

УДК 675.024.37

**ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ХРОМОВОГО ДУБЛЕННЯ В СЕРЕДОВИЩІ  
ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ****Охмат О. А.**

Київський національний університет технологій та дизайну

*В роботі досліджено кінетику хромового дублення в середовищі органічних розчинників різної природи. Вивчено зміну температури зварювання напівфабрикату та швидкість дифузії хромового дубителя в дерму. Визначено вплив органічного розчинника на перебіг процесу хромового дублення.*

**Ключові слова:** органічний розчинник, хромове дублення, кінетика процесу, температура зварювання, якість напівфабрикату

Сучасні технології передбачають використання у великій кількості дубильних та жирувальних матеріалів, дифузія і зв'язування яких колагеном дерми потребує тривалого часу. Введення ж органічних розчинників в якості робочої рідини не тільки дозволяє покращити відпрацювання дубильної ванни, але і значно скоротити тривалість переддубильно-дубильних процесів [1].

Технологічні процеси в середовищі органічного розчинника проходять в три етапи: зневоднення, поглинання та зв'язування [1, 2]. Метою процесу зневоднення є видалення води із голини без незворотної усадки та склеювання волокон, що спостерігається при сушці недубленої вологої голини. Як тільки зневоднення буде досягнуто, відбудеться швидке, рівномірне дублення без звичайних ускладнень, пов'язаних з дифузією дубителів в дерму. Це пов'язано з тим, що вміст у робочому розчині органічного розчинника перешкоджає ліофільним взаємодіям дубителів з колагеном дерми. У водному середовищі дифузія дубителів в товщу дерми поступово знижується, через зменшення градієнту концентрації, що може призвести до відкладення матеріалів у зовнішніх шарах дерми. Наявність органічного розчинника унеможливорює згаданий процес [2].

Розчинники, що застосовують для проведення технологічних процесів повинні відповідати наступним вимогам: змішуватися з водою; бути хімічно та фізично стійкими по відношенню до перегонки або інших методів очистки для багаторазового використання; бути доступними і мати відносно низьку вартість; мати відносно низьку температуру кипіння [3].

Основні проблеми, пов'язані з використанням органічних розчинників, стосуються їх регенерації. І тому найчастіше ведуть дослідження, які стосуються обмеженого кола розчинників – ацетону, метанолу, етанолу, пропанолів. Відсутність надійної інформації потребує проведення дослідних робіт у кожному конкретному випадку. Авторами проведені попередні дослідження [4], що стосуються застосування ацетону для інтенсифікації хромового дублення. Процес дублення в інших розчинниках вимагає додаткового вивчення.

### ***Постановка завдання***

Мета роботи полягає у вивченні закономірностей процесу хромового дублення в середовищі органічних розчинників різної природи.

### ***Об'єкт та методи досліджень***

Об'єкт дослідження – закономірності процесу емульсійного хромового дублення в середовищі органічних розчинників різної природи. Дослідження проводили з використанням ацетону (ГОСТ 2768-60), чотирьох хлористого вуглецю (ГОСТ 20288-74), етилового спирту (ГОСТ 8314-75), бутилацетату (ГОСТ 8981-79), етиленгліколю (ГОСТ 10164-75) та уайт-спіриту (ГОСТ 1571-74).

В якості дубильних сполук хрому використали хромовий дубитель (вміст  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  25%, основність 33,5 % (ОСТ 6-18-219-75). Ненасичені вуглеводні, використані в експерименті, за своєю природою являють собою метилові ефіри кислот соняшникової та ріпакової олій 100%-вого ступеня переетерифікації.

Для вивчення об'єктів дослідження було обрано ряд хімічних, фізичних та фізико-механічних методів, що дають змогу оцінити стан дубленого напівфабрикату і готової шкіри [5].

### ***Результати досліджень та їх обговорення***

З попередніх досліджень [4] визначили оптимальну витрату солей хрому, що становить 2 % дубителя в перерахунку на оксид хрому. Така витрата хромового дубителя дозволяє досягти високої температури зварювання напівфабрикату та отримати повністю відпрацьований дубильний розчин (до чистого розчинника).

Останнім часом спостерігається тенденція використання безпікельних обробок голини. Суть таких обробок полягає в зниженні реакційної спроможності активних груп колагену дерми на початку процесу дублення для забезпечення швидкої та рівномірної дифузії сполук хрому в товщу дерми.

Для зниження реакційної здатності колагену дерми, зазвичай, використовують або екранування активних груп колагену хімічними матеріалами, які мають низьку спорідненість до білка, або зневоднювання голини перед процесом дублення.

В дослідженні було використано обидва методи. По-перше – перед проведенням дубильних процесів м'якшену голину зневоднювали у розчині того розчинника, в якому потім проводиться процес дублення (табл. 1). По-друге – застосували метод хром-емульсійного дублення, використавши ефіри соняшnikової або ріпакової олій (табл. 2). В процесі хром-емульсійного дублення ефіри олій екранують елементи структури колагену дерми, запобігаючи при цьому надмірній фіксації сполук хрому в зовнішніх шарах дерми. Переддубильно-дубильні процеси проводили на зразках голини, отриманої із сировини бичка, скомплектованої у 12 дослідних партій. Після висушування та розтягування для дослідних зразків проведено комплекс хімічних аналізів та фізико-механічних випробувань.

Таблиця 1

## Технологія переддубильно-дубильних процесів

Процес	PK	Температура, °C	Матеріали		Тривалість, хв.	Примітка
			назва	витрати, % від маси голини		
Зневоднювання голини в середовищі відповідного розчинника						
Емульсійна обробка	1,5	20	Метил-вий ефір олій	2,0	60	Органічне середовище
Дублення	1,5	20	Хромо-вий дубитель	2,0 (в розрахунку на $Cr_2O_3$ )	До повного поглинання	Процес проводять на попередньому розчині при постійному обертанні

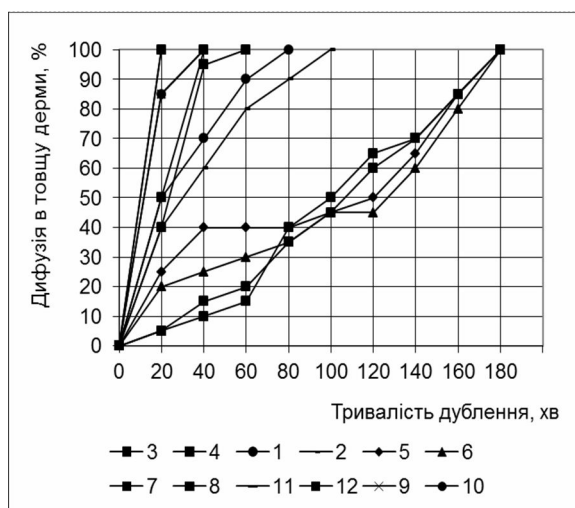
Для визначення впливу природи органічних розчинників на хромове дублення вивчали кінетику процесу. Хром-емульсійне дублення проводили на зразках зневодненої голини за представленою в таблиці 1 технологією. Для визначення кінетики процесу дублення (рис.) вимірювали температуру зварювання напівфабрикату кожні 20 хвилин обробки та під час пролежування напівфабрикату протягом 24 (П24) годин. Необхідно відмітити, що температуру зварювання дубленого напівфабрикату вимірювали у чистому гліцерині, навіть якщо вона менша за 100 °C. В попередніх дослідженнях [4] при вимірюванні температури зварювання напівфабрикату у воді,

чітко визначити температуру зварювання не вдалося. Очевидно, це пов'язано з процесами, що починають відбуватися у видубленому напівфабрикаті під дією води. Аквагрупи мають більшу спорідненість до хромового комплексу ніж органічні розчинники, що були введені в напівфабрикат в процесі дублення в органічному середовищі. А отже, у водному середовищі починає змінюватися внутрішній склад хромового комплексу. Напівфабрикат починає інтенсивно поглинати воду, починається швидка додаткова фіксація сполук хрому активними групами колагену дерми і, відповідно, зміна температури зварювання.

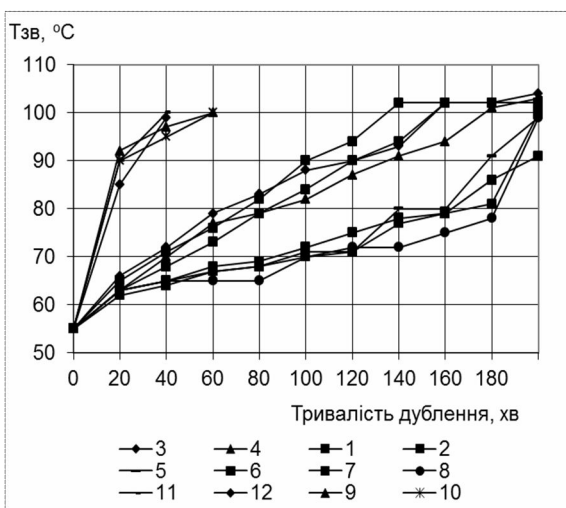
Таблиця 2

План проведення експерименту

Дослід	Природа		Дослід	Природа	
	розчинника	ефіру олії		розчинника	ефіру олії
1	ацетон	соняшникова	7	етиловий спирт	соняшникова
2	ацетон	ріпакова	8	етиловий спирт	ріпакова
3	чотирихлористий вуглець	соняшникова	9	бутилацетат	соняшникова
4	чотирихлористий вуглець	ріпакова	10	бутилацетат	ріпакова
5	етиленгліколь	соняшникова	11	уайт-спірит	соняшникова
6	етиленгліколь	ріпакова	12	уайт-спірит	ріпакова



а)



б)

Рисунок. Дифузія (а) хромового дубителя та кінетика (б) дублення в органічному середовищі

Аналізуючи приведені залежності видно, що графіки лежать в трьох різних областях. Слід зауважити, що на кінетику процесу ніяк не вплинула природа ефірів

олій, а тільки природа самого розчинника. Отже, верхня область включає графіки для уайт-спіриту та бутилацетату. Середня область – для ацетону та чотирихлористого вуглецю. Нижня область – для етиленгліколю та етилового спирту. Таке розташування графічних залежностей чітко вписується в теорію Кремена та Саутвуда [2], яка класифікує органічні розчинники за їх спроможністю утворювати водневі зв'язки з хімічними матеріалами та активними групами білків. Ця класифікація базується на наявності в органічних розчинниках певних активних груп ( $-O-$ ,  $-OH$ ) та кількості вуглецевих атомів в їх структурній формулі і дає можливість розрахувати показник здатності зневоднювання органічних розчинників ( $N$ ).

Авторами теорії встановлено, що при  $N < 50$  сполуки майже не здатні утворювати водневі зв'язки. Всі наші дослідні розчинники мали показник більший за 50. Якщо числове значення показника  $N$  лежить в межах 50-90, то ці продукти відносяться до групи з можливістю інтенсивного утворення водневих зв'язків, і відповідно за теорією – мають високу своєрідну дубильну здатність. В нашому випадку це розчинники з верхньої області (бутилацетат та уайт-спірит). Якщо значення  $N \geq 90$ , то сполуки теж здатні утворювати водневі зв'язки, хоч і не так інтенсивно. Причому зі збільшенням показника  $N$  органічні розчинники стають дуже гігроскопічними або сильно леткими. В середній області графіка показано дублення в ацетоні ( $N=133,5$ ) та чотирихлористому вуглеці ( $N=400,5$ ). Незважаючи на високе значення показника  $N$  для чотирихлористого вуглецю, цей розчинник, як і всі інші, що містять атоми хлору, являється винятком з теорії Кремена, і, відповідно, має високу здатність утворювати водневі зв'язки. В нижній області опинилися етиловий спирт ( $N=260,25$ ) та етиленгліколь ( $N=440,25$ ) з низькою здатністю утворювати водневі зв'язки.

Для визначення швидкості поглинання дубителя з робочого розчину через кожні 20 хвилин оцінювали глибину дифузії хромових солей в товщу дерми (рис.).

На наведеному рисунку спостерігається лише дві області. В нижній області опинилися тільки два розчинники: етиленгліколь та етиловий спирт. Необхідно зауважити, що тільки ці два розчинники з усіх дослідних містять гідроксильні групи, етиловий спирт одну, а етиленгліколь дві. Як відомо [6], хромові дубителі мають переважно катіонний характер і під час дублення в першу чергу зв'язуються з карбоксильними групами колагену дерми. При дубленні в органічному середовищі органічний розчинник виконує не тільки роль середовища, але й активного компоненту процесу дублення. Це обумовлено тим, що в процесі дублення виникає мікроемульсія

«гідрофобний органічний розчинник–олія–хромовий дубитель», яка інтенсивно дифундує в товщу дерми і сприяє залученню до хімічної взаємодії різних зон колагену дерми. Введення в систему додаткової кількості гідрофільних реакційно здатних груп дещо знижує дифузію хромового дубителя в дерму за рахунок зв'язування з гідроксильними групами самого розчинника.

Результати фізико-механічних випробувань зразків напівфабрикату показують, що властивості напівфабрикату, видубленого в органічних розчинниках різної природи, суттєво не відрізняються. Зразки гнучкі, але з досить щільною лицьовою поверхнею; мають достатню міцність (22,6 –23,2 МПа) та достатнє видовження при навантаженні 9,8 МПа (34,0–37,6 %). Найвищі показники формування об'єму дерми отримано при використанні етиленгліколю (281-296 см<sup>3</sup>/100 г білка), етилового спирту (231-232 см<sup>3</sup>/100 г білка) та бутилацетату (264-265 см<sup>3</sup>/100 г білка), що, очевидно, пов'язано з наявністю в розчинниках гідрофільних, реакційно здатних груп. Висока пористість (62–68 %) та відносна повітропроникність (1400-1470 см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>год) дослідних шкір притаманні будь-якому напівфабрикату, видубленому в середовищі органічного розчинника. Органічний розчинник проникає в структуру дерми набагато краще ніж вода, запобігає склеюванню структурних елементів дерми, тим самим підвищуючи її пористість і відповідно повітропроникність.

### **Висновки**

На основі отриманих результатів можна зробити висновок, що хромове дублення, яке проводиться у водному середовищі, може бути якісно відтворено у середовищі органічного розчинника. Суттєвий вплив на перебіг процесу чинить природа органічного розчинника, а не природа ефіру олії, використаної для емульсійного дублення. При виборі органічного розчинника слід звертати увагу на його властивості, а не тільки на безпеку застосування. При використанні будь-якого з дослідних розчинників тривалість процесу дублення не перевищує 3 години. За умови використання органічного розчинника в якості робочої рідини в технологічних процесах, відбудеться значне скорочення технологічного циклу, зменшаться витрати хімічних матеріалів, води, електроенергії.

### **ЛІТЕРАТУРА**

1. Чацкий П. И. Технология крашения меха и шубной овчины : [учебник] / Пётр Ильич Чацкий. – М. : Лёгкая индустрия, 1980. –190, [2] с.

2. Флаэрти Ф. О. Химия и технология кожи / под редакцией Флаэрти Ф. О., Родди В. Т., Лоллэр Р. М. ; пер. с англ. Е. С. Кожевникова. – М. : Ростехиздат, 1962. – 504 с.
3. Heidemann E. Fundamentals of Leather Manufacture/ Eckhart Heidemann. – Darmstadt: Eduard Roether KG. – 1993. – 647 p.
4. Охмат О. А. Особливості кінетики хромового дублення в органічному середовищі / О. А. Охмат, А. А. Горбачов, О. Д. Орлова // Вісник КНУТД. – 2005. – № 5 (25). – С. 138 – 140.
5. Данилкович А. Г. Практикум по химии и технологии кожи и меха : [уч. пособие для вузов] / А. Г. Данилкович, В. И. Чурсин. – М. : ЦНИИКП, 2002. – 412, [2] с.
6. Журавський В. А., Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. Технологія шкіри та хутра : [підручник] / В. А. Журавський, Е. Є. Касьян, А. Г. Данилкович. – К. : [ДАЛПУ], 1996. – 743, [1] с.

**Охмат Е. А.**

***Изучение кинетики хромового дубления в среде органических растворителей разной природы.***

*В работе исследована кинетика хромового дубления в среде органических растворителей разной природы. Изучено изменение температуры сваривания полуфабриката и кинетика диффузии хромового дубителя в дерму. Определено влияние органического растворителя на ход процесса хромового дубления.*

**Ключевые слова:** *органический растворитель, хромовое дубление, кинетика процесса, температура сваривания, качество полуфабриката*

**Okhmat E. A.**

***Study of kinetic the chrome tanning in the environment of organic solvents with different nature***

*The kinetic of chrome tanning in the environment of organic solvents with different nature was the investigated in the work. The change of the leather shrinkage temperature and kinetic of diffusion the chromium tanning agent in the structure of derma were studied. The influence of organic solvent on the process of chrome tanning was determined.*

**Keywords:** *organic solvent, chromium tanning, kinetic of process, shrinkage temperature, quality of the leather semi-finished item*