

Analiza nowych metod badań wybranych właściwości skór garbowanych oraz ich struktury

Analysis of new methods of testing selected properties of tanned leather and its structure

Katarzyna Ławińska*, Krystyna Kosińska

Instytut Przemysłu Skórzanego w Łodzi

Abstrakt

Prezentowana praca dotyczy analizy nowych metod badań skór garbowanych, ich struktury oraz niektórych właściwości kształtujących cechy użytkowe gotowego asortymentu. Przedstawione metody pomiarów właściwości i budowy skór są wynikami prac własnych i mogą stanowić wskazówkę do praktycznego wykorzystania. Do badania i obserwacji zmian zachodzących w strukturach włókien kolagenowych oraz wybranych właściwości skór garbowanych został wykorzystany układ 2 mikroskopów, grubościomierz magnetyczny oraz moduł do detekcji pierwiastków ciężkich firmy Olympus Polska Sp. z o.o..

Abstract

The paper presents an analysis of new methods of testing tanned leather, its structure and some of the properties that determine the usability characteristics of a finished product. The described methods of measuring the properties and structure of leather are a result of the authors' own research and may be applied in practice. A set of 2 microscopes, a magnetic thickness gauge and a heavy elements detection module by Olympus Polska Sp. z o.o. was used for the testing and observation of changes taking place in the structure of collagen fibres and selected properties of tanned leather.

Słowa kluczowe: skóra, garbarstwo, kolagen, mikroskop, grubościomierz magnetyczny;

Keywords: leather, leather manufacture, collagen, microscope, magnetic thickness gage;

1. Wstęp

W Polsce najbardziej rozwinięte branże przemysłu skórzanego to produkcja obuwia, garbarstwo i futrzarstwo. Skóry gotowe, będące surowcem dla części przemysłu obuwniczego, galanteryjnego, odzieżowego itp., powstają w wyniku wyprawy specyficznego surowca, jakim

* autor korespondencyjny: Katarzyna Ławińska: k.lawinska@ips.lodz.pl

jest skóra naturalna. Skóra ma strukturą wielowarstwową, złożoną głównie z włókien kolagenowych. Spełnia funkcję ochrony zwierzęcia przed wieloma czynnikami zewnętrznymi. Chroni organy wewnętrzne przed urazami mechanicznymi (uderzenia), spełnia rolę przewodnika bodźców zewnętrznych (ból, zimno, gorąco). Jej włókna są zorientowane w różnych kierunkach i płaszczyznach zapewniając dużą wytrzymałość na rozciąganie. Struktura skóry w poszczególnych warstwach jest zróżnicowana i uzależniona od spełnianej funkcji życiowej.

Podmiotem wyprawy skór w przemyśle garbarskim jest tkanka kolagenowa głównej warstwy skóry tj. skóry właściwej. Celem wyprawy jest przemiana nietrwałej skóry surowej w wyrób gotowy o zwiększonej odporności na czynniki zewnętrzne, przy jednoczesnym zachowaniu naturalnych cech wynikających ze specyficznej budowy tkanki skórnej (np. luźne ułożenie pęczków włókien i wynikająca z tego porowatość skóry sprzyja dobrym właściwościom higienicznym produktu gotowego). Podstawowymi procesami produkcyjnymi są procesy chemiczne oraz obróbka skór, do której zalicza się wiele operacji mechanicznych [1]. Procesy te zabezpieczają przed destrukcją skór oraz służą nadaniu im cech charakterystycznych dla określonego asortymentu gotowego [2]. Rozwój metod wyprawiania skór wiąże się z wykorzystywaniem coraz większej liczby różnego rodzaju związków chemicznych zwłaszcza pochodzenia organicznego [3, 4]. Substancje te nadają gotowym wyrobom specyficzne właściwości, których nie można uzyskać przy zastosowaniu tradycyjnych związków garbujących pochodzenia roślinnego. Za podstawę podziału skór gotowych można przyjąć różne kryteria [5] np. rodzaj surowca użytego do produkcji (skóry bydlęcę, cielęcę, końskie itp.), sposób wyprawy (roślinny, mineralny, itp.), przeznaczenie skór gotowych (skóry obuwienne, rymarskie, techniczne itp.).

Oceniając jakość i wartość użytkową skóry gotowej konieczne jest wykonanie oceny organoleptycznej oraz badań laboratoryjnych, określających fizyczne i chemiczne właściwości skór. Badania organoleptyczne dokonywane są za pomocą wzroku oraz dotyku i mają na celu stwierdzenie m.in. cech zewnętrznych skóry gotowej, czy ustalenie ilości wykrytych wad i uszkodzeń. Badając organoleptycznie jakość i wartość użytkową skóry można przeanalizować wygląd zewnętrzny skóry (lica i mizdry), np. barwę, grubość, elastyczność, ścisłość i równomierność wygarbowania. W trakcie badań laboratoryjnych określone są wielkości poszczególnych parametrów fizycznych i chemicznych. Wielkości poszczególnych parametrów dla różnych asortymentów skór określone są w normach przedmiotowych. Metody oraz warunki badań poszczególnych właściwości skór określone są normami np. wyznaczenie

siły rozdierającej PN-EN ISO 3377-1:2012 [6], badania odporności barwy na tarcie PN-EN ISO 11640:2013-05 [7], wyznaczenie wydłużenia trwałego PN-EN ISO 17236:2016-06 [8] i inne. Literatura przedmiotu podaje szereg dodatkowych metod umożliwiających badanie właściwości i struktury skór. Wykorzystanie skaningowego mikroskopu elektronowego z detektorem EDX w badaniach próbek skór zabytkowych przedstawiono w pracy [9]. Autorzy tej pracy stwierdzają przydatność analizy SEM-EDX w badaniach konserwatorskich tj. przy identyfikacji rodzaju garbowania skóry, analizie innych składników pierwotnych skóry, analizie składników wtórnych skóry w postaci zanieczyszczeń, czy analizie stopnia degradacji skóry i wielu innych. Taka analiza stwarza duże możliwości w określaniu składu pierwiastkowego próbek, jak np. uzyskania tzw. map rozmieszczenia pierwiastków.

W technologii wyprawy skór stosowane są różne substancje chemiczne i środki pomocnicze, których zastosowanie wywiera wpływ na jakość skóry gotowej i wielkości parametrów chemicznych, fizycznych, higienicznych [10]. W procesie odwłazniania/wapnienia poprzedzającym i przygotowującym skórę do procesu garbowania, nadal powszechnie stosowany jest siarczek sodu i wodorotlenek wapnia. W trakcie tego procesu następuje ubytek białek niekolagenowych wywierający znaczny wpływ na jakość skór wygarbowanych [11-13]. Badania chemiczne skór, wykonywane na różnych etapach ich wyprawy, obejmują m.in. zawartość suchej masy-metodą suszarkową, zawartość białka ogółem metodą Kjeldahla, zawartość kolagenu kolorymetryczną metodą Neumana i Logana, a zmodyfikowaną przez Leacha [14], sumę białek wymywalnych ze skóry (ilościową metodą mikrobiuretową) [15], zawartość tłuszczu ekstrakcyjną metodą Soxhleta za pomocą eteru naftowego oraz zawartość składników mineralnych przez spopielenie próbki skóry, temperatura skurczu skóry i wiele innych. Wykonywane badania chemiczne i fizyczne pozwalają śledzić w skórkach zmiany, zachodzące w trakcie procesów wyprawy, wywierające wpływ na jakość uzyskiwanego produktu gotowego. Kolagen, stanowiący główny komponent skóry właściwej, jest bardzo rozpowszechnionym białkiem zwierzęcym wykorzystywanym również poza przemysłem skórzanym. Właściwości biologiczne, nietoksyczność kolagenu sprawiają, że jest on szeroko stosowany m.in. w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym oraz medycynie estetycznej, co skutkuje licznymi publikacjami na ten temat. Istnieje wiele prac dotyczących badań właściwości kolagenu. Intensywny rozwój znaczenia i wykorzystywania kolagenu ssaków oraz kolagenu z ryb generuje badania i prace z tego obszaru. Właściwości preparatów kolagenowych ze skór ryb pozyskiwanych metodą kwaśnej hydratacji przedstawiono w pracach [16-18]. Oznaczenie składu aminokwasowego kolagenu przeprowadzono przy użyciu automatycznego

analizatora aminokwasowego, zaś pomiar temperaturowej zależności przewodności elektrycznej właściwej wykonano metodą dwuelektrodową. W badaniach dotyczących wpływu oddziaływania N-Nitrozodimetyloaminy (NDMA) z kolagenem typu I [19] wykorzystano m.in. badania spektrofotometryczne. Badania wpływu promieniowania laserowego na cienkie błony kolagenowe, oparte na spektroskopii ramanowskiej oraz spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni, analizują widma Ramana oraz widma FTIR-ATR [20, 21].

Ponieważ produkty ze skóry towarzyszą człowiekowi w życiu codziennym ocena ich właściwości jest zagadnieniem ważnym. Właściwości skóry gotowej kształtowane są na każdym etapie jej wyprawy. Użyte środki chemiczne oraz warunki procesowe wyprawy skór (warsztat mokry, dział garbowania, dział wykończania kąpielowego, dział wykończenia suchego) kształtują jej cechy użytkowe. Rynek oferuje nowe rozwiązania, aparaty i metody umożliwiające badanie wybranych właściwości i budowy skór na każdym etapie jej wyprawy.

2. Materiały i metodyka badań

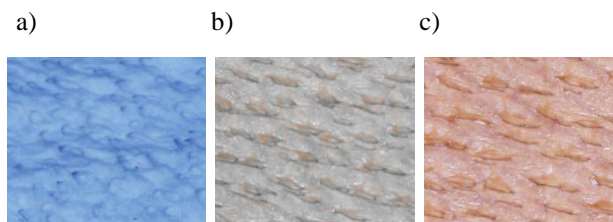
Do badań użyto skór gotowych garbowanych różnymi metodami (w tym garbowanych roślinnie) oraz ich półproduktów (wet-blue). Wykorzystano również kolagen w wodnym roztworze buforu słabego kwasu organicznego (cytrynowego) firmy Proteina Wytwórnia Naturalnych Białek S.C. Odpowiednio przygotowane wcześniej próbki skór poddano analizie mikroskopowej. Do oceny właściwości i badań struktury skóry zastosowano mikroskop do prowadzenia pomiarów w 3D oraz mikroskop do prowadzenia obserwacji w świetle przechodzącym w jasnym polu, kontraście fazowym i polaryzacji, oraz we fluorescencji wzbudzanej światłem UV. Do wyznaczenia grubości oraz składu chemicznego skór wykorzystano urządzenia firmy Olympus Polska Sp. z o.o. tj. grubościomierz magnetyczny oraz analizator PMI Delta Classic.

3. Omówienie wyników badań

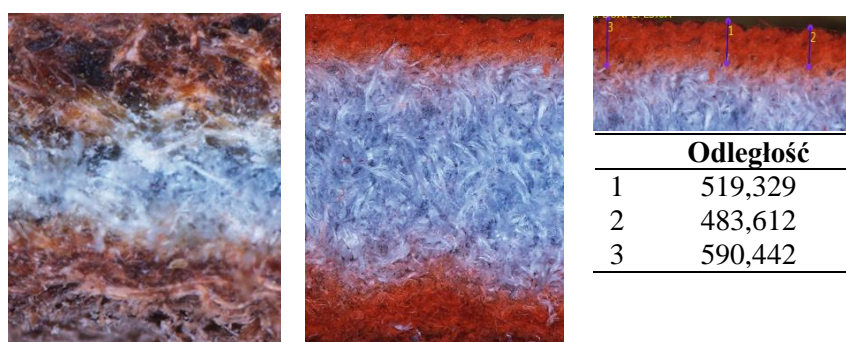
3.1. Pomiar mikroskopowy

Analiza obrazu mikroskopowego stwarza szereg możliwości w ocenie właściwości i zbadaniu struktury skór gotowych. Szczegółowy obraz struktury skóry może dać istotne informacje dla użytkowników skór gotowych oraz być praktyczną wskazówką do wykorzystania przy ocenie jej właściwości. Obraz mikroskopowy umożliwia ocenę istotnych z punktu widzenia użytkowania cech skór gotowych m.in. szczegółowe określenie powierzchni skóry, lica (rys. 1) w tym jej wad i uszkodzeń, analizę struktury poszczególnych warstw skóry

w jej przekroju poprzecznym lub wyznaczenie i zbadanie grubości warstwy wygarbowanej lub wybarwionej w przekroju poprzecznym próbki skóry (rys.2).



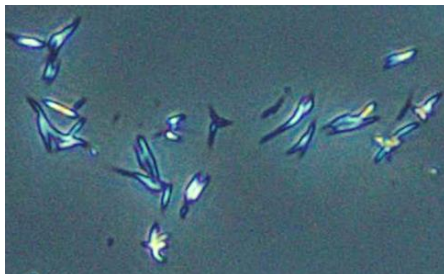
Rys. 1. Obserwacje powierzchni skóry (lino): a) wet-blue, b), c) skóra gotowa.



Rys. 2. Warstwy skóry w przekroju poprzecznym oraz badanie grubości warstwy skóry w przekroju poprzecznym.

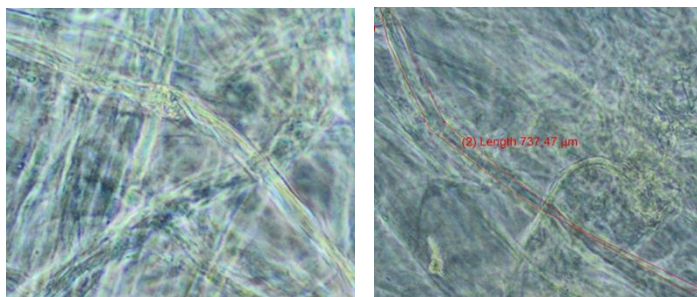
Lico to bardzo cienka, szklisto - błyszcząca błonka, która po wygarbowaniu tworzy zewnętrzną powierzchnię skóry. Gładkość lica decyduje o estetycznym wyglądzie wygarbowanej skóry. Jest subtelnym splotem cieniutkich włókienek skórzanych, które przechodzą w grube włókna w głębszych warstwach skóry. Mikroskopowe badania powierzchni skóry mogą znacznie ułatwić analizę uszkodzeń i wad w reklamacjach gotowych wyrobów skórzanych. W celu polepszenia wyglądu skór, zamaskowania drobnych uszkodzeń mechanicznych lica, uzyskania równomiernego zabarwienia, większej odporności np. na wilgoć, ścieranie, nakłada się na lico farby kryjące, lakier lub folie. Ponieważ struktura oraz właściwości skóry ulegają zmianom na każdym etapie wyprawy, istotne są również badania jej elementów. Skóra właściwa jest zbudowana z włókien białkowych, 99% masy tych włókien stanowi kolagen, reszta – elastyna i stanowi nieregularny splot pęczków włókien kolagenowych. Zastosowanie mikroskopu umożliwia m.in. zbadanie struktur kolagenu, analizę struktur w roztworach (rys. 3, 4) oraz zapis i obserwację zmian tych struktur w czasie. Ponadto można określić wymiary poszczególnych elementów włókien (powierzchnię, długość). Mikroskopowe badania struktury włókien kolagenowych umożliwiają zbadanie wpływu na

strukturę skóry różnego rodzaju czynników, jak np. promieniowanie UV, czy stosowanie repelentów. Kolagen jest białkiem wrażliwym niszczy go zbyt wysoka bądź zbyt niska temperatura, a także nadmiar promieniowania UV.



Rys. 3. Badanie struktur kolagenu w roztworze słabego kwasu organicznego.

Rys. 3 przedstawia struktury kolagenu tj. białko naturalne w roztworze słabego kwasu organicznego. Rozpuszczalny kolagen jest wodną dyspersją białka skóry cielęcej w buforze słabego kwasu organicznego. Charakteryzuje się wysoką zawartością aminokwasu - hydroksyproliny. Roztwór kolagenu będący substancją biologicznie czynną, znajduje zastosowanie w preparatach kosmetycznych i dermatologicznych. Po dodaniu do roztworu kolagenu repelentu (na bazie DEET –Diethyltoluamidum) następuje gwałtowne usieciowienie struktur kolagenu (rys. 4).



Rys. 4. Mikroskopowy obraz włókien kolagenowych; wymiarowanie elementów struktury kolagenu.

Białka włókniste, z wyjątkiem głównej części keratyny, pozostają w wygarbowanej skórze. Białka bezpostaciowe powinny być jak najdokładniej usunięte podczas operacji wstępnych przed garbowaniem. Podczas garbowania skór wraz z ubytkiem wody wzrasta zawartość procentowa białek włóknistych, a zwłaszcza kolagenu (w skórkach gotowych z garbowania chromowego osiąga 72%).

3.2. Pomiar grubości

Od grubości skóry surowej zależy w dużym stopniu jej przeznaczenie garbarskie, a od grubości skóry wyprawionej jej przeznaczenie użytkowe. Średnia grubość skóry po garbowaniu to ok. 5mm. Skóry meblowe mają najczęściej grubość 0,9-1,1mm (70%) lub 1,2-1,6mm. Grubość skóry zależy to rodzaju zwierzęcia. Pożądaną dla danego asortymentu grubość skóry uzyskuje się dzięki jej zdwojeniu, a czasami także ztrojeniu. Otrzymuje się „dwoinę” – warstwę od strony mizdry lub „troinę” – środkową część skóry. Częstym problemem spotykanym w praktyce jest pomiar grubości skór o znacznej powierzchni. Innowacyjnym rozwiązaniem tego problemu jest wykorzystanie grubościomierza magnetycznego. Urządzenie to szybko i precyzyjnie umożliwia pomiar grubości skór (bez ewentualnych odkształceń powstałych przy użyciu innych grubościomierzy). Pomiary są wykonywane za pomocą magnetycznej sondy umieszczonej po jednej stronie badanego materiału, a kulka (target) znajduje się po drugiej stronie (rys.5). Pomiary są wyświetlane na bieżąco, w czytelnej postaci cyfrowej. Takie rozwiązanie umożliwia badanie grubości skór na całej powierzchni (również w znaczącej odległości od ich krawędzi) oraz wychwycenie nierównomierności w grubości badanego materiału.



Rys. 5. Pomiar grubości skóry przy użyciu grubościomierza magnetycznego.

3.3. Badania składu pierwiastkowego skóry

Wyprawa skóry jest procesem złożonym, składającym się z wielu operacji technologicznych. W garbarniach obok podstawowego surowca, jakim są skóry, w czasie produkcji stosuje się różne kwasy, alkalia, sole, garbniki, barwniki, rozpuszczalniki [22]. Wyniki badań składu pierwiastkowego skóry, w tym zawartości metali ciężkich, są ważną informacją na temat metody wyprawy, zastosowanych czynników i środków chemicznych, a tym samym bezpieczeństwa jej użytkowania. Zastosowany w badaniach moduł do detekcji pierwiastków ciężkich (Si-PIN detektor, lampa 4W X-ray, max 200 μ A) daje możliwość

szybkiej analizy składu. Krótki pomiar trwający kilka sekund pozwala na zbadanie dużej liczby próbek w niedługim czasie. Przykładowe składy badanych próbek przedstawiono w tab. 1.

Tab. 1. Skład pierwiastkowy badanych próbek skóry.

Próbka	Pierwiastek	[ppm]	+/-
I	Cl	2716	563
	Ca	386	123
	Fe	48	4
	As	1,6	0,2
	Pb	-	< 1,6
II	Ca	1306	245
	Ba	1018	235
	Mn	831	60
	Ti	523	69
	Cu	110	6
III	Zn	11	3
	Ba	508	105
	Mn	295	26
	Ti	225	32
	Cu	24	3
	Zn	12,6	1,7
	As	2,3	0,3

Określenie zawartości metali i substancji szkodliwych jest bardzo ważne w odniesieniu do bezpieczeństwa stosowania gotowego asortymentu skórzanego np. w przypadku wyrobów skórzanych dla dzieci oraz wyrobów mających bezpośredni kontakt ze skórą ludzką (bezpodszewkowa odzież, rękawiczki itp.). Wartości dopuszczalne dla produktów kategorii I, które mają kontakt ze skórą stóp zostały określone m.in. w OEKO TEX Standard 100 i PN-EN ISO/IEC17025. Normy te podają dopuszczalne wartości m.in. dla Sb, As, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Hg (tab. 2). Zastosowanie modułu do detekcji pierwiastków w badaniach skór oraz innych materiałów jest alternatywą dla kosztownych i pracochłonnych badań laboratoryjnych.

Tab. 2. Dopuszczalne wartości pierwiastków wg OEKO TEX Standard 100.

Pierwiastek	Dopuszczalna wartość [mg/kg]
Sb	< 30
As	< 1,0
Pb	< 1,0
Cd	< 0,1
Co	< 4,0
Cu	< 50,0
Ni	< 4,0
Hg	< 0,02

4. Podsumowanie

Istnieje wiele metod i technik pomiaru właściwości i budowy skór wyprawianych. Wyniki badań mają bezpośrednie przełożenie na cechy użytkowe gotowego asortymentu. Ważne jest, aby mieć narzędzia umożliwiające szybkie określanie właściwości skór gotowych poprzez analizę jej budowy i składu na poszczególnych etapach procesów wyprawy, które umożliwią ingerencję i korektę procesów technologicznych w trakcie ich prowadzenia. Pozwoli to na bardziej efektywne sterowanie procesami i kształtowanie cech użytkowych produktów wykorzystywanych przez nas w życiu codziennym tj. obuwie, odzież, torby, meble i wiele innych.

Literatura

- [1] Persz T.: *Technologia wyprawy skór cz.I. Garbowanie*. Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 1977.
- [2] Kozar O., Ławińska K., Wionczyk B.: *Badania wpływu naturalnych napelnaczy mineralnych na właściwości skór wyprawionych przeznaczonych do produkcji obuwia bezpiecznego*, Technologia i Jakość Wyrobów, 61, 2016, str. 30 – 36.
- [3] Śmiechowski K., Żarłok J., Skiba J., Wardzińska E., Peneczek P.: *Możliwości zastosowania żywic epoksydowych w procesie wyprawiana skór*, Polimery, 54 (6), 2009, str. 466 – 472.
- [4] Ławińska K., Kosińska K.: *Environmentally-friendly leather dressing technology accounting for a reduction in waste water salinity and process water consumption: Innovative technologies and materials of leather and fur production: II International Scientific And Practical Seminar*, E.R. Mokrousova (red.), Kyiv National University of Technologies and Design, Kijów, 2016, str. 71 – 72.
- [5] Ciesielski J., Kaszuba Z.: *Skóry gotowe, materiałoznawstwo, przechowywanie i konserwacja*, Polskie Wydawnictwa Gospodarcze, Warszawa, 1954.
- [6] PN-EN ISO 3377-1:2012: *Skóra wyprawiona - Badania fizyczne i mechaniczne - Wyznaczanie siły rozdzierającej - Część 1: Rozdzieranie jednostronne*.
- [7] PN-EN ISO 11640:2013-05: *Skóra wyprawiona - Badanie odporności barwy - Odporność barwy na cykliczne tarcie ruchem posuwisto-zwrotnym*.
- [8] PN-EN ISO 17236:2016-06: *Skóra wyprawiona - Badania fizyczne i mechaniczne - Wyznaczanie wydłużenia trwałego*.
- [9] Koziolec T., Szczepańska G., Trykowski G.: *Examples of application of the SEM-EDX technique to examination of antique mineral tanned leathers*, Acta Universitatis Nicolai Copernici Toruń, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo, XLIV, 2013, str 261 – 280.
- [10] Kozar O., Sprynskyy M., Hrechanyk Yu., Ohmat O., Lawinska K., Rosul R., Himych V.: *Formation of leather biostability with the use of cationic polyelectrolytes*, Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2/6 (86), 2017, str.39 – 47.
- [11] Myjak W.: *Próby określenia zmian fizykochemicznych skór bydlęcych w procesach warsztatu mokrego*, Żywność, 3 (44), 2005, str. 264 – 273.
- [12] Döppert S.: *Wet-white Verfahren aus heutiger Sicht*, Das Leder, 12 (45), 1994, str. 272 – 282.
- [13] Fadel A., Speranza M.: *Hair recovery liming*, Leather, 41 (46), 1995, str. 33 – 35.
- [14] Hurych J., Chvapil M.: *Metody stanowieni hydroxyprolinu*, Kożarstwi, 12, 1962, 317.
- [15] Itzhaki R.F., Gill D.M.: *Oznaczenie białka metodą mikrobiuretową*, Anal. Biochem, 9, 1964, 401.

- [16] Gauza M., Kubisz L., Przybylski J.: *Properties of fish skin collagen obtained by acidic hydration method*, Nowiny Lekarskie, 79 (3), 2010, str. 157 – 162.
- [17] Nagai T., Suzuki N.: *Isolation of collagen from fish waste material – skin, bone and fins*, Food Chem., 68, 2000, str. 277 – 281.
- [18] Fernandes R.M.T., Couto Neto R.G., Paschoal C.W.A., et al: *Coolagen films from swim bladders. Preparation method and properties. Colloids and Surfaces B, Biointerface*, 62, 2008, str. 17 – 21.
- [19] Jaworska B., Kubisz L., Jaroszyk F., Przybylski J., Andrzejewski P.: *The preliminary result of studies on N-Nitrosodimethylamine – collagen interaction*, Annales Academiae Medicae Stetinensis, 53 (3), 2007, str. 53 – 56.
- [20] Wiśniewski M., Sionkowska A., Kaczmarek H., Lazare S., Tokarev V.: *Wpływ promieniowania laserowego na cienkie błony kolagenowe*, Polimery, 52 (7-8), 2007, str. 571 – 578.
- [21] Sionkowska A., Kamińska A., Miles C.A., Bailey A. J.: *Wpływ promieniowania UV na strukturę i właściwości kolagenu*, Polimery, XLVI (6), 2006, str. 379 – 389.
- [22] Domański W., Surgiewicz J.: *Zagrożenia chemiczne w przemyśle garbarskim*, Bezpieczeństwo pracy nauka i praktyka, 4, 2001, str. 6 – 9.