

Научный журнал «Костюмология» / Journal of Clothing Science <https://kostumologiya.ru>

2022, №1, Том 7 / 2022, No 1, Vol 7 <https://kostumologiya.ru/issue-1-2022.html>

URL статьи: <https://kostumologiya.ru/PDF/21TLKL122.pdf>

Ссылка для цитирования этой статьи:

Ахвердиев, Р. Ф. Разработка технологии производства эксклюзивной кожи из шкур камбалы с заданными свойствами / Р. Ф. Ахвердиев // Костюмология. — 2022. — Т. 7. — № 1. — URL: <https://kostumologiya.ru/PDF/21TLKL122.pdf>

For citation:

Ahverdiev R.F. Development of technology for the production of exclusive leather from flounder skins with desired properties. *Journal of Clothing Science*, 1(7): 21TLKL122. Available at: <https://kostumologiya.ru/PDF/21TLKL122.pdf>. (In Russ., abstract in Eng.).

Ахвердиев Рустем Фахратдинович

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия
Доцент
Кандидат технических наук
E-mail: rust123@rambler.ru

Разработка технологии производства эксклюзивной кожи из шкур камбалы с заданными свойствами

Аннотация. Кожа из шкур рыб отличается высокими эстетическими характеристиками, что позволяет использовать ее в производстве эксклюзивных изделий. В то же время, ее потребительские свойства, в частности, прочностные характеристики не уступают козам из традиционного сырья. Однако, до настоящего времени нет разработанной технологии, которую можно применять для производства кож из шкур рыб и изготовления из нее изделий легкой промышленности. Данное исследование имеет целью разработку технологии производства кож из шкур морских и речных рыб с использованием плазменной модификации, что не только расширит ассортимент выпускаемых кож и изделий из нее, но и позволит решить экологическую проблему утилизации части отходов рыбоперерабатывающей отрасли, которые станут сырьем для кожевенного производства. В качестве объекта в данном исследовании рассмотрена шкура камбалы. В связи с тем, что основную часть шкуры рыб представляют собой протеиноиды (белки, родственные коллагену), в работе в качестве критерия плазменного воздействия на шкуру камбалы выбран показатель температура сваривания, так как он характеризует степень структурированности волокон и определяется по температуре перехода белка от фибриллярной формы к глобулярной в водной среде. В процессе исследования установлено, что в результате плазменной модификации шкур камбалы происходит разделение структуры дермы, в результате чего отмочно-зольные и преддубильные процессы протекают более эффективно, что способствует лучшей диффузии и связыванию дубителя в процессе дубления. Кожа, полученная с применением плазменной обработки, обладает повышенными прочностными и гигиеническими показателями.

Ключевые слова: кожа из шкур рыб; плазменная модификация; структура дермы; прочностные характеристики; гигиенические показатели

Еще в период неолита, в местностях, расположенных вблизи крупных рек и морей, богатых рыбой, жизнедеятельность племен непосредственно была связана с рыбной ловлей. Исследователи утверждают [1], что несмотря на то, что в силу своей биоразлагаемости, изделия

из кожи рыб не сохранились в археологических находках данного периода, по косвенным доказательствам, таким как инструменты для выделки, можно утверждать, что данный материал использовался повсеместно не только для одежды и обуви, но и для бытовых предметов, которые находят при раскопках более поздних периодов. При этом применение кож из шкур рыб, как отмечают историки, разнится от вида рыбы. Так, кожа кеты отличается универсальностью в использовании, из нее изготавливалась и повседневная одежда, верх обуви, рукавицы и даже палатки. Более толстые и грубые кожи, как у сома, шли на низ обуви, упряжи, ножны. Зарубежные исследователи отмечают, что кожа из шкур акулы отличается прочностью и уникальной мелкозернистой поверхностью, что позволяло использовать ее для обуви воинов, а также для ножен холодного оружия [2]. А вот кожа из шкур сазана, в связи с особой фактурой и способностью к отбеливанию, использовалась для торжественных случаев. Отмечается [3], что кожа из шкур рыб обладает уникальным комплексом свойств, так, при своей легкости, она устойчива к воздействию воды и способна сохранять тепло, что обеспечивает комфорт при эксплуатации одежды и обуви из нее.

Следует отметить, что в настоящее время, кожа из шкур рыб с успехом выделывается для производства различных изделий, отличающихся высокими эстетическими и эксплуатационными характеристиками. В силу особенностей фактуры поверхности, малого веса и легкости в окрашивании, данные кожи составляют конкуренцию козам пресмыкающихся, рептилий и птиц.

При этом, сырьем для производства кож из шкур рыб служит не только добытая в открытых водоемах, но и выращиваемая рыба, такая как тилапия и лосось, изделия из которых в настоящее время создают модные дизайнеры. Однако и в западных странах, данный вид сырья считается инновационным и используется в узком сегменте производства эксклюзивных изделий. Замечено, что при промышленном производстве кож из шкур рыб возникают проблемы, связанные с ее малыми размерами, что больше располагает изготавливать из них кожаные изделия, однако, при правильном построении шаблонов и подборе кож в набор для одного изделия возможно изготовление не только обуви, но и верхней одежды. Чему способствует тот факт, что кожа из шкур рыб кроме всего отличается высокими физико-механическими характеристиками, равномерными по всем топографическим участкам шкуры, что связано с особенностями ее строения.

Основное отличие строения дермы рыб и млекопитающих состоит в более четкой ориентированности волокон в трех взаимно-перпендикулярных направлениях, при этом, более тонкие и извитые продольные волокна пронизаны более толстыми поперечными волокнами на подобии арматуры, что позволяет исследователям сравнивать данный материал с природным биополимерным композитом [4; 5]. Такое строение обусловлено тем, что кожа рыбы помимо защитной выполняет так же и опорно-двигательную функцию. Данная особенность обеспечивает не только высокую прочность готовых кож из шкур рыб в различных направлениях и на различных топографических участках, но и хорошие упругоэластические свойства, а также высокую износостойкость [6; 7].

В нашей стране добывается и перерабатывается большое количество рыбы, при этом, в связи с отсутствием промышленной технологии выделки и отделки, ее кожа, в лучшем случае используется для производства комбикорма, а чаще всего подлежит захоронению.

Для решения данной проблемы, в работе предложено применение неравновесной низкотемпературной плазмы (ННТП) для целенаправленного регулирования в процессе выделки как технологических, так и потребительских свойств полученных кож. В предыдущих работах рассмотрено влияние ННТП на кожи из шкур судака, сазана [8], форели [9] и кеты [10]. В данном исследовании в качестве объекта выбрана кожа из шкур донной рыбы — камбалы. Особенность данного вида сырья, прежде всего в уникальной фактуре и форме, позволяющей

строить шаблоны деталей верхней одежды, а также более высокой плотности, в сравнении со шкурами речных рыб.

Технология выделки кож из шкур млекопитающих представляет собой выполнение процессов и операций в определённой последовательности, при этом в технологии принято выделять отмочно-зольные, преддубильно-дубильные, красильно-жировальные и отделочные процессы и операции.

Целью проведения отмочно-зольных процессов и операций является получение голя — шкуры без волосяного покрова. Отличительной чертой проведения процесса зольения шкур камбалы от шкур млекопитающих является пониженное содержание сульфида натрия, который, при контакте с влажным воздухом выделяет сероводород, имеющий неприятный запах тухлых яиц. Сульфид натрия в основном воздействует на дисульфидные связи в кератине (основной белок волоса), разрушает их, вызывая либо ослабление связи волоса с кожей, либо полную деструкцию волоса. В связи с тем, что в шкуре камбалы отсутствует волосяной покров использование сульфида натрия ограничивается расходом $0,6 \text{ г/дм}^3$. Под действием зольной жидкости происходит и растворение межволоконных белков (альбуминов, глобулинов, мукоидов, муцинов), при этом повышается пористость кожи. Качество проведения процесса зольения влияет на такие свойства готовой кожи как прочность при растяжении и влагоемкость. Прочность у кож, подвергшихся интенсивному действию зольной жидкости, всегда меньше. Это связано с разрушением при такой обработке внутримолекулярных связей в главной цепи.

Преддубильно-дубильные процессы направлены на дальнейшую подготовку голя к процессу дубления. При этом в технологии производства кож из шкур млекопитающих предусмотрен процесс мягчения, который заключается в применении, как правило, ферментов поджелудочной железы с целью удаления продуктов распада белков из волосяных сумок. Отсутствие волосяного покрова и как следствие и волосяных сумок в шкурах камбалы исключает необходимость использования этого процесса. Также отличительной чертой преддубильных процессов шкур камбалы является использование в процессе пикелевания алюминиевых квасцов, а не кислоты, как для шкур млекопитающих, что позволяет более «мягко» придать необходимую кислотность голю перед процессом дубления. В процессе обработки шкур пикельным раствором происходит разделение волокон кожи на более мелкие структурные элементы, способность волокон к склеиванию снижается, и кожа становится более подвижной и пластичной.

Дубление голя из шкур камбалы осуществляется, как и шкур млекопитающих, с использованием хромового дубителя при расходе $1,5 \%$ считая на оксид хрома. Связывание соединений хрома происходит преимущественно по карбоксильным и аминным группам находящихся в боковой цепи. При этом могут образовываться координационные водородные и ионные связи. Эти прочные связи под действием воды не разрушаются, они обуславливают необратимое связывание дубящих соединений хрома с коллагеном. Дубленный полуфабрикат в отличие от голя обладает: повышенной жесткостью, за счет образования дополнительных сшивок снижающих подвижность макромолекул коллагена кожи; увеличенной прочностью, износостойкостью, термостойкостью, пористостью, формоустойчивостью полуфабриката.

Красильно-жировальные процессы начинаются с процесса додубливания, который проводится с целью повышения температуры сваривания полуфабриката и подготовки к процессам крашения и жирования, проходящих при повышенной температуре, порядка 65°C . Дальнейшая нейтрализация проводится для удаления из полуфабриката избытка кислоты и солей, для обеспечения хорошей связи красителей и жирующих составов. Процессы крашения и жирования полуфабриката из шкур камбалы не имеют принципиальной разницы с крашением полуфабриката из шкур млекопитающих. Однако необходимо отметить, что природная окраска половинок шкуры камбалы имеет разный цвет, поэтому окрашивание в одной ванне не

позволит достичь одинакового окрашивания всей шкуры, исключение составляет только крашение в черный цвет.

В связи с тем, что мерия краста из шкур рыб имеет экзотический рисунок классическая схема покрывного крашения, в большинстве случаев, не применяется и на поверхность краста наносится только заключительное покрытие в виде водного лака с целью придания блеска, защиты поверхности кожи от загрязнений и дальнейшей легкой чистки кожаных изделий при их эксплуатации [11].

Работа, направленная на разработку технологии производства кожи из шкур морских и речных рыб, позволит решить и экологическую задачу, так как отходы рыбной промышленности будут идти на кожевенное производство, что расширит ассортимент выпускаемой продукции.

В качестве объекта исследования рассмотрена шкура камбалы. В связи с тем, что основную часть шкуры рыб представляют собой протеиноиды (белки, родственные коллагену), в работе в качестве критерия плазменного воздействия на шкуру камбалы выбран показатель температура сваривания, т.к. он характеризует степень структурированности волокон и определяется по температуре перехода белка от фибриллярной формы к глобулярной в водной среде [2].

С помощью программы Статистика 10.01 определен оптимальный режим плазменной модификации шкур камбалы: мощность разряда 1,55 кВт, расход плазмообразующего газа аргона 0,04 г/с, давление в рабочей камере 26,6 Па, продолжительность обработки 3 минуты, частота генератора 13,56 МГц.

Шкуры камбалы подвергались плазменному воздействию в оптимальном режиме, после чего исследовано изменение степени структурированности коллагена после основных технологических процессов производства. Результаты по изменению температуры сваривания представлены на рисунке 1.

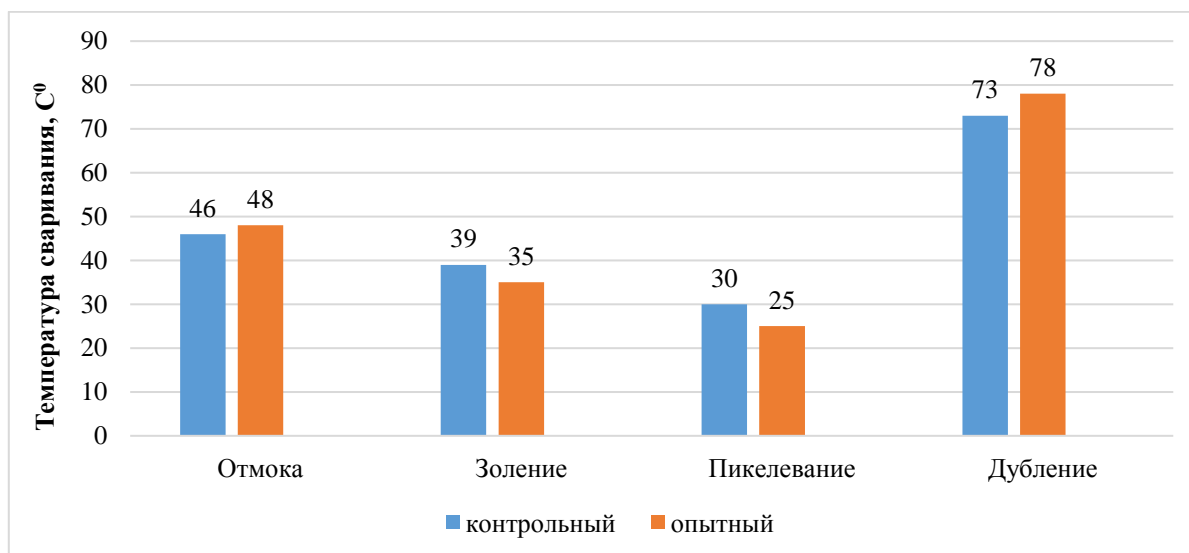
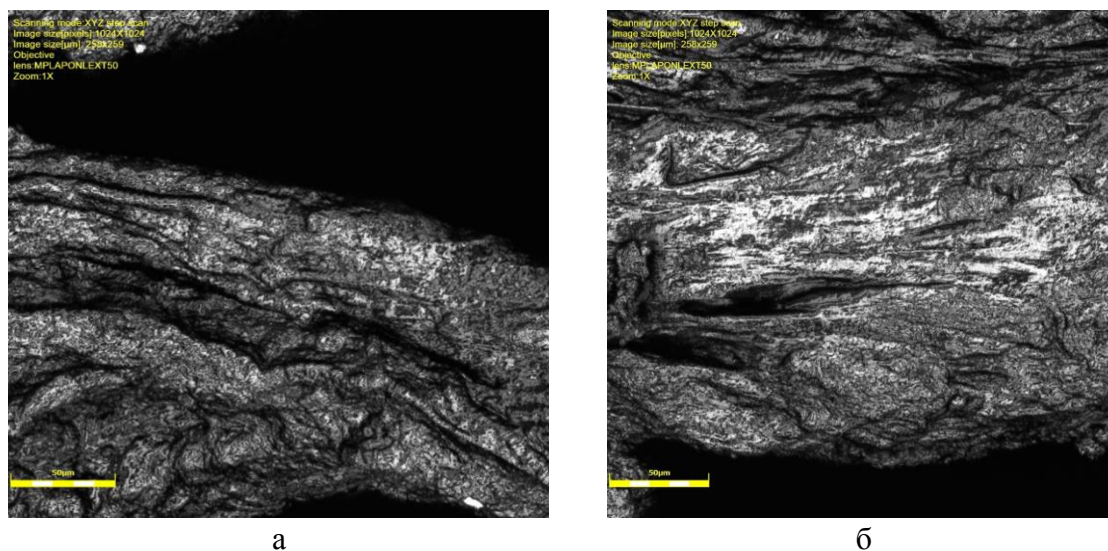


Рисунок 1. Изменение температуры сваривания шкур камбалы в основных процессах производства кожи

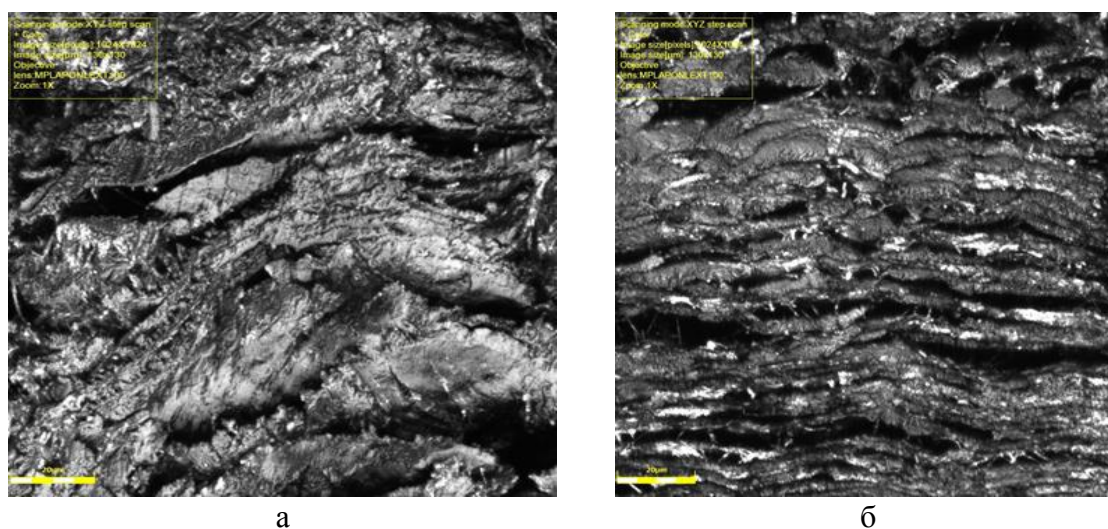
Отмочно-зольные и преддубильные процессы производства кож направлены на разделение структуры и удаление растворимых белков. На рисунке 1 видно более эффективное протекания данных технологических процессов при плазменной модификации шкур камбалы, что сопровождается снижением температуры сваривания опытного образца на 17 % относительно контрольного варианта. Разделение структуры и создание назора можно

фиксировать на микрофотографиях срезов голя, сделанных на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе отраженного света — Olympus LEXTOLS 4000 (рис. 2).



а б
Рисунок 2. Микрофотографии срезов голя из шкур камбалы после процесса золения: а — контрольный образец, б — опытный образец

Более эффективное разделение структуры в подготовительных процессах производства кож привело к качественному проведению процесса дубления, который направлен на фиксацию достигнутой разделённой структуры: температура сваривания опытного образца, согласно рисунку 1, повысилась относительно контрольного на 6 %. Наглядно структурирование дермы можно наблюдать на рисунке 3.



а б
Рисунок 3. Микрофотографии срезов полуфабриката из шкур камбалы после процесса дубления: а — контрольный образец, б — опытный образец

Лучшая диффузия и связывание дубителя с активными центрами белка опытных образцов полуфабриката, фиксирующиеся в работе, не только численным увеличением показателя температуры сваривания, но и срезами дермы должны способствовать получению кожи с повышенными эксплуатационными характеристиками. В связи с этим, проведены исследования изменения прочностных свойств показателей кож до и после обработки плазмой. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Прочностные показатели кожи из шкур камбалы

Показатели	Образцы полуфабриката	
	контрольный	опытный
Предел прочности при растяжении, МПа	9,1	16,2
Относительное удлинение, %	48	57
Модуль упругости, Н/мм ²	8,2	6,3

Из значений, представленных в таблице 1 видно улучшение прочности кожи опытных образцов на 78 %, при этом наблюдается повышение удлинения на 19 % относительно контрольного варианта. Снижение модуля упругости опытных образцов кож на 23 % свидетельствует, о повышении тягучести кожи после плазменной обработки кожи, таким образом, кожа получается более прочная и мягкая.

Уникальность натуральной кожи заключается в возможности пропускать пары воздуха. В таблице 2 представлены результаты влияния плазменной модификации на гигиенические свойства кож.

Таблица 2

Гигиенические показатели кожи из шкур камбалы

Показатели	Образцы полуфабриката	
	контрольный	опытный
Гигроскопичность, %	8,5	10,3
Влагоотдача, %	10,6	11,5

Из значений, представленных в таблице 2 видно улучшение воздуходвижения в объекте исследования при плазменной обработке, т. к. гигроскопичность увеличилась на 21 %, а влагоотдача — на 8 %, фактически кожа лучше «дышит» обеспечивая отсутствие дискомфорта внутри обувного или одежного пространства.

Изменение прочностных, гигиенических свойств кожи связаны со структурной модификацией дермы. В таблице 3 представлены показатели пористости и объема пор опытных и контрольных образцов.

Таблица 3

Пористость и объем пор показатели кожи из шкур камбалы

Показатели	Образцы полуфабриката	
	контрольный	опытный
Пористость, %	12,52	15,98
Объем пор, см ³	0,025	0,032

Плазменная обработка шкур камбалы способствует увеличению пористости и объема пор на 28 %, следовательно, происходит перераспределение пористой структуры.

Таким образом, модификация шкур камбалы в потоке неравновесной низкотемпературной плазмы приводит к разделению структуры дермы, в результате чего отмочно-зольные и преддубильные процессы протекают более эффективно, что способствует лучшей диффузии и связыванию дубителя в процессе дубления. Кожа, полученная с применением плазменной обработки, обладает повышенными прочностными и гигиеническими показателями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глебова, Е.В. Изделия из рыбьей кожи как визуальный маркер этнической культуры коренных народов Нижнего Амура // Известия Лаборатории древних технологий. — 2019. — № 1(30), — С. 94–112.
2. Ehrlich, H. Fish Skin: From Clothing to Tissue Engineering. In: Biological Materials of Marine Origin. Biologically-Inspired Systems, vol 4. Springer, Dordrecht. 2015. Pp. 263–276 https://doi.org/10.1007/978-94-007-5730-1_6.
3. Лопатин, И.А. Гольды амурские, уссурийские и сунгарийские: опыт этнографического исследования. Владивосток: Тип. Управления внутренних дел, 1922. 371 с.
4. Ingram P., Dixon G. Fish skin leather: an innovate product. J Soc Leather Technol Chem. 1994. 79: 103–106.
5. Махоткина, Л.Ю. Использование нетрадиционных полимерных материалов природного происхождения в производстве изделий легкой промышленности / Л.Ю. Махоткина, Т.В. Жуковская, Л.М. Хузина // Вестник Казанского технологического университета. — 2012. — № 16. — С. 99–100.
6. Price, W.S. Value-added options: background research for development of appropriate adaptations to artisanal fisheries in the Tres Marias area of Brazil. Report prepared for World Fisheries Trust. In: World Fisheries Trust. — 2005. — 64 p.
7. Соколовский, А.Р. Исследование прочностных свойств рыбьих кож / А.Р. Соколовский, И.Ю. Соколовская // Научный журнал КубГАУ. — 2010. — № 62. — С. 70–77.
8. Тихонова, В.П. Разработка технологии производства кожи из шкур сазана и судака с использованием ННТП / В.П. Тихонова, Р.Ф. Ахвердиев, Д.К. Низамова, А.С. Матвеев // Вестник Казанского технологического университета. — 2016. — № 18. — С. 110–112.
9. Рахматуллина, Г.Р. Технология производства кожи из шкур форели с использованием неравновесной низкотемпературной плазмы / Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев, Д.К. Низамова, В.П. Тихонова // Вестник Казанского технологического университета. — 2016. — № 22. — С. 97–99.
10. Тихонова, В.П. Исследование влияния неравновесной низкотемпературной плазмы на отмочно-зольные процессы производства кожи из шкур кеты / В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев, А.В. Баширова // Вестник Казанского технологического университета. — 2017. — № 16. — С. 51–53.
11. Абдуллин, И.Ш. Исследование влияния неравновесной низкотемпературной плазмы на структуру дермы полуфабриката из шкур речных рыб: сазана и судака / И.Ш. Абдуллин, В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Р.Ф. Ахвердиев, О.В. Артемьева, Д.К. Низамова // Вестник Казанского технологического университета. — 2014. — № 1. — С. 75–77.

Ahverdiev Rustem Fahrattinovich

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia
E-mail: rust123@rambler.ru

Development of technology for the production of exclusive leather from flounder skins with desired properties

Abstract. Leather from fish skins has high aesthetic characteristics, which allows it to be used in the production of exclusive products. At the same time, its consumer properties, in particular, strength characteristics are not inferior to leathers made from traditional raw materials. However, to date there is no developed technology that can be used for the production of skins from fish skins and the manufacture of light industry products from it. This study aims to develop a technology for the production of skins from the skins of sea and river fish using plasma modification, which will not only expand the range of manufactured leathers and products from it, but also solve the environmental problem of recycling part of the waste from the fish processing industry, which will become raw materials for leather production. The skin of a flounder is considered as an object in this study. Due to the fact that the main part of the skin of fish are proteinoids (proteins related to collagen), in the work, the welding temperature indicator was chosen as a criterion for plasma exposure to the skin of flounder, since it characterizes the degree of fiber structuring and is determined by the transition temperature of the protein from fibrillar forms to globular in the aquatic environment. During the study, it was found that as a result of plasma modification of flounder skins, the structure of the dermis is separated, as a result of which the soaking-ash and pre-tanning processes proceed more efficiently, which contributes to better diffusion and binding of the tanning agent during tanning. Leather obtained with the use of plasma treatment has increased strength and hygienic characteristics.

Keywords: leather from fish hide; plasma modification; structure of the dermis; strength characteristics; hygienic indicators