

После завершения процесса пикилевания (квашения) при выделке шкур вследствие воздействия различных кислот на белки кожной ткани шкур их структура меняется. У правильно пропикилёванных шкур появляется потяжка-способность вытягиваться в длину и ширину, появляется способность к лучшему проникновению вглубь тканей рабочих растворов

и различных веществ, что способствует так же в дальнейшем лучшему продубливанию и наполнению кожной ткани дубителем в последующей операции. Пропикилёванные и непродубленные шкуры имеют целый ряд недостатков-они имеют крайне низкую стойкость к различным химическим и температурным воздействиям (низкая температура свариваемости), их физические свойства быстро ухудшаются со временем, особенно под действием снега или дождя. Главной целью избежать всех этих недостатков как раз и является процесс дубления. Наибольшее применение получили неорганические соединения-соли хрома, железа, алюминия, циркония, титана и другие; органические-таннины, различные синтетические дубители, формальдегид и высоконепредельные жиры. Дубление при выделке шкур-достаточно сложный процесс, который может протекать как отдельно, так и одновременно с пикированием (совмещённое дубление). Начинается он с проникновения дубящих веществ в структуру белка коллагена, с которыми он впоследствии взаимодействует и образует прочные химические соединения в кожной ткани.

Одновременно в растворе дубителя взаимодействует и кератин волосяного покрова, однако в гораздо меньшей степени. После дубления коллаген приобретает новые свойства-повышается термостойкость, прочность, значительно уменьшается пористость кожной ткани, в среднем с 5 до 40%, увеличивается химическая стойкость, уменьшается набухание. Для различных видов сырья существуют различные степени продубливаемости, которые придают оптимальную потяжку, мягкость и усадку площади шкур во время их сушки. Наибольшее применение получили хромовое дубление, дубление алюмокалиевыми квасцами, хромциркониевое, формальдегидное (альдегидное) и таннидное дубление.

Проверка температуры сваривания шкур. По окончании дубления в процессе выделки производят проверку качества продубливаемости шкур

или проверку так называемой температуры свариваемости шкур. Для этого с более толстого участка шкуры, обычно с агузка отрезают небольшую полоску и срезают с неё волос, чтобы он в



дальнейшем не мешал. Затем её прикрепляют к кончику термометра, чтобы она не всплывала при погружении в раствор, погружают в ёмкость поставленную на печку для нагревания и следят за изменением её состояния после погружения в раствор. В тот момент когда она начнёт сжиматься, то есть сварится запоминают температуру-это и будет температурой сваривания.

Хромовое дубление начали широко применять для выделки шкур с 1930 года, хотя оно было изобретено ещё в 1848 году. Современные методы хромового дубления дают возможность получать меховые шкуры высокого качества, кожевой тканью соответствующей мягкости, разволокнённости и пластичности, хорошей устойчивостью против атмосферных воздействий и разрушения в процессе носки, с высокой температурой сваривания. Скорость связывания соединений хрома с коллагеновыми волокнами зависит прежде всего от основности хрома. Показателем последней является отношение гидроксильных групп OH , имеющихся в основной соли, к наибольшему количеству их, которое могло бы удерживать хром. Чем больше в хромовой соли групп OH , тем выше его основность.

В соли с формулой $\text{Cr}(\text{OH})_3$ основность составляет 100%, т.к. все три валентности хрома связаны с гидроксильными группами. В основной сернокислой соли хрома CrOHSO_4 этот показатель составляет 33,3%, т.к. из трёх валентностей только одна связана с группой OH . Между основностью и дубящими свойствами растворов основных солей хрома существует тесная связь. Соединения хрома низкой основности быстрее и легче проникают внутрь кожевой ткани, но не образуют прочного соединения с коллагеном. По мере повышения основности солей хрома возрастает их сходство с коллагеновыми волокнами, однако одновременно уменьшается скорость проникновения солей в кожевую ткань. Поэтому, чтобы получить равномерно продубленный полуфабрикат, на первом этапе дубления применяют низкоосновные соли хрома, затем постепенно повышают их основность.

Часто трёхвалентные соли получают из бихромата калия или бихромата натрия. При этом все расчёты ведут на содержание в астворе оксида хрома. Для приготовления хромового экстракта в качестве исходных материалов берут калиевый или натриевый хромпик. Приготовление экстракта заключается в превращении шестивалентного хрома в трёхвалентный. Концентрация серной кислоты может быть различной. В качестве восстановителей применяют глюкозу, патоку или глицерин. Для приготовления дубильного раствора хромпик мелко дробят и растворяют в горячей воде. Затем медленно добавляют серную кислоту. Необходимое количество её рассчитывают по формуле: $n = 133,3 - a$, где n - количество 100%-ой серной кислоты на 100 массовых частей хромпика; a - требуемая основность экстракта.

Пример: Сколько требуется серной кислоты для приготовления хромового экстракта с основностью 30%? $n = 133,3 - 30 = 103,3$ г на 100 г хромпика.

После добавления серной кислоты к кислому раствору хромпика постепенно добавляют при непрерывном помешивании восстановитель (глюкозу или прочее). Раствор сильно разогревается, вспенивается и выделяет большое количество газов, при этом окраска раствора меняется от красновато-оранжевой до зелёной, характерной для солей трёхвалентного хрома. Если зелёный экстракт не окрашивается в синий цвет при добавлении нескольких капель 10%-ого крахмала, то экстракт готов. Если образуется синяя окраска, то реакция не окончена и её надо продолжить. Приготовленный экстракт настаивают в течении суток.

Обычно раствор дубителя состоит из 4-10 г/л дубителя, 40-50 г/л соли. Рекомендуется дубитель вводить в раствор поэтапно частями, чтобы избежать поверхностного эффекта продубленности, когда чрезмерно продубленный верхний слой кожевой ткани

препятствует проникновению дубителя вглубь.

Дубление алюмо-калиевыми квасцами даёт мягкую эластичную кожу после выделки и хорошо укрепляет волос. Однако, со временем квасцы под действием осадков вымываются из шкуры и она раздубливается. Так же нежелательно использовать этот вид дубления для шкур, подготавливаемых к покраске, т.к. дубитель частично вымывается ещё на подготовительных операциях перед крашением. Поэтому для шкур идущих в покраску лучше применять другие виды дубления во время выделки шкур или комплексное дубление хромовыми и алюмокалиевыми квасцами одновременно. Для этого обычно готовят раствор: хромовые квасцы 3г/л, алюмокалиевые квасцы 10 г/л, соль 50 г/л. Обычно время дубления составляет 12-24 часа.

Хромцирконевое дубление. Кожи в результате цирконного дубления становятся белого цвета, светопрозрачные, повышенной плотности, при шлифовании на них образуется хороший ворс, не изменяющий своих свойств при носке. Отдельно цирконевое дубление не получило большого распространения в практике выделки мехового производства. Соли циркония применяют для дубления шубной овчины и получения мехового велюра. Циркониевые дубители используют в комбинации с соединениями хрома. Обычно используют соли хрома и циркония в комплексном дубителе 1:0,3-1:0,5, дающие хорошие результаты.

В результате хромцирконового дубления можно уменьшить дефекты шубных овчин таких, как отдушливость и морщинистость, повысить прочность связи между отдельными слоями дермы.

Альдегидное дубление(формальдегидное)-один из древнейших процессов. Первобытные люди дубили шкуры дымом, образуемым при сжигании трав и камыша.

Наибольшее дубящее действие из альдегидов формальдегид и глутаровый альдегид. Они имеют резкий неприятный запах, что требует хорошо оборудованной вентиляции при их использовании. Обычно применяют формалин-40%-ный водный раствор формальдегида. Во время дубления происходит химическое воздействие альдегида с основными группами белка-аминогруппами. При хранении формалин полимеризуется с образованием осадка. Для растворения последнего применяют метиловый спирт. Повышение температуры, разбавление водой, добавление кислоты или щёлочи замедляет полимеризацию формалина.

Шкуры формалинового дубления устойчивы против воздействия повышенной температуры, волосяной покров остаётся чистым и не изменяет своего цвета, выход площади шкур увеличивается на 3,5% по сравнению с хромовым дублением. Полуфабрикат устойчив против щелочей, сильных окислителей и восстановителей, которые используют в процессе хранения. Однако при формалиновом дублении могут снизиться прочность и растяжимость лицевого слоя, со временем теряется эластичность и растяжимость коллагена. Чтобы термостойкость и прочность кожаной ткани не изменялись, применяют комбинированный метод дубления, например хромформальдегидный, а так же используют жирующие материалы высокого качества. Обычно дубление формальдегидом в процессе выделки шкур продолжается 20-24 часа, хотя при этом основная масса формальдегида связывается с коллагеном в первые 30 минут. Однако полное связывание не заканчивается даже в течении месяца. Формалиновое дубление применяют так же при обработке бактериально заражённого сырья.

Для дубления обычно используют 30-40% раствор формальдегида (формалин). При pH выше 6-8,5 дубление проходит очень интенсивно, вследствие чего происходит так называемое мёртвое дубление (в кислой среде наступает раздубливание). Дубильный раствор состоит из 40-50 г/л соли и 1-5 г/л формалина, $t=26-28^{\circ}\text{C}$. Продолжительность всего процесса дубления составляет 24 часа. Через 4-5 часов после начала дубления pH раствора повышают до 6-7,5, добавляя бикарбонат натрия. На следующий день pH раствора доводят до 8,0-8,4 и спустя 20 мин заканчивают дубление.

Если формалиновое дубление проводят после пикеливания необходимо провести нейтрализацию в растворе бикарбоната натрия, 40 г/л соли в течении 1 часа при $t=26^{\circ}\text{C}$. Очень часто при выделке сырья или позже, возникает необходимость использовать [додубливание](#)

шкур. Т.е. в дополнительном процессе дубления с целью получения большей устойчивости сырья к различным воздействиям или повышения температуры свариваемости, которая бывает необходима для дальнейших процессов обработки (например покраски кислотными красителями).

Танниное (растительное) дубление является одним из первых видов дубления, которое применял человек, оно известно с незапамятных времён. Процесс дубления основан на воздействии дубильной кислоты на обрабатываемое сырьё, которую получают из растительных материалов путём вымачивания, кипячения и т. д. Наибольшую известность в нашей стране получило дубление дубовой и ивовой корой при выделке шкур, однако существует и множество других способов, которые широко использовали при выделке меха вплоть до 70-х годов прошлого века. Таннидное дубление в настоящее время используется преимущественно в небольших цехах или при выделке шкур в домашних условиях, в производственных масштабах практически нигде не используется или используется крайне редко. Более подробно о таннидном дублении читайте в следующей статье [Таннидное \(растительное\)](#)

[дубление. Основные виды и свойства используемые в меховом и кожевенном производстве](#)

Дубление хромпиком. Хромпик, являясь солью хрома, по своей природе не способен к продубливанию шкур. А для того, чтобы он стал дубителем и его можно было использовать, обычно из него готовят дубитель путём его восстановления. Однако, это делать совсем не обязательно. Всё дело в том, что в присутствии в его растворе таких солей, как гипосульфит или бисульфит, он приобретает способность дубления как хромовые квасцы (серноокислый хром). При этом цвет раствора хромпика меняется с оранжевого на зелёный.

Дубление шкур хромпиком при выделке. Вода-40-50 г/л, хромпик 3-5 г/л, дают пропитаться шкурам в течении часа, затем добавляют уксусную кислоту 96% 1,5-2 г/л, через 2-3 часа добавляют гипосульфит 3-5 г/л. Время дубления во время выделки обычно составляет 12 часов.

Следует отметить, что хромпик бывает двух основных видов - калиевый и натриевый. Оба этих вида хромпика имеют немного различные как физические свойства (один имеет более тёмный оранжевый цвет, чем другой), они так же немного различаются и по своим химическим свойствам.

