з виділенням сірки і сірчистого газу. 0,2–0,5 г випробовуваної солі

поміщують у пробірку, доливають близько 5 мл води, розчиняють, додають 5–6 крапель 2 н. розчину сірчаної кислоти. В присутності тіосульфату натрію випадає осад сірки жовтуватого кольору; розчин йоду чи перманганату калію, долитий до підкисленого тіосульфату натрію, знебарвлюється;

нітрат срібла утворює з тіосульфатом натрію осад тіосульфату срібла білого кольору, який швидко переходить в жовтий, коричневий і нарешті чорний колір.

Тіосульфат натрію визначають йодометричним способом. Для цього 0,2–0,5 г солі зважують з абсолютною похибкою не більше 0,0002 г, поміщують в конічну колбу місткістю 250 мл, розчиняють в 50 мл дистильованої води. Потім додають 1 мл 1 % розчину крохмалю і титрують 0,1 н. розчином йоду до з'явлення незникаючого синього забарвлення розчину. При цьому перебігає реакція:



Масову частку $Na_2S_2O_3$, %, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,01581 \cdot 500 \cdot 100 / (25 \cdot m) = 31,62 \cdot V \cdot k / m,$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину йоду, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину йоду до точного 0,1 н.; 0,01581 – маса тіосульфату натрію, яка відповідає 1 мл 0,1 н. розчину йоду, г/мл; m – наважка тіосульфату натрію, г.

З проби відмочувальної розчину відбирають піпеткою 10 мл і вміщують у конічну колбу об'ємом 100–150 мл і титрують йодом в присутності крохмалю як наведено вище.

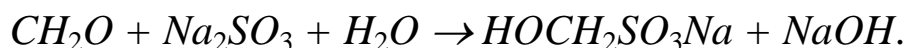
Концентрацію тіосульфату натрію, г/л, визначають за формулою:

$$C = V \cdot k \cdot 0,01581 \cdot 1000 / 10 = 1,581 \cdot V \cdot k,$$

де позначення V , k , 0,01581 – такі ж самі, як у попередній формулі.

Формалін технічний являє собою безкольорову прозору рідину з специфічним запахом. Під час зберігання допускається утворення мутності чи білого осаду, розчинного за температури вище 40 °С. Масова частка формальдегіду в технічному формаліні – $37 \pm 0,5$ %. Вміст формальдегіду можна визначити сульфідним способом. Близько 3 г формаліну зважують у плоскодонній колбі ємністю 250 мл з притертою пробкою з похибкою 0,0002 г. В колбу додають за допомогою циліндра 50 мл 25 % розчину сульфату натрію, попередньо нейтралізованого в присутності фенолфталеїну 1 н. розчином соляної кислоти до слабко-

рожевого забарвлення. Реакція між формальдегідом і сульфїтом натрію описується рівнянням:



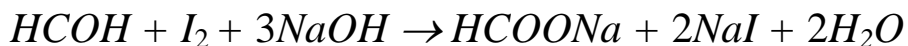
Гідроксид натрію, що утворюється внаслідок реакції, титрують 1 н. розчином соляної кислоти в присутності фенолфталеїну до слабко-рожевого забарвлення (як і при нейтралізації сульфїту натрію).

Масову частку формальдегіду в формалїні, %, визначають за формулою:

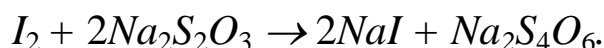
$$x = V \cdot k \cdot 0,03 \cdot 100 / m = 3 \cdot V \cdot k / m,$$

де V – об'єм точно 1 н. розчину соляної кислоти, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину соляної кислоти до точного 0,1 н.; 0,03 – маса формальдегіду, яка відповідає 1 мл 0,1 н. розчину соляної кислоти, г/мл; m – маса наважки формалїну, г.

Формальдегїд у технологічному розчині визначають йодометричним способом. 10 мл, відібраного піпеткою з проби технологічного розчину, вводять у конічну колбу об'ємом 150–200 мл, додають піпеткою або з бюретки 20 мл 0,1 н. розчину йоду і 10 мл розчину гідроксиду калїю чи гідроксиду натрію; колбу закривають годинниковим склом і залишають у темному місці на 10–15 хв. Реакція описується рівнянням:



Потім додають 12 мл 0,1 н. розчину сірчаної кислоти і йод, що залишився невитраченим, титрують 0,1 н. розчином тіосульфату натрію. В кінці титрування додають крохмаль як індикатор. Титрувати до зникнення синього забарвлення розчину. Схема реакції:



Концентрацію формальдегіду, г/л, визначають за формулою:

$$C = (V_1k_1 - V_2k_2) \cdot 0,0015 \cdot 1000 / 10 = 0,15 \cdot (V_1k_1 - V_2k_2),$$

де V_1 – об'єм 0,1 н. розчину йоду, мл; V_2 – об'єм розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування, мл; k_1 , k_2 – поправкові коефіцієнти для приведення розчинів йоду і тіосульфату натрію до точно 0,1 н.; 0,0015 – маса формальдегіду, яка відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину йоду, г/мл.

Гідроксид кальцію чи гашене вапно отримують при обливанні водою оксиду кальцію. В шкіряній промисловості використовують гашене вапно кількох різновидностей, що містить не більше 5 % оксиду магнію. Їх отримують гашенням 1 об'єму оксиду кальцію об'ємами води: пушонку –

1,0–1,5; вапняне тісто – 3,0; вапняне молоко (суспензія) – більше 3,0. Масова частка активних оксидів кальцію і магнію у сухому продукті, %, не менша: для пушонки I сорту – 67, II сорт – 60.

Оксид кальцію і магнію аналізують способом нейтралізації. Наважку 1 г оксиду кальцію, попередньо розтертого у фарфоровій ступці, взяту з похибкою 0,0002 г, вносять в конічну колбу ємністю 250 мл, додають води 150 мл і закривають лійкою. Вміст колби нагрівають протягом 5–7 хв до кипіння, охолоджують до температури 20–30 °С, обливають лійку і стінки колби прокип'яченою дистильованою водою, додають 2–3 краплі розчину фенолфталеїну і титрують 1 н. соляною кислотою до знебарвлення розчину. Титрування ведуть повільно, додаючи кислоту краплями і вважають його закінченим, якщо протягом 8 хв при постійному перемішуванні не з'явиться забарвлення.

Масову частку оксиду кальцію і магнію, які є в продукті, що аналізується, визначають в перерахунку на оксид кальцію, %, за формулами відповідно для оксиду x_1 і гідроксиду x_2 кальцію:

$$x_1 = V \cdot k \cdot 0,028 \cdot 100 / m = 2,8 \cdot V \cdot k / m;$$

$$x_2 = V \cdot k \cdot 0,0028 \cdot 100 \cdot K_W / m = 2,8 \cdot V \cdot k \cdot K_W / m,$$

де V – об'єм 1 н. соляної кислоти, витраченої на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт до титру соляної кислоти; 0,0028 – маса оксиду кальцію, що відповідає 1 мл 1 н. соляної кислоти, г/мл; m – маса наважки, г; K_W – коефіцієнт, що враховує масову частку вологи W в наважці.

Гідроксид кальцію у технологічному розчині визначають способом нейтралізації. Профільтровану зольну рідину ретельно перемішують, піпеткою відбирають 10 мл, вносять у конічну колбу об'ємом 100–150 мл і повільно титрують 0,1 н. розчином соляної кислоти в присутності фенолфталеїну до зникнення рожевого забарвлення, яке не повинно з'явитись протягом 3 хв.

Лужність зольної розчину, г/л, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,0028 \cdot 1000 / 10 = 0,28 \cdot V \cdot k,$$

де позначення V , k , 0,0028 такі ж самі, як у попередній формулі.

Оскільки об'єм розчину кислоти був витрачений на титрування не тільки гідроксиду кальцію, але й половини сульфіді натрію, то для визначення вмісту оксиду кальцію від об'єму витраченого розчину кислоти віднімають половину об'єму розчину гексаціанферату (III) калію, витраченого на титрування сульфіді натрію.

Концентрацію оксиду кальцію, г/л, визначають за формулою:

$$C = 0,0028 \cdot (V \cdot k \cdot 1000 / 10 - V_2 \cdot k_2 \cdot 1000 / 2 \cdot 10) = \\ = 0,14 \cdot (2V \cdot k - V_2 \cdot k_2),$$

де 0,0028, V, k – значення, зазначені в попередній формулі; V_2 – об'єм 0,1 н. розчину гексаціанферату (III) калію, витраченого на визначення сульфїду натрію, мл; k_2 – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину гексаціанферату (III) калію до 0,1 н.

Для визначення концентрації гідроксиду кальцію, г/мл, коефіцієнт 0,0028 змінюється на 0,0037 – це маса гідроксиду кальцію, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину соляної кислоти, г/мл.

Гідроксид кальцію в намазній суміші, звичайно, контролюють за густиною, яка повинна бути 1,35–1,40 г/мл. Але можна визначати й вище описаним способом нейтралізації. Для цього з нефільтрованого аналітичного розчину (розбавлення в 25 разів) відбирають 5 мл, кількісно переносять у конічну колбу об'ємом 50–100 мл і титрують у присутності фенолфталеїну 0,1 н. розчином соляної кислоти, як описано вище. Концентрацію оксиду кальцію визначають за формулою:

$$C = 0,0028 \cdot (V \cdot k - 0,5 \cdot V_2 \cdot k_2) \cdot 250 \cdot 1000 / 10 \cdot 5 = \\ = 14 \cdot (V \cdot k - 0,5 \cdot V_2 \cdot k_2),$$

де 0,0028, V, V_2, k, k_2 , – відповідають значенням попередньої формули.

Хлорид кальцію технічний випускають трьох марок: кальцинований, гідратований і рідкий. Перший являє собою порошок чи гранули білого кольору. Гідратований – порошок, гранули чи лусочки від білого до темно-сірого кольору і масовою часткою хлориду кальцію не менше 80 %. Рідкий – розчин жовто-сірого чи зеленуватого забарвлення з легкою мутністю і масовою часткою основної речовини не менше 35,0 %.

Якісно визначають хлорид кальцію двома реакціями:

0,2–0,5 г солі поміщують в пробірку, розчиняють в 5–10 мл води і додають 2–3 краплі 5 % розчину нітрату срібла. В присутності хлорид-йонів випадає білий сирнистий осад, нерозчинний в азотній кислоті, розчинний в розчинах аміаку і тіосульфату натрію;

за другою реакцією розчин солі підкисляють 1–2 краплями оцтової кислоти і приливають 5 % розчину оксалату амонію. В присутності йонів кальцію випадає білий дрібнокристалічний осад, розчинний в мінеральних кислотах і нерозчинний в оцтовій кислоті.

Хлорид кальцію у технічному продукті визначають наступним чином. Наважку хлориду кальцію близько 2 г плавленого чи 1,5 г кальцинованого, взяту з похибкою 0,0002 г, або 2,5 мл рідкого хлориду кальцію вносять в мірну колбу місткістю 250 мл, розчиняють у воді, доводять об'єм розчину до позначки й перемішують. Відбирають 20 мл розчину і вносять у конічну колбу місткістю 250 мл, додають 100 мл води, 5 мл 1 н. розчину гідроксиду натрію, 10 крапель 0,1 % розчину кальциону і титрують 0,1 н. розчином трилону Б до переходу рожевого забарвлення розчину, в блакитне. Як індикатор може бути використана суха суміш мураксиду (пурпурату амонію) з хлоридом натрію в співвідношенні 1:100. Він змінює рожеве забарвлення в лужному середовищі на фіолетове в кислому.

Масову частку хлориду кальцію, %, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,00555 \cdot 250 \cdot 100 / 20 \cdot m = 6,9375 \cdot V \cdot k / m,$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину трилону Б, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт до титру розчину трилону Б; 0,00555 – маса хлориду кальцію, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину трилону Б, г/мл; m – маса наважки, г.

Хлорид кальцію у намазній суміші визначають способом нейтралізації після визначення вмісту сульфїду натрію. З аналітичного розчину (розбавлення в 25 разів) відбирають 5 мл, переносять у конічну колбу об'ємом 50–100 мл і в присутності фенолфталеїну титрують 0,1 н. розчином сірчаної кислоти до знебарвлювання. Забарвлення не повинно з'явитись протягом 3 хв.

Концентрацію хлориду кальцію, г/мл, визначають за формулою:

$$C = 0,0056 \cdot (V_1 \cdot k_1 - 0,5 \cdot V_2 \cdot k_2) \cdot 250 \cdot 1000 / 10 \cdot 5 = \\ = 28 \cdot (V_1 \cdot k_1 - 0,5 \cdot V_2 \cdot k_2),$$

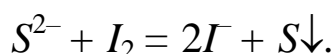
де 0,0056 – маса хлориду кальцію, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину сірчаної кислоти, г/мл; V_1 – об'єм 0,1 н. розчину сірчаної кислоти, витраченої на титрування, мл; V_2 – об'єм 0,1 розчину гексаціанферату (III) калію, витраченого на титрування при визначенні сульфїду натрію мл; k_1 , k_2 – поправкові коефіцієнти для приведення концентрації розчинів кислоти і гексаціанферату (III) калію до 0,1 н.

Сульфід натрію технічний випускають у сипучому вигляді (гранульований, лускоподібний) і у вигляді монолітної маси від світло-коричневого до темно-коричневого кольору.

Якісно визначити сульфід натрію можна за специфічним запахом гниючого білку або за якісною реакцією на сульфід-йон. Для цього до 2–3

мл розчину солі додають 2–3 краплі 5 % гідроксиду натрію і стільки ж крапель 0,4 % розчину нітроприсуиду натрію. В присутності сульфід-йонів розчин забарвлюється в червоно-фіолетовий колір.

Сульфід натрію в технічному продукті визначають йодометричним способом, використовуючи його здатність відновлювати йод. При цьому сульфід-йони окислюють до сірки за схемою:



Для реакції беруть надлишок йоду. Йод, що не прореагував титрують тіосульфатом натрію. В технічному сульфіді натрію присутні й інші відновники (сульфіти, тіосульфати), які також реагують з йодом. Їх кількість визначають після осадження йонів S^{2-} ацетатом цинку.

Близько 5 г сульфиду натрію зважують у закритому бюксі з похибкою 0,005 г, вносять в мірну колбу місткістю 500 мл і розчиняють у гарячій воді. Розчин охолоджують, доводять до позначки водою і перемішують.

У конічну колбу місткістю 500 мл вносять 50 мл 0,1 н. розчину йоду, 200–250 мл води, 20 мл 20 % розчину оцтової кислоти і повільно при перемішуванні додають 20 мл приготовленого розчину сульфиду натрію. Надлишок йоду титрують 0,1 н. розчином тіосульфату натрію до світло-жовтого забарвлення. Потім додають 1 мл 1% розчину крохмалю і продовжують титрувати до зникнення синього забарвлення.

50 мл приготовленого розчину сульфиду натрію вносять у мірну колбу місткістю 100 мл, додають 25 мл 10 % розчину ацетату цинку, 5 мл гліцерину і доводять водою об'єм розчину до позначки. Вміст колби перемішують. Дають розчині відстоятися, потім фільтрують через сухий фільтр у суху колбу і відкидають перші порції фільтрату. 50 мл фільтрату вміщують у конічну колбу місткістю 250 мл і титрують 0,01 н. розчином йоду в присутності крохмалю до появи синього забарвлення.

Масову частку сульфиду натрію, %, визначають за формулою:

$$x = [(Vk - V_1k_1) / 20 - V_2k_2 \cdot 100 / 10 \cdot 50 \cdot 50] \cdot 0,003903 \cdot 500 \cdot 100 / m = \\ 9,7575 \cdot (Vk - V_1k_1 - V_2k_2 / 12,5) / m,$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину йоду, взятого для аналізу, мл; V_1 – об'єм 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, витраченого на перше титрування мл; V_2 – об'єм 0,01 н. розчину йоду, витраченого на друге титрування, мл; 0,003903 – маса сульфиду натрію, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину йоду, г/мл; k , k_1 , k_2 – поправкові коефіцієнти до титрів 0,1 н. розчину йоду, 0,1 н. розчину тіосульфату натрію і 0,01 н. розчину йоду відповідно; m – маса навашки сульфиду натрію, г.

Сульфід натрію у технологічному розчині можна визначити фериціанідним способом. Спосіб заснований на здатності сульфід-йонів S^{2-} відновлювати фериціанід-йони $[Fe(CN)_6]^{3-}$ в фероціанід-йони $[Fe(CN)_6]^{4-}$, окислюючись до вільної сірки:



Титрування проводять у присутності індикатора нітропрусида натрію $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$, розчин якого нестійкий і може перейти в $Na_4[Fe(CN)_5NO]$, тому титрування слід проводити якомога швидше.

20 мл відмочувальної розчину піпеткою вносять у конічну колбу об'ємом 250 мл, додають 50 мл прокип'яченої дистильованої води, 10 мл 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, 1 мл 0,4 % розчину нітропрусида натрію і швидко титрують 0,1 н. гексаціанфератом (III) калію до переходу фіолетового забарвлення розчину в світло-жовте.

Концентрацію сульфідну натрію, г/л, визначають за формулою:

$$C = V \cdot k \cdot 0,0039 \cdot 1000 / 20 = 0,195 \cdot V \cdot k,$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину гексаціанферату (III) калію, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації гексаціанферату (III) калію до 0,1 н.; 0,0039 – маса сульфідну натрію, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину гексаціанферату (III), г/мл.

Об'єм зольної розчину, що відбирається для аналізу, зменшують до 10 мл.

Намазну суміш попередньо розбавляють. Для цього відбирають 10 мл намазної суміші, кількісно переносять її в мірну колбу об'ємом 250 мл і додають прокип'яченої дистильованої води до позначки (аналітичний розчин). Частина аналітичного розчину фільтрують через марлю, відбирають 10 мл в конічну колбу об'ємом 100–150 мл і титрують 0,1 н. розчином гексаціанферату (III) калію в присутності індикатора нітропрусида натрію до переходу фіолетового забарвлення в жовте.

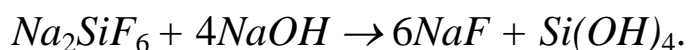
Концентрацію сульфідну натрію, г/л, обчислюють за формулою:

$$C = V \cdot k \cdot 0,0039 \cdot 250 \cdot 1000 / 10 \cdot 10 = 9,75 \cdot V \cdot k,$$

де V , k , 0,0039 – значення, зазначені в попередній формулі.

Гексафторсилікат натрію визначають способом нейтралізації. У конічну колбу об'ємом 100–150 мл вносять 10 мл випробовуваного

розчину нагрівають до кипіння і титрують 0,5 н. розчином лугу в присутності фенолфталеїну до блідо-рожевого забарвлення розчину



Концентрацію гексафторсилікату натрію, г/л, визначають за формулою:

$$C = V \cdot k \cdot 0,0235 \cdot 1000 / 10 = 2,35 \cdot V \cdot k,$$

де V – об'єм 0,5 н. розчину лугу, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину лугу до точно 0,5 н.; 0,0235 – маса гексафторсилікату натрію, що відповідає 1 мл 0,5 н. розчину лугу, г/мл.

Амілолітичну активність ферменту визначають колориметричним методом. АЗ – це здатність амілолітичних ферментів каталізувати гідроліз крохмалю до декстринів різної молекулярної маси. Виражається АЗ кількістю амілази в 1 г препарату.

Одиниця АЗ – це кількість ферменту, яка каталізує гідроліз 1 г крохмалю в стандартних умовах: температура – 30 °С, рН – 4,7, тривалість – 60 хв, концентрація субстрату, в ролі якого використовують крохмаль – 0,667 % при постійному співвідношенні ферменту і субстрату, що забезпечує гідроліз крохмалю на 30 % за 10 хв.

На аналітичних терезах в стаканчику місткістю 25–30 мл зважують 0,1 г випробовуваного препарату з похибкою 0,0002 г. Наважку ретельно розтирають скляною паличкою з невеликою кількістю дистильованої води, без втрат переносять у мірну колбу місткістю 100 мл, доводять об'єм до позначки дистильованою водою, перемішують і фільтрують через паперовий фільтр. Технологічний розчин ферментного препарату готують розбавленням основного розчину так, щоб в 5 мл технологічного розчину містилась така кількість ферменту, під дією якого відбувається гідроліз крохмалю на 20–60 %.

Як субстрат використовують 1 %-й розчин крохмалю. Для цього точно 1 г крохмалю, в перерахунку на суху масу речовини, вміщують в мірну колбу місткістю 100 мл, додають 25 мл дистильованої води і перемішують. Потім додають ще 25 мл дистильованої води і підігрівують на киплячій водяній бані до повного розчинення крохмалю. Після охолодження в колбу додають 10 мл ацетатного буфера з рН 4,7, об'єм доводять водою до позначки і перемішують. Для препаратів бактеріального походження використовують фосфатний буфер з рН 6,0.

Визначення АЗ проводять у двох пробірках діаметром 2 см і висотою 18 см. У кожен пробірку за допомогою піпетки вводять по 10 мл субстрату і витримують в ультратермостаті за температури $30 \pm 0,2$ °С протягом 5–10 хв. Потім, не виймаючи пробірок з термостата, в одну з них (контрольна проба) додають 5 мл дистильованої води, а в іншу – 5 мл технологічного розчину ферменту і зміст пробірок перемішують. Через 10 хв від контрольної і випробовуваної проб відбирають по 1 мл розчинів і переносять в пробірки з налитим в них розчином 0,1 н. соляної кислоти по 10 мл для припинення дії фермента. Пробірки струшують, відбирають по 1 мл отриманої суміші й вносять в пробірки, в яких міститься по 10 мл 0,1 н. розчину йоду. Після перемішування контрольна проба забарвлена в синій колір, випробовувана – в фіолетовий. Інтенсивність забарвлення залежить від кількості негідролізованого крохмалю. Одразу ж визначають оптичну густину забарвлених розчинів за допомогою одного з фотоелектроколориметрів (ФЕК-56 М. КФК-2, КФО тощо) при довжині хвилі червоного світлофільтра $\lambda = 650\text{--}670$ нм. При цьому використовують кювети з товщиною шару поглинання 10 мм.

Кількість негідролізованого крохмалю визначається із залежності:

$$C = (D_1 - D_2) \cdot 0,1 / D_1,$$

де D_1 і D_2 – оптична густина контрольного і випробовуваного розчинів; 0,1 – маса крохмалю, взята для визначення АЗ, г.

Амілолітичну здатність препаратів грибового походження, г^{-1} , визначають за формулою:

$$AZ = (7,264 \cdot C - 0,03766) \cdot 1000 / m,$$

де 1000 – коефіцієнт розведення; m – кількість препарату, взятого для аналізу, г; 7,264 і 0,03766 – коефіцієнти, виведені при математичній обробці залежності ступеня гідролізу крохмалю від кількості ферменту (для препаратів бактеріального походження коефіцієнти відповідно рівні 5,885 і 0,00167).

Мальтазну здатність фермента визначають йодометричним способом. МЗ – це здатність ферментного препарату каталізувати розщеплення мальтози до глюкози і виражається кількістю одиниць мальтози в 1 г препарату.

Одиниця МЗ – це кількість ферменту, яка каталізує розщеплення 1 г мальтози до глюкози в стандартних умовах: температура – 30 °С, рН – 4,7, тривалість – 60 хв при ступеню гідролізу 30 %. Константу швидкості реакції приймають прямо пропорційною кількості ферменту.

Наважку 1,05 г чистої мальтози (моногідрат), взятої з похибкою 0,0002 г, розчиняють у дистильованій воді з додаванням 10 мл ацетатного буфера з рН 4,7. Загальний об'єм доводять до 100 мл

Визначення МЗ проводять у двох пробірках діаметром 2 см і висотою 18 см, в які за допомогою піпетки вводять по 10 мл розчину мальтози і витримують в ультратермостаті за температури $30 \pm 0,2$ °С протягом 10 хв. Після цього в них додають по 1–5 мл випробовуваного розчину ферментного препарату при розведенні 1:1000 і ретельно перемішують. Загальний об'єм в пробірках доводять дистильованою водою до 15 мл і продовжують нагрівання в термостаті. Рівно через 1 год в пробірки вводять по 2 мл 0,1 н. розчину соляної кислоти, що знижує рН і припиняє дію ферменту.

Паралельно проводять контрольний дослід, в якому до 10 мл розчину мальтози спочатку додають 2 мл 0,1 н. розчину соляної кислоти, а потім розчин випробовуваного ферментного препарату, взятий у тому ж об'ємі, що й у основному досліді.

Вміст кожної пробірки без втрат переносять в конічну колбу об'ємом 300 мл, додають 20 мл 0,1 н. розчину йоду, закривають колбу часовим склом, перемішують і витримують в темному місці протягом 15 хв. В колби додають по 2 мл сірчаної кислоти. Йод, що виділився, титрують 0,1 н. розчином тіосульфату натрію в присутності крохмалю, як індикатора. За різницею об'ємів ΔV між кількістю мілілітрів 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, витраченими на титрування контрольної і випробовуваної проб, визначають МЗ (таблиця 2.3) у перерахунку на абсолютно суху масу мальтози. Ця різниця повинна бути в межах 0,5–4,4 мл .

Таблиця 2.3 – Залежність МЗ від кількості витраченого на титрування 0,1 н. розчину тіосульфату натрію

ΔV , мл	МЗ, од./г	ΔV , мл	МЗ, од./г	ΔV , мл	МЗ, од./г	ΔV , мл	МЗ, од./г	ΔV , мл	МЗ, од./г
0,5	1,51	0,7	2,15	0,9	2,81	1,1	3,51	1,3	4,23
1,5	4,99	1,7	5,87	1,9	6,61	2,1	7,49	2,3	8,41
2,5	9,39	2,7	10,43	2,9	11,53	3,1	12,71	3,3	13,98
3,5	15,36	3,8	17,67	4,0	19,40	4,2	21,33	4,4	23,51

Ліпазна активність ферментного препарату визначають з використанням як сорбенту полівінілового спирту. Субстрат готують з 20 г ПВС і 800 мл дистильованої води, які витримують протягом 30 хв при

кімнатній температурі. У отриману суспензію додають 0,5 мл 1 н. розчину соляної кислоти і безперервно перемішують при температурі 80–90 °С протягом 1 год до повного розчинення ПВС. Розчин охолоджують і установлюють значення рН 7,0–9,0 1 н. розчином гідроксиду натрію. Потім об'єм розчину доводять дистильованою водою до 1 л і фільтрують.

У стакан змішувача вносять 100 мл оливкової олії і 150 мл розчину ПВС. Суміш емульгують протягом 15 хв за температури 3–10 °С і витримують 1 год у холодильнику (5 °С).

Розчин ферменту готується концентрацією 0,1–0,5 г/100 мл дистильованої води (чи менше), щоб різниця під час титрування дослідної й контрольної проб складала 0,8–1,5 мл 0,05 н. гідроксидом натрію.

Буфер готується з двозаміщеного фосфату натрію і 0,1 М розчину лимонної кислоти до необхідного рН.

Для аналізу 5 мл субстрату (емульсії) і 4 мл буфера поміщують у колбу з пробкою ємністю 100 мл. До суміші добавляють 1 мл розчину ферменту, добре перемішують за температури 37 °С протягом 1 год, потім уводять 30 мл 90 % етилового спирту для припинення реакції. Після чого розчин титрують 0,05 н. гідроксидом натрію за 1 % розчином фенолфталеїну.

У контрольному досліді до суміші субстрату і буферу додають 30 мл 90 % етилового спирту, потім 1 мл розчину ферменту. Отриману суміш швидко титрують. За різницею витрат лугу на дослідне і контрольне титрування розраховують ліпазну активність (ЛА):

$$ЛА = 50 \cdot A / B, \quad \text{од./г,}$$

де A – різниця витрати лугу на дослідне і контрольне титрування, мл; B – концентрація ферменту, г/мл; 50 – постійний коефіцієнт.

2.2.2 Контроль напівфабрикату

У процесі відмочування контролюють стан сировини (бактеріальність) та її ступінь обводнення. У лабораторних умовах доцільно перевіряти рівномірність відмочування по шарах шкіри за збільшенням маси сировини. Шкури після відмочування повинні бути м'якими по всій площі, матово-білими на розрізі, містити не менше 67 % вологи і не більше 2 % хлориду натрію. Додатковий контроль відмочування можна проводити шляхом міздріння кількох шкур і огляду бахтармяного боку: наявність на ній темних зон свідчить про незадовільне відмочування.

Органолептичний контроль голини здійснюють за ступенем її пружності. При натисканні на лицьовий бік голини пальцем не повинно залишатись сліду. Зріз в огузковій частині по хребтовій лінії повинен бути однорідним і напівпрозорим.

Вміст голинної речовини контролюють за способом К'ельдаля (2.4.2.3) і за гідроксипроліном (3.3). Рекомендується періодично перевіряти кількість золи та її склад (масу оксиду кальцію, натрію, тощо).

Гістологічний контроль голини після зоління. Зі зразків розміром 2 × 2 см, взятих з огузкової ділянки голини, вирізають 2 чи 3 шматочки розміром 3×10 мм, які фіксують у 10 %-му розчині формаліну (100 мл) протягом двох діб. Після фіксації і промивання водою на мікротомі, що заморожує, отримують зрізи товщиною 30–40 мкм, які фарбують гематоксиліном з еозином (1.5.3). Під мікроскопом спостерігають стан колагенових пучків. Їх розщеплення на волокна, а також видалення епідермісу і коренів волосу.

Ступінь прозеленості голини можна визначити після фарбування тонких зрізів метиленовим блакитним і фуксином кислотним. Перед фарбуванням зрізи необхідно нейтралізувати (знезолити) у концентрованому розчині сульфату амонію протягом 2–3 хв і промити у воді. Фарбування зрізів див. 1.5.3.

Якщо зріз зафарбувався тільки фуксином в червоний колір, то голина достатньо прозелена і придатна для переробки на шкіру для верху взуття. Про добру якість голини, призначену для виробництва шкіри для низу взуття, свідчить незначна присутність міжволоконних речовин, зафарбованих метиленовим блакитним і поділ пучків на волокна.

Ступінь розпушення пучків колагенових волокон визначають після фарбування зрізів еозином. При потребі відібрані від шкур зразки зневоднюють, потім фіксують в 10 %-му формаліні. Якщо зразок відібрано після кислотних обробок, то у фіксатор додають хлорид натрію (5 г на 100 мл формаліну). Фіксовані зразки промивають в проточній воді (6–8 с) і отримують з них зрізи товщиною 40–60 мкм.

Фарбують зрізи в 0,1 %-му профільтрованому водному розчині еозину протягом 1–2 хв, ополіскують у дистильованій воді, зневоднюють в 70 %-му, 96 %-му (1-й розчин), 96 % (2-й розчин) по 5–6 хв у кожному розчині. Обробляють зрізи в розчині карболової кислоти і ксилолу (1 : 3) протягом 6–8 хв і освітлюють в чистому ксилолі. Зрізи розташовують на предметному склі наносять краплю канадського бальзаму і накривають чистим сухим покривним склом.

Поділ колагенових пучків на волокна може бути: “грубий” – в пучках виділяються тільки товсті волокна; “тонкий” – пучки розщеплюються до дрібних волоконець, які більшою чи меншою мірою відділяються один від одного, що свідчить про “розсипання” пучка. Крім того, встановлюють характер дерми (пухка чи щільна) і ступінь ослаблення зв’язків між сосочковим та сітчастим шарами.

Ступінь обводнення – збільшення маси сировини стосовно маси консервованих шкур, виражене у відсотках, контролюють одним із способів визначення вологості (1.1).

Прозоленість голини за ферментативно-термічним способом характеризується швидкістю розчинення зрізів дерми в розчині панкреатину при певній температурі. З підвищенням ступеня прозоленості голини колагенові зрізи швидше розчиняються.

Проби розміром 5 × 3 см відбирають з огузка від трьох штук голини з партії. З відібраних проб вирізають зразки розміром 10 × 6 мм, а з них на мікротомі отримують зрізи товщиною 30 мкм. Для аналізу відбирають в чашку з водою зрізи з середньої частини дерми – сітчастого шару.

По три зрізи від кожної проби вміщують у скляний стаканчик об’ємом 50 мл з 15 мл ферментної витяжки, яку готують з 0,15 г панкреатину і 15 мл дистильованої води. Настояють витяжку за температури 37 °С протягом 30 хв. Потім витяжку фільтрують і додають до фільтрату 1,5 мл 5 % розчину хлориду натрію.

Стаканчик зі зрізами і витяжкою вміщують в ультратермостат чи у водяну баню, попередньо нагріті до певної температури. Відхилення температури на 1 °С приводить до неточних результатів. Зрізи голини витримують за температури, °С: для підошовних шкір – 57, для юхти – 55, шкір хромового дублення – 54.

За процесом розчинення зрізів час від часу спостерігають. Зрізи розпадаються на дрібні частки, які в свою чергу поділяються на пучки волокон. Потім вони тоншають, перетворюються ніби в крапкову масу і незабаром витяжка стає прозорою. Це кінець аналізу.

Якщо після розчинення основної колагенової маси залишаються одиничні волоконця, які довго не переходять у розчин, то вони мають ретикулярний склад, стійкий до ферментної дії і їх не слід брати до уваги. У випадку сумніву, якщо їх вигляд за 10 хв не змінився, то за тривалість розчинення береться час розчинення основної маси.

У таблиці 2.4 наведені нормативи тривалості розчинення колагенових зрізів для різних видів голини.

Таблиця 2.4 – Залежність тривалості розчинення зрізів голини від виду сировини і призначення шкіри

Сировина	Тривалість розчинення, хв	
	мінімальна	максимальна
Опоєк	25	35
Виросток	35	40
Напівшкурок	50	65
Бичок	40	45
Бичина легка	40	50
Свиняча	30	35
У виробництві: юхти	20	30
шкір для низу взуття	30	40

Ступінь знежирювання голини і жирування шкіри та шкірної тканини, якщо вони безбарвні чи забарвлені у світлі тони, можна контролювати за допомогою судану III. Зрізи кладуть на 2–3 хв в 50 %-й етиловий спирт і фарбують суданом III протягом 3–5 хв, потім швидко споліскують в 50 %-му етиловому спирті, переносять у воду і розташовують на предметному склі під гліцериновим желатином чи гліцерином. Судан III фарбує жир в червоно-оранжевий колір; у жирі його розчинність вища, ніж в етиловому спирті.

Присутність жиру можна також виявити обробкою зрізів в 1 %-му розчині осмієвої кислоти протягом 4–5 хв. Після промивання дистильованою водою зрізи розташовують на предметному склі під гліцерином. Про вміст жиру в голині й шкірі чи шкірній тканині можна судити за ступенем почорніння зрізів.

Замаслювання волосу визначають за допомогою реакції Лібермана. Для проведення якісної реакції готують суміш оцтового ангідриду і концентрованої сірчаної кислоти у співвідношенні, мл – 10 : 1. Пробу віджатою білого волосу обливають у фарфоровій чашці приготовленою сумішшю. Волос з вмістом жиру понад 2 %-ків забарвлюється в більш чи менш інтенсивний зелений колір. Знежирений волос з вмістом жиру до 2 %-ків не забарвлюється.

Контрольні питання для самоперевірки

1 Охарактеризуйте ПАР, що використовуються у шкіряному та хутровому виробництвах.

- 2 Особливості антисептиків та загострювачів для шкіряної і хутрової виробництв.
- 3 Як визначити природу ПАР колориметричним методом і концентрацію нейногенних ПАР?
- 4 Що означає „активність хімічного матеріалу”? Як її визначають?
- 5 У чому полягає ваговий метод хімічного аналізу матеріалів? Які показники ним можна визначити?
- 6 Поясніть спосіб нейтралізації і для аналізу яких хімічних матеріалів він використовується?
- 7 Як можна проаналізувати хлорид натрію?
- 8 Для аналізу яких хімічних матеріалів використовується йодометричний спосіб?
- 9 В чому полягає визначення сульфату і гідросульфату натрію йодометричним методом?
- 10 Які методи аналізу формальдегіду Вам відомі?
- 11 Охарактеризуйте колориметричний метод визначення амілолітичної активності ферментів.
- 12 Чим відрізняється аналіз технічних продуктів сульфату натрію та гідроксиду кальцію від аналізу зольної рідини?
- 13 Як оперативно контролюють якість відмочування, зневолошування і зоління?
- 14 За якими показниками контролюються шкури після відмочування і зоління?
- 15 В чому полягає контроль голини за ферментативно-термічним способом?

2.3 Переддубильно-дубильні процеси

Присутність гідроксиду кальцію й сульфату натрію у голині зумовлює високу лужність. Голина після зоління містить до 4 % кальцію, з яких близько 1,7 % є хімічно зв'язаним з карбоксильними групами колагену. Значна частина кальцію сорбована на структурних елементах дерми і частково розчинена у рідині, якою просочена голина. Для нейтралізації надлишкової лужності дерми і усунення бубняви проводять *зnezолювання*.

У наступному процесі м'якшення, яке, звичайно, суміщають зі зnezолюванням, з голини видаляють залишки гнейсту, продукти розпаду міжволоконних білків. М'якшення полягає у обробці голини ферментними препаратами за температури 35–37 °С. Після цього голина стає повітропроникною, набуває м'якості, пластичності, шовковистої лицьової поверхні.

Ферментні препарати, що засилюються для м'ягчення, – панкреатин і протосубтилін ГЗх – проявляють максимальну активність при рН 8–9. Зі зростанням активності препарату зменшується його витрата.

Для м'ягчення хутрових шкур найчастіше використовують глікозидні і поліазні ферментні препарати, які володіють кількома активностями: глюкамілазною, амілазною, мальтазною, полігалактуроназною, а також протеїназною кислотою і нейтральною. М'ягчення хутрових шкур

глікозідазними ферментними препаратами полягає у гідролізі вуглеводневих компонентів, зокрема, кислих мукополісахаридів, які знаходяться на поверхні не тільки колагенових волокон, але й поверхні більш тонких волокон, наприклад, елементарних.

З метою підготовки дерми й хутрових шкірок до мінерального дублення виконують кислотну-сольову обробку – пікелювання. Кислота, що поглинається голиною, знижує основність дубильних сполук, а нейтральна сіль попереджує кислотну бубняву. Іноді замість пікелювання застосовують солювання – обробку голини розчинами солей, що зневоднюють дерму (найчастіше сульфатом амонію). Проникність голини під час солювання, як і під час пікелювання, різко зростає. Для вичинки шкірок каракулевої групи іноді використовують квашення, під час якого утворюються органічні кислоти.

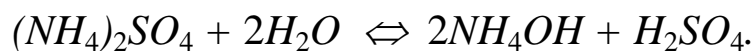
Від правильного проведення переддубильних процесів залежить якість шкіри та хутра. Зокрема, м'якість і пластичність шкіри для верху взуття в значній мірі визначається правильністю виконання знезолування і м'ягчення. Надлишок кислоти у пікелі може призвести до жорсткості шкіри, оскільки заокиснення голини значно знижує основність сполук хрому, що знижує їх дубильну здатність. Навпаки, недостаток кислоти для пікелювання голини може викликати стяжку і садку лицьового шару внаслідок надмірного підвищення основності дубильних сполук хрому. Садка може бути також викликана недостатньою кількістю хлориду натрію у пікелі й наступним дубленням голини і хутрових шкірок у стані кислотного бубняви.

Дублення є дуже важливим процесом виробництва шкіри й хутра, внаслідок якого суттєво змінюються хімічні і фізико-механічні властивості дерми. Дублення починається з дифузії дубильних частинок у структуру дерми і поступового їх зв'язування з функціональними групами колагену. Ефект дублення визначається двома основними показниками: інтенсивністю утворення додаткових зв'язків у структурі колагену, про що свідчить підвищення його гідротермічної стійкості, і формуванням об'єму дерми, що характеризується фіксацією структури при видаленні вологи.

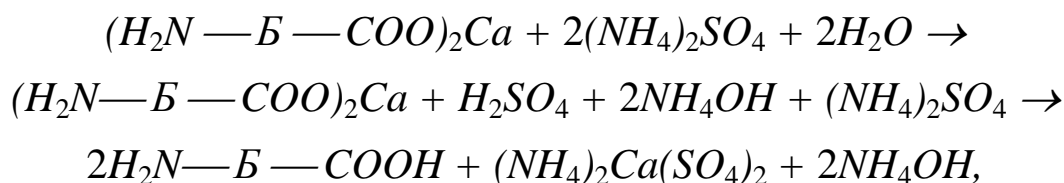
2.3.1 Аналіз хімічних матеріалів і технологічних розчинів

Для знезолування найчастіше використовують амонійні солі, в основному, сульфат амонію, але можуть бути використані й інші реагенти

– органічні й мінеральні кислоти, гідросульфіти та гідросульфати натрію тощо. Застосування сульфату амонію засновано на тому, що в процесі гідролізу цієї сполуки поступово утворюється сірчана кислота, яка знижує лужність голини:



Гідроксид амонію, що утворюється, не спричиняє набубнявіння голини, зберігає її м'якість й легко звітряється. Внаслідок існування рівноважної системи гідролізу процес нейтралізації голини автоматично регулюється: в міру витрати кислоти, вона утворюється знову. Але для запобігання утворення важкорозчинного гіпсу в процесі знезолування сульфат амонію додають в надлишку з метою отримання подвійної солі $(NH_4)_2Ca(SO_4)_2$, розчинність якої в сотні раз вища розчинності гіпсу:



де Б – білок.

Ефекту пом'якшення досягають короткочасною обробкою голини розчинами ферментних препаратів, що мають назву пом'якшувачів. Як пом'якшувачі використовують протеолітичні ферменти, отримані з підшлункової залози великої рогатої худоби – технічний панкреатин, з грибкових і мікробних культур – протосубтилін ГЗх та інші. Застосовують також саму підшлункову залозу, яку консервують хлоридом натрію дрібного помелу з витратою 15–20 % маси залози.

Витрата пом'якшувачів залежить від їх активності, яка характеризує здатність ферментів за певних умов переварювати білки. Активність виражають в умовних одиницях – мл 0,1 н. розчину гідроксиду натрію. Як білковий субстрат при аналізі використовують лужний розчин казеїну. Зі збільшенням активності препарату зменшується його витрата й навпаки. Концентрація пом'якшувачів залежно від активності передбачена в технологіях вичинки шкір. Слід зауважити, що немає прямої залежності між концентрацією пом'якшувача і його активністю.

У шкіряному виробництві для пікелювання застосовують, в основному, сірчану й рідше соляну кислоти, які частково замінюють мурашиною чи оцтовою, а у хутровому – сірчану, оцтову, молочну, мурашину. Можлива взаємозамінність кислот, що використовуються для пікелювання, наведена в таблиці 2.5, де 1 мас. доля любої кислоти по вертикалі відповідає указаній мас. долі кислот за горизонталлю.

Таблиця 2.5 – Взаємозамінність кислот для пікелювання

Кислота	Вміст основної речовини, мас. %	Молекулярна маса	Молочна	Мурашина	Сірчана	Соляна	Оцтова
Молочна	80	90,08	–	0,44	0,39	0,77	1,48
Мурашина	85	46,026	2,3	–	0,9	1,75	3,4
Сірчана	96	98,08	2,56	1,12	–	2,0	3,8
Соляна	38	36,461	1,3	0,57	0,5	–	1,94
Оцтова	34	60,05	0,67	0,3	0,26	0,52	–

Для квашення використовують вівсяне чи ячмінне борошно грубого помелу, що містить крохмаль, білкові й цукристі речовини, протеолітичні і діастатичні ферменти. Під час бродіння утворюються продукти розпаду білків та вуглеводів, у тому числі органічні кислоти. Як нейтральну сіль під час пікелювання й квашення звичайно використовують хлорид натрію.

У квасильному розчині після осідання муки визначають вміст хлориду натрію і загальний вміст кислот, – летких і нелетких.

Сульфат амонію і сульфат амонію технічний, – кристали білого чи слабо-жовтого кольору. В технічному продукті міститься не менше як 98 % основної речовини.

Для якісного визначення сульфату амонію 0,3...0,5 г солі поміщують в пробірку, розчиняють в 5...10 мл води, додають 3...5 крапель 30 % розчину гідроксиду натрію. На отвір пробірки кладуть вологий синій папірець і нагрівають пробірку. В присутності йонів амонію з'являється запах аміаку і лакмусовий папірець червоніє.

Сульфат амонію у технічному продукті визначають способом формолового титрування чи способом витіснення аміаку лугом.

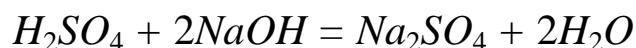
За першим способом наважку 1–2 г сульфату амонію, взятого з похибкою 0,0002 г, розчиняють у стакані в невеликому об'ємі води і кількісно переносять у мірну колбу місткістю 250 мл після чого об'єм доводять до позначки. У колбу 250 мл, вносять піпеткою 25 мл приготовленого розчину, додають 100 мл дистильованої води і доливають з бюретки 50 мл 0,1 н. розчину гідроксиду натрію. Розчин кип'ятять до зменшення об'єму на 2/3. Після охолодження надлишок луку титрують 0,1 н. розчином соляної кислоти в присутності метилового оранжевого до переходу жовтого забарвлення в оранжеве.

Масову частку сульфату амонію, % визначають за формулою:

$$x = (50k_1 - Vk_2) \cdot 250 \cdot 0,006608 \cdot 100 / 2,5 \cdot m = 6,508 \cdot (50k_1 - Vk_2) / m,$$

де V – об'єм 0,1н. соляної кислоти, витраченої на титрування, мл; k_1, k_2 – поправкові коефіцієнти для приведення розчинів NaOH і HCl відповідно до точно 0,1н.; 0,006608 – маса сульфату амонію, що відповідає 1 мл 0,1н. розчину гідроксиду натрію, г/мл; m – маса наважки, г.

Визначення основної речовини у сульфаті амонію за другим способом базується на його взаємодії з формальдегідом. Внаслідок реакції утворюється уротропін і сірчана кислота, яка титрується гідроксидом натрію:



Близько 20 г сульфату амонію, зваженого з похибкою 0,01 г, вносять у мірну колбу місткістю 500 мл, розчиняють у воді і доводять об'єм до позначки. Відбирають піпеткою 25 мл розчину в конічну колбу місткістю 250 мл, нейтралізують 0,1 н. розчином гідроксиду натрію з індикатором метиловим червоним і додають 25 мл 25 % формаліну. Безпосередньо перед аналізом формалін нейтралізують 0,1 н. розчином гідроксиду натрію за фенолфталеїном. Вільну сірчану кислоту, що утворилась, титрують в присутності фенолфталеїну 0,5 н. розчином гідроксиду натрію до появи стійкого протягом 1,0–1,5 хв рожевого забарвлення.

Масову частку сульфату амонію, %, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,03304 \cdot 500 \cdot 100 \cdot K_w / 25 \cdot m = 66,08 \cdot V \cdot k \cdot K_w / m,$$

де V – об'єм 0,5 н. розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину гідроксиду натрію точно до 0,5 н.; 0,03304 – маса сульфату амонію, що відповідає 1 мл 0,5 н. гідроксиду натрію, г/мл; K_w – коефіцієнт, що враховує масову частку води W в наважці; m – маса наважки сульфату амонію, г.

Сульфат амонію в технологічних розчинах визначають одним з наведених вище способів. За способом витиснення аміаку лугом в мірну колбу місткістю 100 мл піпеткою вміщують 10 мл технологічного розчину і доводять об'єм водою до позначки. У конічну колбу об'ємом 100...150 мл переносять 25 мл розбавленого розчину, доливають з бюретки надлишок 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, випарюють приблизно половину розчину, охолоджують і титрують, як указано вище.

Концентрацію сульфату амонію, г/л, визначають за формулою:

$$\begin{aligned} x &= (V_1K_1 - V_2K_2) \cdot 0,006608 \cdot 100 \cdot 1000 / 10 \cdot 25 = \\ &= 2,6432 \cdot (V_1K_1 - V_2K_2), \end{aligned}$$

де V_1 – об'єм 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, доданого до випробовуваного розчину, мл; V_2 – об'єм 0,1 н. розчину соляної кислоти, витраченої на зворотне титрування, мл; K_1 , K_2 – поправкові коефіцієнти до титрів 0,1 розчинів гідроксиду натрію і соляної кислоти відповідно; 0,006608 – маса сульфату амонію, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, г/мл.

За способом формолового титрування в конічну колбу об'ємом 100–150 мл вносять 25 мл розбавленого технологічного розчину сульфату амонію і проводять аналіз, як описано вище у другому способі.

Концентрацію сульфату амонію, г/л, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,006608 \cdot 100 \cdot 1000 / 25 \cdot 10 = 2,6432 \cdot V \cdot k,$$

де всі позначення відповідають наведеним у другому способі.

Протеолітичну активність панкреатину і підшлункової залози визначають за способом осадження (модифікований спосіб Лейлян-Фольгарда). Його суть полягає в здатності ферментів розщеплювати субстрат – казеїн до амінокислот і нижчих пептидів. Залишок субстрату осаджують кислотою. Зі збільшенням активності ферментного препарату зменшується кількість кислоти, необхідної для зв'язування з казеїном і збільшується кількість гідроксиду натрію для титрування вільної кислоти.

Панкреатин технічний являє собою порошок чи лусочки від блідо-жовтого до жовтого кольору, може мати сіруватий чи рожевий відтінки. Масова доля вологи не перебільшує 10 %. Активність 0,7–1,0 мл 0,1 н. розчину гідроксиду натрію. Підшлункова залоза тварин повинна мати активність не менше 0,4 мл 0,1 н. розчину NaOH .

Субстрат готують у вигляді 5 % лужного розчину казеїну. Для цього в стаканчик вміщують 12,5 г подрібненого казеїну білого кольору, заливають водою так, щоб казеїн був повністю покритий нею, і залишають на 30 хв для набухання. Потім ставлять стаканчик на водяну баню температурою 60–70 °С і при постійному перемішуванні додають 12,5 мл 1н. розчину гідроксиду натрію. Після розчинення казеїну додають 10 мл води температурою 60 °С і ретельно перемішують. Розчин кількісно переносять у мірну колбу місткістю 250 мл, охолоджують і доводять водою до позначки. Для запобігання гниття в приготовлений субстрат додають кілька крапель толуолу чи кристалик тимолу. Білковий субстрат зберігають не більше як 2 доби в холодильнику.

Фермент готують у вигляді 0,1 % розчину. Підшлункову залозу подрібнюють, наприклад у м'ясорубці, в кількості денної потреби, перемішують і з різних ділянок відбирають середню пробу масою 10 г. (Середня проба панкреатину теж 10 г). Відібрану пробу підшлункової

залози чи панкреатину заливають 1 л 2 % розчину сульфату амонію за температури 38 °С, розташовують у термостаті при тій самій температурі й витримують протягом 1 год. Потім фільтрують через подвійний шар марлі. Перед аналізом отриману ферментну витяжку доводять водою до 1 л.

У два стаканчики піпеткою вносять по 20 мл розчину казеїну температурою 38 °С і 10 мл ферментної витяжки. Один з стаканчиків (дослідний) ставлять у термостат, нагрітий до температури 38 °С, на 1 год для переварювання казеїну. В другий стаканчик (контрольний) одразу ж для осадження додають з бюретки 10 мл 0,2 н. розчину соляної кислоти, а для повноти осадження – 10 мл 15 % розчину сульфату натрію і перемішують.

Вміст обох стаканчиків фільтрують через складчастий паперовий фільтр. З кожного стаканчика відбирають по 10 мл прозорого фільтрату і титрують кислоту 0,1 н. розчином гідроксиду натрію в присутності кількох крапель індикатора крезолу червоного чи бромтимолу синього, чи α -нафтолфталеїну. Титрування завершують при появі забарвлення пурпурово-червоного, синього або синьо-зеленого відповідно.

Активність пом'якшувача, умовно виражена в мл 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, визначають за формулою:

$$A = (V_G - V_K) \cdot k,$$

де V_G і V_K – об'єм 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, витрачені відповідно на титрування дослідного і контрольного фільтратів, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину гідроксиду натрію до точно 0,1 н.

Активність пом'якшувача рекомендують оцінювати також у ферментних одиницях 1 г препарату. Умовні одиниці величини A еквівалентні 10 мл фільтрату, отриманого з 50 мл розчину складу, мл: розчину казеїну – 20, ферментної витяжки – 10, соляної кислоти – 10, розчину сульфату натрію – 10. У 1 л ферментної витяжки міститься пом'якшувача m , г, а для аналізу беруть лише 10 мл витяжки. Активність у ферментних одиницях в перерахунку на 1 г препарату, г^{-1} , виражається як:

$$A_1 = A \cdot 50 \cdot 1000 / 10 \cdot 10 \cdot m = 500 \cdot A / m,$$

де A – активність, виражена об'ємом 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, мл; m – маса пом'якшувача, узята для приготування ферментної витяжки, г (для високоактивних ферментів – 1, для препаратів з низькою протеолітичною активністю – 10).

Протеолітичну активність протосубтиліну ГЗх та інших грибкових культур визначають колориметричним методом з використання тирозину за допомогою реактиву Фоліна (модифікований спосіб Ансона). З цією метою казеїн гідролізують випробовуваним пом'якшувачем з наступною

інактивацією ферменту. Негідролізований казеїн осаджують трихлороцтовою кислотою.

За одиницю протеолітичної активності протосубтиліну ГЗх приймають таку кількість ферменту, яка за 1 хв за температури 30 °С перетворює в неосаджуваний трихлороцтовою кислотою стан казеїнат натрію в кількості, що відповідає 1 мкмолю тирозину (1 мкмоль тирозину – 0,181 мг). Активність виражають в г^{-1} .

Протосубтилін ГЗх – гігроскопічний дрібний світло-сірий чи світло-бежевий порошок – має протеолітичну активність, г^{-1} : без наповнювача – 70 ± 7 , з наповнювачем – $16 \pm 1,6$ (І група) чи $7,0 \pm 0,7$ (ІІ група). Це нейтральна протеїназа, тому аналіз проводять при рН $7,2 \pm 0,2$ у середовищі буферного розчину.

Буферний розчин готують змішуванням чотирьох розчинів, приготовлених на дистильованій воді і доведених до об'ємів 1 л. Для 1 взято 5,7 мл крижаної оцтової кислоти, 2 – 6,45 мл ортофосфорної кислоти густиною 1,72 г/мл, 3 – 6,18 г ортоборної кислоти, 4-го – 40 г гідроксиду натрію. Перші три розчини змішують у рівних об'ємах (рН 1,8) і додають четвертий розчин до рН $7,2 \pm 0,2$, контролюючи за рН-метром.

Субстрат (2 %-й розчин казеїнату натрію) готують з чистого казеїнового порошку. В стакан вміщують 2 г порошку, поступово додають невеликими порціями буферний розчин до 80 мл, розташовують стакан на магнітній мішалці і при нагріванні до температури 70 °С перемішують до розчинення казеїну. Отриманий розчин переносять у мірну колбу об'ємом 100 мл і додають буферний розчин до позначки. Термін зберігання субстрату в холодильнику – до 2-х діб.

Розчин ферменту готують з 0,1–0,5 г протосубтиліну ГЗх, зваженого з похибкою до 0,0001 г, який вносять у стакан і розтирають склянкою паличкою з невеликим об'ємом буферного розчину. Після розчинення ферменту вміст стаканчика без втрат переносять у мірну колбу місткістю 100 мл і доводять об'єм буферним розчином до позначки.

Реактив Фоліна готують таким чином. У круглодонну колбу об'ємом 2 л пришліфованим зворотним холодильником вносять, г: вольфрамату натрію – 100, молібдату натрію – 25 і додають, мл: води – 700, 85 % ортофосфорної кислоти густиною 1,689 г/мл – 50, концентрованої соляної кислоти – 100. Колбу розташовують на плитці з закритою спіраллю чи азбестовій сітці й кип'ятять на слабкому вогні протягом 10 год (нагрівання може бути перервним). Потім вміст колби охолоджують і переносять у

конічну колбу. Круглодонну колбу з холодильником споліскують 50 мл води і зливають у конічну колбу, додають 150 г сульфату літію і 5 крапель бромю.

Конічну колбу у відкритому вигляді кип'ятять на слабкому вогні чи на плитці з закритою спіраллю протягом 15–20 хв для випаровування бромю. Розчин повинен мати жовте забарвлення. Якщо розчин зелений, то обробку бромом повторюють. Потім розчин охолоджують, переносять у мірну колбу об'ємом 1 л, доливають воду до позначки і перемішують. Розчин фільтрують через скловату. Концентрацію кислоти перевіряють титруванням розбавленого дистильованою водою в 10 раз реактиву Фоліна 0,1 н. розчином гідроксиду натрію в присутності фенолфталеїну. Реактив повинен бути 2 н. за кислотою. Якщо кислотність реактиву Фоліна більша 2 н., то його розбавляють водою, якщо менша, то реактив для аналізу непридатний.

Готовий розчин реактиву Фоліна зберігають у темній склянці. Через 2–3 місяці зберігання слід додати до розчину 1–2 краплі бромю і прокип'ятити. Технологічний розчин реактиву Фоліна готують розбавленням основного розчину дистильованою водою у співвідношенні 1:2.

Для визначення протеолітичної активності протосубтиліну ГЗх будують калібрувальний графік для розчинів з відомим вмістом тирозину. Готують стандартний розчин, що містить 1 мкмоль тирозину в 1 л. З цією метою 181,19 мг чистого тирозину розчиняють у мірній колбі місткістю 1 л 0,2 н. соляною кислотою і об'єм доводять до позначки тією ж кислотою.

У мірні колби місткістю 50 мл піпеткою вводять 1, 2, 4, 5, 10, 15 мл стандартного розчину тирозину і об'єм розчину в цих колбах доводять до позначки 0,2 н. розчином соляної кислоти. Вміст тирозину в розбавлених розчинах, мкмоль/мл: 0,02; 0,04; 0,08; 0,1; 0,2; 0,3. З кожної колби відбирають по 1 мл розбавленого розчину і вміщують у сухі пробірки, додають при перемішуванні по 5 мл 0,1 н. розчину карбонату натрію і 1 мл технологічного розчину реактиву Фоліна. Паралельно готують розчин порівняння, в який замість розчину тирозину додають 1 мл дистильованої води.

Через 20 хв визначають оптичну густину розчинів кожної пробірки за допомогою фотоелектроколориметра при довжині хвилі червоного світлофільтра $\alpha = 650\text{--}670$ нм. При цьому використовують кювети з товщиною шару поглинання 10 мм. За отриманими даними будують графік залежності оптичної густини від вмісту тирозину в мкмоль.

Випробовування починають з термостатування розчинів ферменту і субстрату в ультратермостаті за температури $30 \pm 0,2$ °С. У дві пробірки (діаметром 2 см, висотою 18 см) наливають по 2 мл розчину субстрату, витримують 10 хв в ультратермостаті, додають в них по 2 мл розчину ферменту, пробірки струшують і залишають на гідроліз рівно на 10 хв за температури $30 \pm 0,2$ °С. Потім у кожну пробірку додають по 4 мл 0,1 н. розчину трихлороцтової кислоти, яка перериває ферментативну реакцію, осаджує білок і високомолекулярні продукти гідролізу, швидко перемішують і з метою повного осадження пробірки витримують в ультратермостаті ще 20 хв і фільтрують через маленькі лійки з паперовим фільтром у сухі пробірки.

З кожної пробірки відбирають по 1 мл фільтрату вміщують в сухі пробірки, додають повільно при безперервному перемішуванні по 5 мл 0,1 н. розчину карбонату натрію і 1 мл технологічного розчину реактиву Фоліна. Реакційна суміш після витримання в ультратермостаті протягом 20 хв набуває блакитного забарвлення.

Паралельно готують розчин порівняння, додаючи реактиви у зворотній послідовності: до 2 мл ферментного розчину доливають 4 мл розчину трихлороцтової кислоти, витримують в ультратермостаті за температури $30 \pm 0,2$ °С протягом 10 хв, а потім доливають 2 мл розчину субстрату. Після 20 хв витримання в ультратермостаті розчин фільтрують, відбирають у суху пробірку 1 мл фільтрату, при перемішуванні доливають до нього 5 мл 0,1 н. розчину карбонату натрію і 1 мл технологічного розчину реактиву Фоліна.

Оптичну густину визначають у двох паралельних пробірках стосовно розчину порівняння з використанням червоного світлофільтра в кюветах з товщиною шару поглинання 10 мм. За калібрувальним графіком знаходять вміст тирозину, який відповідає отриманому значенню оптичної густини (0,2–0,6). Протеолітичну активність протосубтиліну ГЗх, г⁻¹, визначають за формулою:

$$A_n = C \cdot 100 \cdot 8 / 2 \cdot 10 \cdot t = 40 \cdot C / t,$$

де C – вміст тирозину, встановлений за калібрувальним графіком, мкмоль; 100 – об'єм приготовленого розчину ферменту, мл; 8 і 2 – об'єми розчину ферменту, взятого для випробовування після розбавлення реагентами і до розбавлення, мл; 10 – час гідролізу, хв; t – маса наважки ферменту, г.

Визначення протеолітичної активності протосубтиліну ГЗх без побудови калібрувального графіка проводять аналогічно з деякими відмінностями. Субстрат готують як 1 % водний розчин казеїну. В

пробірки піпеткою вносять по 5 мл субстрату. Після 10 хв термостатування за температури $30 \pm 0,2$ °С в них додають по 2,5 мл розчину протосубтиліну Г3х (0,2–0,5 г ферменту в 100 мл дистильованої води). В пробірку порівняння (контрольну) замість ферменту додають 2,5 мл дистильованої води.

Після термостатування всіх пробірок протягом 1 год в них додають по 5 мл 0,1 н. розчину трихлороцтової кислоти, яка інгібує фермент, швидко перемішують вміст пробірок і залишають їх у термостаті ще на 10 хв для повного осадження білка. Осад відфільтровують через паперовий фільтр. Продукти гідролізу казеїну, розчинні в трихлороцтовій кислоті, що містять тирозин (а також триптофан) переходять у фільтрат.

Відбирають по 2 мл фільтрату і переносять в такі самі пробірки, додають при перемішуванні по 5 мл 0,1 н. розчину карбонату натрію і 1 мл розчину реактиву Фоліна. Після термостатування протягом 30 хв вміст пробірок набуває блакитного забарвлення. Їх фотоколориметрують із застосуванням червоного світлофільтра. Протеолітичну активність, г^{-1} , визначають за формулою:

$$A_n = (5,5 \cdot D - 0,8) \cdot 1000 / m,$$

де 5,5 і 0,8 – константи, що показують залежність ступеня гідролізу казеїну від співвідношення фермент: субстрат; D – оптична густина випробовуваного розчину (повинна бути в межах 0,2–0,8); 1000 – коефіцієнт, що враховує розбавлення; m – кількість ферментного препарату в 0,2 мл фільтрату, г.

Вміст кислоти в технічному продукті визначають способом нейтралізації. Сірчана кислота технічна оліїста від безбарвного до світло-коричневого кольору, сполучається з водою у всіх співвідношеннях з виділенням теплоти. Для аналізу біля 7 г технічної сірчаної кислоти зважують з похибкою 0,001 г в бюксі з пришліфованою кришкою і обережно переносять у мірну колбу об'ємом 250 мл, в яку попередньо наливають біля 150 мл дистильованої води. Після охолодження вмісту колби до температури 20 °С об'єм доводять дистильованою водою до позначки і ретельно перемішують.

У колбу об'ємом 100–150 мл відбирають піпеткою 25 мл отриманого розчину, додають 2–3 краплі індикатора метилового оранжевого і титрують 0,5 н. розчином гідроксиду натрію до появи оранжевого забарвлення.

Масову частку сірчаної кислоти, %, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,02452 \cdot 250 \cdot 100 / 25 \cdot m = 24,52 \cdot V \cdot k / m,$$

де V – об'єм 0,5 н. розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину гідроксиду натрію точно до 0,5 н.; 0,02452 – маса сірчаної кислоти, що відповідає 1 мл 0,5 н. розчину гідроксиду натрію, г/мл; m – маса наважки, г.

Соляна кислота технічна – безбарвна чи жовтуватого кольору рідина без осаду. Пари цієї кислоти сильно подразнюють дихальні шляхи і слизисті оболонки очей.

Для аналізу біля 25 г соляної кислоти зважують на аналітичних терезах в бюксі з пришліфованою кришкою і кількісно переносять у мірну колбу ємністю 250 мл. Доводять об'єм колби до позначки дистильованою водою і ретельно перемішують. У конічну колбу об'ємом 100–150 мл відбирають 25 мл отриманого розчину, додають кілька крапель метилового оранжевого як індикатора і титрують 0,5 н. розчином гідроксиду натрію до переходу забарвлення з рожевого в оранжеве.

Масову частку соляної кислоти, %, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,018235 \cdot 500 \cdot 100 / 25 \cdot m = 36,5 \cdot V \cdot k / m,$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину гідроксиду натрію точно до 0,5 н.; 0,018235 – маса соляної кислоти, що відповідає 1 мл 0,5 н. розчину гідроксиду натрію, г/мл; m – маса наважки кислоти для аналізу, г.

Оцтова кислота технічна – безбарвна чи блідо-жовта рідина з різким запахом і кислим смаком. У легкій промисловості використовується очищена кислота, в якій активної речовини не менше 98 %. Чисту концентровану оцтову кислоту називають крижаною, що характеризує її здатність перетворюватись в крижану масу при зниженні температури.

З метою аналізу в мірну колбу місткістю 500 мл вводять біля 25 г оцтової кислоти, зваженої на аналітичних терезах в бюксі з пришліфованою кришкою і доводять об'єм дистильованою водою до позначки. Відбирають 25 мл отриманого аналітичного розчину, переносять у конічну колбу об'ємом 100–150 мл, додають кілька крапель індикатора фенолфталеїну і титрують 0,1 н. розчином гідроксиду натрію до появи малиново-червоного забарвлення.

Масову частку оцтової кислоти, %, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,0605 \cdot 500 \cdot 100 / 25 \cdot m = 12,1 \cdot V \cdot k / m,$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину гідроксиду натрію точно до 0,1 н.;

0,0605 – маса оцтової кислоти, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, г/мл; m – маса наважки кислоти для аналізу, г.

Мурашина кислота технічна – безбарвна рідина з різким запахом і сильно кислим смаком, легко змішується з водою в будь-яких співвідношеннях. За температури 0 °С перетворюється в білу кристалічну масу.

Для аналізу в мірну колбу місткістю 500 мл наливають 100–150 мл дистильованої води і додають піпеткою біля 4 мл випробовуваної кислоти, зваженої на аналітичних терезах в боксі з пришліфованою кришкою. Доводять об'єм колби дистильованою водою до позначки і ретельно перемішують. У конічну колбу об'ємом 100–150 мл за допомогою піпетки вносять 25 мл отриманого розчину і титрують його 0,1 н. розчином гідроксиду натрію. Як індикатор використовують 2–3 краплі 0,1 % спиртового розчину фенолфталеїну.

Масову частку мурашиної кислоти, %, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,0046 \cdot 500 \cdot 100 / 25 \cdot m = 9,8 \cdot V \cdot k / m,$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину гідроксиду натрію точно до 0,1 н.; 0,0046 – маса мурашиної кислоти, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, г/мл; m – маса наважки мурашиної кислоти, г.

Хлорид натрію у технологічному розчині визначають після 25-кратного розведення 10 мл дистильованою водою в мірній колбі об'ємом 250 мл одним з наведених нижче способів. Для цього відбирають піпеткою 20 мл аналітичного розчину і переносять у конічну колбу об'ємом 100–150 мл.

За 1 способом до аналітичного розчину в конічну колбу додають 1–2 краплі 1 % розчину фенолфталеїну і нейтралізують 0,1 н. розчином гідроксиду натрію до слабкого рожевого забарвлення. Потім додають 2–3 краплі насиченого розчину хромату калію і титрують 0,1 н. розчином нітрату срібла до появи червоно-коричневого забарвлення.

За 2-м способом до аналітичного розчину додають 80 мл дистильованої води, 1 мл розбавленої азотної кислоти (1:5), 0,5 мл 10 % розчину нітропрусиду натрію і титрують 0,1 н. розчином нітрату ртуті (II) до появи незникаючої каламутності.

За 3-м способом у конічну колбу додають 5 крапель розчину дифенілкарбазолу і титрують 0,1 н. розчином нітрату ртуті (I) до появи синьо-фіолетового забарвлення. Індикатор додають у кінці титрування, тоді зміна забарвлення помітна чіткіше.

Вміст хлориду натрію у випадку, коли до складу пікелю входить сірчана кислота, г/л, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,005845 \cdot 250 \cdot 1000 / 20 \cdot 10 = 7,30625 \cdot V \cdot k.$$

Якщо до складу пікелю входить соляна кислота, то вміст хлориду натрію, г/л, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,005845 \cdot 250 \cdot 1000 / 20 \cdot 10 - V_1 \cdot k_1 \cdot 0,005845 \cdot 1000 / 5 = 1,169(6,25 \cdot V \cdot k - V_1 \cdot k_1),$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину нітрату срібла, нітрату ртуті (II) чи нітрату ртуті (I), витрачений на титрування хлоридів, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчинів цих солей точно до 0,1 н.; 0,005845 – маса хлориду натрію, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину нітрату срібла, нітрату ртуті (II) чи нітрату ртуті (I), г/мл; V_1 – об'єм 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування соляної кислоти, мл; k_1 – поправковий коефіцієнт для приведення розчину гідроксиду натрію точно до 0,1 н.

Концентрацію хлориду натрію у технологічному розчині можна визначити за густиною розчину (2.2.1).

Кислоту в пікелі визначають способом нейтралізації. Відбирають 5 мл пікельного розчину в конічну колбу об'ємом 50–100 мл, розбавляють 20 мл дистильованої води (в хутовому виробництві не розбавляють) і титрують 0,1 н. розчином гідроксиду натрію в присутності відповідного індикатора: для мінеральних кислот – метилового оранжевого, для органічних – фенолфталеїну (див. вище).

Концентрацію кислоти, г/л, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot E \cdot 1000 / 5 = 200 \cdot V \cdot k \cdot E,$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину гідроксиду натрію точно до 0,1 н.; E – маса кислоти, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, г/мл (для сірчаної – 0,0049, соляної – 0,00365, оцтової – 0,006, мурашиної – 0,0046).

Загальний вміст кислот у перерахунку на оцтову визначають під час аналізу квасильного розчину. 10 мл фільтрованої рідини переносять у конічну колбу об'ємом 50–100 мл і титрують 0,1 н. розчином лугу в присутності 1–2 крапель індикатора фенолфталеїну до слабко-рожевого забарвлення. Загальний вміст кислоти в перерахунку на оцтову, г/л, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,006 \cdot 1000 / 10 = 0,6 \cdot V \cdot k,$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину лугу, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину лугу точно до 0,1 н.; 0,006 – маса оцтової кислоти, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину лугу, г/мл.

Вміст нелетких кислот визначають після упарювання у відкритій конічній колбі розбавленого квасильного розчину. Для цього 10 мл фільтрованого розчину розбавляють дистильованою водою у співвідношенні 1:40 і кип'ятять до отримання початкового об'єму. Потім залишок розчину охолоджують, переносять у конічну колбу об'ємом 100–150 мл, випарну колбу споліскують в два прийоми по 15–20 мл дистильованої води, додають як індикатор фенолфталеїн і титрують 0,1 н. розчином лугу до слабо-рожевого забарвлення. Вміст нелетких речовин визначають за тією самою формулою, що й загальних кислот.

Вміст летких кислот визначають за різницею між вмістом загальних і нелетких кислот.

2.3.2 Мінеральні дубильні сполуки

Дубильними властивостями володіють як неорганічні, так і органічні сполуки. З неорганічних дубильних сполук у шкіряному і хутровому виробництві широко використовують солі хрому (III). Для надання шкірам комплексу специфічних властивостей використовуються солі цирконію, титану, алюмінію, тощо. В таблиці 2.6 наведені неорганічні дубильні сполуки і солі для їх отримання.

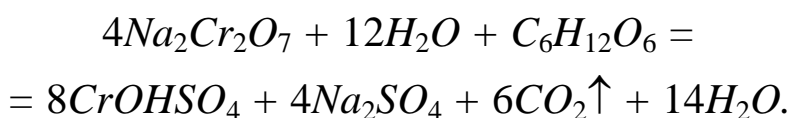
Таблиця 2.6 – Дубителі й матеріали для їх синтезу

Хімічна сполука	Молекулярна маса	Вміст оксиду металу, %	Основність, %
Біхромат натрію	298,05	74,0–75,5	20–42
Біхромат калію	294,2	67,7	
Основний сульфат хрому		25,0–27,0	
Хромокалієвий галун	483,53	15,2	36–42
Сульфатоцирконат натрію		27–30	
Сульфатотитанілат амонію		19,0–19,8	42–47
Дубитель хромцирконієвий			26–50
– хромцирконійтитановий		43,4	26–32
– цирконійтитанхромовий		14,0–16,3	61
Сульфат алюмінію			
Алюмокалієвий галун	474,4	10,7	
Алюмоамонійний галун	453,2	10,2	

2.3.2.1 *Основний сульфат хрому (III)*. Серед численних сполук хрому дубильні властивості мають лише комплексні сполуки з ступенем окислення (III), до складу яких входять гідроксильна- і сульфогрупа. Промисловістю випускається основний сульфат хрому (Дубитель хромовий сухий) трьох основностей 20–26, 27–35, 36–42.

Для їх отримання використовують переважно дихромати натрію $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, рідше калію $K_2Cr_2O_7$ чи хромат натрію Na_2CrO_4 . Раніше для дублення у великих кількостях використовували хромові галуни, що являють собою подвійні солі сульфату хрому, натрію чи калію: хромонатрієві галуни $Cr_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot 24H_2O$ чи хромокалієві галуни $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$.

Основний сульфат хрому отримують при відновленні наведених солей, крім галунів, мелясою, глюкозою, тіосульфатом, гліцерином, тощо в присутності сірчаної кислоти. При використанні глюкози як відновника реакцію схематично зображують так:



Для отримання хромового дубителя заданої основності розрахунок ведуть на 100 кг солі. Витрата 100 % сірчаної кислоти на 100 мас. часток 100 % дихромату натрію x_1 чи дихромату калію x_2 становить:

$$x_1 = 132,1 - a; \quad x_2 = 133,3 - a,$$

де a – потрібна основність хромового дубителя.

Відновник беруть у кількості 25 % маси дихромату.

Наприклад, необхідно приготувати хромовий дубитель основністю 20 % з 50 кг технічного продукту дихромату натрію, що містить 80 % $Na_2Cr_2O_7$ і сірчаної кислоти активністю 50 %.

Визначають вміст дихромату натрію в технічному продукті:

$$50 \cdot 80 / 100 = 40 \text{ кг.}$$

Витрата 100 % сірчаної кислоти, необхідної для отримання хромового дубителя основністю 20 %, на 100 кг дихромату натрію становить:

$$H_2SO_4 \text{ 100 \%} = 132,1 - 20 = 112,1 \text{ кг.}$$

На 40 кг дихромату натрію потрібно 100 % сірчаної кислоти $40 \cdot 112,1 / 100 = 44,84 \text{ кг}$, що в перерахунку на 50 %-у кислоту становить: $44,84 \cdot 100 / 50 = 89,68 \text{ кг}$.

Відновника необхідно взяти: $40 \cdot 25 / 100 = 10$ кг.

Оскільки отримання хромового дубителя супроводжується бурхливим спінюванням і виділенням газів, то об'єм колби в лабораторних умовах чи реактор у виробництві повинен бути в 2–3 рази більшим за об'єм розчину. Крім того, приготування дубителя необхідно вести лише за наявності витяжної вентиляції.

Дихромат розчиняють у гарячій воді, взятій у кількості 200–250 % маси дихромату. Потім у реактор повільно вливають розраховану кількість сірчаної кислоти, запускають мішалку і поступово тоненьким струменем, в лабораторних умовах з ділильної лійки, доливають розчин відновника. Для початку реакції необхідно реакційну суміш підігріти і підтримувати в сильно киплячому стані, тому що реакція відновлення може припинитися. Якщо рівень реакційної суміші в реакторі сильно піднімається, потрібно тимчасово припинити додавання відновника і долити в реактор невелику кількість холодної води.

Під час відновлення хрому (VI) у хром (III) забарвлення реакційної суміші поступово змінює свій колір з червонувато-оранжевого на брудно-жовтий, а потім зелений, який характерний для основних сульфатних комплексних сполук хрому.

Кінець реакції відновлення визначають за допомогою індикаторної суміші, мл: 20 %-й розчин сірчаної кислоти – 20, дистильована вода – 50, 10 %-й розчин йодиду калію – 10, розчин крохмалю – 1. При додаванні крохмалю суміш не повинна синіти внаслідок наявності вільного йоду. У протилежному разі до отриманої суміші додають 0,01 н. розчину тіосульфату натрію до зникнення забарвлення.

Далі наливають близько 1 мл індикаторної суміші в пробірку і вносять у неї скляною паличкою 2–3 краплі випробовуваного хромового дубителя. При наявності в дубителі невідновленого хрому (VI) у складі дихромату з'являється синє забарвлення.

Якісно визначити хром (VI) можна також таким чином: 1...2 мл 3 % розчину пероксиду водню вносять у пробірку, підкислюють розведеною (1:3) сірчаною кислотою і додають близько 2 мл сірчаного ефіру, струшують, додають близько 1 мл хромового дубителя і знову струшують. В присутності іонів хрому (VI) верхній ефірний шар зафарбовується в синій колір. Це викликано утворенням ефіророзчинних надхромових кислот ($HCrO_6$ чи H_2CrO_{12} , H_3CrO_8 , H_7CrO_{10}).

Хромовий дубитель після отримання і перевірки на повноту відновлення хрому (VI) залишають на добу, а потім визначають його

густину, вміст солей хрому (III) в перерахунку на оксид, основність, число помутніння, ступінь оліфікації і знак заряду комплексного йону. Головним чином аналізують перші три показники.

Аналітичний розчин хромового дубителя готують перед його аналізом. Після охолодження концентрованого хромового дубителя до кімнатної температури визначають його густину за допомогою денсиметра (ареометра). Залежно від вихідної густини отриманого дубителя розведенням водою готують аналітичний розчин (таблиця 2.7). Розчин дубителя відбирають піпеткою каліброваною на наповнення.

Таблиця 2.7 – Залежність розведення концентрованого хромового дубителя від його густини для приготування аналітичного розчину

Густина випробовуваного хромового дубителя, г/мл	Об'єм вихідного хромового дубителя, мл	Місткість мірної колби, мл
1,384 і вища	10	500
1,263–1,384	20	–"
1,163–1,263	–"	250
1,075–1,163	50	–"
Нижча 1,075	5 без розведення (фільтрованого)	–"

У випадку сухого хромового дубителя для приготування аналітичного розчину зважують близько 10 г з похибкою $\pm 0,0002$ г, вміщують у стакан об'ємом 150–200 мл і розчиняють в 30–40 мл дистильованої води температурою 60–70 °С при перемішуванні протягом 40 хв. Розчин фільтрують у мірну колбу об'ємом 500 мл через попередньо висушений і зважений фільтр “біла стрічка”. Фільтр промивають водою температурою 70 °С до безбарвних промивних вод і зберігають для визначення маси нерозчинного у воді осаду. Об'єм фільтрату після охолодження доводять водою до позначки і перемішують.

Визначення невідновленого хрому (VI) проводять у разі його виявлення у пробі хромового дубителя. З цією метою 10 мл аналітичного розчину дубителя вносять у конічну колбу об'ємом 200–250 мл, додають, мл: дистильованої води – 30, розведеної (1:4) сірчаної кислоти – 20, 10 % йодиду калію – 10. Колбу накривають годинниковим склом або запаяною конічною лійкою і ставлять у темне місце (для запобігання розкладання йодиду калію до йоду) на 2 хв. Після цього йод, що виділився, титрують

0,1 н. розчином тіосульфату натрію в присутності 4–5 крапель крохмалю, який додають на початку титрування до прозорого зеленого забарвлення.

Концентрацію невідновленого хрому в перерахунку на оксид хрому (VI), г/л, в отриманому нерозведеному дубителі визначають за формулою:

$$C = V \cdot k \cdot 0,00333 \cdot P \cdot 1000 / 10 \cdot V_1 = 0,333 \cdot V \cdot k \cdot P / V_1,$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину тіосульфату натрію точно до 0,1 н.; 0,00333 – маса оксиду хрому (VI), що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, г/мл; P – коефіцієнт розведення для приготування аналітичного розчину; V_1 – об'єм концентрованого хромового дубителя, взятого для приготування аналітичного розчину, мл.

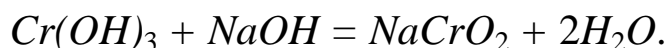
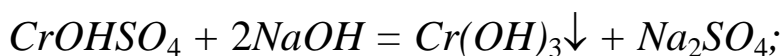
Масову частку невідновленого хрому в перерахунку на оксид хрому (VI), %, в сухому хромовому дубителі визначають за формулою:

$$CrO_3 = V \cdot k \cdot 0,00333 \cdot 500 \cdot 100 / 10 \cdot m = 16,65 \cdot V \cdot k / m,$$

де V , k , 0,00333 – зазначені в попередній формулі; m – маса наважки хромового дубителя, взятого для приготування аналітичного розчину, г.

Визначення хрому в дубителі засноване на окисленні оксиду хрому (III) до хрому (VI) і наступному відновленні продуктів окислення. Як окиснювачі використовують пероксид водню чи натрію, перманганат калію, персульфат амонію, хлорну кислоту. Відновлення проводять титруванням розчинами тіосульфату натрію чи солі Мора. Розглянемо методи з використанням пероксиду водню і персульфату амонію.

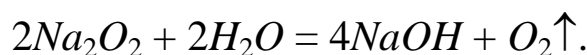
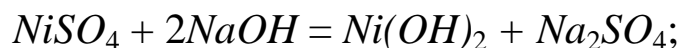
Окислення пероксидом водню відбувається в лужному середовищі. При додаванні розчину гідроксиду натрію до розчину хромового дубителя випадає осад гідроксиду хрому, який розчиняється при додаванні надлишку гідроксиду натрію з утворенням хроміту натрію:



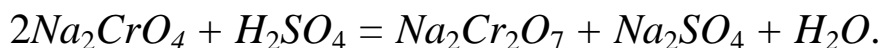
Під дією пероксиду водню утворюється хромат натрію:



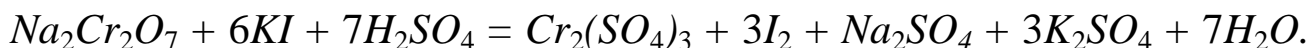
Для руйнування надлишку пероксиду водню додають сульфат нікелю. Осад гідроксиду нікелю, що утворюється в лужному середовищі, є каталізатором розкладання пероксид-йонів:



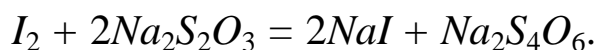
В кислому середовищі хромат натрію переходить у дихромат:



Дихромат натрію в кислому середовищі взаємодіє з йодидом калію з виділенням вільного йоду в кількості, еквівалентній дихромату натрію:



Йод, що виділився, титрують розчином тіосульфату натрію:



Таким чином, кількість затраченого на титрування тіосульфату натрію пропорційна кількості хрому, що є в аналізованій пробі дубителя.

Для аналізу 5 мл аналітичного розчину хромового дубителя вміщують у конічну термостійку колбу об'ємом 100–150 мл, додають, мл: 1 н. розчину гідроксиду натрію – близько 5 (до повного розчинення осаду), 3 % пероксиду водню – 5, води – 50. Суміш струшують, накривають колбу лійкою і кип'ятять протягом 15 хв до появи великих бульбашок – окислення хрому (III) закінчилось. Потім додають 5 % розчину сульфату нікелю – 5 мл, кип'ятять ще 15 хв. Після охолодження в колбу додають 20 % розчину сірчаної кислоти до повного розчинення осаду (близько 5 мл), потім додають ще 5 мл тієї ж кислоти і 10 % розчину йодиду калію – 5 мл, колбу закривають запаяною лійкою, її вміст обережно перемішують і витримують у темному місці протягом 5 хв. Потім колбу відкривають, швидко обполіскують стінки колби і лійку водою з промивальної посудини і титрують 0,1 н. розчином тіосульфату натрію з додаванням у кінці титрування 1 % розчину крохмалю – 0,5 мл (близько 10 крапель). Титрування завершують при переході синього забарвлення розчину в зелене.

Концентрацію хрому в перерахунку на оксид хрому (III) визначають за формулами:

для *рідкого* хромового дубителя, г/л;

$$C_1 = V \cdot k \cdot 0,002533 \cdot P \cdot 1000 / 5 \cdot V_1 = 0,5066 \cdot V \cdot k \cdot P / V_1,$$

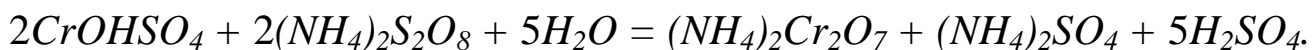
для *сухого* хромового дубителя, %,

$$C_2 = V \cdot k \cdot 0,002533 \cdot 500 \cdot 100 / 5 \cdot m = 25,33 \cdot V \cdot k / m,$$

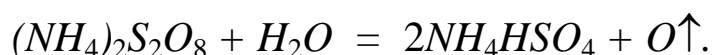
де V – об'єм 0,1 н. розчину тіосульфату нітрату, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину тіосульфату натрію точно до 0,1 н.; 0,002533 – маса оксиду хрому (III), що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, г/мл; P – коефіцієнт розведення для приготування аналітичного розчину; V_1

– об'єм концентрованого хромового дубителя, взятого для приготування аналітичного розчину, мл; m – маса наважки хромового дубителя, г.

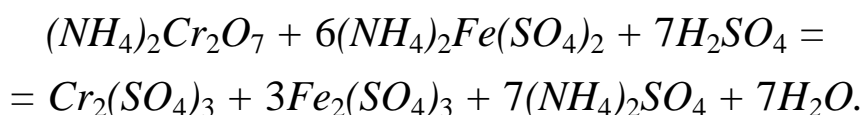
Оксид хрому (III) в сухому дубителі визначають з застосуванням як окиснювача персульфату амонію при умові відсутності маскувальних органічних добавок. Окислення хрому (III) до хрому (VI) виконують у кислому середовищі при нагріванні в присутності каталізатора – йонів кобальту:



Надлишок окиснювача руйнують кип'ятінням:



Вміст дихромат-йонів визначають прямим титруванням розчином солі Мора в присутності N-фенілантранілової кислоти як індикатора:



Для аналізу 10 мл аналітичного розчину, що містить 25–30 мг оксиду хрому (III), вміщують у конічну термостійку колбу об'ємом 500 мл і доливають, мл: сірчаної кислоти розведеної (1:1) – 10, дистильованої води – 200, сульфату амонію 5 % розчину – 3. Вміст колби нагрівають до кипіння і додають поступово персульфат амонію – 5 г. Стінки колби обполіскують дистильованою водою з промивальної посудини і розчин кип'ятять протягом 30 хв. Колір розчину в колбі стає оранжевим і бурхливе виділення кисню припиняється. Повноту розкладання персульфату амонію перевіряють вологим йодкрохмальним папірцем, тримаючи його над отвором колби. Відсутність посиніння індикаторного папірця свідчить про повне розкладання надлишку окиснювача.

Після охолодження доливають, мл: сірчаної кислоти розведеної (1 : 1) – 35, концентрованої фосфорної кислоти – 5, 0,1 % розчину N-фенілантранілової кислоти – 0,5 (10 крапель). Вміст колби ще раз охолоджують до кімнатної температури і титрують 0,1 н. розчином солі Мора до переходу фіолетово-вишневого забарвлення в зелене.

Масову частку хрому в перерахунку на оксид хрому (III), %, визначають за формулою:

$$Cr_2O_3 = V_1 \cdot k_1 \cdot 0,002533 \cdot 500 \cdot 100 / 10 \cdot m = 12,665 \cdot V_1 \cdot k_1 / m,$$

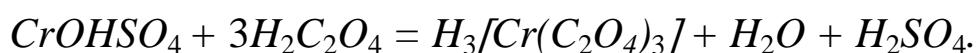
де V_1 – об'єм 0,1 н. розчину солі Мора, витраченої на титрування, мл; k_1 – поправковий коефіцієнт для приведення розчину солі Мора точно до 0,1 н.; 0,002533

– маса оксиду хрому (III), що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину солі Мора, г/мл; m – маса наважки хромового дубителя, взятого для приготування аналітичного розчину, г.

Розчин солі Мора готують в мірній колбі об'ємом 500 мл як 0,1 н. шляхом розчинення блакитнувато-зелених (без бурої мінливості) кристалів солі Мора (х.ч.), взятої в кількості 20 г, в 250 мл дистильованої води. До розчину додають концентрованої сірчаної кислоти – 50 мл і після охолодження доводять об'єм розчину до позначки. Якщо розчин мутний, його фільтрують і зберігають у темній склянці.

Поправковий коефіцієнт до титру розчину солі Мора k_1 встановлюють в день використання за 0,1 н. розчином дихромату калію, приготовленого з фіксаналу. Для цього до 25 мл 0,1 розчину дихромату калію додають, мл: дистильованої води – 150, розведеної (1 : 1) сірчаної кислоти – 40, концентрованої фосфорної кислоти – 5 і титрують розчином солі Мора в присутності 10 крапель (0,5 мл) *N*-фенілантранілової кислоти до переходу фіолетово-вишневого забарвлення в зелене. При цьому $k_1 = 25/V_2$, де V_2 – об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування, мл.

Колориметричне визначення оксиду хрому (III) у розчині засноване на отриманні кольорового розчину триоксалатохромового комплексу при взаємодії хрому з щавлевою кислотою:



З метою приготування еталонних розчинів 4,903 г дихромату калію (х.ч.) чи 4,367 г дихромату натрію (краще брати фіксанал 0,1 н. дихромату калію) розчиняють у мірній колбі об'ємом 1 л. Приготовлений розчин, що містить 2,53 г/л оксиду хрому, з сухої каліброваної бюретки наливають в термостійкі колби об'ємом 100–150 мл в кількості 3, 5, 7, 10, 12, 15, 17, 20 мл. У кожен колбу додають по 25 мл 5 % розчину щавлевої кислоти і кип'ятять 3–5 хв.

Отримані фіолетові розчини охолоджують, кількісно переносять у мірні колби об'ємом 100 мл, доводять до позначки дистильованою водою, ретельно перемішують і фотоколориметрують. Еталонні розчини містять оксиду хрому, г/л: 0,076; 0,126; 0,177; 0,253; 0,304; 0,379; 0,430; 0,506. Будують калібрувальну криву, відкладаючи показники фотоколориметра на осі абсцис, а відповідні концентрації оксиду хрому (III) – на осі ординат. Періодично криву перевіряють за 3–4 точками.

Приготовлений хромовий дубитель охолоджують до температури 20 °С, відбирають 10 мл і розводять дистильованою водою у співвідношенні 1:50. При цьому слід використовувати піпетку, калібровану на наповнення. Піпетку обполіскують і розчин зливають у колбу для розведення.

Початковий хромовий розчин для дублення розводять водою у співвідношенні 1:2. При цьому відбирають для розведення 50 мл, відпрацьований технологічний розчин не розводять.

У колбу об'ємом 100–150 мл вносять 10 мл фільтрованої випробовуваної рідини, 25 мл 5 % розчину щавлевої кислоти і кип'ятять 3–5 хв. Після охолодження розчин кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 100 мл, доводять до позначки дистильованою водою, ретельно перемішують і фотоколориметрують. Якщо під час кип'ятіння у відпрацьованій хромовій рідині з'явилась мутність, то розчин знову фільтрують.

Вміст оксиду хрому (III) визначають залежно від його початкової концентрації за формулою, г/л:

– у хромовому дубителі $x_1 = C \cdot 500 \cdot 100 / 10 \cdot 10 = 500 \cdot C$;

– у початковій хромовій рідині $x_2 = C \cdot 100 \cdot 100 / 50 \cdot 10 = 20 \cdot C$;

– у відпрацьованій хромовій рідині $x_3 = C \cdot 100 / 10 = 10 \cdot C$,

де C – концентрація оксиду хрому (III) за калібрувальним графіком.

Аналіз дубильних розчинів у присутності тіосульфату натрію зводиться до руйнування останнього. Для цього в конічну термостійку колбу об'ємом 150–200 мл вносять 10 мл випробовуваного розчину, додають, мл: 30 % розчину пероксиду водню – 15, дистильованої води – 30 і вміст кип'ятять протягом 5 хв. Розчин охолоджують і використовують для визначення вмісту оксиду хрому (III).

Дубильні розчини багаторазового використання аналізують таким чином. У конічну термостійку колбу об'ємом 200–250 мл вміщують 10 мл випробовуваного розчину, додають, мл: концентрованої азотної кислоти – 5, окиснювальної суміші – 10, приготовленої з 40 % хлорної кислоти і 35 % сірчаної кислоти, взятих у співвідношенні 1:1. Розчин кип'ятять після переходу його забарвлення в жовтий колір ще 3 хв. Потім охолоджують і доливають 100 мл дистильованої води. Колбу закривають лійкою і відганяють хлор кип'ятінням до зникнення посиніння йодкромального папірця при пробі в парах, що виділяються. Розчин охолоджують і використовують для визначення вмісту оксиду хрому (III).

Визначення основності розчину дубильних сполук хрому, які містять катіонні комплекси, засноване на встановленні вмісту оксиду хрому (III) і кислоти (вільної та зв'язаної) в цьому розчині. Вміст загальної кислоти визначають титруванням лугом нагрітого до кипіння розчину хромового дубителя. Основність визначають розрахунковим способом.

Для аналізу в конічну термостійку колбу на 200–250 мл вносять аналітичний розчин дубителя – 10 мл, додають дистильовану воду, нагріту до кипіння – 100 мл і швидко титрують 0,1 н. розчином гідроксиду натрію в присутності 4 чи 5 крапель 0,1 % розчину фенолфталеїну до появи блідо-рожевого забарвлення розчину над осадом.

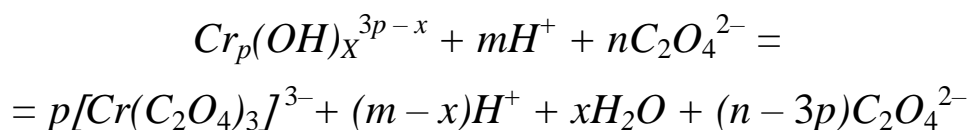
Основність, %, визначають за формулою:

$$O = (2 \cdot V \cdot k - V_1 \cdot k_1) \cdot 100 / 2 \cdot V \cdot k,$$

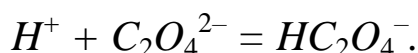
де V – об'єм 0,1 н. розчину тіосульфату натрію чи солі Мора, витраченого при визначенні оксиду хрому в 5 мл аналітичного розчину, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину тіосульфату натрію чи солі Мора точно до 0,1 н.; V_1 – об'єм 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, витрачений на титрування кислоти в 10 мл аналітичного розчину, мл; k_1 – поправковий коефіцієнт для приведення розчину гідроксиду натрію точно до 0,1 н.

Основність розчинів дубильних сполук хрому, що містять нейтральні й аніонні комплекси, визначають шляхом витіснення гідроксогруп з внутрішньої координаційної сфери хрому (III) оксалат-йонами при нагріванні. Гідроксид-йони, що переходять в розчин, нейтралізують сірчану кислоту, яку вносять одночасно з оксалатом калію. Залишок сірчаної кислоти і вільну кислоту, що міститься в дубильному розчині, титрують стандартним розчином лугу з попереднім додаванням хлориду магнію. Суть способу можна схематично показати такими рівняннями хімічних реакцій.

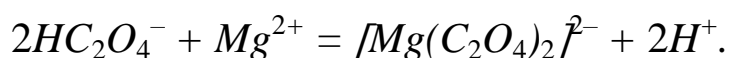
Витіснення оксалат-йонами внутрішньосферних гідроксогруп з комплексів хрому та їх нейтралізація кислотою:



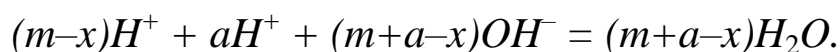
Часткове зв'язування протонів надлишком оксалат-йонів:



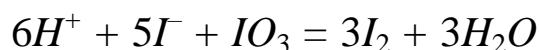
Депротонізація гідроксалат-йонів внаслідок комплексо-утворення з йонами магнію:



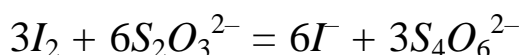
Нейтралізація залишку сірчаної кислоти і вільної кислоти в дубильному розчині aH^+ при титруванні лугом:



Окиснювально-відновлювальна реакція конмутації з урахуванням протонів, заміщених йонами магнію:



Взаємодія йоду, який виділився, з тіосульфатом натрію:



Для аналізу в конічну термостійку колбу об'ємом 200–250 мл вносять, мл: аналітичний розчин невідомої основності з аніонними і нейтральними комплексами – 10, 1 н. маскувальний розчин оксалату калію – 10 (приготування див. нижче), дистильовану воду – 30. Колбу закривають скляною лійкою і титрують на газовому пальнику при легкому кипінні протягом 10–15 хв. Після охолодження в колбу додають 2 н. розчину хлориду магнію – 15 мл, індикатора метилового червоного 2–3 краплі й 0,1 н. розчину лугу до переходу червоно-фіолетового забарвлення в брудно-жовте. Далі додають по 20 мл розчинів йодату калію 0,02 мол. концентрації і 5 % йодиду калію. Колбу закривають годинниковим склом чи запаяною лійкою і залишають у темному місці на 3–4 хв. Потім скло чи лійку обполіскують дистильованою водою, вміст колби розводять до 100 мл і титрують 0,1 н. розчином тіосульфату натрію з додаванням у кінці титрування 1 % розчину крохмалю – близько 1,0 мл або чотирехлористого вуглецю. Кінець титрування фіксують за знебарвленням розчину у випадку додавання крохмалю чи нижнього шару розчину у випадку чотирехлористого вуглецю.

Попередньо проводять не менше трьох разів контрольне титрування маскувального розчину тіосульфатом натрію за тих самих умов, але при відсутності хрому (III).

Основність розчину дубильних сполук хрому, %, визначають за формулою:

$$O = (V_1 - V_2) \cdot 100 / 2V,$$

де V_1 , V_2 , V – об'єм 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування проби маскувального розчину, при визначенні основності й вмісту хрому (III) відповідно, мл.

Маскувальний розчин готують розчиненням 92,1 г оксалату калію в 500 мл дистильованої води з наступним фільтруванням через паперовий фільтр у мірну колбу об'ємом 1 л, у яку попередньо вводять фіксанал 0,1 н. сірчаної кислоти. Вміст колби доводять дистильованою водою до позначки й ретельно перемішують.

Застосування цього способу дозволяє підвищити точність визначення основності хрому (III) в середньому на 0,9 % порівняно зі способом, що широко використовується в практичній роботі.

Коригування основності хромового дубителя необхідне в тому випадку, коли вона не відповідає вимогам виробництва і її доводиться змінювати. Знижують основність хромового дубителя сірчаною кислотою, підвищують – карбонатом натрію.

Масу сірчаної кислоти в перерахунку на 100 %-ву для зниження основності визначають у % від маси оксиду хрому за формулою:

$$H_2SO_4 = 1,936 \cdot (O_1 - O_2),$$

де O_1, O_2 – значення основності хромового дубителя за даними аналізу і необхідної відповідно, %.

Формула для визначення маси карбонату натрію в перерахунку на 100 %-вий для зниження основності, % від маси оксиду хрому, така:

$$Na_2CO_3 = 2,09 \cdot (O_2 - O_1).$$

Число помутніння показує, яку кількість 0,1 н. розчину лугу в мл потрібно додати до 25 мл розчину хромового дубителя концентрацією оксиду хрому – 1 г/л, щоб він помутнів. Цей показник може бути побічною характеристикою ступеня основності й агрегативної стійкості основних сполук хрому.

Визначення проводять за допомогою спеціального приладу – тіндалеміру. У нижній частині картонної коробки 1 (рисунок 2.1), пофарбованої зсередини в чорний колір, установлене увігнуте дзеркало 2, на яке падає проміння світла від джерела 3 потужністю 25 Вт. У верхній кришці коробки є невеликий отвір 4 над яким розташовують стакан 5 з випробовуваним розчином. Проміння світла дзеркалом спрямовується на стакан і переходить через шар дубильного розчину.

Прозорий розчин хромового дубителя наливають у скляний стакан відповідного діаметра, щоб об'єм 25 мл розчину мав висоту 25 мм. Стакан розташовують на тіндалемірі й титрують 0,1 н. розчином гідроксиду натрію при постійному перемішуванні. Швидкість титрування – 1 крапля в с. Титрування закінчують при появі світлого конусу, що вказує на помутніння розчину дубителя, яке визначають візуально.

Найдосконалішим є спосіб визначення числа помутніння розчинів дубильних сполук хрому за допомогою фотоелектричного титрометра “ФЕТ – УНИИ 3”, оскільки початок помутніння фіксується приладом. У ньому світловий потік, що випромінюється електролампю 1 (рисунок

2.2) проходить через конденсорну лінзу 2, стакан 3 з випробовуваним розчином, інтерференційний світлофільтр 4 і попадає на приймач випромінювання – фотоопір 5.

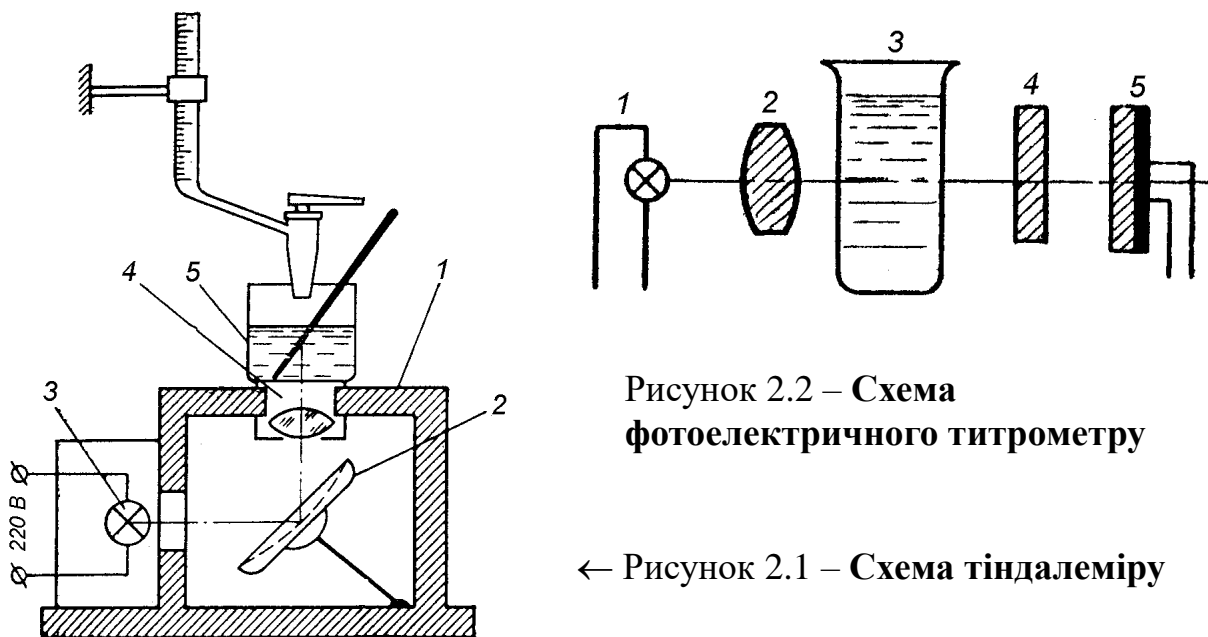


Рисунок 2.2 – Схема фотоелектричного титрометру

← Рисунок 2.1 – Схема тіндалеміру

Для визначення числа помутніння стакан з розчином хромового дубителя розташовують в гнізді приладу, вмикають магнітну мішалку і лампу. Потім з бюретки, установленної над стаканом, титрують випробовуваний розчин 0,1 н. гідроксидом натрію. При помутнінні розчину величина його світлопоглинання збільшується, інтенсивність пучка світла, що проходить через випробовуваний розчин, починає різко знижуватись. При цьому падає сила, струму, за якою визначають початок помутніння.

Ступень оліфікації показує відсотковий вміст олгруп у загальній кількості комплексно зв'язаних груп. Для аналізу в мірну конічну колбу об'ємом 150–200 мл вносять 50 мл розчину дубильних сполук хрому концентрацією оксиду хрому (III) близько 0,1 %, додають надлишкову кількість (25 мл) 0,1 н. розчину соляної кислоти. При цьому гідроксогрупи негайно нейтралізуються. Соляну кислоту, що не прореагувала, одразу ж титрують 0,1 н. розчином гідроксиду натрію. За кількістю соляної кислоти, що прореагувала, визначають число неоліфікованих гідроксильних груп.

Потім в іншу конічну термостійку колбу об'ємом 150–200 мл вносять 50 мл розчину хромового дубителя, додають 25 мл 0,1 н. розчину соляної кислоти і кип'ятять 1–2 хв. Розчин охолоджують і соляну кислоту, що не прореагувала титрують 0,1 н. гідроксидом натрію. Кількість соляної

кислоти, що прореагувала в даному випадку, відповідає сумі оліфікованих і неоліфікованих гідроксильних груп. За різницею між результатами другого і першого титрування визначають число оліфікованих гідроксильних груп.

Ступень оліфікації, %, визначають за формулою:

$$x = (V_1 - V) \cdot 100 / (25 - V),$$

де V_1 – об'єм 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування соляної кислоти в першій порції розчину хромового дубителя, мл; V – об'єм 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування соляної кислоти в другій порції розчину хромового дубителя після кип'ятіння і охолодження, мл.

Знак заряду хромового дубителя визначають за допомогою електрофорезу. Під дією постійного електричного струму позитивно заряджені комплексні йони хрому

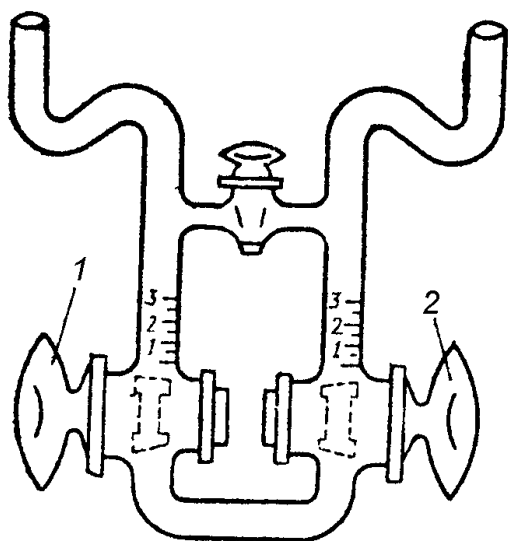


Рисунок 2.3 – Схема приладу для визначення знаку заряду дубильних сполук хрому

переміщуються до катода, а негативно заряджені – до анода. Для визначення знаку заряду комплексного йона випробовуваний розчин хромового дубителя вміщують у обладнану двома кранами 1 і 2 нижню частину U-подібної трубки (рисунок 2.3). Потім закривають обидва крани, промивають верхню частину приладу дистильованою водою і заповнюють її 0,1 н. розчином хлориду кальцію.

Електроди можна застосовувати мідні з сульфатом міді, що приєднуються через скляні сифони з насиченим розчином хлориду калію. Після відкриття обох кранів і вмикання постійного струму в трубці починає проходити електрофорез. Переміщення йонів хрому до анода чи то катода можна спостерігати безпосередньо за зміною рівня забарвлення шару розчину в колінах трубки.

2.3.2.2 Аналіз цирконієвого дубителя. Для дублення голини звичайно використовують сульфатоцирконат натрію $ZrO_2 \cdot 1,2SO_4 \cdot 1,1Na_2SO_4 \cdot nH_2O$, що являє собою кристали білого кольору чи з слабко-жовтим відтінком, що вказує на присутність заліза, якого не повинно міститись не більше ніж 0,025 %. Його отримують з основного сульфату цирконію

$5ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot nH_2O$ шляхом послідовної обробки цієї солі сірчаною кислотою і карбонатом натрію.

Якісне визначення. До 3–5 мл розчину дубителя додають 2 чи 3 краплі індикатора алізаринового червоного і нагрівають до кипіння. Потім додають 2 чи 3 краплі 1 н. соляної кислоти. У присутності йонів цирконію (IV) розчин набуває червоного забарвлення. При використанні індикатора арзеназо III з наступним підкислюванням соляною кислотою без нагрівання розчин дубителя зафарбовується в синій колір.

Аналітичний розчин сульфатоцирконату натрію готують таким чином. Середню пробу дубителя (10–15 г), зважену з похибкою 0,0002 г, швидко розтирають у ступці і вміщують в бюксеу з кришкою. З бюкси відважують на аналітичних терезах близько 5 г проби в термостійкий стакан. Наважку розчиняють в 100–150 мл води при нагріванні до кипіння. Якщо розчин містить механічні домішки, то їх відфільтровують, кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 250 мл і дистильованою водою доводять до позначки.

Оксид цирконію (IV) в дубителі визначають комплексометричним способом у середовищі 0,4 н. розчину сірчаної кислоти зворотним титруванням чи в середовищі розчину соляної кислоти, розведеної дистильованою водою в співвідношенні 1:5 прямим титруванням. Аналіз у середовищі сірчаної кислоти проводять у термостійкій колбі об'ємом 200–250 мл з позначкою на 100 мл. У колбу вносять 10 мл аналітичного розчину, додають 10 мл розведеної (1:1) сірчаної кислоти і кип'ятять 2–3 хв. До гарячого розчину додають з бюретки 15 мл 0,05 М розчину трилона Б і знову кип'ятять 2–3 хв. Стінки колби обмивають 30 мл холодної води, додають 3 чи 4 краплі розчину індикатора бромфенолового синього і нейтралізують водним розчином аміаку до появи синього забарвлення.

У колбу додають 10 мл 4 н. розчину сірчаної кислоти, охолоджують, доводять об'єм водою до 100 мл, ретельно обмиваючи стінки колби. Додають 5 крапель розчину індикатора ксиленолового оранжевого і титрують надлишок трилону Б 0,05 М розчином нітрату вісмуту до зміни забарвлення з жовтого в оранжево-червоне.

Масову частку оксиду цирконію (IV), %, визначають за формулою:

$$ZrO_2 = (15 - V \cdot C) \cdot 0,00616 \cdot 250 \cdot 100 / 10 \cdot m = 15,4(15 - V \cdot C) / m,$$

де V – об'єм 0,05 М розчину нітрату вісмуту, витраченого на зворотне титрування, мл; C – відносна концентрація розчину нітрату вісмуту за розчином трилону Б; 0,00616 – маса оксиду цирконію (IV), що відповідає 1 мл точно 0,05 М розчину трилону Б, г/мл; m – маса наважки дубителя, г.

Розчин трилону Б готують з 18,62 г дінатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти. Наважку солі, взяту з похибкою 0,0002 г розчиняють у 200–300 мл гарячої кип'яченої дистильованої води в мірній колбі об'ємом 1 л, охолоджують і доводять холодною дистильованою водою до позначки.

Відносну концентрацію розчину нітрату вісмуту за розчином трилону Б визначають у кислому середовищі. У колбу об'ємом 200–250 мл вносять 10 мл 0,05 М розчину трилону Б, додають, мл: сірчаної кислоти розведеної (1:1) – 10, води – 50, три краплі бромфенолового синього і нейтралізують розчином аміаку до появи синього забарвлення. Потім додають 10 мл 4 н. розчину сірчаної кислоти, охолоджують, доводять вміст колби до 100 мл водою, додають 5 крапель ксиленолового оранжевого і титрують 0,05 М розчином нітрату вісмуту до зміни жовтого забарвлення на оранжево-червоне. Відносна концентрація розчину нітрату вісмуту за розчином трилону Б виражається формулою:

$$C = 10 / V_1,$$

де V_1 – об'єм розчину нітрату вісмуту, витраченого на титрування розчину трилону Б, мл.

Поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину трилону Б до точно 0,05 М встановлюють таким чином. У конічну колбу об'ємом 200–250 мл вносять піпеткою 50 мл 0,01 н. розчину сульфату магнію, приготовленого з фіксаналу, додають, мл: дистильованої води – 50, аміачного буферного розчину – 5, 0,5 % розчину індикатора кислотного хромового темно-синього 7 крапель, перемішують і титрують розчином трилону Б до переходу червоного кольору в синій із зеленуватим відтінком. Поправковий коефіцієнт визначають за формулою:

$$k = 5 / V_T,$$

де V_T – об'єм розчину трилону Б, витраченого на титрування, мл.

З метою аналізу *в середовищі соляної кислоти* відбирають 10 мл отриманого аналітичного розчину і вміщують у термостійку колбу об'ємом 150–200 мл, додають біля 5 мл розчину соляної кислоти (1 : 5), нагрівають до кипіння і осаджують цирконій водним розчином аміаку, який додають до появи незникаючого його запаху. Осад відфільтровують, промивають 3 чи 4 рази гарячою водою, потім змивають його з фільтра гарячим розчином соляної кислоти (1:5) у колбу, в якій вели осадження цирконію. Вміст колби підігрівають до повного розчинення гідроксиду цирконію. Якщо розчин жовтий, що вказує на присутність заліза (III), то його відновлюють до безбарвного додаванням 0,1 н. хлориду олова (II).

Потім розчин знову нагрівають до кипіння, додають 0,5 мг індикатора ксиленолового оранжевого і в гарячому стані вміст колби титрують 0,05 М розчином трилону Б. Коли початкове малиново-червоне забарвлення випробовуваного розчину зміниться на оранжеве, пробу знову нагрівають майже до кипіння і, якщо забарвлення знову стане малиново-червоним, продовжують титрувати 0,05 М розчином трилону Б до появи стійкого оранжевого забарвлення.

Масову частку оксиду цирконію (IV), %, визначають за формулою:

$$\text{ZrO}_2 = V \cdot k \cdot 0,00616 \cdot 250 \cdot 100 / 10 \cdot m = 15,4 \cdot V \cdot k / m,$$

де V , 0,00616, m – як у попередній формулі; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину трилону Б до точно 0,05 М.

Аналіз виробничих розчинів чисто цирконієвого дубителя виконують таким чином. 50 мл вихідного розчину сульфатоцирконату натрію розводять водою до 500 мл, відбирають 10 мл для титрування. Вміст оксиду цирконію (IV), г/л, визначають за формулою:

$$C = V \cdot k \cdot 0,00616 \cdot 500 \cdot 1000 / 50 \cdot 10 = 6,16 \cdot V \cdot k,$$

де V , k , 0,00616 – аналогічні вищезазначеним.

Основність сульфатоцирконату натрію визначають у водному середовищі дубителя зворотним титруванням надлишку сірчаної кислоти розчином гідроксиду натрію в присутності фториду калію.

У термостійку колбу об'ємом 200–250 мл вводять, мл: аналітичний розчин – 50, 2 н. розчин сірчаної кислоти – 3 (з бюретки) і нагрівають до кипіння. Після охолодження в колбу додають 50 мл 2 н. розчину фториду калію, 4 чи 5 крапель 1 % розчину фенолфталеїну і титрують 0,1 н. гідроксидом натрію, до незникаючого при переминуванні протягом 30..60 с рожевого забарвлення.

Паралельно визначають співвідношення між розчинами сірчаної кислоти й гідроксиду натрію. Для цього виконують холостий дослід, в якому замість аналітичного розчину додають 50 мл води.

Співвідношення між розчинами сірчаної кислоти і гідроксидом натрію C_1 визначають за формулою: $C_1 = 3 / V$, де 3 – об'єм точно 2 н. розчину сірчаної кислоти, взятий на титрування, мл; V – об'єм 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування, мл.

Масову частку гідроксогруп у дубителі, %, визначають за формулою:

$$x_1 = (3 - V_1 \cdot C_1) \cdot 0,034 \cdot 250 \cdot 100 / 50 \cdot m = 17(3 - V_1 \cdot C_1) / m,$$

де V_1 – об'єм 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування, мл;
 C_1 – відносна концентрація розчину гідроксиду натрію за розчином сірчаної
кислоти; 0,034 – маса гідроксогруп, що відповідає 1 мл точно 2 н. розчину сірчаної
кислоти, г/мл; m – маса наважки дубителя, г.

Знаючи масову частку гідроксогруп у дубителі й оксиду цирконію
(IV), визначають їх мольне відношення за формулою:

$$Y = 7,24 \cdot x_1 / x,$$

де 7,24 – коефіцієнт перерахунку гідроксогруп на оксид цирконію (IV), %; x_1 –
масова частка гідроксогруп, %; x – масова частка оксиду цирконію (IV), %.

Основність дубильних сполук цирконію за Шорломмером знаходять
із співвідношення, %:

$$O = Y \cdot 100 / 4 = 25 \cdot Y.$$

Коригування основності дубильного розчину сульфатоцирконату
натрію виконують, як і у випадку з хромовим дубителем, сірчаною
кислотою і карбонатом натрію. Масу технічної сірчаної кислоти,
необхідної для зниження основності 1 л розчину дубителя до норми,
визначають за формулою, кг:

$$m_1 = 0,01 \cdot C \cdot 1,58 (O_1 - O_2) K,$$

де C – вміст оксиду цирконію (IV) в розчині сульфатоцирконату натрію, г/л; 1,58 –
маса 100 % сірчаної кислоти, необхідної для зниження основності 1 л розчину
сульфатоцирконату натрію на 1 %, кг; O_1 – основність розчину дубителя за даними
аналізу, %; O_2 – необхідна основність, %; K – коефіцієнт перерахунку 100 % сірчаної
кислоти на технічний продукт даної концентрації.

$$K = 100 / c \cdot d,$$

де c – масова частка сірчаної кислоти в технічному продукті, %; d – густина
технічної кислоти, г/мл.

Масу карбонату натрію в перерахунку на 100 %, необхідного для
підвищення основності 1 л розчину цирконієвого дубителя до норми,
визначають за формулою, кг:

$$m_2 = 0,01 \cdot C \cdot 1,73 (O_2 - O_1),$$

де C , O_2 , O_1 – зазначені у формулі визначення m_1 ; 1,73 – маса 100 % карбонату
натрію, необхідного для підвищення основності 1 л розчину сульфато-цирконату
натрію на 1 %, кг.

Нерозчинний у воді залишок визначають шляхом відділення
нерозчинної частини з наступними промиванням, висушуванням і
зважуванням. Для цього 5 г сульфатоцирконату натрію відважують з

похибкою 0,0002 г, вміщують у стакан об'ємом 100 мл, додають 25 мл води і нагрівають до температури не вищої 60 °С протягом 1 год при постійному перемішуванні. Нерозчинний залишок відділяють за допомогою висушеного і доведеного до постійної маси скляного фільтра № 4, промивають осад кілька разів теплою водою порціями 3–5 мл, висушують за температури 110 °С до постійної маси і після охолодження зважують на аналітичних терезах.

Масову частку нерозчиненого у воді залишку, % визначають за формулою:

$$x = (m_1 - m_2) \cdot 100 / m,$$

де m_1 – маса фільтра з нерозчинним залишком, г; m_2 – маса фільтра, г; m – маса наважки сульфатоцирконату натрію, г.

Оксид заліза (III) визначають способом заснованим на реакції утворення забарвлених комплексних йонів оксиду заліза (III) з роданідом амонію в кислому середовищі. Масову частку оксиду заліза (III) визначають візуально-колориметричним методом, порівнюючи інтенсивності забарвлення стандартного і випробовуваного розчинів.

Стандартний розчин готують концентрацією 0,1 мг оксиду заліза (III) в 1 мл. Для цього 0,6040 г залізо-амонійного галуноу розчиняють в 100–150 мл води, додають 2..3 мл концентрованої сірчаної кислоти, кількісно переносять отриманий розчин у мірну колбу об'ємом 1 л, доводять об'єм розчину до позначки водою і перемішують.

З метою визначення масової частки оксиду заліза (III) в сульфатоцирконаті натрію відбирають 25 мл аналітичного розчину дубителя в мірний циліндр з притертою пробкою місткістю 100 мл, додають, мл: азотної кислоти – 0,5, 10 % розчину роданіду амонію – 10 і доводять об'єм до 100 мл 5 %-м розчином сірчаної кислоти.

В іншому такому самому циліндрі готують контрольний розчин. В нього вносять, мл: дистильованої води – 25, азотної кислоти – 0,5, 10 % розчину роданіду амонію – 10, 5 % розчину сірчаної кислоти – 25. З бюретки додають стандартного розчину до утворення інтенсивності забарвлення аналогічного випробовуваному розчину і доводять об'єм до 100 мл 5 % розчином сірчаної кислоти.

Масову частку оксиду заліза (III), %, визначають за формулою:

$$Fe_2O_3 = V \cdot 0,1 \cdot 250 \cdot 100 / 25 \cdot 1000 \cdot m = 0,1 \cdot V / m,$$

де V – об'єм стандартного розчину, витраченого на зрівнювання забарвлення контрольного розчину з випробовуваним, мл; 0,1 – концентрація оксиду заліза (III) у стандартному розчині, мг/мл; m – маса наважки сульфатцирконату натрію, г.

2.3.2.3 *Титановий дубитель*. Як титановий дубитель застосовують подвійний сульфатотитанілат амонію в моногідратній формі $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$. За зовнішнім виглядом – це білий порошок. У водному розчині сильно гідролізується з утворенням кислого середовища (рН = 1,2–1,4). Для стійкості дубильного розчину при підвищенні рН додають стабілізуючу речовину, яка може бути однією з органічних кислот: лимонна, винна, молочна. За існуючими технічними умовами сульфатотитанілат амонію повинен містити, мас. %, не більше: нерозчинного у воді залишку – 0,38, оксиду заліза (III) – 0,02.

Якісне визначення. До 2...3 мл розчину дубителя додають 4 чи 5 крапель 6 н. сірчаної кислоти і 2 чи 3 краплі 3 % пероксиду водню. У присутності йонів титану (IV) розчин зафарбовується у жовто-оранжевий колір, який зникає при додаванні кількох кристалів фториду амонію.

Аналітичний розчин сульфатотитанілату амонію готують з наважки масою 5 г, яку зважують з похибкою $\pm 0,0002$ г, вміщують у мірну колбу об'ємом 500 мл і розчиняють у розведеній (1:5) соляній кислоті при перемішуванні. Для прискорення розчинення допускається підігрівання колби на водяній бані за температури до 60 °С. Об'єм розчину в колбі після охолодження доводять до позначки тією ж кислотою.

Оксид титану (IV) визначають комплексометричним чи колориметричним методом з використанням пероксиду водню. За першим способом 5 мл аналітичного розчину вносять у конічну колбу об'ємом 250 мл, додають 2 чи 3 краплі 25–27 % розчину пероксиду водню, 10 мл 0,05 М розчину трилону Б і залишають на 10 хв. Потім у колбу доливають 100 мл дистильованої води, 2 мл 0,5 % розчину індикатора ксиленолового оранжевого і титрують 0,05 М розчином нітрату вісмуту до зміни жовтого забарвлення на яскраво-червоне.

Масову частку оксиду титану (IV), %, визначають за формулою:

$$TiO_2 = (V - V_1C) \cdot 0,003992 \cdot 500 \cdot 100 / 5 \cdot m = 39,92(V - V_1C) / m,$$

де V – об'єм 0,05 м розчину трилону Б, взятого для комплексоутворення, мл; V_1 – об'єм 0,05 М нітрату вісмуту, витраченого на титрування надлишку трилону Б, мл; C – відносна концентрація розчину нітрату вісмуту за розчином трилону Б (див. визначення оксиду цирконію (IV) в середовищі сірчаної кислоти); 0,003992 – маса оксиду титану (IV), що відповідає 1 мл 0,05 М розчину трилону Б, г/мл; m – маса наважки сульфатотитанілату амонію, г.

Фотоколориметричним способом визначають оксид титану (IV) після усунення впливу оксиду заліза (III) додаванням фосфорної кислоти.

Для проведення аналізу готують стандартний розчин оксиду титану (IV) з його вмістом 1 г/л. З цією метою наважку близько 0,5 г прожареного оксиду титану (IV), взятого з похибкою 0,0002 г, вміщують у платиновий чи фарфоровий тигель і сплавляють з 10–12-кратною масою гідросульфїту чи піросульфїту калію до отримання прозорого сплаву. Отриманий сплав вилуговують теплою водою в хімічний стакан об'ємом 150–200 мл, додають 25 мл концентрованої сірчаної кислоти, розчиняють при нагріванні і кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 500 мл. Його об'єм доводять водою до позначки.

У мірну колбу об'ємом 100 мл вносять 3, 4, 5, ..., 12 мл стандартного розчину, що містить 1 мг/мл оксиду титану (IV), доливають до половини об'єму колби 5 % розчину сірчаної кислоти, додають, мл: розчину фосфорної кислоти (1:1) – 6, 6 % розчину пероксиду водню – 5. Після перемішування розчину об'єм доводять до позначки 5 % розчином сірчаної кислоти і знову перемішують. Розчин з вмістом 3 мг/мл оксиду титану (IV) приймають за нульовий. Стосовно нього визначають оптичну густину решти розчинів на фотоелектроколориметрі з синім світлофільтром (довжина хвилі 400–420 нм) у кюветі з товщиною шару поглинання 10 мм. За отриманими даними будують калібрувальний графік залежності оптичної густини від вмісту оксиду титану (IV) в об'єктах, які фотоколориметрують.

З метою аналізу близько 0,1 г сульфатотитанілату амонію зважують з похибкою $\pm 0,0002$ г, вміщують у хімічний стакан об'ємом 50–100 мл, змочують невеликим об'ємом води (~ 5 мл), додають 10 мл концентрованої сірчаної кислоти і нагрівають до появи парів сірчаної кислоти. Після охолодження розчин кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 250 мл, в яку попередньо на кінчику шпателя вносять суху борну кислоту і 20–30 мл води. Об'єм розчину доводять до позначки 5 % розчином сірчаної кислоти. Відбирають з приготовленого розчину пробу 5 мл, вміщують у мірну колбу об'ємом 100 мл, доливають до половини об'єму колби 5 % сірчаної кислоти, додають, мл: фосфорної кислоти – 6, 6 % розчину пероксиду водню – 5 і доводять об'єм 5 % розчином сірчаної кислоти до позначки. Вимірюють оптичну густину отриманого розчину на фотоелектроколориметрі з синім світлофільтром у кюветі шириною 10 мм стосовно нульового розчину, що містить 3 мг/мл оксиду титану (IV).

Вміст оксиду титану (IV), %, в сульфатотитанілаті амонію визначають за формулою:

$$x = C \cdot 250 \cdot 100 \cdot 100 / 1000 \cdot 5 \cdot m = 500 \cdot C / m,$$

де C – концентрація оксиду титану (IV), отримана за калібрувальним графіком, мг/мл; 1000 – коефіцієнт переведення мг в г; m – наважка сульфатотитанілату амонію, г.

Основність титанового дубителя визначають за відсотковим відношенням оксиду титану (IV), не зв'язаного з сірчаною кислотою, до загального вмісту оксиду титану (IV). Тому попередньо визначають вміст активної сірчаної кислоти. Для цього наважку близько 5 г сульфатотитанілату амонію, зважену з абсолютною похибкою 0,0002 г, розчиняють у мірній колбі об'ємом 500 мл, ретельно перемішують і доводять об'єм водою до позначки. 50 мл отриманого розчину вносять у конічну колбу об'ємом 150...200 мл, додають 1 мл 0,1 н. розчину індикатора тимолового синього і титрують 0,1 н. розчином гідроксиду натрію до виразного синього забарвлення без зеленого відтінку над осадом.

Масову частку активної сірчаної кислоти, %, визначають за формулою:

$$x_k = V \cdot k \cdot 0,0049 \cdot 500 \cdot 100 / 50 \cdot m = 4,9 \cdot V \cdot k / m,$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину гідроксиду натрію до точно 0,1 н.; 0,0049 – маса сірчаної кислоти, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, г/мл; m – маса наважки сульфатотитанілату амонію, г.

Основність сульфатотитанілату амонію, %, визначають за формулою:

$$O = (TiO_2 - x_k \cdot 0,407) \cdot 100 / TiO_2,$$

де TiO_2 – масова частка оксиду титану (IV), %; x_k – масова частка активної сірчаної кислоти, %; 0,407 – коефіцієнт перерахунку сірчаної кислоти на оксид титану (IV).

Нерозчинний залишок визначають ваговим способом. Близько 37 г сульфатотитанілату амонію, що містить ~7 г оксиду титану (IV), зважують з похибкою 0,005 г, вміщують у хімічний стакан об'ємом 300 мл з мішалкою і наливають води до об'єму 100 мл. Стакан встановлюють у термостаті за температури 45–50 °С і вмикають мішалку. Через 4 год наважка дубителя практично повністю розчиняється. Розчин фільтрують через фільтр "біла стрічка", попередньо доведений до постійної маси і зважений з похибкою $\pm 0,0002$ г. Фільтр промивають водою до негативної реакції на йони титану (IV). У присутності Ti^{4+} фільтрат (2–3 мл) після підкислення 4 чи 5 краплями 6 н. розчину сірчаної кислоти і внесення 2 чи 3 крапель 3 % розчину пероксиду водню набуває жовто-оранжевого забарвлення, яке зникає при додаванні кількох кристалів фториду амонію. Далі фільтр з осадом вміщують у бюксу і сушать за температури 130 ± 2 °С

протягом 30 хв, охолоджують в ексикаторі та зважують. Висушування і зважування продовжують до постійної маси.

Масову частку нерозчинного залишку, %, визначають за формулою:

$$x = 100 \cdot m_1 / m_2,$$

де m_1 – маса нерозчинного залишку на фільтрі, г; m_2 – маса наважки сульфатотитанілату амонію, г.

2.3.2.4 Хромцирконієвий дубитель. Останнім часом широко застосовуються комплексні гетерополіядерні дубители, які в своєму складі мають йони різних металів. До таких дубителів належить хромцирконієвий дубитель, що має співвідношення за масою $Cr_2O_3 : ZrO_2 = 1,0 : (0,28 \dots 0,32)$ з основністю 26–32. Випускають також цей дубитель з вмістом оксиду хрому (III) 18, 0 % і основністю 26–32, 32–40, 41–50.

Аналітичний розчин хромцирконієвого дубителя готують з наважки близько 10 г зваженої в скляній бюксі з абсолютною похибкою 0,0002 г. Наважку кількісно переносять у хімічний стакан місткістю 100 мл і розчиняють у 40–50 мл води при нагріванні до температури 70 °С і безперервному перемішуванні протягом 40 хв. Отриманий розчин переносять у мірну колбу об'ємом 500 мл, стакан кілька разів споліскують у колбу, розчин охолоджують і її об'єм доводять дистильованою водою до позначки.

Оксид хрому (III) визначають із застосуванням як окиснювача персульфату амонію. 20 мл аналітичного розчину вміщують у конічну колбу об'ємом 500 мл, додають, мл: води – 150, сірчаної кислоти – 10 і нагрівають до кипіння. Потім додають 3,5–4,0 г персульфату амонію, стінки колби обполіскують водою, перемішують і кип'ятять протягом 25 хв. Нагрівання припиняють і додають у неї розчин аміаку при перемішуванні до зміни оранжевого забарвлення вмісту колби на жовте. Осад гідроксидів, що випав, одразу ж відфільтровують через фільтр “біла стрічка”. Колбу, в якій проводилось осадження, і осад на фільтрі промивають дистильованою водою. Осад залишають на фільтрі для аналізу на вміст оксиду цирконію (IV).

Фільтрат і промивні води збирають у конічну колбу об'ємом 500 мл, додають 40 мл сірчаної кислоти, охолоджують до кімнатної температури, додають 10 крапель індикатора N-фенілантранілової кислоти і титрують 0,1 н. розчином солі Мора до зміни забарвлення з фіолетово-вишневого на зелене.

Масову частку оксиду хрому (III), %, визначають за формулою:

$$Cr_2O_3 = V \cdot k \cdot 0,002533 \cdot 500 \cdot 100 / 20 \cdot m = 6,3325 \cdot V \cdot k / m,$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину солі Мора, витрачений на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину солі Мора до точно 0,1 н.; 0,002533 – маса оксиду хрому (III), що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину солі Мора, г/мл; m – маса наважки хромцирконієвого дубителя, г.

Оксид цирконію (IV) визначають з осаду, отриманого під час визначення оксиду хрому (III). Лійку з осадом встановлюють над колбою, в якій здійснювали осадження гідроксидів. Осад розчиняють, змиваючи його з фільтра гарячою сірчаною кислотою (100 мл), що міститься у промивальній посудині. Цією ж кислотою обмивають стінки колби. До розчину додають 10 мл 0,05 М трилону Б, кип'ятять протягом 2–3 хв і охолоджують.

У колбу додають 3 чи 4 краплі бромфенолового синього, доливають аміаку до зміни забарвлення розчину на синє, додають, мл: сірчаної кислоти – 10, індикатора ксиленолового оранжевого – 0,5 і титрують 0,05 М розчином нітрату вісмуту до зміни жовтого забарвлення розчину на оранжево-червоне.

Одночасно ставлять контрольний дослід, у якому хімічний аналіз проводиться без цирконієвого дубителя.

Масову частку оксиду цирконію (IV), %, визначають за формулою:

$$\begin{aligned} \text{ZrO}_2 &= (V_1 - V_2) \cdot 0,00616 \cdot k \cdot 500 \cdot 100 / 20 \cdot m = \\ &= 15,4 (V_1 - V_2) \cdot k / m, \end{aligned}$$

де V_1 – об'єм 0,05 М розчину нітрату вісмуту, витраченого на контрольне титрування, мл; V_2 – об'єм 0,05 М розчину нітрату вісмуту, витраченого на титрування надлишку трилону Б у випробовуваному розчині, мл; 0,00616 – маса оксиду цирконію (IV), що відповідає 1 мл 0,05 М розчину трилону Б, г/мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину трилону Б до точно 0,05 М; m – маса наважки хромцирконієвого дубителя, г.

Основність хромцирконієвого дубителя визначають у перерахунку на оксид хрому (III). У конічну термостійку колбу об'ємом 200–250 мл вносять 10 мл аналітичного розчину, додають 100 мл води і кип'ятять впродовж 1–2 хв. Додають 5 крапель фенолфталеїну і титрують 0,1 н. розчином гідроксиду натрію до появи стійкого протягом 1 хв рожевого забарвлення.

Загальну кислотність у перерахунку на оксид хрому (III), %, визначають за формулою:

$$x_k = V \cdot 0,002533 \cdot 500 \cdot 100 / 10 m = 12,665 \cdot V / m,$$

де V – об'єм точно 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування, мл; 0,002533 – маса оксиду хрому (III), що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, г/мл; m – маса наважки дубителя, г.

Основність комплексного дубителя, %, визначають за формулою:

$$O = [(x_1 + 0,822 \cdot x_2) - x_k] 100 / (x_1 + 0,822 \cdot x_2),$$

де x_1 – масова частка оксиду хрому (III), %; 0,822 – коефіцієнт перерахунку цирконію (IV) на хром (III); x_2 – масова частка оксиду цирконію (IV), %; x_k – загальна кислотність дубителя, %.

2.3.2.4 Дубильні сполуки алюмінію. Сполуки алюмінієвих комплексів з ацидогрупами мінеральних кислот нестійкі у водяних розчинах, і зв'язки, що утворюються з колагеном, неміцні. Аніони органічних кислот (оцтової, мурашиної, молочної, лимонної, щавлевої, янтарної тощо) підвищують дубильні властивості сполук алюмінію. Стійкі дубильні комплекси отримуються також при сполученні солей алюмінію з іншими дубителями: хромовим, рослинними та деякими синтетичними.

Для дублення можна використовувати такі сполуки алюмінію. Сульфат алюмінію технічний очищений $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ – гранули, брикети, лусочки невизначеної форми і різного розміру білого кольору з різними відтінками. Алюмокалієвий галун технічний $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – дрібнокристалічний порошок білого кольору. Алюмоамонійний галун $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – кристалічний порошок білого кольору.

Якісна реакція. Дрібок випробовуваної солі розчиняють у дистильованій воді, додають 2 чи 3 краплі 0,1 % розчину алюмініону (амонійна сіль ауриetricарбонової кислоти). У присутності алюмінію аналізований розчин зафарбовується у яскраво-червоний колір.

Оксид алюмінію (III) в солі алюмінію визначають трилонометричним методом, заснованим на зворотному титруванні надлишку трилону Б розчином хлориду цинку при рН – 4,6 у присутності індикатора дитизону. Цей спосіб дозволяє титрувати різноманітні розчини сполук алюмінію, в тому числі дубильні розчини у присутності синтетичних водорозчинних полімерів і різних органічних солей.

Відносну концентрацію хлориду цинку встановлюють за розчином трилону Б. Для цього калібрувальну кількість 0,05 М розчину трилону Б, наприклад 10 мл, поміщують у конічну колбу об'ємом 200–250 мл, додають 30 мл ацетатної буферної суміші (для створення рН 4,6), 40 мл етанолу чи ацетону, 3 чи 4 краплі дитизону і титрують 0,05 М розчином

хлориду цинку до зміни забарвлення із темно-зеленого на яскраво-червоне.

Наважку проби близько 3 г солі алюмінію, зважену з похибкою 0,002 г, розчиняють дистильованою водою в мірній колбі об'ємом 200 мл і доводять дистильованою водою до позначки. У конічну колбу об'ємом 200–250 мл вносять піпеткою 10 мл аналітичного розчину (маса оксиду алюмінію повинна бути 10–40 мг), додають, мл: 0,05 М розчину трилону Б (надлишок) 15–20, ацетатної буферної суміші – 30 і нагрівають до кипіння. Після охолодження пробу розводять етанолом чи ацетоном удвічі, додають 3 чи 4 краплі дитизону і титрують 0,05 М розчином хлориду цинку до появи яскраво-червоного забарвлення.

Масову частку оксиду алюмінію(III), %, визначають за формулою:

$$Al_2O_3 = (V_T - V_u \cdot C) \cdot 0,002549 \cdot 200 \cdot 100 / 10 m = 5,098 (V_T - V_u \cdot C) / m,$$

де V_T – об'єм розчину трилону Б, доданого до проби, мл; V_u – об'єм розчину хлориду цинку, витраченого на титрування, мл; $C = V_T / V_u$ – відносна концентрація розчину хлориду цинку за трилоном Б; 0,002549 – маса оксиду алюмінію (III), що відповідає 1 мл 0,05 м розчину трилону Б, г/мл; m – наважка солі алюмінію, г.

Нерозчинний залишок визначають з наважки галуни масою 20 г, взятої з абсолютною похибкою не більше 0,01 г, яку розчиняють у мірній колбі об'ємом 250 мл у невеликому об'ємі гарячої дистильованої води. До проби додають близько 1 мл 3 % розчину пероксиду водню, охолоджують, доводять об'єм дистильованою водою до позначки і перемішують.

Розчин фільтрують через зважений скляний фільтр-тигель у суху склянку. З фільтрату можна визначити оксид алюмінію (III) і заліза (III). Осад промивають гарячою водою до зникнення у промивних водах реакції на сульфат-йон з хлоридом барію (10 %-й розчин). Фільтр-тигель сушать за температури 130 °С до постійної маси і зважують. Масову частку нерозчинного залишку, %, визначають за формулою:

$$x = 100 \cdot m_1 / m,$$

де m_1 – маса сухого залишку на фільтрі, г; m – маса наважки, г.

Оксид алюмінію (III) у пікельному розчині визначають трилонометричним методом, але надлишок трилону Б титрують сульфатом цинку при рН 5,0–5,5 у присутності індикатора ксиленового оранжевого.

Відносну концентрацію розчину сульфату цинку за розчином трилону Б визначають таким чином. 10 мл приготовленого 0,05 М розчину

трилону Б піпеткою вносять у конічну колбу об'ємом 150...200 мл, доливають 40 мл дистильованої води і нагрівають до кипіння. До гарячого розчину додають порціями уротропін (порошок) до отримання рН 5,0–5,5, 7–8 крапель ксиленолового оранжевого і титрують 0,05 М розчином сульфату цинку до зміни кольору розчину з жовтого на малиново-червоний.

З пікельного розчину відбирають піпеткою таку її кількість, щоб в ній було не більше 15 мг оксиду алюмінію (III), поміщують у конічну колбу об'ємом 200–250 мл, додають 10 мл 0,05 М розчину трилону Б і доливають до 50 мл дистильованою водою; додають 7–8 крапель індикатора, нагрівають до температури 70 °С, додають уротропін до рН 5,0–5,5 і титрують 0,05 М розчином сульфату цинку до появи малиново-червоного забарвлення.

Концентрацію оксиду алюмінію, г/л, розраховують за формулою:

$$Al_2O_3 = (10 - V_{Ц} \cdot C) \cdot 0,002549 \cdot 1000 / V_{П} = 2,549(10 - V_{Ц} \cdot C)V_{П},$$

де $V_{Ц}$ – об'єм розчину сульфату цинку, витраченого на титрування, мл; C – відносна концентрація розчину сульфату цинку за трилоном Б; 0,002549 – маса оксиду алюмінію (III), що відповідає 1 мл 0,05 М розчину трилону Б, г/мл; $V_{П}$ – об'єм пікельного розчину, взятого для титрування, мл.

Оксид алюмінію (III) у дубильних розчинах визначають таким чином. 10 мл випробовуваного розчину поміщують піпеткою у колбу об'ємом 100–150 мл, додають 5 мл концентрованої азотної кислоти, 20 мл окиснювальної суміші (100 мл 40 % хлорної кислоти, 35 мл концентрованої сірчаної кислоти) і кип'ятять суміш до утворення прозорої розчину. Після окиснювання розчин переносять у стакан об'ємом 300 мл, доливають дистильованої води до об'єму 250 мл, додають кілька крапель індикатора фенолового червоного, близько 1 г хлориду амонію і розчину аміаку (1:1) до зміни забарвлення чи до появи слабкого запаху аміаку. Потім розчин кип'ятять до видалення запаху аміаку і фільтрують через беззольний фільтр. Осад промивають гарячою водою, фільтр з осадом поміщують у тарований фарфоровий тигель, висушують, спалюють і прожарюють до постійної маси.

Концентрацію оксиду алюмінію (III), г/л, визначають за формулою:

$$Al_2O_3 = 1000m / 10 = 100m,$$

де m – маса сухого залишку, г.

2.3.3 Контроль напівфабрикату

Ступень знезолювання контролюють перевіркою рН зрізу голини за допомогою фенолфтолеїну (0,1 % спиртового розчину), каплю якого наносять на свіжий розріз огузкової ділянки голини. Знезолювання голини з крупної сировини вважають достатнім за умови, якщо середня частина зрізу (біля 30 %-ків товщини) забарвлюється в червоний колір. При цьому поли повинні бути повністю знезолені, тобто весь зріз має бути безбарвним. Для голини з дрібної сировини розріз і в щільній ділянці повинен бути безбарвним, тобто повністю знезоленим.

Пом'якшування голини повинно ретельно контролюватись, особливо активність пом'якшувальної розчину, її температура і тривалість процесу. Стан голини в процесі пом'якшування контролюють органолептично. Лицьова поверхня голини після пом'якшування повинна бути слизькою і нешорсткою, а після натискування на неї пальцем повинна залишати слід. Для дрібного напівфабрикату кінець процесу пом'якшування також перевіряють пробою "на пузиря", тобто на повітропроникність. Для цього голина згортається у вигляді пузиря і при його стисканні на поверхні нормально пом'якшеної голини повинні з'явитись бульбашки повітря.

Ступень пропикельованості голини контролюють перевіркою рН шарів напівфабрикату в кінці процесу, значення яких наведені у таблиці 2.8.

Таблиця 2.8 – Залежність рН голини від її призначення

Призначення напівфабрикату	Значення рН шарів голини	
	зовнішніх	внутрішніх
Для виробництва хромових шкір (голина великої рогатої худоби)	4,0–4,4	5,0–6,0
– юхти	3,6–3,8	4,5–5,0
– низу взуття	Теж	5,0–6,0

Орієнтовне визначення рН голини проводять за допомогою індикаторів у вигляді розчинів, наведених у таблиці 2.9.

Таблиця 2.9 – Індикатори для контролю рН голини

Індикатор	Інтервал переходу	Забарвлення шарів голини	
		зовнішніх	внутрішнього
Бромфеноловий синій	3,0–4,6	жовте	синє
Бромкрезоловий зелений	3,8–5,4	жовто-зелене	блакитно-синє
Метилловий червоний	4,2–6,2	червоне	жовто-рожеве

Для визначення рН голину розрізають звичайно у найтовщій і щільній ділянці, якою є огузок. На розріз наносять кілька крапель відповідного індикатора. По кольору, що характеризує даний індикатор, визначають рН розрізу. Наприклад, при використанні бромкрезолового зеленого для голини з великої рогатої худоби розріз повинен фарбуватись в жовто-зелений колір. Синій колір у центральній частині розрізу свідчить про недостатню пропикельованість.

Для орієнтовного визначення рН пікелю застосовують індикатори в розчинах чи паперові. Для точного визначення рН розчинів застосовують рН-метри різної конструкції. рН технологічних розчинів можна визначити за допомогою універсального індикатора такого складу, г: фенолфталеїн – 0,1, метиловий червоний – 0,2, диметиламіноазобензол – 0,3, бромтимоловий синій – 0,4, тимоловий синій – 0,5. Розчинником є абсолютний спирт в кількості 500 мл.

Універсальний індикатор при рН 2 має червоне забарвлення, 4 – оранжеве, 6 – жовте, 8 – зелене, 10 – синє. Проміжні відтінки відповідають проміжним значенням рН. Для визначення рН на дно фарфорової чашки наносять біля 0,5–1,0 мл випробовуваної розчину, ретельно змішують її з 1 чи 2 краплями універсального індикатора і злегка нахилиють чашку для більш легкої ідентифікації забарвлення.

Визначення рН розчинів паперовим універсальним індикатором виконують занурюванням смужки індикатора у випробовувану рідину з наступним порівнянням кольору паперу з кольором еталона, що відповідає певному рН. Більш точними є паперові індикатори з вузьким інтервалом рН і кроком 0,2 чи 0,3. Вони мають у центрі паперової смужки смугу порівняння, колір якої указує на певний рН, що збігається з кольором відповідної смуги.

Для точного визначення рН голини вимірюють рН її хлоркалієвої витяжки на рН-метрі. Для цього біля 5 г подрібненого напівфабрикату обробляють в колбі з притертою пробкою 0,1 н. розчином хлориду калію, взятого в об'ємі 100 мл при періодичному перемішуванні. Визначання рН проводять через 4 год.

Органолептичний контроль: добре пропикельована голина має молочно-білий колір надрізу в щільній ділянці, гладеньку, проте не слизьку лицьову поверхню. Після пікелювання хутрових шкурок вони повинні мати деяку сухість і високу пластичність, особливо після квашення. Якість пікелювання хутрового напівфабрикату контролюють за наявністю сушинки. Для цього шкурку складають учетверо і в місці згину

стискають пальцями. Достатньо пропікельована шкірна тканина має характерну білу смужку, викликану зневодненням напівфабрикату. Крім того, гарно пропікельована хутрова шкурка повинна мати достатню потяжку і шорсткість шкірної тканини. Зв'язок волосся з дермою в кінці квашення дещо ослаблюється, особливо в пахвах.

Гістологічний контроль якості пікелювання й квашення полягає в розгляданні під мікроскопом зміни структури пучків колагенових волокон зафарбованих зрізів дерми. Аналізуючи зрізи голини після зоління чи м'якшення фарбовані метиленовим блакитним і фуксином кислотним, можна визначити ступінь *прозеленості* чи *пом'якшення* голини. Перед фарбуванням зрізи потрібно нейтралізувати (знезолити) в концентрованому розчині сульфату амонію протягом 2–3 хв і промити у воді. Фарбування зрізів див. 1.5.3.

Якщо зріз зафарбувався тільки фуксином у червоний колір і спостерігається розпадання волокон, на волоконця, то голина прозелена і пом'якшена достатньо для отримання шкіри на верх взуття. Про достатню ступінь обробки голини для низу взуття свідчить незначна присутність міжволоконних речовин, зафарбованих метиленовим блакитним і розпадання пучків на волоконця.

Контроль дублення починають з розрахунку кількості витраченого дубителя, його основності, температури дубильного розчину, РК. Під час дублення контролюють стан напівфабрикату за ступенем профарбування і вигляду зрізу. Це контроль переважно органолептичний. Більш точно визначити глибину профарбування можна на зрізах, зафарбованих дубителем, під мікроскопом. При дубленні сполуками хрому зріз напівфабрикату повинен бути забарвленим в зеленувато-блакитний колір. Результатом дублення є зміна температури напівфабрикату, при якій зразок деформується і дає усадку (зменшення розмірів). Причиною усадки є руйнування внутрішньомолекулярних і водневих зв'язків під час термічної дії, що призводить до контракції структурних елементів.

Температуру зварювання визначають за початком руху стрілки відносно шкали приладу, в якому зразок напівфабрикату з'єднаний ниткою з роликком шкали (рисунк 2.4). У скляну посудину 1 наливають дистильовану воду, якщо температура зварювання випробовуваного зразка нижча 100 °С, чи суміш гліцерину з водою у співвідношенні 80 : 20 за масою, якщо температура зварювання вища 100 °С. На кінцях випробовуваного зразка шириною 2–3 і довжиною 60 мм, шилом чи товстою голкою проколюють отвори на відстані 50 мм один від одного.

Зразок 11 закріплюють на гачках 10 і 12, як показано на рисунку 2.4, закривають посудину кришкою 3, нитку 8 з вантажем 4 перекидають через ролик 5, закріплений на стійці 2 і установлюють стрілку 6, яка з'єднана з роликом, на нульову поділку шкали. Перевіряють положення термометра 9, кулька якого повинна перебувати напроти нижньої половини зразка. Розчин у посудині нагрівають так, щоб температура підвищувалась з швидкістю 2–5 °С за хв в залежності від товщини зразка. Зі збільшенням товщини зразка швидкість нагрівання повинна зменшуватись, щоб колаген зразка встигав прогріватись. У момент зміщення стрілки з поділки зазначають температуру.

За температуру зварювання приймають середнє арифметичне результатів випробувань двох зразків. Допустиме відхилення між паралельними визначеннями не повинно перебільшувати 2 °С.

При визначенні температури зварювання повітряно сухої шкіри чи шкіряної тканини вирізані зразки попередньо поміщують у 10-кратну (стосовно маси зразків) кількість дистильованої води і витримують, відповідно, 4 год. чи 30 хв для усіх видів дублення за температури 20 ± 2 °С.

Для визначення температури зварювання без спеціального приладу смужку напівфабрикату закріплюють одним кінцем на термометрі за допомогою вузького гумового кільця. Нижній кінець зразка повинен перебувати на одному рівні з кулькою термометра. До термометра можна прикріпити одразу два зразки. Термометр зі зразками опускають у посудину з водою чи розчином гліцерину, закріплюючи верхній кінець термометра у штативі. Розчин нагрівають з швидкістю до 5 °С / хв. За температуру зварювання приймають те значення термометра, при якому зразок починає згинатись.

Продубленість напівфабрикату хромового дублення характеризується усадкою зразка після витримування його в киплячій воді – проба на “кип”.

Зразки в кількості 3–5 штук з партії вирізають за шаблоном розміром 50 × 50 мм з огузової ділянки напівфабрикату. Зразки підвішують на

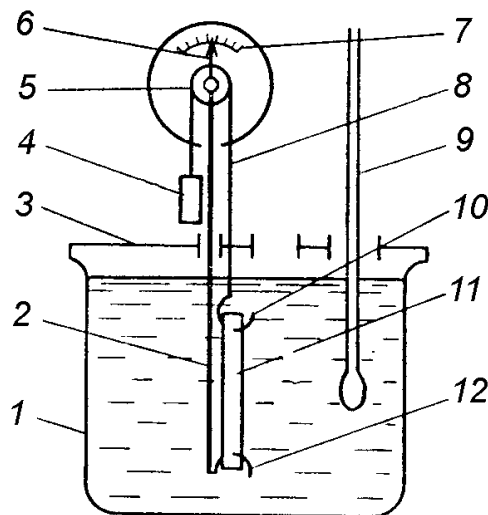
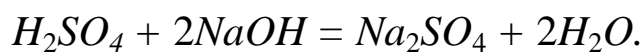


Рисунок 2.4 – Схема приладу для визначення температури зварювання

дроті і вміщують у посудину з киплячою водою. Після кип'ятіння площу кожного зразка зрівнюють з трафаретом чи обводять олівцем на міліметровому папері. Різниця між площею зразка до і після кип'ятіння, віднесена до початкової її величини й помножена на 100, показує ступінь усадки, %.

Основність на волокні хромового дублення визначають шляхом дії аміаку під час якої відбувається вилучення кислотних груп, зв'язаних з хромовими комплексами і колагеном у вигляді амонійних солей.

Під впливом формальдегіду амонійні солі утворюють гексаметилентетрамін і звільняються кислотні групи, які титрують 0,1 н. розчином гідроксиду натрію. При цьому відбуваються такі схеми реакцій:



2,5–3,0 г добре подрібнених напівфабрикату чи шкіри обробляють 50 мл приблизно 0,1 н. розчину аміаку у колбі зі зворотним холодильником і насадкою з натронним вапном (для запобігання від поглинання вуглекислоти) на водяній бані за температури 60 ± 2 °С протягом 1 год. Вміст колби при цьому часто перемішують. Потім розчин відфільтровують у мірну колбу об'ємом 250 мл, в яку попередньо вносять 20–25 мл приблизно 0,1 н. розчину соляної кислоти, а подрібнені напівфабрикат чи шкіру промивають 3 чи 4 рази невеликим об'ємом води (спочатку температурою в 60 °С, а потім киплячою).

До фільтрату, змішаного з промивними водами додають 15 мл 40 % розчину формаліну (не нейтралізованого) і отриманий розчин доливають до позначки дистильованою водою. До 100 мл отриманого розчину додають 8...10 крапель фенолфталеїну і титрують 0,1 н. розчином гідроксиду натрію до яскраво-червоного кольору.

Паралельно проводять контрольний дослід, для якого беруть таку саму кількість соляної кислоти і формаліну і доводять дистильованою водою до об'єму 250 мл.

Для визначення основності на волокні обчислюють кількість оксиду хрому, %, зв'язаного з кислотними залишками, за формулою:

$$x = (V_1 - V_2) \cdot 2,5 \cdot 0,00253 \cdot 100 / m = 0,6325 \cdot (V_1 - V_2) / m,$$

де V_1 і V_2 – об'єм точно 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, витрачений на титрування 100 мл відповідно аналізованої проби та контрольного дослід, мл; 2,5 – коефіцієнт розведення; 0,00253 – маса оксиду хрому, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, г/мл; m – маса напівфабрикату чи шкіри, г.

Основність на волокні, %, визначають за такою формулою:

$$O_B = 100 \cdot (x_1 - x_2) / x_1,$$

де x_1 – загальний вміст оксиду хрому в напівфабрикаті чи шкірі, %, перерахований на абсолютно суху речовину; x_2 – вміст оксиду хрому, %, зв'язаного з кислотними залишками, перерахований на абсолютно суху речовину.

Глибину дифузії дубильних сполук цирконію і титану в напівфабрикат визначають за якісними реакціями. На свіжий зріз напівфабрикату наносять краплю розчину алізаринового червоного С (0,2 г індикатора і 5 г тартрату натрію розчиняють в 50 мл кип'яченої дистильованої води, підкислюють 1 краплею соляної кислоти, фільтрують і розводять дистильованою водою до 100 мл).

Про глибину дифузії цирконію в товщу дерми судять за червоним забарвленням різь, яке проявляється протягом 1 хв. Свіжий різь напівфабрикату підкислюють, як зазначено вище, і наносять краплю 0,5 % розчину індикатора ксиленолового оранжевого.

Глибину дифузії титану в товщу напівфабрикату визначають за жовтим забарвленням різь. Для цього свіжий різь підкислюють за допомогою скляної палички розбавленої соляною кислотою водою (1 : 5).

Ступінь продубленості й рівномірність розподілу дубителя у шкірі визначають фарбуванням зрізів лужними і кислотними барвниками. Здатність колагену шкіри сполучатись з кислотними барвниками пов'язана з присутністю вільних аміногруп: чим сильніше продублена шкіра, тим менше цих груп і тим слабкіше зафарбується шкіра кислотними барвниками.

Для фарбування колагену основними барвниками (рН шкіри менший 5,5) необхідна присутність речовини, здатної взаємодіяти як з колагеном, так і з барвником протрави, наприклад таніду. Відповідно, чим сильніше продублена шкіра, тим інтенсивніше вона фарбується лужними барвниками.

Якщо використовувати для аналізу метиленовий блакитний і фуксин кислотний, то сильно продублені танідами й синтетичними дубителями волокна будуть забарвлені в зелений колір (число продубу більше 65), помірно продублені – в синій (число продубу 40–65), слабо продублені – у фіолетовий різних відтінків (число продубу 20–40), непродублені місця зафарбуються в червоний колір. Маючи досвід роботи щодо фарбування зрізів, можна визначити число продубу з погрешністю до 5 %.

Гістологічний контроль ступеня продубленості шкіри хромового дублення можна здійснювати гематеїном. Зрізи товщиною 40–60 мкм,

зроблені без попередньої фіксації зразка після обполіскування в дистильованій воді фарбують протягом 5 хв у водному розчині гематеїну, який повинен мати колір міцного чаю, витримують 1 год в дистильованій воді й заливають гліцерином. Гематеїн з хромом утворює лак блакитно-сірого кольору, з алюмінієм – синього, із залізом – чорного. На зрізах за отриманим забарвленням встановлюють характер продубленості й глибину проникання дубителя в шкіру чи шкірну тканину, інтенсивність і рівномірність продублювання за товщиною. Розрізняють продубленість нормальну (рівномірну) – зріз забарвлений рівномірно, нерівномірну – в різних шарах дерми інтенсивність забарвлення різна і неповна – забарвлена тільки частина, наприклад, шкірної тканини з боку міздри. Це дефект – задуб з міздряного боку.

Про ступінь продублювання шкіри можна судити не тільки за забарвленням волокон барвниками, але й з відомою точністю, за ступенем їх коагуляції. Добре продублені волокна коагулюють більшою мірою й виражені більш контрастно, ніж слабо продублені та непродублені.

Стійкість до цвілі дубленого напівфабрикату визначають методом штучного зараження поверхні змивом плісневих грибків. З партії шкір, що оброблені фунгіцидом, вирізують не менше 10 зразків розміром 5 × 5 см. Для перевірки життєздатності плісневих грибків, що використовують для зараження, необхідно мати не менше 10 зразків шкіри одного і того ж виду без фунгіциду (контрольні).

Суспензію спор грибків для штучного зараження отримують шляхом змивання водним розчином вражених цвіллю поверхні шкір різних видів змивом цвілі живильним розчином.

Для створення найсприятливіших умов розвитку цвілі на випробовуваних зразках шкір змив спор плісневих грибків необхідно готувати на спеціальному живильному середовищі, що містить наступні компоненти, г/л розчину: NaH_2PO_4 – 1, Na_2HPO_4 – 0,5, KNO_3 – 2, KCl – 0,5, $MgSO_4$ – 0,5, $FeSO_4$ – 0,01, глюкоза – 30.

На 100 мл живильного розчину необхідно взяти 15 зразків шкір розміром 5 × 5 см, повністю вкритих плісенню. За допомогою марлевого тампону цвіль змивають з заражених зразків до отримання суспензії. Наявність спор цвілі плісневих грибків у вигляді дисперсії видно неозброєним оком.

Зразки шкір перед випробовуванням замочують у дистильованій воді за кімнатної температури на 10 хв, потім підсушують фільтрувальним папером так, щоб на поверхні зразків не залишалось крапель води.

Зараження випробовуваних зразків проводять нанесенням змиву спор цвілі плісневих грибків на поверхню зразка шкіри марлевым тампоном чи розпиленням за допомогою пульверизатора.

Потім зразки поміщують у надводному просторі ексикатора у спеціальному прилаштуванні, що забезпечує нахил під кутом $60 \pm 15^\circ$. Для цього можна використати спіраль з проволочи, кожний виток якого служить підставкою для випробовуваного зразка. Прилаштування повинне бути виготовлена з матеріалу, стійкого до дії грибків, наприклад, алюмінію, латуні, органічного скла, фторопласту. При розташуванні у прилаштуванні зразків, відстань між ними повинна бути не менше 3 см, щоб запобігти контакту і механічному переносу цвілі. Ексикатор з випробовуваними і контрольними зразками поміщують у термостат (контрольні зразки після зараження поміщують у окремий ексикатор).

Випробовування триває 15 діб за температури 30°C . Через 5 діб після початку випробовування оглядають контрольні зразки. Якщо в них не спостерігається розвитку цвілі, необхідно заразити повторно всі зразки шкір суспензією життєздатних спор плісневих грибків. У цьому разі термін випробовування установлюють з моменту повторного зараження.

Вважається, що шкіра стійка до цвілі, якщо сумарна площа враження цвіллю складає не більше 5 % від загальної площі зразка.

Контрольні питання для самоперевірки

- 1 На чому основане використання сульфату амонію і як він діє?
- 2 Як аналізується сульфат амонію в технічному продукті й технологічному розчині?
- 3 Суть визначення протеолітичної активності ферментів за способом осадження?
- 4 Суть визначення концентрації кислот в технічному продукті й пікельному розчині.
- 5 Охарактеризуйте хромомістку сировину.
- 6 Особливості отримання хромового дубителя із сполук хрому (VI) і (III).
- 7 Практичне виконання синтезу хромового дубителя.
- 8 Визначення невідновленого хрому (VI) і контроль закінчення реакції відновлення.
- 9 Як готується аналітичний розчин хромового дубителя?
- 10 Які хімічні реагенти можуть використовуватись як реагенти під час синтезу хромового дубителя?
- 11 Особливості проведення окиснювально-відновної реакції під час синтезу хромового дубителя.
- 12 Послідовність визначення основності й концентрації оксиду хрому в хромовому дубителі.
- 13 Що впливає на зміну рН розчину під час синтезу хромового дубителя?
- 14 Як коригується основність хромового дубителя?
- 15 Суть колориметричного методу визначення оксиду хрому (III).
- 16 Як визначається точка помутніння хромового дубителя?
- 17 Що таке ступінь оліфікації хромових комплексів і як він визначається?

- 18 В чому полягає визначення знаку заряду хромового дубителя?
- 19 Яка сировина використовується для одержання цирконієвого дубителя?
- 20 В чому полягає аналіз цирконієвого дубителя?
- 21 Які солі слугують цирконієвим і титановим дубителем і як вони аналізуються?
- 22 Як коригується основність розчину цирконієвого дубителя?
- 23 Колориметричний метод визначення оксиду відповідного металу в дубителі.
- 24 Які складові визначаються в хромцирконієвому дубителі?
- 25 Охарактеризуйте дубильні сполуки алюмінію, їх аналіз.
- 26 Як контролювати ступінь знезолування голини, її м'якшення та пропикельованість?
- 27 Як проводити органолептичний контроль голини?
- 28 В чому полягає контроль дублення?
- 29 Як визначається температура зварювання напівфабрикату і його продубленість?
- 30 Який порядок визначення основності на волокні шкіри хромового дублення?
- 31 Суть визначення стійкості до цвілі дубленого напівфабрикату.

2.4 Фарбувально-жирувальні процеси

Фарбування шкіри й хутра – складний фізико-хімічний процес і в значній мірі визначають якість готової продукції. Перед фарбуванням шкіри та хутра проводять підготовчі процеси: нейтралізацію (у хутровому виробництві називається ще уморінням) і протравлювання для фарбування хутрових шкурок окиснювальними напівпродуктами. Фарбувально-жирувальні процеси, крім нейтралізації, включають додублювання, наповнювання, фарбування і жирування, які часто суміщаються.

Мета нейтралізації – надання дермі та волосяному покриву оптимального рН і поверхневого потенціалу, які суттєво впливають на сорбцію барвника, рівномірність його розподілу і глибину профарбування. Нейтралізація полягає в обробці напівфабрикату водяними розчинами лужних реагентів. Хутрові шкурки, у разі необхідності, нейтралізують в присутності ПАР.

Під час нейтралізації шкіри та шкірної тканини хутра відбувається подальше зміцнення зв'язку вже фіксованих комплексів хрому з колагеном. Це пояснюється подальшою координацією у хромових комплексах карбоксильних і, особливо, аміногруп колагену. Координація цих груп відбувається внаслідок нейтралізації кислоти, що перебуває у вільному та йонному зв'язку з аміногрупами, і збільшення йонізованих карбоксильних груп зі збільшенням рН дерми.

Після нейтралізації напівфабрикат, звичайно, підлягає фарбуванню, додублюванню і наповнюванню. Залежно від призначення шкіри і хутра під час додублювання досягається додаткове формування структури

напівфабрикату і зменшення його тягучості; ущільнення поверхневих шарів напівфабрикату і підготовка його, у разі необхідності, до шліфування, яке є важливим для велюру і шкір з штучною лицьовою поверхнею.; підготовка напівфабрикату до сушіння; підвищення термостійкості шкірної тканини хутрових шкур перед фарбуванням.

Метою *наповнення* є: вирівнювання товщини і щільності пухких периферійних ділянок (пол і воротків), підвищення стійкості шкіри і шкірної тканини хутра до зовнішніх впливів (води, поту, різних видів деформацій, тертя, хімічних реагентів, тощо).

При низьких значеннях рН додублювально-наповнювальні матеріали фіксуються у поверхневих шарах напівфабрикату. Використання рослинних дубителів не тільки ущільнює лицьовий шар, але й дає можливість зберегти тиснення лицьової поверхні шкіри навіть після її обробки у барабані. Наповнення шкіряного і хутрового напівфабрикату проводять з метою вирівнювання товщини і щільності периферійних ділянок шкіри і шкірної тканини хутра, а також для підвищення її стійкості до зовнішніх впливів.

Залежно від асортименту шкір у процесі фарбування необхідно забезпечити рівномірну насичену поверхню чи наскрізне профарбування (одягові, рукавичні шкіри). Для велюру і нубуку необхідно отримати не тільки наскрізне профарбування, але й рівномірне насичене забарвлення поверхні. На практиці фарбування виконують після нейтралізації, коли кислотність напівфабрикату незначна. Для фарбування шкіри та хутра використовують різні за хімічною будовою і властивостями барвники, переважно кислотні, прямі й основні. Порівняно з фарбуванням шкіри, фарбування хутра – більш трудомісткий процес і вимагає ретельного контролю.

Під час *жирування* у напівфабрикат вводять матеріали, які відкладаються на поверхні структурних елементів і між ними, сприяють їх поділу, що надає шкірі м'якості, еластичності, у окремих випадках водостійкості, гарного грифу. Для отримання шкір високої якості особливе значення має склад жирової композиції, витрата жиру і режим обробки. Залежно від виду і призначення шкір жирування виконують розплавами чи емульсіями жирів. Жирувальні матеріали, що застосовуються для емульсійного жирування, повинні бути легкоплавкими (температура плавлення не вище 32–34 °С). Емульгатори, що використовуються у складі жирувальних композицій, повинні бути стійкими до дії солей, кислот, лугів, дубителів, утворювати стабільні у часі емульсії. Оптимальна температура жирування знаходиться у межах 60–65 °С.

Хутрові шкурки підлягають жируванню після закінчення основних обробних процесів чи суміщають з пікелюванням, дубленням чи іншими процесами. Жирування може проводитись намазним способом (нанесенням жирувальної композиції на шкірну тканину щіткою вручну чи на машині) чи занурювальним способом (обробкою шкурок у водному середовищі емульсованого жиру).

2.4.1 Аналіз нейтралізаторів

Як нейтралізуючі матеріали використовують лужні реагенти. Від природи реагенту залежить ступінь нейтралізації, її глибина і рівномірність за товщиною напівфабрикату. Матеріали, що застосовуються для нейтралізації, можуть бути поділені на три групи. Реагенти першої групи забезпечують швидку і рівномірну нейтралізацію. До неї належать формиат кальцію, формиат натрію, ацетат натрію. До другої групи відносяться нейтралізуючі матеріали, що дифундують переважно у зовнішні шари напівфабрикату – гідрокарбонат натрію, гідрокарбонат амонію, тетраборат натрію. До третьої групи необхідно віднести допоміжні синтетичні дубитель, що володіють нейтралізуючими властивостями. Можлива взаємозаміна матеріалів, що використовуються для нейтралізації шкір, наведена у таблиці 2.10, де 1 мас. доля любого реагенту по вертикалі, відповідає число мас. долей реагентів горизонтального ряду. Для хутра використовують аміак, карбонат і тіосульфат натрію.

Таблиця 2.10 – Замінність нейтралізуючих реагентів, мас. %

Реагент, мас. %	Молекулярна маса	Амонію гідроксид (25 %-й)	Натрію гідрокарбонат	Натрію карбонат		Натрію сульфід	Натрію гідросульфід
				безводний	кристалічний		
Амонію гідроксид (25 %-й)	35,04	–	1,23	0,78	2,1	1,85	3,65
Натрію карбонат безводний	106,0	1,29	1,6	–	2,7	0,2	4,7
– кристалічний	286,0	0,48	0,6	0,37	–	0,9	1,75
– гідрокарбонат	84,00	0,81	–	0,63	1,71	1,5	2,98
– сульфід	126,1	0,53	0,67	0,42	1,14	–	1,97
– гідросульфід	104,1	0,27	0,34	0,21	0,58	0,51	–

Примітка. Аналіз карбонату і сульфіту натрію див. 2.2.1

Аміак водний технічний чи гідроксид амонію – прозора рідина, інколи з жовтуватим відтінком. Вміст аміаку у технічному продукті не менше ніж 25 %.

Для визначення масової частки аміаку в технічному продукті у конічну колбу об'ємом 100...150 мл з притертою пробкою наливають з бюретки 40 мл 1 н. розчину сірчаної чи соляної кислоти і зважують колбу з абсолютною похибкою не більшою ніж 0,01 г. Потім відкривають пробку і доливають 2 мл гідроксиду амонію, не потрапляючи на стінки колби. Закривають колбу пробкою і зважують з тією ж похибкою, після чого вміст колби ретельно перемішують. Потім до отриманого розчину додають 2 чи 3 краплі розчину метилового червоного і надлишок кислоти титрують 1 н. розчином гідроксиду натрію до жовтого забарвлення.

Масову частку аміаку в гідроксиді амонію, %, визначають за формулою:

$$x = (V_1k_1 - V_2k_2) \cdot 0,01703 \cdot 100 / m = 1,703 \cdot (V_1k_1 - V_2k_2) / m,$$

де V_1 – об'єм 1 н. розчину сірчаної чи соляної кислоти, взятої для нейтралізації, мл; k_1 – поправковий коефіцієнт для приведення розчину взятої кислоти до точно 1 н.; V_2 – об'єм 1 н. розчину гідроксиду натрію, витраченого на зворотне титрування, мл; k_2 – поправковий коефіцієнт для приведення розчину гідроксиду натрію до точно 1 н.; 0,01703 – маса аміаку, що відповідає 1 мл точно 1 н. розчину сірчаної чи соляної кислоти, г/мл; m – наважка гідроксиду амонію, г.

Аміак у робочому розчині. У конічну колбу об'ємом 250 мл вносять 25 мл випробовуваного розчину і титрують 0,1 н. розчином соляної кислоти в присутності метилового оранжевого.

Концентрацію 25 % аміаку, мл/л, визначають за формулою:

$$x = Vk \cdot 0,001703 \cdot 1000 \cdot 100 / (25 \cdot 25 \cdot 0,91) = 0,2989 \cdot Vk,$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину соляної кислоти, витраченої на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину кислоти до точно 0,1 н.; 0,001703 – маса аміаку, що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину соляної кислоти, г/мл; 0,91 – щільність 25 % розчину аміаку (за температури 20 °С), г/мл.

Гідрокарбонат натрію являє собою кристалічний порошок білого кольору, без запаху. Масова частка основної речовини в технічному продукті за сортами, %, не менша від: I – 99,5; II – 99,0; III – 98,5.

Якісне визначення. Пучку солі на кінчику шпателя поміщують у пробірку, додають 3...5 мл води і 3...5 мл 10 % розчину сірчаної кислоти. Шипіння вуглекислого газу, що виділяється, свідчить про наявність гідрокарбонату.

Кількісне визначення гідрокарбонату натрію в технічному продукті виконують за втратою маси наважки солі внаслідок термічного розкладання:



Близько 2 г солі зважують з похибкою не більшою ніж 0,0002 г, поміщують в попередньо прожарений і зважений фарфоровий тигель і прожарюють в муфельній печі за температури 300 °С до постійної маси.

Масову частку гідрокарбонату натрію, %, визначають за формулою:

$$x = (X_1 - X_2) \cdot 2,71 \cdot 100 / (100 - X_2),$$

де $X_1 = (m_1 - m_2) \cdot 100 / m$ – втрата маси під час прожарювання гідрокарбонату натрію, %; m_1 і m_2 – маса тигля з наважкою відповідно до і після прожарювання, г; m – маса наважки гідрокарбонату натрію, г; X_2 – масова частка вологи в технічному продукті, %; 2,71 – коефіцієнт перерахунку маси оксиду вуглецю (IV) і парів води, що виділились, на масу гідрокарбонату натрію.

Для визначення масової частки вологи близько 3 г гідрокарбонату натрію зважують з похибкою не більшою ніж 0,0002 г, поміщують в попередньо висушену і зважену низьку скляну бюксу і витримують в ексикаторі над сірчаною кислотою з густиною 1,84 г/мл до постійної маси.

Масову частку вологи в гідрокарбонаті натрію, %, визначають за формулою:

$$x = (m_3 - m_4) \cdot 100 / m_5,$$

де m_3 і m_4 – маса бюкси з наважкою відповідно до і після сушіння, г; m_5 – маса наважки гідрокарбонату натрію, г.

Гідрокарбонат натрію у технічному продукті можна визначити ще й таким чином. Близько 1 г солі, взятої з абсолютною похибкою не більше ніж 0,0002 г, розчиняють у мірній колбі об'ємом 100 мл і об'єм доводять до позначки. У колбу об'ємом 100–200 мл піпеткою поміщують 25 мл приготовленого розчину і додають кілька крапель фенолфталеїну. При відсутності карбонату натрію забарвлення не з'явиться. Потім до розчину додають 2 чи 3 краплі індикатора метилового оранжевого і титрують 0,1 н. розчином кислоти до зміни жовтого забарвлення на червоно-оранжеве.

Масову частку гідрокарбонату натрію, %, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,0084 \cdot 100 \cdot 100 / 25 \cdot m = 3,36 \cdot V \cdot k / m,$$

де V – об'єм розчину кислоти, витраченої на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину кислоти до точно 0,1 н.; 0,0084 –

маса гідрокарбонату натрію, що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину кислоти, г/мл;
 m – маса наважки аналізованої солі, г.

Якщо у технічному продукті є вуглекислий натрій, то після додавання кількох крапель фенолфталеїну розчин набуває малинового забарвлення. В процесі титрування випробовуваного розчину 0,1 н. розчином кислоти відмічають кількість розчину кислоти, що витрачено на знебарвлення аналізованого розчину. Додають індикатор метиловий оранжевий і титрування продовжують. Оскільки з фенолфталеїном можна визначити тільки 50 % карбонату натрію, то після закінчення титрування з метиловим оранжевим слід розрахувати масову частку гідрокарбонату натрію за формулою:

$$x = (V - 2V_1) \cdot k \cdot 0,0084 \cdot 100 \cdot 100 / 25 \cdot m = 3,36 \cdot (V - 2V_1) \cdot k / m,$$

де V – об'єм розчину кислоти, витраченої на титрування з метиловим оранжевим й фенолфталеїном, мл; V_1 – об'єм розчину кислоти, витраченої на титрування з фенолфталеїном, мл.

Форміат натрію і форміат кальцію на вміст активної речовини аналізують методом, заснованим на взаємодії випробовуваної речовини із сірчаною кислотою до точки еквівалентності, що встановлюється попередньо дослідним шляхом на штучних розчинах.

50 мл дистильованої води поміщують у склянку об'ємом 150–200 мл, доводять 0,1 н. розчином сірчаної кислоти до рН 2,48 за потенціометром-йонметром лабораторним. Точку еквівалентності можна визначити також за допомогою індикатору тимолового синього, що має точку переходу при рН 2,6 (забарвлення жовто-рожеве). Оскільки у кислішому середовищі він створює червоне забарвлення аналізованої розчину, тому необхідно при ньому титрувати до зміни забарвлення із жовтого на червоне.

Наважку форміату натрію масою 1,0–1,5 г чи форміату кальцію масою 0,5–0,75 г, узятую з похибкою 0,01 г, додають до отриманого розчину. Після повного розчинення продукту, вміст стакана титрують 1 н. розчином сірчаної кислоти до рН 2,48 порціями по 1 мл. Близько точки 2,48 чи після появи жовто-рожевого забарвлення у присутності 2 чи 3 крапель індикатору тимолового синього титрант додають по 0,05 мл. Чергову порцію титранту додають після зупинки стрілки потенціометра-йонметра, або після зникнення червоного забарвлення.

Масову частку форміату натрію чи кальцію, %, визначають за формулою:

$$x = V \cdot A \cdot 100 \cdot 100 / m \cdot (100 - x_1),$$

де V – об'єм точно 1 н. розчину сірчаної кислоти, витраченої на титрування, мл; A – маса аналізованої речовини, що відповідає 1 мл точно 1 н. розчину сірчаної кислоти, г/мл (для формиату натрію і кальцію A відповідно дорівнює 0,068 і 0,065); m – маса наважки, г; x_1 – масова частка води у наважці, %, що визначається методом висушування за температури 100–105 °С.

Карбонат і гідрокарбонат амонію являють собою кристали білого, сірого чи рожевого кольору із запахом аміаку. Масова частка основної речовини в технічному продукті в перерахунку на аміак не менша ніж 20,9 %.

Якісне визначення гідрокарбонату амонію виконують за реакціями на карбонат-йони (2.2.1) та йони амонію (2.3.1).

Кількісне визначення базується на здатності гідрокарбонатів розкладатись під дією кислоти та вимірюванні її витрати.



Близько 2 г гідрокарбонату амонію зважують з похибкою не більше від $\pm 0,0002$ г в бюксі з притертою кришкою і швидко переносять в конічну колбу об'ємом 250 мл. Сіль розчиняють в 40–50 мл дистильованої води, доливають з піпетки 50 мл 1 н. розчину соляної кислоти, взятої в надлишку, і після закінчення виділення бульбашок оксиду вуглецю титрують 1 н. розчином гідроксиду натрію у присутності індикатора метилового оранжевого.

Масову частку гідрокарбонату амонію в перерахунку на аміак, %, визначають за формулою:

$$x = (50k - Vk_1) \cdot 0,01703 \cdot 100 / m = 1,703 \cdot (50k - Vk_1) / m,$$

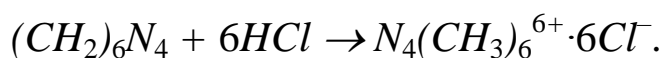
де 50 – об'єм 1 н. розчину соляної кислоти, взятої для визначення, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину соляної кислоти до точно 1 н.; V – об'єм 1 н. розчину гідроксиду натрію, витраченого на зворотне титрування, мл; k_1 – поправковий коефіцієнт для приведення розчину гідроксиду натрію до точно 1 н.; 0,01703 – маса аміаку, що відповідає 1 мл 1 н. розчину соляної кислоти, г/мл; m – маса наважки гідрокарбонату амонію, г.

Уротропін технічний або гексаметилентетрамін $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ – дрібний кристалічний порошок білого кольору із вмістом основного продукту не меншим як 99,5 %.

Якісне визначення. У пробірку поміщують 1–2 г випробовуваної речовини, доливають невелику кількість води для отримання концентрованого розчину і додають 1–2 мл 10 % розчину сірчаної кислоти. У присутності уротропіну відчувається запах формальдегіду. Якщо після цього в пробірку долити в надлишку розчин гідроксиду

натрію, то при нагріванні буде виділятися аміак. Його можна визначити за запахом чи за почервонінням синього лакмусового папірця.

Кількісне визначення. Близько 1 г уротропіну, зваженого з похибкою не більше ніж 0,0002 г, поміщують в колбу об'ємом 100–150 мл, розчиняють в 20 мл дистильованої води, додають 5 чи 6 крапель індикатору бромфенолового синього і титрують 0,5 н. розчином соляної кислоти до появи стійкого жовто-зеленого забарвлення. Для визначення кінця титрування користуються розчином порівняння. Його готують аналогічним чином, але з чистого уротропіну, двічі перекристалізованого з метанолу і висушеного. До того ж після додавання до розчину порівняння індикатору в колбу доливають розраховану кількість 0,5 н. розчину соляної кислоти відповідно до реакції:



Масову частку уротропіну, %, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,0701 \cdot 100 / m = 7,01 \cdot V \cdot k / m,$$

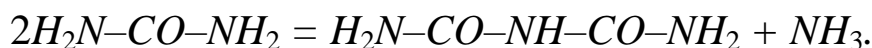
де V – об'єм 0,5 н. розчину соляної кислоти, витраченої на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину соляної кислоти до точно 0,5 н.; 0,0701 – маса уротропіну, що відповідає 1 мл 0,5 н. розчину соляної кислоти, г/мл; m – маса наважки уротропіну, г.

Сечовина чи карбамід $CO(NH_2)_2$, – кристали (тонкі голки чи плоскі призми) без кольору і запаху. Масова частка азоту в технічному продукті знаходиться в межах 46,3–46,0 %, що в перерахунку на сечовину становить 99,1–98,4%.

Якісне визначення можна проводити за двома реакціями:

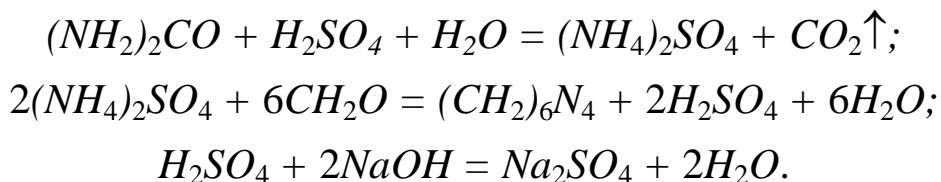
– Близько 1 г сечовини розчиняють у 2 мл води при нагріванні. Розчин охолоджують і в пробірку доливають близько 2 мл концентрованої азотної кислоти. В осад випадає малорозчинна у воді сіль – нітрат сечовини $CO(NH_3)_2^{+2} \cdot 2NO_3^-$;

– В суху пробірку вносять близько 0,5 г сечовини і обережно нагрівають до затвердіння розплавленої на початку нагрівання маси. При цьому виділяється аміак у вигляді білих парів. Після охолодження в пробірку наливають близько 1 мл нагрітого 5 % розчину гідроксиду натрію і додають 1 краплю 5 % розчину сульфату міді. Спостерігається розкладання сечовини і утворення біурету, який дає фіолетове забарвлення:



Для кількісного визначення вміст азоту в сечовині його мінералізують, перетворюючи в сульфат амонію, який потім взаємодіє з формальдегідом; кислоту, що при цьому виділяється, титрують розчином гідроксиду натрію.

Схема реакцій:



Близько 1 г сечовини зважують з похибкою не більше як 0,0002 г, поміщують в конічну колбу об'ємом 250 мл додають, 5 мл концентрованої сірчаної кислоти, перемішують і обережно нагрівають на плитці з закритою спіраллю до закінчення виділення бульбашок оксиду вуглецю (IV), потім нагрівання збільшують. Після появи білих парів сірчаної кислоти нагрівання продовжують ще протягом 10 хв. Потім вміст колби охолоджують, додають 50 мл дистильованої води, 2 чи 3 краплі розчину індикатору метилового червоного і вміст колби нейтралізують 5 н. розчином гідроксиду натрію до переходу рожевого забарвлення в жовте. Після цього краплями додають 0,5 н. розчин сірчаної кислоти до появи рожевого відтінку.

До отриманого нейтрального розчину солі додають 40 мл 25 % формаліну і 5 крапель змішаного індикатору (по 0,5 г фенолфталеїну і тимолфталеїну розчинені у 100 мл 95 % етилового спирту). Через 1–2 хв титрують кислоту, що виділилась, 1 н. розчином гідроксиду натрію до появи малинового забарвлення, що не зникає протягом 1 хв. Нейтральний розчин сульфату амонію після додавання формаліну набуває рожевого забарвлення. При титруванні розчин стає спочатку жовтим, а потім малиновим.

Масову частку азоту, %, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,014 \cdot 100 K_W / m = 1,4V \cdot k \cdot K_W / m,$$

де V – об'єм 1 н. розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину гідроксиду натрію до точно 1 н.; 0,014 – маса азоту, що відповідає 1 мл 1 н. розчину гідроксиду натрію, г/мл; $K_W = 100 / (100 - W)$ – коефіцієнт, що враховує масову частку вологи W , %, в сечовині; m – маса наважки сечовини, г.

Масову частку вологи в сечовині визначають висушуванням наважки за температури 100–105 °С до постійної маси.

2.4.2 Рослинні й синтетичні дубителі

Рослинні і синтетичні дубильні речовини мають широкий діапазон властивостей. До рослинних дубителів – танідів (таблиця 2.11) належать речовини, що містяться в різних частинах різноманітних рослин і екстрагуються водою. За хімічним складом вони неоднорідні, однак усі вони є багатоядерними сполуками фенольного характеру, тобто поліфенолами. За найпоширенішою класифікацією таніди відносять до різних класів. Пірогалового класу таніди містяться в деревині дуба, листі сумаху, скумпії тощо. Таніди пірокатехінового класу – в корі верби, ялини, модрина тощо. Таніди змішаного типу – в корі дуба, коріннях бадану, кермеку тощо. Це залежить від того, дають ті чи інші таніди при їх сплавленні з лугом пірогалол, пірокатехін чи їх суміш.

Конденсовані таніди (за класифікацією Поварніна-Фрейденберга) аналогічні танідам пірокатехінового класу, а таніди, що гідролізуються – танідам пірогалового класу. Внаслідок дії на таніди пірокатехінового класу сильних кислот, вони конденсуються при окисленні й утворюють важкорозчинні чи навіть нерозчинні у воді сполуки – флобафени.

Синтетичні дубителі (таблиця 2.12) являють собою багатоядерні ароматичні сполуки, що містять сульфогрупи чи фенольні гідроксили, або ті чи інші разом. Окреме місце займають дубильні альдегіди: глутаровий, гліоксалевий, формальдегід. Так глутаровий альдегід використовується для додублювання шкір різного асортименту, надає шкірам м'якості, підвищеної стійкості до дії поту, здатності до рівномірного фарбування.

Таблиця 2.11 – Основні показники рослинних дубителів

Екстракт	Добро-якісність, %	Вміст, % від сухої маси		
		танідів	нерозчинного залишку	золи
ялини	44,0–48,0	43,0–46,0	4,0	6,0
дуба	47,0–58,0	45,0–56,0	4,5–6,0	–
верба	48,0–52,0	46,0–50,0	4,0	6,0
модрина	54,0	52,0	4,0	–
каштана	84,0	81,0–86,0	0,5	0,9–1,0
квебрахо „корона”	85,0	85,0	–	5,0–6,0
– натуральний	89,0	80,0	до 10	0,6–1,2
мімоза	76,0	75,0–83,0	–	5,0–6,0

Таблиця 2.12 – Основні показники синтетичних дубителів

Дубитель	Доброя- кісність, %	Вміст, % від сухої маси		Значення рН
		дубильних речовин	золи	
ДФПМ-2	35,0	35,0–41,0	16,0	4,0–5,0
ЛБН	54,0	45,0	10,0	3,8–4,5
БНС-М	60,0	50,0	5,0	3,5–4,5
БНФ	60,0	57,0	1,0	3,8–4,5
СПС	55,0	47,0–48,5	20,0	4,0–5,0

2.4.2.1 *Якісний аналіз дубителів.* Використовують якісні реакції з метою встановлення природи дубильних речовин, характерні для одного класу чи вузької групи танідів. Використовують також реакції, що дозволяють визначити наявність сульфитування чи домішок низькоякісних танідів. Останні встановлюють за якісними константами танідів – етилацетатним, алкогольформальдегідним, фурфуроловим і молібденовим числами.

Аналітичний розчин для проведення якісних реакцій повинен мати концентрацію танідів 4 г/л.

Дані якісних хімічних реакцій і констант дозволяють більш чи менш точно віднести випробовувані дубителі до однієї з наведених класифікацій і, відповідно, заздалегідь визначити деякі властивості й поведінку при їх практичному використанні.

Реакція з желатином. Рекомендується користуватись свіжоприготовленим 5 % розчином желатину. У пробірку наливають 2–3 мл випробовуваного прозорого розчину дубителя і додають краплями розчин желатину. Утворення мутності чи осаду показує присутність танідів чи дубильних речовин. Розчин желатину слід додавати обережно, оскільки при низькій концентрації танідів осад, що утворюється, розчинюється в надлишку желатину. Найчутливіші до дії желатину таніди плодів, меншою мірою – таніди дуба і верби, найменш чутливі таніди ялини і гамбіру. Чутливість танідів залежить від рН дубильного розчину, оптимальне значення яких для більшості дубителів близько 4.

Реакція з формальдегідом і соляною кислотою. Таніди пірокатехінового класу при кип'ятінні з формальдегідом і соляною кислотою повністю осаджуються, але якщо їх міститься менше, ніж 25 % у присутності сульфїтцелюлози не осаджуються. У розчинах, що містять сульфїтцелюлозу, повне осадження танідів пірокатехінового класу може

бути досягнуте додаванням 1 г сечовини. Таніди пірогалового класу частково осаджуються і можуть бути виявлені у фільтраті за допомогою реакції з залізним галуном.

Реакцію проводять у конічній колбі об'ємом 200–250 мл, в яку вміщують 50 мл прозорого фільтрованого розчину танідів і 25 мл суміші, що складається з 10 мл соляної кислоти розведеної водою (1:1) і 15 мл 40 % розчину формальдегіду. Колбу приєднують до оборотного холодильника і суміш кип'ятять упродовж 30 хв, спостерігаючи при цьому, утворився осад чи ні. Потім суміш охолоджують і фільтрують. До 10 мл фільтрату додають 10 крапель 1 % залізного галуна і близько 5 г сухого ацетату натрію. Спостерігають, чи утворюється в шарві розчину синє або фіолетове кільце.

Реакція з залізним галуном чи хлоридом заліза (III). Розчин танідів повинен бути нейтральним, оскільки сильні мінеральні кислоти перешкоджають перебігу реакції, а слабкі надають зеленуватого забарвлення. У слабо-лужному середовищі розчину забарвлюються в синій колір. Для здійснення реакції в пробірку наливають 2–3 мл розчину танідів і додають 3–5 крапель 1 % розчину залізного галуна чи хлорного заліза (III). При цьому таніди пірокатехінового класу (за винятком мімози і малетто) надають розчині зеленого кольору, пірогалового класу, а також дубителі мімози і малетто – синьо-фіолетового.

Реакція з бромною водою. При цій реакції пірокатехінові таніди одразу ж випадають в осад, а таніди пірогалового класу утворюють розчинні бромисті сполуки. Слід пам'ятати, що ці сполуки після довгого стояння, внаслідок окислення танідів, часто випадають в осад, тому присутність такого осаду не слід брати до уваги. Надлишок бромну перешкоджає осадженню танідів, оскільки утворюються розчинні сполуки. Реакцію виконують з 2–3 мл прозорого розчину танідів, до якого спочатку додають кілька крапель оцтової кислоти, а потім краплями – бромну воду, що містить 4–5 г бромну на 1 л води до тих пір, поки розчиніва не буде виразно пахнути бромом.

Реакція з ацетатом свинцю в оцтовокислому розчині. При цьому випробовуванні пірогалові таніди частково чи цілком випадають в осад, а пірокатехінові залишаються в розчині. У випадку з сульфатованими дубильними екстрактами в осад випадає сірчаноокислий свинець. Для спостереження взаємодії до 5 мл розчину танідів додають спочатку 10 мл 10 % оцтової кислоти, а потім – 15 мл 10 % розчину ацетату свинцю. Потім до прозорого розчину чи до фільтрату (якщо був осад) додають 10

крапель 1 % розчину залізного галууну і 0,5–1,0 г сухого ацетату натрію. Не струшуючи пробірку, спостерігають забарвлення розчину.

Реакція з сульфідом амонію. Таніди пірогалового класу, а також мімози і малетто при взаємодії з сульфідом амонію утворюють осаді різних кольорів. Усі інші таніди пірокатехінового класу сульфідом амонію не осаджуються. Для спостереження взаємодії до 25 мл 2,5 % розчину танідів додають 2–8 краплі концентрованої сірчаної кислоти і кип'ятять 1–2 хв. До охолодженого розчину додають 5 г хлориду натрію, а через 5–10 хв фільтрують. Потім беруть 15 мл води, додають 10–15 крапель 20 % розчину сульфиду амонію і 2–3 мл фільтрату.

Реакція з полівініловим спиртом чи з сумішшю полівінілового спирту і сульфату натрію дозволяє розрізнити синтетичні і рослинні дубителі. Для цього готують розчин суміші полівінілового спирту (1 %) і сульфату натрію (1 %). До 5 мл розчину дубителя додають 1 мл приготовленої суміші. У розчині рослинного дубителя виникає опалесценція чи випадає осад; розчин синтетичного дубителя залишається прозорим.

Якщо співвідношення реагентів змінити і до 1 мл розчину дубителя додати 5 мл приготовленої суміші, то осад утворюється в розчині як рослинного, так і синтетичного дубителя, синтезованого на основі фенолів на відміну від інших синтетичних дубителів.

Фенольні синтетичні дубителі на відміну від дубителів, синтезованих з нафталіну, утворюють темне забарвлення з йонами заліза (III).

Реакція з аніліном дає змогу виявити сульфїтцелюлозний екстракт у суміші з рослинними дубителями, але при відсутності в цій суміші синтетичних дубителів, оскільки анілін дає позитивну реакцію з більшістю синтетичних дубителів. Сульфїтування рослинних екстрактів на результат не впливає.

Взаємодію спостерігають при суміщенні аналітичного розчину дубителя з аніліном і концентрованою соляною кислотою. В присутності сульфїтоцелюлозного екстракту після відстоювання протягом 15–20 хв розчин мутніє чи випадає пластівцевий осад. Реакція дозволяє виявити 1 % сульфїтцелюлозного екстракту в рослинних дубителях.

Якщо рослинний дубильний екстракт отриманий з гнилої деревини, присутність у ньому сульфїтцелюлози маскується. В такому випадку до 10 мл фільтрованої аналітичної проби додають 0,2 мл 25 % соляної кислоти, сильно струшують і через 10 хв фільтрують. До 5 мл фільтрату додають 0,5 мл чистого аніліну, після чого діють так, як зазначено вище. Але

обробка соляною кислотою знижує чутливість реакції, тому може бути встановлена присутність не менше 5 % сульфїтцелюлозного екстракту.

Огляд препаратів в ультрафіолеті дає змогу ідентифікувати дубитель. Після опромінювання препарату дубителя ультрафіолетовим промінням він флуоресценує і набуває забарвлення кольору, який характерний для даного дубителя. Для цього фільтрувальний папір "біла стрічка" нарізають смужками в 6–8 см завдовжки і 2–2,5 см завширшки, просочують дубильним розчином з концентрацією танідів чи дубильних речовин 0,5–1,0 %. Паперові просочені смужки злегка підсушують і освітлюють промінням ртутної лампи з ультрафіолетовим фільтром чи без нього.

Найпомітніше забарвлення отримують при освітленні препаратів із світлофільтром. Препарати дубового екстракту набувають коричневого забарвлення, ялинового – світло-фіолетового, вербового – фіолетового тощо. Для якісного розпізнавання дубителів можна користуватись люмінесцентним мікроскопом. При розгляданні краплі дубителя, висушеної на склі, ялиновий екстракт виявляє сіро-блакитну, вербовий – рожеву, дубитель СПС – жовту люмінесценцію.

Визначення формальдегідного числа. Формальдегідне число виражають кількістю грамів танідів, що конденсуються, віднесених до 100 масових часток водорозчинних речовин дубильного екстракту.

В колбу об'ємом 250–300 мл піпеткою вносять 50 мл фільтрованого аналітичного розчину танідів, додають, мл: концентрованої соляної кислоти – 10, 40 % розчину формальдегіду – 15, приєднують до зворотного холодильника і кип'ячать протягом 30 хв. Після цього гарячий розчин разом з утвореним осадом танідів переносять на попередньо висушений і зважений фільтр. Осад ретельно промивають, трохи підсушують на лійці до тих пір, поки паперовий фільтр не відокремиться від стінок лійки. Потім фільтр переносять у попередньо висушену й зважену бюксу і сушать в сушильній шафі за температури 100–105 °С до постійної маси.

Формальдегідне число, %, визначають за формулою:

$$\Phi = m_k \cdot 1000 \cdot 100 / 50 \cdot m_e = 2000 \cdot m_k / m_B,$$

де m_k – маса сухого залишку конденсованих танідів в 50 мл аналітичного розчину, г;
 m_e – маса сухого залишку водорозчинних речовин в аналітичному розчині, г.

Різні рослинні дубильні матеріали характеризуються специфічними для них значеннями формальдегідного числа, %: деревина дуба 12–30,

кора дуба 42–80, кора ялинова 40–65, екстракт дуба 6–16, верби 55–70, ялини 50–60, квебрахо 95–102.

Групу танідів визначають стосовно розчину формальдегіду і соляної кислоти (Таблиця 2.13). Групи, в свою чергу, поділяються на підгрупи. Перевірковою реакцією I групи танідів є утворення осаду з бромною водою і його відсутність з оцтовокислим свинцем в оцтовокислому розчині. До першої підгрупи цієї групи належать таніди квебрахо, гамбіру, гемлоку, кори менгрової та ялинової. До другої підгрупи належать таніди кори мімози і малетто.

Таблиця 2.13 – **Визначення груп та підгруп танідів**

Реагент на таніди	Група		
	I	II	III
Формальдегід і соляна кислота	Таніди осаджуються повністю	Осад не утворюється при кип'ятінні протягом 15 хв	Значний осад після кип'ятіння
Залізний галун	Фільтрат не забарвлюється	–	Фільтрат утворює синьо-фіолетове забарвлення
Оцтовокислий натрій	Теж	–	Теж
Желатин	Осаду немає	–	–
Бромна вода	Осад	Осад не утворюється	<i>Підгрупа:</i> 1 Осад утворюється
Теж саме + сульфід амонію		Осад	2 – не утворюється
Сульфід амонію	<i>Підгрупа:</i> 2 Осад утворює 1 – не утворює		
Залізний галун (перевірка)	<i>Підгрупа:</i> 1 Забарвлення зелене		
Ацетат свинцю в оцтовокислому розчині	2 – синьо-фіолетове	Осад	
Теж саме + залізний галун (до фільтрату)	Осаду немає	<i>Підгрупа:</i> 1 Забарвлен. немає 2 – синьо-фіолетове	

При перевірковій реакції II групи з бромною водою осад не утворюється, але з додаванням сульфиду амонію з'являється осад. За допомогою реакції з ацетатом свинцю в оцтовокислому розчині й додавання до фільтрату залізного галуну цю групу танідів поділяють на

дві підгрупи. До першої підгрупи належать таніди деревини дубу і валонеї. До другої підгрупи належать таніди каштану і міробалану.

Таніди III групи за допомогою реакції з бромною водою поділяють також на дві підгрупи. До танідів першої підгрупи належать таніди кори дуба. В другу підгрупу входять таніди сумаху, альгаробіли та діві-діві.

2.4.2.2 Кількісний аналіз рослинних дубителів. Для аналізу від партії відбирають 2 %-ки одиниць пакувань. Якщо партія містить до 150 пакувань, то відбирають не менше 3.

Від кожного пакування відбирають разові проби з поверхні та з середини масою не меншою 200 г. Їх при необхідності подрібнюють і ретельно перемішують, що становить загальну пробу. Від неї способом квартування відбирають середню пробу масою не меншою 1,5 кг, яку поділяють на дві рівні частини. Одна з них у поліетиленовому пакеті чи банці надходить у центральну лабораторію для аналізу, іншу зберігають на випадок арбітражного аналізу.

Аналітичний розчин повинен мати концентрацію танідів $4 \pm 0,5$ г/л. Розрахунок наважки для приготування такого розчину ведуть на основі середнього вмісту танідів у екстракті. Зважування виконують на технічних терезах з похибкою 0,01 г.

Наважку, взяту від однорідної середньої проби екстракту, розчиняють у дистильованій воді об'ємом 200...300 мл за температури 95...100 °С і періодичному помішуванні скляною паличкою. Гарячий розчин кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 1 л, в яку попередньо налито близько 400 мл гарячої дистильованої води. Розчин дубителя розводять підігрітою водою до об'єму близько 950 мл, охолоджують до температури 20 ± 2 °С і доливають дистильованою водою до позначки, при цьому розчин перемішують.

З неоднорідних дубильних екстрактів готують для аналізу спочатку концентрований розчин. Для цього збільшену в 10 разів наважку екстракту переносять у колбу об'ємом 500 мл, вливають подвійну кількість гарячої дистильованої води і нагрівають з повітряним холодильником на киплячій водяній бані протягом 1 год, при цьому розчин 2–3 рази перемішують.

Після розчинення гарячий екстракт переносять без втрат у мірну колбу об'ємом 500 мл, доливають дистильованою водою до об'єму близько 475 мл, охолоджують і доводять об'єм тією ж водою до позначки і перемішують. Піпеткою, каліброваною на наповнення, 50 мл

концентрованого розчину екстракту переносять у мірну колбу об'ємом 1 л і готують аналітичний розчин, як зазначено вище.

Сухий залишок і вологу визначають у випарних чашках за температури 100–105 °С. Нагрівання залишку при більш високій температурі може призвести до окиснювання танідів. Оскільки сухий екстракт надзвичайно гігроскопічний, випарні чашки з сухим залишком охолоджують в ексикаторах над свіжоприготовленим хлоридом кальцію.

У висушену і доведену до постійної маси фарфорову чи металеву випарну чашку вносять піпеткою 50 мл добре перемішаного аналітичного розчину екстракту, який випарюють на водяній бані. Залишок сушать у сушильній шафі протягом 3 год за вищезазначених умов, охолоджують в ексикаторі і зважують на аналітичних терезах. Сушіння чашки повторюють до різниці в масі між двома зважуваннями не більше 0,001 г. Кожне повторне сушіння проводять упродовж 1 год.

Масову частку сухого залишку в дубильному екстракті, %, визначають залежно від способу приготування за формулами:

– у випадку приготування безпосередньо аналітичного розчину

$$CЗ = m_1 \cdot 1000 \cdot 100 / 50 \cdot m = 2000 \cdot m_1 / m;$$

– у випадку приготування аналітичного розчину з концентрованого

$$CЗ = m_1 \cdot 500 \cdot 1000 \cdot 100 / 50 \cdot 50 m = 20000 \cdot m_1 / m,$$

де m_1 – маса сухого залишку, отриманого з 50 мл аналітичного розчину; m – маса наважки дубильного екстракту, г.

Масову частку води в дубильному екстракті, %, визначають розрахунковим способом за формулою:

$$W = 100 - CЗ.$$

Водорозчинні і нерозчинні у воді речовини визначають внаслідок їх поділу фільтруванням аналітичного розчину екстракту через спеціально приготовлений фільтр, випарювання і висушування визначеної частини фільтрату. Нерозчинні екстракти залишаються на фільтрі.

За стандартним способом аналізу дубильних екстрактів виконують фільтруванням розчину через однорідний шар каоліну визначеної товщини, що підтримується фільтрувальним папером з середньою фільтрувальною здатністю. Каолін, який використовується для фільтрування, не повинен містити розчинних речовин і заліза. Після збовтування каоліну в 100 мл води рН його суспензії повинно бути 5–6.

У хімічному стакані змішують 75 мл аналітичного розчину екстракту з 1 г каоліну і суспензію, що утворилась, переносять на складчастий фільтр. Залишок каоліну із стакана змивають на той самий фільтр першою порцією фільтрату в об'ємі 25 мл. Збирання перших порцій фільтрату і повернення їх на фільтр триває протягом 1 год до отримання прозорого фільтрату і проводиться для приготування досить однорідного шару каоліну на паперовому фільтрі. Це пов'язано з насичуванням паперового фільтру і каоліну розчинними речовинами аналітичного розчину з тим, щоб при наступному фільтруванні звести до мінімуму сорбцію розчинних речовин на фільтрі.

Прозорий фільтрат виливають, залишки розчину з фільтру видаляють за допомогою піпетки чи сифону, не допускаючи змулювання каоліну на фільтрі, і теж виливають. Нову порцію аналітичного розчину дубильного екстракту об'ємом 75 мл переносять на фільтр з формованим шаром каоліну. Каламутний фільтрат виливають, а прозорий збирають у суху колбу. 50 мл фільтрату переносять піпеткою в попередньо доведену до постійної маси випарну чашку, випарюють його на водяній бані, висушують у сушильній шафі і зважують так само, як і при визначенні СЗ.

Масову частку розчинних у воді речовин, %, визначають за формулою:

$$BP = m_2 \cdot 1000 \cdot 100 / 50 \cdot m = 2000 \cdot m_2 / m,$$

де m_2 – маса сухого залишку, отриманого з 50 мл фільтрату; m – маса наважки екстракту, взята для приготування аналітичного розчину.

Масову частку нерозчинних у воді речовин, %, визначають розрахунковим способом за формулою:

$$HP = CZ - BP.$$

Нетаніди визначають після знедублювання аналітичного розчину дубильного екстракту свіжо хромованим голинним порошком при збовтуванні в суворо визначених умовах. Концентрацію танідів у розчині, його рН і тривалість знедублювання встановлені таким чином, щоб таніди були повністю видалені з розчину.

Досвід показав, що для знедублювання не можна використовувати нехромований порошок, тому що його важко приготувати у відтворюваній формі і, крім того, з нього під час аналізу переходить на фільтр велика кількість розчинних речовин, що спотворює результати визначення нетанідів. Не вдається отримати співставлені результати і при використанні завчасно хромованого голинного порошку, оскільки його важко рівномірно зволожити і отримати однорідну суспензію.

Слід відзначити, що разом з танідами голинний порошок сорбує також деяку кількість нетанідів. Однак при точному дотриманні умов аналізу кількість нетанідів, сорбованих голинним порошком, для даного виду екстракту постійна. Це дає змогу отримати відтворювані й однорідні результати.

На один дослід необхідно взяти 6,25 г безводного голинного порошку. Масу повітряно-сухого порошку, г, визначають за формулою:

$$m_n = 6,25 \cdot K$$

де K – коефіцієнт перерахунку.

$$K = 100 / (100 - W_n),$$

де W_n – вологість голинного порошку, %.

Для визначення вологості порошку наважку близько 2 г, зважену з похибкою 0,0002 г, висушують до постійної маси в сушильній шафі за температури $125 \pm 0,5$ °С.

Наважку порошку, рівну $3m_n$, зважену з похибкою 0,01 г, вміщують у скляну банку об'ємом 500 мл і хромують. Для цього до порошку доливають 10-кратну кількість розчину хромокалієвого галууну, який готують безпосередньо перед використанням, у співвідношенні: на 1 г повітряно-сухого порошку 1 мл 3 %-го розчину галууну і розводять водою до об'єму $10 \cdot 3m_n$ мл.

Змочений порошок у скляній банці струшують 5 чи 6 разів вручну, а потім струшують протягом 1 год в апараті при частоті обертання 45 ± 2 хв⁻¹. Далі хромований голинний порошок переносять на фільтрувальне лляне полотно, вкладене в лійку. Після стікання розчину порошок віджимають вручну, промивають у фарфоровій чи емальованій чашці 15-кратною кількістю дистильованої води $15 \cdot 3m_n$ мл при переміщуванні скляною паличкою. Через 15 хв полотно з порошком віджимають до вмісту вологи близько 75 %-ків. Промивання і віджимання голинного порошку повторюють до 4 разів. Останню порцію промивної води випробовують на відсутність сульфатних йонів розчином хлориду барію. При позитивному результаті порошок промивають ще раз.

Промитий і добре віджатиий хромований порошок переносять у фарфоровий стакан, зважують з похибкою 0,05 г і ділять на три рівні частини (за допомогою зважування). Порції порошку вміщують у три скляні банки об'ємом по 250 мл. До кожної порції порошку додають $(26,25 - Q)$ мл дистильованої води (Q – маса однієї порції хромованого голинного порошку). Таким чином, маса порції хромованого порошку

незалежно від ступеня віджимання, завжди має значення – 26,25 г, з яких 6,25 г безводного порошку і 20 г припадає на воду.

У дві банки наливають по 100 мл добре перемішаного аналітичного розчину дубителя, при цьому концентрація танідів знижується в 1,2 рази $[(100 + 20/20)]$. Банки щільно закривають, струшують 5 чи 6 разів вручну, а потім протягом 10 хв збовтують на апараті при частоті обертання 45 ± 2 хв⁻¹. При цьому таніди поглинаються голинним порошком.

Знедублений розчин разом з голинним порошком переносять на чисте сухе фільтрувальне полотно, вкладене у фільтрувальну лійку, під яку попередньо ставлять чистий сухий хімічний стакан. До фільтрату додають 1 г каоліну, добре перемішують і зливають на складчастий паперовий фільтр. Каламутний фільтрат кілька разів зливають на той самий фільтр і фільтрують до отримання прозорого фільтрату, який збирають у чисту суху колбу об'ємом 100–250 мл.

Повноту знедублювання фільтрату перевіряють за реакцією зі стандартним розчином желатину. Для цього до 10 мл фільтрату додають 1 мл 1 % розчину желатину і підігрівають до температури 60 °С. Поява мутності чи осаду вказує на неповне знедублювання. У цьому випадку аналіз повторюють зі зменшенням танідів у аналітичному розчині. Випаровування, висушування і зважування проводять так само, як і при визначенні загального СЗ.

Для визначення поправки на розчинність голинного порошку проводять контрольний дослід, який виконують в тих самих умовах (за винятком проби з розчином желатину). При цьому замість розчину дубильного екстракту беруть 100 мл дистильованої води. Маса сухої речовини після випаровування 50 мл фільтрату в контрольному досліді не повинна перебільшувати 0,0021 г. Якщо кількість розчинних речовин в голинному порошку перебільшує цю величину, то надлишок понад неї віднімають від маси нетанідів.

Масову частку нетанідів, %, визначають за формулою:

$$\begin{aligned} NT &= [m_3 - (m_4 - 0,0021)] \cdot 1,2 \cdot 1000 \cdot 100 / 50 \cdot m = \\ &= 2400[m_3 - (m_4 - 0,0021)] / m, \end{aligned}$$

де m_3 – маса сухого залишку, отриманого з 50 мл фільтрату знедубленого розчину, г;
 m_4 – маса сухого залишку, отриманого з 50 мл фільтрату контрольного досліді, г;
0,0021 – поправка на розчинність голинного порошку, г; 1,2 – коефіцієнт розведення водою, що міститься в промитому голинному порошку; m – маса наважки дубителя, взята для готування аналітичного розчину.

Масову частку *танідів*, %, визначають розрахунковим способом за формулою:

$$T = BP - HT.$$

2.4.2.3 *Кількісний аналіз синтетичних дубителів*. Відбирання середньої проби синтетичних дубителів та її підготовку до аналізу проводять так само, як і для рослинних дубильних екстрактів.

Аналітичний розчин синтетичних дубителів повинен містити $3,8 \pm 0,2$ г сухої речовини в 1 л розчину.

38–60 г середньої проби дубителя, що випускається у вигляді брили, шматків чи крихти, зважують з похибкою 0,01 г, вміщують у фарфоровому стакані об'ємом 500 мл, доливають 200–300 мл нагрітої дистильованої води. Стакан розташовують у водяній бані на удаване дно. Розчинення виконують за температури 70 °С протягом 45–60 хв при одиночному перемішуванні скляною паличкою.

Отриманий концентрований розчин дубителя переносять у мірну колбу об'ємом 500 мл, стінки стакана обмивають теплою водою в ту саму колбу. Об'єм розчину в колбі не повинен перевищувати 470 мл. Розчин охолоджують до температури 20 ± 2 °С і доливають водою до позначки.

У випарну чашку, попередньо висушену і зважену, вливають 5 мл концентрованого розчину. Розчин випарюють на водяній бані, висушують за температури 130 °С протягом 30 хв, охолоджують в ексикаторі і зважують з похибкою 0,0002 г. Маса сухого залишку повинна бути 0,36...4,0 г. Якщо відхилення маси виходять за зазначені межі, коригують наважку і готують новий концентрований розчин дубителя.

Якщо маса сухого залишку відповідає зазначеним вище вимогам, відбирають піпеткою 50 мл концентрованого розчину і вносять у мірну колбу об'ємом 1 л, в яку попередньо наливають 250–300 мл нагрітої дистильованої води. Піпетку промивають водою в ту саму колбу. Розчин дубителя доливають нагрітою водою до об'єму близько 750 мл, перемішують, охолоджують до температури 20 ± 2 °С і доводять об'єм водою до позначки.

Аналітичний розчин синтетичного дубителя, що випускається у вигляді крихти чи розчину, може бути приготовлений безпосередньо з наважки без наступного розведення. Для цього зважують 4,0...6,0 г дубителя з похибкою 0,0002 г.

Для рідких дубителів попередньо визначають масу сухих речовин в 2 г дубителя випаровуванням і сушінням (як у концентрованому розчині), а

потім визначають масу наважки, г, необхідну для приготування аналітичного розчину за формулою:

$$m = 2c / m_1,$$

де 2 – маса наважки дубителя, г; c – необхідна концентрація сухої речовини, г/л; m_1 – маса сухої речовини в 2 г дубителя, г.

Концентрацію сухої речовини в аналітичному розчині, г/л, визначають за формулою:

$$C = m_1 \cdot 1000 / 50 = 20 m_1,$$

де m_1 – маса сухої речовини в 50 мл аналітичного розчину, г.

Масову частку сухої речовини і води в дубителі визначають за формулами, наведеними в 2.4.2.2.

Нерозчинні й розчинні речовини в дубителях визначаються аналогічно до аналізу рослинних дубильних екстрактів, а обчислення проводять за формулами, наведеними в 2.4.2.2. Різниця полягає в тому, що багато синтетичних дубителів повністю розчинні у воді і аналітичні розчини при цьому прозорі. В такому випадку вміст розчинних у воді речовин дорівнює вмістові сухої речовини.

Недубильні й дубильні речовини визначаються аналогічно до нетанідів і танідів у рослинних дубильних екстрактах. Різниця полягає в тому, що час знедублювання аналітичного розчину синтетичних дубителів №№ 5, 6, 12 та ін. типу омегасульфонованих новолаквів – 3 год. Час знедублювання і рН аналітичного розчину зазначається в технічних умовах на кожний вид дубителя.

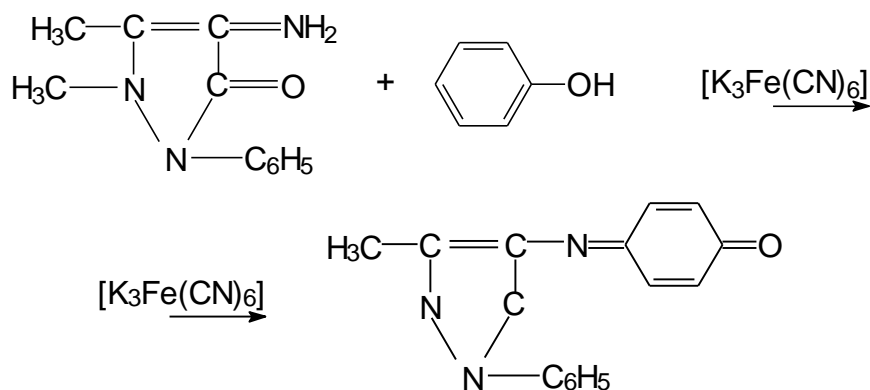
Ще однією відмінністю є те, що при обчисленні масової частки недубильних речовин повністю віднімається результат контрольного дослідження. Обчислення проводять за формулою:

$$НД = (m_1 - m_2) \cdot 1,2 \cdot 1000 \cdot 100 / 50m = 2400(m_1 - m_2) / m,$$

де m_1 – маса сухого залишку, отриманого з 50 мл сульфиту знедубленого розчину, г; m_2 – маса сухого залишку, отриманого з 50 мл фільтрату в контрольному дослідженні, г; 1,2 – коефіцієнт розведення; m – маса наважки дубителя, г.

Визначення рН аналітичного розчину, вмісту золи, заліза виконують за методиками, наведеними для аналізу рослинних дубильних екстрактів.

Вільні феноли (леткі з парами) визначають колориметричним методом, заснованим на утворенні забарвлених сполук з 4-аміноантипірином у присутності гексаціанферату (III) калію чи персульфату амонію при рН 10 ± 2 . Реакція проходить у лужному середовищі за схемою:



Попередньо будують калібрувальний графік залежності оптичної густини стандартних розчинів з відомою концентрацією фенолів. Для цього 10 г фенолу зважують з похибкою 0,0002 г, розчиняють у мірній колбі об'ємом 1 л, доводять до позначки дистильованою водою і перемішують. 1 мл стандартного розчину, що містить 10 мг фенолу, переносять у мірну колбу об'ємом 100 мл, доводять дистильованою водою до позначки і перемішують – *технологічний розчин*.

У десять мірних колб об'ємом 100 мл вносять від 1 до 10 мл технологічного розчину, що відповідає вмісту фенолу 0,1...1,0 мг. У кожен колбу додають, мл: 5 % розчину хлориду амонію – 10, 40 % концентрованого розчину аміаку – 5, 2 % розчину 4-аміноантипірину – 3 і 8 % розчину гексаціанферату (III) калію – 3. Об'єм розчинів у колбах доводять до позначки дистильованою водою і перемішують. Паралельно готують розчин порівняння з усіх названих вище розчинів, крім технологічного.

Після вимірювання оптичної густини отриманих розчинів на фотоелектрокалориметрі з зеленим світлофільтром ($\lambda = 460$ нм) у кюветі з товщиною шару поглинання 10 мм будують калібрувальний графік оптичної густини – вміст фенолу в мг.

Вільні феноли у синтетичному дубителі визначають за допомогою апарата К'ельдаля (рисунок 2.5). У перегінну колбу 1 апарата вміщують 5–25 мл концентрованого розчину дубителя (76–120 г/л) чи 5–25 мл рідкого дубителя, доливають 250–300 мл гарячої дистильованої води, 10...15 мл 10 % розчину сульфату міді, підкислюють ортофосфорною кислотою розведеною водою (1 : 1) до рН 3 (за паперовим індикатором) і доводять об'єм розчину в колбі до 500 мл.

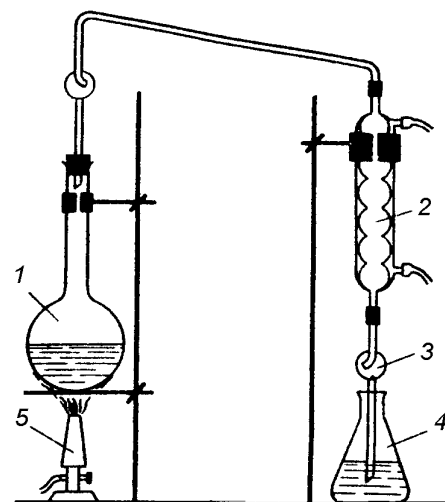


Рисунок 2.5 – Апарат К'ельдаля: 1 – відгонна колба; 2 – холодильник; 3 – запобіжна насадка; 4 – приймальна колба; 5 – горелка

Коли об'єм дистиляту в прийомній колбі 4 досягне 400–500 мл, проводять якісну реакцію на повноту відгонки фенолу. У пробірки набирають 3...4 мл дистиляту, додають по 2 чи 3 краплі розчинів хлориду амонію, аміаку, 4-аміноантипірину і гексаціанферату (III) калію. Відсутність рожевого забарвлення вказує на повну відгонку фенолу. У випадку позитивної реакції на фенол перегінну колбу охолоджують, додають 50 мл дистильованої води і відгонку продовжують до відсутності фенолу.

Відігнаний феноломісткий розчин переносять без втрат у мірну колбу місткістю 500 мл, об'єм якої доводять до позначки і ретельно перемішують.

Для калориметрування відбирають 1...50 мл відгону, переносять у мірну колбу 100 мл, додають всі реактиви в тих самих кількостях і в тій самій послідовності, як і для приготування розчинів для побудови калібрувального графіка, і визначають оптичну густину у порівнянні з контрольним розчином.

Масову частку фенолу в дубителі, %, визначають за формулою:

$$m = c \cdot 500 \cdot 500 \cdot 100 \cdot K / V_1 \cdot V_2 \cdot m = 2,5 \cdot 10^7 \cdot c \cdot K / V_1 \cdot V_2 \cdot m,$$

де c – маса фенолу, знайдена за калібрувальним графіком, мг; 500 – об'єм приготовленого концентрованого розчину дубителя і об'єм відгону, мл; K – коефіцієнт перерахунку на абсолютно суху речовину; V_1 – об'єм концентрованого розчину, взятий для відгону фенолу, мл; V_2 – об'єм відгону, взятий для калориметрування, мл; m – маса наважки дубителя в концентрованому розчині дубителя, мг.

2.4.2.4 *Якість рослинних екстрактів і синтетичних дубителів* визначається наступними основними показниками: доброякісністю, в'язучою, дубильною і формувальною здатністю. *Доброякісність* рослинного екстракту або синтетичного дубителя характеризують вмістом танідів чи дубильних речовин у загальних водорозчинних. Доброякісність визначають як співвідношення танідів до суми танідів і нетанідів чи дубильних речовин до суми дубильних і недубильних, %, за формулами:

$$D = T \cdot 100 / (T + NT) = 100 \cdot T / VP \text{ чи}$$

$$D = DP \cdot 100 / (DP + ND) = 100 \cdot DP / VP,$$

де позначення аналогічні зазначеним в 2.4.2.2. і 2.4.2.3.

В'язуча здатність – це здатність танідів чи дубильних речовин зв'язуватись з колагеном. Вона визначає активність танідів чи дубильних речовин щодо колагену.

В'язучу здатність, %, визначають за формулами:

$$BZ = T_{B-K} \cdot 100 / T_{CT}; \quad \text{або} \quad BZ = DP_{B-K} \cdot 100 / DP_{CT},$$

де T_{B-K} і DP_{B-K} – масова частка незворотно зв'язаних відповідно танідів чи дубильних речовин, визначена за способом Вільсона-Керна, %; T_{CT} і DP_{CT} – масова частка відповідно танідів і дубильних речовин, визначена за стандартним способом, %.

Як впливає з формул, в'язуча здатність показує, яка частина танідів чи дубильних речовин з їх загальної кількості в екстракті зв'язується з колагеном незворотно.

Незворотного зв'язування таніди і дубильні речовини визначають за способом Вільсона-Керна. Для цього голинний порошок після збовтування з аналітичним розчином дубителя піддають тривалому промиванню в суворо визначених умовах, потім сушать і за приростом маси визначають масову частку незворотно зв'язаного дубителя.

У скляну банку об'ємом 250...500 мл вміщують близько 2 г безводного голинного порошку, зваженого на аналітичних терезах з урахуванням вологи $[2 \cdot 100 / (100 - B)]$, де B – масова частка вологи, %] і заливають 100 мл аналітичного розчину. Банку щільно закривають пробкою і струшують її вміст на вібраційному апараті в горизонтальній площині з частотою $1,0 \text{ с}^{-1}$ протягом 6 год.

Задублений голинний порошок промивають водою в скляній колонці (рисунок 2.6). У верхню частину А колонки, нижній кінець якої туго обтягнений капроною чи аналогічною тонкою тканиною, кількісно переносять порошок разом зі знедублювальною розчинною. Верхня

частина колонки щільно приєднується до нижньої частини В. Через колонку пропускають воду з резервуара, розташованого на висоті 1,2 м, з швидкістю 10 мл/хв, до тих пір, поки промивні води не стануть повністю прозорими. Промивання триває 12...16 год. Кінець промивання визначають за відсутністю забарвлення промивної води при додаванні до неї 1 % розчину хлориду заліза (III).

Промитий голинний порошок кількісно переносять у попередньо доведений до постійної маси і тарований з шматочком тонкої тканини тигель Гуча, що має отвори у дні. Надлишок води з порошку у тиглі видаляють за допомогою насоса, сушать у сушильній шафі за температури 40 °С до повітряно-сухого стану, потім її підвищують до 100 °С і сушіння продовжують протягом 12...16 год. Охолоджений в ексікаторі тигель з порошком зважують на аналітичних терезах, потім знову сушать 1 год, охолоджують і зважують.

Збільшення маси голинного порошку дорівнює масі незворотно зв'язаних танідів, що містяться в 100 мл аналітичного розчину. Масову частку незворотного зв'язування танідів чи дубильних речовин, %, визначають за формулами:

$$T_{B-K} = (m_3 - m_6) \cdot 10 \cdot 100 / m \quad \text{чи} \quad ДР_{B-K} = 1000(m_3 - m_6) / m,$$

де m_3 – маса абсолютно сухого голинного порошку, задубленого 100 мл аналітичного розчину і промитого, г; m_6 – маса безводного голинного порошку, взятого для знедублювання 100 мл аналітичного розчину, г; 10 – коефіцієнт перерахунку зв'язаного дубителя на наважку; m – маса дубителя для приготування аналітичного розчину, г.

Дубильна здатність рослинних і синтетичних дубителів характеризується числом продубу. Із збільшенням числа продубу зростає температура зварювання напівфабрикату, його міцність і пружність. Число продубу визначають як відсоткове відношення масової частки зв'язаних танідів чи дубильних речовин у шкірі до вмісту в ній голинної речовини:

$$Ч_{II} = T_3 \cdot 100 / ГР \quad \text{або} \quad Ч_{II} = ДР_3 \cdot 100 / ГР,$$

де T_3 і $ДР_3$ – масова частка відповідно зв'язаних танідів чи зв'язаних дубильних речовин у шкірі, %; $ГР$ – масова частка голинної речовини в шкірі, %.

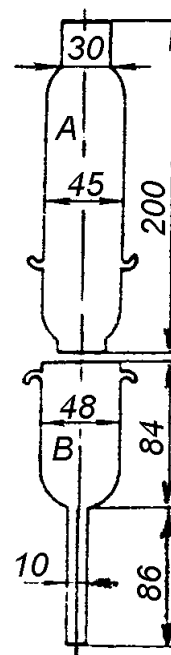


Рисунок 2.6 – Колонка для промивання голинного порошку

Формувальна здатність дубителя. Різні рослинні екстракти і синтетичні дубителі мають неоднакову здатність формувати об'єм дерми. В процесі формуванні дерми зменшується її усадка під час сушіння, що зумовлено дубленням. Шкіри, отримані із застосуванням різних рослинних і синтетичних дубителів, відрізняються одна від одної пористістю, інтенсивністю міжмолекулярного скріплення структури, міцністю склеювання структурних елементів, середнім кутом нахилу пучків волокон до поверхні дерми, тощо. Ці відмінності значною мірою залежать від формувальної здатності дубителя.

Кількісно формувальна здатність рослинних і синтетичних дубителів може бути представлена двома показниками: об'ємним виходом шкіри і формуванням об'єму дерми.

Ступінь продубленості шкіри рослинними і синтетичними дубителями можна визначати обробкою зрізів оцтовою кислотою. З огузової частини шкіри вирізають зразок і роблять з нього 3 чи 4 зрізи товщиною 1 мм. Зрізи вміщують в бюксі з 20 % розчином оцтової кислоти на 15 хв. Ступінь продубленості шкіри можна визначити за характером просвічування на світло середньої частини зрізу. Зріз, що просвічується, але не набухлий, свідчить про неповне дублення. Набухлий зріз (не тільки окремі його волокна) – про непродубленість, ступінь якої характеризується товщиною набухлої смужки зрізу.

Формування об'єму дерми V_{ϕ} або формувальна здатність дубителя визначається як відношення об'єму видубленої ним повітряно-сухої шкіри V_{III} до об'єму обводненої голини $V_{Г}$, з якої ця шкіра отримана, %:

$$V_{\phi} = V_{III} \cdot 100 / V_{Г}$$

Формувальну здатність дубителя визначають на голині овчини, яка має пухку структуру, і тому всі зміни, що виникають під час її дублення (утворення нових поперечних зв'язків, зменшення міцності склеювання структурних елементів тощо), проявляються чіткіше, ніж у випадку дублення голини з щільною структурою, наприклад з шкур великої рогатої худоби.

Голину овчини зневоднюють ацетоном чи послідовно етиловим спиртом і етиловим ефіром. Ацетоном зневоднюють протягом 3-х діб з щоденною заміною ацетону. При зневоднюванні спиртом і ефіром голину спочатку витримують протягом 2-х діб у спирті зі зміною через 24 год, а потім промивають в ефірі, витримують в ньому добу, знову промивають ефіром і залишають ще на одну добу.

Зневоднену голину провітрюють у витяжній шафі, і відбирають з неї методом асиметричної бахроми порівнювальні групи зразків, кількість яких визначається числом випробовуваних дубителів. У кожену групу повинно входити по 12 зразків розміром 10 × 40 мм. Приготовлені зразки можуть зберігатись у сухому місці тривалий час.

Для проведення випробувань одну з груп зразків голини обводнюють упродовж 24 год і після стікання (15 хв) вимірюють об'єм за допомогою спеціального приладу (рисунок 2.7), в якому дві однакові скляні кулі з'єднані між собою градуйованою скляною трубкою з поділами через 0,1 мл. Місткість кожної кулі 100 мл, скляної трубки – 25 мл. В одній кулі є отвір, що закривається притертою скляною пробкою.

Для визначення об'єму зразків в прилад заливають воду до рівня заповнення 2/3 трубки, щільно закривають пробку, перекидають прилад пробкою донизу і позначають рівень води в трубці. Після закладання в кулю зразків, з'єднаних ниткою, знову щільно закривають пробкою прилад, перекидають його пробкою донизу, витримують 2 хв і позначають рівень води в трубці. За різницею між другим і першим замірами визначають об'єм, зайнятий голиною. Зразки переносять у конічну широкогорлу колбу, куди заливають розчин випробовуваного дубителя з вмістом танідів чи дубильних речовин 30 г/л в кількості 50 %-ків маси обводненої голини. Дублення триває протягом 5 діб за температури 20 °С. Вміст конічної колби струшують вручну два рази за добу.

Видублені зразки два рази промивають 10-кратним об'ємом води і висушують при кімнатній температурі в підвішеному стані протягом 2...3 діб.

Об'єм видублених сухих зразків визначають пікнометричним методом. Як пікнометричну рідину використовують керосин; можна використовувати також ксилол чи толуол. Зразки вносять у пікнометр, заливають керосином, прикривають пробкою чи фільтрувальним папером і залишають на добу. За цей час пори шкіри заповнюються рідиною. Керосин з пікнометра зливають, зразки розкладають на фільтрувальному папері і обережно (без віджимання) видаляють з поверхні зразків шкіри

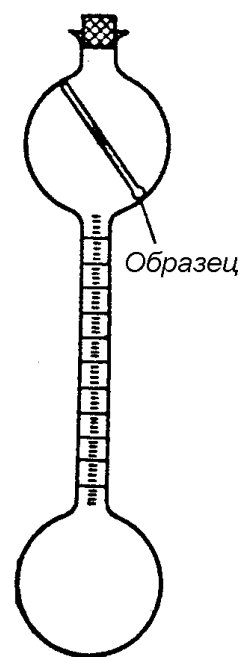


Рисунок 2.7 – Прилад для вимірювання об'єму зразків

надлишок керосину. Після цього зразки знову вносять у той самий, але підсушений пікнометр і заповнюють його керосином з бюретки до позначки.

Різниця між об'ємом пікнометра і залитого на цей раз керосину дорівнює об'єму видублених сухих зразків шкіри. Формувальна здатність дубителя визначають за формулою, наведеною вище.

2.4.3 Наповнювальні-додублювальні полімерні матеріали

При наповнюванні шкір хромового дублення для верху взуття застосовують дисперсії синтетичних полімерів (таблиця 2.14) як аніонного типу (дисперсія МХ-30, МХ-70, МБМ-3, латекс ЛВ, тощо), так і катіонного типу (латекси ЛА і ЛАЧ, дисперсія МХ-30К, тощо). Ступінь поглинання полімеру аніонного типу можна регулювати шляхом підвищення рН дисперсії, що сприяє також збільшенню глибини дифузії частинок в товщу напівфабрикату.

Таблиця 2.14 – Основні показники деяких водних дисперсій полімерів

Полімер	Сухий залишок, %	рН	Діаметр частинок, нм	Поверхневий натяг, мН/м
Емульсія А	20,0	4,5–7,0	80–100	33,0–37,0
– МБМ-3	30,0	5,0–7,0	150–200	35,0–41,0
Дисперсія МХ-30	40,0	8,0	–	38,0
– МХ-70	35,0	7,8–8,5	–	58,0
Латекс ЛА	40,0	3,0–4,5	–	36,5
– ЛАЧ	35,0	4,0–5,5	–	–
– ЛВ	29,0	3,0	–	40,0

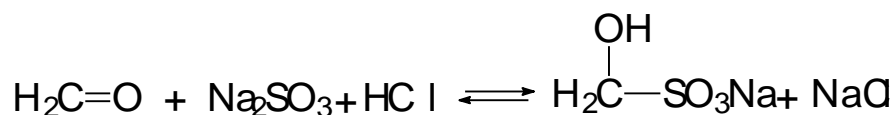
Звичайно рН дисперсії аніонного типу підвищують водним розчином аміаку до значення 8–9. За рН менше 8,0 дисперсія полімеру може коагулювати, що призведе до замаслювання поверхні напівфабрикату. За рН понад 9,5 різко погіршується відпрацювання полімеру через підвищену його сорбційну стійкість. В зв'язку з тим, що додавання луку до дисперсій катіонного типу призводить до коагуляції, їх попередньо стабілізують нейногенним емульгатором.

Деякі сполуки проявляють як наповнювальну, так і додублювальну здатність. До них належать різні аміносмоли: сечовиноформальдегідні, меламіноформальдегідні, диціандіамідні. При цьому якість шкіри,

наповненої й додубленої полімерами, залежить від кількості введеного полімеру, глибини дифузії та рівномірності його розподілу в структурі напівфабрикату.

При аналізі *аміносмол* визначають вміст в них вільного та загального формальдегіду, метилольних груп та сечовини, а після наповнювання визначають поглинання полімеру напівфабрикатом.

Формальдегід вільний визначають сульфїтним способом. Сульфїт натрію реагує з формальдегідом у кислому середовищі за рівнянням:



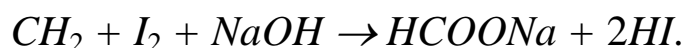
Надлишок кислоти титрують 0,1 н. розчином гідроксиду натрію. Наважку 2...2,5 г смоли, взяту з похибкою не більше ніж 0,0002 г розчиняють у 100...150 мл дистильованої води, перемішують і фільтрують через паперовий фільтр у мірну колбу об'ємом 250 мл. Об'єм фільтрату у колбі доводять дистильованою водою до позначки і знову перемішують. 50 мл отриманого розчину переносять у конічну колбу об'ємом 250 мл, додають 20 мл 0,1 н. розчину соляної кислоти, 50 % розчину сульфату натрію і 5 крапель тимолфталейну. Після перемішування титрують 0,1 н. розчином гідроксиду натрію до появи блакитного забарвлення. Паралельно проводять контрольний дослід без наважки смоли.

Масову частку вільного формальдегіду, Φ_B , %, визначають за формулою:

$$\Phi_B = (V_1 - V_2) \cdot k \cdot 0,003 \cdot 250 \cdot 100 / 50 \cdot m = 1,5(V_1 - V_2) \cdot k / m,$$

де V_1 і V_2 – об'єми 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, витрачені відповідно на титрування контрольного і аналізованого розчинів, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину гідроксиду натрію до точно 0,1 н.; 0,003 – маса формальдегіду, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, г/мл; m – маса наважки смоли, г.

Формальдегід загальний визначають йодометричним способом після гідролізу смоли фосфорною кислотою. Формальдегід, що виділився при гідролізі визначають у лужному середовищі



Близько 2 г смоли поміщують у круглодонну трьохгорлу колбу об'ємом 250 мл, що споряджена холодильником і крапельною лійкою. Колбу закривають пробкою. У крапельну лійку вливають 50 мл 45 % фосфорної кислоти і по краплям додають її в колбу, при цьому колбу нагрівають на водяній бані чи електричній плитці з закритою спіраллю.

Формальдегід, що виділяється збирають у мірну колбу об'ємом 500 мл з дистильованою водою.

При відгонці формальдегіду необхідно стежити, щоб об'єм розчину у круглодонній колбі підтримувався постійним. Для цього у колбу періодично додають воду з крапельної лійки. Відгін припиняють, коли проба дистилату на формальдегід дає негативну реакцію.

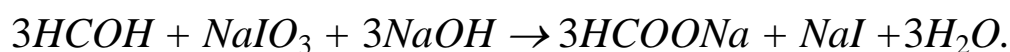
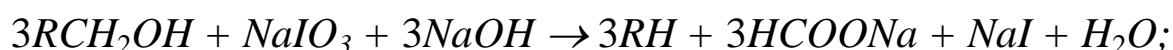
Після закінчення відгону об'єм розчину у мірній колбі доводять до позначки дистильованою водою і перемішують. Потім відбирають 25 мл розчину в конічну колбу об'ємом 250 мл, додають 20 мл 0,1 н. розчину йоду і 10 мл 0,1 н. розчину гідроксиду натрію. Через 10 хв додають 15 мл 0,1 н. розчину сірчаної кислоти і залишають на 5...10 хв. Йод, що виділився, титрують 0,1 н. розчином тіосульфату натрію у присутності крохмалю до знебарвлювання. Паралельно проводять контрольний дослід без смоли.

Масову частку формальдегіду, %, визначають за формулою:

$$\Phi_3 = (V_1 - V_2) \cdot k \cdot 0,0015 \cdot 500 / 25 \cdot m = 3 \cdot (V_1 - V_2) \cdot k / m,$$

V_1 і V_2 – об'єми 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, витрачені на титрування контрольного і аналізованого розчинів, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину тіосульфату натрію до точно 0,1 н.; 0,0015 – маса формальдегіду, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, г/мл; m – маса наважки смоли, г.

Метилольні групи у аміносмоли визначають способом взаємодії смоли з йодатом натрію, що утворився при взаємодії йоду з лугом. Подібним чином реагує і вільний формальдегід:



Близько 0,4 г смоли, зваженої з похибкою не більше ніж 0,0002 г, поміщують у мірну колбу об'ємом 250 мл, доливають 10 мл 20 % розчину гідроксиду натрію, перемішують і об'єм розчину у колбі доводять дистильованою водою до позначки. Частилки смоли, що не розчинились і перебувають у завислому стані відфільтровують.

10 мл фільтрату поміщують у конічну колбу з притертою пробкою, додають 20 мл 0,1 н. розчину йоду і 10 мл 1 н. розчину гідроксиду натрію і залишають на 10 хв. Потім до розчину додають 15 мл 1 н. сірчаної кислоти і йод, що виділився титрують 0,1 н. розчином тіосульфату натрію

у присутності крохмалю до знебарвлювання. Одночасно проводять контрольний дослід без наважки смоли.

Масову частку метилольних груп і формальдегіду у перерахунку на формальдегід, %, визначають за формулою:

$$x_1 = (V_1 - V_2) \cdot k \cdot 0,0015 \cdot 250 \cdot 100 / 10 \cdot m = 3,75(V_1 - V_2) \cdot k / m,$$

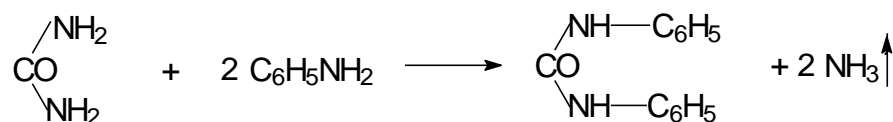
де V_1 і V_2 – об'єми 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування відповідно контрольного і аналізованого розчинів, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину тіосульфату натрію до точно 0,1 н.; 0,0015 – маса формальдегіду, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, г/мл; m – маса наважки смоли, г.

Масову частку метилольних груп x_2 , %, визначають за формулою:

$$x_2 = 31 \cdot (x_1 - \Phi_B) / 30 = 1,033 \cdot (x_1 - x),$$

де 31 і 30 – молекулярні маси відповідно метилольних груп і формальдегіду; x_1 – масова частка метилольних груп і формальдегіду (у перерахунку на формальдегід), %; Φ_B – масова частка вільного формальдегіду, %, визначена сульфідним способом (див. вище).

Сечовину вільну визначають на основі її взаємодії з аніліном, внаслідок чого утворюється дифенілсечовина – сполука нерозчинна у воді і в спирті



Дифенілсечовину відокремлюють від реакційної суміші і зважують. У круглодонну колбу із зворотним холодильником поміщують 2–5 г смоли, зваженої з похибкою не більше ніж 0,0002 г, додають 10-кратну (за масою) кількість аніліну і нагрівають на піщаній бані протягом 2 год. При цьому утворюється дифенілсечовина і виділяється аміак. Закінчення реакції визначають за припиненням виділення аміаку (вологий лакмусовий папірець, поміщений у трубку зворотного холодильника, не синіє). Вміст колби охолоджують, кристали дифенілсечовини, що виділились, відфільтровують через скляний пористий фільтр № 3 і промивають 4 чи 5 порціями охолодженого льодом етилового спирту (по 10 мл). Осад висушують за температури 100 ± 2 °С до постійної маси, охолоджують в ексікаторі і зважують з похибкою 0,0002 г.

Масову частку сечовини x , %, визначають за формулою:

$$x = 60,05 \cdot m_1 \cdot 100 / 212,25 \cdot m = 35,3 \cdot m_1 / m,$$

де 60,05 – молекулярна маса сечовини; m_1 – маса осаду, г; 212,25 – молекулярна маса дифенілсечовини; m – маса наважки смоли, г.

Поглинання дисперсії полімеру напівфабрикатом під час наповнювання-додублювання можна визначити двома способами. Згідно з першим – за різницею його кількості у вихідному і відпрацьованому технологічному розчині.

В таровану колбу об'ємом 100–150 мл і фарфорову чашку з 5–6 г промитого і висушеного річкового піску поміщують по 5 мл ретельно перемішаних вихідного і відпрацьованого розчинів. Залишок у колбі після випаровування розчину сушать у сушильній шафі до постійної маси за температури 95–100 °С. Вміст фарфорової чашки сушать у шафі протягом 2–3 год. за тієї ж температури, періодично перемішуючи пісок скляною паличкою.

Сушу пісочно-полімерну суміш переносять у паперову гільзу і екстрагують полімер дихлоретаном протягом 2 год. на приладі екстрагування жиркових речовин (2.4.2.3). Після чого розчинник відганяють, залишок сушать у сушильній шафі за умов наведених вище.

Поглинання полімерів напівфабрикатом, %, визначають за формулою:

$$П = (m_1 - m_2) / m_1,$$

де m_1 і m_2 – маса полімерів, що містяться у пробі вихідного і відпрацьованого технологічних розчинів, г (m_1 розраховується за кількістю полімерів у вихідній дисперсії).

Масову долю полімерів в напівфабрикаті, %, можна визначити за формулою:

$$x = (C_1 - C_2) \cdot V \cdot K_w \cdot 100 / (1000 \cdot m) = 0,1 \cdot \Delta C \cdot PK \cdot K_w,$$

де C_1 і C_2 – концентрація полімерів у вихідному і відпрацьованому розчинах, г/л; V – об'єм розчину, л; K_w – коефіцієнт, що враховує масову частку вологи напівфабрикату W , % [$K_w = 100 / (100 - W)$]; m – маса напівфабрикату, кг; 1000 – коефіцієнт переведення г в кг; PK – рідинний коефіцієнт, л/кг; $\Delta C = (m_1 - m_2) \cdot 1000 / 5$.

Другим спосіб аналізу поглинання полімерів напівфабрикатом заснований на висолюванні дисперсій і латексів хлоридом натрію. Для цього в хімічний стакан наливають по 100 мл відфільтрованого розчину, взятого до і після наповнювання, додають по 25 мл насиченого розчину хлориду натрію, добре перемішують і залишають на 15 хв. Для осадження полімеру. Осад полімеру, що випав, переносять кількісно на зважений фільтр і промивають гарячою дистильованою водою до негативної реакції на йон хлору з нітратом срібла. Потім залишки полімеру висушують у сушильній шафі за температури 95–100 °С до постійної маси.

Кількість поглинутого полімеру, %, визначають за формулою:

$$x = m_1/d_1 - m_2/d_2,$$

де m_1 і m_2 – маса полімерів, що містяться в осаді відповідно вихідного і відпрацьованого розчину, г; d_1 і d_2 – щільність вихідного і відпрацьованого розчину відповідно, г/мл.

Поглинання аміносмол чи карбамідуротропінового препарату напівфабрикатом визначають за азотом, що міститься у смолі, якщо не використовують синтетичний дубитель з вмістом азоту.

10 мл вихідної смоли поміщують піпеткою у мірну колбу об'ємом 250 мл і доводять об'єм розчину дистильованою водою до позначки. Відбирають 10 мл отриманого розчину і переносять у конічну термостійку колбу об'ємом 200 мл, додають 15 мл концентрованої сірчаної кислоти, кристалик сульфату міді й близько 2 г безводного сульфату калію. Вміст колби спалюють і визначають азот за способом К'ельдаля (2.4.2.3). Паралельно проводять контрольний дослід без смоли.

Вміст азоту x , г/л, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,014 \cdot 100 \cdot 1000 / 10 \cdot 10 = 14 \cdot V \cdot k,$$

де V , k , 0,014 – аналогічні значенням формули визначення масової частки азоту у сечовині.

Концентрацію препарату КУ в перерахунку на сечовину, x_1 , г/л, визначають за формулою:

$$x_1 = x / (0,46 + 0,40 \cdot a),$$

де x – вміст азоту, г/л; 0,46 – вміст азоту у технічній сечовині; 0,40 – вміст азоту в уротропіні; a – співвідношення маси уротропіну і сечовини у препараті (0,5...0,6).

2.4.4 Жирувальні матеріали

Жирувальні матеріали, що використовуються у шкіряному та хутровому виробництві, поділяють на чотири групи: природні жири й олії, продукти переробки природних жирів і олій, продукти переробки нафти та синтетичні жирувальні речовини, наприклад, синтетичні жирні кислоти СЖК (таблиця 2.15). Різні за природою жирувальні матеріали відрізняються за своїми характеристиками, тому для надання напівфабрикату необхідних експлуатаційних властивостей, як правило, використовують жирувальні суміші.

Таблиця 2.15 – Основні показники деяких жирів

Жир	Температура застигання, °С	Число		
		Кислотне, мг КОН/г	Йодне, г йоду/100 г	Омилення, мг КОН/г
Сало тваринне	27–45	5–25	35–70	190–200
Масло копитне	2–3	2–10	62–67	192–196
Риб'ячий жир	–	4,8	126,0	182,7
– – сульфований	–	12,09	75,0	172,0
Олія рицинова	– 16,0	1,6–5,0	82–91	–
Олії рослинні	–13–12	0,7–5,0	49–175	184–206
СЖК	–	94,5	3,5	90

Під час обробки рицинової олії концентрованою сірчаною кислотою, тобто сульфатування, отримують алізаринове масло – рідина жовтувато-коричневого кольору, добре розчинна у воді(1:10), стійка в кислотах, лугах і жорсткій воді. Сульфовані жири отримують обробкою жиру вальних матеріалів сульфітами чи бісульфітами з приєднанням сульфогрупи $-SO_3H$ безпосередньо до вуглецевого атому.

Синтетичні жирні кислоти (СЖК) отримують з нафти. Синтетичний жир – продукт етерифікації етиленгліколем СЖК різних фракцій.

Залежно від природи жирів, для їх характеристики і визначення придатності для жирування використовують різні показники. Однак можна виділити ряд показників, які характеризують більшість жирувальних матеріалів. Вони визначаються як фізичними, так і хімічними способами.

Відбирання проби жиру для аналізу необхідно виконувати відповідно до стандарту на випробовуваний матеріал. Перед аналізом пробу жиру ретельно перемішують. Якщо матеріал твердий, його розплавляють на водяній бані за температури, близькій до точки його плавлення, щоб запобігти втратам летких складових частин жиру, потім жир охолоджують при безперервному перемішуванні.

Нижче наведені способи визначення найзагальніших показників, що характеризують якість жирувальних матеріалів.

2.4.4.1 *Фізичні методи аналізу.* До них відносяться: визначення густини, масової частки вологи, температури плавлення (чи застигання) та краплепадиння, умовної в'язкості, показника переломлювання, числа вологоємності жирів.

Густина жирів та олій визначається ареометром, пікнометром чи за допомогою гідростатичних терезів, для речовин важчих за воду.

Густина рідких жирувальних речовин визначають за температури 15 чи 20 °С і відносять її до густини води за температури 4 °С (d_4^{15} чи d_4^{20}). У випадку, коли густину жирувальних матеріалів визначають при іншій температурі, на кожен градус вводять поправку 0,00065.

У виробничих умовах густину рідкого жиру можна визначити за допомогою ареометра.

Для визначення густини пікнометром (рисунок 2.8) спочатку встановлюють його водне число, тобто масу води в об'ємі пікнометра за температури визначення. Перед визначенням водного числа пікнометр ретельно промивають хромовою сумішшю, спиртом і дистильованою водою, сушать і зважують з абсолютною похибкою 0,0002 г. Потім за допомогою піпетки наповнюють його свіжо прокип'яченою і охолодженою до кімнатної температури дистильованою водою (пікнометр без капіляра наповнюють трохи вище позначки, а з капіляром – доверху). Наповнений пікнометр поміщують у термостат чи водяну баню з визначеною температурою. У водяній бані пікнометр укріплюють на корковому поплавці чи підвішують на скляній паличці, покладеній упоперек бані так, щоб більша частина пікнометра була занурена у воду.

Пікнометр витримують у термостаті чи на водяній бані протягом 30 хв. Коли рівень води в ньому перестане змінюватись, надлишок води відбирають піпеткою чи фільтрувальним папером, закривають пробкою, витирають зовні (краще ганчірочкою з льону) і зважують з абсолютною похибкою 0,0002 г.

Водне число пікнометра розраховують за формулою:

$$x = m_2 - m_1,$$

де m_2 – маса пікнометра з водою, г; m_1 – маса порожнього пікнометра, г.

Далі випробовуваний жирувальний матеріал фільтрують через паперовий складчастий фільтр за температури 50–60 °С. Чистий і сухий пікнометр обережно за допомогою піпетки наповнюють профільтрованим

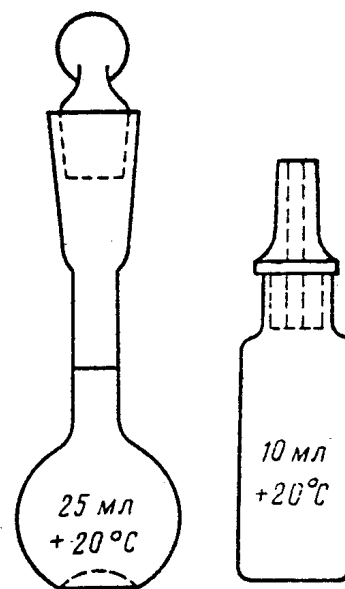


Рисунок 2.8 – Пікнометри без капіляра (ліворуч) та з капіляром (праворуч)

жирувальним матеріалом з деяким надлишком, поміщують у термостат чи водяну баню і витримують доти, доки рівень жирувального матеріалу не перестане змінюватись. Надлишок жирувального матеріалу відбирають фільтрувальним папером, згорнутим у тонку трубочку. Після цього пікнометр із жиром ретельно витирають ганчірочкою і зважують з абсолютною похибкою 0,0002 г.

Густина жирувального матеріалу розраховують за формулою:

$$d_{15}^{15} \text{ чи } d_{20}^{20} = (m_3 - m_1) / x,$$

де m_3 – маса пікнометра з жирувальним матеріалом, г; m_1 – маса порожнього пікнометра, г; x – водне число пікнометра.

Густина d_4^{15} знаходять за формулою:

$$d_4^{15} = 0,9991 \cdot d_{15}^{15},$$

де 0,9991 – густина води за температури 15 °С, г/мл; d_{15}^{15} – густина жирувального матеріалу за температури 15 °С, г/мл.

Для приведення d_{20}^{20} до d_4^{20} першу густина множать на 0,9972, тобто густина води за температури 20 °С.

На гідростатичних терезах визначають густина речовин важчих за воду. Визначення густини твердого жиру проводять таким чином. Шматочок розм'якшеного жиру перетворюють в кульку. У посудину гідростатичних терезів наливають водно-спиртову суміш густиною близько 0,9 г/мл і занурюють в неї заготовлену кульку. Додаючи в посудину воду чи спирт, добиваються такого положення, при якому кулька зависла в розчині – не опускається на дно і не спливає на поверхню. Потім вимірюють густина водно-спиртової суміші; ця густина буде відповідати густині випробовуваного жиру.

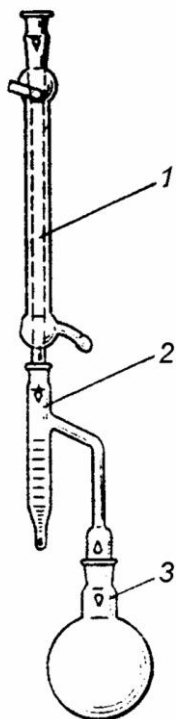


Рисунок 2.9 – Схема приладу для визначення вологи дистиляційним способом

Масова частка вологи визначається дистиляційним способом у середовищі безводного розчинника. Апарат має приймач-пастку об'ємом 10 мл (рисунок 2.9) з градуванням. Ціна поділки, мл: для об'єму 0...0,3 – 0,03; для об'єму 0,3...1,0 – 0,1; для об'єму 1,0...10,0 – 0,2.

У суху колбу 3 поміщують 100 г жирувального матеріалу, зваженого з похибкою не більше ніж 0,1 г.

Якщо матеріал містить води за 10 %-ків, наважку беруть з таким розрахунком, щоб з неї відігналось не більше 10 мл води. Потім приливають 100 мл розчинника, що не містить воду (ксилол, толуол тощо), опускають кілька скляних капілярів чи шматочків пемзи, неглазурованого фарфору; колбу з'єднують з приймачем-пасткою 2, зворотним холодильником 1 і нагрівають на плитці із закритою спіраллю до кипіння. Температуру регулюють таким чином, щоб з трубки холодильника у пастку стікало 2–4 краплі розчину за секунду. Якщо на стінках холодильника чи приймача-пастки затримались краплі води, їх зштовхують донизу скляною паличкою з гумовим наконечником.

Нагрівання колби припиняють, коли об'єм води у приймачі-пастці перестає збільшуватись, а шар розчинника (верхній) стає повністю прозорим. Після охолодження до кімнатної температури апарат розбирають і відзначають об'єм води у пастці. Масову частку води у жирувальному матеріалі, %, визначають за формулою:

$$W = 100 \cdot V / m,$$

де V – об'єм води у приймачі-пастці, мл; m – маса наважки жирувального матеріалу, г.

Температура плавлення (застигання) – температура, при якій жир стає прозорим – визначається у капілярі діаметром 1,5 мм. У такий капіляр набирають розплавлений і попередньо профільтрований жир висотою стовпчика близько 20 мм і залишають протягом 1 год на льоду. Після охолодження капіляр обрізують, залишаючи стовпчик жиру висотою близько 10 мм, потім прикріплюють тонким гумовим кільцем до термометра так, щоб стовпчик жиру був на одному рівні з ртутним стовпчиком. Термометр з капіляром поміщують у широку пробірку через отвір пробки.

Пробірку за допомогою штатива укріплюють у хімічну склянку з водою так, щоб рівень води був вище верхнього краю капіляра. Воду в склянці нагрівають при перемішуванні з швидкістю не більше ніж 2 °С/хв. Спостереження ведуть на темному фоні, для цього за склянкою укріплюють чорний папір чи пластинку. У момент, коли жир стає прозорим, відмічають температуру *краплепадіння* – температура, при якій від твердого жиру, що рівномірно обігрівается, під вагою власної маси відокремлюється перша крапля жиру. Для цього використовується прилад, що складається з термометра 1 (рисунок 2.10), гільзи 2, чашечки 3, виготовленої з латуні чи скла і має нижній отвір діаметром $3 \pm 0,1$ мм.

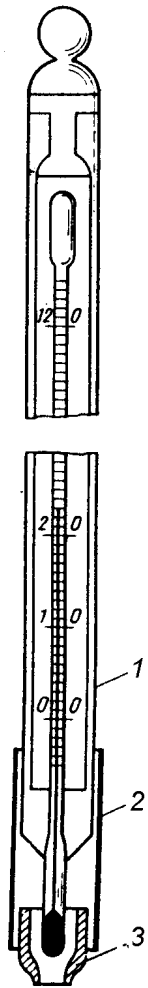


Рисунок 2.10 –
Схема приладу для
визначення
температури
краплепадіння

Чашечку приладу заповнюють випробовуваним матеріалом. Якщо матеріал пастоподібний, його вдавлюють у чашечку шпателем так, щоб у ній не залишилось бульбашок повітря. Якщо матеріал твердий при кімнатній температурі, його розплавляють і потім заповнюють чашечку, встановлену на гладку металічну чи скляну поверхню, на якій витримують до загустіння. Чашечку із жирувальним матеріалом поміщують у гільзу. Жир, що виступив при цьому з нижнього отвору, знімають ножем.

Підготовлений таким чином прилад за допомогою пробки вставляють у пробірку діаметром 40–45 мм і довжиною 180–200 мм так, щоб нижній край чашечки містився на відстані 25 мм від кружальця паперу на дні пробірки. Пробірку поміщують і за допомогою штатива закріплюють у склянці з водою чи гліцерином так, щоб вона не торкалась дна і стінок. Стакан нагрівають на електричній плитці чи газовій горілці так, щоб температура підвищувалась із швидкістю $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. За термометром фіксують температуру падіння першої краплі на дно пробірки.

Умовна в'язкість визначається як частка від ділення тривалості витікання (в секундах) 200 мл випробовуваного жиру на тривалість витікання того ж об'єму води за температури $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Умовну в'язкість визначають на віскозиметрі ВУ (рисунок 2.11). У кришці його внутрішньої посудини є два отвори. Через центральний отвір проходить штифт, що закриває спускний отвір трубки, через який витікає жирувальний матеріал. В інший отвір вставляють термометр для вимірювання температури жирувального матеріалу T_1 .

Зовнішня посудина слугує банею для підтримування постійної температури протягом усього досліду. Температура розчину в зовнішній посудині визначається за допомогою термометра T_2 . При необхідності баню нагрівають газовою горілкою.

Віскозиметр встановлюють в горизонтальне положення по розчині у внутрішній посудині за допомогою гвинтів основи триніжка. Під віскозиметр ставлять колбу з позначкою 200 мл.

Перед початком випробовування внутрішню посудину і спускний отвір ретельно промивають петролейним ефіром чи спиртом і етиловим ефіром. Потім у неї наливають 250 мл дистильованої води температурою 20 °С. Баню заповнюють водою такої температури, щоб під час визначення показання термометрів T_1 і T_2 були однаковими. За цих умов відкривають спускний отвір підніманням штифта і пускають в хід секундомір. Коли рівень розчину у вимірювальній колбі досягне позначки, що відповідає 200 мл, секундомір зупиняють і відлічують час, протягом якого витікає 200 мл води. Цей час встановлюють як середнє арифметичне з 3-х повторних визначень, які повинні відрізнятись одне від одного не більше, ніж на 0,5 с.

Внутрішню посудину знову промивають петролейним ефіром чи спиртом і етиловим ефіром. Після висушування в неї поміщують 200 мл випробовуваного жирувального матеріалу, добиваються однакових показань термометрів (T_1 і T_2), рівних температурі досліду. Потім визначають тривалість витікання 200 мл жирувального матеріалу, як показано вище. За час витікання приймають середнє арифметичне трьох результатів повторних визначень.

Умовну в'язкість жирувальних матеріалів розраховують за формулою:

$$B_y = \tau / \tau_0,$$

де τ і τ_0 – відповідно час витікання жиру і води, с.

Показник переломлення – відношення синусів кута падіння світла на поверхню поділу двох середовищ до кута переломлення світла – є одним з показників, що дозволяє оцінити чистоту жиру чи жирувального матеріалу. Для даної речовини показник переломлення є

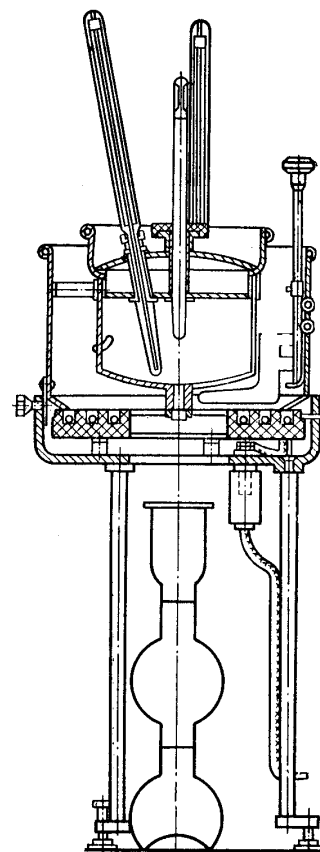


Рисунок 2.11 – Схема віскозиметра ВУ

постійною величиною. Він залежить від температури і довжини хвилі світла, що падає.

Показник переломлення рідких жирувальних матеріалів визначають за допомогою універсального рефрактометра РЛУ (рисунок 2.12). У рефрактометрі розрізняють верхню 1 і нижню 3 призми. Вони укріплені на одній вісі з алідадою 5, за допомогою якої обертаються навколо горизонтальної осі. Між призмами є зазор близько 0,15 мм, в який

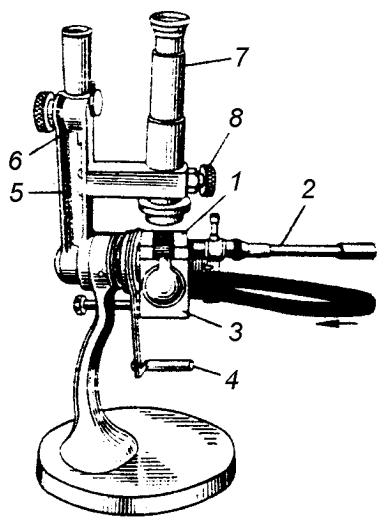


Рисунок 2.12 – Універсальний рефрактометр РЛУ

поміщують випробовувану речовину. Нижня призма слугує для освітлення, а верхня створює граничний кут переломлення чи повного внутрішнього відбиття. Призми поміщені в камери, що термостатуються, через які під час аналізу може циркулювати вода для підтримання необхідної температури. Вода надходить через отвір нижньої призми і виходить у отвір верхньої. Для вимірювання температури у верхній камері встановлений термометр 2. Окуляр з тубусом 7 слугує для спостереження за межею світла і тіні у верхній призмі. Тубус жорстко з'єднаний з сектором 6, що має поділки, які при повороті тубуса проходять через відзначення на алідаді. На вікно нижньої призми світло спрямовується дзеркалом 4.

При освітлюванні нижньої призми рефрактометра межа світла і тіні, внаслідок дисперсії світла, буде розмитою. Для усунення цього явища у рефрактометрі є компенсатор, до складу якого входять дві призми. Ці призми можна обертати у різних напрямках за допомогою маховичка 8, змінюючи при цьому дисперсію компенсатора і усуваючи кольорову гаму межі поділу.

Перед випробовуванням жирувальний матеріал ретельно перемішують і фільтрують. Через камери термостатування призм за допомогою термостата пропускають воду, що має температуру, близьку 20 °С.

Після встановлювання потрібної температури відкривають запор і нижню призму відводять від верхньої. Призми ретельно витирають спочатку ватою, змоченою петролейним ефіром, потім сухою м'якою тканиною з льону.

Рефрактометр перевіряють, визначаючи показник переломлення дистильованої води чи за допомогою спеціальних пластинок, що додаються до приладу. Для перевірки рефрактометра дистильованою

водою кілька її крапель наносять на призму і визначають показник переломлення. Отримані величини показника переломлення води порівнюються з наведеними даними залежно від температури, °С: 10 – 1,3350; 15 – 1,3338; 20 – 1,3329; 30 – 1,3320.

За допомогою спеціальних пластинок рефрактометр перевіряють у двох точках: близько 1,56 і 1,68. Для цього на поверхню призми наносять 1 чи 2 краплі монобромнафталіну і накладають пластинку полірованим боком так, щоб монобромнафталін розподілився по всій поверхні рівномірно, після чого визначають показник переломлення. Його вимірюють кілька разів, встановлюючи кожного разу пластинку заново і на свіжонанесену краплю монобромнафталіну. Середнє арифметичне з результатів цих вимірювань порівнюють з показником, зазначеним на пластинці. Якщо коефіцієнт шкали приладу відрізняється від показника переломлення контрольної пластинки не більше ніж на одиницю третього знаку, то вважають, що прилад встановлений правильно.

На нижню призму рефрактометра скляною паличкою, не торкнувшись призми, наносять кілька крапель випробовуваного жирувального матеріалу. Нижню призму присувають до верхньої, закріплюють її за допомогою запору і виставляють дзеркало та окуляр так, щоб у полі зору було виразно видно перетинання променів.

Обертанням маховичка компенсатора дисперсії встановлюють різку межу між темною і світлою ділянками поля зору, яку підводять у точку перетинання променів. Після цього за шкалою приладу відраховують показник переломлення за допомогою лупи. Відлік виконують 2 чи 3 рази з абсолютною похибкою 0,0002 після 5 хв з моменту встановлення температури і визначають середнє арифметичне значення отриманих величин.

Якщо визначення показника переломлення виконано за температури вище 20 °С, то приведення цього показника до температури 20 °С виконують за формулою:

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

де n^t – показник переломлення за температури дослідів; t – температура дослідів, °С; 0,00035 – зміна показника переломлення жирувального матеріалу при зміні температури на 1 °С.

Після закінчення визначення жирувальний матеріал витирають з поверхні призми сухою ватою, призму протирають ватою, змоченою ефіром, а потім сухою м'якою тканиною з льону.

2.4.4.2 *Хімічні способи аналізу.* Хімічні показники, як кислотне число, число омилення, неомилювані речовини, йодне і ефірне числа тощо найхарактерніші для природних жирів. Однак цими показниками користуються і для характеристики синтетичних жирувальних матеріалів, смол природного походження, восків.

Кислотне число – число міліграмів гідроксиду калію, необхідного для нейтралізації вільних кислот, що містяться в 1 г жирувального матеріалу – визначають способом нейтралізації. За кислотним числом можна робити висновок про чистоту жиру і ступінь його розкладання при зберіганні.

Вільні кислоти жиру нейтралізуються лугом зі спиртово-ефірного розчину аналізованої наважки. Для аналізу рослинних олій і тваринних жирів як розчинник використовують суміш 95 % етилового спирту із сірчанним ефіром; для аналізу синтетичного жиру і нафтопродуктів – суміш того ж спирту з петролейним ефіром. В обох випадках співвідношення ефіру і спирту 2:1. Суміш готують перед використанням і нейтралізують 0,1 н. розчином гідроксиду калію чи натрію в присутності фенолфталеїну до ледь помітного рожевого забарвлення.

Наважку жиру близько 5 г, взяту з абсолютною похибкою не більше нід 0,0002 г, поміщують у конічну колбу об'ємом 200–250 мл і розчиняють в 50 мл нейтралізованої спиртово-ефірної суміші. Якщо жир не розчинюється (повної прозорості отримати не вдається), то колбу нагрівають на водяній бані із зворотним холодильником до повного розчинення. Отриманий розчин охолоджують до кімнатної температури.

До розчину жиру додають 3–5 крапель індикатору 1 % спиртового розчину фенолфталеїну, перемішують і титрують 0,1 н. розчином гідроксиду калію чи натрію до появи слабо-рожевого забарвлення, що не зникає протягом 1 хв. Якщо при титруванні розчин мутніє, в колбу додають трохи спиртово-ефірної суміші до повного зникнення мутності і після перемішування продовжують титрування.

При титруванні темнозабарвлених жирів замість фенолфталеїну використовують 1 мл 1 % спиртового розчину тимолфталеїну, що дає в лужному середовищі блакитне, а в даному випадку блакитно-зелене чи брудно-зелене забарвлення.

Кислотне число жиру, мг КОН/г, розраховують за формулою:

$$КЧ = 5,611 \cdot V \cdot k / m,$$

де 5,611 – маса гідроксиду калію, що міститься в 1 мл 0,1 н. розчину, мг/мл; V – об'єм 0,1 н. розчину луку, витраченого на титрування, мл; k – поправковий

коефіцієнт для приведення розчину гідроксиду калію чи натрію до точно 0,1 н.; m – маса наважки жиру, г.

При титруванні розчинів жирів з невеликим кислотним числом (до 1) користуються мікробюреткою.

Число омилення – число міліграмів гідроксиду калію, необхідного для омилювання гліцеридів чи інших ефірів (зв'язаних жирних кислот) і нейтралізації вільних кислот, що містяться в 1 г жирувального матеріалу.

Омилювання виконують спиртовим розчином лугу, який готують таким чином. До 1 л етилового спирту (95 %) додають 3...5 г гідроксиду калію і кип'ятять зі зворотним холодильником протягом 2...3 год. Після цього в очищеному спирті розчиняють 30 г гідроксиду калію. Розчинові дають відстоятись в темному місці протягом 24 год. Потім прозору рідину зливають з осаду в пляшку з темного скла з притертою пробкою.

Титр спиртового розчину гідроксиду калію встановлюють за 0,5 н. розчином соляної кислоти, приготовленим з фіксаналу. Спиртові розчини лугів під час зберігання змінюють свій титр, тому поправковий коефіцієнт необхідно перевіряти контрольним титруванням.

У конічну колбу об'ємом 200...250 мл зважують близько 2 г випробовуваного жирувального матеріалу з абсолютною похибкою не більше ніж 0,0002 г і доливають з бюретки 25 мл спиртового розчину гідроксиду калію (близько 0,5 н.). До колби приєднують зворотний холодильник, занурюють її у водяну баню, що сильно кипить і витримують в ній протягом 60...90 хв, підтримуючи легке кипіння суміші. Кінець омилювання визначають по утворенню повністю прозорого і однорідного розчину (відсутність масляних крапель).

Паралельно в тих же умовах нагрівають 25 мл спиртового розчину гідроксиду калію (контрольний дослід).

Після припинення нагрівання в колби з основною і контрольною пробами додають по 0,5 мл фенолфталеїну чи тимолфталеїну і титрують гарячий розчин 0,5 н. соляною кислотою до зникнення рожевого чи блакитно-зеленого забарвлення. Різниця між кількістю кислоти, витраченої на титрування контрольної і основної проб, відповідає кількості гідроксиду калію, витраченого на нейтралізацію і омилювання жиру випробовуваного жирувального матеріалу.

Число омилення аналізованого жирувального матеріалу, мг КОН/г, розраховують за формулою:

$$ЧО = 28,055 \cdot (V - V_1) \cdot k / m,$$

де 28,055 – маса гідроксиду калію, що відповідає 1 мл 0,5 н. розчину соляної кислоти, мг/мл; V і V_1 – об'єми 0,5 н. розчину соляної кислоти, витраченої на титрування відповідно контрольного досліду і випробовуваного жирувального матеріалу, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації кислоти до точно 0,5 н.; m – наважка жирувального матеріалу, г.

Неомилювані речовини – нерозчинні у воді речовини, не реагують з лугом в умовах омилювання, але витягуються петролейним чи сірчанним ефіром з омиленого жирувального матеріалу. До неомилюваних речовин належать стеарини, високомолекулярні спирти, вуглеводні, а також специфічні речовини, що зумовлюють характерний смак, запах та колір жиру.

У конічну колбу об'ємом 200–250 мл поміщують близько 5 г жирувального матеріалу, зваженого з абсолютною похибкою не більше ніж 0,01г. Потім наливають в неї 50 мл 2 н. спиртового розчину гідроксиду калію, приєднують зворотний холодильник і омилюють жир під час кип'ятіння протягом 1 год на плитці з закритою спіраллю чи водяній бані. В суміш додають 50 мл дистильованої води і вміст колби ще раз нагрівають до кипіння.

Омилений жир охолоджують і переливають у ділильну лійку. Колбу ополіскують 2 чи 3 порціями петролейного ефіру (загальна витрата 50 мл) і зливають у ділильну лійку. Суміш у ділильній лійці струшують протягом 1 хв, щоб ефір добре змішався з розчином мила, і залишають стояти до поділу вмісту лійки на два шари.

Мильний шар, що утворився в нижній частині, переносять в іншу ділильну лійку, додають 50 мл петролейного ефіру, струшують, дають відстоятись, знову відокремлюють мильний шар і втретє екстрагують 50 мл петролейного ефіру. Якщо при струшуванні утворюється емульсія, то для її руйнування додають 5–10 мл спирту. Екстрагування неомилюваних речовин із спиртововодяного розчину петролейним ефіром завершують, коли крапля петролейної витяжки не буде залишати жирної плями на папері.

Ефірні витяжки неомилених речовин з'єднують і промивають спочатку 50 %-вим розчином етилового спирту, до якого додають трохи лугу, потім етиловим спиртом без лугу порціями по 25 мл до нейтральної реакції промивної розчину, розведеної 2–3 об'ємами води (проба фенолфталеїном).

Після відокремлення мила розчин неомилених речовин у петролейному ефірі переливають у таровану колбу, лійку двічі (по 10 мл) обполіскують петролейним ефіром і зливають його у ту ж колбу. З

отриманої витяжки петролейний ефір відганяють на водяній бані. Залишок з неомилюваними речовинами сушать при 100 °С до постійної маси.

Масову частку неомилюваних речовин в жирі x , %, розраховують за формулою:

$$x = 100 \cdot m / m_1,$$

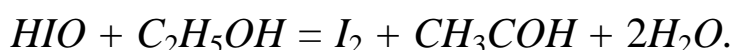
де m – маса залишку після висушування, г; m_1 – маса жирувального матеріалу, взята для аналізу, г.

Йодне число – кількість грамів йоду, що приєднується до 100 г жирувального матеріалу за місцем подвійних зв'язків – характеризує здатність жиру до окиснювання і дозволяє оцінити ступінь його окиснювання при зберіганні. Особливо велике значення має йодне число для жирів, що застосовуються в процесі жирового дублення.

Йод реагує з ненасиченими жирними кислотами дуже повільно. Для прискорення реакції застосовують суміш галогенів: хлор-йод, бром-йод чи йодноватисту кислоту. Тому існує кілька способів визначення йодного числа жирувальних матеріалів, застосування яких передбачено стандартами.

Спосіб Гюбля передбачає застосування суміші галогенів хлор-йод. Його використовують при аналізі жирів риб, морських ссавців, морських безхребетних тварин та продуктів їх переробки, а також при аналізі олій.

Для аналізу готують йодно-ртутний розчин, змішуванням окремо приготовлених спиртових розчинів хлориду ртуті (II) – сулеми і йоду (розчин Гюбля). 25 г йоду розчиняють в 500 мл 95 % етилового спирту і 30 г сулеми – в 500 мл 95 % етилового спирту. Обидва розчини зберігають в окремих посудинах з темного скла з притертими пробками і змішують в рівних об'ємах за 48 год. до початку аналізу, тому що титр свіжоприготовленого розчину йодистої ртуті швидко змінюється. Це пояснюється численністю реакцій, що перебігають після змішування розчинів сулеми і йоду:



Розчин Гюбля готують в об'ємі разового використання. При необхідності розчин сулеми перед змішуванням фільтрують.

Для визначення йодного числа за Гюблем у конічну колбу з пришліфованою пробкою об'ємом 500 мл вносять наважку

випробовуваного жиру з похибкою не більше ніж 0,0002 г приливають 10–20 мл хлороформу і струшують вміст колби до повного розчинення жиру. Потім з бюретки чи піпетки приливають 25 мл розчину Гюбля. Колбу закривають пробкою змоченою 10 % розчином йодиду калію, щоб не звітрювався йод. Суміш після цього повинна бути прозорою, інакше додають деяку кількість хлороформу. Після обережного перемішування обертанням у горизонтальній площині колбу залишають у темному місці за температури близько 20 °С. Якщо через 30 хв розчин сильно знебарвиться, то в колбу додають ще такий же об'єм розчину Гюбля, при якому суміш колби приймає первісне темно-коричневе забарвлення. Час настоювання випробовуваного жиру і його масу для аналізу встановлюють залежно від передбачуваного йодного числа (таблиця 2.16).

Таблиця 2.16 – Залежність тривалості настоювання від маси і йодного числа жирувального матеріалу

Йодне число, г I ₂ / 100 г	Маса наважки, г	Тривалість настоювання, год.
5–20 включно	1,0	6
20–50 –"–	0,6	8
50–100 –"–	0,3	12
100–150 –"–	0,2	18
150–200 –"–	0,15	24
За 200	0,1	24

Для встановлення кількості йоду, що міститься в розчині Гюбля, одночасно з першим дослідом ставлять при тих самих умовах другий (контрольний) дослід без наважки жирувального матеріалу. Якщо при настоюванні випадає червоний осад йодиду ртуті, необхідно долити розчину йодиду калію (10 %) до розчинення осаду, що випав (15–20 мл). Такий же об'єм розчину йодиду калію доливають і в колбу контрольного дослід.

Після цього в обидві колби приливають по 100 мл дистильованої води. При постійному струшуванні вміст обох колб титрують 0,1 н. розчином тіосульфату натрію до слабо-жовтого (солом'яного) забарвлення. Потім додають 1–2 мл 1 % розчину крохмалю і продовжують титрування до повного зникнення синього забарвлення.

Йодне число, г йоду на 100 г жиру, визначають за формулою:

$$ЙЧ = (V_1 - V_2) \cdot k \cdot 0,01269 \cdot 100 / m = 1,269(V_1 - V_2) \cdot k / m,$$

де V_1 і V_2 – об'єми 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування у контрольному і основному дослідах відповідно, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації тіосульфату натрію до точно 0,1 н.; 0,01269 – маса йоду, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, г/мл; m – маса наважки жирувального матеріалу, г.

У виробничих умовах можна застосовувати *спосіб визначення йодного числа спиртовим розчином йоду*. Він утворює з водою йодноватисту кислоту: $I_2 + H_2O \rightarrow HIO + HI$. Йодноватиста кислота вступає у реакцію з ненасиченими кислотами швидше, ніж вільний йод.

Спиртовий розчин йоду додають у надлишку, який потім титрують розчином тіосульфату натрію.

Близько 0,2 г жиру, взятого з абсолютною похибкою не більше ніж 0,0002 г, поміщують у суху конічну колбу об'ємом 500 мл з пришліфованою скляною чи добре підігнутою гумовою пробкою. У колбу вливають 10 мл спиртовоефірної суміші і зміст перемішують до повного розчинення жиру. Потім додають 20 мл 0,2 н. спиртового розчину йоду, перемішують і швидко вливають 250 мл дистильованої води.

Колбу щільно закривають пробкою, енергійно струшують і відразу ж титрують надлишковий йод 0,1 н. розчином тіосульфату натрію. Перші 10...15 мл розчину тіосульфату натрію вливають швидко, а потім – із звичайною швидкістю. Наприкінці титрування додають 2...3 мл розчину крохмалю і титрують при енергійному струшуванні до повного зникнення синього забарвлення. Паралельно проводять контрольний дослід з тими ж реактивами і в тих же умовах, що й основний, але без аналізованого жиру. Йодне число визначають за вище наведеною формулою.

Ефірне число – число міліграмів гідроксиду калію, необхідного для омилення гліцеридів, що містяться в 1 г жиру – дає уявлення про кількість зв'язаних кислот у жирі.

Ефірне число знаходять за різницею між кислотним числом і числом омилення:

$$EC = CO - KC.$$

Визначення жиру і емульгатора в їх суміші засноване на відмінності розчинності цих компонентів жирувальної композиції. Так, емульгатор розчиняється у воді і спиртових розчинниках і не розчинюється у неполярних органічних розчинниках. Жир розчинюється у полярних органічних розчинниках і не розчинюється у воді. Однак емульгатор утруднює чітке розшарування води і органічного розчинника.

Використання спиртових розчинів знижує йонізацію активних груп емульгатора і полегшує розшарування.

Близько 2 г жирувальної композиції зважують з похибкою не більше ніж 0,0002 г, обробляють у стакані 25 мл петролейного ефіру і переносять у ділильну лійку. Стакан обполіскують 2 чи 3 рази невеликими порціями (25 мл) 70 % етилового спирту, який зливають у ту ж ділильну лійку. Суміш у ділильній лійці струшують протягом 5 хв і витримують у спокої до розшарування. Спиртову фазу (нижню) зливають у другу лійку, доливають до неї ще 25 мл петролейного ефіру і знову струшують протягом 5 хв. Після нового розшарування спиртовий шар зливають у суху, попередньо таровану колбу з похибкою не більше ніж 0,0002 г.

Об'єднані ефірні витяжки знову струшують з 20 мл 70 % етилового спирту. Після поділу шарів спиртову фазу зливають у колбу до першої спиртової витяжки і потім відганяють розчинник на водяній бані чи на плитці із закритою спіраллю. Залишок досушують за температури 102 ± 2 °С до постійної маси і після остигання в ексікаторі зважують з похибкою не більше ніж 0,0002 г. Сухий залишок являє собою *емульгуючу складову композиції*, здатну емульгуватись, масову частку якої, %, визначають за формулою:

$$x = 100 \cdot m / m_1,$$

де m_1 – маса сухого залишку, г; m – наважка жирувальної композиції, г.

Ефірні витяжки зливають у суху, попередньо зважену колбу, відганяють петролейний ефір і висушують залишок протягом 1 год. за температури 102 ± 2 °С. Сухий залишок являє собою *емульговану (жирову) складову композиції*, масову частку якої розраховують за наведеною вище формулою.

Вуглеводні в синтетичному жирі визначають на хроматографічній колонці за допомогою силікагелю АСКГ. Колонка являє собою скляну трубку діаметром 15–16 мм і заввишки 600–700 мм. Верхня частина трубки може бути розширеною і мати вигляд кулі діаметром 22 мм; нижня частина трубки закінчується носиком для стікання крапель.

У нижню частину колонки поміщують шматочок гігроскопічної вати і засипають силікагель. Ущільнюють його постукуванням по колонці скляною паличкою з надітою на неї гумовою трубкою до тих пір, доки рівень силікагелю перестане змінюватись. При достатньому ущільненні в колонку входить близько 60 г силікагелю. Після заповнення колонки силікагель змочують 10–15 мл петролейного ефіру.

Наважку жиру масою 2–6 г, взяту з похибкою не більше 0,0002 г, розчиняють в 10–15 мл петролейного ефіру і по стінці заливають у колонку. Стаканчик обполіскують 15–20 мл ефіру і зливають у колонку. Потім за допомогою ділильної лійки додають краплями протягом 2 год. ще 100–150 мл ефіру.

Екстракт вуглеводнів збирають у суху таровану колбу. Розчинник відганяють на водяній бані, залишок висушують за температури 60–70 °С. Перший період сушіння триває 1,5 год, наступні – 20 хв. Колбу охолоджують в ексикаторі над хлоридом кальцію і зважують. Висушування вважається закінченим, коли різниця в масі двох послідовних зважувань не буде перебільшувати 0,001 г.

Масову частку вуглеводнів, %, визначають за формулою:

$$x = 100 \cdot m / m_1,$$

де m_1 – маса сухого залишку у колбі, г; m – маса наважки жиру, г.

Для кожного визначення колонку заповнюють свіжепрожареним протягом 1 год. за температури 550 °С чи регенованим силікагелем. Для регенерації відпрацьований силікагель висипають у скляну посудину і промивають етиловим ефіром 3 рази при перемішуванні. Промитий силікагель висушують до повного видалення слідів ефіру і прожарюють у муфельній печі за температури 500–550 °С доти, доки весь силікагель не набуде початкового кольору. Перед застосуванням силікагель прожарюють повторно.

2.4.5 Органічні барвники

Для фарбування шкіри та хутра використовують основні, кислотні, металокомплексні, прямі, а також кубові, активні й окиснювальні барвники. Найважливішу групу складають кислотні барвники. Кислотні метало місткі барвники з складом комплексу 1:1 і 1:2 володіють спорідненістю до шкір хромового, рослинного і комбінованого дублення, причому барвники складу 1:2 фарбують шкіру із нейтральних і слабо лужних розчинів. Прямі барвники, молекулярна маса яких є більшою ніж кислотних, не проникають в товщу шкіри, а фіксуються в основному на її поверхні.

Відмінність прямих барвників від кислотних і лужних визначають різними методами якісного аналізу. До 0,1 % розчину випробовуваного барвника додають 3–5 крапель розчину, що містить по 10 г таніну і ацетату натрію в 200 мл дистильованої води. При цьому лужні барвники

випадають в осад. Крім того, прямі й кислотні барвники осаджуються з розчину лужними барвниками. Для їх ідентифікації використовують реакції взаємодії з сірчаною кислотою і карбонатом натрію. Сірчана кислота осаджує прямі барвники, карбонат натрію – лужні, а кислотні барвники не дають осаду як з сірчаною кислотою, так і з карбонатом натрію.

Основні барвники утворюють на шкірі яскраві забарвлення, які, однак, недостатньо стійкі, особливо до дії світла. Їх, звичайно, використовують після рослинного дублення для поглиблення забарвлення шкіри після фарбування кислотними чи прямими барвниками.

Активні барвники здатні утворювати з колагеном міцні ковалентні зв'язки. Кубові й окиснювальні барвники використовуються для фарбування хутра. Для окиснювального фарбування застосовують також напівпродукти, такі як фенол, резорцин, пірокатехін, пірогалол. Як окиснювач використовують пероксид водню. Найрівномірніше окиснення проходить за рН 8,0–8,5. Додавання до технологічного розчину ПАР сприяє кращій дифузії барвників в товщу волосу.

Забарвлення, що їх набувають під час фарбування шкіра та хутро характеризуються кольором, тоном (інтенсивністю) і яскравістю. Колір – це основна ознака забарвлення, за якою матеріал відрізняється від нефарбованого. Наприклад: червоний, коричневий, чорний. За тоном чи інтенсивністю забарвлення може бути слабким, середнім і сильним (темного тону). Яскравість забарвлення визначається чистотою кольору чи кількістю сірого кольору, що міститься в основному кольорі.

Відтінок характеризує невеликі відхилення від основного кольору. Так коричневий колір може мати червонуватий чи маслиновий відтінки, чорний колір може мати синюватий, зеленуватий, червонуватий відтінки, тощо.

Основою найменування органічних барвників є їх технічна класифікація, за якою для фарбування шкіри, хутра та шубної овчини використовуються барвники таких класів: прямі, кислотні, аніонні, лужні, протравні (хромові), металовмісні, дисперсні, барвники для хутра, для шубної овчини тощо.

Найменування барвників звичайно складається з двох слів, що вказують належність барвника до того чи іншого класу і колір створюваного ним забарвлення, а також літерних індексів, що вказують на відтінок: Ж – жовтуватий; С – синюватий; З – зеленуватий; К – червонуватий. Більш різко виражені відтінки позначають цифрами: 2Ж, 4К, тощо.

Індекси відтінків, мають такі значення: М указує, що в молекулі барвника є комплекснозв'язаний атом металу; Х – забарвлення може бути закріплене солями хрому, Ш – для фарбування шубної овчини. Наприклад, назва “барвник кислотний синій КМШ” означає, що барвник має червонуватий відтінок, металокомплексний і призначений для фарбування шубної овчини. В назвах активних і кубових барвників індекс Ш вказує на рекомендацію для фарбування шерсті, М у барвників російського виробництва – хутра. Наприклад, кубовий червоно-коричневий 4ЖМ.

Напівпродукти для хутра мають відмінні найменування. Наприклад, у назві “коричневий для хутра А” літера А указує на хімічну назву барвника – амінофенол.

2.4.5.1 Основні показники органічних барвників. Однорідність барвників визначають за допомогою смужки фільтрувального паперу марки ФОБ розміром 6 × 20 см, яку просочують теплою водою (30 °С) на 2/3 її довжини. Після чого смужку паперу виймають і через деякий час, коли вода повністю стече, з кінця скальпеля на відстані 10 см на неї здувають випробовуваний барвник. Барвник вважається однорідним, якщо в ньому відсутні вкраплення інших за кольором барвників.

Основні показники властивостей деяких барвників для хромового напівфабрикату наведені в таблиці 2.17.

Розчинність барвників у воді визначають за температури 20 чи 60 °С. Для цього знаходять оптимальну наважку барвника, при якій розчинність у воді досягає максимуму. Наважку 3 г випробовуваного барвника, взяту з похибкою не більше ніж 0,01 г, поміщують у скляний стакан об'ємом 150 мл і позначкою 100 мл. До позначки доливають воду температурою 20 °С. Стакан накривають годинниковим склом, його вміст кип'ятять протягом 2 хв, а потім охолоджують до температури 20 чи 60 °С. Краплю отриманого розчину барвника наносять піпеткою з висоти 1 см на беззольний фільтр “синя стрічка”. Якщо на фільтрі утворюється зафарбована пляма з відкладеним у центрі осадом (неповне розчинення барвника) чи із рівномірно розподіленим забарвленням, то дослід повторюють відповідно з меншою (2 і 1 г) чи з більшою (4 і 5 г) наважками. Розчинність барвника у воді оцінюють у балах: до 10 г/л – 1; 10–20 г/л – 2; 20–30 г/л – 3; 30–40 г/л – 4; за 40 г/л – 5.

Стійкість барвників до дії жорсткої води визначають візуально, порівнюючи інтенсивність забарвлення розчинів барвника в жорсткій і дистильованій воді. Розчин барвника готують з випробовуваного барвника

масою близько 0,4 г, взятої з похибкою не більше 0,01 г. Наважку поміщують у фарфоровий стакан об'ємом 250 мл і доливають 200 мл води. Стакан накривають годинниковим склом і вміст його кип'ятять протягом 2 хв, а потім охолоджують до 20 °С.

Таблиця 2.17 – Основні властивості деяких барвників для шкіри

Показник	Кислотні			Прямі			Хромові кислотні			Активні		
	Жовтий К	Зелений 4Ж	Оранжевий	Жовтий К	Яскраво-оранжевий	Коричневий 2КХ	Жовтий К	Коричневий К	Оранжевий	Жовтий 3М	Зелений М	Оранжевий КМ
Розчинність, бали, за температури, °С: 20	2	4	4	5	1	3	5	5	2	4	3	5
60	2	5	5	5	2	–	5	5	3	5	3	5
Глибина профарбування	Ш	V	IV	I	I	I	II	II	II	I	I	Ш
Стійкість, бали, до дії кислоти	5	5	5	5	5	5	5	3	1	5	1	5
– луку	5	5	5	3	1	5	5	5	5	5	5	5
– жорсткої води	5	5	5	5	3	3	5	5	5	5	3	5
Стійкість забарвлення, бали, до сухого тертя	4-5	4	4	4	4	3	4	4	4	4	4	5
– мокрого тертя	4	3	3	3	2	4	4	3	3	3	3	4
– дії світла	5	4	2	4	3	1	4	3	5	5	5	4
– жирування	4	3	2	3	3	2	3	4	3	3	3	3
– перхлоретилену	5/5	4/5	4/5	4/5	4/4	–	4/5	4/5	4/4	5/5	5/5	5/5
– бутилацетату і етилового спирту	4	3	3	3	3	–	4	4	3	3	4	4
– дистильованої води	5	4	4	3	4	5	5	5	4	4	5	5

Вода жорсткістю 7,13 мг·екв./л повинна містити, мг/л: хлориду кальцію – 320 і сульфату магнію – 180, а вода жорсткістю 14,26 мг·екв./л – хлориду кальцію – 650 і сульфату магнію – 360.

В три мірних циліндри поміщують по 10 мл розчину випробовуваного барвника і доливають по 190 мл дистильованої води у

перший, води відповідно жорсткістю 7,13 і 14,26 мг-екв./л у 2-й і 3-й. Стійкість барвників оцінюють після відстоювання циліндрів протягом 1 год. за п'ятибальною системою, бали: 5 – розчин барвників не змінився у 2 і 3 циліндрах; 4 – спостерігається невеликий осад у 3 циліндрі; 3 – значний осад барвника у 3 циліндрі; 2 – незначний осад барвника чи зміна його кольору у 2 циліндрі і значний осад барвника у 3 циліндрі; 1 – значний осад барвника у 2 і 3 циліндрах.

Кислотостійкість (стійкість барвника до осадження з водяного розчину, до дії мурашиної та сірчаної кислот), *кислото-* та *луготривкість* (стійкість забарвлення водяного розчину барвника відповідно до дії мурашиної кислоти та кальцинованої соди).

Розчин барвника готують у вигляді 0,5 % розчину з 1 г наважки, взятої з похибкою не більше ніж 0,01 г. Її поміщують у скляний стакан об'ємом 250 мл, наливають 200 мл води кімнатної температури, накривають стакан годинниковим склом і вміст стакана кип'ятять протягом 2 хв, а потім охолоджують до температури 60 ± 2 °С.

У чотири пробірки, попередньо нагріті на водяній бані до температури 60 °С вміщують по 10 мл приготовленого розчину барвника. У пробірки додають по 0,5 мл: у першу – дистильованої води, у другу – розчину мурашиної кислоти, у третю – розчину сірчаної кислоти, у четверту – розчину кальцинованої соди. Концентрація цих реактивів складає 100 г/л. Вміст пробірок перемішують струшуванням. З кожної пробірки наносять по 3 краплі на паперовий фільтр з висоти 1 см так, щоб отримати 4 плями барвника, що стикаються, але окремі. Візуальний огляд фільтра проводять після висушування плям при кімнатній температурі протягом 2 год.

Кислотостійкість барвника оцінюють по кількості осаду на фільтрі за п'ятибальною системою: 5 – на фільтрі немає осаду барвника з 2 та 3 пробірок; 4 – незначний осад з третьої пробірки; 3 – значний осад барвника з 3 пробірки; 2 – незначний осад барвника з другої й значний – з третьої пробірки; 1 – значний осад барвника з другої та третьої пробірок.

Кислототривкість барвника оцінюють порівнюванням контрастності забарвлень плям, отриманих на фільтрі від розчину барвника з мурашиною кислотою і розчину барвника, що не містить кислоти зі шкалою сірих еталонів для визначення ступеню зміни початкового забарвлення. Оцінку виконують при денному розсіяному світлі (в кімнаті з вікнами на північ) чи джерелі світла не менше ніж 600 лк. Світло повинно падати на поверхню під кутом 45°, а напрямок

променю зору спостерігача повинен бути перпендикулярним до поверхні технологічних проб. Порівняння проб проводять на сірому фоні. Інтенсивність навколишнього поля повинна бути між 1 і 2 балами шкали сірих еталонів для оцінки забарвлення.

Кислототривкість оцінюють балом тієї пари сірих еталонів, контрастність яких буде однаковою з контрастністю забарвлених плям. Оцінка 5 балів означає вищу ступінь стійкості забарвлення і представлена двома ідентичними смужками сірого кольору, контраст між якими дорівнює нулю.

Оцінки 4, 3, 2, 1 балів представлені двома смугами, одна з яких ідентична смугам 5, а інші світліші, з контрастністю, що збільшується. Смуги повинні мати нейтральний сірий колір.

Луготривкість барвника оцінюють порівнянням контрастності забарвлень плям, отриманих на фільтрі від розчину барвника з карбонатом натрію і розчином барвника, що не містить карбонату натрію теж із шкалою сірих еталонів. Визначення проводять аналогічно визначенню кислототривкості.

Глибину профарбування визначають за способом паперової хроматографії з використанням контрольних барвників.

За першим способом у двох паперових фільтрах у центрі прорізають щілину довжиною 2 см. З іншого фільтра вирізають дві смужки розміром 2 × 6 см і їх кінці вставляють в підготовлені щілини фільтрів. На фільтри, на відстані 2 см від центру, наносять піпеткою по 1 краплі 0,5 % розчину випробовуваного барвника, приготовленого як описано вище. Кінець смужки одного фільтра занурюють в стаканчик, що містить 25 мл дистильованої води, кінець смужки другого – в стаканчик, що містить 25 мл розчину хлориду натрію концентрацією 5 г/л. Стаканчики розташовують на дні пустого ексикатора і витримують до повного змочування фільтрів водою і розчином хлориду натрію.

Глибину профарбування визначають візуально за зовнішнім виглядом фільтрів і оцінюють таким чином.

Поверхнєве профарбування: на фільтрі під дією дистильованої води віялоподібний сегмент, зафарбований по всій площі; під дією хлориду натрію – зафарбована пляма з чіткими межами.

Середнє профарбування: під дією дистильованої води з'явився сегмент з яскраво вираженою верхньою ділянкою, нижня ділянка не зафарбована; у випадку розчину хлориду натрію – зафарбована пляма з розпливчатою верхньою ділянкою.

Глибоке профарбування: під дією дистильованої води – по верхньому краю сегменту зафарбована дуга; під дією хлориду натрію – віялоподібний зафарбований сегмент.

Для визначення глибини профарбування за допомогою контрольних барвників використовують лицьовий опойок, рукавичну шкіру після стругання чи велюр з опойка після шліфування.

Зразки шкіри перед фарбуванням замочують протягом 2 хв у дистильованій воді за температури 30–35 °С, віджимають на плюсовці (установка, що широко використовується у фарбувально-оздоблювальному виробництві) до вологості 50–60 % і зважують. Потім зразки лицьового опойка для фарбування основними барвниками повинні бути додатково оброблені в 1,0 % розчині таніну протягом 60 хв за температури 30–35 °С і РК – 5 й промиті холодною проточною водою протягом 15 хв.

Зразки лицьового опойка для фарбування прямими, кислотними, протравними і аніонними барвниками після зважування промивають у проточній воді за температури не вище 35 °С протягом 15 хв. Крім того, зразки лицьового опойка повинні бути додатково нейтралізовані розчином, що містить 1 % маси зразків карбонату натрію протягом 45 хв за температури 30–35 °С і РК – 5 й промиті у холодній проточній воді протягом 15 хв.

Зразки рукавичної шкіри повинні бути додатково оброблені протягом 60 хв за температури 35 °С і РК – 5 в розчині, що містить 1,5 % маси зразків нейногенного препарату типу ОП-10, промиті у холодній проточній воді, нейтралізовані протягом 15 хв за температури 30...35 °С і РК – 5 у розчині, що містить 0,5 % маси зразків карбонату натрію й промиті у холодній проточній воді протягом 15 хв.

Зразки велюру з опойка для фарбування прямими, кислотними, протравними і аніонними барвниками після зважування обробляють в розчині нейногенного препарату типу ОП-10 (2 % маси зразків) за температури 40 °С і РК – 5 протягом 2 год. при перемішуванні і протягом 10...12 год без перемішування та промиті у воді температурою 40 °С протягом 15 хв.

Для визначення глибини профарбування барвників жовтого, оранжевого, червоного, бордо та фіолетового кольорів використовують контрольні барвники синього і чорного кольорів, а при випробовуванні барвників синього, зеленого коричневого, сірого та чорного – контрольні барвники червоного кольору.

Як контрольні барвники для оцінки профарбування: поверхневого використовують кислотний червоний тривкий чи чорний К для алюмінію;

середнього – кислотний червоний 2С чи кислотний чисто-блакитний антрахіноновий К; глибокого – індикатор фуксин кислий (рубін С) чи індикатор індигокармін.

У три склянки вносять 0,5 %-й розчин випробовуваного барвника з розрахунку 0,5 % барвника маси зразка, що фарбується. У кожену склянку додають у тій же кількості 0,5 %-й розчин контрольного барвника (по одному з кожної групи). Потім у кожену склянку доливають воду температурою 60 °С до РК – 10 і занурюють по одному зразку шкіри. Фарбування проводять за допомогою механічної установки, що забезпечує автоматичне перемішування розчину і підтримування заданої температури (60 °С) протягом 50 хв. Профарбовані зразки промивають холодною проточною водою протягом 5 хв і сушать на повітрі при кімнатній температурі.

Глибина профарбування визначається візуально на косому зрізі лицьової поверхні зафарбованих зразків і оцінюється таким чином.

Поверхнєве профарбування: зріз зразка 1 має однокольорову смугу чи смугу двох кольорів, з яких верхній – колір випробовуваного барвника, нижній – колір контрольного барвника. Зрізи зразків 2 і 3 мають смуги двох кольорів, з яких верхній – колір випробовуваного барвника, нижній – колір контрольного барвника.

Середнє профарбування: зріз зразка 1 має смугу двох кольорів, де верхній – колір контрольного барвника, нижній – колір випробовуваного барвника. Зріз зразка 2 має однокольорову смугу. Зріз зразка 3 має смугу двох кольорів, де верхній – колір випробовуваного барвника, нижній – колір контрольного барвника.

Глибоке профарбування: зрізи зразків 1 і 2 мають смуги двох кольорів, де верхній – колір контрольного барвника, нижній – колір випробовуваного барвника. Зріз зразка 3 має однокольорову смугу чи смугу двох кольорів, де верхній – колір контрольного барвника, нижній – колір випробовуваного барвника.

Стійкість забарвлення до тертя (сухого, мокрого) визначають за допомогою приладу ПТ-4 (рисунок 2.13). Зразок повітряно-сухої бавовняної тканини розміром 5 × 5 см натягують на корок 3 приладу і закріплюють затискним кільцем 4. Зразок пофарбованої шкіри розміром 5 × 18 см поміщують на столик 2 приладу лицьовим боком догори таким чином, щоб випробовуванню підлягала половина зразка, і у натягнутому стані затискають кільцем. Тертя бавовняної тканини об поверхню випробовуваного пофарбованого зразка шкіри створюється при

переміщенні столика за допомогою рукоятки 1 на відстань 10 см по 5 разів в прямому і зворотному напрямках. Загальне навантаження корка на столик становить 9,8 Н.

Для випробовування стійкості забарвлення до мокрого тертя зразок бавовняної тканини змочують дистильованою водою і віджимають на плюсовці так, щоб маса зразка в 2 рази перебільшувала масу повітряно-сухого зразка. Зразок шкіри на столику зсовують так, щоб випробовування проводити на тій половині зразка, яка ще не зазнала випробовування.

Визначення стійкості забарвлення до мокрого тертя проводять не раніше, ніж через 1 год після висушування до повітряно-сухого стану бавовняної тканини.

Стійкість до тертя оцінюють за ступенем зафарбування бавовняної тканини за шкалою сірих еталонів. Шкала для визначення ступеня зафарбування білих матеріалів складається з п'яти пар смуг, які дозволяють оцінювати зафарбування від 5 до 1 балу. Оцінка 5 означає вищу ступінь стійкості забарвлення і представлена двома смугами білого кольору, контраст між якими дорівнює нулю.

Оцінки 4, 3, 2, 1 бал представлені у вигляді двох смуг, одна з яких білого кольору ідентична смугам 5 балів, друга – сірого кольору з контрастністю, що збільшується. Смуги повинні бути білими чи нейтрально сірими.

Умови освітлення і спостереження описані вище (див. кислототривкість). Зразки бавовняної тканини до і після випробовування розміщують поруч в одній площині з орієнтацією в одному напрямку. Стійкість забарвлення до будь-яких впливів оцінюють балами тієї пари сірих еталонів, контраст яких визнається однаковим з контрастом між технологічними пробами до і після випробування чи між зразками тканини, що не підлягала випробовуванню і після нього. Якщо контраст перебуває між двома найближчими еталонами шкали, то стійкість такого зафарбовування оцінюють двома балами, наприклад 5-4. Ця оцінка означає, що забарвлення має стійкість меншу, ніж еталон 5 балу, але більшу, ніж еталон 4 балу.

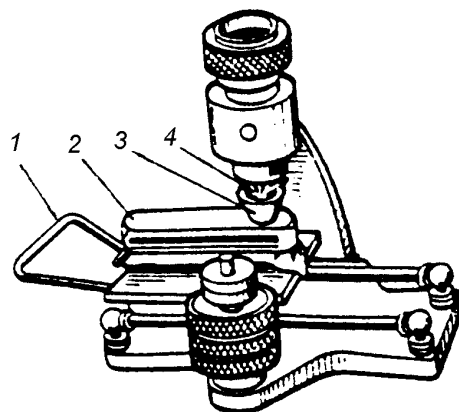


Рисунок 2.13 – Прилад ПТ-4

Стійкість забарвлення до прання визначають на рукавичній шкірі. Для цього вирізують по два зразки зафарбованої шкіри, бавовняної та шерстяної тканин розміром $3,6 \times 5,0$ см і розкладають їх таким чином: один зразок шкіри між двома бавовняними зразками, інший – між двома шерстяними зразками. Розкладені зразки зшивають по периметру, зважують з похибкою не більше 0,01 г, поміщують кожний в окрему склянку з розчином прального порошку концентрації 0,5 г/мл чи триетаноламінової солі лаурилсульфату з вмістом основної речовини 40 ± 2 %, що має температуру 40 ± 2 °С. Співвідношення маси випробовуваного зшитого зразка до об'єму розчину 1:50. Прання зшитих зразків виконують при безперервному перемішуванні протягом 30 хв. Потім зразки промивають холодною водою протягом 5–10 хв, віджимають, шви розпарюють і сушать.

Стійкість забарвлення до прання оцінюють за шкалою сірих еталонів у балах окремо для кожного зразка. Шкіру трохи розминають вручну. При оцінці беруть до уваги зміну забарвлення лицьового і бахтармяного боків зразка шкіри і ступінь зафарбовування того боку допоміжного матеріалу, який був повернений при випробовуванні до зафарбованого зразка шкіри.

Запис результатів випробовування в балах для лицьового і бахтармяного боку проводять у такій послідовності: оцінка зміни забарвлення поверхні шкіри; оцінка ступеню зафарбовування бавовняної тканини; оцінка ступеню зафарбовування шерстяної тканини. Наприклад, для лицьового боку – 5/4/3; бахтармяного боку – 4/3/3.

Стійкість забарвлення до хімічного чищення визначають на велюрі з опойка. Зразки розміром $3,6 \times 5,0$ см випробовуваних шкір поміщують між двома бавовняними зразками, зшивають по периметру і зважують з похибкою не більше ніж 0,01 г.

Зшиті зразки (три) поміщують у три скляні стакани, що містять один з розчинників (спирт етиловий, уайт-спирит, трихлор- чи тетрахлоретилен). Співвідношення маси зшитого зразка і об'єму розчинника 1 : 40. Зразки обробляють протягом 30 хв за температури 20 ± 2 °С і періодичному помішуванні (через 2 хв) скляною паличкою; при цьому зразки притискають до стінки стакана. Потім зразки віджимають, сушать і розпорюють.

Стійкість забарвлення до хімічного чищення оцінюють окремо для кожного зразка в балах, як і стійкість забарвлення до прання.

Стійкість забарвлення до дії розчинників. Із фарбованої шкіри вирізують три зразки масою близько 0,5 г, зважують їх з похибкою не більше 0,01 г і поміщують кожний у пробірку, що містить один з

розчинників (етиловий спирт, уайт-спирит, трихлоретилен). Співвідношення маси зразка і об'єму розчинника 1:40.

Пробірки закривають пробками і зразки обробляють протягом 30 хв за температури 20 ± 2 °С і періодичному струшуванні вручну, а потім залишають у спокої протягом 24 год. при тій же температурі.

Стійкість забарвлення до дії розчинників визначають візуально (для кожного розчинника окремо) і оцінюють у балах за зовнішнім виглядом розчинника: 5 – розчинник не забарвлений; 4 – незначно забарвлений; 3 – дещо забарвлений; 2 – сильно забарвлений; 1 – дуже сильно забарвлений.

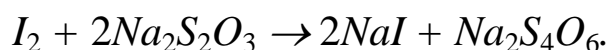
2.4.5.2 Окиснювальні та кубові барвники. Напівпродукти окиснювальних барвників поступово замінюються кислотними барвниками, однак все ще мають ширше застосування для фарбування волосяного покриву хутра. Під час фарбування ароматичні аміни, амінофеноли і оксибензоли, що являють собою безбарвні сполуки у чистому стані, під дією окиснювачів утворюють у волоссі зафарбовані сполуки, нерозчинні у воді. Склад напівпродуктів підбирають залежно від необхідного кольору.

Окиснювальному фарбуванню передують *протравлення*, від якого залежить поглинання окиснювальних барвників. Широке застосування отримало протравлення біхроматом калію чи натрію в кислому середовищі. Використовують також солі міді й заліза (II).

Дихромат калію (натрію) в робочому розчині визначають відповідно з методикою, наведеною в (2.3.2.1).

Сульфат міді в технологічному розчині визначають в 10 мл випробовуваного розчину, який вносять у конічну колбу об'ємом 250 мл і додають 10 мл 10 % розчину йодиду калію. Колбу закривають годинниковим склом і залишають на 10 хв у темному місці.

Йод, що виділився, титрують 0,1 н. розчином тіосульфату натрію у присутності крохмалю до зникнення синього забарвлення.



Концентрацію сульфату міді, г/л, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,0250 \cdot 1000 / 10 = 2,5 \cdot V \cdot k,$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину тіосульфату натрію до 0,1 н.; 0,0250 – маса сульфату міді, що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, г/мл.

Сульфат заліза (II) у технологічному розчині визначають таким чином. У конічну колбу об'ємом 250 мл поміщують піпеткою 10 мл випробовуваного розчину із вмістом $FeSO_4$ 1–5 г/л, додають 10 мл сірчаної кислоти розведеної водою 1:4 і швидко титрують 0,1 н. розчином перманганату калію до появи рожевого забарвлення, що не зникає протягом 1 хв.



Концентрацію сульфату заліза (II), г/л, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,0152 \cdot 1000 / 10 = 1,52 \cdot V \cdot k,$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину перманганату калію, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину перманганату калію до точно 0,1 н.; 0,0152 – маса сульфату заліза (II), що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину перманганату калію, г/мл.

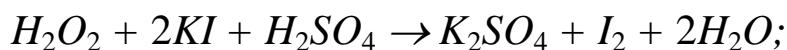
Кислоту в присутності дихромату калію у технологічному розчині визначають таким чином. У конічну колбу об'ємом 250 мл піпеткою поміщують 10 мл випробовуваного розчину і додають дистильованої води до 150 мл. Розчин кип'ятять і титрують 0,1 н. розчином гідроксиду натрію у присутності фенолфталеїну до появи слабо-рожевого забарвлення.

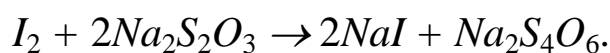
Концентрацію кислоти, г/л, (у перерахунку на сірчану) визначають за формулою:

$$x = (V_1 k_1 - V_2 k_2 / 3) \cdot 0,0049 \cdot 1000 / 10 = 0,49 \cdot (V_1 k_1 - V_2 k_2 / 3),$$

де V_1 – об'єм 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування кислоти і дихромату, мл; k_1 – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину гідроксиду натрію до точно 0,1 н.; V_2 – об'єм 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування дихромату, мл (див. 2.3.2.1); k_2 – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину тіосульфату натрію до точно 0,1 н.; 0,0049 – маса кислоти, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, г.

Пероксид водню у фарбувальному розчині визначають таким чином. У конічну колбу об'ємом 250 мл поміщують 10 мл відфільтрованого фарбувального розчину, додають 10 мл розчину сірчаної кислоти розведеної водою 1:4, 10 мл 10 % розчину йодиду калію і 2 чи 3 краплі 10 % розчину парамолібдаттетрагідрату амонію $[(NH_4)_2Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$. Колбу закривають годинниковим склом і залишають у темному місці. Через 10 хв йод, що виділився, титрують 0,1 н. розчином тіосульфату натрію у присутності крохмалю:





Концентрацію 30 % розчину пероксиду водню, мл/л, визначають за формулою:

$$x = V \cdot k \cdot 0,0017 \cdot 1000 \cdot 10 / 10 \cdot 30 = 0,17 \cdot V \cdot k / 3,$$

де V – об'єм 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину тіосульфату натрію до точно 0,1 н.; 0,0017 – маса пероксиду водню, що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, г/мл.

Якісний аналіз окиснювальних барвників. Готують 10 %-ві розчини хлорного заліза, метаванадату амонію, хлорного вапна (10 г хлорного вапна обробляють 100 мл дистильованої води протягом 1 год. при кімнатній температурі). Випробовуваний барвник масою 0,2 г розчиняють в 100 мл дистильованої води температурою близько 60 °С і відфільтровують від нерозчинного осаду. 5 мл приготовленого розчину барвника наливають у пробірку і поступово доливають в неї 5 мл одного із реагентів, зазначених в таблиці 2.18. Спостерігають зміну забарвлення розчину і утворення осаду відразу після додавання реактиву і через 5 хв.

Спосіб порівняльного фарбування окиснювальними барвниками передбачає фарбування випробовуваним і типовим зразками барвників у однакових умовах. Цей спосіб дозволяє визначити колористичні властивості випробовуваного барвника.

Порівняльне фарбування проводять на зразках хутра з волосяним покривом висотою 16 мм білого кроля І сорту нормального чи білої хутрової овчини напівтонкорунної стриженої. Розмір зразків 3 × 3 см. Для їх отримання на шкірну тканину шкурки наносять поздовжні й поперечні лінії на відстані 3 см одна від одної і вирізують зразки розміром 3 × 6 см, які перед фарбуванням розрізують на квадрати і позначають надрізами (для фарбування випробовуваним барвником, – одним, типовим, – двома). Один квадрат фарбують випробовуваним барвником, інший – типовим.

Для кожного аналізу готують чотири пари зразків. Всі зразки завантажують у стакан об'ємом 500 мл з розчином (50 мл на зразок розміром 3 × 3 см), що містить 10 мл 25 % розчину аміаку. Температура розчину 18–20 °С, тривалість обробки 2 год. при періодичному перемішуванні. Потім зразки промивають водою до нейтральної реакції за фенолфталеїном і віджимають. Два спарені зразки залишають для фарбування без протравлювання. Інші зразки попарно протравлюють за температури 18–20 °С протягом 16–18 год. з періодичним перемішуванням у відповідних розчинах, взятих у об'ємі 100 мл з додаванням оцтової кислоти 0,5 мл/л кожного розчину.

Таблиця 2.18 – Якісні реакції на окиснювальні барвники

Реагент	Барвник			
	чорний Д	коричневий А	резорцин	пірокатехін
Формалін	Осад білого кольору			
Метаванадат амонію			Фіолетово-червоне забарвлення у спиртовому розчині	
Хлорне вапно		Фіолетове забарвлення швидко переходить у зелене	Вишнево-коричнє забарвлення, переходить у жовте	Зелене забарвлення
Хлорного заліза	Зелене забарвлення переходить у фіолетове		Фіолетове забарвлення	Темно-зелене забарвлення переходить у синє
Концентрована сірчана кислота		Інтенсивно-синє забарвлення, при розведенні водою переходить у коричнє		
Перманганату калію		Синьо-фіолетове забарвлення		Зелений колір, що переходить у жовто-коричневий
Нітрат срібла				Осад зеленого кольору

Протравлювальний розчин повинен містити, г/л: дихромату калію – 1 (перший), сульфату заліза – 2 (другий), сульфату міді – 2 (третій). Після протравлювання зразки промивають водою протягом 10 хв і віджимають.

Фарбувальний розчин готують таким чином. 1 г випробовуваного барвника розчиняють у 200 мл гарячої води. Розчин доводять до кипіння і перемішують до повного розчинення барвника. Якщо залишився осад чи розчин мутний, то його фільтрують. Після охолодження його переносять у мірну колбу об'ємом 1 л, додають 10 мл 3 % пероксиду водню, доводять об'єм дистильованою водою до позначки і перемішують. Аналогічно готують розчин типового барвника. Але якщо барвник випускається у вигляді солі соляної чи сірчаної кислоти (наприклад, сірий для хутра ДА), то його переводять у луг додаванням 1 мл 25 % розчину аміаку.

Фарбування проводять у 8 чистих нумерованих стаканах об'ємом 150 мл. У перші чотири стакани наливають розчин випробовуваного барвника, а в інші 4 – розчин типового барвника (по 50 мл). У стакани № 1–4 поміщують зразки з одним надрізом відповідно непротравлений, протравлений дихроматом калію, сульфатом заліза і міді. У стакани № 5–8 поміщують зразки з двома надрізами у тому ж порядку.

Тривалість фарбування 5 год. за температури 30–32 °С. Температуру підтримують термостатуванням стаканів чи у водяній бані. Розчин із зразками перемішують протягом перших 10 хв безперервно, потім по 5...10 хв через кожну годину.

Фарбовані зразки промивають 30 хв проточною водою, віджимають, розправляють шкірною тканиною догори, підсушують 30 хв, потім м'якою щіткою змочують шкірну тканину розчином, що містить 100 г хлориду натрію і 50 г гліцерину на 1 л води. Зразки нанизують на нитку і сушать у сушильній шафі чи на повітрі, не допускаючи попадання прямого сонячного проміння. Потім їх відкочують з тирсою деревини твердих порід протягом 1 год.

Зразки порівнюють за інтенсивністю і відтінком забарвлення. Забарвлення випробовуваних зразків повинно бути ідентичним забарвленню зразків, що фарбовані типовим барвником. Зберігають зразки в спеціальному альбомі в наклеєному вигляді й темному місці.

Кубові барвники можна поділити на дві основні групи: індигоїдні та поліциклічні (антрохінонові). Оскільки індигоїдні барвники (за винятком індиго і броміндиго) є похідними тіоіндиго, до назв цих барвників входить слово “тіоіндиго”. До назв поліциклічних барвників – “кубовий”.

Кубові барвники нерозчинні у воді, але після відновлювання до лейкосполуки вони стають водорозчинними. Для відновлювання звичайно використовують гідросульфід натрію. Отримані лейкосполуки за допомогою гідроксиду натрію переводять у натрієву сіль.

Відновлювання барвника до лейкосполуки називається приготуванням куба чи маточного розчину. В процесі фарбування лейкосполуки барвника сорбуються волосяним покривом. Для завершення фарбування у фарбувальний розчин заливають пергідроль, який окислює лейкосполуки і приводить їх у вихідну нерозчинну форму.

Кубові барвники аналізують порівняльним фарбуванням зразків напівтонкорунної овчини розміром 3×3 см. Їх отримують так саме, як зразки для порівняльного фарбування і зважують з абсолютною похибкою 0,1 г. Після позначення зразків надрізами (одним – для випробовуваного барвника, двома – типового барвника) їх нейтралізують у фарфоровому стакані розчином складу, г/л: карбонат натрію – 1,5; нейоногенний ПАР – 2,0. Тривалість обробки 2 год. за температури $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ і РК – 30. Потім зразки промивають чистою водою за температури $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 1 год. і віджимають.

Випробовуваний і типовий барвники (у вигляді 20 % пасти) зважують по 0,25 г з абсолютною похибкою не більше 0,0002 г у фарфорові тиглі чи скляні стаканчики. У наважки додають по 0,62 мл 10 % гідроксиду натрію, 0,2 г нейоногенного ПАР, ретельно перемішують, додають 10 мл дистильованої води і знову розмішують до отримання однорідної суспензії. Фарфорові тиглі чи скляні стаканчики з приготуванням вмістом нагрівають до температури, указаній в характеристиці кожного барвника, додають 0,1 г гідросульфїту натрію і відновлюють барвник протягом 20 хв.

Маточні розчини кількісно переносять у окремі фарфорові чи скляні стакани об'ємом 300 мл за допомогою розчину із 238 мл дистильованої води, 0,25 мл 25 % аміаку і 0,12 г гідросульфїту натрію, після чого фарбувальний розчин перемішують.

У фарфоровий чи скляний стакан об'ємом 150 мл вливають необхідний об'єм приготовленого фарбувального розчину з розрахунку 40 мл на 1 г зразків. У фарбувальний розчин занурюють підготовлені зразки овчини (по одному у кожний стакан) і проводять фарбування за температури $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ на водяній бані протягом 1,5 год. Через 1 год. від початку фарбування у розчин додають 2 мл 25 % розчину пероксиду водню. Вміст стаканів періодично перемішують.

Фарбовані зразки промивають чистою водою два рази по 30 хв за температури 38 °С і віджимають. Потім зразки занурюють у розчин, що містить, г/л: хлориду натрію – 30, оцтової кислоти – 2. Тривалість обробки – 3 год за температури 35 °С і РК – 30. Потім зразки віджимають, сушать, оздоблюють, порівнюють зафарбовані зразки й оцінюють випробовувані барвники так само, як барвники для хутра.

Маточні розчини аналізують після осадження лейкорозчину барвника – хлоридом барію, аміаку і сульфіту натрію – формаліном, оскільки вони заважають правильному визначенню гідроксиду натрію. При цьому аміак з формаліном утворює гексаметилентетрамін $(CH_2)_6N_4$, а гідросульфід натрію з формаліном – ронгаліт $NaHSO_3 \cdot CH_2O$.

2.4.6 Контроль фарбувально-жирувальних процесів і отриманого напівфабрикату

Контроль фарбувально-жирувальних процесів починають з нейтралізації, яка суттєво впливає на наступні процеси. Залежно від призначення напівфабрикату і використовуваних барвників його нейтралізують у більшому чи меншому ступені. Недостатня нейтралізація призводить до нерівномірного фарбування і поверхневого відкладання жиру вального матеріалу. Нейтралізація хутрових шкурок сприяє рівномірнішому поглинанню дихромату калію у наступному процесі протравлювання, що в значній мірі визначає кольорову гаму під час окиснювального фарбування.

Закінчення нейтралізації шкіряного напівфабрикату перевіряють в основному за допомогою індикатора метилового червоного і бромкрезолового зеленого. На розріз зразків напівфабрикату, взятих із щільної ділянки (огузкової частини трьох шкір з партії), відразу наносять одну-дві краплі індикатору. Глибину нейтралізації визначають за забарвленням середнього і зовнішніх шарів напівфабрикату. Індикатор бромкрезоловий зелений залежно від глибини нейтралізації повинен зафарбовувати зовнішні шари напівфабрикату до 60...70 % його товщини у синій колір. При цьому рН напівфабрикату повинно бути 4,5...5,5. Метилловий червоний зафарбовує середній шар напівфабрикату (30...50 % загальної товщини) в рожевий колір. Бахтармянний і лицьовий шари зафарбовуються при цьому в жовтий колір.

Закінчення нейтралізації шубної овчини визначають у воротковій ділянці шкури за допомогою індикатору бромкрезолового пурпурового чи

бромфенолового синього. Нейтралізація вважається закінченою, якщо забарвлення індикатору (жовто-зелене при використанні бромкрезолового пурпурового і червоно-фіолетове для бромфенолового синього) поширюється не менше ніж на 50 % товщини шкіри, що відповідає рН розрізу 4,5–5,0.

Наповнювання-додублювання значною мірою визначає якість хромових шкір, яка залежить від кількості уведених матеріалів, особливо від глибини проникання та рівномірності розподілу їх у структурі дерми.

Глибину проникання частинок дисперсії полімеру в напівфабрикат і ступінь її відпрацювання, як й інших дубителів, можна регулювати зміною рН дисперсії. Як правило, рН дисперсії аніонного типу коригують додаванням водяних розчинів аміаку до рН 8–9. При рН менше від 8,0 може відбутись коагуляція дисперсії, що спричинить осмолювання поверхні напівфабрикату. При рН більше від 9,5 підвищується сорбційна стійкість дисперсії полімеру, через що різко погіршується її відпрацювання. Якщо наповнювання проводиться дисперсіями катіонного типу, то їх попередньо стабілізують нейногенним емульгатором, наприклад, неололом АФ-12. Додавання луку до катіонних дисперсій викликає їх коагуляцію).

Наповнювання-додублювання напівфабрикату диціандіамідною смолою доцільно проводити після нейтралізації форміатом кальцію, оскільки він виявляє рівномірну нейтралізуючу дію по шарах дерми, що приводить до значного збільшення вмісту смоли у шкірі. рН розчину наприкінці нейтралізації повинен бути 4,8–5,0, а наприкінці додублювання 4,7–5,0.

Розподіл полімерів у товщі дерми аналізують за допомогою судану III з індигокарміном (водний розчин). Зрізи, знежирені протягом 30–40 хвилин у 96 % етиловому спирті, фарбують суданом III протягом 20–30 хв, споліскують 50 % етиловим спиртом і дистильованою водою. Для отримання контрасту фарбують слабким розчином індигокарміну. Тривалість фарбування контролюють за допомогою мікроскопа. Потім зрізи промивають невеликою кількістю води і розташовують на предметному склі під гліцерином. Полімер фарбується у вишнево-червоний колір, колагенові волокна – в синьо-блакитний, жирові включення – в оранжево-жовтий.

Об'ємний вихід шкіри V_R являє собою об'єм шкіри, %, що містить 100 г голинної речовини:

$$V_R = 100^2 / \rho_y \cdot GP,$$

де ρ_y – уявна щільність повітряно-сухої шкіри, видубленої випробовуваним дубителем, г/мл; GP – масова частка голинної речовини в шкірі, %.

Стійкість жирувальних емульсій звичайно регулюють аміачною водою. Оптимальне значення рН емульсії для занурювального жирування 8,2–8,5, для намазного жирування 8,5–9,0. Визначають рН емульсії електрометричним способом на рН-метрі зі скляним електродом і за допомогою індикаторів. Емульсія для занурювального жирування не повинна розшаровуватись протягом 1 год, а для намазного жирування – 2 год.

Стійкість жирувальної емульсії визначають у мірному циліндрі об'ємом 100 мл з притертою пробкою. Для цього в циліндр поміщують 5 г жирувальної речовини, об'єм доводять водою до позначки. Закривають циліндр пробкою, струшують протягом 1 хв і залишають стояти при кімнатній температурі (близько 20 °С). Контрольні спостереження за розшаруванням емульсії здійснюють через 0,5; 1,0; 1,5 і 2,0 год. Стабільність жирувальної емульсії визначають за такими ознаками:

- на поверхні стійкої емульсії відокремлюється невеликий сирнистий шар (до 10 мл); решта маси має молочно-білий чи білуватий колір;
- на поверхні нестійкої емульсії відокремлюється олійний, а під ним сирнистий шар; решта маси має молочно-білий колір.

Стійкість жирувальної композиції для шкіри до дії електролітів випробовують у розчині, приготовленого з хромового дубителю і хлориду натрію, до якого додають приготовлену емульсію випробовуваного жирувального засобу. У шкіряному виробництві емульсію випробовують таким чином. В хімічному стакані на 200 мл розчиняють при перемішуванні скляною паличкою 20 г хромового дубителя у 80 мл води, нагрітій до температури 60–70 °С. Після охолодження приготовленого розчину до кімнатної температури, його об'єм доводять водою до 100 мл. Розчин має бути прозорим. 20 г хлориду натрію розчиняють в 100 мл води. Змішують 37,5 мл розчину хромового дубителя і 25 мл розчину хлориду натрію і розбавляють водою до об'єму 70 мл. Приготовлена таким чином суміш містить 107 г/л хлориду натрію.

В мірний циліндр ємністю 50 мл поміщують 35 мл приготовленої суміші. В хімічний стакан ємністю 250 мл приливають 50 г жирувальної композиції, 100 мл води за температури 60 °С і готують емульсію, після чого 15 мл свіжеприготовленої емульсії додають до суміші й пробу струшують. Жирувальна композиція вважається стійкою, якщо суміш не розшарувалась протягом 1 год.

В хутровому виробництві для перевірки стійкості жирувального засобу до дії електролітів, в суміш додатково вводять алюмокалієвий

галун і мурашину (85 %-ву) чи іншу кислоту, що використовується у виробництві.

В стакані на 100 мл розчиняють 4 г алюмокалієвого галуна в 30 мл води при 60 °С і змішують з 5 мл розчину хромового дубителя, 30 мл розчину хлориду натрію і 0,8 мл 85 % мурашиної кислоти. Після охолодження до кімнатної температури об'єм розчину доводять водою до 94 мл. Ця суміш містить, г/л: алюмокалієвого галуна – 42,5; хромового дубителя – 10,6; хлориду натрію – 63,8; мурашиної кислоти – 8,5. Приготовлений розчин заливають в мірний циліндр на 100 мл. Емульсію готують у стакані об'ємом 250 мл, перемішуючи 50 г жирувальної композиції й 150 мл води при температурі 60 °С, після чого 6 мл свіжеприготовленої емульсії додають до 94 мл суміші, струшують і визначають її стабільність протягом 1 год.

Стійкість емульсії в розчині електроліту можна визначити наступним чином. 60 г хлориду натрію поміщують у мірну колбу об'ємом 1 л, розчиняють в 200 мл дистильованої води, додають, г: сірчаної кислоти – 5, оцтової кислоти – 10, алюмінієвого галуна – 20. В стакані об'ємом 50 мл розчиняють 20 г хромового дубителя у воді, нагрітій до температури 60...70 при перемішуванні скляною паличкою. Приготовлений розчин переливають у ту ж мірну колбу і доводять дистильованою водою до позначки. Розчин має бути прозорим.

Близько 1 г жиру, взятого з похибкою не більше 0,01 г, розчиняють в 20 мл дистильованої води, нагрітої до температури 60 °С. Розчин переносять у мірний циліндр і об'єм доводять приготовленим електролітом до 100 мл. Вміст циліндра перемішують перекиданням протягом 1 хв.

Стійкість емульсії для занурювального жирування хутрових шкур визначають розведенням однієї частки емульсії у 50 частках дубильного розчину чи води (залежно від умов використання).

Поверхня напівфабрикату і волосяний покрив хутрових шкурок при правильному проведенні занурювального жирування не повинні бути замасленими. Після натиснення вказівним пальцем на бахтармянний бік напівфабрикату, краплі води, що виступають на поверхню лицьового боку, повинні відразу ж зникнути. Якщо наприкінці жирування виявляється замасленість напівфабрикату, то у барабан додають водного розчину аміаку кількістю 0,1 % маси струганого напівфабрикату і продовжують процес ще 10–15 хв.

Жирування розплавленими жирами напівфабрикату для низу взуття і юхти, передбачає, насамперед, контроль температури повітря, що

нагнітається у барабан (60–65 °С). Подавання жирувальної суміші одночасно з гарячим повітрям забезпечує її рівномірний розподіл у товщі напівфабрикату. Велике значення для нормального проходження жирування розплавленими жирами має вологість напівфабрикату. Рівномірне і швидке поглинання жиру відбувається при вологості напівфабрикату 40–50 %.

Число вологоємності жирів – відношення вологоємності жированого напівфабрикату до вологоємності нежированого напівфабрикату, виражене у відсотках – характеризує властивість різних жирувальних матеріалів і їх сумішей надавати напівфабрикату здатності поглинати вологу. Таким чином, підбираючи відповідні жири чи то жирові суміші і змінюючи тим самим вологоємність напівфабрикату, можна впливати на його усмоктувальну здатність і тим самим регулювати глибину проникання водної покривної фарби.

Визначення числа вологоємності жирувального матеріалу проводять таким чином. Після нейтралізації та промивання відбирають напівфабрикат і зі стандартної ділянки вирізують зразок прямокутної форми 5 × 6 см. Аналогічний зразок вирізують із симетричної ділянки після жирування напівфабрикату. Мокрі зразки фіксують на рамках розміром 16 × 22 см і висушують. Потім зразки витримують протягом 24 год. в ексікаторі над ненасиченим розчином нітриту натрію (відносна вологість 66 %). Вологоємність 2- годинну і 24-годинну підготовлених зразків визначають за відповідною методикою (3.2.4).

Концентрація барвника при фарбуванні шкіри та шкірної тканини хутра в разі присутності у фарбувальному розчині одного барвника визначається звичайним колориметричним методом. Для цього спочатку будується калібрувальна крива. Розчини барвників готують з великим розведенням (соті й навіть тисячні частки грама барвника в 1 л). Точну наважку барвника з похибкою не більше $\pm 0,0002$ г (наприклад, близько 0,2 г прямого чорного З чи близько 0,5 г прямого чорного Ш - для шубної овчини) розчиняють в 100 мл гарячої дистильованої води, кількісно переносять розчин у мірну колбу об'ємом 1 л і доливають до позначки дистильованою водою.

Отриманий розчин барвника фільтрують через паперовий фільтр. Від профільтрованого розчину відбирають піпеткою у мірні колби об'ємом 100 мл по 5, 10, 12, 15, 20 мл і доливають до позначки дистильованою водою. За допомогою фотоелектроколориметра ФЕК визначають оптичну густину п'яти приготовлених стандартних розчинів, використовуючи

кювету довжиною 5 мм і нейтральний світлофільтр. Якщо у стандарті на випробовуваний барвник не зазначено яким світлофільтром необхідно користуватись, то вибирають той світлофільтр, при якому оптична густина буде найбільшою.

Калібрувальну криву будують, відкладаючи по горизонталі концентрацію стандартних розчинів, г/л, а по вертикалі – оптичну густина розчинів (за показаннями ФЕК).

Після розчинення барвника і ретельного перемішування розчину відбирають 1 л розчину (до завантажування напівфабрикату). Від 1 л розчину відбирають піпеткою 10 мл (при фарбуванні прямим чорним 3) чи 25 мл (у випадку прямого чорного Ш), переносять у мірну колбу об'ємом 250 мл і доливають до позначки дистильованою водою.

Отриманий розчин фільтрують через паперовий фільтр. Від профільтрованого розчину відбирають піпеткою 10 мл у мірну колбу об'ємом 100 мл і доливають дистильованою водою до позначки. На ФЕК вимірюють оптичну густина отриманого розчину за тих же умов, за яких виконували вимірювання для побудови калібрувальної кривої. За калібрувальною кривою і виміряною оптичною густиною визначають концентрацію барвника у фарбувальному розчині.

Концентрацію барвника, г/л, розраховують за формулою:

$$x = c \cdot v,$$

де c – показання калібрувальної кривої, г/л розчину барвника; v – число, що показує у скільки разів розведений аналізований розчин.

Відтінок барвника визначають на зразках шубної овчини способом візуального порівняння зразків з білим волосяним покривом, пофарбованих одночасно і в однакових умовах випробовуваним і типовим барвниками.

Із сусідніх ділянок шубної овчини після хромового дублення і оздоблювальних операцій вирізують два зразки розміром 3×3 см, доводять ножицями довжину волосся до 25–30 мм і зважують, порівнюючи їх між собою за масою.

Зразки поміщують у фарфорові стакани об'ємом 250 мл з розчином тіосульфату натрію концентрацією 3 г/л (РК-25) і нейтралізують протягом 1 год. за температури 50–55 °С. рН в кінці нейтралізації 4,5–5,0. Потім у ці ж стакани вносять піпеткою розчини випробовуваного і типового зразків барвника концентрацією 6 г/л і додають 1,5 мл/л аміаку (25 %). Фарбування виконують при тій самій температурі з періодичним перемішуванням. Тривалість фарбування 4 год.

Зразки віджимають, промивають водою за температури 35 °С у присутності 0,5 г/л ПАР протягом 15 хв, знову віджимають, потім промивають чистою водою при тій самій температурі протягом 30 хв і знову віджимають.

Сушать зразки за температури не більше 40 °С. Сухі зразки зволожують з пульверизатора до вмісту вологи 27–30 %, складають шкірною тканиною до шкірної тканини і, загорнувши у щільну бавовняну тканину, залишають для пролежування під вантажем на 3–4 год.

Потім зразки розминають на ножі чи косі, закріпленій під кутом 30–35 ° до поверхні столу, підсушують до вологості 15–16 % і знову розминають. Потім шкірну тканину підчищають шматочком наждакового полотна № 8 чи № 10.

Порівняння і оцінку забарвлення виконують як з боку шкірної тканини, так і з боку волосся.

pH розчину барвника визначають електрометричним способом на рН-метрі зі скляним електродом. Для цього 10 г барвника зважують з абсолютною похибкою не більше ніж 0,01 г і розчиняють в 1 л дистильованої води.

Протравлювання під час окиснювального фарбування хутра контролюється відповідно з (2.4.5.2), оскільки справляє суттєвий вплив на утворення барвника на волоссяному покриві. Важливою умовою є дотримання температурного режиму протравлювання і кислотності середовища під час хромування. Якщо кислоти недостатньо, хромування дуже уповільнюється і повністю не закінчується.

Окиснювальне фарбування, в якому визначення концентрації барвників у розчині є складним і не завжди здійсненим завданням, контролюють як технологічний режим особливо ретельно. Фарбування хутра відбувається лише при окиснюванні напівпродуктів і утворенні фарбувальних речовин безпосередньо у фарбувальному розчині на волоссяному покриві хутра. Для отримання потрібного кольору необхідне певне значення рН, яке створюється додаванням аміаку до введення розчину барвників. Концентрацію аміаку визначають за способом наведеним вище, а рН фарбувального розчину – на рН-метрі зі скляним електродом.

Фарбування кубовими барвниками необхідно контролювати починаючи зі стадії відновлювання їх до лейкосполуки. Під час відновлювання велике значення має температура і тривалість процесу. Проведення відновлювання за температури вищій від оптимальної, що

встановлена для даного барвника, чи протягом тривалішого часу може призвести до перевідновлення барвника і значних утруднень при окиснюванні барвника під час фарбування. Для контролю визначають вміст гідросульфїту натрію і гідроксиду натрію у лейкокорозчинах кубових барвників у присутності аміаку (2.4.5.2).

Стан напівфабрикату перед покривним фарбуванням суттєво впливає на якість покриття. Шкіряний напівфабрикат із шліфованою лицьовою поверхнею і шкірна тканина хутра відзначаються нерівномірною структурою, а інколи мають різний ступінь гідрофільності. Надмірно гідрофільна поверхня напівфабрикату сприяє глибокій дифузії покривної фарби, внаслідок чого шкіра і шкірна тканина можуть бути жорсткими. В той же час гідрофобна поверхня погіршує змочування напівфабрикату фарбами, що може призвести до зниження адгезії покриття. Підбиранням відповідних компонентів можна регулювати глибину дифузії грунтів, що, особливо, важливо для виробництва напалана і шкір із штучною лицьовою поверхнею.

Підготовка поверхні напівфабрикату до покривного фарбування, зміна його пружно-пластичних властивостей і заряду структурних елементів також впливає на якість покриття. Нейтралізація, фарбування, жирування і наповнювання-додублювання можуть в значній мірі змінити величину заряду поверхні напівфабрикату. Для характеристики впливу названих факторів на поверхневі властивості напівфабрикату рекомендується перед покривним фарбуванням визначити наступні показники.

Крайовий кут змочування поверхні напівфабрикату краплею дисперсії ґрунту і кінетика зміни цього кута визначаються за допомогою мікроскопа. На лицьову поверхню зразка (до і після шліфування) наносять краплю 10 % водної дисперсії ґрунту.

Предметний столик 9 мікроскопа (рисунок 2.14) встановлюють у вертикальне положення, при цьому тубус 1 буде в горизонтальному положенні. Перпендикулярно до предметного столика прикріплюють спеціальний пристрій 12, на площині якого розташовують шматочок напівфабрикату 11 розміром 5×15 мм.

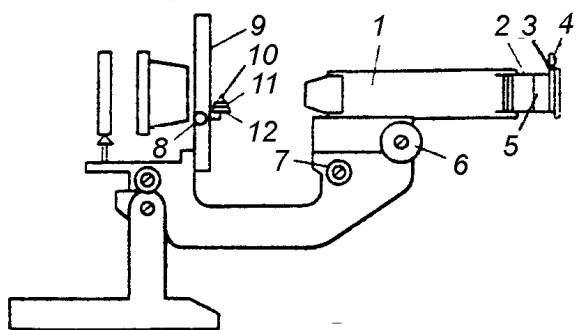


Рисунок 214 – Схема приладу для визначення крайового кута змочування напівфабрикату

Окуляр 2 мікроскопа має транспортир 3 зі стрілкою 4 і рискою 5. У початковому положенні стрілка є продовженням риси і відповідає нульовій поділці транспортира. Площина з напівфабрикатом повинна бути паралельною рисці, що досягається обертанням гвинта 8 і окуляра 2. За допомогою гвинтів грубої 6 і точної 7 наводок регулюють чіткість зображення.

На шматочок напівфабрикату наносять краплю 10 випробовуваної дисперсії. Стрілку 4 транспортира встановлюють в таке положення, щоб вона і риска були дотичною до краплі дисперсії на межі стикання з напівфабрикатом. Кут, показаний стрілкою, є крайовим кутом змочування. Швидкість зміни кута змочування є характеристикою гідрофільно-гідрофобних властивостей поверхні напівфабрикату.

Об'ємне поглинання води при капілярному всмоктуванні характеризується об'ємом води, що проникає через лицьову поверхню шкіряного напівфабрикату за одиницю часу. Його визначають за допомогою спеціального нескладного приладу (рисунок 2.15).

У одному штативі приладу закріплюють пористий фільтр № 2, що має форму лійки, а в іншому – горизонтально розташовують градуйовану бюретку 3, ціну поділок якої вибирають залежно від точності вимірювання. Кінець лійки 1 з'єднаний з мікробюреткою 3 через розташовану між ними ділильну лійку 2 з краном для заповнення всієї системи водою.

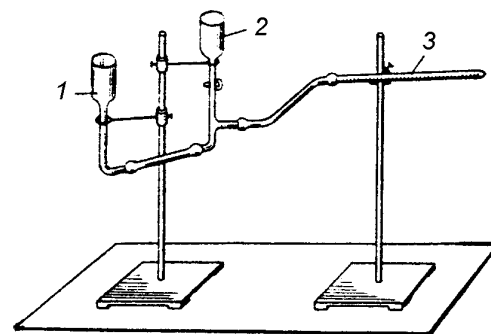


Рисунок 2.15 – Схема приладу для визначення об'ємного поглинання води

Перед початком випробовування система повинна бути заповнена водою, а кран ділильної лійки – закритим. При цьому пористий шар фільтрувальної лійки насичується водою. Рівень води мікробюретки встановлюють на нульову позначку. Торцеві ділянки зразка розміром 20×20 мм ізолюються липкою стрічкою на основі, наприклад, полівінілхлориду.

Підготовлений зразок розташовують на фільтрі (лицьовим боком до пористої поверхні), притискують вантажем 20 г і включають секундомір. Протягом перших 5 хв записують зменшення об'єму в мікробюретці кожну хвилину. Потім знімають вантаж і зменшення води відмічають кожні 5 хв протягом 1,5 год. Об'ємне поглинання води при капілярному всмоктуванні, мл/хв, виражають графічно в координатах “об'єм поглинання – час”.

ξ -потенціал напівфабрикату визначають електроосмотичним методом за допомогою спеціального приладу (рисунок 2.16), який складається з двох горизонтальних скляних трубок 2 з'єднаних затискним пристроєм 3 і вертикальних скляних трубок 1, що закінчуються шліцами для приєднання платинових електродів.

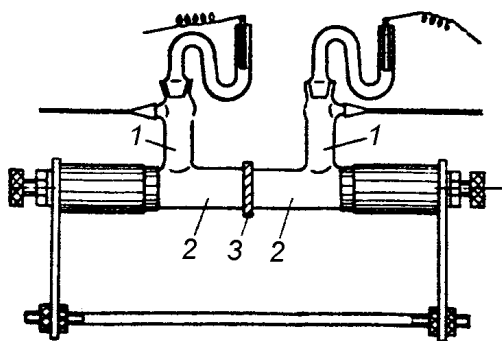


Рисунок 2.16 – Схема приладу для визначення ξ -потенціалу

Для визначення ξ -потенціалу з огузової частини напівфабрикату вирізують зразок у вигляді кружальця діаметром 30 мм і поміщують його лицьовим боком до позитивного електрода між скляними трубками і прокладками з поліетилену. Зі зразків хутрових шкурок зістригають волосся і видаляють епідерміс, наприклад, шліфуванням. Потім через шліцеві отвори вертикальних трубок прилад заповнюють дистильованою водою. У отвори вставляють пробки

з електродами так, щоб під пробками не залишились повітряні прошарки. Електроди з'єднані зі стабілізованим джерелом високої напруги.

Під капіляри підставляють таровані стаканчики і включають електричний струм, сила якого для запобігання електролізу не повинна перебільшувати 10 мА. Під дією струму розчин в капілярах напівфабрикату переміщується до одного з електродів і витікає в стаканчик.

Визначають тривалість проходження струму через систему і масу розчину, що витікає з капіляра. Виконують дев'ять таких визначень, але якщо результати збігаються, то можна обмежитись трьома. Величину ξ -потенціалу визначають за формулою:

$$\xi = 4\pi \eta \cdot v \cdot K \cdot 300^2 / ID,$$

де η – динамічна в'язкість середовища, Па·с; v – швидкість витікання розчину через зразок шкіри, мл/с; K – питома електропровідність, Ом⁻¹·см⁻¹; 300² – перевідний коефіцієнт для розрахунку ξ -потенціалу, В; I – сила струму, А; D – діелектрична проникність розчину, що протікає.

Знак заряду поверхні волокон шкіряного напівфабрикату визначають за напрямком зміщення розчину до аноду чи катоду.

Контроль прожированості дерми можна здійснювати мікроскопічним методом за допомогою шарлаху червоного чи судану III.

Для цього відібрані зразки фарбованої дерми з метою знербавлення обробляють в 10 % розчині гіпосульфїту. Після фіксації в 10 % формалїні протягом 24 год і наступного промивання в проточній воді (24 год) отримують зрізи товщиною 40–60 мкм. Приготовлені препарати після фарбування *за розподїлом жиру* в шкірній тканині під час жирування можна подїлити на три групи:

нормальний – весь зріз забарвлений рївномїрно. Колагенові волокна по товщі дерми покриті жировим нальотом. Бїльш їнтенсивно забарвлюються епїдермїс і волосяні сумки за рахунок жиру, що там є;

недостатній – зріз забарвлений нерївномїрно. Як правило, в напрямку до сосочкового шару забарвлення слабшає і зовсїм зникає. Це пояснюється тим, що жирова емульсія не проникла через всю товщу шкірки і покрила жировим нальотом лише волокна мїздряного боку шкірної тканини;

надлишковий – зріз зафарбований їнтенсивно. Крім жирового нальоту на волокнах, жир у формї крапельок і мазків мїститься мїж волокнами по всїй товщі шкірної тканини, особливо з мїздряного боку сїтчастого шару.

Контрольні питання для самоперевїрки

- 1 Які нейтралїзатори Вам вїдомі, можлива їх взаємозамїнність та аналіз в технїчному продукті і робочїй рїдині?
- 2 Суть якїсного аналізу розчину рослинного дубильного екстракту.
- 3 Як визначити групу і пїдгрупу танїдїв?
- 4 Етапи кїлькїсного аналізу розчину рослинного дубителя.
- 5 Практичне виконання аналізу вмісту водорозчинних, нерозчинних, нетанїдїв і танїдїв, недубильних і дубильних у рослинному і синтетичному дубителях.
- 6 Суть визначення вільних фенолїв у синтетичному дубителї.
- 7 Якими показниками визначаються технологїчні властивостї рослинних екстрактїв і синтетичних дубителїв? Як цї показники визначаються?
- 8 Які показники використовуються і як визначаються при аналізі полїмерних додублювальних і наповнювальних матерїалїв?
- 9 Які показники жирувальних матерїалїв Ви можете вїднести до фїзичних та їх можливе визначення?
- 10 Які хїмїчні показники характерні для жирувальних матерїалїв? Яка їх суть?
- 11 Назвїть основні показники барвникїв для шкіри.
- 12 Суть визначення основних показникїв барвникїв.
- 13 В чому полягає визначення стїйкостї забарвлення до тертя, прання, хїмїчного чищення?
- 14 Протравлювальні солї та їх визначення в робочому розчинї.
- 15 Суть якїсних реакцїй на окиснювальні барвники.
- 16 Як визначити колориметричні властивостї барвника?
- 17 Як аналізують кубовї барвники?

- 18 Яка послідовність аналізу маточного розчину?
- 19 В чому полягає контроль фарбувально-жирувальних процесів?
- 20 За якими показниками можна визначити стан напівфабрикату перед покривним фарбуванням?
- 21 Суть визначення стійкості жирувальної композиції для шкіри і емульсії для хутра. Відмінність методик.
- 22 В чому полягає визначення змочування поверхні напівфабрикату, об'ємного поглинання ним води і його ξ -потенціалу?
- 23 Суть визначення прожированості дерми мікроскопічним методом.

2.5 Покривне фарбування

Покриття на шкірі чи шкірній тканині хутра повинно задовольняти комплексу властивостей, що визначаються умовами експлуатації виробів з них і технологією їх виробництва. Для формування покриття широко використовуються водні дисперсії полімерів, нітролаки і нітроемалі, поліуретанові лаки, білкові й білоквмісні матеріали, пігментні концентрати. Крім того, в покривному фарбуванні використовуються розчинники, розбавники, пластифікатори та інші допоміжні матеріали.

Для оздоблювання натуральних шкір різного призначення використовують полімерні композиції на основі акрилатів, бутадієну, хлоропрену, метакрилової кислоти, казеїну, нітроцелюлози, поліуретанів та інших сполук. Вони повинні утворювати еластичні неліпкі плівки, забезпечувати необхідну адгезію, морозостійкість, стійкість до вигину, тощо.

2.5.1 Плівкоутворювальні матеріали

До основних показників, що характеризують властивості плівкоутворювальних матеріалів, відносять масову частку нелетких речовин, рН, щільність, поверхневий натяг, стійкість дисперсій до дії води, форміальдегіду і електролітів, в'язкість. Властивості плівкоутворювальних матеріалів оцінюються за сумою показників, поданих нижче. Перед відбором проби дисперсію ретельно перемішують.

Нелеткі речовини (сухий залишок) визначають за методиками, поданими у технічній документації. Наважку випробовуваного матеріалу зважують з похибкою не більше ніж 0,01 г у металічній чашці чи бюксі й висушують у сушильній шафі за температури 105 ± 2 °С чи під інфрачервоним промінням до постійної маси.

Масову частку нелетких речовин X визначають за формулою:

$$X = 100 \cdot m_1 / m,$$

де m_1 – маса сухого залишку, г; m – маса випробовуваного матеріалу, г.

За результат аналізу приймають середнє арифметичне двох паралельних визначень. Допустимі відхилення між визначеннями не повинні перебільшувати 0,5 %.

pH визначають після розведення дисперсії чи латексу водою до вмісту сухої речовини 4 %. Після термостатування розведеної дисперсії за температури 25 °С, вимірюють *pH* за допомогою скляного електрода лабораторного *pH*-метра.

Густина дисперсії визначають за допомогою пікнометра. Чистий і сухий пікнометр, зважений на аналітичних терезах з абсолютною похибкою 0,0002 г, наповнюють до переливання випробовуваною дисперсією. Наповнений пікнометр термостатують на водяній бані за температури 20 °С. При цьому потрібно стежити, щоб у пікнометр не потрапила вода. Після термостатування у пікнометр обережно вставляють пробку. Дисперсію, що перелилась через вінця ретельно знімають фільтрувальним папером, а пікнометр ще раз зважують на аналітичних терезах.

Густина дисперсії, г/мл, розраховується за формулою:

$$\rho = m / V,$$

де m – маса дисперсії у пікнометрі, г; V – об'єм пікнометра, мл.

Поверхневий натяг дисперсій, латексів та інших оздоблювальних матеріалів і композицій визначають методом Дю-Нуї. Метод заснований на визначенні зусилля, необхідного для відривання дротяного кільця від поверхні поділу фаз дисперсія плівкоутворювача – повітря за температури 25 °С (рисунок 2.17).

Прилад попередньо калібрують, визначаючи поверхневий натяг води. Кільце 5 і чашку 4 попередньо промивають спиртом, потім дистильованою водою і висушують. За допомогою гвинтів 2 і 14 прилад приводять у горизонтальне положення. Стальний дріт 10 обертають гвинтом 7 натягують і на гачок 6 навішують кільце 5. Обертаючи гвинт 13,

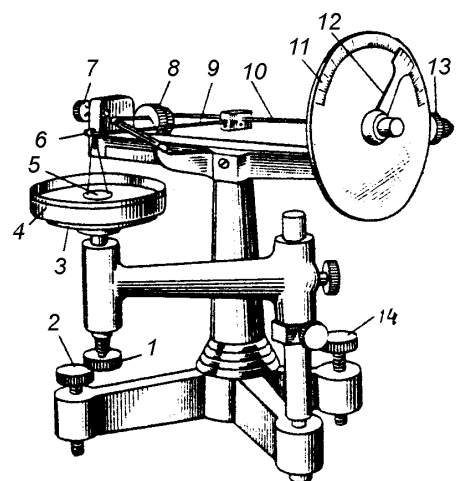


Рисунок 2.17 – Прилад для визначення поверхневого натягу

встановлюють вказівник 12 на нульовій поділці шкали 11. Потім гвинтом 8 важіль 9 встановлюють у горизонтальне положення. У чашку наливають дистильованої води і поміщують на платформу 3 приладу. Обережним обертанням гвинта 1 піднімають чашку так, щоб кільце тільки торкалось поверхні води. Повільним обертанням гвинта 13 відривають кільце від поверхні води і в момент відривання кільця відзначають показ шкали.

Аналогічно проводять випробовування з аналізованою дисперсією. Поверхневий натяг, мН/м, визначають за формулою:

$$\sigma = K \cdot a; \quad K = v / c;$$

де K – поправковий коефіцієнт; a – показник шкали для випробовуваної дисперсії; v – поверхневий натяг дистильованої води (за довідником) за температури аналізу; c – показник шкали для дистильованої води за температури аналізу.

Стійкість дисперсій до дії електролітів. Проби технічної дисперсії чи латексу, що містять по 4 г нелетких речовин, поміщують у три конічні колби. При перемішуванні з бюретки краплями в колби відповідно приливають 1 н. розчин мурашиної кислоти, аміачної води і хлориду натрію.

Показником стійкості дисперсії до дії електроліту вважається об'єм у кубічних сантиметрах розчину електроліту, при якому з'являється незникаюча мутність, віднесений до 1 г нелетких речовин.

Стійкість дисперсій до дії води і формальдегіду визначають таким чином. Наважку дисперсії чи латексу, що містить 2,5 г нелетких речовин, розводять водою до об'єму 20 мл у мірному циліндрі. Потім у нього наливають води чи 20 %-й розчин формальдегіду до об'єму 100 мл.

Спостерігають процеси осадження, коагуляції, поділ на фази і зміни кольору, що вказують на нестабільність плівкоутворювача до дії води чи формальдегіду.

Результати випробування оцінюють через 24 і 48 год у балах: 5 – після додавання формаліну змін немає; 4 – слабкі зміни кольору без коагуляції; 3 – слабкий поділ на фази; 2 – слабка коагуляція; 1 – коагуляція і осадження.

Абсолютна в'язкість дисперсій вимірюється у найпоширенішому кульковому віскозиметрі Хепплера (рисунок 2.18). Температура у віскозиметрі підтримується за допомогою ультратермостату. Теплоносій залежно від температури, °С: вода 1–95, гліцерин чи його суміш із водою 80–150, етиловий спирт чи його суміш із водою 30–60, після нагрівання в

ультратермостаті до необхідної температури подається по гумових трубках через штуцери 4, 5 (для вводу і виводу теплоносія) у скляний термостат 7 приладу з термометром 6.

Перед вимірюванням в'язкості прилад повинен бути встановленим у горизонтальне положення регулювальними гвинтами 3 за рівнемір 1. Прилад споряджений набором скляних і металевих кульок різного діаметру, що дозволяє визначити в'язкість від $6 \cdot 10^{-3}$ до 8 Па·с при відносній похибці 0,5–2,0 %. Абсолютна в'язкість може також визначатись в пуазах (пз), Н·с/м² тощо. $1 \text{ Па} \cdot \text{с} = 10 \text{ пз} = 1 \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$.

Після встановлення потрібної температури у термостаті приладу скляну трубку 8, нахилену до вертикалі під кутом 10°, закривають пробкою з притискною кришкою, що нагвинчується, і заповнюють випробовуваною дисперсією до рівня на 25 мм нижче верхнього краю трубки. Пінцетом опускають попередньо підбрану кульку, доливають дисперсію, щоб у трубці не залишилось повітря, і закривають трубку зверху пробкою. Дисперсію термостатують протягом 10–15 хв і звільняючи від штифта 2 термостат обертають на 180°. При цьому кулька опускається до протилежного кінця нахиленої трубки, за допомогою секундоміру відзначають час проходження кульки між позначками, нанесеними на трубці 8. Вимірювання повторюють 3–5 разів.

Абсолютна в'язкість, Па·с, розраховується за формулою:

$$\eta = t \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot K,$$

де t – час падіння кульки, с; ρ_1 і ρ_2 – густина кульки і випробовуваної дисперсії плівкоутворювача відповідно, г/мл; K – постійна кульки, що визначається за таблицею (прикладається до приладу), Па·мл/г.

Умовна в'язкість вихідних дисперсій плівкоутворювачів і технологічних розчинів покривних фарб оцінюється за допомогою віскозиметра ВЗ-246 з діаметром сопла лійки 2, 4, 6 мм і об'ємом не менше 100 мл за температури 20 ± 2 °С. Показниками в'язкості вважається час безперервного витікання у секундах певного об'єму випробовуваної розчину.

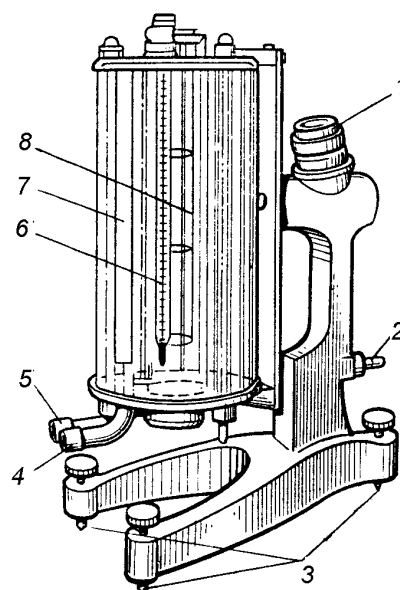


Рисунок 2.18 – Віскозиметр Хепплера

Віскозиметр перед випробовуванням промивають розчином, висушують і за допомогою регулювальних гвинтів установлюють у горизонтальному положенні. Оболонку віскозиметру заповнюють водою, випробовувану пробу дисперсії ретельно перемішують, закривають сопло лійки, підставляють мірний стакан об'ємом 100 чи 50 мл; заливають дисперсію у віскозиметр. При досягненні температури випробовуваної дисперсії близько 20 °С відкривають сопло лійки і в момент появи розчину із сопла включають секундомір, звичайно фіксують час витікання 50 чи 100 мл випробовуваної дисперсії.

Результат розраховується як середнє арифметичне з трьох паралельних вимірів, визначених з похибкою не більше ніж 0,2 с, допустимі відхилення між якими не повинні перебільшувати 0,6 с.

Загущуваність аміаком характеризується зміною в'язкості дисперсії внаслідок додавання різних об'ємів розчину аміаку. Її визначають з кількох проб технічної дисперсії, розведених до масової частки нелетких речовин 13 %. До 300 мл кожної проби додають по 4 мл: дистильованої води і розчину аміаку 6,25; 12,50; 18,75 % (густина відповідно, г/мл: 0,972; 0,948 і 0,924). Після нетривалого перемішування проби витримують протягом 10 хв та 2 год. і вимірюють абсолютну в'язкість у віскозиметрі Хепплера за температури 25 °С.

2.5.2 Пігментні концентрати

Пігментні концентрати являють собою пастоподібні продукти, що складаються із суміші сполучника, пігментів, пластифікаторів, диспергаторів, антисептиків і води. Вони повинні мати текучість чи пастоподібну консистенцію, добре змішуватись із водою, не мати гнильного запаху, а за фізико-хімічними властивостями відповідати нормативам діючих стандартів. Пігментні концентрати поділяються за кольором і виду зв'язуючого (таблиця 2.19).

Як приклад в таблиці 2.19 наведені акрилові пігментні концентрати, що отримуються диспергуванням пігментів в лужній суміші акрилових емульсій. Типовий склад такого концентрату, мас. долей: пігменти – 100, акрилова емульсія МБМ-3 (40 %-ва) – 228, акрилова емульсія БМ-12 (50 %-ва) – 230, акрилова емульсія МБМ-20 (10 %-ва) – 242, алізаринове масло (пластифікатор) – 6, препарат ОС-20 (нейногенний ПАР) – 4. Співвідношення пігмент : полімер в акриловому пігментному концентраті складає 1 : 1.

Таблиця 2.19 – Основні показники синтетичних акрилових пігментних концентратів

Колір	Сухий залишок, %	Покривність, г/м ² , не більше	
		концентрату	фарби
білий	38,0	55,0	60,0
жовтий	35,0	40,0	58,0
синій	36,0	19,0	24,0
темно-коричневий	39,0	14,0	20,0
чорний	36,0	15,0	22,0

Відповідно до стандарту під час аналізу пігментного концентрату визначають сухий залишок, золу, покривну здатність, рН, стійкість до центрифугування, а також відповідність кольору зразка еталону і бронзування, що не допускається.

Сухий залишок визначають двома способами. За першим способом зважують 2...3 г концентрату з похибкою не більше ніж 0,01 г на попередньо промитому водою і спиртом й висушеному до постійної маси годинниковому склі. Сушать у сушильній шафі за температури 105 °С до постійної маси. Сухий залишок виражають у відсотках до взятої наважки.

За другим способом під лампою на відстані 10...12 см від її основи встановлюють металічну бюксу заввишки 10 мм і діаметром 70 мм з наважкою концентрату 2...3 г, зваженого з похибкою не більше ніж 0,01. Сушіння триває 10...12 хв і закінчують його, якщо на скляній пластинці, накладеній наприкінці сушіння на бюксу, не конденсуються краплі вологи. Бюксу з наважкою переносять у ексікатор, охолоджують і зважують.

Масову частку сухого залишку, %, розраховують за формулою:

$$x = 100 \cdot m_1 / m,$$

де m_1 – маса сухого залишку, г; m – маса наважки концентрату, г.

Золу в концентраті визначають після прожарювання наважки 1,5...2,0 г у муфельній печі протягом 5...6 хв за температури 800...850 °С до постійної маси. Розрахунок масової частки золи, %, проводять аналогічно визначенню масової частки сухого залишку.

Покривальну здатність пігментного концентрату визначають ваговим способом. Вона характеризується масою сухого концентрату, необхідного для повного покривання поверхні площею 1 м². Для визначення покривальної здатності попередньо готують скляну пластинку

розміром 9×12 см, промиваючи її етиловим спиртом, потім ефіром. Висушують її до постійної маси і зважують з похибкою не більше ніж 0,0001 г. Крім того готують двобарвний чорно-білий фон – лист білого щільного паперу, який за розміром дорівнює скляній пластинці, поділений на шість прямокутників, три з яких у шаховому порядку зафарбовують чорною тушшю.

Пігментний концентрат розводять теплою водою (25...30 °С) у стакані до густини 1,040 г/мл, ретельно розмішують і білячим пензликом наносять уздовж скляної пластинки і якнайшвидше розрівнюють. Надлишок концентрату знімають з пензлика натисканням на вінець стакану. Кожний наступний шар наносять перпендикулярно попередньому після висушування над електричною плиткою на відстані 10...15 см. Щоб уникнути розмивання нижнього шару по одному і тому ж місцю пензликом проводять лише один раз. Так повторюють доти, доки на підкладеному під скло фоні при розсіяному світлі два контрасти кольору не будуть помітними. Покриту скляну пластинку знову зважують на аналітичних терезах (на торцях не повинно бути концентрату).

Покривальну здатність пігментного концентрату, г/м^2 , розраховують за формулою:

$$y = 10000 \cdot (m_2 - m_1) / S,$$

де m_1 – маса скляної пластинки, г; m_2 – маса зафарбованої скляної пластинки, г; S – площа скляної пластинки, см^2 .

Розбіжність між двома паралельними визначеннями допускається не більше ніж 5 %, якщо прийняти максимальну покривальну здатність за 100 %.

Таким же способом визначають і покривальну здатність технологічного розчину покривної фарби.

pH пігментного концентрату визначають після розведення у дистильованій воді до вмісту сухого залишку 5 % на лабораторному рН-метрі із скляним електродом.

Колір пігментного концентрату визначають таким чином. Попередньо готують фарбу такого складу, мас. часток: концентрат – 15, казеїн (10 %-й) – 10, акрилова емульсія № 1 (20 %-ва) – 75. Після ретельного перемішування до однорідного стану фарбу наносять білячим пензликом на білий крейдяний папір до повного покривання. Після кожного нанесення фарби пофарбування висушують при кімнатній температурі. Колір визначають порівнянням пофарбування із затвердженим зразком – еталоном.

Бронзування пігментного концентрату оцінюють органолептично. Для цього пігментний концентрат розводять теплою водою до густини 1,040 г/мл, ретельно розмішують і плоским білячим пензликом роблять пофарбування на білому крейдяному папері, зафарбовуючи його до отримання блискучої поверхні. Приготовлене пофарбування розташовують у сушильній шафі і витримують протягом 1 год за температури близько 105 °С. Після висушування пофарбування випробовуваного барвника охолоджують і оцінюють наявність бронзування.

2.5.3 Нітроемалі, лаки та розчинники

Нітроемалі і нітролаки (таблиця 2.20) використовуються, головним чином, під час заключного покривного фарбування з метою підвищення стійкості покриття до механічних пошкоджень, дії вологи, термообробок. Розрізняють нітроемульсійні лаки першого і другого роду. Лаки першого роду розріджуються водою і фарбуються водорозчинними фарбами. Водні емульсії лаків другого роду мають вищу в'язкість, розріджуються органічними розчинниками і швидко висихають. Лаки на основі поліуретанів комбінують з іншими плівкоутворювачами.

Таблиця 2.20 – Основні показники деяких нітроемалей і лаків

Показник	Нітроемаль		Нітролак		Поліуретановий лак	
	біла	чорна „екстра”	НЦ-573	Е-НЦ-597	УР-5112	НЦУ-573
Нелеткі речовини, %	19–23	13–19	15–18	16–18	33–39	не<10
Покривність, г/м ²	80,0	10,0	–	30–70	–	–
Дисперсність пігменту, мкм	5,0	15,0	–	–	–	–
В'язкість за ВЗ-4, 10 с	–	–	17–27	10–15	1,1-1,5	1–2

Основою нітроемалей і нітролаків є нітроцелюлоза (лаковий колоксилін) – продукт етерифікації азотною кислотою целюлози, що отримується з деревини. Нітроемалі являють собою розчини нітроцелюлози в органічних розчинниках і розріджувачах з додаванням пігментів і пластифікаторів. Нітролаки – безколірний чи жовтуватий

розчин нітроцелюлози в суміші органічних розчинників і розріджувачів з додаванням пластифікаторів (таблиця 2.21).

Таблиця 2.21 – Основні показники органічних розчинників, розріджувачів і пластифікаторів

Матеріал	Щільність при 20 °С, г/мл	Температура, °С		Леткість*
		кипіння	спалаху	
<i>Розчинники:</i>				
ацетон	0,789–0,792	55–56	–17	2,1
етилацетат	0,897–0,900	74–80	–2	2,9
бутилацетат	0,872–0,883	118–129	24	12,5
амілацетат	0,870	135–140	25	13
циклогексанон	0,946	150–156	44	40
етилцеллозольв	0,929–0,931	132–136	40	43
<i>Розріджувачі:</i>				
толуол	0,863–0,865	110–111	7	6,1
спирт етиловий	0,804	78	12	8,3
– ізопропиловий	0,786–0,796	80–82	12	10,5
– бутиловий	0,812	114–118	34	33
ксилол	0,860–0,863	136–140	25	13,5
<i>Пластифікатори:</i>				
дибутилфталат	1,0465	315–325	170	–
трикрезолфосфат	1,1790	340	245–248	–

* за одиницю прийнята леткість діетилового ефіру

Використання поліуретанових лаків при оздоблюванні шкіри та шкірної тканини хутра розширюється завдяки високим фізико-механічним властивостям, особливо при низьких температурах (високі межі міцності й видовження при розриванні, малі залишкові деформації, високі опір стиранню та морозостійкість тощо). Лаки на основі поліуретанів можуть комбінуватись із акриловими і нітроцелюлозними лаками, поліамідами та іншими плівкоутворювачами.

Розчинники – рідини, що розчинюють плівкоутворювач, розріджувачі (не розчинники) – рідини, які при введенні в певних кількостях в розчин лаку, не викликають осадження плівкоутворювача. Пластифікатори – високомолекулярні органічні речовини, що підвищують еластичність і рухливість плівкоутворювача в широкому інтервалі температур.

Недоліками нітропокриттів є їх схильність до старіння через міграцію пластифікатора, вогнебезпечність, токсичність, невисокі гігієнічні властивості шкіри. Ці недоліки в значній мірі знижуються при використанні нітроемалей і нітролаків у вигляді водної емульсії.

До основних показників, що характеризують властивості цих матеріалів, відносяться наступні.

Покривальну здатність нітроемалі чи пігментованого лаку визначають ваговим способом з використанням чорно-білого паперу. Нітроемаль розводять сумішшю бутилацетату з етиловим спиртом (1:2) у співвідношенні 1:1 і наносять на скляну пластинку розміром 9×12 мм до повного покриття за шаховим папером (3 чи 4 шари). Після нанесення кожного шару пластинку сушать за температури 30–35 °С протягом 10–20 хв.

Отримане покриття витримують у сушильній шафі протягом 1,5 год. за температури 50–55 °С і охолоджують до кімнатної температури. Для визначення покривальної здатності з середини плівки вирізують два прямокутники розміром 4×5 см кожний і скло занурюють у воду на 1–2 хв. Плівку обережно знімають із скла і ретельно підсушують фільтрувальним папером. Прямокутники плівки сушать 1–2 год. за температури 50–55 °С до постійної маси. Покривальну здатність висушеної плівки лакофарбового матеріалу, що не містить розчинника, визначають в г/м².

Термостійкість нітроемалі та лаку визначають на шкірі хромового дублення для верху взуття, підготовленій і заґрунтованій для оздоблювання нітроемаллями. На підготовлену шкіру за допомогою фарборозпилювача наносять 3 чи 4 шари емалі, розведеної до в'язкості 20–25 с за віскозиметром ВЗ-246. Кожний шар сушать за температури 30–35 °С протягом 10...20 хв. Для остаточного підсушування шкіру з нанесеним покриттям витримують у сушильній шафі за температури 50–55 °С.

Із шкіри з покриттям вирізають зразок розміром 5×6 см, поміщують між сталеву пластину і вантажем під тиском 15 кПа у сушильній шафі, в якій витримують за температури близько 100 °С протягом 10 хв. Вантаж повинен мати масу 3 кг і технологічну площину розміром 4×5 см. Його попередньо прогрівають 2 год. у тій же шафі.

Після виймання із сушильної шафи зразок шкіри витримують при кімнатній температурі протягом 1 год. Після цього його порівнюють із зразком, який не піддавали температурному впливу і навантаженню. При цьому не повинно бути зміни кольору і появи бронзування покриття.

Світлостійкість нітроемалі та лаку визначають способом опромінювання плівки під ртутно-кварцовою лампою ПРК-2. Цим способом випробовують білі чи світлі емалі, плівки пігментованих нітроемульсійних лаків, білі й світлі фарби, а також покриття на шкірах, закріплені розчином нітроемалі чи нітроемульсійного лаку тощо. Оцінку зміни кольору проводять візуально чи визначенням зміни коефіцієнта відбиття за допомогою компаратора кольору ФКЦШ-М.

Для візуальної оцінки зміни кольору випробовуваний і еталонний склад лаку чи покриття наносять на скляні пластинки розміром 9×12 (по дві для кожного складу). Пластинки з висушеною плівкою розташовують під лампою ПРК-2. Відстань від центру лампи до поверхні, що опромінюється, повинна бути 25±0,5 см; температура на поверхні – 45±2 °С; тривалість – 5 год. При цьому половини кожної пластинки закривають чорним папером і додатково зверху металевою пластинкою так, щоб папір щільно прилягав до опромінюваних зразків.

Еталон і випробовуваний склад опромінюються одночасно. Після опромінювання плівки порівнюються. Зміна кольору випробовуваного складу не повинна перебільшувати зміни кольору еталону.

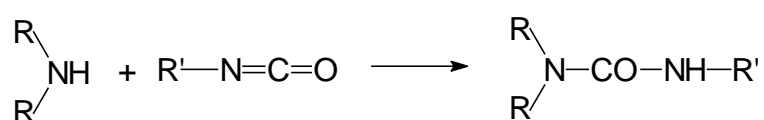
Для визначення коефіцієнта відбиття за допомогою компаратора кольору ФКЦШ-М випробовуваний склад лаку чи покриття наносять на 4 скляні пластинки, з яких три опромінюють під лампою ПРК-2, як указано вище. Потім на компараторі кольору ФКЦШ-М за шкалою відношень визначають відношення коефіцієнтів відбиття трьох опромінених зразків до неопроміненого. Зміну коефіцієнтів відбиття розраховують за формулою:

$$\Delta n = 100 - n_5,$$

де $n_5 = 100 \cdot n_i / n_4$ – відношення коефіцієнтів відбиття опроміненого i та неопроміненого n_4 зразків, %.

За результат випробовування приймають середнє арифметичне трьох вимірювань. Допустимі розбіжності між окремими визначеннями не повинні перебільшувати 0,5 %.

Ізоціанатне число поліуретану для лакового покриття чи вміст NCO-груп можна визначити об'ємним методом. Він заснований на взаємодії ізоціанатних груп з діалкіламіном (утворення заміщеної сечовини):



Ця реакція перебігає кількісно з дуже великою швидкістю, характерною для реакцій йонного типу.

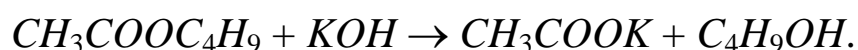
У дві чисті і доведені до постійної маси колби об'ємом 250 мл з притертими пробками поміщують по 0,5–1,0 г випробовуваного полімеру, зваженого з похибкою не більше ніж 0,0001 г. Наважки розчиняють у безводному хлорбензолі (10–15 мл) і додають піпеткою по 20 мл 0,2 н. водного розчину діетиламіну. Отримані суміші струшують, а через 30 хв додають у колби по 100 мл ізопропілового спирту і 2 чи 3 краплі індикатору бромфенолового синього. Надлишок діетиламіну титрують 0,1 н. розчином соляної кислоти до появи жовто-зеленого забарвлення. Одночасно проводять контрольний дослід без наважки полімеру.

Масову частку NCO-груп поліуретану, %, розраховують за формулою:

$$NCO = (V_1 - V) \cdot 0,0032 \cdot k \cdot 100 / m = 0,32 \cdot (V_1 - V) / m,$$

де V_1 – об'єм 0,1 н. розчину соляної кислоти, витраченої на титрування у контрольному досліді, мл; V – об'єм 0,1 н. розчину соляної кислоти, витраченої на титрування проби з наважкою поліуретану, мл; 0,0032 – маса ізоціанатних груп, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину соляної кислоти, г/мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину соляної кислоти до точно 0,1 н.; m – маса поліуретану, г.

Масову частку ефірів, тобто основної речовини визначають за кількістю лугу, витраченого на їх омилення:



Для визначення кількості етил- чи бутилацетату в суху колбу вносять 5 мл етилового спирту, зваженого з похибкою не більше ніж 0,0002 г, додають піпеткою близько 1,5 г (1,7 мл) випробовуваного етилацетату чи близько 1,0 г (1,2 мл) бутилацетату і знову зважують з тією ж самою похибкою.

У колбу об'ємом 150–200 мл додають 20 мл етилового спирту (тільки при аналізі бутилацетату), 2 чи 3 краплі розчину фенолфталеїну і за допомогою бюретки 25 мл розчину гідроксиду калію чи натрію концентрацією 0,01 моль/л. Колбу закривають пробкою, її вміст обережно і ретельно перемішують до отримання однорідного розчину, хв: для етилацетату – 10, для бутилацетату – 20. Після вистоювання протягом 10 хв надлишок лугу титрують 1 н. розчином сірчаної кислоти. Одночасно проводять контрольний дослід без аналізованого розчинника.

Масову частку основної речовини у перерахунку на етилацетат чи бутилацетат, %, визначають за формулою:

$$x = 100 \cdot (V_1 - V) \cdot m_1 \cdot k / m,$$

де V_1 і V – об'єми 1 н. розчину сірчаної кислоти, витраченої на титрування відповідно у контрольному досліді і аналізованому розчині, мл; m_1 – маса етилацетату (0,0881) чи бутилацетату (0,1162), що відповідає 1 мл 1 н. розчину сірчаної кислоти, г/мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину сірчаної кислоти до точно 1 н.; m – маса наважки аналізованого продукту, г.

Число омилювання етилцелозольву визначають таким чином. У конічну колбу об'ємом 150...200 мл поміщують близько 25 г етилцелозольву, зваженого з похибкою не більше ніж 0,01 г, додають 25 мл 0,1 н. спиртового розчину гідроксиду калію чи натрію і кип'ятять протягом 40 хв на водяній бані зі зворотним холодильником. Після охолодження надлишок лугу титрують у присутності індикатора фенолфталеїну 0,1 н. розчином соляної кислоти. Одночасно проводять контрольний дослід без випробовуваного продукту.

Число омилювання, мг КОН/г, розраховують за формулою:

$$x = 5,6 \cdot (V_1 - V) \cdot k / m,$$

де 5,6 – маса гідроксиду калію, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину соляної кислоти, мг/мл; V_1 і V – об'єми 0,1 н. розчину соляної кислоти, витраченої на титрування відповідно у контрольному досліді та випробовуваному розчині, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину соляної кислоти до точно 0,1 н.; m – маса наважки етилцелозольву, г.

Кислотність ацетатних розчинів визначають способом нейтралізації. У конічну колбу наливають 25 мл етилового спирту і 25 мл випробовуваного продукту і швидко титрують 0,01 н. розчином гідроксиду натрію чи калію у присутності фенолфталеїну до появи слабо-рожевого забарвлення розчину, що не зникає протягом 5 с.

Масову частку кислоти в ацетатах у перерахунку на оцтову кислоту, %, визначають за формулою:

$$x = V \cdot 0,0006 \cdot k \cdot 100 / (25 \cdot \rho) = 0,0024 \cdot V \cdot k / \rho,$$

де V – об'єм 0,01 н. розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування, мл; 0,0006 – маса оцтової кислоти, що відповідає 1 мл 0,01 н. розчину гідроксиду натрію, г/мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину гідроксиду натрію до точно 0,01 н.; ρ – густина випробовуваного продукту за температури аналізу, г/мл.

Кислотність етилцелозольву визначають також способом нейтралізації. Для цього 25 г етилцелозольву зважують у конічну колбу з похибкою не більше 0,01 г, додають три краплі 1 % спиртового розчину фенолфталеїну і титрують 0,05 н. розчином гідроксиду натрію до утворення рожевого забарвлення, що не зникає протягом 1 хв.

Кислотність етилцелозольву, %, визначають за формулою:

$$x = V \cdot 0,003 \cdot k \cdot 100 / m = 0,3 \cdot V \cdot k / m$$

де V – об'єм 0,05 н. розчину гідроксиду натрію, витраченого на титрування, мл; 0,003 – маса оцтової кислоти, що відповідає 1 мл 0,05 н. розчину гідроксиду натрію, г/мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину гідроксиду натрію до точно 0,05 н.; m – маса наважки етилцелозольву, г.

Воду в ацетатах можна визначити якісним способом. Для цього випробовуваний продукт змішують у циліндрі місткістю 25 мл з бензином марки БР-1 у співвідношенні бензин : етилацетат марки А = 5 : 1 чи бензин : етилацетат марки Б = 3 : 1, бензин : бутилацетат = 20:1. Суміш інтенсивно струшують і відразу розглядають у світлі, що проходить. При цьому не повинна з'являтися опалесценція.

2.5.4 Покривні композиції

Перед приготуванням покривних композицій в лабораторії підприємства після контролю вихідних плівкоутворювальних матеріалів, пігментних паст, розчинників і розріджувачів готуються 10 %-ві дисперсії (для зручності розрахунків), казеїну і допоміжних матеріалів, таких, як кров'яний альбумін і шелак.

Дисперсію казеїну готують після попереднього достатнього набухання (розм'якшення) його зерен. У посудину визначеної місткості поміщують розраховану кількість казеїну, наливають 6-кратний (від маси казеїну) об'єм води температурою 50–80 °С, ретельно перемішують і залишають для набухання на 3–4 год. Потім додають водний розчин аміаку кількістю 10 % чи буру – 16 % від маси сухого казеїну і при постійному перемішуванні диспергують казеїн за температури 60–65 °С. Після отримання в'язкої однорідної маси казеїну, їх розводять водою до 10 % концентрації сухого залишку.

У випадку, коли казеїн добре набухає, але не диспергується (що свідчить про підвищену його кислотність), необхідно набухлий казеїн

промиту. Рідину зливають, додають такий же об'єм води, ретельно перемішують, ще раз зливають розчин, додають водний розчин аміаку чи буру і казеїн диспергують як описано вище.

Дисперсію кров'яного альбуміну готують за температури не вищій ніж 40 °С (запобігання зварюванню). Для цього розраховують кількість кров'яного альбуміну заливають водою температури 39–40 °С і залишають для набухання на 2–3 год. Потім суміш ретельно розмішують до повного диспергування альбуміну. Якщо кров'яний альбумін диспергується погано, то час набухання збільшують і додають водний розчин аміаку до 10 % маси сухого альбуміну. Концентрацію отриманої дисперсії доводять водою до 10 % сухого залишку.

Дисперсію шелаку готують з додаванням лужних реагентів, % маси сухого залишку: водного розчину аміаку – 20, тетраборату натрію – 20–30, гідрокарбонату натрію – 7, карбонату натрію – 5. Розраховану кількість сухого шелаку заливають гарячою водою, додають визначену кількість лужних реагентів і кип'ятять при постійному перемішуванні до повного диспергування. Після охолодження з поверхні дисперсії знімають віск, що сплив, потім фільтрують і додають воду до отримання 10 % концентрації шелаку. Не рекомендується готувати і зберігати дисперсію у залізній посудині для запобігання можливій коагуляції шелаку.

В покривних композиціях, що приготовлені, визначають наступні показники: щільність, масову частку сухого залишку, покривність, а також показники фізико-механічних властивостей плівок, отриманих із робочих розчинів. Робочі розчини ґрунтів і фарб наносять на поверхню шкіри щітками, поливанням, розпилуванням. Необхідна товщина покривної плівки на шкірі регулюється витратою робочого розчину.

Емульсійні фарби готують з використанням пігментних концентратів і сполучних речовин (емульсійних плівкоутворювачів, казеїну, кров'яного альбуміну, тощо). Залежно від призначення емульсійні фарби поділяють на пігментовані ґрунти і покривні фарби.

У пігментні концентрати, підібрані під колір напівфабрикату, що оздоблюється, додають розраховану кількість диспергованих у воді допоміжних домішок (казеїну, воскової емульсії, тощо). У цю суміш додають 33 % чи 50 % потрібної кількості води. Окремо змішують плівкоутворювачі (дисперсії полімерів) і при інтенсивному перемішуванні вводять їх у приготовлену суміш пігментних концентратів із допоміжними

домішками. Потім отриману фарбу розводять водою до потрібної за регламентом густини. Якщо до складу емульсійної фарби входять барвники, то їх розчиняють окремо і вводять у пігментний концентрат. Подальший порядок приготування емульсійної фарби з барвниками такий самий, як описано вище.

Швидкість проникнення ґрунту в шкіру визначають умовно за часом, протягом якого з моменту потрапляння краплі ґрунту на шкіру відбувається повне її всмоктування. Для аналізу відбирають (до і після шліфування) зразок шкіри розміром 5×10 см з чепрачної частини на ділянці, що прилягає до місця відбирання проби для фізико-механічних випробувань. Медичною піпеткою з діаметром відтягнутого кінця 1,0–1,5 мм краплю ґрунту наносять з відстані 10 см на шкіру. Швидкість всмоктування краплі ґрунту шкірою повинна перебувати в межах 3...5 с.

Витрати ґрунту, покривної фарби чи лаку на поливальній машині “Бюркле” визначають ваговим способом. Кювету розміром 25×40 см з висотою бортика 3–4 мм, виготовлену з білої жерсті чи органічного скла, зважують на технічних терезах, ставлять на конвеєр поливального агрегату і пропускають крізь завісу технологічної розчину. Потім кювету знову зважують. Випробовування проводять три рази на різних ділянках рідинної завіси поливального агрегату.

Витрату дисперсії, г/м², розраховують за формулою:

$$x = (m - m_0) \cdot S,$$

де m – маса кювети з дисперсією, г; m_0 – маса кювети, г; S – площа кювети, г/м².

За результат визначення приймається середнє арифметичне значення із трьох вимірів.

2.5.5 Вільні плівки

Плівкоутворювальні матеріали повинні формувати еластичні не липкі плівки, забезпечувати достатню адгезію, морозостійкість, стійкість до багаторазового вигинання, тощо.

Вільні плівки отримують відділенням шару покриття, що висохло, від поверхні скляної пластинки. На чисту встановлену в чітке горизонтальне положення скляну пластинку наливають дисперсію плівкоутворювача в такому об'ємі, щоб плівка була завтовшки $0,20 \pm 0,02$ мм. Плівки нітроемалей, нітролаків готують завтовшки $0,1 \pm 0,05$ мм відповідно до

технічної документації на випробовуваний матеріал. При випробовуванні модифікованого казеїну дисперсія композиції наливається на поліетиленову підкладинку. Сушіння виконується при кімнатній температурі.

Плівку, що висохла, знімають із скла, надрізавши краї лезом. Для матеріалів, стійких до дії води, пластинку з висохлою плівкою опускають на 1...2 хв у теплу воду після підрізання плівки біля країв пластинки лезом.

За іншим способом використовують полімерну плівкову підкладинку (з целофану, поліетилену, фторопласту), що зафіксована між металевими обручами діаметром 10 ± 2 см. При цьому отримують повністю гладку поверхню. На цю поверхню наливають дисперсію композиції з розрахунку 12 г сухої речовини. Металевий обруч акуратно струшують доти, доки дисперсія не розподілиться рівномірно на підкладинці. Плівку теж висушують при кімнатній температурі.

Для кондиціонування плівки після природного сушіння витримують протягом 24 год. за температури 20 ± 2 °С і відносній вологості повітря 65 ± 5 %. Для прискорення старіння отримані плівки витримують у сушильній шафі за температури 70 °С протягом 24 год., а потім ще 24 год. за температури 20 °С і відносній вологості повітря 100 %. Кондиціонування плівок, підданих старінню, триває 48 год.

В таблиці 2.22 наведені основні фізико-механічні властивості отриманих плівок. Казеїнові модифікатори МТ-1 і МТ-2 – продукти емульсійної привитої кополімеризації метил акрилату і казеїну амонію, отримані, відповідно, в співвідношеннях 90 : 10 і 80 : 20 мас. долей. Властивості поліуретанових лаків змінюються в широких межах залежно від співвідношення груп діізоціанату і діолів. Так, при співвідношенні цих груп 1,6 і 2,2 межа міцності при розтягуванні зростає від 23,0 до 39,0, а видовження при розриванні зменшується в два рази.

Плавки оцінюють за кольором, липкістю, прозорістю, еластичністю та іншими властивостями. Товщину плівок вимірюють мікрометром чи індикаторним товщеміром. За результат приймають середнє арифметичне трьох замірів в різних точках робочої ділянки плівки. Допустиме відхилення товщини плівки в кожній точці не повинно перевищувати 5 % від номінального значення.

Таблиця 2.22 – Фізико-механічні властивості плівок

Плівкоутворювальний матеріал	Межа міцності, МПа	Модуль еластичності, МПа	Видовження при розриванні, %
Нітроемаль	0,7–1,35	–	50–70
Нітролак	1,7–3,0	–	35—55
Акрилова емульсія МБМ-3	1,0–1,5	–	1000–1600
Латекс ЛВ	3,5	1,4	1370
Казеїновий модифікатор МТ-1	6,0	1,65	900
– – МТ-2	8,0	3,00	650

Для визначення якості плівкоутворювального матеріалу визначають наступні показники:

Ступінь ствердіння лакових плівок визначають за вмістом гель-золь-фракцій. Спосіб заснований на здатності розчинної частини плівки (золь-фракції) вимиватись розчинником. Спосіб полягає у кількісному визначенні золь-фракції, не зв'язаної в тривимірну полімерну сітку.

Для визначення золь-фракції використовується екстрактор Сокслета (3.3), працюючий в автоматичному режимі. Наважку плівок близько 1 г (з точністю до 0,0001) поміщують у гільзу з фільтрувального паперу, отвір прошивають нитками і гільзу з наважкою знову зважують. Роботу слід проводити у гумових рукавичках з пінцетом.

У колбу екстрактора на 2/3 об'єму заливають ацетон, поміщують її на водяну баню і поступово нагрівають до 56 °С. Пари ацетону надходять у широку з'єднувальну трубку, яку необхідно термоізолювати азбестовим шнуром, а звідти – у зворотний холодильник. Після конденсації парів ацетону розчинник омиває гільзу з плівкою, поступово заповнюючи екстракційний об'єм до зливного пристрою, зливається у відгінну колбу і процес автоматично багаторазово повторюється.

Через 6 год. екстрагування припиняють, гільзу поміщують у термостат за температури 60 °С, а потім в ексікатор із силікагелем. Після охолодження гільзу зважують на аналітичних терезах, потім знову поміщують на 15 хв у термостат і т.д. до постійної маси. Залежно від природи плівкоутворювача процедуру екстрагування повторюють до досягнення постійної маси гільзи з плівкою після видалення розчинника.

Масова частка золь-фракції, %, розраховується за формулою:

$$Z = 100 \cdot (m_0 - m_i) / m,$$

де m_0 і m_i – маса гільзи з наважкою відповідно до і після екстрагування, г; m – наважка плівки, г.

Ступінь ствердіння пігментованих лакових плівок визначають за вмістом гель-золь-фракцій у перерахунку на полімер, оскільки пігментована частка плівки не бере участі в екстрагуванні. Золь-фракцію визначають аналогічно визначенню ступеня ствердіння лакових плівок. Масову частку золь-фракції, %, визначають за формулою:

$$Z = 100 \cdot (m_0 - m_i) / m_n,$$

де m_0 і m_i – зазначені в попередній формулі; $m_n = m \cdot m_f / 100$ – маса плівкоутворювача у наважці, г; m – наважка пігментованої плівки, г; m_f – масова частка плівкоутворювача згідно рецептурі в розрахунку на суху речовину, %.

Фізико-механічні властивості вільних плівок. Випробовування плівкоутворювальних матеріалів для оздоблення шкіри та шкірної тканини хутра після їх кондиціонування проводять на розривних машинах РМ-3, РЭМ-30, РМИ-5, тощо. При цьому швидкість руху нижнього затискача для плівок дисперсій полімерів має бути 100 мм/хв, а для нітролакових плівок – 50 мм/хв.

Для випробовування готують зразки плівок завдовжки 50 мм і завширшки 3...10 мм, які вирізають лезом за шаблоном чи лінійкою, відступивши від краю вільної плівки не менше ніж 10 мм. Зразки повинні мати форму подвійної лопаточки з довжиною технологічної частини 20 мм. Для усунення руйнування і висковзання зразків із затискачів розривної машини на нетехнологічну ділянку плівки наклеюють смужку міліметрового паперу чи лейкопластиру. Випробовування виконують за температури 20 ± 2 °С і відносній вологості повітря 65 ± 5 %.

Зразок закріплюють у клемах верхнього і нижнього затискачів розривної машини так, щоб довжина технологічної частини була точно 20 мм, а відстань між затискачами – 15...18 мм, тому зразок трохи прогинається. Верхній затискач у нетехнологічному стані перебуває на запобіжному важелі. Нижній затискач рухомий і з'єднаний з гвинтом, що через систему зачеплень приводиться у рухомий стан від двигуна. Привод і двигун динамометра реверсивні, тобто дозволяють опускати і піднімати нижній затискач. Під час випробовування нижній затискач переміщується донизу, передаючи розтягувальне зусилля на зразок.

Вмикають двигун і на шкалі видовжень відмічають нульову точку, від якої і ведуть відлік величини видовження.

Під час випробовування визначають напруженість при відповідному видовженні і паралельно відносно максимальне (при розриванні) і відносно залишкове видовження після розтягування на 300 %. Розрахунки ведуть за такими формулами:

$$\sigma_1 = 100 \cdot P_1 / S; \quad \sigma_3 = 100 \cdot P_3 / S; \quad \sigma_p = 100 \cdot P_m / S;$$

$$\varepsilon_p = 100 \cdot (l_p - l_0) / l_0; \quad \varepsilon_3 = 100 \cdot (l_{24} - l_0) / l_0,$$

де σ_1 і σ_3 – напруженості при видовженні відповідно 100 і 300 %, Н/мм²; P_1 і P_3 – навантаження при видовженні відповідно 100 і 300 %, Н; S – площа поперечного перерізу зразка, мм²; σ_p – межа міцності при розтягуванні, Н/мм²; P_m – максимальне навантаження зразка (в момент розриву), Н; ε_p – відносне видовження при розриванні зразка, %; l_p – довжина технологічної частини зразка в момент розривання, мм; l_0 – початкова довжина технологічної частини зразка, мм; ε_3 – відносне залишкове видовження, %; l_{24} – довжина технологічної частини зразка визначене через 24 год. після розтягування, мм.

Крім того за діаграмою “напруга – видовження” (рисунок 2.19) є можливість визначити модуль пружності за тангенсом кута нахилу до вісі абсцис дотичної Z , проведеної до початкової прямолінійної ділянки діаграми. Модуль пружності для кожного зразка плівки, МПа, розраховується за формулою:

$$E_i = 100 \cdot \sigma'_i / \varepsilon'_i.$$

За результат випробовування приймають середнє арифметичне значення аналізованих показників, отриманих при розтягуванні п’яти паралельних визначень. Допустимі відхилення від середнього значення між окремими визначеннями не повинні перебільшувати, %:

$$\text{для } \sigma_i - 0,5; \quad \varepsilon_i - 15.$$

Набухання плівок у воді визначають на зразках площею 20...30 см² після кондиціонування. Зважений зразок плівки з похибкою не більше ніж 0,01 г кладуть у чашку Петрі з дистильованою водою на 2 год. Після чого його виймають з води, злегка обсушують фільтрувальним папером і знову

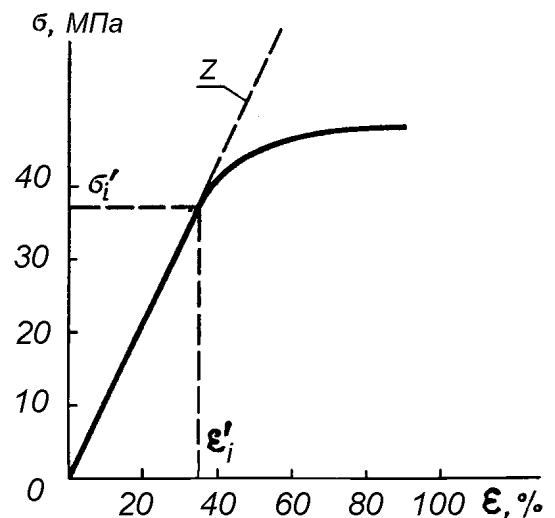


Рисунок 2.19 – Залежність напруження від видовження

зважують. Далі зразок витримують ще протягом 22 год. у воді, знімають воду з поверхні зразків фільтрувальним папером і зважують. Потім сушать зразки в ексікаторі 24 год. над силікагелем, кондиціонують і знову зважують.

Визначають збільшення маси після 2-годинного і 24-годинного набухання плівки у воді у відсотках до вихідної маси і втрату маси висушеного і кондиціонованого зразка в порівнянні з вихідним, що відповідає кількості речовин, вимитих водою.

Розрахунки ведуть таким чином:

$$q_2 = 100 \cdot (m_2 - m_1) / m_1; \quad q_{24} = (100 - a) \cdot (m_{24} - m_1) / m_1;$$

$$a = 100 \cdot (m_1 - m_3) / m_1,$$

де q_2 і q_{24} – набухання відповідно за 2 і 24 год, %; m_2 і m_{24} – маса набухлого зразка відповідно через 2 і 24 год, г; m_1 – маса кондиціонованого зразка, г; a – кількість речовин, що вимиті водою, %.

Лінійне набухання у воді визначають за збільшенням діаметра зразка плівки. Для цього в чашку Петрі з дистильованою водою кладуть плівку діаметром 56 мм. Через 2 і 24 год. заміряють збільшення діаметра, яке відносять до вихідного значення і визначають у відсотках.

Набухання плівок в органічних розчинниках визначають на зразках площею 4 см² після кондиціонування. Зважений на технічних терезах зразок плівки кладуть в чашку Петрі на 2 год. у відповідний розчинник (етанол, бутилацетат, ацетон, гасу з температурою кипіння 130...200 °С). Потім зразок злегка обсушують і знову зважують. Набухання визначають за поданою вище формулою. Якщо внаслідок сильного набухання чи гелеутворення масу зразка визначити неможливо, то це відмічають у журналі.

Світлостійкість плівок визначають за зміною забарвлення зразка внаслідок опромінювання під кварцовою лампою на відстані 30 см протягом 8, 16 і 24 год. Розміри зразка для визначення світлостійкості плівки повинні бути достатніми для точної оцінки кольору.

Світлостійкість плівки оцінюють у порівнянні з неопроміненим зразком за п'ятибальною системою з використанням типової шкали сірих еталонів (2.4.5.1). Світлостійкість зразків, що не змінили колір, оцінюють у 5 балів.

Середня молекулярна маса ділянки ланцюга між вузлами зшивання є такою ж важливою характеристикою зшитих полімерів, що використовуються для покриттів, як середня молекулярна маса для лінійних

полімерів. Для досягнення вищих експлуатаційних показників покриття, зокрема потрібної термостійкості поліакрилатних плівок, їх хімічно структурують шляхом спеціальних обробок чи вводять комономер, здатний утворити поперечні зв'язки. Ступінь структурування пропорційний рівноважному модулю E_{∞} і обернено пропорційний середній молекулярній масі ділянки ланцюга між вузлами зшивання, г/моль:

$$m_c = 3 \cdot R \cdot T \cdot \rho / E_{\infty},$$

де R – газова постійна, що дорівнює 8,32 Дж/град·моль; T – абсолютна температура, К; ρ – густина полімера, г/мл; E_{∞} – рівноважний модуль пружності, МПа.

Рівноважний модуль пружності аналітично розраховується з рівняння, що описує рівноважну деформацію полімерів:

$$\sigma_{\infty} = E_{\infty} \cdot \varepsilon,$$

де σ_{∞} – напруженість при $\tau = 0$, МПа; ε – відносна деформація (задається величиною 0,3...0,5 початкової довжини зразка).

Зразок плівки закріплюють у затискачах динамометра, вимірюють довжину технологічної частини між затискачами, поміщують на 5...10 хв у термостатуючу камеру за температури близько 70 °С. Потім зразок швидко розтягують на 30...50 % і записують початкові показання індикатора навантажень. У розтягнутому стані зразок охолоджують до кімнатної температури і протягом 3–4 год. фіксують спадні показники σ (рисунок 2.20). Протягом першої години показання індикатора навантажень слід записувати з інтервалом 15–20 с, а потім – через 20 хв. Після появи 3 чи 4 однакових показань індикатора навантажень записування припиняють.

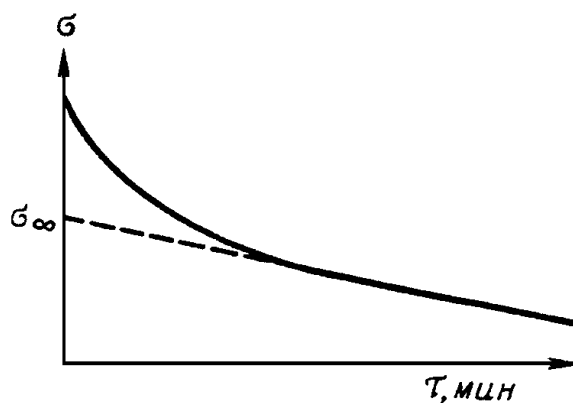


Рисунок 2.20 – Кінетика релаксації напруженості

За середніми даними із чотирьох зразків будують графічну залежність $\sigma = f(\tau)$. Екстраполяцією лінійної ділянки кривої на вісь ординат знаходять σ_{∞} при $\tau = 0$, розраховують рівноважний модуль і середню молекулярну масу ділянки ланцюга між вузлами зшивання.

2.5.6 Контроль якості покриття

Якість шкіри та хутрових шкурок із плівковим покриттям залежить від товщини і міцності покривної плівки. Існує комплекс методик за якими визначають показники якості шкіри і напалану. Основні методики аналізу якості плівкового покриття подані нижче.

Товщина покривної плівки визначається ваговим і мікроскопічним методами. Товщину покривної плівки визначають на шкірах хромового дублення для верху і підкладки взуття, а також на галантерейних шкірах. Зразки шкіри розміром 2×10 см, вирізані з огузкової ділянки, за допомогою ватного тампона змочують з бахтармяного боку органічним розчинником (ацетоном чи бутилацетатом). У випадку емульсійних і нітроемульсійних покриттів зразки шкіри поміщують на 3–5 хв на чисту скляну пластинку, також змочену розчинником. Набухлу покривну плівку за допомогою скальпеля обережно знімають з поверхні шкіри (без порушення поверхні шкіри) і видавлюють з пор до повного очищення лицьового шару, кількісно переносять у попередньо зважений стакан чи бюксу і висушують у сушильній шафі за температури 130 °С до постійної маси протягом 1–2 год.

Аналогічно знімають емульсійно-казеїнове покриття, але сушать за температури 100–105 °С до постійної маси. Для зняття казеїнового покриття смужку шкіри поміщують у 5 %-й розчин формаліну на 1 хв. Потім зразки шкіри скручують і поміщують в 0,25 %-й розчин мила на 30 хв за температури 50 °С. Після знімання покривної плівки скальпелем, стакан висушують за температури 100–105 °С до постійної маси протягом 3...5 год.

Зразки з хутрових шкурок повинні мати розмір 2 × 5 см і бути із стриженем волоссям. Їх поміщують у хімічний стакан 100 мл і приливають 30–40 мл 10 % розчину щавлевої кислоти. Стакан кип'ятять на електричній плитці з закритою спіраллю протягом 20 хв до відділення плівки від шкірної тканини. Якщо плівка не відділилась, то зразок за допомогою пінцета виймають з розчину і відділяють її. Плівку промивають спочатку проточною водою, а потім дистильованою, віджимають між шарами фільтрувального паперу і поміщують у попередньо висушену і зважену бюксу, яку поміщують у сушильну шафу і сушать до постійної маси за температури близько 55 °С.

Товщину покривної плівки, мг/дм², розраховують за формулою:

$$T = m / S,$$

де m – маса висушеного покриття, мг; S – площа зразка, дм^2 .

Поверхневу щільність покриття хутрових шкур визначають за формулою:

$$X = 100 \cdot T,$$

де 100 – коефіцієнт перерахунку площі напівфабрикату на 1 м^2 ;

Мікроскопічний метод передбачає визначення товщини забарвленої покривної плівки за допомогою мікроскопа МБС-2 з окуляр-мікрометром. Зразок шкіри чи хутрової шкурки з попередньо обстриженим волоссям розмочують у дистильованій воді протягом 1 год. На мікротомі, що заморожує, отримують зрізи товщиною 300 мкм. Від кожного зразка відбирають не менше 6 зрізів. Зрізи поміщують на предметне скло і проводять 6...8 вимірів товщини покриття за шкалою окуляр-мікрометра при використанні об'єктиву $\times 2$. Ціна поділки шкали окуляр-мікрометра визначається згідно з п. 1.5.1.

Як результат підраховують середню товщину плівки в мм для кожного зрізу і для кожного зразка.

Термомеханічна стійкість покриття характеризується температурою, при якій відбувається розплавлення і зсув покривної плівки в процесі випробовування на спеціальному приладі, що відповідає умовам термічної обробки взуття. Основним технологічним органом приладу є конусоподібний штифт 1 (рисунок 2.21), який нагрівається за допомогою електронагрівача 4 і притискається до зразка шкіри 3 з постійним тиском 0,5 МПа, що створюється вантажем. Випробовуваний зразок закріплюється в повзунку 2, який рухається зворотно-поступально з постійною швидкістю.

Для випробовування вирубують два зразки шкіри зі стандартної ділянки у формі прямокутника розміром 18×100 мм. Зразки кондиціонують в ексікаторі над сірчаною кислотою густиною 1,30–1,32 г/мл протягом 24 год. Потім зразок закріплюють у повзунку, опускають на поверхню шкіри штифт нагрітий до температури $50 \text{ }^\circ\text{C}$ і витримують протягом

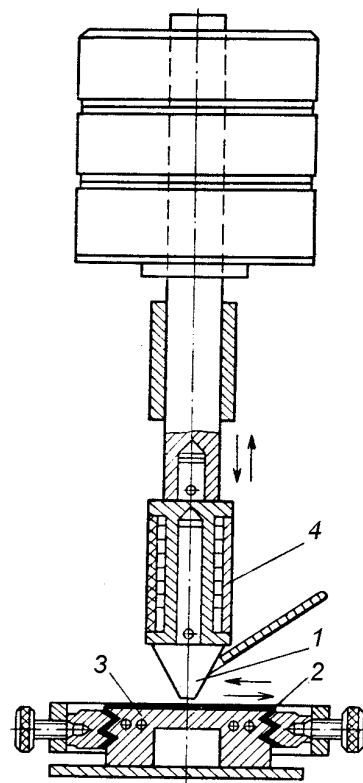


Рисунок 2.21 – Схема основного технологічного органу приладу для визначення термомеханічної стійкості покриття

1 хв. Потім запускають повзунок, який після кожного ходу зупиняється у вихідному положенні, що дає можливість спостерігати за станом покриття. З підвищенням температури, вимірюваної термометром, через кожні 5 °С знову запускають штифт, приводять у рух повзунок і оцінюють стан покриття.

За результат випробовування приймають максимальну температуру, при якій не відбувається порушення покриття.

Термостійкість покриттів на хромових шкірах для верху взуття зі шкур великої рогатої худоби і козлини, оцінюють як, °С: відмінна – 130, добра 115–120, задовільна 100–105.

Стійкість покриття до багаторазового згинання визначають для хромових шкір верху взуття з емульсійним покриттям, закріпленим нітроемалями, нітро- чи нітроемульсійним лаком, а також з лаковим покриттям на основі поліуретанових смол. Випробовування проводять на приладі ИПК-2 (рисунок 2.22), вимірюючи число згинань шкіри до появи дефектів покриття. Випробовування проводять при частоті згинань 100 хв^{-1} , хоча прилад має ще три частоти згинань ($50, 75$ і 150 хв^{-1}).

Для випробовування із стандартної ділянки шкіри у повздовжньому напрямку вирізують два зразки розміром 45×80 мм і кондиціонують їх, як у попередньому випадку. Лічильник 2 імпульсів встановлюють на нуль. За допомогою маховичка 5 вала електродвигуна приводять у вихідне (горизонтальне) положення рухомі затискачі 3, що відповідає найбільшому зближенню з нерухомими затискачами 4, розташованими на корпусі 1 приладу. Потім зразки закріплюють послідовно у рухомому і нерухомому затискачах (всього 8 пар), як показано на рисунок 2.22, б. Вільний кінець зразка закріплюють в нерухомий затискач без натягування і міцно затискають гвинтом.

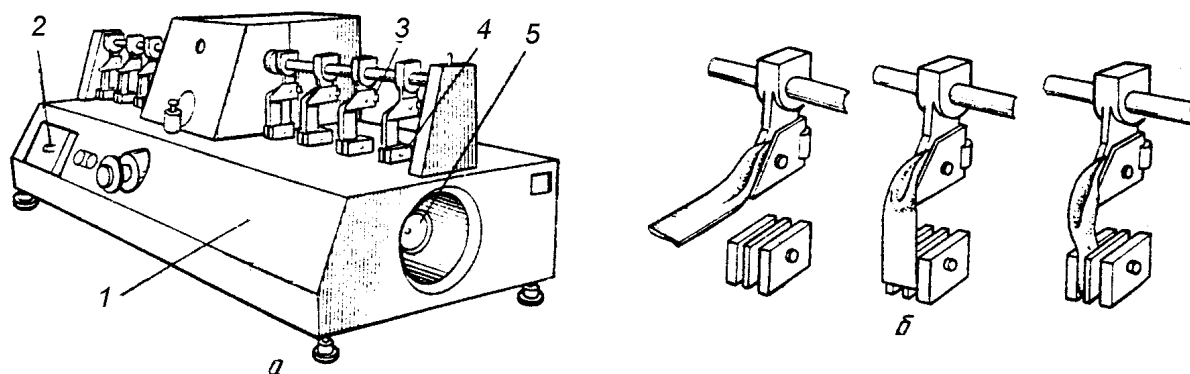


Рисунок 2.22 – Прилад ИПК-2 (а) і схеми закріплення на ньому зразків (б)

Контроль стану лицьової поверхні зразків виконують при виключеному приладі і додаткову електричному освітленні. У виробничих умовах випробовування закінчують при досягненні числа згинань для шкір: зі свинячої сировини – 500, козячини – 800, зі шкур великої рогатої худоби – 1500. Лицьову поверхню лакових шкір контролюють перший раз після 3000 згинань. При відсутності пошкоджень покриття випробовування продовжують і стан лицьової поверхні перевіряють через кожні 500 згинань. При відсутності пошкоджень покриття після 7000 згинань випробовування продовжують і зразки перевіряють через кожні 1000 згинань і закінчують при 15000 згинань. У наукових розробках випробовування покриттів на шкірі закінчують при появі тріщин.

Результати випробовувань покриття шкір, крім лакових, оцінюють у балах: відсутність тріщин – 4, дрібна сітка – 3, дрібні тріщини без руйнування покриття і його осипання – 2, явно виражені тріщини з руйнуванням покриття і його осипанням – 1. За результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів випробовувань всіх зразків шкіри, округлене до цілого числа. Для лакових шкір середній арифметичний результат випробовувань округляють до 500 згинань.

Стійкість покриття до тертя визначають для хромових шкір верху взуття з емульсійним покриттям, закріпленим нітроемалями, нітро-чи нітроемульсійними лаками. Визначення стійкості покриття до тертя (мокрого чи сухого) полягає в стиранні лицьової поверхні зразків шкіри до порушення покриття.

Випробовування проводять на приладі ИПК-1 з ручним приводом (рисунок 2.23) та на приладі ИПК-4 з автоматичним регулюванням. На передній нижній панелі корпусу 1 приладу ИПК-1 розташовані кнопки управління для: пуску з обертанням шпинделя 10 за і проти годинникової стрілки, відповідно 3 і 5 та вимикання 4. Випробовуваний зразок кріпиться в затискному пристрої 2. В паз 6 шпинделя 10 вставляється матеріал для стирання. Ручка 7 і тумблер 8, що розташовані на верхній панелі корпусу, призначені відповідно для установлення нульового положення лічильника 9 і включення приладу. Додаткові навантаження на

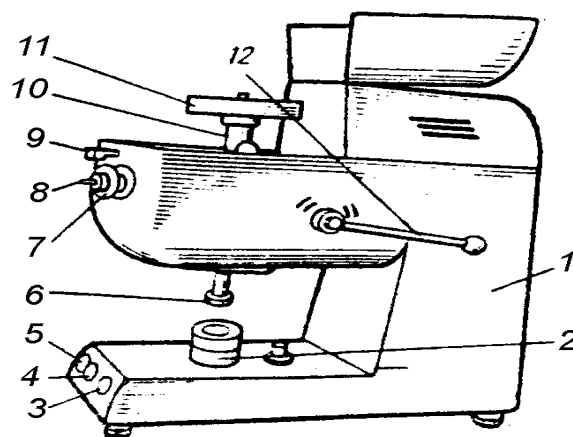


Рисунок 2.23 – Прилад ИПК-1

шпindel ь створюють вантажем 11 масою 0,7–2,5 кг. Шпindel ь опускають і піднімають поворотанням рукоятки 12 на 180°.

Зразки шкір у формі круга діаметром 40 мм відбирають з ділянки, що прилягає до місця відбору проби для фізико-механічних випробовувань і кондиціонують. Як матеріал для стирання використовують білу тонкосукняну повсть товщиною 5–8 мм, з якої вирубують диски діаметром 25 мм. Перед випробовуванням повстяні диски витримують у воді при кімнатній температурі не менше 4 год. У 200 мл води змочують не більше 10 дисків. Намоклі повстяні диски підсушують фільтрувальним папером складеним у 8 шарів, який разом з диском кладуть на 3 с під шпindel ь. Потім повстяний диск вставляють у паз шпindel ь. Зразок шкіри закріплюють в затискному пристрої, лічильник встановлюють у нульове положення, опускають шпindel ь з повстю і вмикають прилад.

Випробовування проводять без додаткового навантаження на шпindel ь. Стан поверхні покриття перевіряють через кожні 100 обертів (для емульсійного покриття через кожні 20 обертів), при цьому змінюють напрямок обертання шпindel ь. Випробовування закінчують при появі перших ознак порушення покриття.

За технічними умовами шкіри з нітроемульсійним покриттям повинні витримувати 500 обертів, а шкіри з емульсійним покриттям – 200 обертів при відсутності порушення покриття. За результат випробовування приймають середнє арифметичне результатів випробовувань всіх зразків шкіри.

Міцність забарвлення покриття шкір до тертя (сухого і мокрого) визначають для галантерейних, одягових, рукавичних шкір і шкір для верху взуття з казеїновим, емульсійно-казеїновим і емульсійним покриттями на приладі Хайлова.

З білого неапритованого міткалю, попередньо витриманого за температури 20 ± 2 °С і відносній вологості повітря 65 ± 5 % до постійної маси (не менше 12 год.), вирізують смужки розміром 2×20 см. Кожну смужку, призначену для випробовування міцності забарвлення покриття до мокрого тертя, зважують на аналітичних терезах, змочують дистильованою водою, віджимають вручну, промокають фільтрувальним папером, поміщують у таровану бюксу і знову зважують. Відбирають смужки, що поглинули 70–75 % вологи і використовують їх для випробовування.

Зразки шкір вирізують у формі прямокутника розміром 3×23 см. Випробовуваний зразок шкіри 5 закріплюють у затискачі 4 приладу Хайлова (рисунок 2.24) так, щоб він щільно облягав барабан 2. Смужку зволоженого міткалю 6 закріплюють затискачем 7 і укладають на випробовуваний зразок шкіри; до вільного кінця смужки міткалю підвішують вантаж 1 масою $1,00 \pm 0,04$ кг і обертають вручну ручку барабана 2 за напрямком годинникової стрілки з частотою $0,5 \text{ c}^{-1}$.

Міцність забарвлення покриття до мокрого тертя оцінюють через 10 обертів, а до сухого тертя з використанням сухих смужок міткалю – через 25 обертів при кімнатній температурі.

Оцінку міцності забарвлення емульсійного покриття проводять в балах, візуально порівнюючи контраст забарвлення між зразками міткалю до і після випробовування зі шкалою сірих еталонів при розсіяному денному світлі (2.4.5.1).

Якщо контраст між зразками міткалю до і після випробовування має нульову інтенсивність, то міцність забарвлення відповідає 5 балам. Найбільша інтенсивність забарвлення між білим і сірим зразками міткалю за шкалою сірих еталонів має бал 1.

За результат випробовування зразків шкір для верху взуття з казеїновим і емульсійно-казеїновим покриттям приймають інтенсивність забарвлення смужок міткалю порівняно із забарвленням затвердженого еталону.

Міцність покриття на хутрових шкурках визначають за стандартом при терті об сухий міткаль на приладі для визначення маркості ПОМ. Шматок міткалю розміром 75×110 мм укладають в зазор патрона 2 і закріплюють поворотом гайки 1 (рисунок 2.25). Шкурку чи зразок поміщують на подушку з губчастої гуми 3 догори покриттям, опускають патрон з міткалем рукояткою 6 і вмикають двигун 5. Число обертів контролюють за лічильником 4.

Плівкове покриття при випробовуванні на тертя об сухий міткаль не повинно стиратись за 200 обертів, при терті об вологий міткаль – за 100

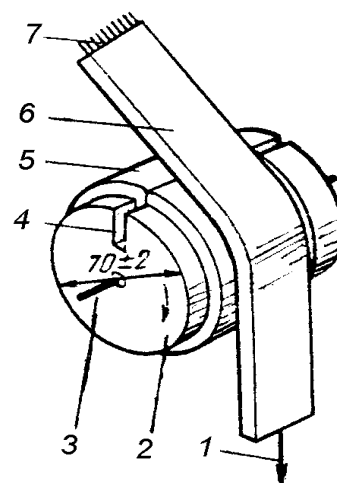


Рисунок 2.24 – Схема взаємодії шкіри і міткалю на приладі Хайлова

обертів, при цьому половину обертів дають у одному напрямку, а половину – в іншому.

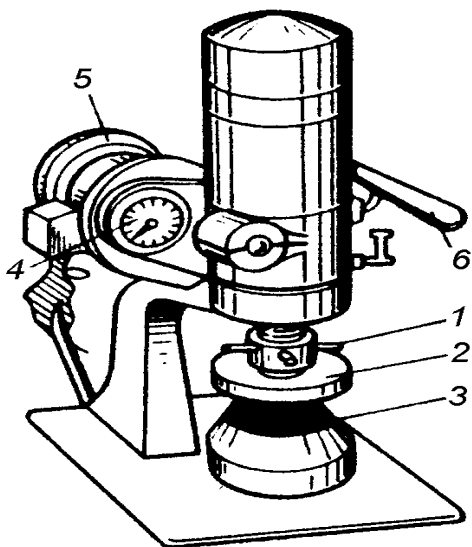


Рисунок 2.25 – Прилад ПОМ

Оцінку якості плівки після випробовування виконують візуально – шляхом порівняння з ділянкою, що не зазнала випробовування.

Водостійкість покриття визначають по зміні зовнішнього вигляду і цілісності покривної плівки після витримування зразка у дистильованій воді. Спосіб дозволяє швидко визначити відставання і обсипання покриття.

Смуги шкіри розміром 15×70 мм, вирізані у будь-якому напрямку, кладуть у колбу місткістю 600 мл так, щоб вони не стикались, і наливають 400 мл дистильованої води температурою 23 ± 2 °С. Вода повинна повністю покривати зразки, тому в одній колбі поміщують не більше 8 зразків. Через 1 год. воду зливають, зразки виймають, злегка обсушують фільтрувальним папером і оцінюють їх зовнішній вигляд.

Випробовування можна проводити при вищих температурах води, °С: 50 ± 2 чи 70 ± 2 . При цьому тривалість витримування зразків у воді скорочується відповідно до 15 і 10 хв. Для підтримування заданої температури використовують водяну баню.

Результат випробовування оцінюють словами: без змін, з'явлення бульбашок, покриття сходить. У двох перших випадках випробовування продовжують, при цьому зразки кладуть на тверду горизонтальну підкладку покриттям догори. Один кінець зразка міцно притримують пальцями руки, а вказівним пальцем іншої руки проводять з натисканням по поверхні зразка (не зачіплюючи нігтем покриття). Якщо покриття не порушується, то вважають, що воно не обсипається, якщо ж частково чи повністю пошкоджується, то відмічають обсипання покриття.

Масло-, бензостійкість шкірної тканини з плівковим покриттям (однобоке набухання) визначають за допомогою спеціальних стаканчиків висотою 45 мм і діаметром робочої частини 36 мм для визначення паропроникності (рисунок 2.26). Зовні стаканчик 1 має різьбу, на яку нагвинчується кришка 3.

Для випробовування вирубують з ділянки шкіри для фізико-механічних випробовувань 2 зразки діаметром 55 мм, кондиціонують їх, зважують з похибкою не більше 0,01 г. У стаканчик наливають 5 мл бензину А-93 (можна А-76) чи масла індустриального І-12А. Для забезпечення герметичності кладуть споратку гумову прокладку 2, що має форму кільця, під зразок 4, а потім доведений до повітряно-сухого стану випробовуваний зразок плівковим покриттям до робочого розчину, потім закручують кришку і перекидають стаканчик догори дном. Кожен стаканчик повинен мати свій номер. Через 6 год. зразок знімають, фільтрувальним папером промокають з поверхні зразка механічно захоплений бензин чи масло, поміщують зразок у таровану бюксу і зважують з похибкою на більше 0,001 г.

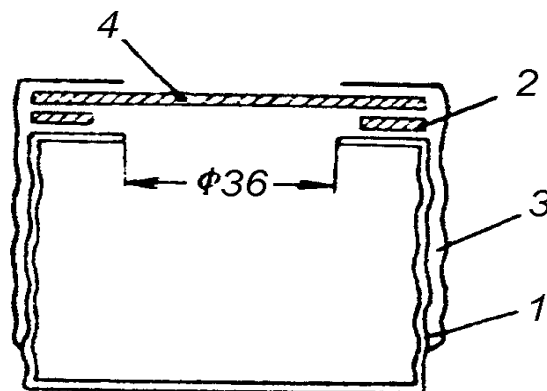


Рисунок 2.26 – Схема стаканчика

Масло-, бензостійкість оцінюють набуханням зразка шкірної тканини, %, за формулою:

$$x = 100 \cdot (m_1 - m) / m,$$

де m_1 і m – маса зразка відповідно до і після набухання, г.

Адгезію покриття чи міцність прилипання покривної плівки до шкіри визначають при одновісному розтягуванні на розривній машині РМ-3 чи адгезіометрі МК-1 (Чехія) і сферичному розтягуванні на приладі оперативного випробовування шкіри ПОВШ (Україна). При одновісному розтягуванні адгезію прийнято характеризувати опором відшарування покривної плівки від лицьової поверхні шкіри і виражати в Н/см.

Для проведення випробовування *одновісним розтягуванням* на РМ-3 чи адгезіометрі МК-1 відбирають по 5 шкір з партії. Від кожної шкіри вирізують по два зразки з припольної ділянки розміром 5 × 7 см. Із неапретованого міткалю вирізують дві смуги того ж розміру, намазують клеєм з розрахунку близько 1 г на 10 см² за допомогою шпателя чи скляної палички. Як клей використовують 18 % розчин поліметилакриламід у суміші бутилового спирту і толуолу 1 : 9 чи нітроцелюлозний клей (Аго). Потім смуги міткалю боком з нанесеним клеєм накладають на зразки шкіри, попередньо доведені до повітряно-сухого стану, і приклеюють їх так, щоб клей рівномірно розподілився по

всій поверхні, а між тканиною і шкірою не залишилося бульбашок повітря.

Склеєні зразки підсушують на повітрі протягом 20 хв при кімнатній температурі, потім витримують під пресом з тиском 0,5 МПа протягом 20 хв і сушать в сушильній шафі за температури близько 60 °С протягом 40–50 хв.

Після вистигання склеєні зразки перевіряють шляхом розшарування вручну на придатність до випробовування. Придатними вважають такі зразки, в яких при пробі на відривання покривна плівка залишається на поверхні міткалю, а відривання відбувається на межі стикання покриття з шкірою.

Придатні для випробовування склейки розмічають з кінця розшарування по міткалю, поділяючи поперечними лініями технологічну ділянку довжиною 5 см на 5 рівних ділянок (через 1 см). Потім вирізують 10 смужок розміром 1 × 7 см. П'ять зразків випробовують на розшарування у сухому стані, п'ять інших перед випробовуванням кладуть у теплу воду температурою 60 °С і витримують протягом 3 год. Міцність прилипання сухих і мокрих плівок визначають на розривній машині при швидкості руху нижнього затискача 100 мм/хв. У процесі розшарування склейок відмічають навантаження відривання міткалю з клеєм від поверхні шкіри в кінці 1-, 2-, 3- і 4 ділянок. За результат випробовування приймають середнє арифметичне із 4 середніх навантажень по кожній смужці для п'яти сухих і п'яти мокрих склейок всіх зразків шкіри.

Адгезія лакового покриття (поліуретанового) до промоченої шкіри визначається одновісним розтягуванням. Для цього відбирають зразок шкіри розміром 7 × 7 см з ділянки, що прилягає до місця відбирання проб для фізико-механічних випробовувань. Зразок розрізують на смужки шириною 1 см і занурюють на 3 год. у воду температурою близько 60 °С. За допомогою скальпеля відокремлюють плівку від шкіри з одного кінця смужки, розмічають її на 5 технологічних ділянок через кожний 1 см, а потім відшаровують плівку на розривній машині так, як указано вище. За результат випробовування приймають середнє арифметичне з п'яти вимірювань для кожної смужки всіх випробовуваних зразків.

Сферичним розтягуванням адгезія оцінюється візуально і виражається в балах. УкрНДШП у співдружності з Вознесенським шкіряним підприємством розроблено принципово нову методику визначення адгезії покривної плівки до шкіри на основі використанні

різниці у релаксаційних властивостях шкіри та покриття. Це виявляється внаслідок попередньої волого-теплової обробки зразків шкіри і подальшого сферичного розтягування на приладі оперативного випробовування шкіри (ПОВШ). У зв'язку з тим, що за даною методикою адгезія визначається візуально, термін “міцність прилипання покривної плівки” замінено на “ступінь адгезії покривної плівки”.

Стандарт поширюється на шкіри для верху взуття та шкіри для галантерейних й швейних виробів і встановлює визначення адгезії емульсійної та нітроемульсійної покривної плівки у разі сферичного розтягування. Для проведення випробовування застосовують ПОВШ, що забезпечує можливість навантажування та сферичного розтягування і задовольняє такі вимоги: внутрішній діаметр кільцевого затискача повинен становити $25 \pm 0,02$ мм, діаметр сфери пуансона 20 мм, діапазон вимірювання за шкалою пересування пуансона від 0 до 20 мм.

ПОВШ складається з двох частин – механізму затискача і механізму навантаження (рисунок 2.27). Механізм затискача, в свою чергу, складається зі скоби 4, в яку вмонтовані: струбцина 2, байонетний затискач 18, кулачковий механізм 3, опорна втулка 7, опорний столик 20, фіксує гайка 19.

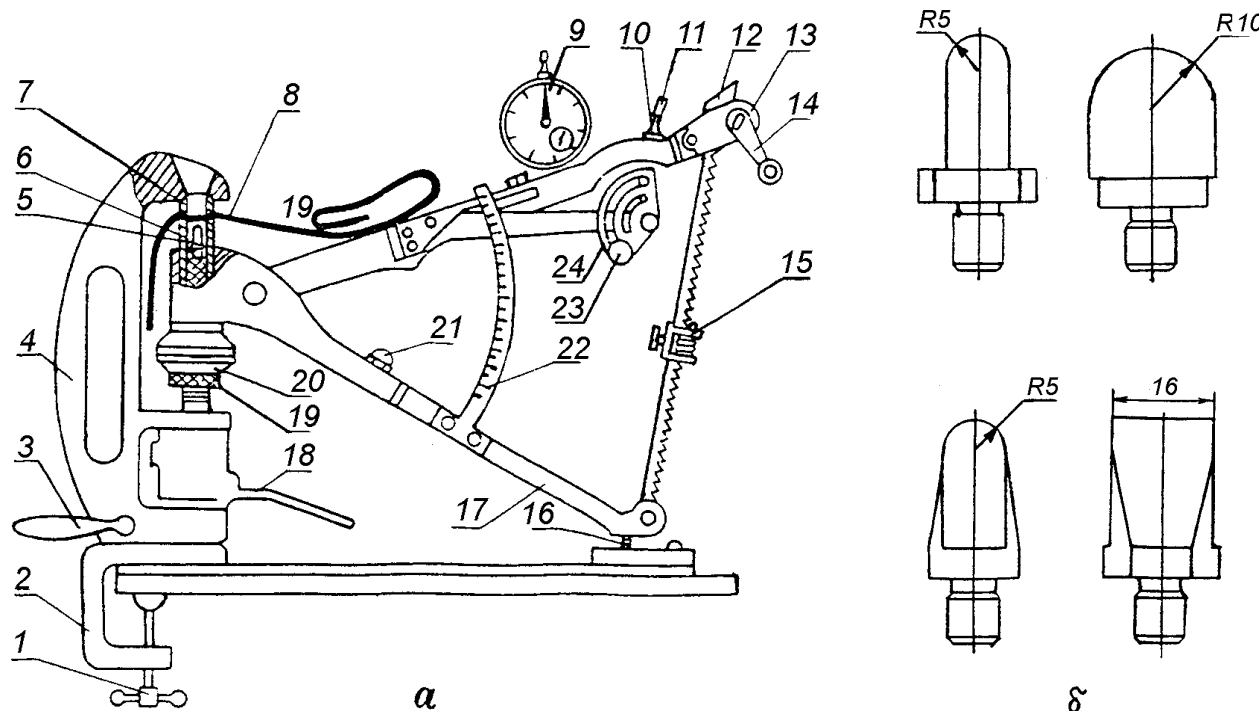


Рисунок 2.27 – Схема ПОВШ (а) і різновиди змінного пуансона (б)

Механізм навантаження складається: з опорного важеля 17, важеля навантажування 13, механізму переміщення 14, змінного пуансону 5, індикатора 9, стопорного пристрою 10 для фіксації стрілки індикатора при

прориванні шкіри, шкали 22 для відліку висоти піднімання пуансона, упора 21, опорного гвинта 16, втулки 6.

Змінний пуансон 5 має три різновиди: два пуансони являють собою стержні з напівсферичними кінцями радіусом 5 і 10 см, а третій пуансон має напівциліндричний кінець радіусом 5 мм і довжиною напівциліндра 16 мм (рисунок 2.27б).

Ціна поділок шкали для відмітки висоти піднімання пуансона повинна становити 1 мм. Індикатор годинникового типу з ціною поділки 0,01 мм.

Для проведення випробовування відбирають 5 шкір з партії, від кожної ділянки, що прилягає до місця відбору проб для фізико-механічних випробовувань, вирізують шматки шкіри розміром 4 × 8 см. На одній половині кожного зразка шкіри визначають висоту піднімання пуансона при появі тріщини лицьового шару. Для цього механізм затискача закріплюють за допомогою струбцини 2 і гвинта 1 до краю стола. Потім виконують такі прийоми:

- повертають рукоятку байонетного затискача 18 проти годинникової стрілки до упору;

- піднімають верхню частину скоби 4, поворотом догори рукоятки кулачкового механізму 3;

- у прорізі скоби 4 розташовують механізм навантажування відповідно до рисунок 2.27а;

- опускають рукоятку 3;

- встановлюють стрілку індикатора 9 на нуль;

- перевіряють співвісність отворів втулок 6 і 7, використовуючи для центрування опорний гвинт 16;

- встановлюють за допомогою фіксуючої гайки 19 необхідний зазор з опорним столиком 20 між отворами втулок 6 і 7, що дозволяє повернути рукоятку 3 для повного притискання шкіри;

- перевіряють щільність посадки пуансона 5, повернувши його за годинниковою стрілкою.

Перші п'ять прийомів виконують при кожному випробовуванні.

Прилад комплектується набором пуансонів (рисунок 2.27, б), застосування яких залежить від показника, що визначається (таблиця 2.23). Для зміни пуансона 5 виконують такі прийоми:

- піднімають верхню частину скоби 4 поворотом догори рукоятки кулачкового механізму 3;

- виводять із прорізу скоби механізм навантажування поворотом важеля 17 навколо осі опорного гвинта 16;

**Таблиця 2.23 – Залежність радіуса пуансона від показника,
що визначається**

Показник	Радіус сфери пуансона, мм
Ступінь адгезії покривної плівки, опір до роздирання	10
Межа міцності при розтягуванні шкіри і лицьового шару, меридіанне видовження при появі тріщини лицьового шару і при прориванні шкіри, опір до заданої деформації (жорсткість) і пластичність	5
Рівномірність видовження	5*

* – радіус напівциліндричної частини пуансона

– піднімають пуансон 5 за допомогою рукоятки 14;

– вигвинчують пуансон вручну чи за допомогою гайкового ключа і замінюють його.

Висоту піднімання пуансона при появі тріщини лицьового шару визначають за шкалою видовжень на одній половині кожного відібраного для випробовування зразка шкіри.

Половину зразка розташовують між втулками 6 і 7 бахтармянним боком до пуансона, попередньо піднявши рукоятку кулачкового механізму 3; потім її опускають і повертають рукоятку байонетного механізму 18 за годинниковою стрілкою до упору. Механізмом переміщення піднімають пуансон і одночасно спостерігають за появою тріщини на лицьовому шарі шкіри, при цьому за шкалою 22 фіксують висоту піднімання пуансона.

Після цього проводять волого-теплову обробку зразків.

Спочатку прогрівають ексікатор з добре пришліфованою і змащеною вазеліном кришкою водою температури 80 ± 2 °С протягом 5 хв. Потім у ексікатор заливають 0,7 л води вказаної температури і розташовують не більше 10 випробовуваних зразків так, щоб до їх поверхні був вільний доступ пари. Для цього на фарфорову чи металеву вставку ексікатора ставлять стояки з дротиками у вигляді поперечок, на які підвішують або нанизують аналізовані зразки.

Після витримування зразків у ексікаторі протягом 10 хв, їх кладуть у поліетиленові кульки і беруть по одному зразку для випробовування.

Для проведення випробовування зразки шкіри після волого-теплової обробки закріплюють в затискач ПОВШ лицьовим боком догори і піддають розтягуванню. Для цього піднімають пуансон механізмом його переміщення до висоти появи тріщини, попередньо визначеної під час

випробовування повітряно-сухих зразків. При цьому внаслідок проведення волого-теплової обробки, тріщина не з'являється.

Зразок витримують під навантаженням протягом 5 с і звільнюють із затискача. Утворену на шкірі випуклість продавлюють вручну в протилежний бік.

Ступінь адгезії покривної плівки до шкіри оцінюють візуально в балах: 5 – видимих змін не має; 4 – ледь помітні дуже дрібні зморшки, що утворюють шорсткувату пляму на зразку в центрі круга від затискача; 3 – добре помітні дрібні зморшки.

Експрес-метод визначення адгезії. На випробовуваних шкірах позначають певні ділянки покриття (рисунок 2.28). Шкіру кладуть на стіл бахтармяним боком донизу, смужку клейкої стрічки 3×8 см липучим боком притискують до покриття шкіри паралельно хребтовій лінії.

Відстань між краєм смужки і хребтовою лінією повинна бути не менше 5 см. Смужку злегка розгладжують рукою і притискують двократним рухом фотографічного валика по смужці (від себе і назад) у напрямку, перпендикулярному хребтовій лінії. Після цього один край смужки акуратно відокремлюють від поверхні шкіри на довжину близько 1 см (рисунок 2.29).

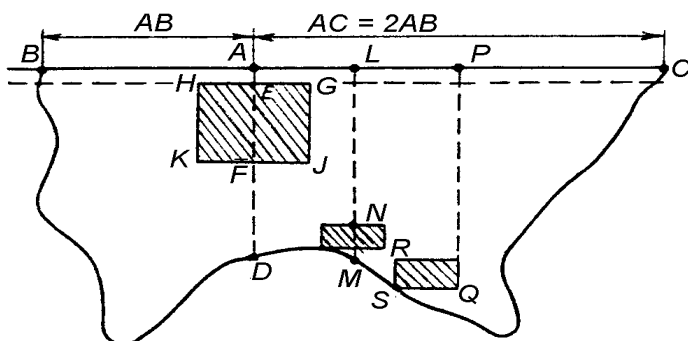


Рисунок 2.28 – Ділянки шкіри для визначення адгезії експрес-методом: $BL = LC$; $AB = PC$; $AD = 2AF$; $EF = 2KF$; $LM = 6MN$; $PQ = 4QS = 8SR$

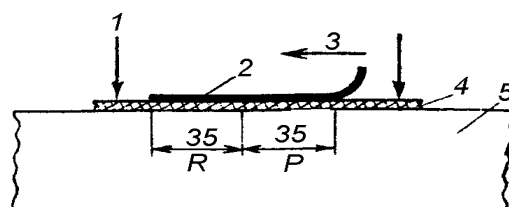


Рисунок 2.29 – Схема відривання смужки від шкіри: 1 – пальці, 2 – приклеєна смужка, 3 – напрямок відривання, 4 – шкіра, 5 – стіл

Випробовувану шкіру поблизу кінців смужки притискують до столу пальцями однієї руки, а іншою рукою повільно – протягом 5 с, відокремлюють половину смужки від шкіри (ділянка Р); іншу половину Р відривають від шкіри швидко – протягом 0,5 с. Відірвану смужку липким боком притискують до білого паперу.

Адгезію оцінюють за переходом покриття на клейку смужку, а також за його змінами після відривання смужки словами: без порушень (адгезія задовільна) – місця пошкодження не перебільшують макове зернятко; покриття обсипається – місця пошкодження перебільшують розміри макового зернятка; втрата блиску – покриття в цілому не порушене, але втратило блиск.

Липкість покриття визначають для лакової шкіри з поліуретановою плівкою. Зразки шкіри розміром 1×10 см, відібрані зі стандартної ділянки, перерізують упоперек на дві рівні частини. Отримані смужки складають лицевим боком одну до одної так, щоб площа стику була 4 см². З обох боків залишають вільні кінці смужок по 1см. Складені таким чином склейки поміщують між двома скляними пластинками розміром 9 × 12 см, навантажують масою 0,5 кг і залишають на 30 хв. Міцність склеювання виражають напругою зсуву, кПа, яку визначають на розривній машині РМ-3.

Стійкість покриття до старіння характеризується змінами фізико-механічних властивостей, таких як водостійкість, адгезія, стійкість до багаторазового згинання і тертя мокрих зразків під впливом тривалих дій хімічних і фізичних факторів (вологи, кисню повітря, тепла, світла, тощо).

Для проведення випробовувань вирубані зразки (у подвоєній кількості) поділяють на дві рівні групи. Зразки 1 групи кондиціонують, а зразки 2 групи поміщують у термостат за температури 70 ± 2 °С і витримують протягом 5 год. Потім зразки обох груп піддають названим вище випробовуванням.

Процес старіння імітується за допомогою спеціальних приладів, наприклад везирометра. П'ятидобова обробка шкір у везирометрі відповідає приблизно тримісячному старінню в атмосферних умовах. Оброблені у везирометрі зразки підсушують при кімнатній температурі протягом 24 год. і піддають фізико-механічним випробовуванням.

Стійкість до старіння оцінюють за різницею між середніми арифметичними значеннями показників до і після теплової обробки чи обробки у везирометрі.

Контрольні питання для самоперевірки

- 1 На чому основане визначення сухого залишку плівкоутворювача і пігментного концентрату? Подайте практичне виконання визначення.
- 2 Як визначається поверхневий натяг дисперсії?
- 3 Охарактеризуйте стійкість дисперсії до електролітів та наведіть її визначення.
- 4 Чим зумовлена в'язкість дисперсій? Які види в'язкості ви знаєте? Як вони визначаються?

- 5 Що являє собою пігментний концентрат? Його показники та їх визначення.
- 6 Які показники нітроемалей і лаків відносяться до основних? Їх визначення.
- 7 Наведіть показники органічних розчинників, розріджувачів і пластифікаторів, що підлягають аналізу. Як вони визначаються?
- 8 Як готуються дисперсії казеїну, кров'яного альбуміну, шелаку та емульсійна фарба?
- 9 Як встановити швидкість просочування та витрати ґрунту?
- 10 Методика підготовки плівки до випробування.
- 11 Розрахункові формули для визначення межі міцності та видовження плівок, одиниці виміру.
- 12 Від чого залежать фізико-механічні властивості пігментованих плівок?
- 13 Принцип дії приладів для фізико-механічних випробувань.
- 14 Похибка при оцінці достовірності результатів досліджень.
- 15 Методика визначення бронзування. Які матеріали можуть бронзувати?
- 16 Суть визначення термомеханічної стійкості покриття.
- 17 Методика визначення стійкості покриття до багаторазового згинання.
- 18 Як визначити водостійкість, маслостійкість, бензостійкість покриття?
- 19 Методика та прилади для визначення стійкості покриття, його міцності та забарвлення до тертя.
- 20 Як можна визначити ступінь адгезії покривної плівки сферичним розтягуванням?
- 21 Складові частини ПОВШ і як він працює?
- 22 Як визначається адгезія покриття на розривній машині чи адгезіометрі МК-1 та експрес-методом?
- 23 Як визначається м'якість і стійкість покриття до старіння?

3 АНАЛІЗ ШКІРИ ТА ХУТРА

Властивості шкіри та хутра оцінюються показниками, що є вихідними даними для визначення якості виробів з них. Якість шкіри та хутра – це сукупність властивостей, що обумовлюють їх придатність для виготовлення різних виробів та під час експлуатації. Основні властивості шкіри та хутра визначають інструментальними, органолептичними і візуальними методами. До інструментальних методів відносять мікроскопічний аналіз, фізико-механічні випробовування та визначення хімічного складу. Органолептичний й візуальний методи відносяться до суб'єктивних, оскільки первинна інформація про якість сприймається органами чуття і зору. Вони дають можливість порівняти такі показники, як колір, відтінок, еластичність, м'якість, чистоту обробки бахтарми, блиск, матовість, здатність до драпірування, рухомість волосяного покриву, його густоту, чистоту й інші специфічні показники. Вимоги до готових шкір з різних видів сировини залежать від цільового призначення.

Аналіз фізико-механічних показників і хімічного складу готової продукції, й, особливо, окремих показників вимог стандартів дозволяє проконтролювати правильність проведення окремих технологічних обробок і забезпечити отримання готової продукції із заданими властивостями. Відхилення окремих показників від норми свідчить про порушення технології та необхідність усунування цього порушення.

3.1 Відбирання середньої проби для аналізу

Для проведення механічних і фізичних випробовувань та хімічного аналізу від партії відбирають визначене число шкір чи хутрових шкурок. В зв'язку з тим, що властивості шкіри та шкірної тканини хутрових шкурок змінюються по топографічних ділянках, то стандарти регламентують ділянки відбору проб для механічних випробовувань і хімічного аналізу. Форма і розміри зразків для аналізу визначені схемами стандартів (рисунки 3.1, 3.2).

На схемах рисунку 3.1 цифрою I позначена проба для хімічного аналізу, цифрою II – для фізико-механічних випробовувань. Від кожної відібраної шкіри вирізують квадрат розміром 8×8 см чи два прямокутника

розміром 4×8 см. Форма проби для фізико-механічних випробовувань залежить від того, які показники нормують для даного виду шкіри.

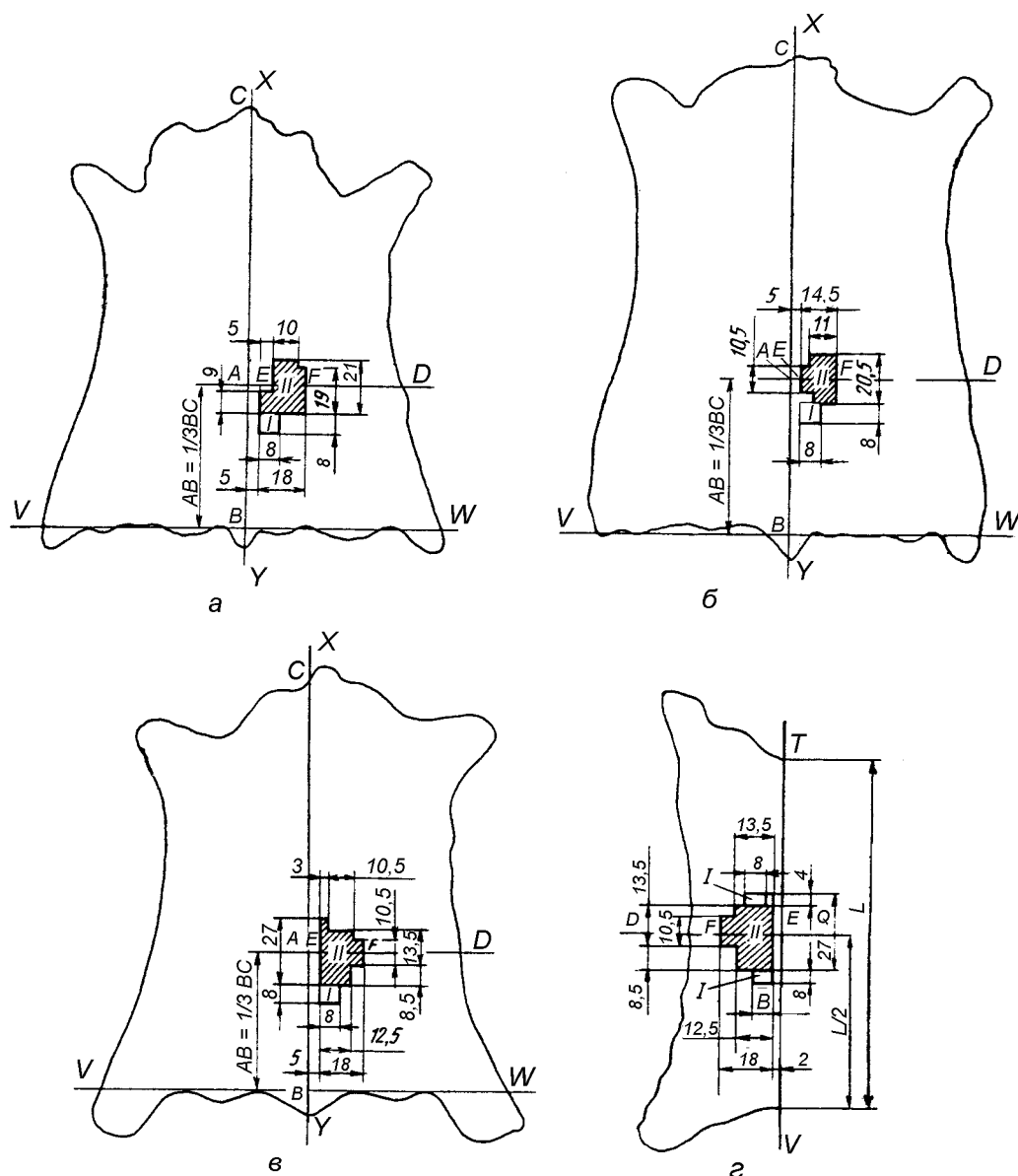


Рисунок 3.1 – Схема відбору проб для випробовування і аналізу шкір: підшовних (а), юхти (б), для верху взуття цілих (в) і пол (г)

У всіх випадках проби відбирають поперемінно з правої й лівої ділянок шкіри чи хутрової шкурки. Якщо на цих ділянках є дефекти (дірки, розриви, підрізи, прорізи, шви), проби відбирають з іншої половини тієї ж шкурки, а у випадку присутності дефектів і на іншій половині шкурки, її замінюють попередньою чи наступною без дефектів.

Усі відібрані проби нумерують; на шматках шкір для фізико-механічних випробовувань стрілками вказують напрямки від огузка до воротка і від хребта до поли, на шматках хутрових шкурок стрілка вказує

напрямок від хвостової ділянки до головної і повинна бути нанесена ближче до хребтової лінії.

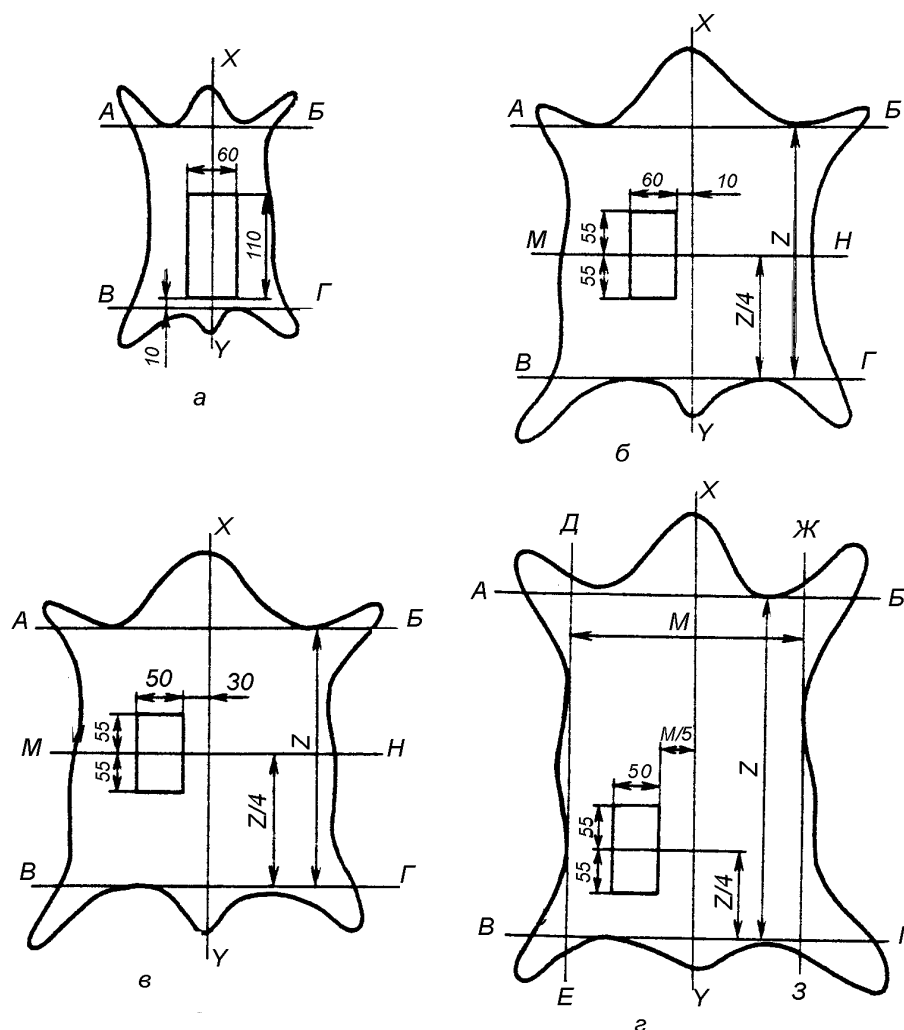


Рисунок 3.2 – Схема розташування проб на хутрових шкурках залежно від розмірів, см: завдовжки – 13 і більше, завширшки – до 16 (а), завширшки 16...25 (б), завширшки – більше 25 (в), на овчині (г)

Пробу для хімічного аналізу подрібнюють вручну ножем чи ножицями та на спеціальних машинах (для жорстких шкір) на смужки завширшки 0,5...0,6 мм і завдовжки до 5 мм, ретельно перемішують і поміщують у банку із щільною кришкою чи іншу тару, що забезпечує герметичність. Тару відкривають тільки у момент взяття наважки. Для хімічного аналізу хутрових шкурок використовують шкірну тканину, що залишилася після механічних випробовувань чи вирізують смужки по периметру шкурки та з пахвин. Волос із хутрових шкурок попередньо зістригають машинкою № 000 чи зголюють.

З метою економії цінної сировини і отримання імовірніших результатів випробовувань для більшості видів хутрових шкурок

розроблені методики механічних випробовувань при одновісному розтягуванні цілих шкурок без вирізування проб. За стандартом для таких випробовувань на шкірній тканині шкурок каракуля, мерлушки тощо завширшки більше ніж 16 см позначають дві робочі ділянки (рисунок 3.3), а на дрібніших – одну поперечну ділянку.

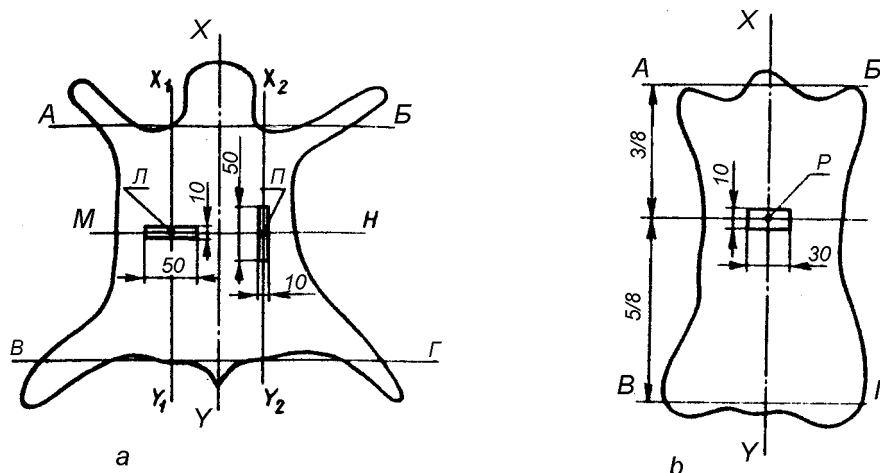


Рисунок 3.3 – Схема розташування ділянок для випробовування на розтягування цілих шкур завширшки за 16 см (а) і дрібніших (б)

Зразки, що призначені для арбітражних чи контрольних випробовувань, нанизують на мотузку, пломбують з ярликом, на якому повинно бути вказано: найменування хутрової продукції, номер партії, кількість зразків (шкур, половинок, смужок), дата відбору проби і підписи тих, хто відібрав пробу. Одночасно складається акт, в якому крім поданої інформації на ярлику вказується стандарт, відповідно до якого виконувався відбір проби.

Відбір проб для дослідних робіт, об'єктом яких є готова продукція чи сировина, пов'язаний зі значними витратами. Це викликано необхідністю зменшити чи виключити вплив топографії шкур, тобто особливостей, пов'язаних зі зміною властивостей залежно від ділянки шкіри. При дослідженні фізико-механічних та хімічних властивостей прийнято використовувати метод асиметричної бахромки (МАНБ).

Порядок відбору проби за МАНБ такий: спочатку визначають кількість варіантів і розмір смуг, який залежить від характеру і кількості намічених аналізів та випробовувань. На шкірі проводять лінію хребта (рисунок 3.4) і симетрично до неї визначають ділянку довжиною l см, що підлягає використанню. При цьому кількість смуг для кожного варіанту визначають за формулою:

$$x = 2 \cdot l / n \cdot a,$$

де n – число варіантів; a – ширина смуги, см.

Чим більша кількість смуг при взятих варіантах, тим більша точність даного дослідження. Загальна кількість смуг дорівнює $n : x$.

Якщо смуги пронумерувати на обох половинах шкіри зверху вниз, то такий метод відбирання проби буде називатись методом симетричної бахромки, але він менш точний. Якщо потрібно провести дослідження беручи до уваги особливості шкірки за топографічними ділянками, то використовують метод відбору проб за правилом квадратів чи пропорційних квадратів (рисунок 3.5а).

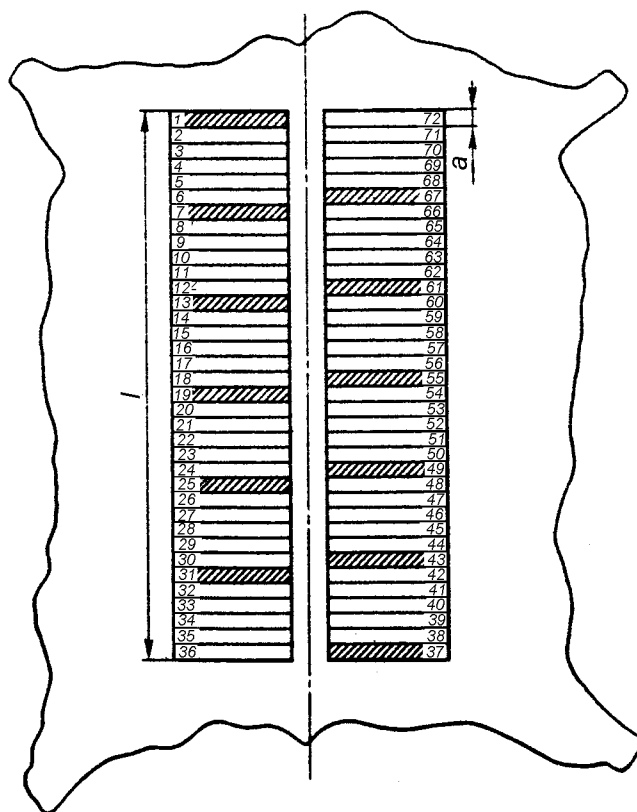


Рисунок 3.4 – Схема відбору проб за методом асиметричної бахромки

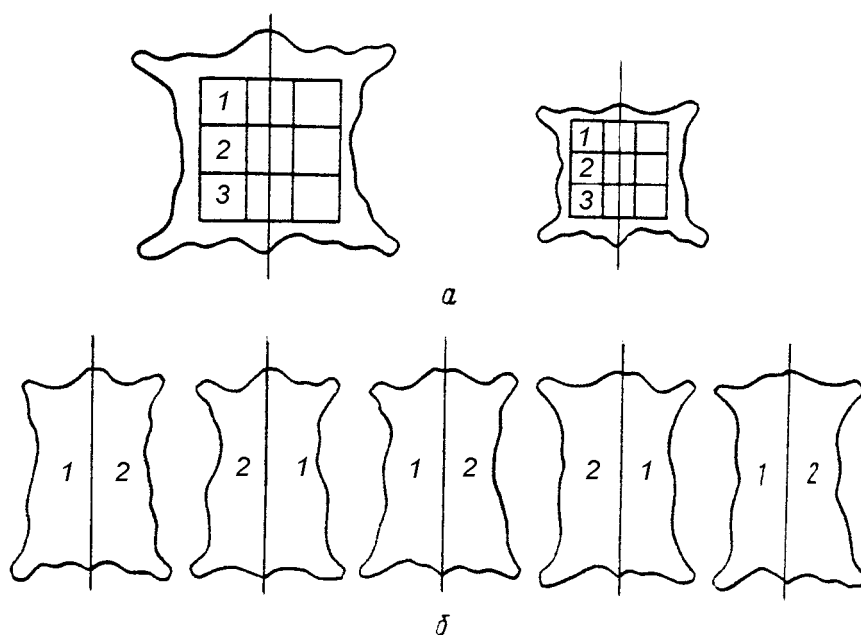


Рисунок 3.5 – Схема відбору проб за методами пропорційних квадратів (а) і половинок (б)

Цей метод використовують при вивченні фізико-механічних властивостей, що виявляються порівнянними, якщо випробовуванню піддавати симетрично розташовані відносно лінії хребта ділянки шкіри чи хутрової шкурки. При цьому однаково розташовані квадрати перебуватимуть на одних і тих же топографічних ділянках.

Найпоширенішим і зручним методом при вивченні впливу різних технологічних дій на шкури у напіввиробничих і виробничих умовах є метод половинок (рисунк 3.5б). Із кількох шкурок, розрізаних уздовж хребтової лінії пополам, складають дві партії (дослідну і контрольну), причому у кожну відбирають по черзі ліві й праві половинки.

Контрольні питання для самоперевірки

- 1 В чому полягає відбирання проб для аналізу шкір різного призначення?
- 2 Як змінюється розташування проби залежно від розміру хутрової шкурки?
- 3 Як визначаються форма і розміри зразків для шкір різного призначення та хутрових шкурок?
- 4 Як розташовуються ділянки для випробування на розтягування дрібних хутрових шкурок?
- 5 Суть відбирання проб за методами асиметричної бахроми, пропорційних квадратів і половинок.

3.2 Фізико-механічні випробовування шкіри та хутра

Фізико-механічні властивості шкіри та хутра вирішальним чином впливають на процес виготовлення виробів з них і на наступний період їх експлуатації. У процесі перетворення шкіри й хутра у вироби та під час їх експлуатації, вони піддаються складному комплексові фізико-механічних впливів: дії вологи, теплоти, багаторазових розтягувань, стиснень, згинання, стирання тощо. Від інтенсивності цих впливів значною мірою залежить період експлуатації. У зв'язку із цим фізико-механічні властивості є одними з важливих показників, що характеризують якість і визначають призначення шкіри та хутра.

Для оцінки фізико-механічних властивостей шкіри й хутра проводять їх лабораторні випробовування, причому багато методів і приладів для випробовування шкіри схожі з методами і приладами випробовування шкірної тканини хутра. Методи випробовування, що існують, умовно можна поділити на дві групи – механічні й фізичні.

Методи механічних випробовувань – це визначення показників, що характеризують поведінку шкіри й хутра при розтягуванні, стисненні, згинанні, стиранні тощо.

До фізичних випробовувань можна віднести визначення щільності показників, що характеризують залежність шкіри і хутра від дії води, теплоти, паро- і повітропроникності.

Існує ряд показників, що характеризують якість як окремих волосин, так і волосяного покриву. Це такі показники, як міцність волоса при розтягуванні, його опір багаторазовому згинанню, стійкість волосяного покриву до стирання, його стисливість, пружність, зминання, стійкість забарвлення до тертя тощо. Значною мірою зносостійкість хутра визначається властивостями волосяного покриву в цілому.

Особливості структури шкіри і шкірної тканини хутра зумовлюють значну мінливість показників фізико-механічних властивостей різних ділянок однієї шкіри чи хутрової шкурки, різних одиниць напівфабрикату або його партій. Тому правильний відбір середньої проби для проведення випробовувань має першорядне значення.

3.2.1 Готування проби до випробовування

Із шматків проби шкіри чи шкірної тканини хутра, що відібрані для випробовувань, після приведення їх до рівноважної вологи вирубують зразки. Вирубання проводять на пресі стальними різакми. Форма і розміри різаків визначаються формою і розмірами зразків, що передбачені відповідними стандартами. Висота різаків 40–50 мм (рисунок 3.6) з кутом заточування 20–25° і товщиною верхнього краю 4–5 мм. Вирубані зразки не повинні мати видимих дефектів, які можуть вплинути на результат випробувань.

Фізико-механічні властивості шкіри й хутра значною мірою визначаються вмістом вологи, який залежить від температури і вологості оточуючого повітря. Проведення випробовувань цих матеріалів з різним вмістом вологи може призвести до отримання непорівнянних результатів. Тому під час готування зразків до випробовування, останні повинні бути витриманими у визначеному гігротермічному режимі, тобто в умовах певної температури і відносної вологості повітря.

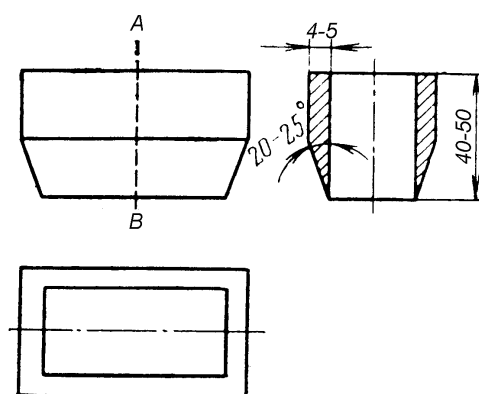


Рисунок 3.6 – Різак для вирубування зразків

З цією метою зразки шкіри і хутра витримують при нормальних умовах (температура повітря 20 ± 2 °С, відносна вологість його 65 ± 5 %) до стану рівноважної вологості в ексікаторі над насиченим розчином біхромату натрію чи розчину сірчаної кислоти густиною 1,27...1,32 г/мл (за температури 15 °С). Треба пам'ятати, що в процесі роботи розчин сірчаної кислоти поглинає вологу і його густина поступово знижується. Для відновлення густини до розчину додають концентровану сірчану кислоту (густина 1,84 г/мл).

Зразки в ексікаторі потрібно розташовувати таким чином, щоб між ними здійснювався постійний обмін повітря. Шматки хутрових шкурок розташовують в ексікаторі після стрижки волосяного покриву. Маса зразків, що розташовують в одному ексікаторі діаметром 25 см, не повинна бути більшою 50 г.

Про приведення зразків до рівноважного стану робиться висновок не раніше ніж через 24 год за двома послідовними зважуваннями, проведеними через 2 год одне за одним. Зміни маси зразків не повинні перевищувати 0,2 %.

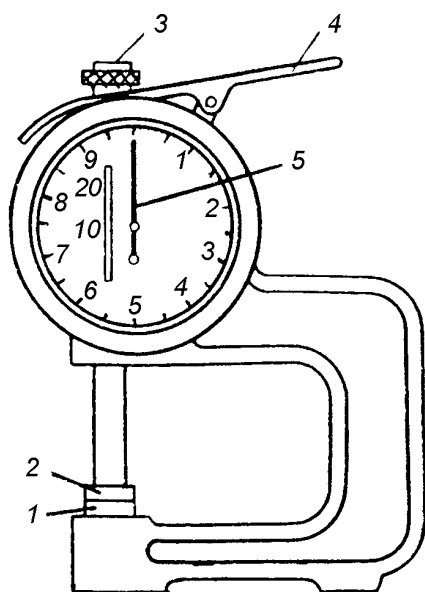


Рисунок 3.7 – Товщиномір індикаторного типу

Товщина шкіри та шкірної тканини визначається товщиноміром. При цьому можуть використовуватись товщиноміри різних конструкцій. В лабораторіях поширені товщиноміри індикаторного типу (рисунок 3.7), в яких тиск рухомого штока 2 на зразок, розташований на нерухомій опорі 1, створюється за допомогою пружини. Перед вимірюванням стрілка 5 товщиноміру повинна знаходитись на нульовій поділці індикатора. Позиція стрілки регулюється повертанням головки установлювального гвинта 3. При нульовій позиції стрілки індикатора площини штока 2 і нерухомої опори 1 повинні щільно прилягати одна до одної. Піднімають шток 2 натисканням на важіль 4, встановлюють під його площину зразок і плавно опускають важіль. Товщину зразка визначають за показанням стрілки. Абсолютна похибка вимірювання – до 0,01 мм.

При визначенні товщини еластичної шкіри й шкірної тканини хутра оптимальними є плоскі форми закінчення штока та нерухомої опори діаметром 10 мм. Визначення товщини шкіри для низу взуття

товщиноміром з такими площинами отримують неточні результати, які пояснюються нещільними контактами поверхні штока й нерухомої опори зі зразком. В цьому випадку повинні використовуватись товщиноміри з контактними площинами діаметром 2 мм чи сферичної форми.

Перед випробовуваннями визначають лінійні розміри, площу й товщину зразків. Лінійні розміри вимірюють за допомогою масштабної лінійки. Площу зразків розраховують за лінійними розмірами.

Результати вимірювання залежать від площі, величини і тривалості тиску штока на зразок, форми і площі нерухомої опори, ціни поділки циферблату індикатора. Вирішальне значення при цьому має тиск штока товщиноміра. Тиск на зразок не повинен викликати помітної деформації шкіри чи шкірної тканини у момент вимірювання. Для вимірювання товщин шкір різних видів (для верху взуття, галантерейних тощо) й шкірної тканини хутра можуть бути використані товщиноміри, тиск штока на зразок в яких дорівнює 49 кПа. Тиск на зразок може створюватись пружиною чи за допомогою навантаження на шток. Однак тиск на зразок під час вимірювання товщини залежить не тільки від сили розтягнення пружини чи величини навантаження, але й від форми та розмірів опорних площин.

Показники пружинного товщиноміра фіксуються за індикатором одразу ж після контакту площин штока й нерухомої опори зі зразком. При користуванні товщиномером, в якому тиск створюється навантаженням, відлік за шкалою циферблата прийнято проводити через 5 с після такого контакту площин.

3.2.2 Механічні випробовування шкіри та шкірної тканини

Механічні показники є одними з основних, що характеризують якість шкіри й хутра. Вони зумовлені здатністю шкіри робити опір різним типам навантажень, а також її деформаційною здатністю. До найпоширеніших методів оцінки механічних показників відносять випробовування одновісним розтягуванням. При новому способі формування взуття на обтягувально-затягувальних машинах одновісне розтягування практично відсутнє, тому розроблений метод випробовування шкіри сферичним розтягуванням. Крім того, шкіра як у процесі технологічної обробки, так і в процесі виготовлення з неї виробів та їх експлуатації піддається значним деформаціям стиснення.

Одновісним розтягуванням можна визначити такі показники шкіри й хутра: умовний модуль пружності, жорсткість, міцність лицьового шару, межу міцності, видовження (загальне, пружне, залишкове). Вони характеризують ступінь збереження волокнистої структури дерми при первинній обробці сировини і в процесах вичинки шкіри й хутра. Крім того, за допомогою цих показників можна оцінювати однорідність властивостей шкіри й шкірної тканини в різних напрямках, робити висновок про міцність й тягучість лицьового шару, жорсткість та інші властивості.

Для випробовування одновісним розтягуванням використовують зразки шкіри й хутра, форма яких показана на рисунку 3.8. Робоча ділянка зразка (робоча довжина) обмежена лініями AD й BC, його геометрична

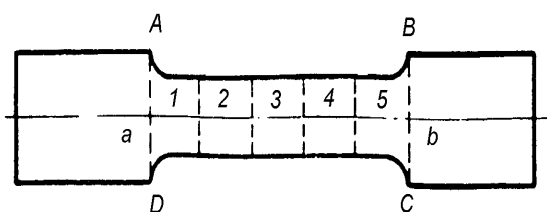


Рисунок 3.8 – Форма зразка для випробовувань одновісним розтягуванням

вісь – av . Для випробовування шкіри звичайно використовують зразки довжиною робочої частини 50 мм і шириною 10 мм. Робоча частина зразків хутрової й шубної овчин при тій самій довжині має ширину 5 мм. З хутрових шкурок усіх видів відбирають зразки довжиною 25 мм й шириною 5 мм.

Випробовування виконують на зразках відібраних від кожної шкіри чи хутрової шкурки і половина з них має бути поздовжніми (уздовж лінії хребта), а інша половина – поперечними. Кінцевий результат обчислюють як середнє арифметичне за кожним показником для поздовжніх і поперечних зразків.

Перед випробовуваннями робочу довжину зразків поділяють прямими лініями на п'ять рівних ділянок, які нумерують, як показано на рисунку 3.8. Вимірюють товщину ділянок 1, 3, 5. Якщо зразок при випробовуванні розривається на ділянці 2 чи 4, то при обчислюванні площі поперечного перерізу за товщину ділянки беруть середнє арифметичне із вимірювань товщин двох суміжних ділянок: 1 і 3 чи 3 і 5. Потім перевіряють лінійні розміри зразків (ширину і довжину). Результати вимірювань заносять в таблицю 3.1. Графи 1–11 і 13 таблиці необхідно заповнити до початку випробовування. При цьому необхідно пам'ятати, що 1 кгс/мм^2 дорівнює $9,8 \text{ МПа} \approx 10 \text{ МПа}$.

Стандарти, що існують на хутро, нормують показники механічних випробовувань для окремих шкурок, але не для партій, тому не слід

підраховувати середнє арифметичне від результатів випробовувань кількох шкурок, потрібно оцінювати окремо кожну шкурку.

Таблиця 3.1 – Форма запису результатів при одновісному розтягуванні

Номер випробування	Назва та характеристика шкіри та хутра	Номер партії	Номер шкіри чи хутрової шкурки	Орієнтація зразка на шкірі (поздовжня чи поперечна)	Номер зразка	Товщина, мм, у точках			Середня товщина, мм	Середня площа поперечного перерізу, мм ²	Площа поперечного перерізу у місці розриву, мм ²
						1	2	3			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Продовження таблиці 3.1

Навантаження, Н, при			Умовний модуль пружності, Н/м ²	Жорсткість, Н	Межа міцності, МПа, при		Коефіцієнт рівномірності
заданому напруженні 9,8 МПа* (4,9 МПа)**	появі тріщини лицьового шару	розриванні зразка			появі тріщини лицьового шару	розтягуванні	
13	14	15	16	17	18	18	20

Продовження таблиці 3.1

Видовження, мм,					Відносне видовження, %,				
при напруженні 9,8 МПа* (4,9 МПа**)	при тріщині лицьового шару	при розриванні	пружне	залишкове	при напруженні 9,8 МПа* (4,9 МПа**)	при тріщині лицьового шару	при розриванні	пружне	залишкове
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30

* – для шкіри; ** – для хутра

Випробовування одновісним розтягуванням проводять на розривних машинах. Найпоширенішими є машини типу РТ-250 (рисунк 3.9, а), що

мають шкалу навантажень до 2450 Н (250 кгс). Шкала навантажувальних машин має три пояси, Н: 0–490 (пояс А), 0–980 (пояс Б), 0–2450 (пояс В) з ціною поділок шкали 0,98 (0,1 кгс), 1,96 і 4,9 Н відповідно.

Принцип роботи машини. Зразок 7 (рис 3.9, б) шкіри чи шкірної

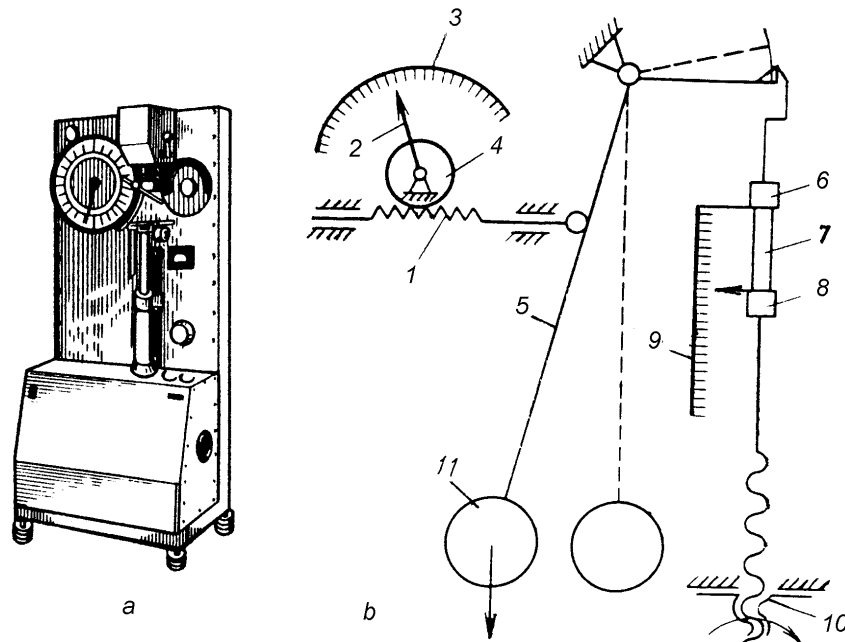


Рисунок 3.9 – Загальний вигляд машини РТ-250 (а) та схема її роботи (б)

тканини закріплюють у затискачах 6 і 8 так, щоб його геометрична вісь збігалася з серединами затискачів, а лінії, що обмежують робочу довжину, – з гранями затискачів. Перед випробовуванням стрілки-показчики шкали навантажень 3 і шкали видовжень 9 повинні перебувати на нульових поділках.

При включенні електродвигуна нижній затискач 8 за допомогою силової пари гвинт-гайка 10 опускається вниз і через зразок тягне за собою верхній затискач. При цьому зразок видовжується. Рух верхнього затискача через важільну передачу відхиляє вантаж 11, що закріплений на штанзі маятника 5 і створює відповідні зусилля розтягування. Величина зусиль за допомогою зубчастої рейки 1, шестерні 4 та закріпленої на одній вісі з нею стрілки 2 фіксується на шкалі навантажень.

Після розриву зразка маятник з вантажем плавно повертається в свою початкову (вертикальну) позицію. До нульової поділки повернеться й стрілка шкали навантажень. Для фіксування показу шкали й після розривання зразка, на одній вісі з цією стрілкою вільно переміщується

контрольна (ведена) стрілка. Видовження зразка фіксується в мм за шкалою деформацій.

Підготовку машини до випробовувань проводять, дотримуючись такого порядку. На штангу маятника, яка міститься на задній стінці машини, закріплюють необхідний вантаж відповідно до очікуваного навантаження при випробовуванні зразків. Максимальне навантаження не повинно перевищувати дійсно необхідне навантаження для розривання зразка більше ніж у 5 разів, хоча практично ці умови не завжди дотримуються. Так, наприклад, зразок шкірної тканини хутрової овчини випробовують при максимальному навантаженні 490 Н, а розривання настає часто при 50–60 Н. При випробовуванні шкіри допускається збільшення відношення цих навантажень до 10, якщо машина дозволяє отримати показники за шкалою навантажень з похибкою не більше $\pm 1\%$. Слід пам'ятати, що постійне навантаження на штанзі маятника дорівнює 490Н. Додавання до постійного навантаження на штангу маятника вантажу з індексом “Пояс Б” (0–100 кг) розширює діапазон вимірювань до 980 Н, а додавання двох вантажів з індексом “Пояс В” (0–250 кг) – до 2450 Н.

Встановити необхідну швидкість руху нижнього затискача (100 ± 20 мм/хв) за допомогою рукоятки показника швидкості, що розташована на верхній панелі машини. Переміщенням стійки нижнього затискача встановити необхідну фіксовану відстань між затискачами, мм: для шкіри – 50, хутра – 25.

Перевірити рухомість стрілки шкали навантажувань. З цією метою навантажування прикладають рукою до верхнього затискача. До прикладання навантажування стрілка повинна стояти на поділці “0” і повертатись на цю позначку після зняття навантаження. Якщо стрілка не перебуває на позначці “0”, то рукояткою, розміщеною в центрі шкали її виставляють у нульове становище.

Поворотом шкали деформацій розташувати нульову позначку шкали проти показника.

Підвіску верхнього затискача зафіксувати нерухомо рукояткою аретиру, що міститься з правого боку від затискача. Закріпити у затискачі зразок і звільнити підвіску від аретиру.

Випробовування на машині зразків шкіри й хутра виконують у такій послідовності. Визначити і занести в графу 13 таблиці 3.1 навантаження в Н (1 кгс дорівнює 9,8 Н), що відповідає заданому напруженню, наприклад для шкіри – 9,8 МПа (1 кгс/мм²).

Встановити контрольну стрілку шкали навантажувачів на поділці, що відповідає напруженню 9,8 МПа (при випробовуванні шкіри) з розрахунку середньої площі поперечного перерізу випробовуваного зразка в мм². Це дає змогу за шкалою деформацій точніше зафіксувати видовження зразка при потрібному напруженні у момент зіткнення робочої стрілки з контрольною.

Увімкнути машину натисканням кнопки “ВНИЗ”, яка розташована на нижній панелі.

Зафіксувати і занести у графу 21 отримане за шкалою деформацій видовження при напруженні 9,8 МПа в мм. Далі зафіксувати і записати у графу 14 навантаження при появі тріщини лицьового шару, а відповідне видовження у графу 22.

При руйнуванні зразка машина автоматично зупиниться. У графі 15 і 23 відповідно записати навантаження при розриванні зразка за даними показу контрольної стрілки шкали навантажень і цифру абсолютного видовження зі шкали деформацій.

Видалити із затискачів зруйнований зразок, нижній затискач повернути у верхню позицію натисканням на кнопку нижньої панелі “ВВЕРХ”. З цією метою тумблер з позиції “РОБОТА” перемкнути у позицію “ТАРИРОВКА”.

Підготувати машину до наступного випробовування, повторюючи усе спочатку.

Визначити залишкове і пружне видовження як подано нижче.

Модуль пружності, що застосовується для характеристики тягучості й жорсткості шкіри, іноді хутра, при розтягуванні визначають як умовний, хоча шкіра і шкірна тканина хутра належать до пружно-пластичних матеріалів, але вони не підлягають закону Гука.

Умовний модуль пружності E , Н/мм², прийнято виражати відношенням напруження (9,8 МПа для шкіри або 4,9 МПа для хутра) до відповідного відносного видовження, що отримують при цьому напруженні:

$$E = \sigma_{9,8(4,9)} / \varepsilon_n$$

де $\sigma_{9,8(4,9)}$ – напруження, що відповідає навантаженню 9,8 (4,9) Н/мм²; ε_n – відносне видовження зразка при напруженні 9,8 (4,9) МПа, %.

Під час проведення випробовувань за шкалою навантажень спостерігають за моментом досягнення обчисленого навантаження і в цей момент фіксують видовження за шкалою деформацій в мм.

Відносне видовження ε_n , %, при заданому напруженні 9,8 (4,9) МПа визначають з відношення:

$$\varepsilon_n = 100 \cdot \Delta l_H / l,$$

де $\Delta l_H = l_H - l$ – видовження, що відповідає заданому напруженню, мм; l_H – абсолютна довжина зразка при заданому напруженні, мм; l – початкова робоча довжина зразка, мм.

При зволоженні шкіри E зменшується. Підвищення E свідчить про збільшення ступеня зшивання структури шкіри й відповідно температури зварювання під час дублення. Чим менше видовження, тим більший умовний модуль пружності й оскільки величина видовження пов'язана з жорсткістю шкіри, то показник E використовується для цієї характеристики.

Жорсткість шкіри – це здатність чинити опір зусиллям розтягування, прикладеним до зразка. Жорсткість виражається в Ньютонах такою формулою:

$$D = E \cdot S,$$

де E – умовний модуль пружності при одновісному розтягуванні, Н/м²; S – середня площа поперечного перерізу зразка, м².

Міцність лицьового шару визначають тому, що шкіра повинна витримувати навантаження у процесі обтяжно-затяжних операцій і на її поверхні не повинні з'являтися тріщини. На шкірі з неміцним лицьовим шаром виникають тріщини й під час носіння взуття. На хутрових шкурках утворення тріщин при розтягуванні частіше всього спостерігається у шкурок каракуля й смушка.

Міцність лицьового шару шкіри й шкірної тканини хутра характеризують величиною напруження у Паскалях (Па), при якому утворюються тріщини на лицьовій поверхні. Величину навантаження, необхідну для розрахунку напруження у момент появи тріщин σ_T , фіксують за шкалою навантажень.

Міцність лицьового шару σ_T , Па, відповідає залежності

$$\sigma_T = P_T / S,$$

де P_T – навантаження в момент появи першої тріщини лицьового шару, Н; S – середня площа поперечного перерізу зразка, м².

Якщо в момент випробовувань тріщина не утворюється, то напруження при розриванні лицьового шару беруть таким, що дорівнює напруженню при розриванні шкіри чи шкірної тканини.

Межу міцності при розтягуванні визначають як навантаження при розриванні шкіри чи шкірної тканини хутра, що припадає на одиницю площі поперечного перерізу зразка. Цей показник у більшому ступені характеризує механічні властивості шкіри й шкіряної тканини хутра і нормується державними стандартами.

Як результат визначення межі міцності при розтягуванні фіксують навантаження за шкалою навантажень розривної машини в момент руйнування зразка. Оскільки випробовуваний зразок може бути неоднорідним за товщиною протягом робочої ділянки, то враховують площу поперечного перерізу в місці розривання.

Межа міцності при розтягуванні σ_p , Па, шкіри чи шкірної тканини визначається одночасно з межею міцності лицьового шару при розтягуванні випробовуваного зразка й розраховується за формулою:

$$\sigma_p = P / S,$$

де P – навантаження при розриванні, Н; S – площа поперечного перерізу зразка в місці розривання, м².

Загальне видовження, що дорівнює сумі пружного і залишкового, встановлюють в момент розривання зразка шкіри чи шкірної тканини або при визначеному навантаженні на одиницю поперечного перерізу й виражають як відносне видовження у відсотках.

Відносне видовження при розриванні ε_p , %, визначається як відношення:

$$\varepsilon_p = 100 \cdot \Delta l_p / l,$$

де $\Delta l_p = l_p - l$ – видовження при розриванні зразка, мм; l_p – абсолютна довжина зразка в момент розривання, мм; l – початкова робоча довжина зразка, мм.

Залишкове видовження визначається як відношення різниці між довжиною зразка після зняття навантаження, що викликало його розтягування, й довжиною зразка перед випробовуванням до початкової його довжини, виражене у відсотках. Залишкове видовження – величина умовна й залежить від часу, що пройшов від моменту припинення дії навантаження до моменту вимірювання довжини.

Залишкове видовження шкіри й шкірної тканини хутра звичайно визначають при напруженні відповідно 9,8 й 4,9 МПа. Перед випробовуванням визначають навантаження, що відповідає тому напруженню, при якому повинно визначатись залишкове видовження.

Зразок закріплюють у затискачах розривної машини так само, як у випадку визначення межі міцності при розтягуванні, і збільшують

навантаження на зразок до відповідного заданого напруження, при якому витримують зразок протягом 10 хв. Потім зразок звільнюють із затискачів розривної машини і на 30 хв залишають у спокої. Після закінчення зазначеного часу вимірюють довжину робочої ділянки й обчислюють приріст довжини, тобто залишкове видовження Δl_3 , мм:

$$\Delta l_3 = l_3 - l,$$

де l_3 – довжина робочої частини зразка після розтягування й наступного витримування у спокої протягом 30 хв, мм; l – початкова довжина робочої частини зразка, мм.

Відносне залишкове видовження ε_3 , %, обчислюють за формулою:

$$\varepsilon_3 = 100 \cdot \Delta l_3 / l.$$

Відносне пружне видовження ε_{II} , %, обчислюють за різницею між повним відносним видовженням ε і залишковим видовженням ε_3 , визначеними при однаковому напруженні за формулою:

$$\varepsilon_{II} = \varepsilon - \varepsilon_3,$$

де ε – повне відносне видовження при випробовуваному напруженні, %; ε_3 – залишкове відносне видовження при тому самому напруженні, %.

Коефіцієнт рівномірності визначають при випробовуванні шкіри й шкірної тканини одновісним розтягуванням, тому що вони мають значну неоднорідність властивостей у поздовжньому й поперечному напрямках. Про ступінь неоднорідності шкіри й шкірної тканини роблять висновок за коефіцієнтом рівномірності – відношення величини показника властивостей (межі міцності при розтягуванні, видовження тощо) в одному напрямку до величини того самого показника в іншому напрямку.

Під час розрахунків слід ділити меншу цифру на більшу незалежно від того, до якого напрямку (поздовжнього чи поперечного) належить менша цифра. При вищих значеннях коефіцієнтів рівномірності шкіра й шкірна тканина однорідніші за фізико-механічними властивостями у взаємно перпендикулярних напрямках.

Міцність шкірної тканини і видовження визначають також випробовуванням на одновісне розтягування цілих шкурок. При цьому затискні губки затискача (рисунок 3.10) встановлюють за позначками на шкурках так, щоб між ними у вертикальній площині розташувалась випробовувана ділянка шкурки шириною 1 см і довжиною 5 см (рисунок 3.3а) для шкурок середнього розміру – таких, як мерлушка, каракуль тощо, чи шириною 1 см і довжиною 3 см (рисунок 3.3б) для шкурок дрібного розміру – таких, як ховрашка, горностає, крота тощо.

Ділянки для випробовування шкурок середнього розміру визначають таким чином. Накреслюють олівцем лінію хребта ХУ, лінії основи шиї АБ і хвоста ВГ та лінію МН, терпендикулярну ХУ, що поділяє пополам відстань між лініями АБ і ВГ. Крапки Л і П (на лівій і правій половині шкурки) позначають на лінії МН на середині відстані краю поли від лінії хребта. Лінії Х₁У₁ і Х₂У₂ проходять через точки Л і П паралельно ХУ. В обидва боки від крапки Л по лінії МН і крапки П по лінії Х₂У₂ відкладають по 25 мм і чітко позначають межі помічених ділянок.

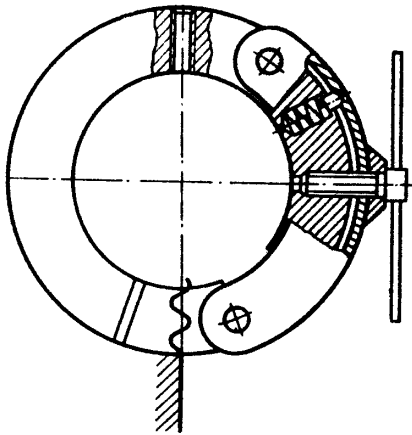


Рисунок 3.10 – Схема затискача для випробовування цілих шкурок одновісним розтягуванням

Визначення ділянок при випробовуванні шкурок дрібного розміру зрозуміло з рисунком 3.3б.

Міцність шкірної тканини вимірюють при встановленому навантаженні, яке визначають за відповідним державним стандартом для шкурок різних видів, наприклад для вичиненого і фарбованого каракулю – 49 Н. Шкурку закріплюють у затискачах розривної машини і розтягують при поступовому збільшенні навантаження. Якщо при досягненні навантаження 49 Н шкірна тканина не розривається, то вважають, що шкурка витримала випробовування і відповідає стандарту.

Міцність лицьового шару при випробовуванні цілих шкурок визначають при розтягуванні шкурки. При цьому відзначають навантаження, за якого появилась тріщина сосочкового шару. Момент появи тріщини на шкурках каракулево-мерлушкової групи досить чітко визначається за характерним звуком. Можна також зняти зразок у момент досягнення контрольного навантаження, визначеного відповідним стандартом і оглянути випробовувану ділянку, позначити появу тріщини, а потім знову продовжити випробовування зразка на міцність при розтягуванні. Для цього зразок знову закріплюють у затискачах на тих самих позначках, що й у першому разі.

Навантаження P в Н визначають за формулою:

$$P = 10 \cdot h \cdot \sigma,$$

де 10 – ширина випробовуваного зразка, мм; h – товщина шкірної тканини, мм; σ – величина напруження, при якому виконують випробовування, Па.

Для шкурок каракулево-мерлушкової групи напруження випробовування дорівнює $9,8 \cdot 10^6$ Па (9,8 МПа).

Видовження видзначають за шкалою видовжень при навантаженні, що відповідає напруженню випробовування. Для шкурок крота видовження визначають при заданому навантаженні, що дорівнює 49 Н; для шкурок ховрашка – 30 Н.

Після досягнення зазначеного навантаження випробовувана ділянка звільняється від нього, і після “відпочинку” вимірюють довжину робочої ділянки. Тривалість “відпочинку” для шкурок каракулево-мерлушкової групи 30 хв, для шкурок дрібних тварин (ховрашка, крота) – 20 хв.

Залишкове видовження, %, визначають за формулою:

$$\varepsilon_3 = 100 \cdot (l_1 - l_0) / l_0,$$

де l_1 – довжина робочої ділянки цілої шкурки після розтягування і наступного “відпочинку”, мм; l_0 – початкова довжина робочої ділянки шкурки, мм.

Пружне відносне видовження визначають за різницею повного залишкового видовження при розтягуванні (при заданому навантаженні чи заданому напруженні) і залишкового відносного видовження, %:

$$\varepsilon_{II} = \varepsilon - \varepsilon_3,$$

де ε – повне відносне видовження, %.

Вихідні дані й результати випробовування заносять у таблицю 3.2. Графи 1–4 таблиці необхідно заповнити до початку випробовувань.

Таблиця 3.2 – **Форма запису результатів механічних випробовувань цілих шкурок**

Номер випробовування	Номер шкурки	Вид хутра, спосіб вичинки чи фарбування, № партії	Середня товщина зразка, мм	Навантаження при розриванні, Н	Межа міцності при розтягуванні, МПа	Поява тріщини лицьового шару при		Відносне видовження, %, при напруженні, 4,9 МПа			Відносне видовження, %, при розриванні
						навантаженні, Н	видовженні, %	повне	залишкове	пружне	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Міцність кушнірського шва можна визначити тільки на шматочках, вирізаних з центральної ділянки шкури. Таке випробовування не відбиває умов носіння виробу, тому стандартом не нормується. У деяких країнах

прийнятий спосіб випробовування зразка хутра за допомогою спиці, зтягнутої через два отвори, пробиті в шкірній тканині. У отвори діаметром 1,2 мм зтягують спицю діаметром 0,5 мм. Обидва кінці зразка шкірної тканини закріплюють в одному, а обидва кінці спиці – в іншому затискачеві розривної машини і визначають навантаження, при якому спиця прориває шкірну тканину.

За існуючою методикою випробовування міцності кушнірського шва, що виконується при одночасному розтягуванні на розривній машині, із центральної ділянки шкурки. Для цього з обох боків від хребта вирізають два прямокутники розміром 4×8 см так, щоб довша сторона прямокутника розташовувалась паралельно чи перпендикулярно хребтовій лінії шкурки залежно від того, поздовжній чи поперечний шов бажають випробувати. Волосся зі зразків зістригають, вимірюють товщину зразка у точках, розташованих за довжиною чи шириною зразка через кожний 1 см і за цими замірами розраховують середню товщину шкірної тканини. Зразки перерізають упоперек на дві рівні ділянки, які потім зшивають випробовуванням швом.

Після приведення зразків до повітряно-сухого стану, закріплюють кінці одного зразка у затискачах розривної машини і випробовують його при одночасному розтягуванні до розривання шва.

Міцність шва характеризується напруженням у момент розриву, P_a , (площу поперечного перерізу визначають множенням ширини зразка – 4 см на середню товщину) чи навантаженням при розриванні зразка, вираженим у Н/стіжок.

Сферичне випробовування розтягуванням полягає у створенні тиску сферою металевого пуансона визначеного радіуса і форми за допомогою ПОВШ (рисунок 2.27) на закріпленій у кільцевому затискачі зразок (ділянку) шкіри. У процесі випробовування визначають: межу міцності при розтягуванні шкіри й лицьового шару; меридіанне видовження при появі тріщини лицьового шару й при прориві шкіри; садку лицьової поверхні при заданій деформації, опір заданій деформації (жорсткість), пластичність, опір роздиранню та рівномірність видовження. Для цього шкіру розташовують між втулками 6 і 7 приладу бахтарм'яним боком до пуансона після попереднього піднімання важеля 3. Радіус сфери пуансона для того чи іншого визначення підбирають відповідно до таблиці 2.23.

Межу міцності, Н, при розтягуванні шкіри й лицьового шару, *меридіанне видовження*, %, при появі тріщини лицьового шару й при прориванні шкіри визначають, вводячи в дію стопорний пристрій 10 для фіксації стрілки індикатора 9 при прориванні шкіри переміщенням проти годинникової стрілки до упора рукоятки 23 разом з сектором 24.

Заскочку 12 відводять вліво й піднімають пуансон 5, опускаючи важіль навантажування 13 за допомогою рукоятки механізму переміщення 14. Через отвір втулки 7 спостерігають за станом лицьового шару шкіри при випробовуванні.

Висоту піднімання пуансона (деформацію) при появі тріщини лицьового шару й прориванні шкіри визначають за шкалою 22, навантаження – за шкалою індикатора 9.

Після проведення випробовувань важіль 13 повертають до краю у верхню позицію й фіксують за допомогою заскочки 12, а палець 11 відводять вправо для повернення стрілки індикатора у вихідну позицію й виймають шкіру із затискача. При ускладненні слід опустити важіль 13 до зіткнення з кулачком 21.

Садку лицьової поверхні (міцність лицьового шару) при заданій деформації визначають після опускання важеля 13 на вісім поділок на шкалі 22 й фіксування його на цьому рівні обмежувачем 15. Утворення тріщини лицьового шару шкіри, що указує на садку її лицьової поверхні, спостерігають візуально. Повертають важіль 13 у вихідну позицію й виймають шкіру із затискача.

Опір заданій деформації (жорсткість), H , визначають після звільнення стопорного пристрою 10 за допомогою переміщення рукоятки 23 разом з сектором 24 за годинниковою стрілкою до упору.

Обмежувач 15 встановлюють як у попередньому випадку на восьмій поділці шкали видовжень.

Пуансон 5 піднімають, опускаючи важіль 13 до зіткнення з обмежувачем 15. Важіль тримають у цій позиції до тих пір, поки не припиниться переміщення стрілки індикатора 9 у бік зменшення навантаження. Випробовування виконують тричі, не виймаючи шкіри із затискача.

Навантаження в момент зупинки стрілки індикатора після третього піднімання пуансона характеризує опір шкіри заданій деформації.

Пластичність, %, визначають випробовуванням відповідно до попереднього випадку. Потім опускають пуансон 5, піднімаючи важіль 13. При цьому стрілка індикатора 9 повинна повернутись в первісну позицію.

Піднімають пуансон 5, спостерігаючи за стрілкою індикатора 9, і в момент її відхилення від первісної позиції фіксують показ шкали 22, що

характеризує залишкову деформацію. Повертають важіль 13 у первісну позицію й звільняють шкіру.

Опір роздиранню, Н, характеризує максимальне навантаження шкіри при роздиранні. Для визначення вирубують отвір діаметром 5 мм на ділянці зразка, що випробовується, і закріплюють у затискач таким чином, щоб отвір на шкірі був розташований в центрі отвору втулки 7. Визначення навантаження при роздиранні виконують аналогічно визначенню міцності, але з використанням пуансона з радіусом сфери 10 мм.

Рівномірність видовження, %, визначають за допомогою напівциліндричного пуансона. При цьому випробовувану ділянку розташовують над центром пуансона у напрямку, перпендикулярному до вісі напівциліндра у верхній частині пуансона, й закріплюють у затискач. За допомогою обертання рукоятки 14 піднімають пуансон 5 і визначають висоту його піднімання за шкалою 22 при навантаженні 100 Н (10 поділів за шкалою індикатора 9). Тривалість кожного випробовування – не більше 10 с.

Обробка результатів випробовування сферичним розтягуванням. За результат випробовування межі міцності при розтягуванні шкіри й лицьового шару, опору заданій деформації та опору роздиранню беруться значення навантаження, Н, округлені до цілого числа.

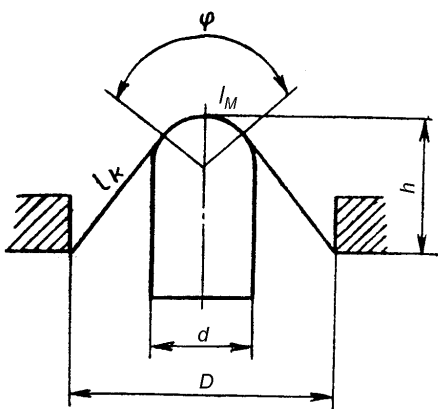


Рисунок 3.11 – Схема сферичного розтягування шкіри

Меридіанне видовження ε_M при появі тріщин лицьового шару й при прориві шкіри, у відсотках, що відповідає різним значенням піднімання пуансона h (рисунок 3.11) обчислюють за формулою:

$$\varepsilon_M = 100 \cdot (l_M + 2l_K - D) / D,$$

де l_M – довжина меридіана в зоні зіткнення пуансона з шкірою, мм; l_K – довжина ділянки від кільцевого затискача до l_M , мм; D – діаметр кільцевого затискача, мм;

$$l_M = \varphi \cdot \pi \cdot d / 360,$$

де φ – центральний кут, що відповідає l_M , град; π – постійна величина (3,14); d – діаметр пуансона, мм.

Меридіанні видовження, що відповідають різним значенням висоти піднімання пуансона, наведені у таблиці 3.3.

Пластичність P у відсотках обчислюють за формулою:

$$P = 100 \cdot h_0 / h_3,$$

де h_0 – залишкова деформація, мм; h_3 – задана деформація, мм.

При $h_3 = 8$ мм, пластичність $P = 12,5 h$.

Таблиця 3.3 – Меридіанне видовження ε_M і видовження при розтягуванні смужки шкіри ε , що відповідають різним значенням висоти піднімання пуансона h

h , мм	ε_M і ε , %	h , мм	ε_M і ε , %
5,0	8	13,0	48
5,5	10	13,5	52
6,0	12	14,0	55
6,5	14	14,5	58
7,0	17	15,0	62
7,5	19	15,5	65
8,0	21	16,0	68
8,5	24	16,5	73
9,0	26	17,0	76
9,5	29	17,5	80
10,0	32	18,0	83
10,5	34	18,5	86
11,0	36	19,0	90
11,5	40	19,5	94
12,0	42	20,0	97
12,5	46	20,5	100

Значення пластичності, що відповідає різним значенням залишкової деформації, наведено у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Величина пластичності, що відповідає залишковій деформації

h_0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5
P	19	25	31	38	44	50	56	62	69	75	81	88	94

Рівномірність видовження K у відсотках обчислюють за формулою:

$$K = 100 \cdot \varepsilon_1 / \varepsilon_2,$$

де ε_1 – значення видовження менше, незалежно від напрямку (повздожнього чи поперечного) стосовно лінії хребта, %; ε_2 – значення видовження більше, %.

Значення ε_1 й ε_2 , відповідають різним значенням висоти піднімання пуансона, наведені у таблиці 3.3.

Форму запису проведеного випробовування подано у таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 – Форма запису випробовувань шкіри сферичним розтягуванням

Назва та характеристика шкіри	Номер зразка	Межа міцності, 10Н		Меридіанне видовження				Опір заданій деформації, 10Н	Залишкова деформація h_0 , мм	Пластичність 12,5 h_0 , %	Опір роздиранню, Н	Висота піднімання пуансона, мм, при розтягуванні		Видовження, %, при розтягуванні		Рівномірність видовження, %
		лицьового шару (поява тріщин)	при розриві	при появі тріщин на лицьовому шарі		при прориванні шкіри						поздовжньому	поперечному	поздовжньому	поперечному	
				h	ε_m	h	ε_m									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17

Жорсткість і пружність еластичних шкір хромового дублення для верху взуття можна визначити також на приладі для визначення жорсткості й пружності ПЖУ-12М. Жорсткість характеризується навантаженням в Н, необхідним для прогину зігнутого у кільце зразка на 1/3 діаметра. Пружність визначається у відсотках як відношення величини, на яку розпрямився після зняття навантаження зігнутий у кільце зразок, до заданої величини прогину при визначенні жорсткості.

Основна частина ПЖУ-12М складається з технічних терезів 12 (рисунок 3.12), ліва чашка 8 яких має натискну площину 7 для передачі навантаження на зразок, закріплений на площині 6, що знімається, столика 5, який опускається і піднімається за допомогою маховика 2. На вісі маховика закріплена шкала 4. Вона служить для зміни висоти піднімання столика, будь-яка позиція якого фіксується затискачем 3. Бункери 11, укріплені на лівій чашці терезів, заповнюються металевими кульками. При обертанні фігурних дисків за допомогою синхронного електродвигуна 13 кульки подаються з бункера через трубку 9 на чашку терезів.

Обертанням вручну маховичка 10, який розташований на одній вісі з фігурними дисками, здійснюється швидке звільнення бункерів від кульок. За допомогою пересувного контакту 15 на шкалі 16, градуйованій у мм, задається величина прогину зразка. При зіткненні стрілки 14 з пересувним

контактом вимикається електродвигун і подача кульок припиняється. На передній панелі приладу розміщені електромагнітний лічильник 1 числа кульок, що випали, тумблер 17 вимикання приладу, кнопка пуску 18 і сигнальні лампочки 19 і 20 відповідно вмикання у мережу і пуску електродвигуна.

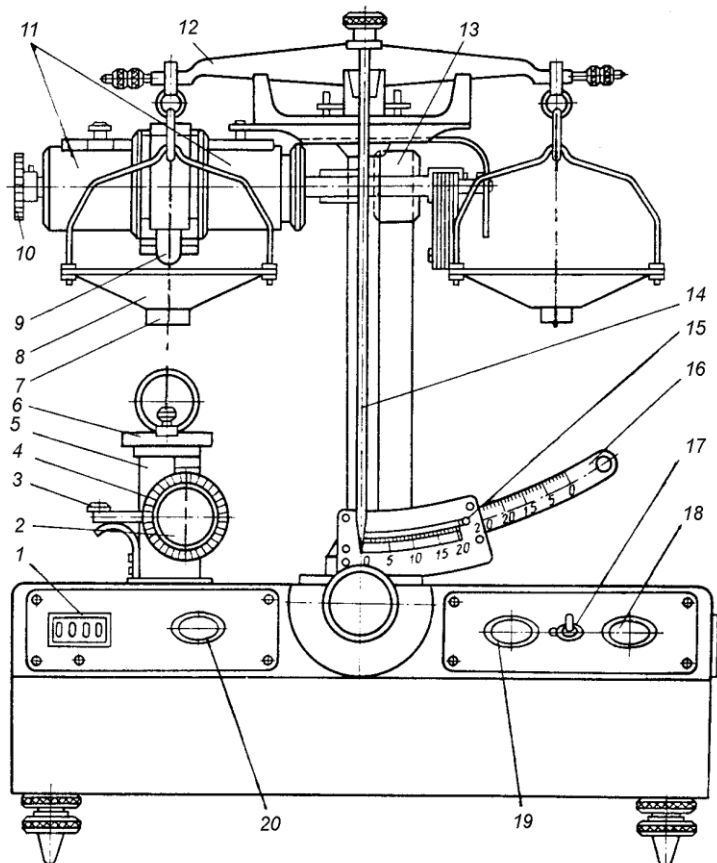


Рисунок 3.12 – Схема ПЖУ-12М

Для випробовування використовують кульки масою 0,26 чи 0,88 г залежно від жорсткості аналізованої шкіри. Вирізають два поздовжніх і поперечних зразки шкіри одного з розмірів 20×70, 20×95 чи 20×160 мм, залежно від жорсткості й товщини шкіри. Розмір зразка 20×95 вважається основним, а 20×70 рекомендується для шкіри, що має жорсткість при розмірі зразка 20×95 мм нижче 0,05 Н. Розмір зразка 20×160 мм рекомендується для шкіри, що має жорсткість зразків 20×95 мм понад 0,7–0,8 Н (з метою прискорення випробовування). Для шкіри одного призначення повинні використовуватись зразки одного і того ж розміру. Кожний зразок закріплюють на площині, що знімається, лицьовим боком назовні так, щоб він утворював кільце правильної форми. Площину зі зразком розташовують на столику під натискною площиною чашки, вмикають електродвигун і навантажують зразок кульками до автома-

тичного вимикання електродвигуна при зіткненні стрілки терезів з контактом. Лічильник фіксує число кульок, що випали. Зразок витримують під навантаженням 30 с, визначають позицію стрілки на шкалі, відзначаючи повну деформацію зразка. Потім зразок виводять зі стану зіткнення з чашкою терезів і після його розпрямлення протягом 30 с визначають деформацію зразка.

За результат випробовування береться середнє арифметичне результатів випробовування усіх зразків шкіри, округлене до цілого числа. Еластичні шкіри для верху взуття повинні мати жорсткість не більшу за $30 \cdot 10^{-2}$ Н, а пружність – не меншу ніж 50 %.

Зносостійкість підошовної шкіри характеризується її стиранням у процесі експлуатації взуття. Механізм зношування підошви розглядається як процес відриву мікрочастинок шкіри від її поверхневих шарів внаслідок не тільки тертя-кочення й ковзання по нерівностях опорної поверхні, але й деформацій вигину й стиснення. Стійкість структури шкіри до зносу залежить від виду дублення, наповнення й вмісту вологи в ній. Вплив вологи на стирання значний для шкір усіх видів дублення, – при зволоженні стирання підошви дуже прискорюється.

Знос шкіри для низу взуття – це величина втрати її товщини Δh , мм, за час зношування τ , год. Швидкість зносу v виражається відомою формулою:

$$v = \Delta h / \tau$$

Величина, обернена швидкості зношування, називається показником зносостійкості:

$$v^{-1} = \tau / \Delta h$$

Існує два методи визначення опору стиранню шкір для низу взуття у повітряно-сухому стані на приладі УкрНДІШП і у вологому стані на приладі ИКВ (Позняка). Суть випробовування на приладі УкрНДІШП полягає у визначенні втрати товщини зразками шкіри під впливом тертя ковзання при періодичному притискуванні із заданим зусиллям до поверхні стираючого диску, що обертається. За другим методом на приладі ИКВ визначають втрату товщини зразків внаслідок дії тертя-кочення по поверхні, утвореній зернами кварцового піску, при визначеному навантаженні.

Опір стиранню підошовної шкіри у повітряно-сухому стані визначають на приладі УкрНДІШП. Два зразки 8 (рисунки 3.13) закріплюють на пластині 2 й притискують до шліфувального

полотна 1, прикріпленого за допомогою шайби 3 до диска 4, що обертається з частотою $0,7 \text{ с}^{-1}$. Диск насаджений на порожнистий вал. Зразки при випробовуванні притискаються до диска силою, що утворюється вантажем 6, який з'єднаний з пластиною 2 за допомогою гнучкої тяги, перекинutoї через блок 5, і стрижня 10.

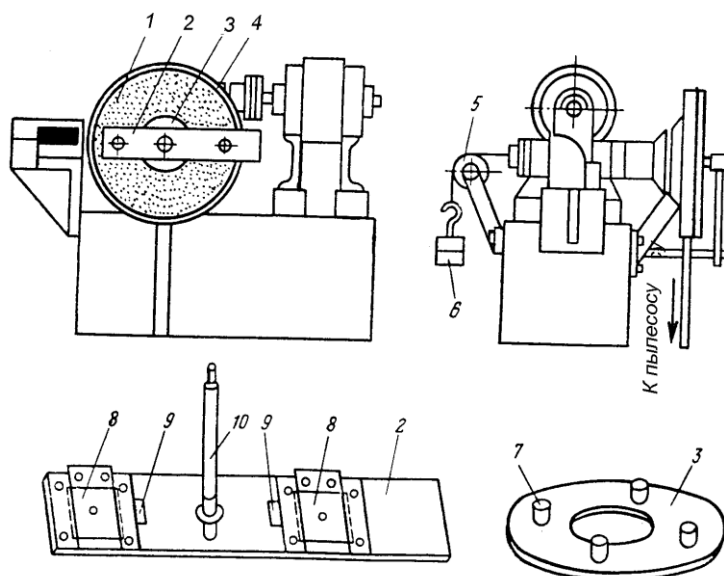


Рисунок 3.13 – Схема приладу УкрНДІШП

Стирання зразків на приладі відбувається переривчасто ("з відпочинком"). Для цього на шайбі 3 закріплені чотири штирі 7, а на внутрішньому боці пластини 2 – два кулачки 9

овальної форми. Під час обертання диска штирі 7, зустрічаючи на своєму шляху кулачки 9, відсовують зразки від поверхні стирання, даючи їм "відпочинок". Висота штирів 8 мм, висота кулачків 6,5 мм. Кількість обертів диска при стиранні зразків фіксується на встановленому лічильнику.

Зразки квадратної форми з довжиною сторони 2 см, вирізані з ділянки шкіри для фізико-механічних випробовувань, попередньо витримують у нормальних умовах. Визначають середню товщину замірами у п'яти точках кожного зразка, зробленими за допомогою товщиноміра з абсолютною похибкою 0,01 мм і результат заносять до таблиці 17. Зразки шкіри наклеюють нітроцелюлозним, перхлорвініловим чи іншим клеєм на мідній чи дюралюмінієвій основі (плоскі квадрати з довжиною сторони 3 см) і витримують протягом 1–2 год під тиском для надійного склеювання.

На металевих основах зразки шкіри розташовують в гніздах пластини 2 приладу і закріплюють гвинтом, що міститься на протилежному боці пластини. При цьому зразок повинен виступати з гнізда пластини 2 на 6,8 мм. Таку висоту виступаючої частини зразка встановлюють за допомогою спеціальної калібрувальної накладки.

Пластину з закріпленими зразками встановлюють на прилад так, щоб стрижень 10 увійшов у порожнистий вал диска 4. До кінця стрижня підвищують вантаж 6 масою 4,8 кг.

Після 20 обертів диска для притирання зразків прилад зупиняють і відзначають показник індикатора, який вважається вихідним. Стирання продовжують до половини середньої товщини кожної пари зразків. Через певне число обертів, наприклад 10–20, замірюють товщину зразків і заносять до таблиці 3.6. Потім будують графічну залежність втрати товщини, що відкладають по осі ординат, за час τ – по осі абсцис.

Таблиця 3.6 – Результати випробовування шкіри на стирання

№ зразка	Кількість обертів диска, n	Товщина зразка, мм		Втрата товщини двох зразків Δh (середня арифметична), мм	Тривалість випробувань, s , що нарастає	Опір стиранню, об/мм	
		початкова	через n обертів			через n обертів	за наростанням n

Після закінчення роботи визначають показник опору стирання шкіри – кількість обертів диска, необхідних для стирання 1 мм товщини шкіри (середнє арифметичне із результатів випробовування двох паралельних зразків).

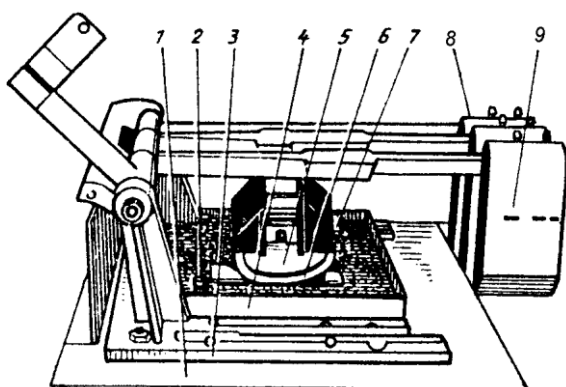


Рисунок 3.14 – Прилад ИКВ

кремнієве на саржі класу А. Його необхідно змінювати через кожні 200 обертів диска.

Опір стиранню підошовної шкіри у вологому стані визначають на приладі ИКВ. На основі 1 (рисунок 3.14) укріплені горизонтальні спрямівні 3, по яких зворотньо-поступально переміщується ванна 4. Вона

Недоліком випробовування шкіри на приладі УкрНДІШП є стирання зразків при терті ковзання, в той час як під час зносу шкіряної підошви в умовах експлуатації переважає тертя кочення. Випробовування підошовних шкір з вмістом жирових речовин більше 3,5 %, а також наповнених полімерами не дає порівняльних результатів внаслідок "засалювання" шліфувального полотна. Як шліфувальне полотно застосовують

приводиться в рух електродвигуном з швидкістю 104 подвійних ходи в хв. У ванні є три сектори 5, на кожному з них за допомогою затискачів 7 укріплюють одним кінцем зразки 6, другий кінець зразків закріплюють затискачем 2, розташованим на дні ванни.

Сектори зі зразками притискають до дна ванни вантажем 9, закріпленим на важелях 8. У дно ванни запресовані змінні вкладиші для запобігання його стирання у місці стикання зі зразками. Як матеріал для стирання використовують суміш кварцового піску (діаметр зерен 0,50–0,85 мм) з водою у співвідношенні за масою 10:1. Навантаження на кожний сектор може бути змінено від 50 до 300 Н залежно від положення вантажа на важелі.

Під час руху ванночки зразки випробовуваної шкіри прокочуються по вологому піску. При цьому вони згинаються і відбувається тертя кочення по піску. Рухомі зерна піску залежно від пружних властивостей шкіри залишаються у ній чи виштовхуються. Поверхня зразків після випробовування має такий самий вигляд, як і після зносу в експлуатації.

Зразки шкіри розміром 3×19 см вирубують із загальної ділянки шкіри для фізико-механічних випробувань. Товщина зразків вимірюється товщиноміром з абсолютною похибкою 0,01 мм у трьох точках: перша розташована посередині середньої поздовжньої лінії, дві інші – на відстані 25 мм від першої.

Для кожного випробовуваного зразка відбирають прокладку із устілкової шкіри товщиною 24–25 мм і розміром, що відповідає зразку. Їх склеюють нітроцелюлозним, перхлорвініловим чи іншим клеєм, що забезпечує міцність склеювання у вологих умовах. Склеєні зразки витримують під вантажем (40–60) хв.

Перед випробовуванням зразки обводнюють протягом 2 год при співвідношенні мас зразків і води 10:1 й температурі (20 ± 2) °С. Потім у ванночку кладуть пісок з водою, зразки закріплюють затискачами, на сектор опускають вантаж і вмикають прилад. Через 3 год прилад зупиняють, додають ще піску з водою, але уже у співвідношенні за масою 2 : 1 і знову запускають прилад. Під час випробовування рекомендують додавати воду в міру її випаровування.

Випробовування триває до появи на зразку наскрізної потертості, яку виявляють при періодичному огляді та промацуванні зразків, для цього прилад зупиняють, піднімають вантаж і виймають сектор. Більш точний і менш трудомісткий спосіб контролю закінчення випробовування заснований на використанні нескладної електричної схеми. У цьому випадку між прокладкою і випробовуваним зразком перед склеюванням поміщують тонку мідну дротину, увімкнену в електричний ланцюг. У момент наскрізного протирання зразка одночасно перетирається і

дротина, тобто електричний ланцюг розмикається. Сигналом цього є дзвінок чи загорання контрольної лампочки.

Із закінченням випробовування відзначають час, витрачений на стирання з абсолютною похибкою 1 хв. Потім зразок виймають з ванночки, ретельно очищають і відмивають від піску, висушують, відклеюють від прокладки, очищають від залишків клею і вимірюють товщину в тих самих точках.

Опір стиранню, г/мм, визначають за середньою величиною втрати товщини шкіри і характеризують числом годин, необхідних для стирання 1 мм товщини зразка. Якщо число подвійних ходів ванночки приладу в хв не дорівнює 104, то тривалість стирання зразка T , год, приведену до часу стирання на еталонному приладі (104 подвійних ходи в хв), підраховують за формулою:

$$T = K / 60 \cdot 104,$$

де K – число подвійних ходів за час випробовування зразка.

Стійкість забарвлення до тертя (сухого і мокрого) дозволяє робити висновок про те, наскільки міцне сполучення барвника з шкірною тканиною. Цей показник визначають на ПОМ (рисунок 2.25). У патроні приладу при випробуванні стійкості забарвлення до сухого тертя закріплюють шматок відбіленого і очищеного від апретури міткалю розміром 75×100 мм чи лист білого паперу розміром 65×100 мм і розташовують зразок чи шкурку аналогічно поданому вище. Патрону дають 25 обертів у одному напрямку.

При випробуванні забарвлення до мокрого тертя використовують такий самий міткаль, але який безпосередньо перед випробуванням добре замочують у стакані з дистильованою водою. Кожний шматок міткалю віджимають між складеним удвоє листом фільтрувального паперу і одразу ж використовують для випробування. Патрону дають 12 обертів у одному напрямку.

Після випробування шматки міткалю висушують на повітрі. Оцінку отриманих плям проводять при розсіяному світлі чи лампі денного світла за шкалою сірих еталонів (2.4.5.1), яку розташовують у тій самій площині, що й зразки.

Плямю оцінюють порівнянням контрасту цієї плями і білого міткалю з контрастами шкали сірих еталонів. Стійкість забарвлення до тертя оцінюється балом тієї пари сірих еталонів, контраст якої однаковий з контрастом отриманої при випробуванні плями і білого міткалю. За кінцевий результат випробування береться мінімальний бал на міткалі, отриманий при випробуванні усіх зразків чи шкурок.

Ламкість шкір характеризується послабленням лицьового шару шкіри і виявляється у вигляді тріщин при згинанні шкір хромового

дублення учетверо лицьовою поверхнею назовні у чотирьох точках чепрачної частини. Випробовування на ламкість підшовних, устілкових і технічних шкір (крім муфтової та для поганяльних пасів) проводять на валиках визначеного діаметра (таблиця 3.7) згинанням шкіри лицьовою поверхнею назовні по дузі 180° не більше ніж у чотирьох точках на відстані не менше 4 см від краю шкіри при вологості 14–16 %.

Ламкість вважається місцевою, якщо вона виявлена не більше ніж у двох точках, чи загальною – більше ніж у двох точках.

Таблиця 3.7 – Залежність діаметра валика від виду шкіри при випробовуванні на ламкість і крихкість

Шкіра	Спосіб кріплення	Товщина шкіри, мм	Діаметр валика, мм
підшовна	гвинтовий і цвяховий	понад 5,0; 4,6–5,0	100
		4,1–4,5; 3,6–4,0	80
для низу взуття	те саме	4,1–4,5	100
		3,6–4,0	80
		3,1–3,5	50
		2,6–3,0	30
		те саме	нитковий, клейовий
устілкова	гвинтовий, цвяховий	3,6–4,0	40
		3,1–3,5	25
		2,6–3,0	15
		–	50
		–	–
–	нитковий, клейовий	–	–

Крихкістю вважається дефект, що характеризується руйнуванням лицьового шару шкіри і виявляється у вигляді тріщин на глибину 1/3 товщини шкіри. Випробовування підшовних і устілкових шкір на крихкість проводять аналогічно випробовуванню на ламкість при вмісті вологи в шкірі 14–17 %.

Пухлинуватість – дефект, що характеризується відставанням лицьового шару від дерми шкіри після її згинання лицьовою поверхнею всередину. Він виявляється у вигляді зморшок, які не зникають після розпрямлення шкіри.

Випробовування юхти, всіх видів шкір для низу взуття, лимарно-сідельних і технічних шкір на пухлинуватість проводять згинанням шкіри

лицьовим боком по дузі 180° навколо валика. При випробовуванні юхти діаметр валика 20 мм, для інших видів шкір він наведений у державному стандарті (таблиця 3.8).

Таблиця 3.8 – Залежність діаметра валика від виду шкіри при випробовуванні на пухлинуватість

Шкіра	Спосіб кріплення	Товщина, мм	Діаметр валика, мм
для низу взуття	гвинтовий і	4,1–4,5; 3,6–4,0	100
	цвяховий	3,1–3,5; 2,6–3,0	90
те саме	нитковий і	4,1–4,5; 3,6–4,0	120
	клеювий	3,1–3,5; 2,6–3,0	100
устілкова	гвинтовий,	–	100
–"–	цвяховий,		
	нитковий і	–	120
	клеювий		

Випробовування на пухлинуватість шкір хромового дублення для верху і підкладки взуття проводять згинанням шкіри лицьовим боком всередину під кутом 90°. Дрібні зморшки лицьового шару шкіри, зникаючі при її розпрямленні, пухлинуватістю не вважають і відносять до пухкості. У юхти пухлинуватість на пахвах до дефектів не відносять.

Ступінь пухлинуватості шкіри може бути визначена вимірюванням середньої висоти зморшок на 1 см довжини шкіри при вигинанні її у круглому отворі з діаметром, що дорівнює 13 мм після розташування у ньому шкіри.

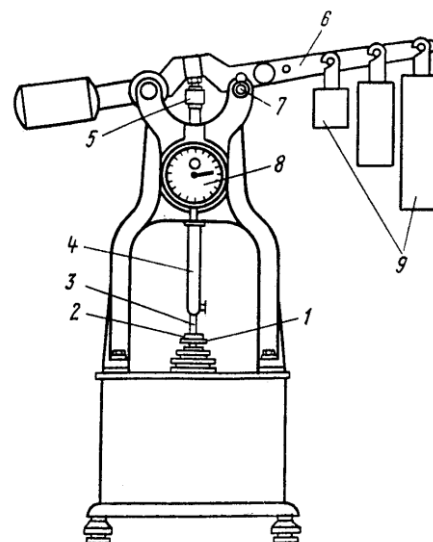
Для визначення висоти зморшок профіль шкіри проектується на екран. Висота зморшок вимірюється безпосередньо на екрані з урахуванням збільшення, створеного об'єктивом фотозбільшувача. Ступінь пухлинуватості α , %, розраховують за формулою:

$$\alpha = 100 \cdot h_{cp} / v; \quad h_{cp} = (h_1 + h_2 + \dots + h_n) / n,$$

де h – висота зморшок, мм; v – товщина шкіри, мм; n – число зморшок на 1 см довжини зразка шкіри.

Деформація стиснення характеризується відносною деформацією при постійному навантажуванні і розвантажуванні шкіри. Особливо це характерно для підошовних шкір, які в умовах носіння взуття витримують багаторазові деформації стиснення. Як пружно-пластичний матеріал, шкіра при стисненні проявляє пластичні і пружні властивості. Визначення цих властивостей шкіри проводять при стисненні на консистометрії Хпплера (рисунок 3.15).

Випробовування проводять на круглих зразках площею 1 см^2 , витриманих в нормальних умовах. Такий розмір зразка порівняно мало позначається на результатах випробовувань. Перед випробовуванням заміряють товщину зразка з абсолютною похибкою $0,01 \text{ мм}$. Зразок 1 розташовують лицьовою стороною до площини 2 стрижня 3. Величина навантажування на зразок виражається добутком маси вантажу на номер штирка, на якому висить вантаж, і може дорівнювати $7,4\text{--}490,5 \text{ Н/см}^2$.



Під час випробовування навантаження передається на зразок через голівку 5, тримач 4 й стрижень 3 з металевою площиною 2. Індикатор 8 дозволяє фіксувати зміну товщини зразка під час випробовувань. В робочий стан прилад приводиться поворотом обмежувача 7. На важіль 6 підвішують вантаж 9 (заданої маси), одночасно вмикають секундомір й фіксують величину миттєвої деформації (0 с).

Наступні заміри величини стиснення зразка проводять за індикатором через певні проміжки часу. Наприклад, для повітряносухих зразків заміри величини стиснення проводять через (5, 15, 30, 60) с, (2, 5, 10, 15) хв. При випробовуванні більш пластичних зразків (наприклад, мокрих) ці проміжки звичайно менші.

Після того, як товщина зразка перестане змінюватись під дією навантаження, його миттєво знімають й фіксують за індикатором величину пружної деформації (0 с). Заміри зміни товщини зразка після зняття навантаження проводять через такі самі проміжки часу. Результати вимірювань заносять до таблиці 3.9. Випробування закінчують, коли товщина зразка після зняття навантаження перестає змінюватись.

За результатами вимірів зміни товщини зразка під навантаженням й після зняття його розраховують відносну деформацію зразка ε_τ , %:

$$\varepsilon_\tau = 100 \cdot (h_0 - h) / h_0,$$

де h – товщина зразка під навантаженням чи після зняття його, мм; h_0 – початкова товщина зразка до навантажування, мм.

Зміни відносної деформації зразка в часі під постійним навантаженням і після зняття його виражають графічно (рисунок 3.16). З

графіка визначають числові величини показників пружних й пластичних властивостей шкіри при стисненні.

Таблиця 3.9 – Результати вимірювання товщини шкіри при стисненні

Показник	Товщина зразка								
	0	5	15	30	60	120	300	600	900
Показник випробовувань, с									
Товщина зразка, мм до навантажування (початкова)									
під навантаженням									
після розвантажування									
Відносна деформація зразка, %									
під навантаженням									
після розвантажування									

3.2.3 Механічні випробовування волосяного покриву

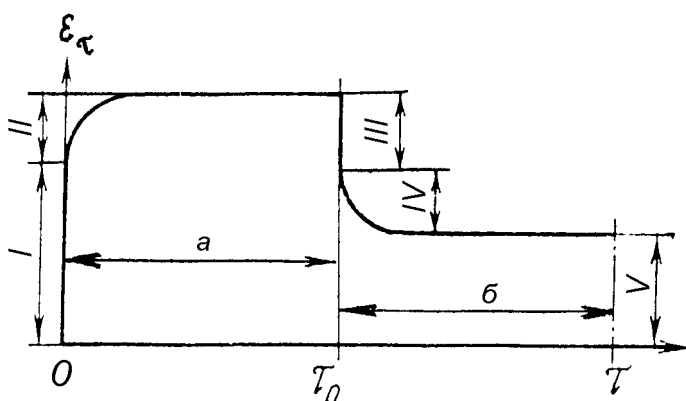


Рисунок 3.16 – Вимірювання в часі τ відносної деформації ε_τ : миттєва пружна – I, високоеластична – II, оборотна пружна – III, пружна післядія – IV, залишкова – V (при постійному навантаженні a і після розвантажування b)

Для оцінки якості хутра все більше значення набувають методи визначення властивостей волосяного покриву. Показники цих властивостей є важливими для характеристики експлуатаційних якостей хутра, але їх вимірювання пов'язане зі значними технічними труднощами. Ряд показників не нормується, але є практична потреба в їх визначенні й використанні: міцність одиначної волосини при розтягуванні, опір одиначної волосини багаторазовому вигину, стійкість до стирання,

стисливість, пружність і змінання волосяного покриву тощо.

Міцність одиначної волосини при розтягуванні – важлива ознака зносостійкості хутра – залежить від її товщини і будови, особливо від будови коркового шару. Визначення міцності та видовження волосини при розтягуванні в лабораторних умовах виконують на динамометрах

підвищеної чутливості, наприклад на електронній розривній машині FM-27 (Угорщина) чи динамометрі Полянї.

Випробовування на машині FM-27 можна проводити як при нормальних кліматичних умовах, так і у водяному середовищі. Зусилля розтягування перетворюється у електричний сигнал. Вимірювання видовження виконується фотоелектричним вимірювальним перетворювачем. Зусилля розтягування і видовження, а також збереження їх значень, досягнутих у момент розривання, висвічується цифровими індикаторами. Машина має діапазони вимірювання сили, Н: 0–0,5; 0–1,0; 0–5,0; 0–10,0 і діапазон видовжень 0–99,9 мм.

У динамометрі Полянї силувимірювачем є чутливий пружний елемент – сталева пластинка 5 (рисунок 3.17) визначеної товщини, поміщена на опори 4 і 9 таким чином, щоб бік, позначений кернером по центру, був повернений догори. В це заглиблення пластинки входить щуп 8 верхнього затискача 11, у якому закріплений один кінець випробовуваної волосини 12. У неробочому стані верхній затискач перебуває на запобіжній консолі 7 і не торкається пластинки. Під час випробовування нижній затискач 13 після з'єднання гвинта-черв'яка з електродвигуном за допомогою гайки 15 переміщується вниз, волосина розтягується і пластинка угинається. Величина прогину фіксується на індикаторі 6, щуп 10 якого торкається нижнього боку пластинки. Видовження волосини в мм визначається за шкалою 3 в будь-який момент випробовування за допомогою стрілки 2, що переміщується разом з нижнім затискачем. Прилад споряджений термостатуючою камерою 14, встановленою на площині 1.

Для випробовування підбирають волосся без дефектів. Товщина волосини вимірюється у кількох місцях під мікроскопом за допомогою окуляр-мікрометра чи на ланаметрі (приладі для визначення товщини елементарних волокон). Вибирають ділянку волосини, рівномірну за товщиною, і уклеюють її у паперовий прямокутник, як показано на рисунок 3.18. Як клей можна використовувати канцелярський, клеючі полімерні плівки чи спеціальний клей складу, мас. часток: бджолиний віск – 20, каніфоль – 5. Зразок після висушування клею витримують при

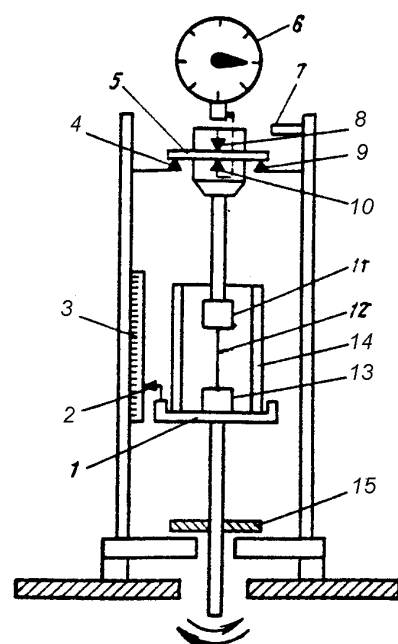


Рисунок 3.17 – Схема динамометра Полянї

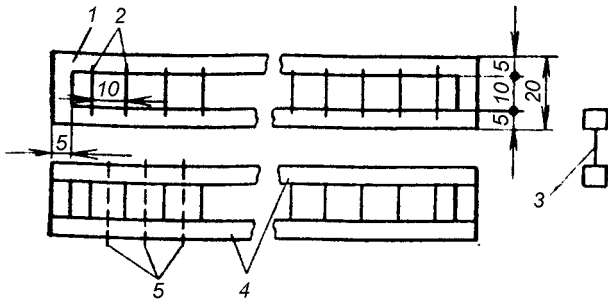


Рисунок 3.18 – Схема підготовки волосин для випробування: 1 – паперова рамка; 2 – наклеєна волосина; 3 – підготовлений зразок; 4 – смуги паперу зверху волосини; 5 – лінії перерізу паперових смуг

нормальних умовах. Смуги паперу, наклеєні зверху волосини, забезпечують більш міцне закріплення його у затискачах динамометра.

При випробовуванні волосини на розтягування, міцність її характеризують величиною навантаження при розриванні і визначають видовження при розтягуванні. Це пов'язано з тим, що при розрахунку межі міцності при розтягуванні волосини дуже важко визначити площу її поперечного перерізу.

Визначення площі поперечного перерізу за формулою $S = \pi D^2/4$ є неточним, оскільки засновано на допущенні, що площа поперечного перерізу являє собою правильний круг, а це не відповідає дійсності. Слід врахувати, що коливання, вимірюваних при цьому випробовуванні величин, значні, навіть при ретельному підбиранні волосини. Тому, звичайно, для випробовуваної та контрольної проб, волосини підбирають без дефектів і не менше 100 однорідних за товщиною для кожної проби.

Опір волосини багаторазовому вигину значною мірою характеризує зносостійкість хутра. При багаторазовому вигині порушується структура волосини (спочатку руйнується серцевина, а потім корковий шар і кутикула), у зв'язку з чим зменшується її міцність при розтягуванні й здатність до видовження. Ці зміни більш виразно виявлені у тому випадку, якщо до випробовування волосина піддавалась несприятливим впливам.

Випробовування волосини на багаторазовий вигин проводять на приладі "Синус" (Угорщина). Під час випробовування волосина вигинається на кут $\pm 90^\circ$ при одночасному розтягуванні під дією навантаження від 4,9 до 49 мН з інтервалом 4,9 мН. Відповідно до умов випробовування навантажування і радіус кривизни головки для вигинання можна змінювати у широких межах. На приладі можна випробовувати одночасно 10 волосин довжиною 20–30 мм.

У корпусі 1 приладу (рисунок 3.19) розташований електро-механічний привід з редуктором 2, що забезпечує рух вигинаючої головки 3, до якої кріпиться затискач з десятьма штифтами 4 для закріплення паперових квадратів з волосинами. Затискач розкривається при натисненні на важіль 5. Рамка 6 зі спрямованими стрижнями усуває під час випробовування бокові коливання і обертання вантажів, підвішених до волосин. Гребенеподібний пристрій аретування 7 служить для звільнення

зразка від навантаження розтягування у випадку закінчення чи перерви випробовування. Звільнення від навантаження розтягування відбувається при підніманні гребеня догори. Число циклів, що виконує вигинальна головка за 1 хв, реєструє лічильник 9. Горизонтально прилад установлюють за рівнем 8.

Комплекти змінних вантажів (10 по 10 шт.) від 0,5 до 5 г з інтервалом 0,5 г дозволяють підібрати найдоцільнішу величину навантаження розтягування, яке повинно становити близько 10 % навантаження при розриві. Для волосин одного діаметра навантаження розтягування і радіус кривизни головки для вигинання будуть однаковими.

Відбирання і підготовку волосин до випробовування ведуть так само, як і для випробовування при розтягуванні. Після обрізання бокових сторін рамки шириною 5 мм (рисунок 3.18) волосина залишається вклеєною у паперові квадрати розміром 5×5 мм. Вона повинна розміщуватись на осі симетрії цих квадратів. Квадрати надівають на голки головки для вигинання так, щоб голка розташовувалась на лінії осі волосини. До іншого квадрата підвішують підібраний вантаж.

Випробовування опору волосини багаторазовому вигину можна проводити двома способами. За першим способом вигинання здійснюють до повного руйнування (до обривання волосини) і опір вигинанню виражають числом циклів вигинання. При розриві волосини прикріплений до неї вантаж падає на пластинку, яка замикає пару контактів. При цьому вмикається звукова сигналізація і записується число циклів, які минули від початку випробовування до розриву, без вимикання приладу. Якщо випробовування необхідно перервати, то прилад вимикають і звільняють волосину від навантажень розтягування і вигинання за допомогою аретуючого гребенеподібного пристрою, який піднімають до тих пір, поки його стрижні не підберуть усі гирі, а вигинальну головку повертають до тих пір, поки волосина не прийме вертикальну позицію.

За другим способом волосину спочатку піддають багаторазовому вигину, а потім розривають на динамометрі. Для цього волосини ретельно підбирають за товщиною, ділять на дві групи по 50–100 шт. у кожній. Перед випробовуванням їх витримують у нормальних умовах. Зразки першої групи випробовують на міцність при розтягуванні без вигинання.

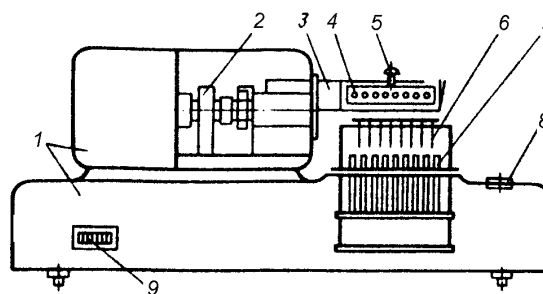


Рисунок 3.19 – Схема приладу "Синус"

Зразки другої групи піддають випробовуванню на багаторазове вигинання, а потім визначають навантаження і видовження при розриві.

Результат випробовування виражають втратою міцності волосин при розриванні, %, після визначеної кількості вигинів (наприклад 1000 циклів):

$$P = 100 \cdot (P_0 - P_1) / P_0,$$

де P_0 і P_1 – навантаження при розриванні волосин відповідно до і після випробовування на вигинання, Н.

Зміну видовження, %, при випробовуванні на розтягування після багаторазового вигинання розраховують за формулою:

$$\varepsilon = 100 \cdot (l_0 - l_1) \cdot l_0,$$

де l_0 і l_1 – видовження волосини в момент розриванні відповідно до і після випробовування на вигинання, мм.

Показники втрати міцності і зміни видовження розраховують як середнє арифметичне окремих визначень із результатів випробовування усіх зразків.

Стійкість до стирання волосяного покриву хутра є показником, що справляє вирішальний вплив на його зносостійкість. В умовах експлуатації хутрових виробів стирання волосяного покриву хутра проявляється в скорочуванні волосся за довжиною внаслідок відривання окремих частинок. Основним фактором, що зумовлює руйнування волосся при терті хутра об інші предмети є багаторазове вигинання і розривання.

Методи випробовування волосяного покриву на стійкість до стирання засновані на умовах, схожих за своїм впливом на хутро на умови експлуатації. Зразок хутра закріплюють на валі й піддають тертю об поверхню тканини (шинельне сукно чи технічну повсть товщиною 3,5–9,0 мм) при реверсивному обертанні вала протягом визначеного часу при заданій частоті обертання і навантаженні. Закріплення випробовуваного зразка на валі "розкриває" волосяний покрив внаслідок згинання по поверхні вала шкірної тканини, що зумовлює більш рівномірне стирання волосся.

Про стійкість волосяного покриву до тертя судять за втратою маси волосся на зразку після випробовування.

Для визначення стійкості хутра до стирання використовують прилад УМІ-60 конструкції О. М. Бесєдіна і Б. Ф. Церевітінова, що дозволяє імітувати вигинання-розтягування волосяного покриву при стиранні в умовах експлуатації хутра. Він складається з двох дерев'яних валиків 1 (рисунок 3.20) діаметром 60 мм, двох вантажних коробок 2, до нижньої поверхні яких кріпиться матеріал стирання 3, куліси 4, редуктора 5 і електродвигуна 6. На валиках закріплюють зразки. Валики обертаються реверсивно, здійснюючи оберти на 360°. Два оберти становлять один цикл стирання. Число циклів реєструється лічильником. У момент зміни напрямку обертання валиків зразки хутра повинні розташовуватись знизу, не торкаючись матеріалу стирання. При цьому стерте волосся видаляється, а самі волосини розпрямляються.

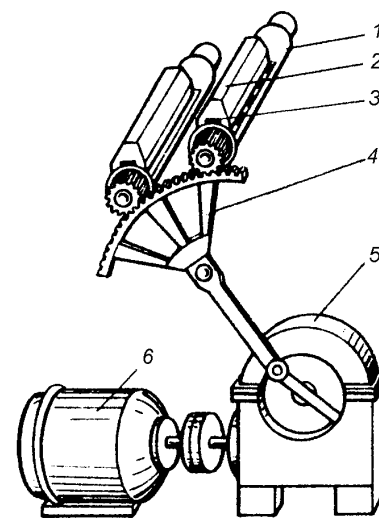


Рисунок 3.20 – Схема приладу УМІ-60

Для випробовування відбирають зразки хутра розміром 30 × 60 мм з шкурок дрібного чи середнього розміру (білки, кроля, байбака, каракулю тощо) і 30 × 100 мм з шкурок великого розміру (овчина, шкури морських тварин тощо). Зразки вирізають з шкурки так, щоб напрямок волосся збігався з довжиною зразка. Відібрані зразки не повинні мати дефектів волосяного покриву: плішин, потертостей, битої ості, теклості, тощо. Після витримання зразків у нормальних умовах протягом 24 год, їх зважують з абсолютною похибкою 0,001 г.

Зразки закріплюють на валиках впритул один до одного так, щоб довший бік їх розташовувався по периметру валика. Якщо розмір зразків 30 × 100 мм, то вони можуть бути закріплені безпосередньо на валику за допомогою голчастого пристрою. Зразки розміром 30 × 60 мм попередньо нашиваються на тканину (бязь, міткаль тощо), яку закріплюють потім разом зі зразками, щільно натягуючи на валик і зшиваючи кінці. Зразки закріплюють таким чином, щоб у момент зміни напрямку обертання валиків вони перебували під навантаженням.

Навантаження, під впливом якого перебувають зразки, встановлюють з розрахунку 7,35 Н на один випробовуваний зразок шириною 30 мм. Тривалість випробовування залежить від виду хутра. Період інтенсивного

стирання волосяного покриття спостерігається на початку випробовування протягом перших 4-х годин (до 5000 циклів).

Після закінчення випробовування зразки очищають, витримують у нормальних умовах не менше 12 год, визначають масу з абсолютною похибкою 0,001 г, потім ретельно зголюють з них волосяний покрив, знову витримують у нормальних умовах і зважують з тією ж похибкою.

Стійкість волосяного покриття до стирання, %, визначають за формулою:

$$U = 100 \cdot (m - m_1) / (m - m_2),$$

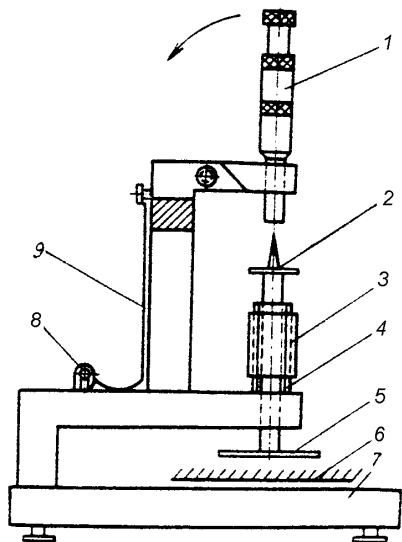
де m і m_1 – маса зразка відповідно до і після випробовування, г; m_2 – маса шкірної тканини зразка, г.

Стійкість волосяного покриття до стирання дорівнює середньому арифметичному не менше ніж з 4-х визначень.

Стисливість, пружність і зминання волосяного покриття визначають за зміною товщини шару волосяного покриття хутрової шкірки при дії навантаження, що стискає хутро у площині, перпендикулярній шкірній тканині, з наступним розвантажуванням. *Стисливість* – це ступінь зменшення товщини шару волосяного покриття хутра при зміні напруження стиснення від 10 Па до заданої. *Пружність* – ступінь відновлення первісної товщини шару волосяного покриття хутра при зменшенні напруження стиснення від заданої до 10 Па. *Зминання* – ступінь залишкового ущільнення товщини шару волосяного покриття хутра після зменшення напруження стиснення від заданого до первісного (10 Па) значення.

Ці показники волосяного покриття хутра вимірюють на приладі СМ-50. Прилад складається з станини 7 (рисунок 3.21), на якій розташовують випробовувану

шкірку, опорної платформи 5, з'єднувального штоку 4, піднімальної гайки 3, контактної голки 2, мікрометра 1, укріпленого на стоякові 9 і контрольної лампи 8. Для встановлення мікрометра на нуль опорну платформу опускають на станину і обертають головку мікрометра до замикання електроланцюга (загоряється



258 Рисунок 3.21 – Схема приладу СМ-50

електрична лампочка) у момент стикання мікрометричного гвинта і контактної голки.

Для вимірювання піднімають мікро-метричний гвинт, мікрометр відкидають вліво і обертанням піднімальної гайки проти годин-никової стрілки піднімають опорну платформу. Цілу хутрову шкурку б кладуть на станину і повільно опускають на неї опорну платформу. На площину основи контактної голки поміщають змінний вантаж. Мікрометр установлюють у вертикальну позицію і обертанням мікрометричного гвинта замикають електричний ланцюг. За показаннями мікрометра вимірюють товщину волосяного покриву.

Прилад обладнано набором змінних вантажів і змінними опорними платформами площею 10, 20, 50 см², що дозволяє варіювати величину навантажування на 1 см² поверхні волосяного покриву. Опорну платформу вибирають залежно від виду випробовуваного хутра. Для хутрової овчини рекомендують опорну платформу площею 50 см², а для шкурок кроля, байбака та інших середніх і дрібних шкурок – 20 чи 10 см².

При визначенні стисливості, пружності і змінання спочатку вимірюють товщину волосяного покриву при напруженні 10 Па (0,1 г/см²), потім навантажують зразок розрахованим вантажем. Заданим напруженням вважають 2943 Па. Після чого навантаження зменшують до початкового.

Стисливість, %, визначають за формулою:

$$C = 100 \cdot (T_1 - T_2) / T_1,$$

де T_1 і T_2 – товщини шару волосяного покриву відповідно при напруженні 10 і 2943 Па, мм.

Змінання, %, визначають через 30 хв після зменшення напруження стиснення від 2943 до 10 Па за формулою:

$$З = 100 \cdot (T_1 - T_3) / T_1,$$

де T_3 – товщина шару волосяного покриву через 30 хв після розвантаження хутрової шкурки, мм.

Пружність, %, визначають за різницею значень стисливості і змінання:

$$П = C - З$$

Найбільше значення ці показники мають при оцінці якості завиткових видів хутра: каракуля, яхобаба тощо.

Стійкість забарвлення до тертя (сухого і мокрого) визначається на приладі ПОМ (рисунок 2.25). У хутровиків цей показник прийнято називати мазкістю. Вона порівняно просто визначається, а також виправляється шляхом додаткових операцій відкатування. Цей показник дозволяє робити висновок про міцність сполучення барвника з волоссям хутра і якість видалення незв'язаного з волоссям барвника та інших забруднень промиваннями і відкатуваннями.

Випробовування стійкості забарвлення волоссяного покриву до тертя проводиться аналогічно випробовуванням стійкості забарвлення шкірної тканини до тертя, але зразок чи хутрову шкірку поміщають на подушку приладу волоссяним покривом догори. Для випробовування хутрових шкірок до сухого тертя патрону дають по 150 обертів за і проти годинникової стрілки. У випадку шубної овчини – по 25 обертів у обох напрямках.

При випробовуванні хутрових шкірок до мокрого тертя патрону дають по 75 обертів у обох напрямках, а для шубної овчини – 25 обертів у одному напрямку. Після випробовування шматок міткалю висушують на повітрі і оцінюють результати випробовування за шкалою сірих еталонів аналогічно як в 2.4.5.1 для шкірної тканини.

3.2.4 Фізичні випробовування шкіри та шкірної тканини

У процесі експлуатації вироби з шкіри й хутра часто вступають у контакт з водою, парами води тощо, тому вони повинні мати відповідну стійкість до їх дії. Шкіра та шкірна тканина здатні поглинати і пропускати вологу при односторонньому зіткненні з нею. Ця здатність залежить від технологічних обробок, таких як зоління, пікелювання, виду дублення, кількості та природи жирувальних і наповнювальних речовин, уведених в шкіру чи шкірну тканину, характеру оздоблювання, проведених механічних операцій тощо. Шкіра та шкірна тканина мають розвитку внутрішню поверхню, яка сформована порами різних розмірів і форми. За розмірами поперечного перерізу пори можуть бути макро-, мікроскопічними і ультрапорами, за типами – замкнені, тупикові, скрізні і петлеподібні. Кількість пор, їх поперечний переріз, тип, розташування на топографічних ділянках суттєво впливають на взаємодію шкіри з водою і

теплом, яка визначається рядом важливих показників: водопромокання, намокання, вологовміст, паропроникність, паровміст, гігроскопічність і вологовіддача тощо. Для пористих матеріалів розрізняють щільність уявну та дійсну.

Уявна щільність, яка характеризує відношення маси шкіри чи шкірної тканини до їх повного об'єму, що включає об'єм пор, зумовлює пористість та ступінь наповнення структури. *Дійсна щільність* – це відношення маси шкіри до об'єму її щільної речовини (без пор). Визначення уявної щільності шкіри та шкірної тканини хутра зводиться до визначення маси зразків та їх об'єму.

Масу встановлюють з абсолютною похибкою 0,01 г, об'єм визначають за об'ємом витісненої зразком рідини, що не проникає у пори шкіри та шкірної тканини хутра і практично їх не змочує, наприклад ртуть. Визначення об'єму виконують у бюретках, у зібраних з них приладах, а також у волюметрах. Однак для деяких видів шкір, наприклад замші, і шкірної тканини хутра при цьому отримують недостатньо точні результати. Це пояснюється тим, що ртуть має високу питому вагу (13,6 г/мл), внаслідок чого зразок стискається. Уявний об'єм таких шкір, звичайно, визначають за допомогою рідини, що заповнює пори: гасу, ксилолу, толуолу чи хлориду вуглецю (IV). За цим методом визначення уявної й дійсної щільності шкіри і шкірної тканини хутра та їх пористості може бути здійснено двома способами.

За першим способом шкіру чи шкірну тканину з голеним волоссям подрібнюють на шматочки шириною 2–3 мм і довжиною 20 мм. Наважку подрібненого зразка масою 5–10 г, узятую з похибкою 0,01 г, поміщають у пікнометр (чи мірну колбу) об'ємом 50 мл, в який вливають з бюретки до позначки рідину, що заповнює пори, наприклад гас. Об'єм влитого гасу V_1 в мл помічають, а пікнометр прикривають пробкою і залишають на добу. За цей час пори випробовуваного зразка заповнюються гасом і рівень його у пікнометрі зменшується на величину об'єму заповнених пор. У пікнометр знову доливають із бюретки гас до позначки - V_2 . Різниця між об'ємом пікнометра V_0 і об'ємом улитого гасу дорівнює дійсному об'єму щільної речовини зразка, мл:

$$V_d = V_0 - (V_1 + V_2).$$

Гас із пікнометра зливають, а шматочки шкіри чи шкірної тканини витягують дротиною і розкладають на фільтрувальному папері. Без віджимання, обережно підсушують їх з поверхні фільтрувальним папером від надлишку гасу. Після цього шматочки аналізованого зразка без втрат

переносять в той самий, попередньо підсушений, пікнометр і знову заповнюють його із бюретки гасом.

Різниця між об'ємом пікнометра V_0 і об'ємом улитого цього разу гасу V_3 дорівнює об'єму щільної речовини шкіри чи шкірної тканини і об'єму пор, тобто уявному об'єму, мл:

$$V_y = V_0 - V_3$$

За різницею уявного і дійсного об'єму знаходять об'єм пор аналізованого зразка, мл:

$$V_n = V_y - V_d$$

та його пористість, %:

$$П = 100 \cdot V_n / V_y.$$

Пористість, %, можна визначити також на основі уявної і дійсної щільності за формулою:

$$П = 100 \cdot (\rho_d - \rho_y) / \rho_d,$$

де ρ_d і ρ_y – відповідно дійсна і уявна щільність, кг/м³.

Результати випробовувань зразків шкіри чи шкірної тканини заносять до таблиці 3.10.

Таблиця 3.10 – Результати визначення щільності й пористості

Номер випробування	Назва шкіри /хутра/	Номер зразка	Маса наважки, г	Об'єм гасу, мл			Об'єм зразка, мл		Об'єм пор, мл	Щільність зразка, г/мл		Пористість, %
				V_1	V_2	V_3	V_d	V_y		ρ_d	ρ_y	

Для жорстких шкір, наприклад підошовних, уявний об'єм може бути досить точно визначений за геометричними розмірами шляхом вимірювання середньої товщини і площі зразка.

За другим, більш трудомістким способом, який точніший і швидше виконується, ніж перший, передбачається застосування вакуумування. Для цього з шкіри чи шкірної тканини хутра (волосся голене) вирізують зразок розміром 40 x 40 мм, вимірюють товщиноміром його середню товщину замірами у п'яти точках, зважують з похибкою 0,0001 г і поміщають у стаканчик. Стаканчик зі зразком вакуумують при відкачуванні повітря протягом 5 хв у вакуумному ексикаторі. Потім триходовим краном ексикатора перекривають вакуумну лінію і підключають склянку з гасом,

який подають, звільнюючи затискач, в стаканчик зі зразком до покриття його поверхні тонким шаром гасу. Після чого за допомогою вакуумного крану поступово пускають повітря в ексікатор, зразок виймають із гасу і обережно підсушують його поверхню фільтрувальним папером без натискання. Зразок зважують на аналітичних терезах і таким чином знаходять масу поглинутого гасу. За щільністю гасу, яка попередньо вимірюється ареометром, визначають об'єм, що займає гас в порах зразка.

Використовуючи наведені вище формули, розраховують пористість шкіри чи шкірної тканини, їх дійсну і уявну щільність. При цьому об'єм зразка визначають за геометричними розмірами.

Водопромокання і водопроникність характеризують здатність шкіри і шкірної тканини хутра пропускати воду в умовах одностороннього контакту з нею. Водопроникність шкіри й шкірної тканини характеризує здатність їх інтенсивно пропускати воду після попереднього обводнення. Їх швидке промокання ще не свідчить про здатність інтенсивно пропускати воду. Шкіра чи шкірна тканина можуть швидко промокати, але мати порівняно невелику водопроникність. Це пов'язано з набуханням структурних елементів дерми й введених в неї речовин, наприклад наповнювальних. При набуханні, вони можуть заповнювати міжструктурні проміжки в дермі, що перешкоджає подальшому проникненню води.

Методи визначення водопромокання і водопроникності за характером дії води на зразок шкіри чи хутра, що випробовується, можуть бути поділені на дві основні групи: методи випробовувань у статичних умовах, тобто коли зразок перебуває в нерухомому стані й методи випробовувань у динамічних умовах, коли вода діє на зразок, що підлягає механічним впливам.

В статичних умовах водопромокання й водопроникність шкіри й шкірної тканини хутра визначають на приладі ПВС-2. Випробовування базується на створенні різниці тисків з обох боків зразка (9,81 кПа).

Прилад ПВС-2 складається з основи 1 (рисунок 3.22) і каркасу 2, в якому закріплена металева труба, на якій міститься резервуар для води. На основі встановлені чотири камери 10,

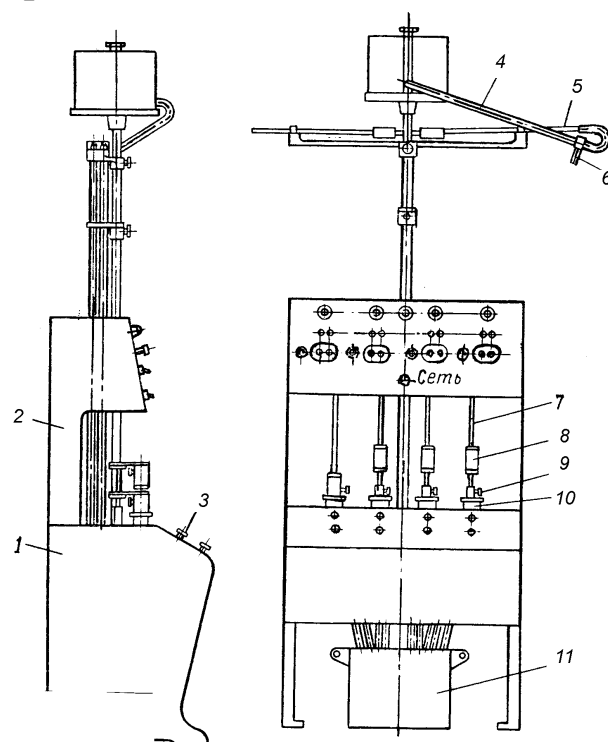


Рисунок 3.22 – Схема ПВС-2

в яких проводять випробовування зразків. Камера 10 має отвір внутрішнім діаметром 3,56 см, що відповідає площі 10 см². На зовнішньому боці камери є різьба для накручування кришки. Випробо-вуваний зразок закладається між камерою і кришкою.

У основі камери 10 закріплена трубка. До цієї трубки надходить вода з резервуару через гумову трубку 4 і градуйовану скляну трубку 5. Вісь градуйованої трубки міститься на висоті 100 см від поверхні зразка. Вода може бути видалена з системи трубок за допомогою тумблера 3 "ВОЗДУХ" переведенням в позицію "ОТКР".

Корпус приладу з розташованими на ньому камерами й притискний контакт (циліндр 8) перебувають під низькою напругою (20 В). При промоканні зразка спрацьовує реле, припиняє роботу лічильник секунд, загоряється сигнальна лампочка й подається звуковий сигнал.

Водопромокання – час в секундах, що пройшов з моменту зіткнення зразка з водою до появи вологи на його протилежному боці – визначають за зміною електропровідності шкіри при намоканні. Для аналізу зразок шкіри діаметром 5,5 см, приведений до нормального стану, розташовують у камері 10 лицьовим боком донизу й закручують кришку камери. Відпускають стопорний гвинт 9, опускають притискний контакт 8 на поверхню зразка і у такій позиції притискний контакт закріплюють гвинтом 9. Вмикають тумблер "СЕТЬ", при цьому повинна засвітитись сигнальна лампочка зеленого кольору.

Гумову трубку 4 надівають на кінець градуйованої трубки 5, відкривають затискач 6 і при появі води у скляній трубці 7 (умовно цей момент вважають зіткненням води з випробовуваним зразком) вмикають лічильник секунд, що відповідає даній камері.

Перемикають тумблер 3 "ВОЗДУХ" у позицію "ОТКР" і спостерігають за проходженням води у трубці 7. Після проходження останньої бульбашки повітря у трубці 7, тумблер 3 перемикають у позицію "ЗАКР", закривають затискач 6 і знімають гумову трубку з градуйованої трубки 5.

У момент промокання зразка лічильник автоматично вимикається, фіксує час, що пройшов з початку випробовування, а над лічильником засвічується сигнальна лампочка червоного кольору.

Для того, щоб вийняти зразок з камери, потрібно вимкнути лічильник секунд і перемкнути тумблер 3 у позицію "ЗАКР"; при цьому вода з системи трубок стече у бачок 11.

Для повторення випробовувань у тій самій камері необхідно показники лічильника встановити на нуль за допомогою кнопки-скидання.

Водопроникність – кількість води у мл, що пройшла протягом 1 год через 1 см² випробовуваного зразка – визначають таким чином. Зразок попередньо обводнюють протягом 24 год за температури (20 ± 2) °С, при цьому можна використати зразок після визначення водопомокання. Випробовування проводять теж за температури 20 ± 2 °С. Підготовлений зразок розташовують у камері 10 лицьовим боком униз і закручують кришку. Притискний контакт закріплюють у верхній позиції, надівають гумову трубку на кінець градуйованої трубки 5 і відкривають затискач 6. При появі води у скляній трубці 7 вмикають лічильник секунд. Натискають кнопку 3 і у момент виходу з трубки 7 останньої бульбашки повітря тумблер 3 перемикають у позицію "ЗАКР".

Закривають затискач 6, знімають гумову трубку з градуйованої 5 й перемикають тумблер 3 "ВОДА" у позицію "ОТКР" і доводять рівень води в градуйованій трубці до нульової позначки. У такій позиції залишають на час випробовування.

При випробовуванні зразка, який швидко пропускає воду (більше 1 мл за год), після закінчення 2 год з початку випробування за градуйованою трубкою 5 необхідно зареєструвати об'єм води, котра пройшла через випробовуваний зразок з абсолютною похибкою 0,05 мл і час за лічильником. Потім через зразок пропускають 5 мл води і повторно відзначають рівень її в трубці та час випробовування. За показниками рівня води і часом підраховують об'єм води, котра пройшла через зразок за відповідний час.

При випробовуванні більш щільних зразків, коли через зразок проходить не більше мл води за год, їх залишають під напором води протягом 2 год, фіксують зменшення рівня води в трубці та час. Наступного разу ці показники беруться знову через 2 год. Якщо через зразок за 2 год пройшов незначний об'єм води, то випробовування продовжують ще 2 год.

З кожним зразком проводять не менше двох вимірювань. Якщо розбіжність між двома послідовними вимірюваннями перебільшує ±10 % середньої величини, то проводиться третє випробовування й результат обчислюють з двох більш подібних вимірювань.

Водопроникність, W , мл/(см²·год), обраховують за формулою:

$$W = V \cdot 3600 / \tau \cdot S = 360 \cdot V / \tau,$$

де V – об'єм води, котра пройшла через зразок за час випробовування, мл; τ – час випробовування, с; S – площа зразка, см².

У динамічних умовах випробовують шкіру в основному для верху взуття, оскільки під час експлуатації вироби з неї зазнають деформацій

вигину і розтягування не тільки в сухих, але й у вологих умовах. Розроблені методики випробовування шкір на *водопромокання* і *водопроникність* у динамічних умовах імітують впливи різного характеру деформації зразка, що зазнає верх взуття в період його носіння. В штучно створених умовах визначають час промокання, а також кількість води, що пройшла через зразок за певний час перебування його у воді. З цією метою розроблений прилад ПВД-2 (Росія), на якому можна проводити випробовування при трьох швидкостях, подвійних ходів/хв: 24, 70 й 120. Прилад, залежно від відстані між затискачами і робочої довжини зразка, може піддавати його вигину й розтягуванню, тільки вигину чи тільки розтягуванню.

За допомогою ПВД-2 одночасно можна випробовувати два зразки. На металевому столі 1 приладу (рисунок 3.23а) закріплені дві пари вертикальних стійок 3 і 9. На кожній парі стійок в свою чергу жорстко закріплені по дві спрямівні 6, на яких містяться два затискачі 4 й 7. У кожному затискачеві є гніздо 16 (рисунок 3.23б) для закріплення зразка 17.

Закріплення зразка в гнізді здійснюється за допомогою клина 15, що притискується болтом 5. Затискач 4 (рисунок 3.23, а) жорстко прикріплений до стійки 3 і є нерухомим щодо спрямівних 6. Затискач 7 разом з закріпленим у ньому зразком може вільно переміщуватись уздовж спрямівних 6, отримуючи зворотньо-поступальний рух від електродвигуна через клинопасову передачу, редуктор 11 і кривошипно-шатунний механізм.

Позиція рухомого затискача 7 на спрямівних 6 визначає робочу довжину зразка й може мінятися за допомогою регулюючої гайки 10. Величина ходу рухомого затискача (1–20) мм може регулюватись зміною ексцентриситету повзуна ексцентрика 13. Вихідну позицію рухомого затискача перед початком кожного випробовування зразка необхідно встановлювати за допомогою маховичка 14.

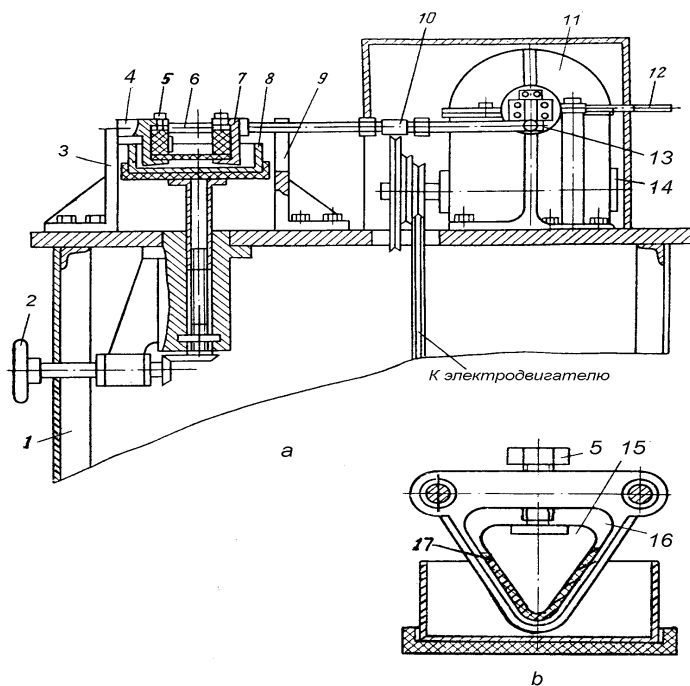


Рисунок 3.23 – Схема ПВД-2 (а) і гнізда для закріплення зразка (б)

Для підведення води під зразок, що випробується, використовується ванночка 8, підняття й опускання якої здійснюється за допомогою маховичка 2. У крайній нижній позиції ванночка з водою може легко вийматися з-під закріпленого зразка. Для зупинки відповідної секції приладу, в якій випробування закінчено, використовують рукоятку 12. Фіксацію кількості вигинів у кожній секції забезпечує лічильник, що розташований у сигнальній частині приладу.

Визначення моменту промокання базується на зміні електропровідності зразків шкіри при зволоженні. Зразок, установлений на приладі, розташований між двома контактами. Один контакт закріплений на нерухомому затискачі, другим є вода, що омиває зразок знизу. Він заземлений. Для забезпечення повного стикання другого контакту з усією поверхнею робочої частини зразка використовують мисливський дріб № 3, насипаний у зігнутий зразок у кількості 110 г. В момент промокання зразок автоматично вимикається, про що свідчить загоряння сигнальної лампочки. Електросхема приладу забезпечує також відлік числа циклів деформацій зразка, тобто подвійних ходів рухомого затискача.

Для проведення випробовування на ПВД-2 з ділянки шкіри, що призначена для фізико-механічних випробовувань, вирубують два зразки прямокутної форми розміром 90 × 80 мм, причому більший за довжиною бік зразка повинен розташовуватись уздовж лінії хребта. Потім у випадку юхти один зразок піддають знежирюванню пилом й разом з другим витримують у нормальних умовах до постійної маси. Для визначення водопромокання завчасно установлюють максимальну відстань між рухомим і нерухомим затискачами (60 мм) за допомогою регулюючої гайки 10, хід рухомого затискача (20 мм) регулюється зміною ексцентриситету повзуна ексцентрика 13, а швидкість рухомого затискача 70 подвійних ходів за хвилину, а показ лічильника на нуль.

Зразки розташовують у гніздах затискачів лицьовим боком до води, жорстко закріплюють за допомогою клинів 15 і болтів 5. Після закріплення зразки повинні бути розпрямленими, але не розтягненими.

На бахтарм`яний бік зразків насипають по 110 г попередньо підсушеного й охолодженого дробу № 3. Під укріпленими зразками встановлюють в крайній нижній позиції ванночки 8, в які наливають води до встановленого рівня, щоб при випробовуванні зразки були занурені в неї на 10 мм.

Ванночки піднімають в крайню верхню позицію за допомогою маховичка 2 і одночасно вмикають електродвигун та сигнальну систему. Затискачі починають рухатися, піддаючи при цьому зразки вигину.

У момент промокання зразка загоряється сигнальна лампочка, яку вимикають, не вимикаючи прилад. За лічильником встановлюють число подвійних ходів до промокання; ванночку, в якій промок зразок, опускають униз за допомогою маховичка 2.

Час до промокання в хвилинах встановлюють в результаті поділу числа зафіксованих лічильником подвійних ходів рухомого затискача до моменту промокання на швидкість деформації зразків.

Для визначення водопроникності ванночки з водою опускають у нижню позицію, виймають їх, зразки звільняють із затискачів і висипають з них дріб в коробку для зберігання. Обертанням маховичка 14 встановлюють відстань між затискачами 60 мм, зразки знову закріплюють у гніздах затискачів приладу, всередині зразків розташовують попередньо висушений і зважений фільтрувальний папір.

Ванночки з водою піднімають у крайню верхню позицію за допомогою маховичків 2 і одночасно вмикають електродвигун та сигнальну систему. Через 1 год після початку випробовування прилад вимикають, обережно виймають фільтрувальний папір, а на його місці розташовують новий, теж попередньо висушений і зважений. У випадку швидкого проходження води через зразки, зміну фільтрувального паперу проводять частіше, щоб на промоклому зразку не збиралась вода.

Прилад продовжує працювати ще 1 год, після чого його вимикають, ванночки з водою опускають униз, виймають фільтрувальний папір і зважують його.

Після закінчення випробовування ванночки з водою за допомогою маховичків 2 опускають у нижню позицію і виймають їх, зразки звільняють із затискачів.

Кількість води в грамах, що пройшла через зразок протягом 2-х год випробовування встановлюють за сумою приросту маси фільтрувального паперу за цей період.

Намокання чи здатність шкіри поглинати вологу при занурюванні у воду характеризується відношенням, у відсотках, кількості вологи (мл чи г), поглиненої за визначених умов, до первісної маси зразка шкіри. Особливо важливе значення цей показник має для шкір низу взуття. Підвищені показники для цього виду шкіри можуть призвести до

ослаблення гвинтового кріплення, втрати конфігурації підшви (розтоптування), швидкого зносу внаслідок стирання під час експлуатації. Крім того, підвищене намокання погіршує гігієнічні властивості шкіри. Розрізняють намокання об'ємне і вагове, причому вагове намокання може бути визначено як в статичних, так і динамічних умовах.

Шкіру чи шкірну тканину для випробовування відбирають з ділянки для фізико-механічних випробовувань і витримують у нормальних умовах протягом 24 год.

Найпростішим і найпоширенішим методом є визначення об'ємного намокання за способом Кубелка. Визначення намокання проводять у скляній посудинці (рисунок 3.24) з шийкою, на якій нанесені поділки ціною 0,1 мл. Цю посудинку наповнюють до нульової позначки дистильованою водою за температури 20 ± 2 °С. Зразок у формі круга діаметром 70 мм, доведений до повітряно-сухого стану за нормальних умов і зважений з похибкою 0,01 г, поміщують у зазначену посудинку, закривають її гумовою пробкою 3 і перекидають так, щоб зразок омивався водою. При цьому циліндр 1 посудинки повинен бути внизу, а кулькоподібна колба 2 вгорі.

Після 10 хв посудинку приводять у первісну позицію, щоб вода перелилась у колбу 2, і визначають об'єм води за поділками шийки. Потім посудинку знову перекидають і залишають у такій позиції на 2 і 24 год, після закінчення яких визначають об'єми води за поділками шийки посудинки.

Двогодинне намокання, N_2 , %, розраховують за формулою:

$$N_2 = 100 \cdot V / m,$$

де V – об'єм води, поглиненої зразком за 2 год, мл; m – маса повітряно-сухого зразка, г.

Аналогічно розраховують і 24-годинне намокання. Випробовують дві пари зразків. За результат приймають середнє арифметичне з двох вимірювань. Після кожного вимірювання посудину ретельно промивають.

Використовуючи розглянутий спосіб, можна встановити не тільки об'єм поглиненої води, але й швидкість поглинання. Для цього

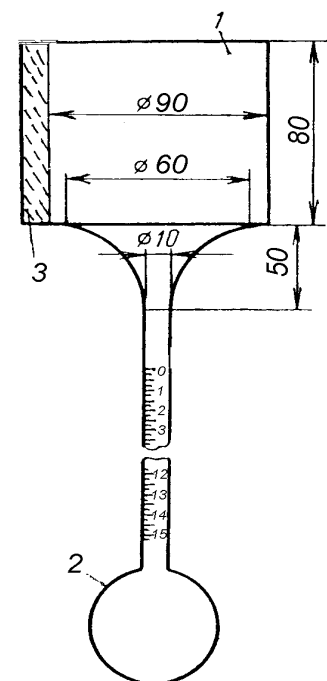


Рисунок 3.24 –
Схема приладу для
визначення
намокання
способом Кубелка

вимірювання об'єму води, поглиненої зразком, виконують через значно більш короткі проміжки часу.

Швидкість поглинання води можна виразити графічно, якщо на осі ординат відкласти показник намокання (чи об'єм поглиненої води), а на осі абсцис – час.

Вагове намокання визначають на шматках шкіри прямокутної форми розміром 50×60 мм. Після витримування їх у нормальних умовах зразки зважують з похибкою $0,01$ г і так, занурюють у дистильовану воду температурою 20 ± 2 °С, щоб вони омивались водою. Для цього зразки підвішують на тонких нитках чи розташовують між витками спіралі з мідного дроту (рисунок 3.25). Воду беруть у десятикратному об'ємі щодо маси зразків. Після 2 год зразки виймають з води, обсушують з поверхні фільтрувальним папером (без натискання) і визначають масу з похибкою $0,01$ г. Потім зразки знову занурюють у ту ж саму воду ще на 22 год, після чого визначають масу.

Вагове намокання N_{τ} %, визначають за формулою:

$$N_{\tau} = 100 \cdot \Delta m_{\tau} / m_0,$$

де $\Delta m_{\tau} = m_{\tau} - m_0$ – приріст маси зразка за 2 чи 24 год, г; m_{τ} – маса зразка при зважуванні, г; m_0 – маса повітряно-сухого зразка, г.

При випробовуванні зразків, які містять значну кількість речовин, що вимиваються водою, вводять поправку. Для цього воду після випробовування переносять у мірний циліндр і визначають її об'єм. Відбирають 50 мл рідини і визначають вміст сухого залишку випаровуванням і сушінням у сушильній шафі за температури 130 °С.

Масу сухого залишку з усього об'єму рідини додають до маси зразка після намокання і розраховують намокання з поправкою на речовини, що вимиваються.

Намокання шкіри у динамічних умовах порівняно зі статичними є більш інтенсивним і більшою мірою імітує умови ношення взуття. При цьому отримують більші за величиною значення вагового намокання. Випробовування проводять на приладі ПВД-2 (рисунок 3.23) і на тих самих зразках, на яких визначається водопомокання і водопроникність шкіри. Визначення величини намокання рекомендується проводити через 1 год після початку випробовування.

Вагове намокання шкіри у динамічних умовах визначають зважуванням зразків після встановленого часу випробовування і

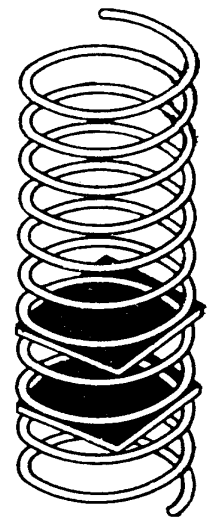


Рисунок 3.25 –
Пристрій для
визначення
вагового
намокання

розраховують за приростом маси зразка у відсотках від його первісної маси за вище наведеною формулою.

Вологовміст характеризується відношенням, у відсотках, кількості вологи (мл чи г), поглиненої за визначених умов, до маси абсолютно сухої шкіри. Для цього від шматка шкіри чи шкірної тканини, відібраного для фізико-механічних випробовувань, відрізають тонкі смужки таким чином, щоб маса їх була 4–5 г, витримують їх у нормальних умовах протягом 24 год разом зі зразками для визначення намокання. Потім смужки швидко подрібнюють і визначають їх вологість, як описано в 3.3.

Вологовміст, %, розраховують за формулою:

$$B = 100 \cdot N / (100 - W),$$

де N – значення об'ємного чи вагового намокання, %; W – вміст вологи за даними аналізу, %.

Паропроникність характеризує здатність шкіри пропускати водяну пару. Визначення паропроникності усіх видів шкір полягає у створенні різниці пружності водяної пари по обидва боки випробовуваного зразка та установленні кількості водяної пари, що пройшла через одиницю площі за одиницю часу. Паропроникність виражають у відносних величинах чи в мг водяної пари, що пройшла за 1 год через 1 см² площі зразка.

Показником відносної паропроникності є відношення маси водяної пари, що пройшла через випробовуваний зразок із простору з більшою пружністю пари у простір з меншою пружністю пари, до маси водяної пари, що випаровується, з вільної поверхні за таких же умов.

Паропроникність визначають у спеціальних стаканчиках (рисунок 2.26). Перед випробовуваннями зразки кондиціонують.

Паропроникність можна визначити двома способами. За першим способом ексикатор заповнюють концентрованою сірчаною кислотою з густиною 1,84 г/мл (у ексикатор з внутрішнім діаметром 25 см наливають 1 л кислоти). Перед випробовуванням у стаканчики наливають дистильовану воду, приблизно до висоти 30 мм від дна, і кладуть спочатку гумове кільце, а потім доведений до повітряно-сухого стану випробовуваний зразок, лицьовим поверхнею назовні. Після цього щільно загвинчують кришку.

Заготовлені таким чином стаканчики поміщають у ексикатор на підставку. У ексикаторі розташовують одночасно кілька стаканчиків із зразками (залежно від розміру ексикатора) і обов'язково два контрольних – без зразків. Закритий ексикатор із стаканчиками витримують у

термостаті протягом 18 год за температури 20 ± 2 °С, після чого зважують кожний стаканчик. Зважені стаканчики знову поміщають у той самий ексикатор і витримують у термостаті при тій самій температурі ще 6 год. Після повторного зважування стаканчиків визначають втрату їх маси за 6 год випробовування.

За другим способом ексикатор заповнюють дистильованою водою (у ексикатор з внутрішнім діаметром 25 см наливають 1 л води). Перед випробовуванням стаканчики заповнюють висушеним силікагелем, кладуть гумове кільце, потім доведений до повітряно-сухого стану випробовуваний зразок, бахтармяним боком назовні, після чого загвинчують кришку.

Заготовлені стаканчики з силікагелем розташовують на підставці у ексикаторі. Поміщають також два стаканчики без зразків. Ексикатор із стаканчиками витримують у термостатній кімнаті чи у термостаті за температури 20 ± 2 °С протягом 24 год, після чого зважують кожний стаканчик. Потім стаканчики знову поміщають у той самий ексикатор і операції за тих же умов повторюють через 24 год вдруге і ще через 24 год утретє.

За різницею результатів зважувань стаканчиків після 72 і 48 год перебування у ексикаторі, а також після 48 і 24 год встановлюють середній приріст маси за 24 год випробовувань.

Відносну паропроникність, P_B , %, визначають за формулою:

$$P_B = 100 \cdot \Delta m / m_1,$$

де Δm – втрата маси стаканчика з вмістом після 6 год досліду (за першим способом) чи середній приріст маси стаканчика з вмістом за 24 год досліду (за другим способом), г; m_1 – середня арифметична з величин втрати маси контрольних стаканчиків з водою чи приріст маси контрольних стаканчиків з силікагелем, г.

Якщо паропроникність потрібно виразити у мг вологи, що пройшли через одиницю площі зразка за одиницю часу, розрахунок виконують за формулою:

$$P = \Delta m / t \cdot \pi \cdot r^2,$$

де P – паропроникність, мг/см² год; Δm – втрата чи приріст маси стаканчика разом з вмістом через t год, мг; $\pi \cdot r^2$ – площа зразка, см².

Результати визначення паропроникності, залежно від способу, заносять у відповідні форми (таблиця 3.11 чи 3.12).

За результат випробовувань приймають середнє арифметичне результатів випробовувань двох зразків, узятих із однієї проби.

Таблиця 3.11 – Результати визначення паропроникності над сірчаною кислотою

Назва шкіри	Номер		Робоча площа зразка, см ²	Маса стаканчика зі зразком, г			Маса стаканчика без зразка, г			Паропро-никність	
	партії	зразка		після витримки, год		втрата маси за 6 годин досліду	після витримки, год		втрата маси за 6 годин досліду	відносна, %	абсолютна, мг/см ² ГОД
				18	24		18	24			

Таблиця 3.12 – Результати визначення паропроникності над дистильованою водою

Назва шкіри	Номер			Робоча площа зразка, см ²	Маса стаканчика зі зразком, г			Маса стаканчика без зразка, г			Паропрон-икність	
	партії	шкіри	зразка		після витримки, год		середній приріст за 24 год досліду	після витримки, год		середній приріст за 24 год досліду	відносна, %	абсолютна, мг/см ² ГОД
					24	48		72	24			

Гігроскопічність і вологовіддача є найважливішими показниками якості шкіри, вигідно відрізняючи її за гігієнічними властивостями від інших матеріалів для верху взуття. Шкіри мають виключно високу здатність поглинати водяну пару, що характеризує гігроскопічність, тому порівняно з іншими природними волокнистими матеріалами, вони сорбують значно більше вологи. Це має велике значення при експлуатації взуття, тобто стан стопи у ньому залежить від здатності матеріалу верху взуття і устілки поглинати водяну пару і віддавати її.

Гігроскопічність виражається різницею між масами зразків шкіри вологістю 100 % та повітряно-сухого. Вологовіддача вимірюється масою вологи, виділеної зволуженим зразком при його висушуванні на повітрі протягом 8 год у нормальних умовах.

Гігроскопічність визначають у стаканчиках для випробовування на паропроникність залишити чи в ексікаторі над водою. За першим способом зразок попередньо висушують до постійної маси і зважують на аналітичних терезах. У стаканчик наливають дистильовану воду, кладуть на стаканчик гумове кільце, зважений зразок лицьовим боком назовні і закручують кришку. Підготовлений стаканчик поміщають у термостат за температури 30 ± 2 °С і витримують протягом 8 год. Після цього звільнений із стаканчика зразок швидко зважують на аналітичних терезах.

За другим способом зразки шкіри розміром 50x50 мм доводять до повітряно-сухого стану, зважують з похибкою не більше 0,001 г і поміщають у вертикальній позиції (підвішеному стані) в ексікатор над водою за температури 20 ± 2 °С. Витримують зразки 16 год, потім виймають їх і зважують на аналітичних терезах.

Зволожені зразки витримують у вертикальній позиції на повітрі у нормальних умовах протягом 8 год і зважують на аналітичних терезах.

Гігроскопічність, %, визначають за формулою:

$$G = 100 \cdot (m_1 - m) / m,$$

де m_1 – маса зразка після зволоження, г;

m – маса зразка у повітряно-сухому стані, г.

Вологовіддачу, %, визначають за формулою:

$$B = 100 \cdot (m_1 - m_2) / m,$$

де m_1 і m – зазначені у попередній формулі; m_2 – маса зволоженого зразка після висушування, г.

Повітропроникність усіх видів шкір полягає у вимірюванні об'єму

проникаючого крізь зразок повітря внаслідок створення різниці тисків по обидва боки зразка. Повітропроникність шкіри виражається об'ємом повітря у мл, що проникає через 1 см^2 площі зразка шкіри за 1 год при різниці тисків з обох боків зразка, що дорівнює 1 кПа.

Повітропроникність шкіри визначають на спеціальному приладі (рисунок 3.26). Перед випробовуванням перевіряють відстань між

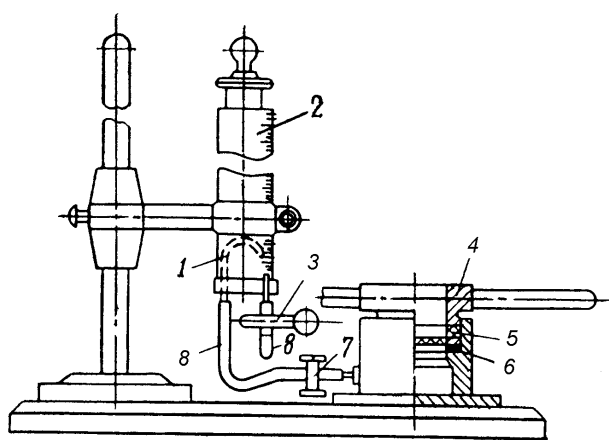


Рисунок 3.26 – Схема приладу для визначення повітропроникності

кінцями трубки 1 і наконечника 8, яка повинна дорівнювати 100 мм. Потім перевіряють герметичність приладу. При закритих затискачах 3 і 7 у циліндр 2 наливають доверху воду. Потім трохи відкривають верхній затискач 3 для заповнення водою скляного наконечника 8. У камеру на гумове кільце 6 поміщають кружок діаметром 55 мм, що не пропускає повітря (гумовий, полімерний). На кружок накладають шайбу тертя 5 і загвинчують до кінця кришку 4 камери. Циліндр закривають пробкою і відкривають затискач 3. Після витікання кількох крапель у циліндрі повинен установитись постійний рівень води. Як мине кілька хвилин і на наконечнику буде помічено утворення краплі, то пробка пропускає повітря і повинна бути змазана вазеліном. Якщо повітря пропускає гумова трубка 9, то у циліндрі будуть видні бульбашки повітря, що піднімаються догори. Далі відкривають затискач 7. Після стікання кількох крапель краплеутворення на наконечнику повинно припинитись, – із трубки 1 у циліндрі не повинні підніматись бульбашки повітря.

Після перевірки герметичності приладу перевіряють і регулюють швидкість витікання води із циліндра без зразка. Швидкість витікання води повинна дорівнювати 100 мл за 20 ± 1 с за температури 20 ± 2 °С. Регулювання виконують шляхом зміни діаметра вихідного отвору наконечника 8 чи зміною діаметра та довжини гумової трубки 9. Час, необхідний для витікання 100 мл води, встановлюють не менш ніж за двома визначеннями; розходження між визначеннями не повинні перебільшувати 0,5 с.

На місце повітронепроникного кружка поміщають у камеру на гумове кільце 6 випробовуваний зразок шкіри чи шкірної тканини діаметром 55 мм у повітряно-сухому стані лицьовим боком донизу, накладають на нього шайбу тертя і щільно затискають, загвинчуючи кришку 4. Закривають затискачі 3 і 7, відкривають пробку циліндра і заповнюють його повністю водою, температура якої дорівнює 20 ± 2 °С. Потім циліндр герметично закривають пробкою. Відкривають спочатку затискач 3, потім 7. При цьому рівень води у циліндрі падає і як тільки він порівнюється з нульовою позначкою циліндра, пускають секундомір.

Для зразків шкір, що легко пропускають повітря, вимірюють час витікання 100 мл води, що відповідає пропусканню 100 мл повітря. Якщо зразок шкіри повільно пропускає повітря, визначають об'єм води, що витік за 30 хв, а потім розраховують час проходження 100 мл повітря. Випробовування кожного зразка повторюють не менше двох раз. Після закінчення випробовування закривають послідовно затискачі 9 і 3, пробку виймають, циліндр знову заповнюють водою доверху і проводять друге випробовування того самого зразка. У кінці випробовування зразка затискачі закривають, кришку камери вигвинчують і зразок виймають.

Результати випробовування виражають абсолютною повітропроникністю A , с, за співвідношенням:

$$A = t - t_0; \quad t = 100 \cdot t_1 / V,$$

де t – тривалість пропускання через зразок 100 мл повітря, с; t_0 – час витікання 100 мл води з циліндра приладу без зразка, с; t_1 – тривалість досліду, с; V – об'єм повітря, що пройшло через зразок за час досліду, мл.

Якщо результати випробовування одного і того самого зразка відрізняються від середнього арифметичного більше ніж на 3 %, випробовування повторюють.

Відносну повітропроникність, $\text{см}^3/\text{см}^2$ год, розраховують з похибкою не більше 1 $\text{мл}/\text{см}^2$ год за формулою:

$$B = V \cdot 3600 / S \quad A = 36 \cdot 10^3 / A,$$

де V – об'єм повітря, що пройшов через зразок, мл (за умовами досліду він дорівнює 100 мл); S – робоча площа зразка, що дорівнює 10 см^2 ; A – абсолютна повітропроникність, с.

Зразок шкіри, що не пропускає повітря протягом 1 хв, вважають повітронепроникним.

Результати випробовувань записують у формі, поданій в таблиці 3.13.

Таблиця 3.13 – Результати визначення повітропроникності

Назва шкіри	Номер			Робоча площа зразка, см^2	Об'єм повітря, що пройшов через зразок, мл	Тривалість пропускання повітря, с		Повітропроникність	
	партії	шкіри	зразка			без зразка, мл за час t_0	через зразок, мл за час t	абсолютна, с	відносна, $\text{мл}/\text{см}^2$ год

Стійкість забарвлення до дії світла, чи світлостійкість є одним з основних показників шкірної тканини хутра для некритих виробів (наприклад, шубна овчина). Випробовування стійкості забарвлення до дії світла проводять на приладі "Ксенотест" (рисунок 3.27). Відомі також інші апарати, що випускаються у Німеччині, Японії тощо. Їх відмінність від федометрів, які використовувались раніше, полягає в тому, що випромінювання ксенонової лампи з фільтром за своїм спектральним

складом значно ближче до спектрального складу сонячного світла. Застосування приладу не тільки прискорює проведення випробовувань, але й дозволяє проводити їх у стандартних умовах.

Відібрані два зразки (один контрольний) розміром 30×40 мм доводять до повітряно-сухого стану і потім витримують протягом 4 год за температури 20 ± 2 °С і відносній вологості 65 ± 5 %. Після такої підготовки зразок поміщають у робочу камеру апарата шкірною тканиною до джерела світла одночасно з шкалою синіх еталонів. При цьому $4/5$ частини синіх еталонів залишають відкритою і піддають дії світла. Умови випробовування: відносна вологість повітря – 60–70 %, температура повітря у робочій камері 20–23 °С, температура контрастуючої чорної панелі 40–45 °С. Пристрій для повертання тримача на 180 ° вмикають на режим зміни дня і ночі.

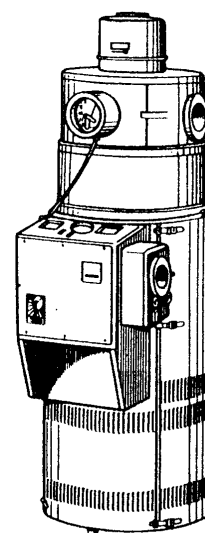


Рисунок 3.27 – Прилад „Ксенотест”

Зміну забарвлення випробовуваного зразка визначають порівнюючи його з контрольним зразком. Кожного разу у момент початку зміни забарвлення наступного еталона випробовуваний зразок порівнюють з контрольним.

Випробовування закінчують, коли помічено досягнення контрасту 4-го балу за шкалою сірих еталонів між забарвленням випробовуваного зразка і його первісним забарвленням. При збіганні у часі зміни забарвлення випробовуваного зразка зі зміною (до контрасту 4-го балу за шкалою сірих еталонів) забарвлення одного з еталонів шкали синіх еталонів світлостійкість забарвлення випробовуваного зразка оцінюють балом цього еталону.

Шкала синіх еталонів являє собою набір з восьми смужок зразків зафарбованої шерстяної тканини, кожна з яких має певну світлостійкість, що оцінюється у балах від 1 до 8. З яких бал 1 означає нижчий, а бал 8 – вищий ступінь стійкості забарвлення. Інтенсивність знебарвлювання зразків еталонної шкали контролюється порівнянням з сірою еталонною шкалою.

Якщо первісна зміна забарвлення зразка настає у інтервалі між змінами забарвлень двох сусідніх еталонів, то світлостійкість оцінюють двома балами цих еталонів. Наприклад, оцінка 3–4 означає, що забарвлення зразка має стійкість меншу, ніж еталон 4-го балу, але більшу, ніж еталон 3-го балу.

При визначенні світлостійкості забарвлення слід мати на увазі, що балом оцінюють контраст між первісним і зміненим забарвленням. Цей контраст може включати зміну як інтенсивності забарвлення, так і її відтінку чи яскравість. Якщо контраст в основному викликаний зміною відтінку чи яскравості, то поряд з балом ставиться літерне позначення, яке вказує на те, що забарвлення стало більш: с – синє, ч – червоне, з – зелене, ж – жовте, т – тьмяне, я – яскраве.

При одночасній зміні відтінку чи яскравості допускається застосування подвійного позначення, наприклад ЗТ.

Зразки хутра усіх кольорів, крім червоного, порівнюють з контрольними при денному освітленні чи при стандартному світильнику з лампою денного світла. Зразки червоного кольору – при світлі електричної лампи потужністю 150 Вт з відбивачем.

Гідротермічна стійкість, що визначається температурою зварювання, характеризує стійкість шкіри та шкірної тканини хутра до дії тепла і вологи. Відібрані зразки випробовують після попереднього розмочування у воді за температури 20 ± 2 °С протягом 30 хв для хутрових шкурок, 4 год для шкір усіх видів дублення.

Температура зварювання шкіри та шкірної тканини хутра визначається аналогічно її визначенню при випробовуванні відповідного напівфабрикату і на тому самому приладі (2.3.3). Оскільки температура зварювання деяких видів шкір, наприклад хромового дублення, вища 100 °С, то випробовування проводять у гліцерині чи суміші гліцерину і води у співвідношенні, мас. часток 3 : 1.

Гігротермічна стійкість характеризує здатність вологої шкіри для низу взуття, юхти для верху взуття, лимарно-сідельної шкіри зберігати міцність при підвищеній температурі. Визначення гігротермічної стійкості полягає у встановленні величини втрати міцності шкіри внаслідок нагрівання її у вологому стані за температури 60 °С протягом 4 год.

Показником гігротермічної стійкості є виражене у відсотках відношення навантаження при розриванні вологих зразків, що піддалися нагріванню, до навантаження при розриванні вологих зразків, які не піддавались нагріванню. Величина гігротермічної стійкості залежить головним чином від методу дублення та наповнювання шкіри. З підвищенням кислотності шкіри гігротермічна стійкість знижується.

Для випробовувань з кожної проби вирубують 4 зразки шкіри тієї ж форми, що й для випробовування одновісним розтягуванням (3.2.2).

Зразки юхти перед випробовуванням знежирюють шляхом обробки "пилом", що складається, мас. часток: повітряно-сухий каолін – 60, річковий пісок – 40. Зразки поділяють на дві групи за номерами (парними і непарними). Зразки шкіри з непарними номерами поміщають на 18 год у ексикатор, заповнений дистильованою водою (температура 20 ± 2 °С), маса якої у 10 разів перебільшує масу зразків. Після цього кожний зразок виймають із води, обсушують фільтрувальним папером і випробовують на динамометрі, вимірюючи навантаження, при розриванні.

Зразки шкіри з парними номерами після обводнення у дистильованій воді при такій самій температурі протягом 1 год поміщають у ексикатор з шаром води висотою 30–50 мм, витриманий у термостаті за температури 60 ± 1 °С. Зразки повинні бути вільно підвішені на нитках чи дротинах над водою. Їх розташовують так, щоб поверхні були відкритими і щоб зразки розташовувались один від одного на відстані не меншій 5 мм.

Ексикатор зі зразками знову поміщають у термостат за температури 60 ± 1 °С. Через 4 год зразки виймають і занурюють на 30 хв у воду температурою 20 ± 2 °С, взяту у співвідношенні до маси зразків 10:1. Потім зразки підсушують з поверхні фільтрувальним папером і одразу ж у мокрому стані випробовують на одновісне розтягування, визначаючи навантаження при розриванні.

Гігротермічну стійкість шкіри, %, визначають за формулою:

$$ГС = 100 \cdot P_T / P,$$

де P_T і P – середнє навантаження при розриванні вологих зразків відповідно, що піддавались термообробці і без термообробки, Н.

За результат випробовування береться середнє арифметичне результатів усіх випробовувань відібраних проб.

Потостійкість визначається відношенням модуля пружності при розтягуванні досліджуваних зразків, оброблених спеціальним розчином, що імітує піт, до модуля пружності контрольних зразків, оброблених дистильованою водою.

Зразки шкіри розміром 20×25 см розрізають на дві смуги розміром $12,5 \times 20$ см (досліджувану і контрольну). За допомогою лінійки вимірюють довжину і ширину смуг шкіри у чотирьох рівновіддалених одна від одної точках і товщиноміром вимірюють товщину смуг шкіри також у чотирьох точках. Смуги досліджуваних шкір поміщають у посудину, що містить 150 мл розчину такого складу, г/л: хлорид натрію –

20, карбонат амонію (хч) – 0,8, фосфат натрію двозаміщений – 0,2, сечовина – 24, молочна кислота (50 %-ва) до рН 7,6–7,8.

Посудину з приготовленим розчином і дистильованою водою із зануреними зразками поміщають у термостат на 24 год за температури 40 °С. Після цього зразки виймають з розчину (води), сушать у термостаті протягом 20 год за температури 40 °С, а потім при нормальних умовах протягом 4 год. Обробку зразків шкір досліджуваних (розчином) і контрольних (дистильованою водою) повторюють 6 разів.

Після виконання усіх обробок знову вимірюють лінійні розміри і товщину смуг шкіри, а потім з них вирубують чотири зразки (по два поздовжніх і поперечних) для визначення межі міцності при розтягуванні. Для кожного зразка розраховують модуль пружності при розтягуванні і зміну модуля пружності, %, за формулою:

$$\Delta E = 100 \cdot E_1 / E_2,$$

де E_1 і E_2 – модуль пружності відповідно досліджуваного і контрольного зразків шкіри, Па.

Після завершення випробовувань проводять органолептичну оцінку зразків шкіри, фіксуючи зміну зовнішнього вигляду, кольору, еластичності.

Визначити якість шкіри та шкірної тканини хутра можна за їх *мікроструктурою*. При цьому звертають увагу на кут нахилу волокон, ступінь розпушеності, тобто розщеплення на волоконця, відстані між волокнами, щільність і закономірність (рівномірність) їх розташування.

Кут нахилу визначається спрямуванням волокон стосовно лицьової поверхні. Залежно від спрямування більшості волокон сітчастого шару кут нахилу може бути:

понад 60°, майже близький до 90° – вертикальне розташування, що характерно для волокон жорстких зносостійких підошовних шкір;

45–60° – характерний для волокон напівжорстких шкір;

менше 45° – характерно для волокон м'яких шкір.

Крім того, волокна можуть розташовуватись майже горизонтально. Це характерно для худої та “плоскої” шкіри. Найбільш наочно визначає ступінь жорсткості чи м'якості шкіри розщеплення волокон на волоконця, яке залежно від внутрішньої будови пучків волокон може бути:

дуже слабким, ледь помітним – у жорсткої шкіри;

помітним, виразним – у напівжорсткої шкіри, що відзначається повнотою та гнучкістю;

сильним – у м'якої шкіри.

Переплетення пучків волокон (взаємне розташування) можуть бути:

щільним, при якому майже непомітні проміжки між волокнами. Така будова характерна для жорстких, зносостійких, дуже щільних шкір;

проміжним – з проміжками між пучками меншими товщини самих волокон. Ця будова властива пружній, досить щільній шкірі верху взуття (еластичній);

пухким, коли відстані між волокнами більші їх товщини. Така будова характеризує шкіру низької якості, що відзначається високими водонамоканням й водопроникністю.

Закономірне розташування волокон, що приблизно відповідає їх розташуванню в дермі шкіри, якщо вони товсті (повні), характерне для шкір високої якості, й навпаки, шкіри низької якості мають хаотичне розташування волокон, особливо, коли вони тонкі й худі.

3.2.5 Фізичні випробовування волосяного покриву

Існує ряд фізичних показників волосяного покриву, що також визначають споживчу якість хутрових шкурок. Це такі показники, як: стійкість забарвлення волосяного покриву до дії світла, а облагородженого – до дії вологи, густина (маса) волосяного покриву, теплозахисні властивості хутра тощо. Методи визначення властивостей волосяного покриву в цілому суттєво відрізняються від методів випробовування окремих волосин.

Стійкість забарвлення до дії світла є основним показником, що визначає якість фарбованого хутра (за умови досягнення потрібного колористичного ефекту). Окиснювальні барвники для хутра, дозволяють отримувати різноманітні кольори на волосяному покриві усіх видів хутра простими технологічними засобами, намагаються замінити барвниками інших класів тільки тому, що пофарбування хутра окиснювальними барвниками у більшості випадків недостатньо стійке до дії світла і атмосферних умов.

Випробовування стійкості забарвлення волосяного покриву до дії світла проводять на приладі "Ксенотест" (рисунок 3.27) за методикою. Відібраний зразок розміром 30 × 80 мм з хутрових шкурок розрізають на два зразки розміром 30 × 40 мм, один з яких після кондиціонування закріплюють у тримачі волосяним покривом до джерела випромінювання. Необхідно звернути увагу на те, щоб напрямок волосяного покриву на

зразках щодо джерела світла був однаковим. Цього правила потрібно дотримуватись і при порівнянні випробовуваних зразків з контрольними.

Одночасно зі зразками у робочу камеру апарата встановлюють тримач з шкалою синіх еталонів, при цьому 1/5 частину еталонних смужок закривають металевою рамкою чи картоном. Результат випробовування оцінюють візуально, як при випробовуванні стійкості забарвлення шкірної тканини до дії світла (3.2.4).

Стійкість волосяного покриву особливої обробки (облагородженого) характеризується збереженням блиску і випрямленості кінчиків волосся в умовах експлуатації виробів. Для визначення цього показника у овчини застосовують такий спосіб. На стіл кладуть цілу шкуру чи зразки розміром не менше 5×5 см, накривають її (їх) водонепроникною плівкою чи листом фанери площею $0,5 \text{ м}^2$ з отвором розміром 5×5 см у центрі і пульверизатором розпилюють воду з витратою 1 мл на незакриту ділянку облагородженого волосяного покриву. Потім зразки висушують за допомогою вентилятора повітрям, нагрітим до температури $70\text{--}80$ °С, спрямованим на зволожений волосяний покрив зверху. Висушені зразки струшують і порівнюють зі зразками, що не підлягали випробовуванню. Волосяний покрив розглядають при денному освітленні. При цьому зразки розміщують так, щоб напрямок волосся був однаковим.

Стан волосяного покриву зразків оцінюють за трибальною шкалою. Облагородженому волосяному покриву внаслідок випробовування надають балів: один – волосяний покрив не змінився; два – спостерігається часткове порушення випрямленості волосся; три – волосяний покрив позавивався.

Густота волосяного покриву є однією з основних ознак якості хутра і слугує основою для визначення його сорту. Вона характеризується числом волосин усіх категорій, розташованих на одиниці площі хутрової шкірки. Густиоту волосяного покриву можна визначити методами: підрахунку, ваговим і радіометричним.

Метод підрахунку полягає у визначенні кількості волосин на 1 см^2 площі шкірки. Для цього спеціальним різакон вирубують зразок площею $0,25 \text{ см}^2$, зрізують з нього волосся, підраховують кількість волосин і отримане число множать на чотири.

При ваговому методі про густину волосяного покриву роблять висновок за результатами зважування волосся, зголеного з відомої площі шкірки після приведення його до повітряно-сухого стану в нормальних умовах.

Метод застосовується у поєднанні з методом підрахунку чи для порівняння характеристики шкурок певного виду, наприклад стрижених, що мають однакову довжину волосся. При використанні цього методу необхідно враховувати зміну маси волосся у процесі обробки; наприклад, після фарбування маса волосся зростає на 10–20 %.

Радіометричний метод заснований на здатності волосяного покриву поглинати бета-проміння, що проходить через нього. Потік бета-проміння вимірюють до і після проходження через шар волосся. При цьому густина волосяного покриву визначається не числом волосинок, що містяться на одиниці площі, а їх масою, тобто однакові за величиною показники, отримані на приладі, характеризують як шкурку з густим і тонким волоссям, так і шкурку з більш рідким і більш товстим волоссям.

Визначення густоти за цим методом проводять на радіогустомірі РГ-4. До його складу входить блок джерела бета-проміння 1 (рисунок 3.28), йонізаційна камера 6, затискний пристрій 2, який дозволяє змінювати ширину зразка, що піддається опромінюванню, шляхом встановлення відповідного стрижня-тримача 8, коліміруючий пристрій 4, слугуючий для обмеження ділянки опромінювання волосяного покриву за довжиною від 1 до 10 см, ламповий підсилювач з мікроамперметром 5 і обмежувальна лінійка 3.

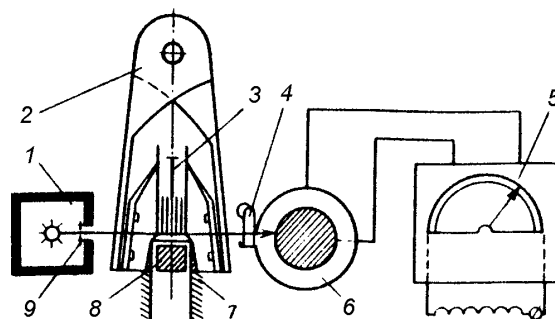


Рисунок 3.28 – Схема приладу СГ-4

Затискний пристрій утримує волосяний покрив у вертикальному становищі стосовно шкірної тканини незалежно від його природного розташування. Бета-проміння проходить через отвір 9 блоку і товщу волосяного покриву шкурки 7, потрапляє в йонізаційну камеру 6 і викликає йонізаційний струм, сила якого зростає зі збільшенням числа бета-променів, що потрапили у камеру. Струм вимірюють мікроамперметром. Сила струму буде максимальною у тому випадку, якщо на шляху бета-променів не буде ніяких предметів. Після проходження через волосяний покрив хутрової шкурки потік бета-променів і, відповідно, йонізаційний струм зменшуються тим більше, чим більша маса волосся зустрінеться на їх шляху. Зміна розміру прийомного отвору йонізаційної камери дозволяє виміряти густоту (масу) волосяного покриву на площі різних розмірів.

Довжину вимірюваної ділянки змінюють залежно від розміру шкурки, мм: 50 – для дрібних і середніх шкурок (кроля, ондатри); 100 – для овчини. Висоту випробовуваної ділянки рекомендується встановлювати таким чином, щоб волосяний покрив повністю закривав простір між обмежувальною лінійкою 3 і стрижнем-тримачем 8. Для коротковолосих шкурок висота повинна бути не більшою 1,5 см, для довговолосих – не меншою 2 см, щоб урахувати у вимірюванні ступінь розвитку пухового волосся.

Визначену приладом РГ-4 масу волосяного покриву хутрових шкурок виражають в умовних одиницях шкали радіогустоміру. Густина волосяного покриву, $\text{кг}/\text{м}^2$, можна визначити за формулою:

$$\rho = (\ln E_1 - \ln E_0) / \mu,$$

де E_1 і E_0 – енергія потоку бета-променів відповідно, що пройшли через шар волосяного покриву і падають на нього; μ – лінійний коефіцієнт поглинання, наприклад для хутрової овчини він дорівнює 2,8.

Теплозахисні властивості хутра характеризують його здатність утримувати тепло в умовах низької температури. Відомо, що хутрові шкурки різних тварин за теплозахисними властивостями відрізняються одна від одної. Теплозахисні властивості хутра залежать від довжини, густоти, тонкості, звитості, пружності, ступеня розвитку серцевини волосся, співвідношення ості й пуху тощо і визначаються товщиною повітряного прошарку у волосяному покриві, а у деяких випадках усередині волосся, наприклад, у оленя.

За показник теплозахисних властивостей хутра прийнято сумарний тепловий опір випробовуваного зразка, що визначається вимірюванням часу остигання металевієї пластини, ізольованої від повітряного потоку випробовуванням зразком хутра, у заданому інтервалі перепаду температур поверхні пластини і оточуючого середовища. Чим більший показник теплового опору, тим буде менший тепловий потік, що проходить через хутро.

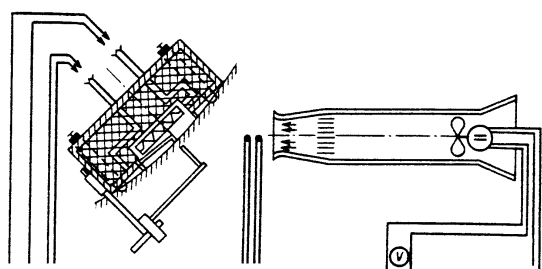


Рисунок 3.29 – Фрагмент схеми приладу ПТС-225

Для визначення сумарного теплового опору застосовується прилад ПТС-225 (рисунок 3.29), що дозволяє проводити випробовування на цілих шкурах, без їх пошкодження і при різному розташуванні хутра (волосяним покривом назовні чи всередину від пластини приладу). Випробовування проводять при

відносній вологості повітря $65 \pm 5 \%$ і температурі $18-25 \text{ }^\circ\text{C}$, причому під час проведення одного випробовування коливання температури повинно бути не більшим $0,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Кожний зразок хутрової шкірки чи цілу шкірку випробовують два рази: без обдування і з обдуванням при напрямку повітряного потоку зі швидкістю 5 м/с під кутом 45° до поверхні зразка. Пластину приладу зі зразком нагрівають до тих пір, поки різниця між температурою пластини і повітряного потоку не буде дорівнювати $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Потім прилад вимикають, даючи можливість пластині охолонути до $55 \text{ }^\circ\text{C}$ (для вирівнювання температурного поля) і пускають секундомір, фіксуючи час охолодження пластини на $5 \text{ }^\circ\text{C}$. Сумарний тепловий опір R , $\text{м}^2 \cdot \text{ }^\circ\text{C/Вт}$, розраховують за формулою:

$$R = 3 \cdot C_1 / (\Phi \cdot K \cdot 3 \cdot C_1 \cdot t - a + C_2),$$

де C_1 – повна теплоємність пластини, $\text{Дж/}^\circ\text{C}$; Φ – постійна пластини, $\text{Дж} \cdot \text{ }^\circ\text{C/м}^2$; K – коефіцієнт розсіювання теплового потоку по зразку хутра; t – темп охолодження пластини приладу, с ; a – поправка на розсіювання теплового потоку в приладі, с^{-1} ; C_2 – повна теплоємність пластини і зразка, $\text{Дж/}^\circ\text{C}$, причому:

$$C_2 = 1,675 \cdot 10^3 \cdot m \cdot S,$$

де $1,675 \cdot 10^3$ – питома теплоємність матеріалу органічного походження, $\text{Дж/кг }^\circ\text{C}$; m – маса 1 м^2 зразка хутра, кг ; S – площа пластини приладу, м^2 .

Мінімальний розмір випробовуваного зразка хутра визначається поверхнею пластини і становить $40 \times 40 \text{ см}$. Якщо випробовуються дрібні шкірки, то потрібно виготовити пластини площею $40 \times 40 \text{ см}$. Нагрівання пластини зі зразком і вимірювання необхідно виконувати не менше чотирьох разів. Якщо окремі отримані значення часу остигання пластини відрізняються від середнього значення більш, ніж на 3% , то ними нехтують і проводять додаткові випробовування.

Контрольні питання для самоперевірки

- 1 Як готують проби до фізико-механічних випробовувань?
- 2 В чому полягають механічні випробовування шкіри та шкірної тканини?
- 3 Розрахункові формули для визначення межі міцності та видовження зразків, одиниці вимірювання. Як працює динамометр РТ-250?
- 4 Як визначається міцність та видовження шкірної тканини цілих шкірок?
- 5 Застосування сферичного випробовування для визначення показників шкіри. Які показники і як визначаються при цьому?
- 6 Принцип визначення жорсткості й пружності еластичних шкір хромового дублення.
- 7 Показники механічних випробовувань підошовних шкір та їх визначення.
- 8 Який підхід покладено в основу визначення ламкості й крихкості та пухлинуватості шкіри?

- 9 Як випробовується шкіряний напівфабрикат і шкіра при постійному навантажуванні й розвантажуванні?
- 10 Розкрийте суть методів механічного випробовування одиничних волосин і волосяного покриву в цілому.
- 11 Зв'язок між щільністю та пористістю. Яка щільність вам відома та її визначення?
- 12 Якими методами визначається відношення шкіри до води та їх суть?
- 13 Прилади та умови визначення водопомокання та водонепроникності шкіри.
- 14 Як визначається намокання та вологовміст шкіри?
- 15 Характеристика способів та приладів для визначення паро- і повітропроникності шкіри.
- 16 Визначення стійкості шкіри до дії температури і поту а забарвлення до світла.
- 17 Які фізичні показники волосяного покриву визначаються і як?

3.3 Хімічний аналіз шкіри та хутра

Властивості шкіри та хутра значною мірою залежать від їх хімічного складу, який у свою чергу тісно пов'язаний з технологічним процесом виробництва і залежить від призначення шкіри. Масові частки основних складових частин шкіри, що визначають її споживчі властивості, нормуються стандартами і технічними умовами для певного виду шкіри чи хутра. Помітне відхилення від норм свідчить про порушення технологічного режиму виробництва.

Для повного хімічного аналізу маса подрібненого зразка повинна бути не менше 35 г для шкір, видублених з використанням танідів і синтетичних дубителів, і близько 22 г для шкіри мінерального дублення і шкірної тканини хутра.

У шкірах хромового дублення і шкірній тканині хутра звичайно визначають масову долю води, оксиду хрому (III), жирних речовин (речовин, що екстрагуються органічними розчинниками). У шкірах комбінованих методів дублення, крім вказаних вище складових, визначають масову частку голинної речовини; речовин, що вимиваються водою; золу; оксид цирконію (IV) і титану (IV); кислотність шкіри; розраховують число продубу. У шкірах наповнених полімерами, визначають масову частку полімерів.

Результати хімічного аналізу шкіри та шкірної тканини виражають у відсотках маси наважки, взятої для аналізу. Для отримання порівняльних результатів дані аналізу звичайно перераховують на масу абсолютно сухої шкіри. Для цього результат аналізу помножують на коефіцієнт вологовмісту K , що враховує масову частку води W : $K = 100/(100 - W)$.

Майже усі хімічні аналізи проводять у двох паралельних наважках; голинну речовину визначають у трьох паралельних наважках. Результати хімічного аналізу розраховують як середнє арифметичне із паралельних визначень (з точністю до другого знака), розбіжність між якими не повинна перебільшувати відхилень, нормованих стандартом на

відповідний метод аналізу. Кінцевий результат подається з одним знаком, причому якщо другий знак менший 5, то він відкидається, а якщо дорівнює чи більший 5, то замість нього до першого десяткового знака додається одиниця.

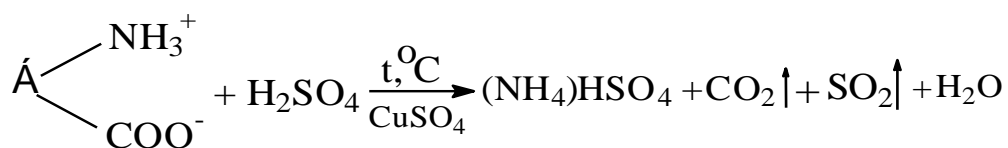
Голинна речовина є основною складовою частиною шкіри і шкірної тканини хутра й характеризує вміст в них білків, що перейшли з сировини. Вміст голинної речовини необхідно враховувати при порівнянні шкір з різних видів сировини, особливо при виконанні дослідної роботи, в якій результати хімічного аналізу перераховуються на 100 мас. долей голинної речовини. Цей показник враховується при визначенні незворотно зв'язаних дубильних речовин (2.4.2.4) і при розрахунку числа продубу під час аналізу шкір комбінованого синтанотанідного дублення.

Голинну речовину визначають за азотом методом *К'ельдаля*. Кількісне визначення азоту є основою для розрахунку вмісту білкових речовин у сировині, голині, шкіряному і хутровому напівфабрикаті, технологічних розчинах. Для визначення кількості голинної речовини використовують коефіцієнт перерахунку $A = 100 / N$, де N – масова частка азоту в білку (таблиця 3.14).

Таблиця 3.14 – Величина коефіцієнту перерахунку

Білоквмісний матеріал	Вміст азоту, мас. %	Коефіцієнт A
Желатин	18,1	5,55
Колаген очищений	18,6	5,38
– дерми шкур великої рогатої худоби, коней, свиней	17,8	5,62
– козлини, оленів	17,4	5,75
– овчини	17,0	5,85
Продукти розчинення колагену	18,0	5,55
Кератин	16,5	6,07

Визначення загального азоту складається з трьох послідовних стадій. Перша – розкладання білка концентрованою сірчаною кислотою при нагріванні в присутності каталізаторів сульфату міді і сульфату калію, що збільшують температуру кипіння суміші і тим самим прискорюють процес розкладання наважки шкіри. При цьому азот білка переходить в нелетку сіль гідросульфат амонію і виділяється сірчистий і вуглекислий газ:



Наступна нейтралізація надлишку кислоти розчином карбонату натрію. Після додавання бікарбонату натрію відбувається його гідроліз з утворенням луку:

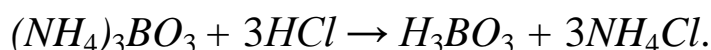


Друга стадія – відгонка і уловлювання азоту, тобто виділення його з бісульфату амонію під дією луку:



Гідроксид амонію, що утворився, відганяють водяною парою і уловлюють розчином борної кислоти.

Третя стадія – титрування ортоборату амонію соляною чи сірчаною кислотою в присутності змішаного індикатора – спиртового розчину 0,125 % метилового червоного і 0,0825 % метилового синього:



Вміст голинної речовини в шкірі проводять у трьох паралельних пробах після зняття покривної плівки, знежирювання наважки і наступного 2-х годинного вимивання амонійних солей дистильованою водою із струшуванням за кімнатної температури на апараті з частотою обертання 60 хв^{-1} у вертикальній площині; співвідношення масової частки шкіри і води 1 : 100. Наважку масою 0,5–0,8 г подрібненої шкіри чи шкірної тканини, узятую з похибкою не більше 0,0002 г, обробляють у колбі об'ємом 250 мл. Пробу відфільтровують через незолений складчастий фільтр, промивають 3–4 рази дистильованою водою за температури 50–60 °С і підсушують на повітрі.

Пробу з фільтром поміщують у суху колбу К'ельдаля об'ємом 200 мл, доливають 10 мл концентрованої сірчаної кислоти, додають сумішевий каталізатор: 2 г безводного сульфату калію чи натрію хч і 0,05 г селену, а при відсутності останнього – кристалик сульфату міді, кусочок мідного проводу чи 0,05 г жовтого оксиду ртуті. Колбу закривають скляною пробкою, ставлять на газовий пальник чи електричну плитку і поступово нагрівають у витяжній шафі до зникнення в суміші обвуглених часинок і отримання прозорого розчину, без жовтого відтінку. Результати можуть бути заниженими внаслідок окиснення аміаку до азотистого чи азотного ангідриду та його звітрювання під час сильного нагрівання. Паралельно проводять контрольний дослід. Для цього беруть незолений фільтр, промивають його, як вказано вище, і проводять визначення, як у випадку аналізованої проби.

Після спалювання наважки колбу дещо охолоджують, обережно доливають невеликий об'єм дистильованої води, вміст струшують і без втрат переносять у відгінну колбу К'ельдаля об'ємом 800 мл. Колбу К'ельдаля об'ємом 200 мл ополіскують дистильованою водою 3 чи 4 рази, яку зливають у відгінну колбу, доводять об'єм рідини до 300–350 мл і додають кілька кусочків битого скла чи фарфору (можна тальку) для запобігання поштовхів під час кипіння.

Відгонку аміаку проводять на апараті К'ельдаля (рисунок 2.5). В прийомну колбу об'ємом 400–500 мл вливають 50 мл 2 % розчину чистої борної кислоти і додають 6–12 крапель індикатора, що складається із суміші, г: метилового червоного 0,125 і метилового синього – 0,0825, розчинених в 100 мл 90 % етилового спирту. Кінець насадки занурюють у розчин борної кислоти.

У відгінну колбу апарата, при трохи відкритій пробці з насадкою, обережно по стінці вливають 40 мл 50 % розчину гідроксиду натрію чи 60 мл 33 % і швидко закривають пробку з краплеуловлювачем. Тривалість відгонки – близько 3 год. За цей час переганяється 150–200 мл рідини. При цьому, внаслідок поглинання аміаку, колір рідини змінюється від синьо-фіолетового до яскраво-зеленого.

Перед закінченням відгонки прийомну колбу зміщують так, щоб кінець насадки піднявся над рідиною, і продовжують відгонку ще 5 хв. Після цього нагрівання закінчують, насадку обмивають зовні з промивальної колби дистильованою водою, яку зливають у прийомну колбу. Вміст цієї колби, що містить відігнаний аміак, титрують 0,1 н розчином соляної кислоти до переходу яскраво-зеленого забарвлення у фіолетово-синє. Паралельно проводять контрольний дослід.

Масову частку азоту в % чи г/л можна визначити відповідно за формулами:

$$N = [(V - V_k) \cdot k \cdot 0,0014 \cdot 100] / m;$$

чи

$$N = [(V - V_k) \cdot k \cdot 0,0014 \cdot 1000] / V_{\delta};$$

а масову частку голинної речовини, %, за формулою:

$$GP = \frac{(V - V_k) \cdot k \cdot 0,14 \cdot A}{m},$$

де V , V_k – об'єми 0,1 н. розчину соляної чи сірчаної кислоти, витрачені на титрування, відповідно, проби і контрольного дослід, мл; k – поправочний коефіцієнт до титру 0,1 н. розчину соляної чи сірчаної кислоти; 0,14 – добуток маси азоту, еквівалентного 1 мл 0,1 н. розчину кислоти, на 100 %, г/мл; V_{δ} – об'єм

випробовуваного розчину білка, мл; A – коефіцієнт перерахунку вмісту азоту на голинну речовину (таблиця 3.14); m – маса наважки препарату, г.

Результат аналізу вважають прийнятним, якщо відхилення від середнього арифметичного значення кожних двох паралельних визначень не перебільшує 0,4 %. Якщо ця умова не дотримується, то приймають середнє значення з двох найближчих між собою показників. Якщо відхилення в двох визначеннях з трьох більше норми, то аналіз слід повторити.

Визначення вмісту голинної речовини за вмістом азоту в шкірі чи шкірній тканині не завжди можливе. Це стосується застосування різних азотовмісних речовин для додублювання і наповнювання шкіри, наприклад, використання аміносмол. Присутність в шкірі азотовмісних речовин завищує результати визначення голинної речовини за загальним вмістом азоту.

Для визначення вмісту голинної речовини в шкірі чи шкірній тканині, що містять не білкові азотовмісні речовини, може бути використаний метод, оснований на гідролізі шкіри чи шкірної тканини хутра до амінокислот, переведенні їх у комплексні сполуки з міддю і йодометричному визначенні міді, зв'язаної в комплекси.

Близько 3 г подрібненої шкіри чи шкірної тканини хутра, зважені на аналітичних вагах з похибкою не більше 0,0002 г, вміщують в конічну колбу об'ємом 250 мл, заливають 80 мл 15 %-вого розчину сірчаної кислоти і поміщують у сушильну шафу для кислотного гідролізу. Після досягнення в сушильній шафі температури 100–105 °С колбу накривають скляним ковпачком. Тривалість гідролізу 20–24 год. Протягом 7–8 год вміст колби перемішують з періодичністю 1,0–1,5 год. Під час гідролізу повністю руйнуються поліпептидні зв'язки в білках і утворюються амінокислоти.

Після закінчення гідролізу колбу охолоджують, гідролізат фільтрують через паперовий фільтр в мірну колбу об'ємом 200 мл, колбу ополіскують киплячою дистильованою водою, зливають її на фільтр до отримання об'єму близько 160 мл. Оскільки комплексоутворення міді з амінокислотами відбувається в слабколужному середовищі, то фільтрат охолоджують і нейтралізують до рН 7–9 розчином гідроксиду натрію, який готують розчиненням 11,5 г $NaOH$ в мінімальному об'ємі води. Потім вміст колби охолоджують, доводять до позначки водою і перемішують.

Відбирають піпеткою 50 мл нейтралізованого розчину в конічну колбу, що містить 25 мл добре перемішаної суспензії фосфату міді (див.

нижче), і залишають на 10 хв при періодичному перемішуванні. При цьому утворюються забарвлені сполуки міді з амінокислотами. Залежно від методу дублення, розчин може мати колір від синього (для шкір, видублених без застосування танідів) до сірого (шкіри хромтанідного дублення).

Вміст колби фільтрують через сухий складковий фільтр, відбирають піпеткою 50 мл фільтрату в конічну колбу об'ємом 250 мл, доливають 5 мл льодяної оцтової кислоти, перемішують і доливають 20 мл 50 %-вого розчину йодистого калію, закривають колбу склом, залишають на 5 хв у темному місці, після чого титрують 0,1 н розчином тіосульфату натрію в присутності крохмалю.

Вміст голинної речовини визначають за формулою, %:

$$GP = \frac{V \cdot k \cdot 0,02105 \cdot p \cdot 100}{m},$$

де V – кількість 0,1 н розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування, мл; k – поправочний коефіцієнт для приведення розчину тіосульфату натрію до 0,1 н; 0,02105 – кількість голинної речовини, що відповідає 1 мл 0,1 н розчину тіосульфату натрію, г; p – коефіцієнт розведення вихідного розчину; m – наважка шкіри чи шкірної тканини, г.

Суспензію фосфату міді готують з осадженого фосфату міді та боратного буферу. Для осадження фосфату міді 11,2 г $CuCl \cdot 2H_2O$ розчиняють приблизно в 100 мл дистильованої води, а 54,8 г $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ розчиняють приблизно в 200 мл дистильованої води. Обидва розчини фільтрують. Потім до розчину фосфату натрію приливають тонким струменем при перемішуванні розчин хлориду міді. Осад, що утворився центрифугують або фільтрують через лійку Бюхнера з водоструменевим насосом. Отриманий осад заливають боратним буферним розчином (див. нижче) і знову фільтрують. Таке промивання осаду повторюють до тих пір, поки не буде витрачено 500 мл буферного розчину.

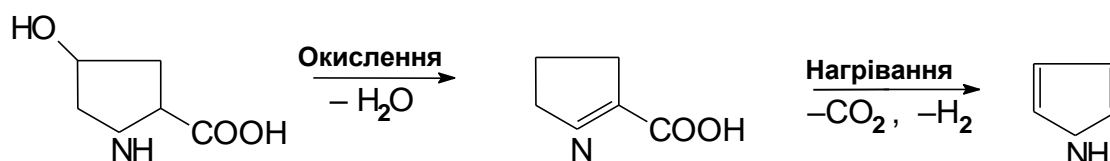
Відмитий від надлишку фосфатів осад заливають 500 мл боратного буферного розчину, в якому попередньо розчинено 30 г безводного сульфату натрію. Перед визначеннями необхідно суспензію фосфату міді ретельно перемішати. Суспензія може бути використана протягом 1 місяця; перед використанням її необхідно струшувати.

Приготування боратного буферного розчину з рН=9,2: 38,2 г $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ розчиняють приблизно в 500 мл гарячої води у мірній колбі об'ємом 2 л, охолоджують і об'єм доводять дистильованою водою до позначки.

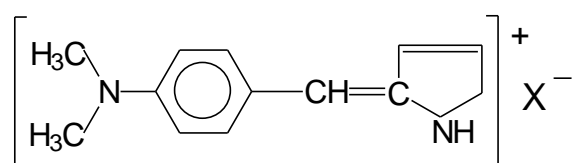
Визначення білку за оксипроліном. Голину речовину можна визначити за вмістом оксипроліну – амінокислотою специфічного для колагену. Вміст оксипроліну у колагені доволі точно відомий і для визначення колагену користуються відповідним коефіцієнтом перерахунку: $A = 100 / 12,8 = 7,8$; який Міжнародною комісією з аналізів шкіри прийнятий як величина 8,00. У формулі 12,8 – масова частка оксипроліну в колагені.

Оксипролін визначають фотокалориметричним методом, який базується на кольоровій реакції продуктів його окиснення з парадиметиламінобензальдегідом. Колаген (його розчин чи наважку шкіри) попередньо піддають інтенсивному гідролізу аж до утворення амінокислот у запаяних ампулах у присутності соляної кислоти. Гідролізат нейтралізують лугом.

Як окиснювач оксипроліну можна використати й пергідроль (у присутності луку і з застосуванням сульфату міді як каталізатора), хлорамін Т у цитратному буфері з рН 6,0 чи хлорна кислота. Оксипролін окислюється до піролу чи його похідних за схемою:



Продукти окиснення оксипроліну у кислому середовищі сконденсуються з парадиметиламінобензальдегідом, утворюючи сполуку червоного кольору за схемою:



Насамперед з оксипроліну готують стандартні розчини, концентрація яких вимірюється від 0,5 до 0,005 %. Після визначення їх інтенсивностей припускання будується калібрувальний графік еталонної залежності оптичної густини від концентрації оксипроліну.

10 мл продуктів розчинення колагену чи наважку шкіри масою близько 0,5 г і 6 мл 6 н. розчину соляної кислоти поміщують в ампулу, запаяють і нагрівають її до температури 120 °С, підтримуючи її протягом 6–10 годин. Після цього вміст ампули переносять у мірну колбочку об'ємом 100 мл, ретельно змиваючи дистильованою водою гідролізат,

нейтралізують 2,5 н. розчином гідроксиду натрію у присутності індикатора фенолфталеїну до слабо-рожевого забарвлення і об'єм вмісту колби доводять дистильованою водою до позначки.

Поміщують у дві пробірки по 1 мл цього розчину, а у дві інші (контрольні) – по 1 мл дистильованої води. В усі чотири пробірки додають 0,5 мл 0,05 М розчину сульфату міді і 2,5 н. розчину гідроксиду натрію та по 0,2 мл 4 % розчину пероксиду водню. Останній повинен бути щойно приготовленим. Пробірки струшують протягом 5 хв і залишають у спокої на такий саме час за кімнатної температури, а потім на 10 хв. поміщують у водяну баню за температури 70 °С з періодичним струшуванням.

Вміст пробірок охолоджують і залишають у спокої на 5–10 хв. Після цього додають по 0,8 мл 8 н розчину сірчаної кислоти і по 2,5 мл розчину парадиметиламінобензальдегіду у пропиловому спирті. Для завершення реакції пробірки витримують у водяній бані протягом 22 хв. Після охолодження вміст кожної пробірки переносять у чотири мірні колбочки об'ємом 100 мл, доводять об'єм дистильованою водою до позначки і фотоколориметрують із зеленим світлофільтром. При цьому записують величину оптичної густини.

Внаслідок фотоколориметрування визначається оптична густина аналізованої проби. Концентрація оксипроліну у випробовуваному розчині визначається за допомогою еталонної залежності калібрувального графіка.

Волога у момент відбирання проби є нормованим показником для усіх видів шкір і шкірної тканини хутра. Вміст вологи в них залежить від характеру дублення, природи жирувальних і наповнювальних речовин, тощо. Зміна вмісту вологи впливає на площу, межу міцності при розтягуванні, пружно-пластичні властивості шкіри і хутра, тощо. Тому будь-яке визначення властивостей шкіри та хутра повинно вестися з урахуванням їх вологості. Від вмісту вологи у шкірі і шкірній тканині залежить відсотковий вміст інших складових інгредієнтів.

Вміст вологи у шкірі та шкірній тканині хутра визначають за втратою маси подрібненої проби, що висушується за температури 128–133 °С. Шкіри з вмістом незв'язаних жирових речовин більшим 18 %, наприклад юхта, сириця, висушують тільки за температури 100–105 °С. Це пов'язано з тим, що під час сушіння подрібненого зразка сильножированої шкіри за вищої температури втрата маси зумовлена не тільки

випаровуванням води, але й частковим звітрюванням незв'язаних жирних речовин і вміст води буде завищеним.

Для аналізу 2,0–2,5 г подрібненого зразка зважують на аналітичних терезах у доведеній до постійної маси і тарованій скляній чи алюмінієвій бюксі з притертою кришкою. Бюксу з наважкою поміщують у сушильну шафу, знімають кришку і сушать залежно від вмісту незв'язаних жирних речовин за температури, зазначеній вище.

За часом сушіння поділяється на кілька періодів і виконується, поки не буде досягнена постійна маса. За температури 100–105 °С перший період сушіння триває 4 год, а наступні – кожні 2 год. За температури 128–133 °С перший період сушіння дорівнює 30 хв, а наступні – 15 хв. Перед кожним зважуванням бюкси закривають кришкою і витримують 30 хв у ексікаторі з силікагелем (блаугелем) для охолодження до кімнатної температури. Різниця результатів наступного і попереднього зважувань не повинна перебільшувати 0,001 г.

Інколи під час доведення бюкси з наважкою до постійної маси спостерігається її збільшення внаслідок окиснення складових частин шкіри чи шкірної тканини. Для розрахунку вмісту води беруть найменшу масу з висушеною наважкою. Масову частку води x_1 , %, визначають за формулою:

$$x_1 = 100 \cdot (m_1 - m_2) / m_1,$$

де m_1 і m_2 – маса шкіри чи шкірної тканини відповідно до і після сушіння, г.

Для визначення вмісту води у сильно жирних (понад 18 % жиру на абсолютну масу сухої речовини) хромових шкір рекомендується використовувати таку методику. У наважці масою не меншою 5 г подрібненої шкіри визначають вміст речовин, що вимиваються органічними розчинниками (незв'язаних жирних речовин). Після цього наважку поміщують у таровану скляну чи металеву бюксу з притертою кришкою і сушать до постійної маси, як описано вище за температури 128–133 °С. Масову частку води x_2 , %, розраховують за формулою:

$$x_2 = 100 \cdot [m_1 - (m_2 + m_1 \cdot g / 100)] / m_1,$$

де m_1 – маса шкіри до екстрагування незв'язаних жирних речовин органічним розчинником і до сушіння, г; m_2 – маса шкіри після екстрагування і сушіння, г; g – масова частка незв'язаних жирних речовин, %.

Результати аналізу вважаються прийнятними, якщо відхилення паралельних визначень від середнього арифметичного становить не більше 0,2 %.

Зола у шкірі чи шкірній тканині характеризує присутність мінеральних речовин. Основна маса їх присутня у напівфабрикаті у вигляді натрієвих, кальцієвих, магнієвих, хромових, алюмінієвих та інших солей, що використовуються для вичинки шкіри та хутра. За вмістом мінеральних речовин у шкірі й хутрі можна робити висновок про правильність проведення окремих технологічних процесів: знезолування, дублення, нейтралізації, промивок, тощо.

Шкіри, видублені з використанням мінеральних дубителів, звичайно містять значно більше золи, ніж шкіри танідного дублення. Це пояснюється тим, що основну масу золи у шкірах мінерального дублення складають мінеральні речовини використаних дубителів, але надмірний вміст солей у шкірі чи шкірній тканині хутра небажаний. Розчинні у воді мінеральні речовини, що містяться у великій кількості у шкірі, під час носіння взуття під дією почергових обводнювань і висушувань виступають на поверхню шкіри і кристалізуються у вигляді сольових нальотів. Це викликає садку лицьового шару шкіри і погіршення зовнішнього вигляду взуття.

Для аналізу 2–5 г подрібненої шкіри чи шкірної тканини хутра зважують на аналітичних терезах у тарованій бюксі з притертою кришкою, переносять у прожарений і доведений до постійної маси фарфоровий тигель. Накривають його кришкою і поміщають у холодну муфельну піч, після чого вмикають її. У цих умовах процес обвуглювання проходить за низької температури й встигає закінчитись раніше, ніж муфельна піч розжариться. Недотримання цього призводить до звітрювання частини мінеральних речовин, що негативно позначиться на результатах аналізу.

Коли виділення пару і газів припиниться, то процес обвуглювання закінчиться і наступить процес спалювання вугілля, нагрівання поступово підсилюють і доводять у нижній частині тигля температуру до слабко-червоного розжарювання, але не вище 600 °С. Спалювання вважається закінченим, коли у тиглі повністю зникнуть частинки вугілля. Якщо обзолування сповільнилось і є незгасаючі частинки, його можна прискорити. Для цього охолоджену золу злегка змочують дистильованою водою, спиртом чи 3 % розчином пероксиду водню. Потім випаровують насухо на водяній бані, підсушують і знову прожарюють. Спалювання вважається закінченим, коли у тиглі зовсім зникнуть частинки вугілля, при цьому колір золи повинен бути світло-сірим із зеленкуватим відтінком.

Після прожарювання тигель із золою охолоджують у ексикаторі й зважують на аналітичних терезах. Прожарювання, охолодження і

зважування тиглів із золюю повторюють до досягнення постійної маси, коли різниця між суміжними зважуваннями буде не більшою 0,001 г. Масову частку золи x_3 , %, визначають за формулою:

$$x_3 = 100 \cdot m_1 / m,$$

де m_1 – маса зольного залишку, г; m – маса шкіри чи шкірної тканини, г.

Допустимі розбіжності для паралельних визначень від середнього арифметичного не більші 0,1 % при масовій частці золи до 4 % включно і не більші 0,2 % при масовій частці золи більшій 4 %.

Зольний залишок, отриманий внаслідок прожарювання, складається із суміші оксидів різних металів. У шкірі чи шкірній тканині ці метали присутні у вигляді солей. Масову частку солей деяких металів можна визначити аналітично, наприклад вміст солей хрому (див. нижче).

Якщо потрібно визначити масову частку в шкірі чи шкірній тканині хутра розчинних і нерозчинних у воді мінеральних речовин, діють таким чином. Визначають вміст нерозчинної золи у наважці після видалення із неї речовин, що вимиваються водою, а масову частку розчинної золи розраховують за різницею між золюю загальною і нерозчинною.

Оксид хрому у шкірі чи шкірній тканині хутра можна визначити кількома методами, але всі вони дають порівняльні результати і відрізняються лише ходом і тривалістю визначення, ступенем точності і вартістю аналізу. Їх можна поділити на дві групи. Це методи визначення масової частки оксиду хрому в золі шкіри чи шкірної тканини і безпосередньо у шкірі чи шкірній тканині.

Оксид хрому у золі визначають йодометричним методом після окиснювання хрому (III) до хрому (VI) лужним сплавленням. Зольний залишок, отриманий після спалювання наважки шкіри чи шкірної тканини хутра, хром містить у вигляді важкорозчинного оксиду. Для переведення хрому у розчинний стан золу сплавають зі спеціально приготовленою окиснювальною сумішшю. Найзручнішою сумішшю є суміш Ешке, мас.часток: оксиду магнію хч – 2, карбонату натрію хч – 1, карбонату калію хч – 1. Внаслідок сплавлення утворюється монохромат, який при обробці сплаву гарячою водою повністю переходить у розчин.

Зольний залишок, отриманий при спалюванні шкіри чи шкірної тканини хутра, ретельно змішують скляною паличкою у тому самому тиглі (фарфоровому чи платиновому) з 3–4 г суміші Ешке. Цю суміш перед використанням ретельно розтирають у ступці й підсушують в

сушильній шафі. Тигель з вмістом поміщують у холодну муфельну піч і повільно підвищують температуру. Окиснення вважається закінченим, коли маса стає однорідно жовтою. Після охолодження поміщують тигель у хімічний стакан і обробляють сплав якомога меншим об'ємом гарячої дистильованої води – до повного розчинення отриманого хромату. Потім отриманий розчин фільтрують у мірну колбу об'ємом 250 мл (з притертою пробкою). При цьому стакан і тигель добре обполіскують, а фільтр ретельно промивають дистильованою водою.

Якщо на фільтрі будуть виявлені темні частинки неокисненого оксиду хрому, фільтр після підсушування поміщують у тигель, спалюють і повторно окиснюють, але вже з меншою кількістю окиснювальної суміші. Отриманий повторно сплав також розчиняють, і розчин через фільтр зливають у ту саму колбу до першого фільтрату. Вміст колби охолоджують до кімнатної температури, після чого доводять до позначки.

З мірної колби відбирають піпеткою 50 мл рідини і поміщують у конічну колбу об'ємом 500 мл з притертою пробкою. До цього розчину доливають концентровану соляну кислоту (густина 1,19 г/мл) до переходу жовтого кольору рідини в оранжевий (утворюється дихромат). Після цього додають ще 5 мл тієї самої соляної кислоти, 100 мл дистильованої води і 20 мл 15 % розчину йодиду калію. Колбу закривають пробкою і залишають у темному місці на 15 хв, періодично перемішують струшуванням. Потім доливають у колбу ще 50 мл дистильованої води, перемішують розчин і титрують 0,1 н. розчином тіосульфату натрію у присутності крохмалю як індикатора.

Для перевірки реактивів, що використовуються, на чистоту, проводять контрольний дослід. Змішують такий самий об'єм соляної кислоти і йодиду калію, що витрачаються на відновлення біхромату, і додають крохмаль. Забарвлення розчину у синій колір свідчить, що реактиви недостатньо чисті. У такому разі визначають об'єм тіосульфату натрію, необхідний для реакції з йодом, що виділився. Цей об'єм повинен бути віднятим від загального об'єму тіосульфату натрію, витраченого на титрування аналізованого розчину. Масову частку оксиду хрому x_4 , %, розраховують у відсотках за формулою:

$$x_4 = V \cdot k \cdot 0,00253 \cdot 250 \cdot 100 / 50 \cdot m = 1,265 \cdot V \cdot k / m,$$

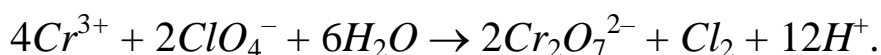
де V – об'єм 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування, мл; k – поправочний коефіцієнт для приведення концентрації розчину тіосульфату натрію до точно 0,1 н.; 0,00253 – маса оксиду хрому, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, г/мл; m – маса шкіри чи шкірної тканини, г.

Результати аналізу вважають задовільними, якщо відхилення паралельних визначень від середнього арифметичного становить не більше 0,1 %.

Окиснювання хрому (III) у хром (VI) може бути також досягнуте застосуванням інших сумішей. Ретельним змішуванням зольного залишку з 3–4 г хімічно чистих реактивів, узятих у рівних масових частках – бура, вуглекислий калій і вуглекислий натрій. Окиснення необхідно проводити у платиновому тиглі. Може бути використане змішування зольного залишку (у залізному, нікелевому чи платиновому тиглі) з 4 г пероксиду натрію. Визначення оксиду хрому за цими способами виконують також йодометричним методом, поданим вище.

Оксид хрому без обзолення наважки визначають також безпосередньо у шкірі чи шкірній тканині за допомогою хлорнокислого калію чи хлорної кислоти. Для цього наважку масою близько 1,0 г подрібненого матеріалу, що досліджується, зважують з похибкою не більше 0,0002 г, поміщають у колбу К'ельдаля об'ємом 250 мл і спалюють, додаючи 6 г хлорнокислого калію, 8 мл концентрованої азотної кислоти (густиною 1,3 г/мл) і 12 мл концентрованої сірчаної кислоти (густиною 1,84 г/мл). Замість хлорнокислого калію можна додавати 10 мл 40 %-ї хлорної кислоти у присутності 0,1 г оксиду марганцю (IV).

При цьому розкладання шкіри чи шкірної тканини хутра і окиснення хрому (III) відбувається одночасно. Реакція окиснення перебігає за схемою рівняння:



Колбу з вмістом нагрівають спочатку слабо протягом 15–20 хв, підтримуючи розчин у стані тихого кипіння і уникаючи бурхливого розкладання, а також передчасного випаровування азотної кислоти. Після закінчення зазначеного часу підсилюють нагрівання і продовжують його до повного зникнення оксидів азоту і зміни зеленого кольору розчину на оранжевий. З моменту появи чистого оранжевого забарвлення вмісту колби тихе кипіння підтримують ще близько 3 хв і колбу періодично та обережно струшують. Отриманий розчин після окиснення повинен мати чисте оранжеве забарвлення. Якщо мінеральний розчин після закінчення 30–40 хв має буре забарвлення чи містить частинки обвуглених речовин, необхідно знову додати у колбу 3 мл концентрованої азотної кислоти і продовжувати нагрівання колби до набуття ним чисто оранжевого забарвлення.

Отриманий розчин після охолодження кількісно переносять у конічну колбу. У неї ж зливають змивну воду, отриману при споліскуванні колби К'ельдаля (70–80 мл дистильованої води). До розведеного розчину доливають 10–15 мл 0,1 н. розчину пермарганату калію і нагрівають близько 1 хв. Потім нагрівання окисненого розчину завершують, додають до нього 5 мл розведеної 1 : 1 соляної кислоти, вміст колби ретельно перемішують до повного розчинення бурого осадку оксиду марганцю (IV) і набування розчином чистого оранжевого забарвлення. Безпосередньо після розчинення осаду додають 150 мл дистильованої води і поміщають у колбу кілька дрібок фарфору чи скляних капілярів, уставивши у горло колби маленьку лійку та відганяють хлор кип'ятінням. Окиснений розчин повністю звільнюється від хлору протягом 15 хв (проба на відсутність хлору за йодокрохмальним папірцем). Розчин охолоджують і визначають вміст хрому йодометричним методом аналогічно, як зазначено в методиці визначення хрому у золі шкіри чи шкірній тканині. Паралельно проводять контрольний дослід без наважки.

Масову частку оксиду хрому x_4 , %, визначають за формулою:

$$x_4 = (V - V_1) \cdot k \cdot 0,00253 \cdot 100 / m,$$

де V , k , 0,00253 і m – відповідають значенням попередньої формули; V_1 – об'єм 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування контрольного дослід, мл.

Фотоколориметричний метод прискорює визначення хрому в шкірі чи шкірній тканині, що містить до 7 %-ів жирових речовин. З цією метою готують стандартні розчини і будують калібрувальний графік натупним чином. Відважують на аналітичних терезах 5 чи 6 різних наважок від 2 чи 3 зразків шкір чи шкірної тканини хутрових шкур з відомим вмістом у них оксиду хрому (Ш), приблизно з розрахунку на абсолютно суху речовину, г: 0,010; 0,015; 0,020; 0,025; 0,030; 0,035. Кожну наважку руйнують і обробляють необхідними реагентами за методом, наведеним нижче.

Калібрувальна крива для фарбованих і нефарбованих шкір будується окремо. Заміряють фотоколориметром інтенсивність забарвлення приготовлених фіолетових розчинів при взаємодії хрому з щавлевою кислотою (2.3.2.1). За показниками оптичної густини (при світлофільтрі з максимальним пропусканням) і відомими концентраціями оксиду хрому (Ш) в розчинах будують калібрувальний графік.

Вміст оксиду хрому (Ш) визначають таким чином. Наважку повітряно-сухої подрібненої шкіри чи шкірної тканини хутра масою 0,3–0,5 г руйнують кип'ятінням протягом 1–2 хв з 7–10 мл пергідролію концентрацією 25–30 %-ів. Отриману рідину кип'ятять 2–3 хв з 25 мл 5 % розчину щавлевої кислоти, після чого кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 100 мл. Рідину охолоджують, доводять до позначки дистильованою водою і фільтрують з 1,0–1,5 г каоліну чи активованого вугілля – для отримання прозорого розчину. Інтенсивність фіолетового забарвлення приготовленого розчину заміряють фотоколориметром за оптичною густиною з тим самим, що й при калібруванні, світлофільтром. За калібрувальною кривою визначають масу оксиду хрому (Ш) в грамах, а потім і відсотковий його вміст у шкірі чи шкірній тканині хутра:

$$x_4 = 100 \cdot m_1 / m,$$

де m_1 – маса оксиду хрому (Ш), визначена за калібрувальним графіком, г; m – маса наважки шкіри чи шкірної тканини, г.

Оксид цирконію визначають у шкірах різних видів одним з наведених нижче методів (ваговий, об'ємний і фотоколориметричний). Такі шкіри відзначаються підвищеною щільністю, повнотою, потостійкістю, стійкістю до стирання та іншими цінними властивостями.

За ваговим методом близько 1,0 г подрібненої шкіри, зваженої на аналітичних терезах, обзолюють у доведеному до постійної маси і тарованому тиглі. Обзолення проводять таким самим способом, як і для визначення оксиду хрому в золі. Зольний залишок сплавляють з гідросульфідом калію, ретельно змішуючи за допомогою скляної палички з 2–3 г цієї солі. Тигель з вмістом поміщують у холодну муфельну піч і повільно підвищують температуру. Окиснення продовжують до отримання однорідної безбарвної рідини, яка після охолодження набуває білого чи сіруватого забарвлення.

Охолоджений сплав розчиняють в дистильованій воді, фільтрують через паперовий фільтр, який промивають гарячою дистильованою водою. Отриманий розчин підкислюють концентрованою сірчаною кислотою (густиною 1,84 г/мл) об'ємом 10 мл, нагрівають до 50–60 °С і осаджують з нього сіль цирконію 10 %-им розчином гідрофосфату амонію, узятим в об'ємі 25–30 мл. Осад відділяють через щільний знезолений паперовий фільтр і ретельно промивають 2 %-им розчином нітрату амонію до негативної реакції на сульфат-йон. Фільтр з осадам кладуть у той самий тигель, підсушують у сушильній шафі, обережно обзолюють, не допускаючи його запалювання, а потім поступово підвищують

температуру у муфельній печі до 1000 °С і прожарюють протягом 1 год до постійної маси.

Аналіз за цим методом можна виконувати також без сплавлення обзоленої наважки. Для цього обзолений залишок переносять у хімічний стакан, заливають 20–25 мл розчину (1 : 1) сірчаної кислоти, нагрівають на електричній плитці чи газовій горілці на азбестовому кругу при перемішуванні до отримання прозорого розчину. Після охолодження розчин обережно розбавляють 100 мл дистильованої води, нагрівають до температури 50–60 °С і осаджують сіль цирконію, як зазначено вище.

Після прожарювання осаду у обох випадках отримують пірофосфат цирконію ZrP_2O_7 масову частку якого перераховують на оксид цирконію (IV), %:

$$x_5 = m_1 \cdot 0,518 \cdot 100 / m = 51,8 \cdot m_1 / m,$$

де m_1 – маса зольного залишку пірофосфату цирконію, г; 0,518 – коефіцієнт перерахунку пірофосфату цирконію на оксид цирконію (IV); m – маса шкіри, г.

За об'ємним методом наважку шкіри, зважену на аналітичних терезах масою близько 1 г, спалюють у колбі К'ельдаля об'ємом 250 мл, як при визначенні оксиду хрому (III) без обзолення. Отриманий розчин охолоджують, кількісно переносять у хімічний стакан, змивають колбу 150–200 мл дистильованої води, нагрівають до 50–60 °С і осаджують сіль цирконію розчином (1 : 1) аміаку, який додають у невеликому надлишку (до появи запаху).

Осад відділяють через паперовий фільтр, промивають 3 чи 4 рази гарячою дистильованою водою і поміщують фільтр з осадом у чистий хімічний стакан. У цей стакан додають 50–60 мл гарячої води, 15 мл концентрованої соляної кислоти і кип'ятять до розчинення осаду і посвітління розчину. Фільтр виймають із стакана і споліскують гарячою водою, а фільтрат кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 250 мл, охолоджують і доливають дистильованою водою до позначки.

50 мл розчину заливають у конічну колбу об'ємом 250 мл (якщо розчин жовтуватий, додають кілька крапель розчину хлориду цинку), додають дрібку індикатора еріохрому чорного, нагрівають вміст колби до кипіння і кип'ятять протягом 1–2 хв. Потім розчин титрують 0,05 М розчином трилону Б до зміни синього забарвлення на малинове. Масову частку оксиду цирконію (IV), %, визначають за формулою:

$$x_5 = V \cdot k \cdot 0,00616 \cdot 250 \cdot 100 / 50 \cdot m = 3,08 \cdot V \cdot k / m,$$

де V – об'єм 0,05 М розчину трилону Б, витраченого на титрування, мл; k – поправочний коефіцієнт для приведення концентрації розчину трилону Б до точно 0,05 М; 0,00616 – маса оксиду цирконію (IV), що відповідає 1 мл 0,05 М розчину трилону Б, г/мл; m – маса шкіри, взята для спалювання, г.

Фотокolorиметричний метод базується на здатності цирконію утворювати міцні комплекси з алізарином С (натрієвою сіллю 1,2-діокси-3-сульфоантрахінону), забарвлені у характерний інтенсивний червоний колір, що утворюється тільки у сильно кислому середовищі.

Близько 0,3 г зваженої на аналітичних терезах подрібненої шкіри, що містить близько 10 %-ів оксиду цирконію (IV), поміщують у колбу К'ельдаля об'ємом 100 мл, додають 15 мл суміші кислот, мл: 70 % розчину хлорної – 200 і концентрованої сірчаної – 77, концентрованої азотної – 15. Колбу з вмістом обережно нагрівають на слабкому вогні до повного гідролізу наважки, потім нагрівання підсилюють до виділення оксиду сірки (VI).

Колбу охолоджують, додають у неї 50 мл 1 н. розчину соляної кислоти, знову нагрівають і кип'ятять ще 5 хв. Потім розчин із колби переносять кількісно у мірну колбу об'ємом 500 мл, який доводять до позначки дистильованою водою. У мірну колбу об'ємом 100 мл піпеткою заливають 25 мл 1 н. розчину соляної кислоти, 10 мл отриманого розчину і додають 20 мл розчину, що містить алізарин С і тартрат натрію. Для приготування алізариново-тартратного розчину 1 г алізарину С і 5 г тартрату натрію розчиняють у 500 мл гарячої дистильованої води, підкислюють кількома краплями концентрованої соляної кислоти, фільтрують через паперовий фільтр і об'єм доводять до 1 л. Після цього колбу об'ємом 100 мл доводять до позначки дистильованою водою.

Визначення інтенсивності світлопоглинання за оптичною густиною проводять при товщині шару поглинання – 10 мм і довжині хвилі світла, що проходить – 540 мкм. Як контрольний використовують водяний розчин, що містить, мл: 1 н. розчин соляної кислоти – 25, алізариново-тартратний розчин – 20, об'єм яких доведений до 100 мл.

Стандартний розчин готують розчиненням 8 г цирконій-оксихлоридоктагідрату у дистильованій воді у мірній колбі об'ємом 250 мл. 10 мл приготовленого розчину поміщують піпеткою у мірну колбу об'ємом 1 л і доводять дистильованою водою до позначки. У 1 мл такого розчину міститься близько 0,12 мг оксиду цирконію (IV).

Для побудови калібрувальної кривої у мірні колби об'ємом 100 мл поміщують 1, 2, 3, ...10 мл стандартного розчину, по 25 мл 1 н. розчину соляної кислоти і по 20 мл алізариново-тартратного розчину, після чого

об'єми доводять дистильованою водою до позначки. Після вимірювання інтенсивності світлопоглинання приготовлених розчинів на фотоколориметрі будують залежність оптичної густини від вмісту оксиду цирконію (IV).

Оксиди цирконію і титану у присутності хрому визначають таким чином. Близько 1 г шкіри, зваженої з абсолютною похибкою не більше 0,0002 г поміщають у термостійку конічну колбу об'ємом 250 мл, додають 6 г хлорнокислого калію, 8 мл азотної і 12 мл сірчаної концентрованих кислот і нагрівають, як при визначенні оксиду хрому без обзолення, на електричній плитці до повного руйнування шкіри і отримання оранжевого розчину. Після цього розчин кип'ятять ще близько 1 хв, охолоджують і обережно додають близько 100 мл дистильованої води. Розчин знову кип'ятять ще протягом 7–8 хв, потім охолоджують і кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 250 мл. Колбу споліскують водою і зливають її вміст у мірну колбу. Об'єм розчину після охолодження доводять до позначки дистильованою водою і перемішують.

Відбирають піпеткою по 10–25 мл розчину із мірної колби і поміщають у дві конічні колби об'ємом 250 мл, доливають 20–25 мл води та нагрівають до кипіння. До гарячого розчину додають 2 чи 3 краплі метилового оранжевого, осаджують гідроксиди цирконію і титану, потім розведеним (1:1) розчином аміаку до появи жовто-зеленого забарвлення і запаху аміаку.

Одразу ж після осадження гідроксидів цирконію і титану, їх відділяють від хромату фільтруванням через паперовий фільтр середньої щільності. Колби, у яких проводили осадження, 2 чи 3 рази обполіскують водою з додаванням 1 чи 2 крапель концентрованого аміаку на 100 мл води. Промивну воду зливають на фільтр. Осад і фільтр ретельно промивають 5 чи 6 разів невеликими порціями гарячої води з аміаком, змулюють осад для того, щоб повністю відмити його і фільтр від йонів хрому (VI).

Лійку з фільтром і осадом вставляють у колбу, у якій осаджували гідроксиди цирконію і титану. Фільтр розгортають, розміщують у лійці вертикально, ретельно змивають осад з фільтра у колбу струменем гарячого розчину сірчаної кислоти – 100 мл води і 10 мл 4 н. розчину сірчаної кислоти. Суміш підігрівають до повного розчинення осаду, потім охолоджують. Отриманий розчин повинен бути безбарвним. Допускається ледь помітне зеленувате забарвлення.

Для визначення оксиду цирконію (IV) до розчину доливають із бюретки 10 мл 0,05 М розчину трилону Б і залишають на 10 хв. Потім

додають 3 чи 4 краплі індикатора бромфенолового синього і обережно краплями при постійному перемішуванні нейтралізують обидві проби розчином розведеного аміаку (1:1) до переходу забарвлення у синій колір (при цьому не повинен випадати осад). До нейтралізованого розчину доливають 10 мл 4 н. розчину сірчаної кислоти і доводять його об'єм дистильованою водою приблизно до 100 мл. До розчину додають 0,5 мл розчину індикатора ксиленолового оранжевого і титрують 0,05 М розчином нітрату вісмуту до набуття розчином червоного кольору.

Масову частку оксиду цирконію (IV), %, визначають за формулою:

$$x_5 = 0,00616 \cdot k \cdot 250 \cdot 100 \cdot (V - V_1 \cdot C) \cdot V_2 \cdot m = \\ = 154 \cdot (V - V_1 \cdot C) \cdot k / V_2 \cdot m,$$

де 0,00616 – маса оксиду цирконію (IV), що відповідає 1 мл 0,05 М розчину трилону Б, г/мл; k – поправочний коефіцієнт для приведення концентрації розчину трилону Б до точно 0,05 М; V – об'єм 0,05 М розчину трилону Б, узятото для визначення, мл; V_1 – об'єм 0,05 М розчину нітрату вісмуту, витраченого на титрування, мл; C – відносна концентрація розчину нітрату вісмуту за розчином трилону Б (2.1); V_2 – об'єм аналізованого розчину, мл; m – маса наважки шкіри, г.

Оксид титану (IV) визначають із розчину другої колби, отриманого після розчинення гідроксидів цирконію і титану (чи тільки гідроксиду титану, якщо шкіра хромтитансинтанного дублення). Для цього до аналізованого розчину додають 3 чи 4 краплі 30 %-го розчину пероксиду водню, перемішують, доливають із бюретки 10 мл 0,05 М розчину трилону Б і залишають на 10 хв. Потім у розчин додають 3 чи 4 краплі індикатора бромфенолового синього і обережно краплями при перемішуванні додають розведений (1 : 1) розчин аміаку до зміни забарвлення на синє (стежити, щоб не випав осад). До нейтралізованого розчину доливають 10 мл 4 н. розчину сірчаної кислоти, воду до об'єму 100 мл, 2 мл індикатора ксиленолового оранжевого і титрують 0,05 М розчином нітрату вісмуту до появи червоного забарвлення.

Масову частку оксиду титану (IV) x_6 , %, у шкірі хромцирконій-титансинтанного дублення визначають за формулою:

$$x_6 = 0,003992 \cdot k \cdot 250 \cdot 100 \cdot (V - V_3 \cdot C) / V_2 \cdot m = \\ = 99,7 \cdot k \cdot (V - V_3 \cdot C) / V_2 \cdot m,$$

де 0,003992 – маса оксиду титану (IV), що відповідає 1 мл 0,05 М розчину трилону Б, г/мл; V_3 – об'єм 0,05 М розчину нітрату вісмуту, витраченого на титрування аналізованого розчину з додаванням пероксиду водню, мл; інші позначення такі самі, як у попередній формулі.

Масову частку оксиду титану (IV) x_6' , %, у шкірі хромтитансинтанового методу дублення визначають за формулою:

$$x_6' = 99,7 \cdot k \cdot (V_1 - V_3 \cdot C) / V_2 \cdot m.$$

Оксид цирконію і титану в шкірах, вироблених без використання сполук хрому, аналізують як і у присутності хрому, після кислотного гідролізу наважки масою близько 1 г. При цьому утворюється безбарвний гідролізат, який переносять у мірну колбу об'ємом 250 мл і доводять об'єм розчину дистильованою водою до позначки.

Якщо шкіри вироблені без використання хрому, то немає потреби виділяти цирконій і титан у вигляді гідроксидів із гідролізату шкіри.

Для визначення оксиду цирконію (IV) відбирають 10–25 мл гідролізату із мірної колби, додають 10 мл 0,05 М розчину трилону Б і потім через 10 хв виконують такі самі процедури, як і за присутності хрому. Масову частку оксиду цирконію (IV), %, визначають за формулою для x_5 .

Для визначення оксиду титану (IV) відбирають 10–25 мл того самого гідролізату, додають 3 чи 4 краплі 30 % розчину пероксиду водню, потім 10 мл 0,05 М розчину трилону Б і далі через 10 хв виконують усі процедури як зазначено вище. Масову частку оксиду титану в шкірі цирконійтитансинтанного дублення визначають за формулою для x_6 першою, а в шкірі титансинтанного дублення за формулою для x_6' .

Оксид алюмінію у шкірі чи шкірній тканині можна визначати ваговим методом чи методами, заснованими на утворенні комплексних сполук (об'ємний і фотоколориметричний). Ваговий метод простий у виконанні, однак менш чутливий і більш тривалий у порівнянні з методами, заснованими на утворенні комплексних сполук.

Відомо, що масова частка алюмінію у шкірах алюмохромового дублення незначна і перебуває у межах 0,3–1,0 %, тому доцільно використовувати об'ємний і фотоколориметричний методи. У зв'язку з тим, що алюміній дуже повільно взаємодіє з комплексоутворювачем – трилоном Б, для визначення оксиду алюмінію використовують зворотне титрування.

Ваговий метод передбачає визначення оксиду алюмінію у шкірі чи шкірній тканині тільки алюмінієвого дублення. З цією метою наважку масою близько 1 г, узятую на аналітичних терезах, руйнують сумішшю азотної і сірчаної концентрованих кислот у присутності хлорнокислого калію, як при визначенні вмісту оксиду хрому без обзолення наважки. Отриманий розчин переносять у хімічний стакан, додають до нього 200

мл дистильованої води, 15 мл розчину концентрованого (25 %) аміаку, 1 г кристалічного хлориду амонію (хч) і кип'ятять протягом 3 хв. З гарячого розчину осаджують гідроксид алюмінію, додаючи розчин (1 : 3) аміаку до слабо-лужного середовища (посиніння червоного лакмусового папірця). Розчин кип'ятять до зникнення запаху аміаку і фільтрують через знезолений фільтр. Осад після промивання гарячою дистильованою водою разом із фільтром переносять у доведений до постійної маси і тарований тигель, підсушують і обережно спалюють. При цьому фільтр не повинен загоратись. Масову частку оксиду алюмінію, %, визначають за формулою:

$$x_7 = 100 \cdot m_1 / m,$$

де m_1 – маса зольного залишку після прожарювання, г; m – маса шкіри чи шкірної тканини, г.

Об'ємний метод дозволяє визначити оксид алюмінію у шкірі чи шкірній тканині у присутності хрому (VI) трилонометричним аналізом, але присутність великої кількості солей у розчині знижує швидкість взаємодії алюмінію з трилоном Б, тому оксид алюмінію спочатку осаджують у вигляді гідроксидів, які потім розчиняють.

Наважку шкіри чи шкірної тканини алюмохромового дублення масою близько 1,5 г, зважену з похибкою не більше 0,0002 г, руйнують сумішшю азотно-сірчаної кислоти як при визначенні оксиду хрому без обзолення наважки. Отриманий розчин оранжевого кольору переносять без втрат у мірну колбу об'ємом 200 мл, доливають дистильованою водою до позначки і перемішують.

50–100 мл отриманого розчину поміщують у конічну колбу об'ємом 200 мл, нагрівають до кипіння і додають розведений (1:1) розчин аміаку (12,5 %) до появи запаху аміаку і зміни рожевого забарвлення на жовте у присутності індикатора метилового оранжевого. Гідроксид алюмінію переходить у осад. Потім вміст колби кип'ятять на водяній бані до зникнення запаху аміаку. При цьому хром у вигляді дихромату залишається у розчині.

Осад, що виділився, відділяють за допомогою фільтра середньої щільності, промивають дистильованою водою з додаванням аміаку до знебарвлення промивних вод. Лійку з фільтром і осадом переносять у колбу, в якій проводили осадження алюмінію. Фільтр розгортають і розміщують над лійкою вертикально, ретельно змивають осад 0,4 н. розчином сірчаної кислоти. Суміш підігрівають до повного зникнення осаду.

До розчину додають із бюретки 10 мл 0,05 М розчину трилону Б і кип'ятять протягом 5 хв. Підвищена температура і кисле середовище сприяють збільшенню швидкості перебігу реакції алюмінію з трилоном Б. Потім розчин охолоджують, додають 1 чи 2 краплі метилового оранжевого і титрують 2 н. розчином гідроксиду калію до появи жовтого забарвлення від додавання однієї краплі гідроксиду калію. До розчину додають 30 мл ацетатного буферного розчину (рН 5,0–5,4), 1 мл розчину ксиленолового оранжевого і титрують надлишок трилону Б 0,05 М розчином хлориду цинку до зміни жовтого забарвлення на рожево-червоне. Присутність метилового оранжевого не заважає спостерігати за зміною забарвлення ксиленолового оранжевого у точці еквівалентності.

Масову частку оксиду алюмінію, %, визначають за формулою:

$$x_7 = 0,002549 \cdot k \cdot (V - V_1 \cdot C) \cdot 200 \cdot 100 / V_2 \cdot m = \\ 50,98 \cdot (V - V_1 \cdot C) / V_2 \cdot m,$$

де 0,002549 – маса оксиду алюмінію, що відповідає 1 мл 0,05 М розчину трилону Б, г/мл; k – поправочний коефіцієнт для приведення розчину трилону Б до точно 0,05 М; V – об'єм 0,05 М розчину трилону Б, долитого до пробки, мл; V_1 – об'єм 0,05 М розчину хлориду цинку, витраченого на титрування надлишку трилону Б, мл; $C = V_T / V_{Ц}$ – відносна концентрація розчину цинку за розчином трилону Б (див. нижче); V_2 – об'єм аналізованого розчину, мл; m – маса наважки шкіри чи шкірної тканини, г.

Відносну концентрацію розчину хлориду цинку за розчином трилоном Б визначають таким чином. 10 мл приготовленого 0,05 М розчину трилону Б піпеткою поміщують у колбу об'ємом 150–200 мл, додають 40 мл дистильованої води і нагрівають до кипіння. До гарячого розчину додають уротропін до отримання рН 5,0–5,4; 1 мл розчину ксиленолового оранжевого і титрують 0,05 М розчином хлориду цинку до зміни жовтого забарвлення розчину на малиново-червоне.

Оксид хрому визначають з фільтрату і промивних вод після відділення гідроксиду алюмінію. До них додають 20 мл розведеної (1 : 1) соляної кислоти чи розведеної (1 : 4) сірчаної кислоти, 10 мл 10 % розчину йодиду калію і залишають на 3–5 хв у темному місці. Потім титрують 0,1 н. розчином тіосульфату натрію. Вміст оксиду хрому розраховують за формулою для x_4 , виключивши з неї розведення розчину – 250 і об'єм розчину, узятото для визначення – 50.

Фотоколориметричний метод заснований на здатності алюмінію утворювати у слабо-кислому середовищі забарвлені у червоний колір комплексні сполуки з алюміноном (амонійною сіллю аурінтрикарбонової кислоти). Вихідний розчин готують з хімічно чистої солі алюмінію

(наприклад, з алюмокалієвого галуону) з вмістом 0,01 мг оксиду алюмінію у 1 мл розчину. З нього готують стандартні розчини у мірних колбах об'ємом 100 мл, в які з бюретки поміщують вихідного розчину, мл: 2, 4, 6, 10, 12, 15, 18, 20, 25, 30. Після цього у кожну колбу додають по 5 мл 1 н. розчину соляної кислоти і 3 н. розчину ацетату амонію. Розчини перемішують, розводять дистильованою водою до 80–85 мл, додають 5 мл 0,1 % розчину алюмініону, знову перемішують і залишають на 10 хв у темному місці. Потім розчини, що набули червоного забарвлення, доводять до позначки дистильованою водою, перемішують, вимірюють інтенсивність забарвлення на фотоколориметрі з зеленим світлофільтром і будують калібрувальний графік за числом мг оксиду алюмінію в 100 мл стандартного розчину. Забарвлений розчин повинен мати рН в межах 4,7–5,2.

Рекомендується використовувати два способи. За першим способом наважку подрібненої шкіри чи шкірної тканини масою 0,8–1,3 г поміщують у колбу об'ємом 200–250 мл, додають не більше 10 мл 25–30 % пергідролу, обережно нагрівають, не торкаючись спіралі електричної плити, і після закінчення бурхливої реакції кип'ятять 2–3 хв. З метою запобігання розбризкування і швидкого випаровування рідини вставляють в горлечко колби лійку діаметром близько 5 см. Після охолодження розчин кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 1 л, доводять до позначки дистильованою водою і відбирають 3 мл (не більше) приготовленого фільтрованого розчину у мірну колбу об'ємом 100 мл; додають по 5 мл 1 н. розчину соляної кислоти і 3 н. розчину ацетату амонію. Далі так само, як під час готування та фотоколориметрування стандартних розчинів. рН випробовуваного забарвленого розчину повинно бути у межах 4,7–5,2. За показником оптичної густини фотоколориметра знаходять на калібрувальному графіку концентрацію оксиду алюмінію у 100 мл розчину.

Масову частку оксиду алюмінію, %, у шкірі чи шкірній тканині визначають за формулою:

$$x_7 = 100 \cdot m_1 / 3 \cdot m,$$

де m_1 – маса оксиду алюмінію за калібрувальним графіком, мг/100 мл забарвленого розчину; m – наважка шкіри чи шкірної тканини, г.

За другим способом наважку масою 0,8–1,3 г обзолюють у муфельній печі. Зольний залишок ретельно перемішують з 0,7–1,0 г суміші, мас. часток: оксиду магнію хч – 2, вуглекислого натрію хч – 1, вуглекислого калію хч – 1 (нагрівання ведуть у фарфорових чи платинових тиглях) або бури хч – 1, вуглекислого натрію хч – 1, вуглекислого калію хч – 1 (використовують платинові тиглі).

Тиглі поміщують у розжарену муфельну піч на 30–40 хв, при цьому оксид алюмінію переходить у розчинні алюмінати. Потім вміст тигля розчиняють у гарячій дистильованій воді, фільтрують, кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 1 л і доводять вміст дистильованою водою до позначки. Із розведеного розчину відбирають 3 мл у мірну колбу об'ємом 100 мл, додають необхідні реактиви і визначають алюміній, як зазначено в першому варіанті.

Для отримання правильних результатів визначення, необхідно дотримуватись усіх умов, запропонованих методикою. Крім того, вміст хрому і кальцію в 100 мл забарвленого розчину повинен бути не більше 1 мг, а заліза у співвідношенні до алюмінію, мас. ч. 1 : 10. Приготовлений розчин алюмінію необхідно витримувати перед використанням протягом 2 діб і зберігати у темному місці. Після приготування свіжого розчину алюмінію необхідно перевірити калібрувальний графік за трьома стандартними розчинами.

Оксид заліза у шкірі можна визначити фотоколориметричним методом, заснованим на здатності заліза утворювати сполуки інтенсивно червоного кольору з роданістим амонієм. Для цього із залізоамонійного галуноу хч, відваженого на аналітичних терезах у кількості близько 1,2 г [з розрахунку 0,2 г оксиду заліза (III)], готують стандартний розчин. Наважку розчиняють у мірній колбі об'ємом 1 л, підкислюють 50 мл розведеної (1 : 1) соляної кислоти і доводять вміст колби до позначки дистильованою водою. Приготовлений розчин ретельно перемішують і наливають у суху бюретку об'ємом 50 мл, звідки відбирають 50, 40, 30, 25, 20, 15 і 10 мл у мірні колби об'ємом 100 мл і додають по 5 мл 3 н. розчину роданістого амонію. При цьому розчин набуває інтенсивно червоного забарвлення. Приготовлені стандартні розчини фотоколориметрують. За показниками фотоколориметра (оптичної густини) і концентраціями оксиду заліза (III) у стандартних розчинах будують калібрувальний графік, який періодично перевіряють за 2 чи 3 стандартними розчинами. Вміст оксиду заліза (III) визначають одним із поданих нижче способів.

За першим способом наважку подрібненої шкіри масою 2,0–2,5 г, узятую на аналітичних терезах, поміщують у колбу об'ємом 200–250 мл, заливають 15–20 мл 30 % пероксиду водню і 10 мл розведеної (1:1) соляної кислоти хч У горлечко колби вставляють лійку і кип'ятять вміст колби на електричній плитці до повного зруйнування наважки (5 хв); одночасно оксид заліза (II), що є у шкірі, окислюється до оксиду заліза (III). Далі отриманий розчин розводять невеликим об'ємом дистильованої води і фільтрують через складчастий фільтр у мірну колбу об'ємом 250 мл

(фільтр і колбу промивають гарячою дистильованою водою). Після охолодження до розчину додають 5 мл розведеної (1 : 1) соляної кислоти і доводять загальний об'єм розчину у колбі до позначки дистильованою водою.

За другим способом наважку шкіри масою близько 2 г, узятую на аналітичних терезах, обзолнюють у фарфоровому тиглі. Після обзолення вміст тигля розчиняють у скляночці сумішшю, що складається з 6 мл концентрованої соляної кислоти і 1 мл концентрованої азотної кислоти, і розводять дистильованою водою до об'єму 100–150 мл. Отриманий розчин фільтрують у мірну колбу на 250 мл, обполіскують кілька разів стакан, зливають через фільтр у колбу, промивають фільтр і доводять вміст колби до позначки дистильованою водою.

Із розчину, отриманого першим чи другим способом, піпеткою відбирають 50 мл у мірну колбу об'ємом 100 мл, додають 10 мл розведеної (1 : 1) соляної кислоти, потім перемішують розчин, доливають 20 мл 3 н. розчину роданістого амонію, розводять дистильованою водою до позначки і знову перемішують. Перед фотоколориметруванням забарвлений випробовуваний розчин порівнюють за кольором з двома стандартними розчинами, що відповідають верхній і нижній межах концентрацій оксиду заліза (Ш), зазначеним на калібрувальному графіку.

Якщо забарвлення випробовуваного розчину світліше чи темніше забарвлення стандартних розчинів, необхідно брати відповідно більший чи менший об'єм аналізованого розчину (із 250 мл) для розведення. Якщо забарвлення випробовуваного розчину перебуває у межах забарвлення стандартних розчинів, це означає, що розведення є достатнім, і розчин можна фотоколориметрувати. Розводити забарвлені розчини і проводити визначення пізніше, ніж через 2,5 год після їх приготування, не рекомендується. Найточніші визначення відповідають вмісту 0,004–0,009 г оксиду заліза (Ш) у 100 мл забарвленого розчину.

Масову частку оксиду заліза у шкірі, %, розраховують за формулою:

$$x_8 = 500 \cdot m_1 / m,$$

де: m_1 – маса оксиду заліза (Ш) за калібрувальним графіком, г/100 мл забарвленого розчину; m – маса наважки шкіри, г.

Якщо для аналізу використовують соляну кислоту, яка з роданістим амонієм дає слабе рожеве забарвлення, необхідно проводити контрольний дослід: фотоколориметрувати не дистильовану воду при настроюванні приладу, а розчин у воді усіх реактивів, зазначених у методиці. Відповідно слід перевірити і калібрувальний графік чи побудувати новий з використанням даних реактивів.

Жирові речовини шкіри та шкірної тканини хутра містять у собі деяку кількість природних жирів, не видалених із шкіри, і головним чином жири, введені у процесі жирування. Міцність зв'язків жирових речовин з колагеном дерми різна і залежить від хімічної природи жиру. Велику роль у зв'язуванні жирів з колагеном відіграють полярні групи, що є в них ($-OH$, $-COOH$, $-COO-$ тощо), які з'єднуються з полярними групами колагену. Такі жири утримуються в шкірі під час експлуатації.

Різна міцність зв'язків з колагеном дерми зумовлює неоднакову реакцію жирових речовин на дію органічних розчинників. Незв'язані жирові речовини екстрагуються із шкіри чи шкірної тканини органічними розчинниками; зв'язані жирові речовини можна добувати тільки після гідролізу шкіри чи шкірної тканини міцним лугом.

При випробуванні шкіри чи шкірної тканини хутра з полімерним покриттям від кожного зразка, відібраного для аналізу, до подрібнення відрізають приблизно $1/3$ і видаляють з них покривну плівку ватним тампоном, змоченим ацетоном. Потім ці шматочки висушують на повітрі, подрібнюють і визначають у них вміст незв'язаних жирових речовин і вологи (летких речовин).

Жирові речовини можна екстрагувати чотирихлористим вуглецем, хлороформом, діхлоретаном чи метиловим спиртом. Екстрагування виконують в апаратах з конічними колбами і зворотним кульковим холодильником з чотирма кульками (рисунок 3.30).

Подрібнену наважку шкіри чи шкірної тканини масою близько 5 г екстрагують одним із розчинників у паперовій гільзі, покритій тампоном із вати. Наважку шкіри в гільзі 2 підвішують до нижнього кінця внутрішньої трубки зворотного холодильника 3 в приладі

Зайченка, чи поміщають в ексікатор 4 приладу Сокслета. У першому випадку таровану колбу 1 з'єднують із зворотним холодильником і через його верхній отвір заливають органічний розчинник до рівня, який на 1 см нижче гільзи. Через холодильник пропускають водопровідну воду і нагрівають колбу на електричній плитці з пісочною чи водяною банею або ж з азбестовим покриттям. Пари розчинника конденсуються в холодильнику, розчинник стікає краплями на гільзу і екстрагує жирові речовини з наважки. Тривалість екстрагування – 1,0–1,5 год. Закінчення

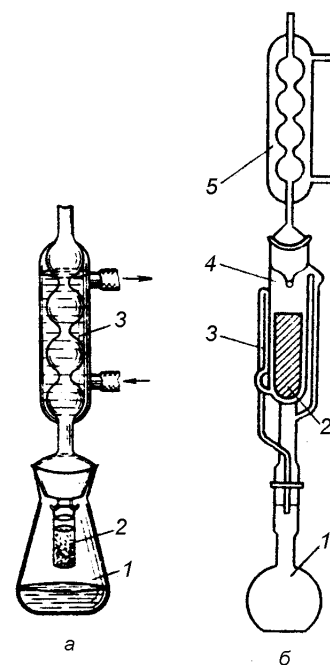


Рисунок 3.30 – Прилади для екстрагування жирів: Зайченка (а), Сокслета (б)

екстрагування точніше визначають за пробою на фільтрувальному чи сигаретному папері, при якій на папір наносять краплю розчинника, що стікає з гільзи, висушують і розглядають на світлі. Екстрагування вважають закінченим, якщо на папері не залишається жирної плями.

У другому випадку екстрактор 4 з гільзою 2, в якій знаходиться подрібнена шкіра, приєднують до колби 1 з 50 мл розчинника і зворотного холодильника 5. Під час нагрівання пари розчинника по боковій трубці попадають у холодильник і конденсуються в ньому, розчинник при цьому стікає в екстрактор з гільзою. Після заповнення екстрактора розчинником до верхнього вигину сифонної трубки 3, він переливається із екстрактора у колбу разом з екстрагованим жирувальним матеріалом. Потім пари розчинника із колби знову поступають у холодильник, а жирувальний матеріал залишається у колбі.

Протягом 1 год повинно відбутись 8–10 переливань розчинника з екстрактора у колбу. Вміст колби нагрівають 4–5 год. Якщо екстрагується шкіра зі значним вмістом жирувального матеріалу, час екстрагування, відповідно, збільшують.

По закінченню екстрагування, незалежно від способу, і охолодження колби, її з'єднують з прямим холодильником, нагрівають і відганяють розчинник у іншу прийомну колбу. Цей розчинник можна використовувати для екстрагування жирувального матеріалу з іншої наважки. Жировий залишок у колбі сушать за температури 100–105 °С до постійної маси (не більше 7 год) чи за температури 128–130 °С. Сушіння і зважування у першому випадку повторюють до тих пір, поки різниця показників останнього і попереднього зважування буде не більше ніж 0,005 г. За вищої температури колбу із жировим залишком сушать спочатку 1 год, охолоджують в ексікаторі до кімнатної температури й зважують, а потім процедуру повторюють через 15 хв. Залишок у колбі являє собою незв'язаний жирувальний матеріал, масову частку якого, %, визначають за формулою:

$$X_9 = 100m_1 / m,$$

де m_1 – маса жирового залишку, г; m – маса наважки, г.

Видаючи результати аналізу, необхідно зазначити розчинник, за допомогою якого виконувалось екстрагування, і температуру сушіння жирових речовин.

Незв'язані жирові речовини у юхті після обробки її пилом визначають здатність жирових речовин утримуватись у шкірі в процесі

носіння взуття. Знежирювання зразків юхти проводять спеціально приготовленим пилом. Як пил використовують суміш, мас. часток: повітряно-сухого каоліну – 60, річкового піску – 40.

Для обробки пилом від кожного з відібраних для хімічного аналізу шматків юхти відрізають 1/3 (смужки розміром 2 × 14 см) і зважують з похибкою не більше 0,01 г. У скляну банку об'ємом 500 мл з притертою пробкою насипають п'ятикратну масу пилу від маси шкіри і поміщують смужки шкіри (по одній), щоб вони не стикались між собою. Банку закривають і поміщують в апарат, що обертається у вертикальній площині, з частотою 60 хв⁻¹. Через 24 год смужки шкіри виймають із банки, ретельно очищають від пилу м'якою щіткою, краї смужок обрізають ножицями і відкидають. Шкіру подрібнюють, перемішують і визначають масову частку вологи та речовин, що екстрагуються органічними розчинниками.

Зв'язані жирові речовини визначають за методом, що базується на гідролітичному руйнуванні наважки шкіри чи шкірної тканини хутра розчином лугу з наступним екстрагуванням жирних кислот сірчанним ефіром.

Подрібнену наважку шкіри чи шкірної тканини хутра після видалення з неї незв'язаних жирових речовин, обробляють, при безперервному перемішуванні на водяній бані, 25 мл 8 % спиртового розчину гідроксиду натрію. Після цього із отриманої в'язкої маси випаровують спирт. Якщо шкіра зруйнована неповністю, залишок обробляють повторно 25 мл спиртового розчину гідроксиду натрію, тим самим способом. Потім залишок розчиняють, при перемішуванні, у 50 мл гарячої дистильованої води. Розчин підкислюють розведеною (1 : 1) соляною кислотою до почервоніння лакмусового папірця, після чого доливають 30 мл концентрованої (37 %) соляної кислоти і протягом 1 год витримують на водяній бані. При цьому мила розкладаються і утворюються жирні кислоти.

Отриману масу охолоджують і екстрагують у ділильній лійці 100 мл етилового ефіру протягом 2 год. Ефірну витяжку промивають 3 чи 4 рази порціями дистильованої води по 15–20 мл. Переносять витяжку у доведену до постійної маси таровану колбу, відганяють на водяній бані ефір, а залишок сушать у сушильній шафі за температури 100–105 °С до постійної маси (максимально 7 год), після чого підраховують результат.

Якщо через 7 год постійної маси не досягнуто, то приймають для підрахунку останню фактичну масу.

Масову частку зв'язаних жирових речовин у перерахунку на жирні кислоти, %, визначають за формулою:

$$x_{10} = 100 \cdot m_1 / m,$$

де m_1 – маса залишку, г; m – маса наважки шкіри чи шкірної тканини, узятої для визначення незв'язаних жирових речовин, г.

Для перерахунку отриманого результату на тригліцериди у формулу вводять коефіцієнт 1,046, що вказує, у скільки разів молекулярна маса жирних кислот менша молекулярної маси гліцеридів. Цей перерахунок є умовним, оскільки склад гліцеридів, а відповідно і коефіцієнт перерахунку можуть змінюватись. Крім того, для жирування шкіри і шкірної тканини хутра використовуються, особливо останнім часом, жирувальні речовини, що не належать до тригліцеридів, наприклад синтетичні жири.

Полімери у шкірі чи шкірній тканині визначають після екстрагування жирових речовин. Уведення в шкіру чи шкірну тканину полімерів змінює відсотковий вміст усіх складових частин, а в деяких випадках і абсолютну величину показників. Якщо при аналізі шкіри чи шкірної тканини хутра, подублених і наповнених полімерами, їх вміст не враховується, результати визначення усіх складових частин (вологи, мінеральних речовин, жирових речовин тощо) спотворюються.

Шкіру чи шкірну тканину після екстрагування жирових речовин витягають із гільзи, висушують на повітрі до вивітрювання запаху розчинника і поміщують у банку з притертою пробкою. Із неї беруть наважку близько 1 г з похибкою не більше 0,0002 г для визначення вологи і полімеру у знежиреній шкірі.

Для визначення полімеру наважку поміщують у термостійку конічну колбу об'ємом 100–150 мл, уводять в неї 5 мл 10 % розчину щавлевої кислоти, кип'ятять протягом 1 хв, додають 5 мл 25–30 % розчину пероксиду водню і кип'ятять протягом 5 хв, періодично струшуючи вміст. Додають ще 15 мл розчину пероксиду водню і продовжують нагрівати (близько 7 хв) до припинення спінювання. Потім додають ще 10 мл розчину пероксиду водню і кип'ятять протягом 2 хв. Необхідно постійно стежити за тим, щоб рідина не піднімалась до верху колби. Вміст колби

періодично струшують, щоб змити з її стінок незруйновані залишки шкіри чи шкірної тканини хутра.

Роботу виконують під витяжною шафою у гумових рукавичках. Колбу нагрівають на електричній плитці з закритою спіраллю і шаром азбесту.

Після зруйнування шкіряної чи шкірної речовини у колбі залишається рідина зеленувато-фіолетового кольору, в якій наявні грудочки полімеру. Після охолодження у колбу додають 30–50 мл дистильованої води. Полімер відділяють фільтруванням через змочений водою паперовий фільтр середньої щільності, попередньо висушений і зважений. Колбу обполіскують і фільтр промивають один раз гарячою водою. Потім у колбу наливають 15 мл гарячої води і додають 1 мл 5 % розчину карбонату натрію, розчин перемішують і переносять на фільтр. Колбу і фільтр послідовно промивають гарячою водою, розчином карбонату натрію і знову гарячою водою до негативної реакції за фенолфталеїном. На дні і стінках колби не повинно залишатись грудочок полімеру.

Фільтр з полімером сушать у сушильній шафі за температури 100–105 °С протягом 2,5 год, повторне сушіння триває 30 хв. Масову частку полімеру у шкірі чи шкірній тканині, %, розраховують за формулою:

$$x_{11} = 100 \cdot m_3 / (m_2 + x_9 \cdot m_2 / 100) = 10^4 \cdot m_3 / m_2 \cdot (x_9 + 100),$$

де m_3 – маса полімеру у знежиреній наважці шкіри чи шкірної тканини, г; m_2 – маса наважки шкіри чи шкірної тканини, взята для визначення полімеру, г; x_9 – масова частка незв'язаних жирових речовин, %.

Водовимивні речовини визначають звичайно при хімічному аналізі шкір танідного і комбінованих методів дублення. Вміст водовимивних речовин характеризує, в основному, наповненість шкіри; надлишкова їх кількість негативно впливає на її експлуатаційні властивості шкір для низу взуття і юхти.

Для аналізу знежирена наважка шкіри струшується з визначеним об'ємом води протягом визначеного часу; отриману водну витяжку впарюють, висушують і визначають масу сухого залишку. Масова частка водовимивних речовин залежить від ступеня подрібнення проб шкір, температури і тривалості обробки водою, рідинного коефіцієнта, інтенсивності механічних впливів при вимиванні. Тому порівняльні результати можуть бути отримані тільки при точному дотриманні умов виконання аналізу.

Загальні водовимивні речовини визначають із наважки шкіри масою близько 5 г після видалення незв'язаних жирових речовин і підсушування на повітрі до звітрювання розчинника. Наважку шкіри буз втрат переносять у скляну банку об'ємом 750–800 мл (краще в термос), наливають 500 мл дистильованої води температурою 20 ± 2 °С, закривають пробкою і збовтують на апараті з частотою обертання 60 хв^{-1} у вертикальній площині протягом 2 год. Вміст банки фільтрують через швидко-фільтруючий складчастий паперовий фільтр. Перші 150 мл фільтрату відкидають, а із наступних 150 мл відбирають піпеткою по 50 мл рідини і випаровують її на водяній бані у висушеній і зваженій чашці, бажано з плоским дном. Сухий залишок після випаровування висушують протягом 30 хв у сушильній шафі за температури 128–133 °С. Потім чашку із сухим залишком охолоджують у ексикаторі над селікагелем і зважують з похибкою не більше 0,0002 г. Для прискорення допускається охолодження чашок на металевій плиті (металеві – 3 хв, фарфорові й скляні – 8 хв).

Масову частку у шкірі загальних водовимивних, %, розраховують за формулою:

$$x_{12} = 500 \cdot 100 \cdot m_1 / 50 \cdot m = 10^3 \cdot m_1 / m,$$

де m_1 – маса сухого залишку, отриманого з 50 мл фільтрату, г; m – маса наважки шкіри, г.

Неорганічні водовимивні речовини визначають із сухого залишку, отриманого при визначенні вмісту загальних водовимивних речовин. Сухий залишок розчиняють у невеликому об'ємі дистильованої води. Отриманий розчин без втрат переносять у попередньо прожарений і зважений фарфоровий чи кварцевий тигель, випаровують на водяній бані і обзолюють у муфельній печі, аналогічно визначенні золи у БМ. Потім тигель охолоджують у ексикаторі над селікагелем чи на металевій плиті (у останньому випадку близько 10 хв) і зважують з похибкою не більше 0,0002 г.

Масову частку неорганічних водовимивних речовин, %, розраховують за формулою:

$$x_{13} = 500 \cdot 100 \cdot m_2 / 50 \cdot m = 10^3 \cdot m_2 / m,$$

де m_2 – маса обзоленого залишку від 50 мл фільтрату, г; m – маса наважки шкіри, г.

Органічні водовимивні речовини визначають як масову частку, %, за різницею між вмістом водовимивних загальних і неорганічних:

$$x_{14} = x_{12} - x_{13}.$$

Результати двох паралельних визначень водовимивних речовин загальних і неорганічних не повинні відрізнятись від середнього арифметичного з них більше ніж на 2 %.

Вільну сірку визначають після якісної проби. Знежирений і зволожений шматочок шкіри чи шкірної тканини кладуть на блискучу срібну пластинку і висушують. У присутності сірки у місці зіткнення з шкірою на пластинці виникають коричнево-чорні плями.

Якщо якісна проба позитивна, то для визначення вмісту жирових речовин у такому випадку використовують як розчинник сірковуглець, тому що він здатний повністю розчинити вільну сірку. Отриманий при цьому і висушений до постійної маси залишок містить суміш сірки і жирових речовин. Даний залишок обробляють протягом 24 год на водяній бані азотною кислотою, що димить (під витяжкою), потім суміш переносять у випарні фарфорові чашки і випаровують на водяній бані насухо, щоб відігнати азотну кислоту. Для звільнення від ще не зруйнованих жирових речовин вміст чашки сплавляють з сумішшю карбонату натрію з нітратом калію. Після охолодження сплав обробляють гарячою водою, додають невеликий об'єм бромної води і нагрівають, потім розчин фільтрують у хімічний стакан. Після підкислення соляною кислотою отриману у фільтраті сірчану кислоту осаджують хлоридом барію, як звичайно, при кип'ятінні, і осаджений сульфат барію відфільтровують, підсушують і зважують. Масову частку сірки, %, розраховують за формулою:

$$x_{15} = m_1 \cdot 0,137 \cdot 100 / m = 13,7 \cdot m_1 / m,$$

де m_1 – маса сульфату барію, г; 0,137 – коефіцієнт перерахунку; m – наважка шкіри чи шкірної тканини, г.

Пробу на кип визначають зі зразка розміром 5×5 см, вирізаного з огузкової ділянки чепрака, що прилягає до ділянки шкіри для фізико-механічних випробовувань. Узятий зразок шкіри розмочують чотири години у воді за температури 20 ± 2 °С, потім його опускають у 0,5 л киплячої води точно на 1 хв, причому утримують у повністю зануреному стані скляною паличкою, тигельними щипцями чи пінцетом. Вийнявши зразок, дають можливість стекти надлишку води і порівнюють площу зразка шкіри, виміряну планіметруванням, до і після зварювання. Усадку площі, %, визначають за формулою:

$$x_{16} = 100 \cdot (S - S_1) / S,$$

де S – початкова площа зразка, см^2 ; S_1 – площа зразка після проведення проби на кип, см^2 .

Значення рН хлоркалієвої витяжки шкіри та шкірної тканини хутра визначають кількома методами. Найпоширеніший метод заснований на встановленні рН витяжки, отриманої настоюванням наважки шкіри у 0,1 н розчині хлориду калію, який використовують як буферний. У хутровому виробництві стандартами нормується рН водної витяжки із шкірної тканини хутра і шубної овчини.

Наважку масою близько 1,25 г подрібненої шкіри поміщують у колбу і заливають 50 мл 0,1 н. розчину хлориду калію. Колбу закривають притертою пробкою чи пробкою, у яку вставлена трубка з натронним вапном. Вміст колби періодично струшують, через 4 год фільтрують через фільтр Гуча і визначають рН на потенціометрі зі скляним електродом.

Експрес-метод визначення рН хлоркалієвої витяжки полягає в обробці подрібненої шкіри масою близько 2 г у колбі зі зворотним холодильником 100 мл 0,1 н. розчину хлориду калію на водяній бані. Температуру водяної бані швидко доводять до 80 °С і підтримують її протягом 5 хв; колбу при цьому струшують. Холодильник відключають, вміст колби швидко охолоджують, витяжку проціджують через фарфорову сіточку і визначають рН на потенціометрі зі скляним електродом.

Стандарт на метод визначення рН водної витяжки шкірної тканини передбачає два способи отримання витяжки: з використанням дистильованої води температурою 20 ± 5 °С і 60 ± 5 °С. Коефіцієнт кореляції між обома способами дорівнює 0,99.

Дистильовану воду попередньо кип'ятять у колби об'ємом 500 чи 1000 мл протягом 5 хв, потім охолоджують, закривши колбу гумовою пробкою з поглинальною трубкою, заповненою натронним вапном. Значення рН кип'яченої дистильованої води не повинно бути більше 7,0.

Наважку подрібненої шкірної тканини масою близько 2,5 г, зважену з абсолютною похибкою 0,01 г, поміщують у колбу об'ємом 100 чи 200 мл. У колбу вливають піпеткою 50 мл кип'яченої дистильованої води, охолоджують до температури 20 ± 5 °С чи 60 ± 5 °С. Колбу закривають пробкою, добре струшують і залишають у спокої відповідно на 4 год чи 15 хв. Потім вміст колби струшують і фільтрують через вату в суху колбу. При використанні води температурою 60 ± 5 °С фільтрат охолоджують під струменем водопровідної води до кімнатної температури. Значення рН

фільтрату вимірюють за допомогою потенціометра з абсолютною похибкою не більше ніж 0,05 одиниці рН. Допустимі розбіжності між двома паралельними вимірюваннями не повинні перебільшувати 0,10 одиниці рН.

За кінцевий результат аналізу приймають середнє арифметичне значення результатів двох паралельних вимірювань, округлене до першого десяткового знаку.

Перерахунок результатів аналізу на масу абсолютно сухої речовини чи наважку з умовною вологістю виконується з метою отримання порівняльних аналітичних даних. Для цього потрібно результати визначень, що виражені у відсотках, помножити на перерахунковий коефіцієнт:

– для переходу до маси абсолютно сухої речовини

$$K = 100 / (100 - W),$$

де W – масова частка води за даними аналізу, %;

для переходу до маси умовної вологості

$$K = (100 - W_1) / (100 - W),$$

де W_1 – масова частка води, на яку ведеться перерахунок, %.

Контрольні питання для самоперевірки

- 1 Суть методу К'ельдаля та його застосування для визначення голиної речовини.
- 2 Як визначається білок за оксипроліном?
- 3 Суть визначення золи у шкірі чи шкірній тканині.
- 4 Методи визначення оксиду хрому (III) у шкірі та їх суть.
- 5 Як визначаються оксиди цирконію і титану у шкірах в присутності хрому?
- 6 Суть методів визначення оксидів цирконію і титану у шкірах без хрому.
- 7 Як визначається оксид алюмінію?
- 8 Характеристика методів визначення оксиду заліза у шкірі.
- 9 Суть аналізу жирних речовин (зв'язаних і незв'язаних) у шкірі та шкірній тканині.
- 10 Як визначаються полімери у шкірі?
- 11 Аналіз водовимивних речовин (загальних, неорганічних, органічних) у шкірах.
- 12 Визначення кислотності шкіри й шкірної тканини.
- 13 Як перераховуються результати аналізу на іншу вологість?

4 АНАЛІЗ СТИЧНОЇ ВОДИ

Стична вода шкіряно-хутрового виробництва, особливо шкіряного, належить до категорії сильно забруднених і концентрованих. Вона містять токсичні сполуки хрому, хлориди, сульфати, вільні феноли, велику кількість завислих частинок і розчинних речовин тощо. Крім того вода шкіряного виробництва містять сульфіді. Усі ці речовини визначають шкідливість стічної води для довкілля. З метою визначення вмісту шкідливих речовин у стічній воді єдиними методами існують методики, в яких враховуються особливості складу цих вод.

Відбирання проб стічної води залежно від мети аналізу може бути разовим, середньозмінним і середньодобовим. Разова проба відбирається за один прийом; середньозмінна – протягом зміни і складається не менш як із трьох разових, відібраних відповідно до графіку зливання відпрацьованих робочих рідин; добова складається з разових проб, які відбираються через кожні 2 год. Для перевірки ефективності роботи очисних споруд необхідно, щоб проби, що відбираються і надходять на очисні споруди та проби очищеної води були за можливістю одного потоку, тобто слід враховувати тривалість очищення води.

Для відбирання і зберігання проби стічної води використовують ретельно вимиті скляні бутлі чи банки, а для визначення біологічної потреби кисню ще й пропарені. Раніше ніж узяти пробу води, посуд кілька разів обполіскують водою, що відбирають. У зв'язку з тим, що тривале зберігання проби води може призвести до зміни її складу то, якщо неможливо почати аналіз відразу ж після відбирання проби, її консервують. Універсального агента консервування не існує, тому для повного хімічного аналізу стічної води проби відбирають у кілька посудин, у яких їх консервують різними агентами.

Як багатофазну систему січну воду шкіряно-хутрового виробництва перед аналізом деякий час відстоюють. Потім пробу фільтрують крізь швидко фільтруючий фільтр, відкидаючи перші порції фільтрату. Якщо компонент, що визначається, розчинений у пробі, аналізують тільки фільтрат; якщо він міститься у рідкій та твердій фазах і необхідно визначити його загальний вміст, рекомендується аналізувати кожен фазу окремо з наступним підсумовуванням результатів аналізу.

Концентрацію йонів водню (рН) у стічної води встановлюють електрометричним методом за допомогою йонометрів різних марок зі

скляним електродом. На електродах можуть відкладатись жири та інші речовини, що містяться у воді, тому електроди обтирають шматочком м'якої тканини, змоченої ефіром, ацетоном чи розчином ПАР, а потім промивають дистильованою водою. При необхідності електрод регенерують, занурюючи його на 24 год у 2 % розчин соляної кислоти. У неробочий час електроди зберігають у дистильованій воді. Перед вимірюванням рН стічної води, її добре перемішують і обполіскують нею електроди. Одночасно з вимірюванням рН визначають температуру проби для внесення необхідної поправки.

Завислі речовини визначають ваговим методом після їх відділення внаслідок фільтрування стічної води через паперовий фільтр середньої щільності (біла стрічка). 100–500 мл ретельно перемішаної проби стічної води фільтрують через попередньо висушений і зважений фільтр. Осад промивають невеликим об'ємом (10–15 мл) спиртово-ефірної суміші для видалення речовин, сорбованих на поверхні завислих речовин. Фільтр з осадом поміщують у ту ж бюксу, в якій його зважували до фільтрування, і висушують у сушильній шафі за температури 105 ± 2 °С протягом 2 год. Бюксу закривають кришкою і охолоджують у ексікаторі над прожареним хлоридом кальцію. Потім зважують з абсолютною похибкою не більше ніж 0,0002 г. Висушування, охолодження, зважування повторюють до постійної маси.

Вміст завислих речовин, мг/л, визначають за формулою:

$$x_1 = 1000 \cdot 1000 \cdot (m_1 - m_2) / V,$$

де m_1 і m_2 – маса бюкси відповідно з висушеним фільтром і осадом і тільки з висушеним фільтром, г; V – об'єм стічної води, взятої для фільтрування, мл.

Сухий і прожарений залишки визначають теж ваговим методом, але внаслідок випаровування і висушування профільтрованої стічної води – сухий залишок та його прожарювання. Сухий залишок характеризує вміст розчинних мінеральних і частково органічних речовин, нелетких з водяною парою і температура кипіння та розкладання яких перевищує 105 °С. Прожарений залишок дає орієнтовне уявлення про вміст мінеральних речовин у стічній воді.

У прожарену, охолоджену і зважену фарфорову чи кварцову чашку поміщують 50–100 мл стічної води, попередньо профільтрованої через паперовий фільтр "біла стрічка". При фільтруванні перші порції фільтрату (30–50 мл) відкидають. Фільтрат випаровують на водяній бані насухо, залишок досушують у сушильній шафі за температури 105 ± 2 °С до постійної маси. Чашку охолоджують у ексікаторі над прожареним

хлоридом кальцію і зважують з абсолютною похибкою не більше ніж 0,0002 г.

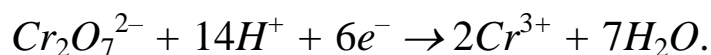
Чашку із сухим залишком поміщують у муфельну піч і поступово підвищують температуру до 600 °С. Чашку з прожареним залишком охолоджують у ексікаторі над хлоридом кальцію і зважують з абсолютною похибкою не більше як 0,0002 г. Прожарювання повторюють до постійної маси залишку.

Вміст сухого чи прожареного залишку, мг/л, визначають за формулою:

$$x_2 = 1000 \cdot 1000 \cdot m / V,$$

де m – маса сухого чи прожареного залишку, мг; V – об'єм профільтрованої стічної води, взятої для випаровування, мл.

Хімічна потреба кисню (ХПК) характеризує загальний вміст у воді органічних і неорганічних відновників, що реагують із сильними окиснювачами. Визначення ХПК проводять у кислому середовищі з використанням найсильнішого окиснювача – дихромату калію, який реагує з відновником за схемою:



Надлишок дихромату калію титрують розчином солі Мора. Для підвищення повноти окиснення як каталізатор використовують сульфат срібла. Для виключення впливу хлорид-йону в реакційну суміш додають сульфат ртуті (II).

До 1–5 мл стічної води, що відстоялась чи профільтрованої додають відповідно 2,5–12,5 мл 0,25 н. розчину дихромату калію, близько 0,4 г сульфату ртуті (II), 0,2–0,4 г сульфату срібла і при перемішуванні доливають концентровану сірчану кислоту (7,5 мл на 1 мл проби чи 15 мл на 5 мл проби). При цьому температура розчину піднімається вище 100 °С. Через 2 хв. охолодження до кімнатної температури, доливають 100 мл дистильованої води і титрують надлишок дихромату калію 0,25 н. розчином солі Мора у присутності 10–15 крапель N-фенілантранілової кислоти чи 3–4 крапель фероїну. Зміна забарвлення у першому випадку від червоного до смарагдово-зеленого, у другому – від блакитнувато-зеленого до червонувато-блакитного. Паралельно проводять контрольний дослід без стічної води.

ХПК, мг О/л, розраховують за формулою:

$$\text{ХПК} = (V_1 - V_2) \cdot k \cdot 0,25 \cdot 8 \cdot 1000 / V = 2000 \cdot (V_1 - V_2) \cdot k / V,$$

де V_1 і V_2 – об'єми 0,25 н. розчину солі Мора, витрачені на титрування в контрольному досліді та пробі стічної води відповідно, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення концентрації розчину солі Мора до точно 0,25 н.; $0,25 \cdot 8$ – маса кисню, що відповідає 1 мл 0,25 н. розчину солі Мора, мг/мл; V – об'єм стічної води, взятий для визначення, мл.

Біологічна потреба кисню (БПК) характеризується масою кисню, необхідного для окиснення органічних речовин, що містяться в 1 л стічної води в анаеробних умовах внаслідок біологічних процесів, що відбуваються у воді, без витрати кисню на нітрифікацію. Повне БПК визначають протягом 15–20 діб до початку нітрифікації.

Практично БПК визначають у початковій чи розведеній пробі стічної води за різницею між вмістом кисню до і після інкубації у стандартних умовах. Стандартними умовами визнана тривалість інкубації 5 діб за температури 20 °С без доступу світла і повітря. БПК₅ є частиною повного БПК. Його визначають у пробі, що відстоялась, чи профільтрованої при рН води 6,5–8,5. Якщо стічна вода не відповідає цим умовам, рН корегують, додаючи 1 н. розчин лугу чи кислоти.

Стічна вода шкіряного та хутрового виробництва має високий БПК і аналізується її після розведення спеціально підготовленою водою. Величину розведення орієнтовно розраховують по ХПК, значення якого ділять на 4 чи 5. Отриманий результат показує, у скільки разів потрібно розвести пробу стічної води.

Воду для розведення готують з дистильованої води, насиченої киснем. Для цього 2–2,5 л дистильованої води поміщують у колбу об'ємом 5 л і енергійно струшують після додавання на 1 л води по 1 мл розчинів реактивів, кожний з яких отриманий розчиненням у дистильованій воді і доведенням об'єму розчину до 1 л, г: сульфату магнію – 22,5; хлориду кальцію – 27,5; хлориду заліза – 0,25; однозаміщеного фосфату калію – 8,5, двозаміщеного фосфату калію – 21,75, двозаміщеного фосфату натрію – 33,4, хлориду амонію – 1,7. Отриманий фосфатний буферний розчин повинен мати рН 7,2.

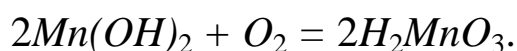
Безпосередньо перед використанням води для розведення у неї вводять культуру мікроорганізмів (1 мл на 1 л), вирощену на аналізованій стічній воді. Для приготування культури мікроорганізмів аналізовану стічну воду розводять у 10–100 разів (залежно від концентрації в ній органічних речовин), додають 2–3 мл суміші біогенних реактивів, що застосовуються для приготування води для розведення і залишають у відкритій посудині на 2–3 доби. Поява мутності і плівки на поверхні свідчить про розвиток мікрофлори, яку перевіряють під мікроскопом. Воду з мікрофлорою розводять у 5–20 разів стічною водою і після подальшого розвитку мікрофлори використовують її по 1 мл на 1 л води для розведення.

Визначення БПК₅ проводять таким чином. У мірну колбу об'ємом 500 чи 1000 мл наливають відповідно 250 чи 500 мл води для розведення, додають піпеткою розрахований об'єм стічної води (з урахуванням розведення), доливають до позначки водою для розведення і ретельно перемішують. Воду з мірної колби переносять у колбу об'ємом 2 л і сильно струшують протягом 1 хв для насичення киснем повітря.

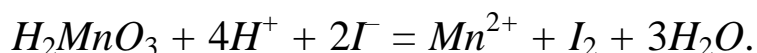
Приготовлену пробу розведеної стічної води наливають доверху у чотири спеціальні калібровані склянки об'ємом 130–200 мл з пришліфованими пробками і ковпачками, які попередньо обполіскують аналізованою пробкою. Склянки закривають пробками так, щоб під пробками не залишилось бульбашок повітря. У ковпачки наливають цю ж пробу води і, перекинувши склянки догори дном, вставляють їх у ковпачки так, щоб у них не потрапили бульбашки повітря. Потім склянки повертають у початкове положення.

Чотири інші склянки заповнюють водою для розведення без аналізованої стічної води і закривають їх пробками і ковпачками, як описано вище. Дві склянки з пробкою стічної води і дві склянки з водою для розведення поміщують у термостат за температури 20 ± 2 °C на 5 діб. У чотирьох склянках, що залишились, визначають вміст кисню безпосередньо після їх заповнення.

Для визначення кисню у склянки додають по 1 мл розчинів сульфату марганцю і суміші гідроксиду калію та йодиду калію у дистильованій воді. При цьому на 1 л розчину необхідно, г: сульфату марганцю – 480; гідроксиду калію – 700 чи гідроксиду натрію – 500 і йодиду калію – 150 на 700 мл води з додаванням розчину нітрату натрію – 10 у 40 мл води і доведенням об'єму до позначки. Розчини вносять піпеткою, опускаючи її трохи нижче від рівня рідини у склянці. Склянки знову закривають пробками, при цьому виливається по 2 мл рідини, що необхідно врахувати при визначенні БПК. Рідину в склянках перемішують перекиданням 15–16 разів. Після додавання солі марганцю у лужному середовищі утворюється осад гідроксиду марганцю, який окиснюється розчиненим у воді киснем, перетворюється у метамарганцеватисту кислоту, нерозчинну у воді, як і гідроксид марганцю:



Після того, як осад накопичиться на дні, у склянки додають по 2 мл розведеної (2 : 3) сірчаної кислоти, закривають їх пробками і знову перемішують. Осад при цьому розчинюється:



Після розчинення осаду розчин зі склянок переносять у конічні колби об'ємом 500 мл, склянки обполіскують дистильованою водою і титрують 0,0125 н. розчином тіосульфату натрію у присутності крохмалю до зникнення синього забарвлення.

Через 5 діб цим же методом визначають вміст кисню у склянках з пробєю і водою для розведення, витриманих у термо-статі за температури 20 ± 2 °С. БПК₅ виражають у мг О/л:

$$\text{БПК}_5 = 1000 \cdot [(V_1 - v_1) - (V_2 - v_2)] \cdot k \cdot 0,1 \cdot P / (V - 2),$$

де V_1 і V_2 – об'єми 0,0125 н. розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування проби стічної води відповідно свіжоприготовленої і через 5 діб, мл; v_1 і v_2 – об'єми того ж розчину, витраченого на титрування води для розведення відповідно свіжоприготовленої і через 5 діб, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину тіосульфату натрію до точно 0,0125 н.; $0,1$ – маса кисню, що відповідає 1 мл 0,0125 н. розчину тіосульфату натрію, мг/мл; P – коефіцієнт розведення стічної води; V – об'єм склянки, мл.

Хром (III) і хром (VI) у стічної води визначають колориметричним методом.

Сполуки хрому (VI) перебувають у розчиненому стані, сполуки хрому (III) присутні в основному в завислому стані у твердій фазі і в меншій кількості в розчиненому стані. Але зі зміною рН стічної води хром (III) може перейти у розчинний стан. Тому слід визначити загальний вміст хрому, що міститься у рідкій і твердій фазах.

Суть колориметричного методу полягає в окисненні хрому (III) до хрому (VI) і утворенні забарвленої комплексної сполуки червоного кольору внаслідок взаємодії хрому (VI) з дифенілкарбазидом у кислому середовищі. Інтенсивність забарвлення пропорційна вмістові хрому.

Попередньо будують калібрувальний графік залежності оптичної густини від вмісту хрому в стандартних розчинах дихромату калію. Для цього у мірних колбах об'ємом 100 мл готують робочі розчини, що містять 0,01–0,3 мг хрому (VI), додають по 1 мл розведеної (1 : 1) сірчаної кислоти, 0,3 мл фосфорної кислоти і по 1 мл 0,5 % розчину дифенілкарбазиду. Доводять об'єм розчину в колбах до позначки дистильованою водою і через 5 хв визначають оптичну густину розчинів по відношенню до дистильованої води на фотоелектроколориметрі при довжині хвилі $\lambda = 540$ нм (світлофільтр зелений).

Для визначення загального вмісту хрому (III) і хрому (VI) 100 мл фільтрованої стічної води поміщують у конічну колбу, нейтралізують 1 н. розчином сірчаної кислоти чи гідроксиду натрію. Потрібний об'єм

нейтралізаторів встановлюють титруванням іншої порції фільтрату з індикатором фенолфталеїном. До нейтралізованої проби додають ще 0,5 мл 1 н. розчину сірчаної кислоти і 0,5 г персульфату амонію, кип'ятять 20–25 хв. до повного розкладання надлишку персульфату амонію. При цьому хром (III) окиснюється до хрому (VI) і розчин набуває жовто-оранжевого забарвлення. Розчин без втрат переносять у мірну колбу об'ємом 100 мл, додають 1 мл розведеної (1:1) сірчаної кислоти та інші реактиви, як указано при побудові калібрувального графіку, і вимірюють оптичну густину розчину. За калібрувальним графіком знаходять вміст хрому, що відповідає отриманому значенню оптичної густини.

Концентрацію у стічній воді хрому (III) і хрому (VI), мг/л, визначають за формулою:

$$x = 1000 \cdot m / V,$$

де m – маса хрому, знайдена за калібрувальним графіком, мг; V – об'єм стічної води, узятий для аналізу, мл.

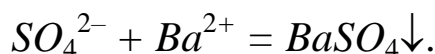
Якщо концентрація хрому у випробовуваному розчині перебільшує 3 мг/л і оптична густина не укладається на калібрувальному графіку, то визначення слід повторити з меншим об'ємом стічної води.

Для визначення хрому (VI) потрібно профільтовану пробу стічної води фотоколориметрувати, додаючи усі необхідні реагенти, без попереднього окиснення персульфатом амонію.

Концентрацію хрому (III) визначають за різницею хрому загального і хрому (VI).

Для визначення вмісту хрому в осаді 100 мл добре перемішаної стічної води фільтрують через паперовий фільтр. Осад і фільтр промивають невеликим об'ємом дистильованої води. Хром (III) окиснюють до хрому (VI) одним із методів, зазначених при аналізі готової шкіри. Отриманий розчин кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 250 мл і об'єм доводять до позначки дистильованою водою. Для фотоколориметрування відбирають аліквотний об'єм розчину, переносять у мірну колбу об'ємом 100 мл і далі проводять аналіз, як подано вище.

Сульфати визначають ваговим методом, який заснований на їх здатності утворювати з йонами барія у кислому середовищі малорозчинну сіль:



20 мл встояної чи фільтрованої стічної води переносять у стакан об'ємом 100–200 мл, доводять її об'єм до 50 мл дистильованою водою,

додають 1 чи 2 краплі розчину метилового оранжевого, підкислюють розведеною (1:1) соляною кислотою до появи рожевого забарвлення і упарюють до 40–50 мл. Якщо при цьому випадає осад, його відфільтровують і відкидають, фільтр промивають гарячою водою, сполучаючи промивні води з фільтратом; знову упарюють до 40–50 мл.

У гарячий розчин доливають 15 мл 10 % розчину хлориду барію, перемішують і залишають на водяній бані на 2 год. Осад відфільтровують через фільтр "синя стрічка", зливаючи на нього спочатку розчин і промиваючи осад декантацією. Потім осад переносять на фільтр і промивають гарячою водою до негативної реакції на хлорид-йон (по нітрату срібла).

Фільтр з осадом підсушують, поміщують у зважений фарфоровий тигель, обзолують і прожарюють у муфельній печі за температури 800 °С до постійної маси.

Концентрацію сульфат-йонів x , мг/л, визначають за формулою:

$$x = m \cdot 0,4116 \cdot 1000 / V = 411,6 \cdot m / V,$$

де m – маса прожареного залишку, мг; 0,4116 – коефіцієнт перерахунку барію на SO_4^{2-} ; V – об'єм стічної води, взятої для аналізу, мл.

Сульфіди визначають йодометричним методом. Визначенню заважають речовини, що реагують з йодом, тому сульфіди осаджують ацетатом кадмію чи цинку і аналізують осад. Взаємодія кадмію із сульфідами відбувається за схемою:



Сульфіди окиснюються киснем повітря, тому їх визначення необхідно проводити безпосередньо після відбирання проби чи її консервування ацетатом кадмію чи цинку в лужному середовищі. 50–100 мл встояної чи фільтрованої стічної води поміщують у конічну колбу з пришліфованою пробкою, додають 10 мл 10 % розчину ацетату кадмію чи цинку і перемішують струшуванням. Осад, що випав, переносять на фільтр і 3 чи 4 рази промивають гарячою дистильованою водою.

Промитий осад разом з фільтром поміщують у колбу, у якій проводили осадження, приливають 10–15 мл розведеної (1:1) соляної кислоти і скляною паличкою ретельно подрібнюють фільтр. У колбу доливають 20–30 мл дистильованої води, якою обмивають паличку, і 50 мл 0,1 н. розчину йоду. Колбу закривають пробкою, добре перемішують і залишають на 5 хв. у темному місці. Потім вміст колби титрують 0,1 н. розчином тіосульфату натрію, додаючи наприкінці титрування крохмаль.

Титрування закінчують при повному знебарвлюванні розчину і фільтра. Паралельно проводять контрольний дослід з тими ж реагентами, але без проби стічної води.

Концентрацію сульфідів, мг/л, у перерахунку на сірководень розраховують за формулою:

$$x = (V_1 - V_2) \cdot k \cdot 1,7 \cdot 1000 / V = 1700 \cdot (V_1 - V_2) \cdot k / V,$$

де V_1 і V_2 – об'єми 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, витрачені на титрування в контрольному досліді і пробі стічної води відповідно; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину тіосульфату натрію до точно 0,1 н.; 1,7 – маса сірководню, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, мг/; V – об'єм стічної води, взятої для визначення, .

Хлориди визначають аргентометричним методом у пробі фільтрованої стічної води у нейтральному чи слабко-лужному середовищі. Для аналізу беруть 20–50 мл фільтрату. Якщо вода забруднена зафарбованими органічними речовинами, фільтрат поміщують у фарфорову чашку, додають безводний карбонат натрію для створення лужного середовища, насухо випаровують на водяній бані і прожарюють у муфельній печі чи на газовому пальнику до розкладання органічних речовин. Прожарений залишок розчиняють у 50–70 мл гарячої дистильованої води. Якщо стічна вода забруднена зафарбованими органічними речовинами незначно, то для аналізу використовують безпосередньо пробу фільтрату.

Приготовлений розчин чи 20–50 мл фільтрованої води доводять до об'єму 100 мл дистильованою водою. Кислі та сильно лужні розчини нейтралізують до рН 7–10. До нейтралізованої проби додають 1 мл 5 % розчину хромату калію і титрують 0,1 н. розчином нітрату срібла до зміни лимонно-жовтого забарвлення на оранжево-буре. Паралельно проводять контрольне титрування 100 мл дистильованої води в тих самих умовах.

Сульфіти і сульфіді, що заважають визначенню, окиснюють розчином пероксиду водню при кип'ятінні у лужному середовищі.

Концентрацію хлорид-йонів, мг/л, визначають за формулою:

$$x = (V_1 - V_2) \cdot k \cdot 3,54 \cdot 1000 / V = 3540 \cdot (V_1 - V_2) \cdot k / V,$$

де V_1 і V_2 – об'єми 0,1 н. розчину нітрату срібла, витраченого на титрування проби і у контрольному досліді відповідно, мл; k – поправковий коефіцієнт для приведення розчину нітрату срібла до точно 0,1 н.; 3,54 – маса хлорид-йонів, що відповідає 1 мл 0,1 н. розчину нітрату срібла, мг/мл; V – об'єм стічної води, взятої для визначення, мл.

Вільні феноли (леткі з парами) визначають фотоколористичним методом. Для визначення беруть 500 мл стічної води і виконують аналіз, як описано в 2.4.2.3.

Концентрацію вільних фенолів, мг/л, розраховують за формулою:

$$x = 1000 \cdot m \cdot V_1 / V_2 \cdot V,$$

де m – маса фенолу, знайдена за калібрувальним графіком, мг; V_1 – об'єм відігнутого дистилляту, мл; V_2 – об'єм дистилляту, взятого для фотоколориметрування, мл; V – об'єм стічної води, взятий для аналізу, мл.

Жири і мила аналізують методом окремого визначення, який заснований на тому, що мила на відміну від жирів не розчинюються у сірчаному ефірі, а виділені з мил жирні кислоти розчинюються у ньому добре.

Для визначення відбирають 100 мл добре перемішаної стічної води, поміщують її у фарфорову чашку і випаровують на водяній бані насухо. Сухий залишок зіскрібають з випарної чашки скляною паличкою з надітим на неї гумовим наконечником, зволожують його 1–2 мл 0,1 н. розчину гідроксиду барію і знову висушують за температури близько 105 °С. Сухий залишок переносять у паперову гільзу, чашку обтирають шматочком вати, яку теж поміщують у гільзу. Гільзу поміщують у екстрактор Зайченка чи Сокслета (рисунок 9) і екстрагують жири сірчаним ефіром як описано в підрозділі 1.4. Прийомна колба повинна бути попередньо зваженою. Після екстрагування з колби відганяють ефір, висушують жировий залишок за температури близько 105 °С до постійної маси і визначають концентрацію жиру, мг/л:

$$x = 1000 \cdot m / V,$$

де m – маса жирового залишку, мг; V – об'єм стічної води, взятої для аналізу, мл.

Паперову гільзу, що містить не екстраговані барієві і кальцієві мила, поміщують у фарфорову чашку, обливають 5 мл 0,1 н. розчину соляної кислоти, випаровують насухо і підсушують за температури близько 105 °С. Потім патрон знову поміщують у прилад для екстрагування і екстрагують жирні кислоти сірчаним ефіром, замінивши при цьому колбу приладу на чисту, попередньо зважену.

Після закінчення екстрагування роблять так, як у випадку визначення жирів. Концентрацію мил у розрахунку на жирні кислоти визначають за вищезгаданою формулою, у якій m буде означати масу жирних кислот.

Контрольні питання для самоперевірки

- 1 Як відбирають ся проби стічної води для аналізу?
- 2 Визначення завислих речовин, сухого і прожареного залишку.
- 3 Як визначається хімічна і біологічна потреба кисню?
- 4 Суть визначення хрому у стічній воді.
- 5 Які солі і як визначаються у стічній воді?
- 6 Як визначають у стічній воді жири і мила?

СПІВВІДНОШЕННЯ МІЖНАРОДНОЇ СИСТЕМИ ОДИНИЦЬ СІ
(СИСТЕМА ІНТЕРНАЦІОНАЛЬНА)
З ОДИНИЦЯМИ ВИМІРЮВАННЯ ІНШИХ СИСТЕМ

Вимірювана величина	Одиниця вимірювання			Коефіцієнт для приведення до одиниць СІ
	Найменування у системі СІ	Позначення		
		у системі СІ	в різних системах	
<i>Основні одиниці</i>				
Довжина	метр	м	см	10^{-2}
Маса	кілограм	кг	г	10^{-3}
Час	секунда	с	с	1
Сила струму	ампер	А	—	—
Температура	градус Кельвіна	К	—	—
Сила світла	кандела	кд	—	—
<i>Похідні одиниці</i>				
Сила, вага	ньютон	Н	кгс дин	9,81 10^{-5}
В'язкості: динамічна	ньютон-секунда на квадратний метр	$\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$	$\text{кгс}\cdot\text{с}/\text{м}^2$	9,81
		$\text{Па}\cdot\text{с}$	пз спз	10^{-1} 10^{-3}
кінематична	квадратний метр в секунду	$\text{м}^2/\text{с}$	Ст	10^{-4}
			сСт	10^{-6}
Густина	кілограм на кубічний метр	$\text{кг}/\text{м}^3$	$\text{г}/\text{см}^3$	10^{-3}
Довжина	метр	м	мм	10^{-3}
			мкм	10^{-6}
Напруженість механічна	Паскаль	Па ($\text{Н}/\text{м}^2$)	° А	10^{-10}
			$\text{кгс}/\text{мм}^2$	$9,81\cdot 10^6$
Натяг поверхневий	ньютон на метр (чи джоуль на квадратний метр)	$\text{Н}/\text{м}$ ($\text{Дж}/\text{м}^2$)	кгс/м дин/см ($\text{ерг}/\text{см}^2$)	9,81 10^{-3}

Продовження додатку А

Вимірювана величина	Одиниця вимірювання			Коефіцієнт для приведення до одиниць СІ
	Найменування у системі СІ	Позначення		
		у системі СІ	в різних системах	
Об'єм	кубічний метр	m^3	dm^3 (л) cm^3	10^{-3} 10^{-6}
Площа	квадратний метр	m^2	cm^2	10^{-4}
Потужність, тепловий потік	ват	Вт	кгс·м/с	9,81
			кал/с	4,187
			ккал/год	1,163
Робота, енергія, кількість теплоти	джоуль	Дж	кгс·м	9,81
			кВт·год	$3,6 \cdot 10^6$
			ккал	4187
Температур різниця (Δt)	градус Кельвіна	К	К (°C)	1
			°F	0,556
Теплоємність питома	джоуль на кілограм-градус	Дж/кг·град	ккал/кг·гра д	4187
Тиск	ньютон на метр квадратний	N/m^2	кгс/см ² (ат)	$9,81 \cdot 10^4$
			кгс/м ²	9,81
			мм рт.ст.	133,3
			мм вод.ст.	9,81
			дин/см ²	10^{-1}
			атм	$10,1 \cdot 10^4$
			бар	10^5

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. ДСТУ 3998-2000. Матеріали та вироби текстильні, трикотажні, швейні та шкіряні. Терміни та визначення. Чинний від 2001-07-01.– К.: Держстандарт України, 2001.– 90 с.
2. Головтеева А.А., Куциди Д.А., Санкин Л.Б. Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха: 3-е изд., перераб. и доп.– М.: Легпромбытиздат, 1987.– 312 с.
3. Григорьева Г.С., Плюснина Л.П. Технический анализ и контроль мехового и овчинно-шубного производства: 2-е изд., перераб. и доп.– М.: Легпромбытиздат, 1989.– 256 с.
4. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра: Навч. посібник.– К.: КДУТД, 1999.– 428 с.
5. Данилкович А.Г., Чурсин В.И. Практикум по химии и технологии кожи и меха.– М.: ЦНИИКП, 2002.– 413 с.
6. Еремина И.А., Иванова Р.А. Технический анализ и контроль кожевенного производства.– М.: Легпромбытиздат, 1989.– 240 с.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: 6-е изд., перераб. и доп.– М.: Химия, 1989.– 446 с.
8. Патент України № 10598А, МПК⁵ G 01 N 19/04. Спосіб визначення адгезійної міцності покривних плівок на шкірі /Л.А. Ягода, Н.В. Попова та ін.; УкрНДІШП.– Заявл. 20.08.93, № 9300570; Опубл. 25.12.96. Бюл. № 4.
9. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина.– М.: Химия, 1987.– 248 с.
10. Справочник кожевника (Отделка. Контроль производства) / В.П. Баблюян, Н.А. Балберова, И.А. Еремина и др.; Под ред. Н.А. Балберовой.– М.: Легпромбытиздат, 1987.– 256 с.
11. Справочник кожевника (Сырье и материалы) / Р.Я. Афанасьева, Н.С. Афонская, М.М. Бернштейн и др.; под ред. К.М. Зурабяна.– М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1984.– 384 с.
12. Справочник кожевника (Технология) / Н.А. Балберова, А.Н. Михайлов, Е.И. Шуленкова, В.А. Кутьин; Под ред. Н.А. Балберовой.– М.: Легпромбытиздат, 1986.– 272 с.
13. Справочник по свойствам, методикам анализа и очистки воды. Ч.І / Л.А. Кульский, И.Т. Гороновский, М.А. Когановский, М.А. Шевченко.– К.: Наукова думка, 1980.– 682 с.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

Адгезія покриття:	211	постійна	31
експрес-метод	216	тимчасова	31
лакового покриття	212	окислюваність	32
при розтягуванні		Вода стічна:	
одновісному	212	БПК	323
сферичному	212	відбирання проби	320
Активність ферменту:		вільні феноли	328
амілолітична	50	водню іони	320
мальтазна	51	жири і мила	329
протеолітична	62	завислі речовини	321
Аміак	109	залишок сухий	321
Амонію гідрокарбонат	112	сульфати	326
карбонат	112	сульфіди	327
сульфат	60	хлориди	328
Аміносмола:		ХПК	322
метилольні групи	136	хром	325
поглинання	139	Водню пероксид	166
сечовина вільна	137	Волосяний покрив:	
формальдегід вільний	135	густота	282
загальний	135	замаслювання	56
Барвник:		зминання	258
відтінок	176	міцність волосин	252
глибина профарбування	160	опір вигинанню	254
кислотостійкість	159	пружність	258
кислототривкість	159	стійкість до стирання	256
концентрація	175	стисливість	258
кубовий	169	Гексаметилентетрамін	112
луготривкість	160	Голина:	
однорідність складу	157	контроль гістологічний	54
окислювальний	165	органолептичний	53
порівняльне фарбування	167	прозоленість	55
pH розчину	177	ступінь знежирювання	56, 98
розчинність	157	зnezолювання	98
стійкість	157	обводненості	55
Білок:		пом'якшування	98
за оксипроліном	292	продубленості	103
за способом К'ельдаля	287	пропікельованості	98
Відбирання проби:		Грунт:	
сировини	5	витрата	197
стічної води	320	швидкість проникання	197
шкіри	219	Дисперсія:	
Вода промислова:		в'язкість	184
жорсткість загальна	29	готування фарби	196
карбонатна	30	казеїну	195
некарбонатна	31	кров'яного альбуміну	196
шелаку	196	оксид хрому (III)	93

густина	183	цирконію (IV)	94
загущуваність аміаком	186	основність	94
нелеткі речовини	182	<i>цирконієвий</i>	
поверхневий натяг	183	аналітичний розчин	85
стійкість	184	коригування основності	88
Дубитель:		нерозчинний залишок	88
<i>алюмінієвий</i>		оксид заліза (III)	89
нерозчинний залишок	96	основність	87
оксид алюмінію (III)	95	оксид цирконію (IV)	85
в солі	96	Етилцелозоль:	
у дубильній рідині	97	кислотність	194
у пікелі	96	масова частка ефірів	193
<i>рослинний і синтетичний</i>		число омилення	194
аналітичний розчин	121, 126	Жирувальний матеріал:	
вільні феноли	128	волога	142
водорозчинні, нерозчинні	122	вуглеводні	154
в'язуча здатність	130	густина	141
група танідів	120	неомилювані речовини	150
доброякісність	130	показник переломлення	145
незворотного зв'язування	130	стабільність емульсії	173
залишок сухий	122	температура плавлення	143
здатність дубильна	131	умовна в'язкість	144
формувальна	132	число вологоємності	175
недубильні й дубильні	127	ефірне	153
нерозчинні й розчинні	127	йодне	151
нетаніди	123	кислотне	148
основні показники	115	омилення	149
реакції якісні	116	Заліза сульфат	166
число формальдегідне	119	Калію дихромат	72
<i>титановий</i>		Кальцію гідроксид	44
аналітичний розчин	90	оксид	45
нерозчинний залишок	92	хлорид	46
оксид титану (IV)	91	Карбамід	113
основність	92	Кислота:	
<i>хромовий</i>		в пікелі	70
аналітичний розчин	94	в присутності дихромату	166
знак заряду	84	в технічному продукті	
кінець відновлення	73	мурашина	69
корегування основності	82	оцтова	68
невідновлений хром (VI)	74	сірчана	67
оксид хрому (III)	75	соляна	68
основність	79	Контроль бактеріальності	24
отримання	72	гістологічний	13, 100, 103
ступінь оліфікації	83	глибини дифузії	103
число помутніння	82	дублення	100
<i>хромцирконієвий</i>		знезолювання	98
аналітичний розчин	93	органолептичний	99
пом'якшування	98	продубленість	101, 103
продубленості	101	прожированість	180

пропікельованості	98	температура зварювання	100
стійкості до цвілі	104	ПАР неіоногенний:	
Концентрат пігментний:		концентрація	38
пігментний	189	природа	37
залишок сухий	187	Плівка вільна:	
зола	187	набухання	
колір	188	в органічних розчинниках	202
покривна здатність	188	лінійне	202
світлостійкість	192	у воді	201
термостійкість	191	отримання	198
число ізоціанатне	193	світлостійкість	202
Лак: покривна здатність	191	середня молекулярна маса	202
Магнію оксид	45	ступінь ствердіння	199
Міді сульфат	165	фізико-механіч. властивості	200
Мікроскоп:		Поглинання:	
бактеріальність сировини	26	аміносмол	139
будова	13	полімерів	138
готування препаратів	18	Покриття:	
ступінь знежирювання	56	бензостійкість	210
поділу пучків	100	водостійкість	210
продубленості дерми	103	липкість	217
фарбування зрізів	22	маслостійкість	210
Натрію: гексафторсилікат	49	міцність забарвлення	208
гідрокарбонат	109	стійкість до згинання	206
гідроксид	199	тертя	207
гідросульфід	41	старіння	217
дихромат	72	термомеханічна	205
карбонат	40	товщина	204
сульфід	47	Пом'якшувач:	
сульфіт	41	панкреатин	62
тіосульфат	42	підшлункова залоза	62
форміат	111	протосубтилін ГЗх	63, 66
хлорид	39, 69	Протравлювання	165
Нітроемаль:		Сечовина	113
покривна здатність	191	Сировина:	
світлостійкість	192	бактеріальність	24
термостійкість	191	вологість	6
число ізоціанатне	193	жирові речовини	11
Напівфабрикат і шкіра:		зола та хлорид натрію	10
ξ-потенціал	179	карбонат натрію	11
крайовий кут змочування	178	консервувальні речовини	9
контроль нейтралізації	171	ступінь обводнення	55
об'ємний вихід	172	усолення	8
об'ємне поглинання води	179	Стойкість забарвлення до:	
основність на волокні	102	дії розчинників	164
світла	276, 281	модуль пружності	232
прання	163	намокання	268
тертя	162, 259	об'ємний вихід	172

хімічного чищення	164	опір роздиранню	240
Температура зварювання	100	стиранню	244, 246
Трилон Б	29	паропроникність	271
Уротропін	112	повітропроникність	274
Фермент:		потостійкість	279
здатність амілолітична	50	проба на “кип”	317
мальтазна	51	пухлинуватість	249
Формалін	43	розподіл полімерів	172
Формальдегід	44, 135	розтягування одновісне	228
Хутро:		сферичне	238
готування до випробовування	225	середня проба	219
міцність влосини	252	стійкість гіротермічна	278
кушнірського шва	237	гідротермічна	278
лицьового шару	236	<i>хімічний склад</i>	
покриття	209	водовимивні речовини	315
шкірної тканини	258	волога	293
одновісне розтягування	228	голинна речовина	287
опір волосини	254	жирові речовини	311
середня проба	221	зола	295
теплозахисні властивості	284	оксид алюмінію	305
Шкала сірих еталонів	159	заліза	309
Шкіра та шкірна тканина:		титану	304
видовження	228	хрому	296
загальнен	234	цирконію	300
залишкове	234	цирконію і титану	305
водопромокання	264	в присутності хрому	303
водопроникність	264	полімери	314
вологовіддача	273	сірка вільна	317
вологовміст	271	щільність	260
гігроскопічність	273	Якісні реакції на:	
готування до випробовування	225	алюміній	95
деформація стиснення	250	барвники окислювальні	168
жорсткість і пружність	242	рослинні й синтетич. дубителі	116
зносостійкість	244	титан (IV)	90
кислотність	318	хром (VI)	73
ламкість	248	цирконій (IV)	85
межа міцності	233, 238		

ЗМІСТ

	ВСТУП.....	3
1	КОНТРОЛЬ ШКІРЯНО-ХУТРОВОЇ СИРОВИНИ.....	5
1.1	Визначення вологості.....	6
1.2	Визначення усолення.....	8
1.3	Визначення консервувальних речовин.....	9
1.3.1	Визначення золи та хлориду натрію	10
1.3.2	Якісне визначення карбонату натрію	11
1.4	Визначення жирових речовин.....	11
1.5	Гістолого-бактеріологічний контроль.....	12
1.5.1	Будова мікроскопа та робота з ним.....	13
1.5.2	Готування препаратів.....	17
1.5.3	Фарбування зрізів.....	20
1.5.4	Аналіз сировини.....	23
2	ХІМІКО-АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ.....	28
2.1	Аналіз промислової води.....	28
2.2	Відмочувально-зольні процеси.....	33
2.2.1	Аналіз хімічних матеріалів і технологічних розчинів.....	35
2.2.2	Контроль напівфабрикату.....	53
2.3	Переддубильно-дубильні процеси.....	57
2.3.1	Аналіз хімічних матеріалів і технологічних розчинів.....	58
2.3.2	Мінеральні дубильні сполуки.....	71
2.3.3	Контроль напівфабрикату.....	98
2.4	Фарбувально-жирувальні процеси.....	106
2.4.1	Аналіз нейтралізаторів.....	108
2.4.2	Рослинні й синтетичні дубителі.....	115
2.4.3	Наповнювально-додублювальні полімерні матеріали.....	134
2.4.4	Жирувальні матеріали.....	139
2.4.4.1	Фізичні методи аналізу	140
2.4.4.2	Хімічні способи аналізу	148
2.4.5	Органічні барвники	155
2.4.6	Контроль фарбувально-жирувальних матеріалів і отриманого напівфабрикату.....	171
2.5	Покривне фарбування.....	182
2.5.1	Плівкоутворювальні матеріали.....	182
2.5.2	Пігментні концентрати.....	186
2.5.3	Нітроемалі, лаки та розчинники.....	189

2.5.4	Покривні композиції.....	195
2.5.5	Вільні плівки.....	197
2.5.6	Контроль якості покриття.....	204
3	АНАЛІЗ ШКІРИ ТА ХУТРА.....	219
3.1	Відбирання середньої проби для аналізу.....	219
3.2	Фізико-механічні випробовування шкіри та хутра.....	224
3.2.1	Готування проби до випробовування.....	225
3.2.2	Механічні випробовування шкіри та шкірної тканини.....	227
3.2.3	Механічні випробовування волосяного покриву.....	252
3.2.4	Фізичні випробовування шкіри та шкірної тканини.....	260
3.2.5	Фізичні випробовування волосяного покриву.....	279
3.3	Хімічний аналіз шкіри та хутра.....	284
4	АНАЛІЗ СТИЧНОЇ ВОДИ.....	320
	ДОДАТОК А.....	330
	СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	332
	ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК.....	333

Навчальне видання

Данилкович Анатолій Григорович

**ПРАКТИКУМ
З ХІМІЇ І ТЕХНОЛОГІЇ
ШКІРИ ТА ХУТРА**

Видання друге,
перероблене і доповнене

Літературний редактор:

Олексій Федотович Пінчук, канд. філолог. наук,
член-кореспондент УАННП

Підп. до друку 18.04.06 р. Формат 60×84 1/16. Папір офс. Гарнітура Times.
Друк офсетний. Умовн. др. арк. 19,995. Облік.-вид. арк. 18,36
Тираж 300. Зам. 6-344. Ціна договірна.

Віддруковано в друкарні „Видавництво „Фенікс”
03680, м. Київ, вул. Шутова, 136, т. 501-93-01
Св-во ДК 271 від 07.12.2000 р.

ПРОДУКЦІЯ ШКІРЯНОГО ЗАВОДУ «ЧИНБАР»

ІЗ 160 РІЧНОЮ ІСТОРІЄЮ

Таким підприємством є Київське ЗАТ «Чинбар» з системою управління якістю згідно отриманих сертифікатів – міжнародного за № QSP-0048/04 і УкрСЕПРО за № UA2.034.1055, які підтверджують його відповідність міжнародному стандарту ISO 9001:2000 (ДСТУ ISO 9001-2001) та стандартам, чинним в Україні. Про високий технологічний та організаційний рівень функціонування підприємства свідчить реалізація 70 % обсягу його продукції на внутрішньому ринку і експортування 30 % в країни СНГ та Європи.

Модернізація підприємства з використанням обладнання провідних фірм Німеччини, Італії, Іспанії, Чехії з сучасними системами керування дала змогу зорієнтувати інноваційно-технологічну політику на виробництво широкого асортименту якісних шкір:

- хромових для верху взуття модельного, спеціального, військового та для виробів галантерейних, меблевих, одягових, ремінних;
- рослинного дублення для низу взуття та для виробів галантерейних, протезно-ортопедичних, ремінних;
- юхтових для взуття робочого і спеціального;
- спилкових для взуття;
- підкладкових.

Асортимент хромових шкір для верху модельного взуття постійно оновлюється. Впроваджено нові методи виробництва юхтових шкір. Поряд з традиційною юхтою для верху робочого взуття цвяхового методу кріплення запропонована юхта із зменшеним вмістом жиру для клеєпрошивного кріплення.

Для елітного спеціального військового взуття запропонована шкіра поліпшеної якості – *Водограй*, яка не пропускає вологу протягом мінімум трьох годин. Вона може бути також використана у виробництві взуття для екстремальних видів спорту та відпочинку (рибальства, мисливства) та високоякісного повсякденного взуття – дитячого, жіночого, чоловічого.

Для підприємств протезно-ортопедичної галузі пропонується екологічно чиста шкіра (рослинного дублення), велюр протезний, лимарно-сідельна, облямовочна, сирець.

Шкіри для низу взуття та устілкові випускаються різних товщин і конфігурацій – вороток, пола, половинка, чепрак. З метою зниження вартості взуття підприємством пропонується спилок для верху і підкладки дитячого взуття.

Вторинною продукцією заводу є клей міздраний, що використовується у абразивних, картонажних, будівельних виробництвах.