

ВЛИЯНИЕ ДОДУБЛИВАНИЯ ЦИРКОНИЕВЫМ ДУБИТЕЛЕМ НА СВОЙСТВА СРЕДНЕВЕКОВЫХ КОЖАНЫХ КНИЖНЫХ ПЕРЕПЛЁТОВ МАТЕНАДАРАНА

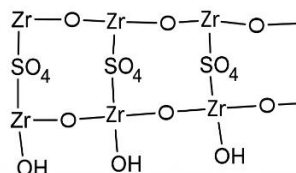
Г.А. Элиазян¹, С.М. Маркарян², А.К. Хорозян¹

¹Институт древних рукописей (Матенадаран)

²Национальный аграрный университет Армении

Кожи циркониевого дубления отличаются высокой светопрочностью, повышенной плотностью, влагоустойчивостью и стойкостью к старению. Дубление соединениями циркония обеспечивает хорошее формирование объёма дермы, придавая ей высокую степень сопротивления при высушивании: гидротермическая устойчивость кожи при таком дублении достигает 98%.

Изучение дубящего действия циркониевых комплексов и их строения целесообразно начинать с сульфата циркония. Литература, посвящённая сульфатам циркония, содержит многочисленные данные о соединениях различного состава с разными соотношениями SO_4 : Zr. Сульфат циркония при соотношении SO_4 :Zr = 1:2 имеет формулу $[\text{Zr}_2\text{SO}_4 \cdot \text{O}_2(\text{OH})_2]_n \cdot m(\text{H}_2\text{O})$ и представляет собой белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде. Предполагаемая формула данного соединения приведена ниже:



Содержание циркония в соединении с высокой растворимостью достигает 37...39%.

Таким образом, многочисленные исследования подтверждают, что сульфатные группы, связанные с цирконием, представляют собой координированные сульфат-группы. При сульфатциркониевом дублении сульфатная группа проникает глубоко в слои дермы и фиксируется решёткой коллагена кожи.

Обычно подготовка к дублению, то есть пикелевание при хромовом дублении, проводится серной кислотой и хлористым натрием, тогда как пикелевание при циркониевом дублении осуществляется с использованием сульфата аммония, ацетата натрия и серной кислоты до $\text{pH} = 2,0$.

Ключевые слова: циркониевое дубление, додубливание, коллагеновая решётка, дерма, желатин, анализатор, строение комплекса.

Введение. Продолжая изучение древней кожи на примере кожаных переплётков книг Матенадарана, перед реставраторами открываются новые перспективы более углублённого исследования процессов старения кожи. Предпринимается попытка поиска нового поколения материалов, способных предохранить древнюю кожу от дальнейшего разрушения. Современные физико-химические методы позволяют проводить детальное изучение текущего состояния кожи средневековых переплётков, представляющих собой ценнейшие исторические артефакты.

Исследования, проведённые ранее [1, 2], показали, что при циркониевом дублении уротропин и сульфит натрия добавляются в дубильную ванну медленно и равномерно, что способствует повышению основности. В конце процесса температура дубильной жидкости повышалась с помощью тёплой воды (50°C), а к завершению дубления температура сваривания циркониевой кожи достигала 94...110°C.

В настоящей работе изучен процесс додубливания циркониевым дубителем древних кож, прошедших экстрактовое дубление древесными экстрактами, поскольку такие кожи непригодны для использования в качестве книжных переплётков. Исследованы физические, физико-химические и физико-механические свойства задубленных кож.

Постановка задачи и методы исследования. Целью исследования является восстановление и улучшение структуры кожи после додубливания циркониевым дубителем.

Исследование состава циркониевого дубителя проведено с использованием рентгенофлуоресцентного анализатора HITACHI X-MET 8000 Optimum GEO (напряжение – 45 кВ, время экспозиции - 25 с). Согласно данным, представленным на рис. 1, дубитель - сульфат циркония - содержит 39,8% Zr и 17,8% S, что соответствует пикам на спектре XRF при 15,75 кВ для Zr и 2,58 кВ для S.

Проведён ряд спектральных исследований на приборе FTIR (Lumos, Bruker, с германиевым детектором, область 4000...600 см⁻¹).

Результаты исследования. Известно, что для соединений циркония, содержащих циркониевую группировку, характерная полоса в инфракрасных (ИК) спектрах располагается в области 833...956 см⁻¹ [3].

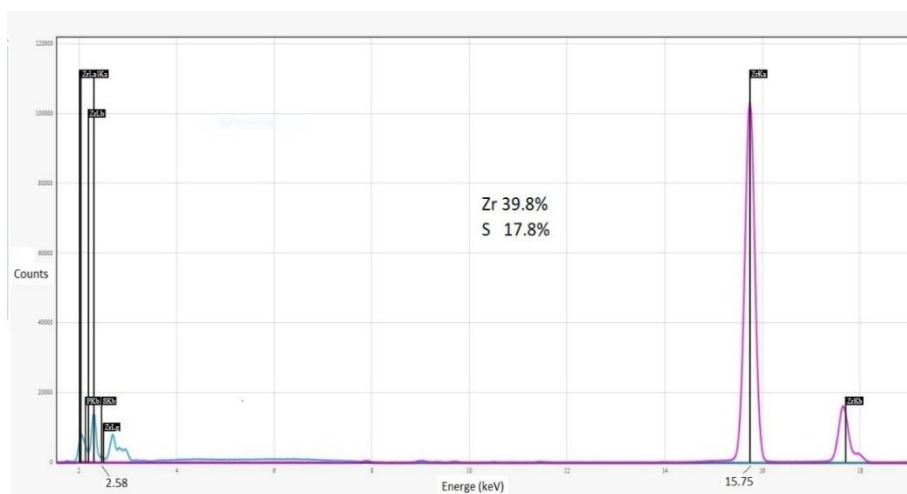


Рис. 1. Состав сульфатциркониевого дубителя (рентгенофлуоресцентный анализатор XRF HITACHI)

Как видно из рис. 2, в деформационных колебаниях ИК-спектров наблюдаются поглощения в областях 891 см^{-1} (Zr–O–Zr), 614 и 1136 см^{-1} (SO_4), 639 и $1051,7\text{ см}^{-1}$ (–S–O–).

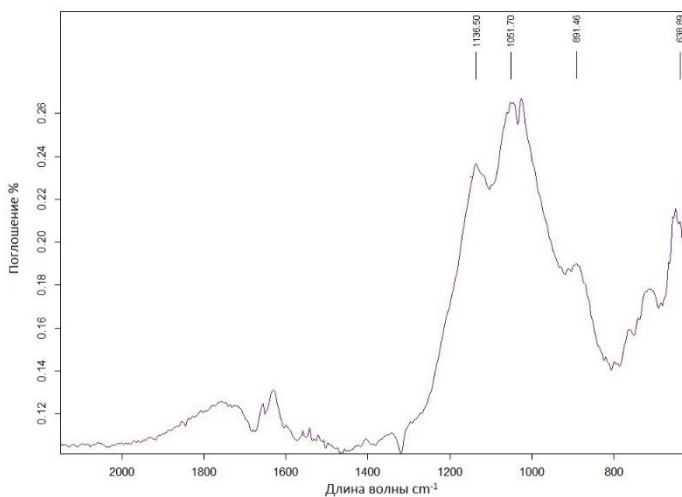


Рис. 2. ИК-спектр дубителя сульфата циркония

Так как желатин близок к коллагену кожи [4], нами изучено его взаимодействие с циркониевым дубителем.

Из приготовленного раствора желатина была отлита плёнка, после чего изучен её ИК-спектр. В спектре выявлены колебательные поглощения в

областях 1557 и 1541 см^{-1} ($>\text{NH}$), валентные колебания при 3437 см^{-1} , а также деформационные колебания гидроксильных групп желатина при 1634 см^{-1} ($-\text{CH}-\text{OH}$) (рис. 3).

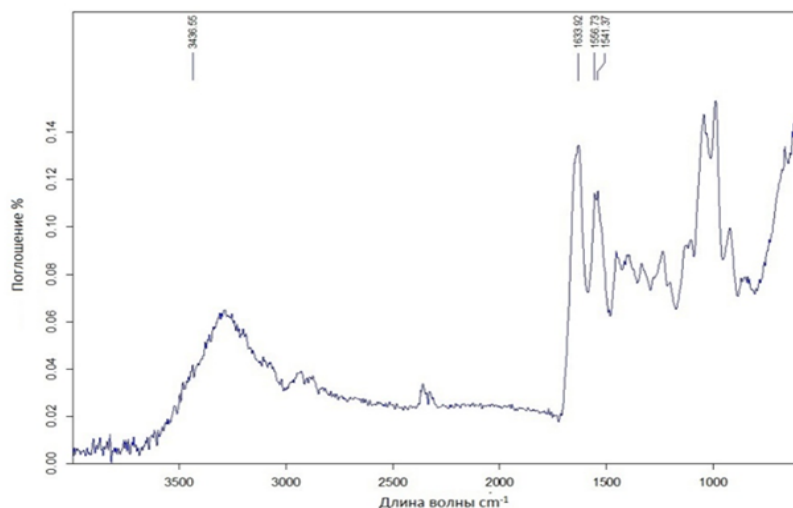


Рис. 3. ИК-спектр желатиновой плёнки

Для получения смеси циркониевого дубителя первоначально 2 г желатина растворяли в 20 мл дистиллированной воды, после чего добавляли пикельную жидкость. Для её приготовления к 1 г сульфата аммония добавляли $0,5\text{ г}$ ацетата натрия и несколько капель серной кислоты до достижения $\text{pH} = 2$. Пикелевание желатина проводили в течение одних суток согласно [3].

Раствор дубителя получали растворением 1 г сульфата циркония в 20 мл дистиллированной воды; для полного растворения соль нагревали до 50°C . Охлаждённый раствор сульфата циркония добавляли к желатиново-пикельной смеси. Полученный состав, периодически встряхивая, выдерживали $4\ldots 5$ суток. Полностью растворённую смесь выливали на полиэтиленовую подложку и сушили при комнатной температуре.

ИК-спектральный анализ полученной плёнки показал изменение колебательных характеристик желатина, что свидетельствует о взаимодействии циркония с белком. В спектре появились полосы поглощения в областях 867 см^{-1} ($\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$), 1409 см^{-1} ($>\text{N}-\text{Zr}-\text{O}-$) и 3195 см^{-1} (рис. 4). Полученные данные подтверждают взаимодействие циркония с аминными группами белка.

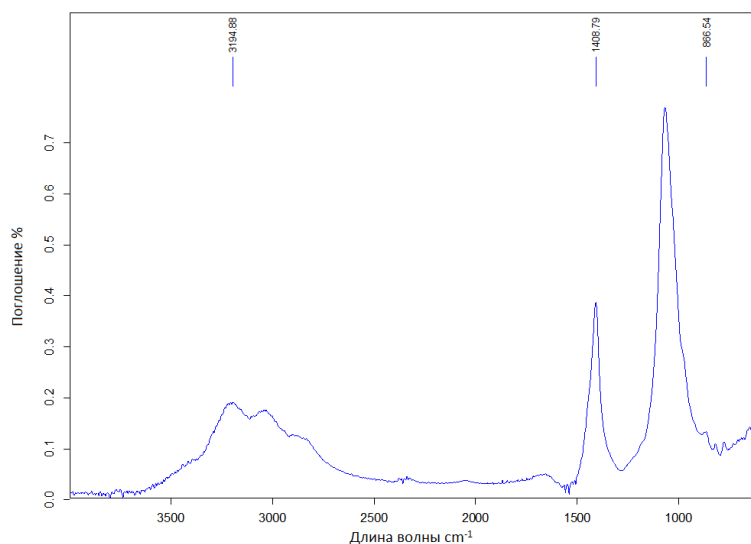


Рис. 4. ИК-спектр задубленного желатина

Для эксперимента были отобраны следующие образцы кожаных переплётных средневековых рукописей:

- рукопись 18-го века (1), толщина кожи - 0,4 мм;
- рукопись 18-го века (2), толщина кожи - 0,5 мм;
- рукопись 18-го века (3), толщина кожи - 0,6 мм.

Технологический процесс додубливания образцов древней кожи осуществлялся поэтапно:

1. Шлифование образцов кожи с двух сторон (лицевой и бахтармянной), шлифшкурка N 220.
2. Отмока (0,75 г Na_2SO_3 , 150 мл воды) проводится намазкой щеткой с двух сторон образца в три слоя.
3. Нейтрализация (2 мл 25% аммиака, 200 мл воды), намазка образца в три слоя.
4. Пикелирование (1% сульфата аммония, 1% ацетата натрия в пересчете на шлифованный образец кожи и серной кислоты до pH = 2,0) [3] проводили в лабораторном барабане при комнатной температуре.
5. Додубливание (2% сульфата циркония в пересчете на шлифованный образец кожи) проводили в лабораторном барабане при комнатной температуре.
6. Для умеренного гидролиза дубителя подавался усреднитель (уротропин 1%, Na_2SO_3 1% в пересчете на шлифованный образец кожи),

который обеспечивает увеличение pH образца кожи и подается три раза в течение 4...6 часов, т.е всего 3% от каждой соли [3].

7. Жирование (15 мл соевого масла, 15 мл рыбьего жира, 30 мл изопропилового спирта, 10 г неионогенного поверхностно-активного вещества).

8. Просушка на воздухе.

Циркониевый дубитель обладает хорошей устойчивостью против старения.

В отличие от других соединений хрома, он придает коже хорошую шлифуемость, отдушистость, уменьшает его удлинение при разрыве и повышает светостойкость кожи [5].

Нами изучены физико-механические, физические и физико-химические показатели опытных и контрольных образцов кожи до и после обработки (табл.) согласно [6].

Таблица

Физико-механические, физические и физико-химические свойства опытных и контрольных образцов кожи до и после обработки

Образцы кожи	Толщина кожи без обработ- ки, мм	Толщина кожи после обработ- ки, мм	Разрывная проч- ность кожи, МПа		Темпера- тура сва- ривания опытной кожи, °С	Содер- жание ZrO ₂ в опытной коже, %
			без обра- ботки	после обра- ботки		
Рук. 18 века (1)	0,4	0,6	11,25/10	16,2/8	88	3,8
Рук. 18 века (2)	0,5	0,7	16,4/16	21,0/11	91	4,2
Рук. 18 века (3)	0,6	0,9	20,5/42	26,3/25	94	4,5

Примечание. В числителе - разрывная прочность кожи, в знаменателе - относительное удлинение кожи (%).

Как видно из таблицы, толщина опытных образцов древней кожи (после обработки) увеличивается в 1,4...1,5 раза.

Таким образом, додубливание циркониевым дубителем опытных кож повышает их толщину, т.е. наполняет и повышает их устойчивость к внешним воздействиям: воды, пота, к различным деформациям и др.

Из таблицы также видно, что разрывная прочность опытных образцов кожи после обработки увеличивается на 70...80% по сравнению с контрольным образцом (без обработки).

Кроме того, как было указано выше, додубливание циркониевым дубителем уменьшает относительное удлинение опытных образцов кожи [5], а также, как видно из таблицы, удлинение уменьшается в 1,25...1,68 раза.

Из таблицы также видно, что содержание оксида циркония в опытных образцах достигает 4,5% (пример 3), и температура сваривания соответственно повышается до 94°C.

Таким образом, додубливание опытных образцов кожи циркониевым дубителем улучшает ее формоустойчивость. Надо отметить, что нейтрализация сернокислым натрием и уротропином после додубливания также повышает температуру сваривания кожи.

Заключение. Кожі циркониевого дубления или додубливания не стареют. Циркониевое додубливание древней кожи приводит к улучшению его напряжения и уменьшению относительного удлинения. Кроме того, повышается гидротермическая устойчивость кожи. Додубливание солями циркония является важным фактором, поскольку приводит к улучшению качества отделки кожи.

Литература

1. Маркарян С.М., Петросян А.В., Акопян Н.А., Ераносян З.В. Исследование некоторых аспектов циркониевого дубления кож // Известия НАУ.- 2010.- N4.- С.146-148.
2. Маркарян С.М., Петросян А.В., Азатханян А.Л., Геворкян Г.Х.. Изучение комбинированного дубления с использованием циркониевого и других минеральных дубителей // Известия НАУ.- 2016.- N4.- С.-77-79.
3. Метелкин А.И., Колесникова Н.И., Кузьмина Е.В. Циркониевое дубление.- М.: Легкая индустрия, 1972.- 221 с.
4. Краткая химическая энциклопедия.- Т.2.- Гос.научное изд.- 1963.- 544 с.
5. Страхов И.П., Головтеева А.А., Куциди Д.А., Санкин А.Б. Отделка кож.- М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983.- 360с.
6. Головтеева А.А., Куциди Д.А., Санкин. Лабораторный практикум по химии кожи и меха.- М., 1982.- 310 с.

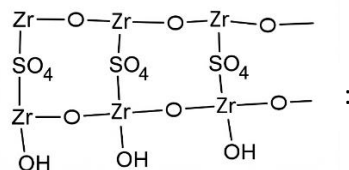
*Поступила в редакцию 22.04.2026.
Принята к опубликованию 26.05.2026.*

**ՑԻՐԿՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԴԱՐԱՂԻԶՈՎ ՎԵՐԱԴԱՐԱՂՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՄԱՏԵՆԱԴԱՐԱՆԻ ՄԻՋՆԱԴԱՐՅԱՆ ԳՐՔԵՐԻ ԿԱՇՎԵ ԿԱԶՄԵՐԻ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ**

Գ.Ա. Էլիազյան, Ս.Մ. Մարգարյան, Ա.Կ. Խորոզյան

Ցիրկոնիումային դաբաղված կաշիները լուսակայուն են, բարձր խտությամբ, կայուն են քրտինքի նկատմամբ և չեն հնանում (ծերանում): Ցիրկոնիումի միացություններով դաբաղումը ձևավորում է դերմայի ծավալի լավացում, այսինքն նրան տալիս է չորացման նկատմամբ բարձր աստիճանի դիմադրողականություն: Այսպիսի դաբաղման հիդրոթերմիկ կայունությունը հասնում է մինչև 98%-ի:

Ուսումնասիրելով կոմպլեքսային ցիրկոնիումային միացությունների դաբաղիչ ազդեցությունը և դրանց կառուցվածքը, նպատակահարմար գտանք գործընթացն սկսել ցիրկոնիումի սուլֆատից, որի վերաբերյալ գրականությունում առկա են $\text{SO}_4\text{:Zr}$ տարբեր հարաբերակցությամբ և տարբեր բաղադրություններով բազմաթիվ միացություններ: Ցիրկոնիումի սուլֆատի $\text{SO}_4\text{:Zr}=1$: 2 հարաբերությունների դեպքում միացությունն ունի հետևյալ բանաձևը՝ $[\text{Zr}_2\text{SO}_4\text{O}_2(\text{OH})_2]_n \cdot m(\text{H}_2\text{O})$, որը սպիտակ գույնի բյուրեղական ջրալույծ փոշի է: Նշված միացության կառուցվածքը հետևյալն է.



Միացության մեջ ցիրկոնիումի պարունակությունը հասնում է 37-...9 % և ունի բարձր լուծելիություն:

Այսպիսով, բազմաթիվ հետազոտությունները հավաստում են, որ սուլֆատ խումբը կապված է ցիրկոնիումի հետ. վերջինը ներկայացնում է կոորդինացված սուլֆատ խումբ: Ցիրկոնիումի սուլֆատով դաբաղման ժամանակ սուլֆախումբը թափանցում է դերմայի խոր շերտերը և կապվում է կաշվի կալցենի ցանցի հետ:

Սովորաբար դաբաղման նախապատրաստման համար, այսինքն քրոմային դաբաղման դեպքում պիկելումը կատարում են ծծմբական թթվով և նատրիումի քլորիդով, իսկ ցիրկոնիումի սուլֆատով դաբաղման պիկելումը՝ ամոնիումի սուլֆատով, նատրիումի աղետատով և ծծմբական թթվով՝ մինչև լուծույթի $\text{pH} = 2,0$:

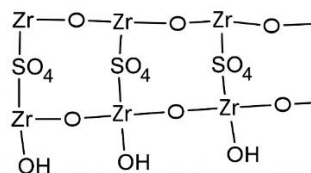
Առանցքային բաղեր. ցիրկոնիումային դաբաղում, վերադաբաղում, կոլագենային ցանց, դերմա, ժելատին, վերլուծարար, կոմպլեքսի կառուցվածք:

THE IMPACT OF RE-TANNING WITH A ZIRCONIUM-BASED TANNING AGENT ON THE CHARACTERISTICS OF LEATHER BINDINGS OF MEDIEVAL MANUSCRIPTS OF THE MATENADARAN.

G.A. Eliazyan, S.M. Margarjan, A.K. Khorozian

Zirconium-tanned leathers are characterized by high lightfastness, increased density, moisture resistance, and excellent resistance to aging. Tanning with zirconium compounds provides good volume formation in the dermis, imparting a high degree of shrinkage resistance during drying; the hydrothermal stability of leather processed by this method reaches 98%.

The study of the tanning action and structure of zirconium complexes should logically begin with zirconium sulfate. The literature on zirconium sulfates reports numerous compounds of varying composition with different SO_4 : Zr ratios. Zirconium sulfate with the ratio SO_4 : Zr = 1:2 has the formula $[\text{Zr}_2\text{SO}_4 \cdot \text{O}_2(\text{OH})_2]_n \cdot m(\text{H}_2\text{O})$ and appears as a white crystalline powder that is readily soluble in water. The proposed structural formula of this compound is presented below.



The zirconium content in highly soluble compounds reaches 37...39%.

Numerous studies thus confirm that the sulfate groups bound to zirconium are coordinated sulfate groups. During sulfate-zirconium tanning, the sulfate group penetrates deeply into the dermal layers and becomes fixed within the collagen lattice of the leather.

Typically, the preparation for tanning (pickling) in chrome tanning is performed with sulfuric acid and sodium chloride, whereas pickling prior to zirconium tanning is carried out using ammonium sulfate, sodium acetate, and sulfuric acid to reach $\text{pH} = 2,0$.

Keywords: zirconium tanning, retanning, collagen lattice, dermis, gelatin, analyzer, complex structure.