

ШКІРЯНІ НАТУРАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Данилкович А. Г., Ліщук В. І.

ВСТУП

Натуральні шкіряні матеріали відзначаються специфічною пористістю структури й унікальним комплексом фізико-хімічних, технологічних та експлуатаційних характеристик. Структура натуральної шкіри утворена пучками колагенових волокнами, орієнтованих у різних напрямках, які складаються з паралельно укладених елементарних волокон, фібрил, спіралеподібних мікрофібрил і макромолекул¹. Особливостями унікальної тривимірної структури шкіри є проміжки між її елементами різного рівня організації. При цьому їх розміри змінюються починаючи від мікропор (менше 2 нм) до макропор (понад 50 нм)². Разом із високорозвиненою мережевою структурою натуральна шкіра поєднує комплекс високих гігієнічних і важливих фізико-механічних властивостей.

Структура і властивості шкіряного матеріалу досягаються в результаті послідовних технологічних процесів та операцій перероблення натуральної сировини (рис. 1). На перших стадіях технологічного циклу консервована сировина після відновлення водного балансу, натуральні шкіри підлягають лужному зневолошуванню й дефібрилізації волокнистої структури в результаті деструкції еластину та ретикуліну, видалення глобулярних білків, мукополісахаридів і ліпідів. У роботі наведені результати дослідження впливу кінетики температури процесу реконсервування й десорбції глобулярних ділків із сировини при використанні лужних реагентів та ензимних препаратів. Розроблена технологія відмочування-зоління дає можливість скоротити тривалість процесу, зменшити витрати хімічних реагентів і підвищити ефективність використання натуральної сировини.

Після знезолування та кислотно-сольового оброблення отриманий напівфабрикат – голина – підлягає глибоким структурним перетворенням на стадії дублення, на якій утворюється трьохвимірною різнорівневою сітчаста структура під час взаємодії активних частинок хімічних реагентів з колагеновою матрицею. У роботі наведені особливості розроблених технологій хромового аніонно-катионного і хромсинтантанідного дублення

¹ Данилкович А.Г., Мокроусова О.Р. Екоефективні технології формування еластичних шкіряних матеріалів: монографія. Київ: Фенікс, 2017. 277 с.

² Li Y., Wang B., Li Z., Li L. Variation of pore structure of organosilicone-modified skin collagen matrix. *J.S. Leather Technol. Chem.* 2017. Vol. 134. № 19. 44831. P. 1–10.

зі зменшеними витратами сполук хрому та комбінованого органічно-мінерального дублення з використанням сполук фосфонію і кремнію. За результатами комплексних досліджень кінетики дифузії дубильних реагентів різного хімічного складу в об'єм напівфабрикату, їх впливу на гідротермічну стійкість напівфабрикату та його структурні перетворення під час дублення встановлено підвищення швидкості дифузійної здатності танідів мімози сумісно з синтетичним дубителем і симбатний їх вплив на ступінь структурування напівфабрикату. Розроблені технології дублення шкіряного напівфабрикату порівняно з промисловою технологією характеризуються зменшенням витрат хімічних реагентів, тривалості процесу та підвищенням виходу площі шкіри.

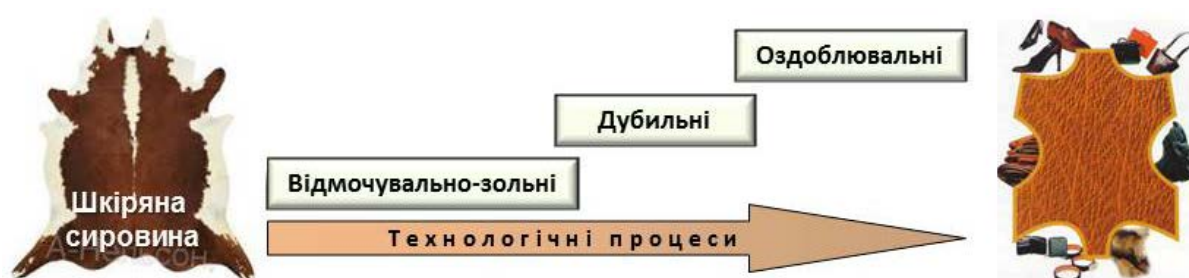


Рис. 1. Загальна схема шкіряного виробництва

У наступних наповнювально-додублювальних процесах напівфабрикату передбачено комплексне його оздоблювання з використанням рослинного й синтетичного дубителів, модифікованого монтморилоніту, азобарвників сумісно з сульфатотитанілатом амонію (далі – СТА) та аніонно-активної гідрофобізуючої композиції. Проведено мікроскопічне дослідження процесу дифузії танідів мімози в різні топографічні ділянки напівфабрикату хромового дублення. Синтетичний дубитель БНС прискорює дифузію танідів мімози й забезпечує повне профарбування напівфабрикату в ділянках із підвищеною пористістю. Ефективному наповнюванню напівфабрикату рослинного дублення відповідає співвідношення інгредієнтів композиції 1:1–1:2.

Використання високодисперсного монтморилоніту в процесах наповнювання-додублювання-жирування завдяки попередній модифікації структури напівфабрикату алкілкарбоксиетаноламіном (далі – АКЕА) дало можливість підвищити його ступінь наповнювання для отримання шкір із комплексом високих фізико-хімічних і технологічних властивостей. У результаті електронно-мікроскопічних досліджень поверхні й зрізу наповненого напівфабрикату встановлено позитивний вплив модифікованого монтморилонітом на диспергування елементів структури матеріалу та об'ємність його поверхні.

Дослідження сорбції азобарвника кислотного синьо-чорного (далі – КСЧ) на колагенових волокнах (далі – КВ) процесу формування фарбованого напівфабрикату свідчить про активний вплив суміші дисперсії акрилових полімерів (далі – СДП) і СТА на хемосорбцію азобарвників і фізико-хімічні й колористичні властивості шкіри. Установлено оптимальні витрати азобарвника і СТА, що забезпечують одержання якісного забарвлення матеріалу, який переважає отримані шкіри за промисловою технологією. При цьому ущільнюється лицьовий шар напівфабрикату і зменшується витрата барвника. Розроблена технологія наповнювання-жирування хромового напівфабрикату з використанням аніонно-катионної композиції Dolagen HFN забезпечила формування гідрофобної шкіри Водограй для виготовлення виробів, придатних для експлуатації в екстремальних умовах.

Мета дослідження – розроблення нових енергоощадних еколого-орієнтованих технологій виробництва шкіряних матеріалів поліфункціонального призначення. Із цією метою виконані такі завдання з дослідження процесів:

- відновлення структури консервованої сировини до нативного стану;
- зневолошування-зоління шкіряної сировини;
- хімічне структурування зневолошеного напівфабрикату (голини);
- наповнювання-фарбування-жирування дубленого напівфабрикату.

Після комплексу проведених наукових постадійних досліджень процесів перетворення шкіряної сировини в поліфункціональні матеріали завданнями було вдосконалення наявних і розроблення нових технологій:

- відмочувально-зольних процесів;
- комбінованого дублення;
- комплексного оздоблення шкіряного напівфабрикату.

Об'єкт дослідження – процес перетворення колагенумісної сировини в поліфункціональні шкіряні матеріали.

Предмет дослідження – закономірності фізико-хімічних процесів виробництва шкіряних матеріалів.

1. Технологія відмочування-зоління шкіряної сировини

Шкіряна сировина при відмочуванні-золінні характеризується глибокими структурними перетвореннями, зумовленими руйнуванням амідних міжмолекулярних зв'язків у результаті десорбції глобулярних білків та інших компонентів дерми³. Вологовміст консервованої шкіряної сировини

³ Danylkovych A., Mokrousova O., Zhegotsky A. Improvement of the filling and plasticization processes of forming multifunctional leather materials. *EEJET*. 2016. № 2/6 (80). P. 23–31.

ефективніше відновлюється щодо парної сировини за температури відмочування 27–29 °С і зменшеного вмісту карбонату натрію в робочому розчині 4 г/л протягом 5 год. (рис. 2).

При відновленні вологовмісту шкіряної сировини водночас відбувається десорбція консервантів⁴, зокрема хлориду натрію і глобулярних білків у робочий розчин (рис. 3). Підвищення температури активізує процес десорбції глобулярних білків у робочий розчин на 20%. При цьому в результаті відновлення водного балансу структури зразків шкіряної сировини за температури 27–29 °С вона водночас ефективніше звільнюється від хлориду натрію, концентрація якого в робочому розчині досягає 140 г/л через 8 год.

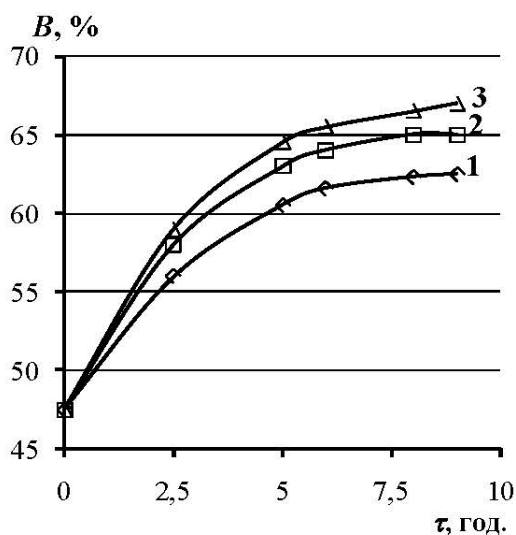


Рис. 2. Залежність вологовмісту шкіряної сировини від тривалості відмочування за температури, °С: 1, 2 – 20; 3 – 28 і Na₂CO₃, г/л: 1 – немає; 2 – 12, 3 – 4

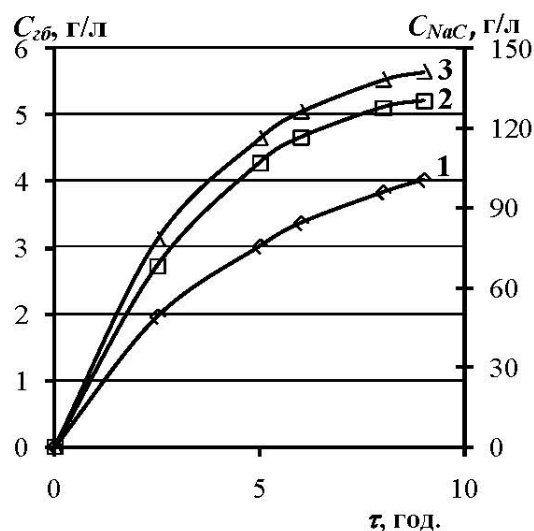


Рис. 3. Кінетика десорбції глобулярних білків (1, 2) і NaCl (3) за температури, °С: 1 – 20; 2, 3 – 28

Отже, підвищення температури процесу відмочування шкіряної сировини на 8 °С дає змогу зменшити концентрацію карбонату натрію в робочому розчині у три рази і тривалість його взаємодії із сировиною щодо наявної технології на 37–39% протягом 5–5,5 год.

Найбільш глибокі структурні перетворення в колагені дерми відбуваються під час зневолошування-зоління з використанням сульфідів

⁴ Данилкович А.Г., Ліщук В.І. Розробка маловідходних енергоощадних біотехнологій виробництва еластичних шкіряних матеріалів. *Наукові праці НУХТ*. 2017. Т. 23. № 5. С. 46–54.

натрію й гідроксиду кальцію. Розроблені технології зоління дали можливість не тільки суттєво зменшити витрати екологічно-шкідливих матеріалів і води, але й інтенсифікувати технологічні процеси⁵ за температури 27–29 °С (рис. 4). Ці процеси забезпечили отримання зеленого напівфабрикату з оптимальним ступенем гідрофільності, що збільшує вихід площі шкіри на 2,6%.



Рис. 4. Переваги розроблених технологій зоління

Реконструкція відмочувально-зольного відділення публічного ПрАТ «Чинбар» (Україна, Київ) і впровадження нового спеціального обладнання сприяли розробленню технологій двостадійного зневолошування-зоління з утилізацією волосу⁶. Технологія зоління з імунізацією волосу передбачає використання формаліну в кількості 0,065% маси сировини після додавання в барабан 1/3 загальної витрати гідроксиду кальцію для підвищення стійкості волосу до дії зневолошувальних реагентів. Для повного видалення неколагенових компонентів із дерми й розволокнення її структури лужний розчин підкріплюється гідроксидом кальцію і сульфідом натрію.

Технологія безвапняного зневолошування-зоління сировини⁷ завдяки використанню при відмочуванні сульфіту й гідросульфід натрію, а при золінні – гідроксиду натрію й алюмосилікатного сорбенту – каоліну як

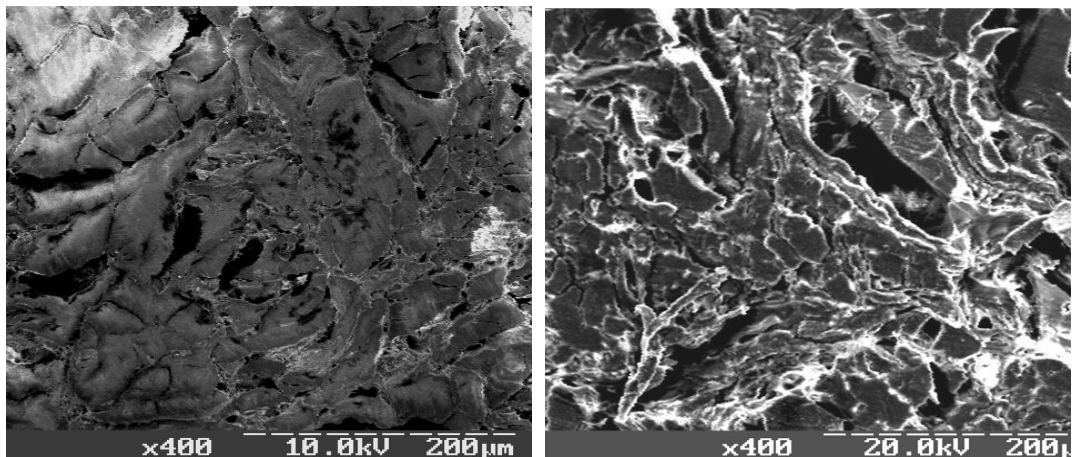
⁵ Danylkovych A., Lishchuk V., Zhygotsky A. Structural Transformations of Collagen Containing Raw Materials under Alkaline Treatment. *Ch&ChT*. 2016. Vol. 10. № 3. P. 379–385.

⁶ Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів: монографія / за ред. А.Г. Данилковича. Київ: Фенікс, 2012. 344 с.

⁷ Ліщук В.І. Застосування каоліну в технології зневолошування-зоління шкіряної сировини. *Вісник КНУТД*. 2005. № 4. С. 41–46.

регулятора лужності технологічного розчину – є екологічно безпечною та запобігає утворенню вапняних відкладень у каналізаційних стоках та очисних спорудах. Комплексне використання терпенової емульсії, ензиму протеолітичної дії, амінного препарату й гідроксиду кальцію є основою технології безсульфідного зневолошування-зоління. Ця технологія відзначається відсутністю хімічних матеріалів навіть II класу небезпеки.

Розроблена сировинно-збережна технологія відмочувально-зольних процесів (ВЗП)⁸, що передбачає використання сульфїду й гідроксиду натрію та амінного й ензимного препаратів, забезпечує ефективне зневолошування-зоління та економію 4,7% сировини. Структурні зміни відмоченої і прозолоної сировини (рис. 5) полягають у такому. Сира шкура після відмочування має консолідовану волокнисту структуру (рис. 5а), окремі фібрили й елементарні волокна якої об'єднані в пучки, між якими існують порожнини, заповнені після відмочування робочим розчином. Під дією лужних реагентів при наступному золінні структура дерми стає більш однорідною, гомогенізованою (рис. 5б) й активною для подальших технологічних оброблень.



а)

б)

Рис. 5. Електронно-мікроскопічні зображення поперечного перерізу шкури бичка після її відмочування (а) та зоління (б)

Властивості напівфабрикату лужного оброблення (таблиця 1) свідчать про те, що після завершення зоління сформований напівфабрикат за розробленою технологією характеризується показниками, величини яких практично не відрізняються від раніше існуючих технологій. Однак дещо

⁸ Ліщук В.І., Войцеховська Т.Г., Данилкович А.Г. Використання багатокритеріальної оптимізації для пошуку компромісної області процесу зоління. *Легка промисловість*. 2007. № 1. С. 37–39.

менше витоплення желатину із зеленої голини вказує на вищу термостійкість колагену дерми, отриманої за розробленою технологією. Водночас за пружно-пластичними властивостями зелений напівфабрикат, одержаний за новою технологією, характеризується підвищеною деформаційністю менш щільних периферійних ділянок шкіур і меншими значеннями пружної деформації. Це сприяє формуванню шкіряного матеріалу з підвищеним виходом площі.

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники зеленої голини

Показник	Технологія ВЗП	
	розроблена	наявна
Ензимно-термічна стійкість, хв.	53,0	51,0
Витоплення желатину при 57 °С, %	10,7	12,5
Деформація голини, %, при навантаженні, кПа:		
1	12,0	6,0
5	32,0	25,0
– пружна	29,0	41,0
– залишкова	39,0	27,0

Розроблена технологія реалізується за підвищеної температури на 8–10°С і передбачає обробку шкіряної сировини у дві стадії при швидкості обертання рухомого апарата 6–7 хв⁻¹.

Порівняльний аналіз нової й наявної технологій наведений у таблиці 2. Як видно з наведених даних, розроблена технологія характеризується зменшеною витратою хімічних реагентів, води та споживанням енергії відповідно в 1,6, 2,4 і 1,9 рази.

Таблиця 2

Характеристика розробленої технології відмочувально-зольних процесів переробки мокросолоної сировини

Показник	Технологія ВЗП	
	розроблена	наявна
Матеріаловитрати, кг/т	78,0	129,3
у т. ч.: $Na_2S + NaSH$	12,0 + 9,0	29,5
$Ca(OH)_2$	33,0	80,8
Витрата води, м ³ /т	4,8	11,5
Тривалість загальна, год.	19,0	44,5
– відмочування	5,0	8,5
– зоління	13,0	34,0
– промивання	1,0	2,0
Споживання електричної енергії, кВт/т	20,6	38,3

Отже, у результаті проведених комплексних досліджень процесів лужного оброблення консервованих шкур тварин і властивостей отриманого напівфабрикату розроблена технологія ВЗП суттєво відрізняються від раніше існуючої меншими матеріальними затратами і тривалістю технологічного процесу, економією натуральної сировини, більшою енергетичною та екологічною ефективністю. Розроблена сировинно-збережна технологія двостадійного зневолошування-зоління шкіряної сировини, яка передбачає утилізацію волосу, ефективно використовується у виробництві еластичних шкіряних матеріалів.

2. Технологія комбінованого дублення шкіряного напівфабрикату

Наявні технології дублення передбачають використання сполук хрому в катіонній формі, які утворюються при розчиненні основного сульфату хрому (ОСХ) в робочому розчині у присутності напівфабрикату⁹. Варто відмітити, що для отримання високоякісних шкіряних матеріалів поліфункціонального призначення майже неможливо повністю відмовитись від використання сполук хрому, незважаючи на багатовіковий досвід шкіряного виробництва і його екологічну небезпечність.

Технології аніонно-катіонного безпикельного дублення двоєної голини дають можливість суттєво знизити витрати хромового дубителя, хлориду натрію і води (рис. 6), скоротити тривалість технологічного процесу, підвищити ефективність використання сполук хрому та збільшити вихід площі напівфабрикату на 4,3%.

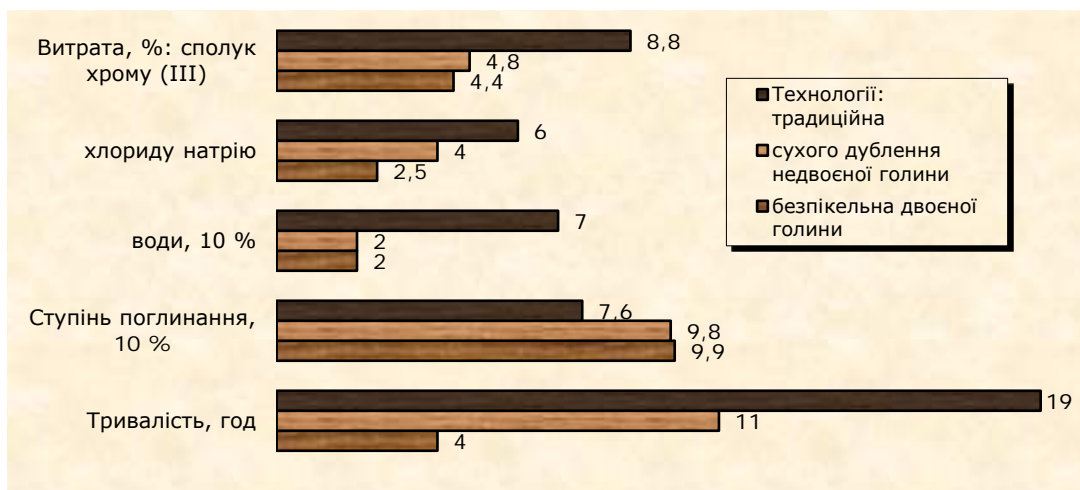


Рис. 6. Переваги розроблених технологій хромового дублення

⁹ Danylkovych A., Lishchul V., Zhygotsky A. Structural transformation of collagen containing raw materials under alkaline treatment. *Ch&ChT*. V. 10. № 1. 2017. P. 81–91.

Аніонно-катіонне дублення напівфабрикату підвищених товщин із сировини ВРХ суттєво зменшує витрати хромового дубителя, води, кислот і вміст екологічно шкідливих сполук хрому у відпрацьованих розчинах. При цьому сортність шкіри, отриманої за впровадженою у виробництво технологією, зростає на 0,67%.

Раціональне виконання ВЗП шкіряної сировини забезпечує ефективне проведення наступного дублення отриманого напівфабрикату. Процеси дублення відіграють вирішальну роль у формуванні структури і властивостей готового шкіряного матеріалу. При цьому відбуваються глибокі структурні перетворення, пов'язані зі зміною розмірів, форми й розподілом пор за розмірами в результаті утворення широкого спектру зв'язків між елементами фібрилярної структури колагену дерми і структуруючими агентами. Ефективність цих процесів суттєво залежить від хімічної природи і структури молекул і частинок дубильних реагентів синтетичного й натурального походження.

Створені наукові основи комбінованого дублення забезпечили розробку малохромових і безхромових технологій органічно-мінерального дублення для випуску шкір нових асортиментів з високими експлуатаційними характеристиками та зменшеним екологічним навантаженням на довкілля. Стабілізація й формування структури колагену дерми на стадії дублення значною мірою визначається хімічним складом використовуваних функціональних систем¹⁰. При цьому суттєво змінюється як хімічний склад, так і фізико-хімічні властивості шкіряного напівфабрикату. Це, зокрема, підтверджено використанням суміші модифікованого гідроксосульфатохромовими комплексами (далі – ГСХК) монтморилоніту і ОСХ. Застосування такої органічно-мінеральної композиції забезпечило отримання хромового напівфабрикату зі зменшеним умістом в 1,7–2,0 рази оксиду хрому (III) при менших удвічі витратах хромового дубителя. Використання модифікованого ГСХК монтморилоніту дає можливість ефективно впливати на взаємодію сполук хрому з функціональними групами колагену завдяки його реакційно-пластифікуючій дії. Отриманий шкіряний напівфабрикат за комплексом основних фізико-механічних характеристик переважає контрольні зразки. Розроблену технологію можна зарахувати до екологічно ефективніших завдяки зменшенню в 3,2–4,6 раз оксиду хрому (III) у відпрацьованих розчинах.

Поряд із карбоксильними функціональними групами в процесах структурування колагену дерми можуть браати участь й аміногрупи

¹⁰ Mokrousova O., Danylkovich A., Palamar V. Resources-saving Chromium Tanning of Leather with the Use of Modified Montmorillonite. *Revista de Chimie*. 2015. 66. № 3. P. 353– 357.

поліпептидних ланцюгів білкового полімеру. Зокрема, при використанні як структуруючого агенту танідів, молекули яких містять велику кількість гідроксильних груп кислого характеру, утворюють значну кількість водневих міжмолекулярних зв'язків з колагеном і виконують також функцію активного наповнювача. Ураховуючи розміри частинок танідів, які порівняно з ГСХК мають суттєво більші розміри й меншу дифузійну здатність під час взаємодії з напівфабрикатом, вони використовуються після попередньої фіксації його структури низькомолекулярними реагентами, такими як ГСХК, поліфосфати натрію¹¹, формальдегід тощо. Варто відмітити, що швидкість дифузії танідів у структурований колаген дерми суттєво залежить від їх походження та виду.

Як свідчать результати дослідження дифузії танідів у попередньо структурований ГСХК напівфабрикат товщиною 3,0 мм (рис. 7) з витратою 1,6% оксиду хрому (III) його маси, швидкість дифузії танідів мімози через 16 год. більша порівняно з танідами верби на 20%, а їх суміш із синтетичним дубителем БНС за цей час забезпечує наскрізну дифузію. Цей ефект може бути зумовлений дезагрегуючим впливом БНС на частинки танідів і, відповідно, зменшенням їх розмірів.

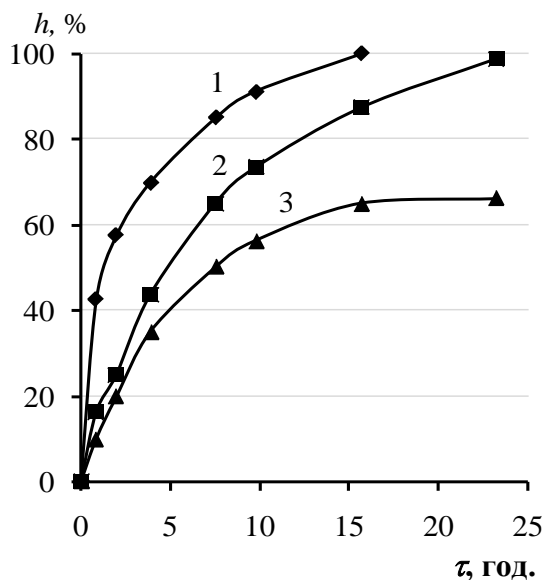


Рис. 7. Кінетика дифузії у структурований напівфабрикат танідів: 1 – мімоза/БНС = 4/1, 2 – мімоза, 3 – верба

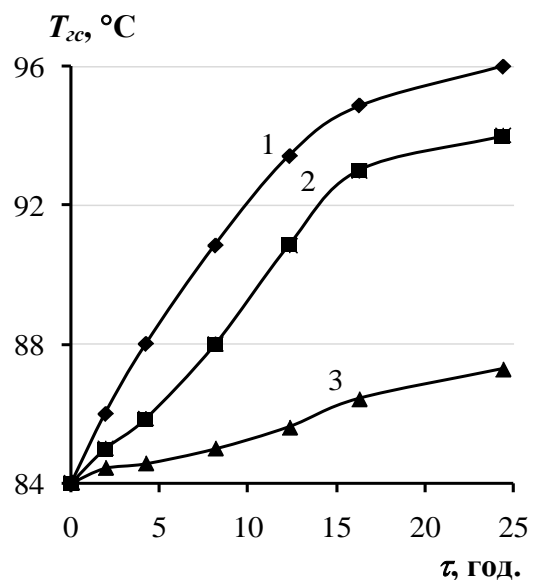


Рис. 8. Залежність T_{zc} структурованого напівфабрикату від тривалості його взаємодії з танідами: 1 – мімоза/ БНС = 4/1, 2 – мімоза, 3 – верба

¹¹ Данилкович А.Г. Розробка технології безхромового формування лимарно-сідельної шкіри. *Науковий вісник ПУСКУ*. 2009. № 1. С. 52–54.

Дослідження впливу виду танідів на структурування напівфабрикату (рис. 8) показують, що попередньо стабілізована структура напівфабрикату ГСХК під час подальшої взаємодії з танідами поліфенольного типу характеризується підвищеним ступенем його структурування. При цьому характер залежності T_{zc} від тривалості процесу структурування адекватний кінетиці дифузії танідів у структуру напівфабрикату.

Еволюція структурних перетворень колагену дерми добре відображається на мікроскопічних зображеннях поперечного перерізу шкіряного напівфабрикату (рис. 9). Як видно з рис. 9а, пучки волокон колагену дерми після ензимного оброблення знезоленого напівфабрикату злипаються. При цьому між ними чітко проявляються пори. Після структурування колагену дерми ГСХК чітко виявляється поділ пучків волокон на елементарні волокна (рис. 9б) зі збільшенням кількості пор і зменшенням їх розмірів. Після хромсинтантанідного структурування колагену дерми менш чітко проявляються особливості досліджуваної структури зразків навіть при $\times 2500$ раз (рис. 9в). При цьому виявляються тільки макропори.

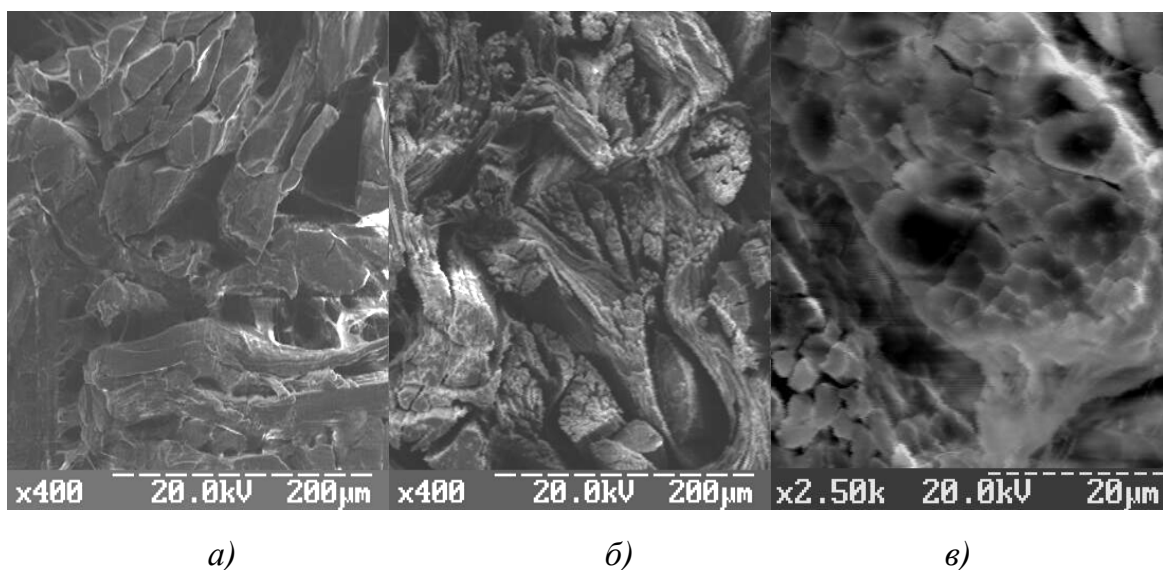


Рис. 9. Електронно-мікроскопічні зображення поперечного перерізу напівфабрикату ензимного оброблення (а), дубленого ГСХК (б) і хромсинтантанідного структурування (в)

Отже, одержані результати кінетики дифузії суміші танідів мімози й синтану БНС у співвідношенні 4:1 і досягнутою порівняно високою гідротермічною стійкістю структурованого колагену дерми та електронно-мікроскопічних досліджень дають підстави для використання розробленого хромсинтантанідного дублення в технологіях оброблення шкіряного напівфабрикату.

Ефективність проведення структурних перетворень отриманого напівфабрикату на стадії дублення визначається станом сформованої структури в попередніх біотехнологічних обробленнях шкіряної сировини. Разом із тим раціональне використання хімічних реагентів також залежить від особливостей структури шкіряного напівфабрикату та інноваційного рівня технології, що розробляється.

На основі комплексу попередніх науково-технічних досліджень розроблено комбіновану технологію хромсинтантанідного дублення (ХСТ). Про переваги розробленої технології свідчать результати її порівняння з промисловою технологією (ХСТ-П) (таблиця 3). Технологія ХСТ дублення напівфабрикату передбачає переддубильне оброблення електролітостійкою жировою емульсією. Для забезпечення ефективної дифузії танідів у структуру напівфабрикату товщиною 2,4 мм після його кислотнo-сольового оброблення попередньо структурують ГСХК із суттєво меншою витратою порівняно з технологією ХСТ-П. Перед обробленням напівфабрикату синтином БНС з витратою 2,5% дубильних речовин маси напівфабрикату в барабан заливають жирову емульсію, а потім додають порошок танідів.

Таблиця 3

Характеристика технології комбінованого дублення та властивості шкіряного напівфабрикату

Показник	Технологія дублення	
	ХСТ	ХСТ-П
Витрата ОСХ,% маси зеленого напівфабрикату	1,6	2,4
– електролітостійкого жиру	3,0	–
– хлориду натрію	4,5	6,0
– води	50/120	100/120
– танідів мімози	10	12
Тривалість загальна, год.	24,0	10*/42
Поглинання ОСХ,% початкової маси	98,0	89,3
Гідротермічна стійкість, °С	85,0	87,0
Вихід площі,% площі голини	97,0	95,0
Споживання електричної енергії, кВт/т	144,0	196,0

*Примітка: * – тривалість підготовки до ХСТ дублення.*

Отже, розроблену технологію комбінованого дублення, що відзначається суттєвим скороченням витрат сполук хрому, можна розглядати як екологічно орієнтовану. Технологія хромсинтантанідного дублення забезпечує зменшене споживання електроенергії на 26% і більший на 2% вихід площі шкіряного матеріалу.

Безхромові технології¹² альдегідкремнійтанідноалюмінієвого та фосфонітанідноалюмінієвого дублення напівфабрикату ВРХ і шкур овець рекомендовані для отримання шкіри тривалої експлуатації, у тому числі ортопедичного призначення. Такі шкіри мають вищу гідротермічну стійкість – на 6–8 °С порівняно зі шкірами, отриманими за наявною технологією, а також стійкіші до старіння та дії поту на 18–20 і 30–40%.

Використання органічних фіксаторів структури напівфабрикату, зокрема альдегіду і сполук фосфонію, сприяє зменшенню вмісту твердих речовин у стічних водах порівняно з традиційними технологіями хромового дублення. При цьому тверді та напівтверді відходи не містять сполук хрому, що забезпечує їх перероблення й розширює можливості повторного використання. Застосування сполук фосфонію для підготовки голини до дублення серед екологічних переваг має низьку акватоксичність трисгідроксиметилфосфін оксиду, що утворюється під час окиснення сполук фосфонію в разі потрапляння останніх у навколишнє середовище. Використання сполук кремнію замість токсичних сполук хрому сприятиме зниженню екологічного навантаження на довкілля завдяки тому, що наявність кремнієвих сполук у стічних водах шкіряного виробництва не викликає таких труднощів з їх очищення, як наявність сполук хрому. Крім того, сполуки кремнію набагато дешевші за сполуки хрому, що сприятиме зниженню собівартості шкір і поліпшенню економічної ситуації на підприємствах галузі.

Отже, розроблені технології комбінованого органічно-мінерального й безхромового дублення мають низьку переваг перед промисловими. Технологія комбінованого дублення характеризується суттєвим скороченням витрат сполук хрому (III), тривалості технологічного процесу удвічі та зменшенням енергозатрат на 36%. Водночас ця технологія забезпечує підвищений вихід площі готових шкір. Технології безхромового дублення дають можливість отримати екологічно безпечні шкіри спеціального призначення, у тому числі медичного, стійкі до біодеструкції. Розроблені технології комбінованого й безхромового дублення є технологічно та екологічно ефективними у виробництві еластичних шкір широкого асортименту.

3. Технології комплексного оздоблювання шкіряного напівфабрикату

У подальших процесах формування шкіряного матеріалу після виконання дублення напівфабрикату необхідне комплексне його оздоблювання в технології виготовлення шкіряного матеріалу, яке передбачає проведення

¹² Plavan V., Danilkovich A., Pawlowa M. Physical-chemical properties of sheepskin fur produced by combined methods of tanning. Radom: Institut Technologii Eksploatacji, 2006. P. 150–155.

таких технологічних процесів: наповнювання-додублювання, фарбування та фінішне оздоблювання. Ураховуючи ізоелектричну точку білків додублювально-наповнювальні процеси проводяться після нейтралізації напівфабрикату хромового дублення за рН середовища 5,6–5,8, коли радикали амінокислот основного характеру знаходяться в депротонованій формі й проявляють основні властивості. Для ефективного проведення комплексного оздоблювання необхідно забезпечити об'ємну дифузію частинок наповнювальної композиції в структуру напівфабрикату. Результати дослідження впливу композиції – мімоза/БНС на формування властивостей НХД із сировини ВРХ – наведено на рис. 10 і в таблиці 4.

Результати дифузії танідів мімози й синтану БНС у хромовий напівфабрикат (рис. 10) свідчать про прискорення процесів наповнювання при їх сумісному використанні. Цей ефект спостерігається як у пухких, так і в щільних ділянках досліджуваних зразків. При цьому глибина дифузії реагентів у пухких ділянках досягає майже 100% за їх витрати 5% маси напівфабрикату, тоді як у щільних ділянках навіть при більших витратах – тільки 80% товщини напівфабрикату.

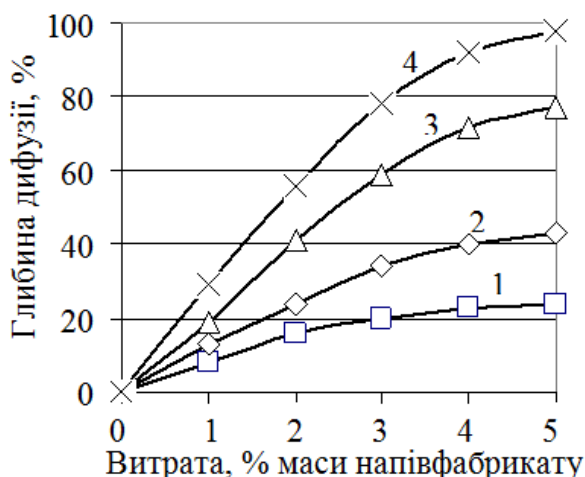


Рис. 10. Залежність глибини дифузії наповнювальної композиції 1, 3 – мімоза і 2, 4 – мімоза/БНС у співвідношенні 1/1 у НХД від його маси в ділянках: 1, 2 – чепрака і 3, 4 – поли

Поряд із цим спостерігається збільшення вмісту дубильних зв'язаних у дермі напівфабрикату мінерального дублення (таблиця 4), який забезпечує подальше формування його структури в разі збільшення витрат дубителя за сумісного використання мімози з БНС при співвідношенні 1:1. При цьому дещо знижується міцність лицьового шару, яка підвищується в разі збільшення в композиції синтану БНС, водночас відбувається зменшення видовження при 9,8 МПа й розриві шкіри за практично однакових значень її міцності.

Таблиця 4

**Фізико-хімічні властивості напівфабрикату хромового дублення,
наповненого комплексним танідним дубителем**

Показник	НХД	Мімоза, % маси НХД	Співвідношення мімоза: БНС, % маси напівфабрикату		
			1:1		1:2
		2,4	3,6	4,8	5,0
Масова частка, %					
– голиної (білкової) речовини	82,2	78,8	74,4	71,7	71,1
– сполук хрому, % Cr_2O_3	3,6/5,6	3,5/5,3	3,3/4,9	3,0/4,2	2,8/4,0
– мінеральних речовин	5,4/6,9	5,3/6,7	4,9/6,3	4,6/5,7	4,4/5,3
– речовин екстрагованих ОР	5,6/9,4	6,1/9,9	6,7/10, 4	6,9/11, 2	7,6/11, 8
– органічних водовимивних речовин	0,94	0,81	1,23	1,5	1,38
– дубильних зв'язаних	–	5,72	7,51	9,82	10,4
Межа міцності шкіри, МПа	18,6	18,1	18,2	17,0	18,3
– лицьового шару	17,4	17,1	15,4	15,7	17,4
Видовження, %, при 9,8 МПа	38,0	34,0	38,0	36,0	29,0
– при розриві	63,0	59,0	65,0	60,0	56,0

Примітка: дані до й після похилої лінії відповідають значенням показника середнього та зовнішнього шарів.

Характер зміни властивостей наповненого напівфабрикату під час використання композиції, що включає таніди мімози й синтин БНС, зумовлений диспергуючим ефектом синтану та рівномірним розподілом частинок рослинного дубителя в структурі хромованого напівфабрикату.

Отже, в технології виготовлення еластичних шкіряних матеріалів із напівфабрикату хромового дублення може бути використана в процесах наповнювання-додублювання композиція, що включає таніди мімози й синтин БНС при співвідношенні 1:1–1:2.

У роботі поряд із синтином БНС органічної природи, який виявляє диспергуючий ефект у процесі наповнювання-додублювання, використаний високодисперсний гідрофільний алюмосилікатний реагент – модифікований монтморилоніт¹ (МДМ). При цьому для регулювання взаємодії аніогенного МДМ з хромовим напівфабрикатом при інтенсивному наповнюванні його структури, особливо сосочкового шару, необхідно проведення попередньої пластифікації структури дерми. Під час формування шкір для верху взуття наповнювально-пластифікаційні процеси з використанням МДМ проводились за технологією, наведеною в таблиці 5.

Таблиця 5

Особливості процесу наповнювання-пластифікації хромового напівфабрикату з використанням МДМ

Наповнювання	Фіксація 1	Пластифікація	Фіксація 2
Реагент – витрата, % маси напівфабрикату/тривалість обробки, хв.			
Вода – 100 Акриловий полімер Targotan 2MB – 1,2 / 40 АКЕА – 1,0 / 20 БНС – 4,0 / 60 Мімоза – 2,0 / 30 МДМ – 4,0 / 40	Форміат натрію – 0,4 + алюмінієво-калієві галуни – 2,5 / 30	Вода – 100 Жирувальна композиція – 6,0 + аміак 0,3 / 60	Мурашина кислота – 1,0 / 10

Примітка: після фіксуючих обробок 1 і 2 виконується промивання з витратою води 150%, відповідно, за температур 54–56 і 23–25 °С протягом 15 і 10 хв.

Для забезпечення ефективної дифузії танідів у структуру хромового напівфабрикату під час його наповнювання необхідно зменшити взаємодію наповнювальних реагентів з колагеном дерми, що досягається завдяки використанню пластифікуючого агента АКЕА.

У роботі досліджено вплив МДМ на фізико-хімічні й технологічні властивості наповненої шкіри для верху взуття (табл. 6). Збільшення витрат монтморилоніту до 4% сприяє підвищенню міцності напівфабрикату, пористості, об'ємного виходу і площі шкіри з наступним деяким зниженням цих показників. Водночас видовження при 9,8 МПа й розривання напівфабрикату та його жорсткості досягають мінімальних значень. Ці показники переважають аналогічні характеристики шкір, отримані за промисловою технологією. При цьому досягається ефективне використання сировини.

Таблиця 6

Фізико-хімічні властивості шкіри для верху взуття

Показник	Витрата МДМ, %				Промислова технологія
	1	2	4	6	
Масова частка, %, мінеральних речовин	8,7	9,3	10,1	11,3	7,7
– сполук хрому, % Cr_2O_3	4,3	4,3	4,4	4,3	4,2
– голинної речовини (ГР)	75,9	73,4	72,7	71,5	76,8
– речовин екстрагованих ОР	8,7	8,6	8,6	8,6	8,8
Межа міцності, МПа	20,3	21,7	22,0	20,1	23,0
Видовження, %, при 9,8 МПа	34,6	33,0	31,7	32,4	30,0
– при розриві	57,0	54,0	53,0	55,0	59,0
Жорсткість, сН	23,0	21,8	21,0	22,5	25,0
Пористість, %	55,3	56,8	57,7	56,4	54,0
Об'ємний вихід, $cm^3/100$ г ГР	255,0	268,0	276,0	264,0	245,0
Вихід шкіри, %, за товщиною	102,3	103,6	104,5	104,2	100,0
– за площею	102,8	104,9	105,7	104,6	100,0

Як показують електронно-мікроскопічні дослідження (рис. 10), лицьова поверхня шкір, одержаних за розробленою технологією з використанням монтморилоніту (рис. 11, *а* і *б*), на відміну від зразків, сформованих за промисловою технологією, характеризуються об'ємністю й рівномірністю розташування наповнювача. Це може свідчити про отримання шкіри з ущільненим сосочковим шаром.

Електронно-мікроскопічними дослідженнями структури шкіряного напівфабрикату, наповненого органічно-мінеральною композицією з використанням високодисперсного монтморилоніту, встановлено високий ступінь розділення модифікованої фібрилярної структури колагену дерми (рис. 11, *г*) порівняно з відсутністю наповнювача (11, *в*), що забезпечує її мобільність у деформаційних процесах під час формування й експлуатації шкіряних виробів.

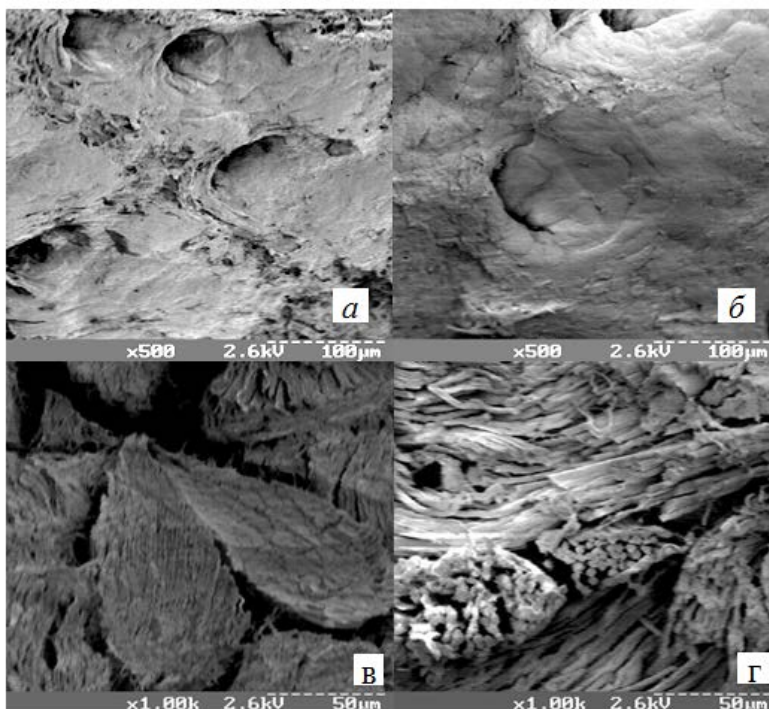


Рис. 11. Електронно-мікроскопічні зображення лицьової поверхні шкіри (*а, б*) та її поперечного зрізу (*в, г*): наповненої без використання мінерального наповнювача (*а, в*) і з використанням монтморилоніту (*б, г*)

Отже, використання в наповнювально-пластифікаційній технології алкілкарбокситаноламіну підвищує ступінь наповнювання напівфабрикату з одержанням шкіряного матеріалу зі збільшенням об'ємного виходу і площі шкіряного матеріалу на 31 см³/100 г білка і 5,7% порівняно зі шкірами, отриманими за промисловою технологією ПрАТ «Чинбар», у якій

не передбачено використання диспергатору алкілкарбоксиетаноламіну й модифікованого монтморилоніту. Водночас шкіри, отримані за розробленою наповнювально-пластифікаційною технологією, характеризується комплексом фізико-хімічних характеристик, які переважають показники промислових шкір.

У процесі наповнювання-додублювання напівфабрикату виконується його фарбування барвниками різного хімічного складу в технологіях виготовлення забарвлених шкір із наступним жируванням для забезпечення подальшого формування якісної оздоблювальної поверхні. При цьому досягається пластифікаційний ефект, який зумовлений зменшенням кількості зв'язків і величини міжфібрилярних взаємодій з утворенням тонких плівок на фібрилярній поверхні напівфабрикату. Цей ефект відіграє суттєву роль при швидкому видаленні з натурального матеріалу вологи в процесі вакуумного сушіння і сприяє збереженню його пластифікаційно-еластичного стану.

Для підвищення ефективності використання азобарвників під час формування наповненого напівфабрикату використано СТА. Це зумовлено активною взаємодією азобарвників з сполуками титану й колагеновими волокнами. Для моделювання технологічного процесу фарбування шкіри проведено дослідження сорбції азобарвника КСЧ на КВ¹³ при їх модифікації СДП складу: емульсія МБМ-3 й дисперсія МХ-30 у співвідношенні 1:1 залежно від стадії введення СТА в сорбційну систему (таблиці 7). При цьому співвідношення СТА/барвник було 1:5 за концентрації структурованого білка в системі 6%.

Таблиця 7

Сорбція барвника КСЧ на хромованих і модифікованих колагенових волокнах

Варіант	Стадія додавання СТА	Сорбція барвника, %	Хемосорбований барвник, %	pH	T _{гс} , °C
1	Без СТА	81,0	36,0	5,1	78,0
2	Модифікація СДП: – перед	97,0	52,0	3,8	81,0
3	– після	99,0	79,0	3,6	83,0

Як свідчать одержані результати, сорбція барвника суттєво збільшується за наявності СТА. При цьому хемосорбція азобарвника особливо інтенсивно збільшується при додаванні СТА після модифікації волокон СДП. Якщо при додаванні СТА перед модифікацією колагену хемосорбція барвника КВ збільшується на 44%, то після його модифікації – на 120%, що свідчить про

¹³ Danylkovych A., Lishchuk V., Zhygotsky A. Improving the process of dyeing a leather semi-finished product by titanium compounds. *EEJET*. 2016. № 6/6 (84). P. 29–35.

фіксує роль СТА в процесі сорбції барвника в структурі колагену. Це підтверджується збільшенням температури гідротермічної стійкості КВ на 5°C порівняно з варіантом оброблення без використання СТА. При цьому рН системи знижується на 1,5 одиниці, що підтверджує процес структурування КВ.

Отже, ефективність сорбційної взаємодії барвника з колагеном суттєво збільшується після його модифікації сумішшю дисперсій полімерів.

Дослідження процесу фарбування барвником КСЧ шкіряного напівфабрикату з використанням СТА проводили за технологією фарбувально-жирувальних процесів ПрАТ «Возко» (Україна, Вознесенськ). За контрольною технологією напівфабрикат після наповнювально-фарбувально-жирувального процесу підлягав заключному фарбуванню при витраті барвника 1% і сухого хромового дубителя 4% маси напівфабрикату.

Результати проведених досліджень процесу фарбування напівфабрикату хромового дублення з використанням барвника КСЧ й фіксатора СТА отримані в умовах лабораторії та дослідного цеху ПрАТ «Возко», наведені в таблиці 8. Висока насиченість забарвлення як лицьової, так і бахтарм'яної поверхні напівфабрикату досягається за витрат 0,6% СТА маси напівфабрикату. При цьому значення насиченості забарвлення поверхні напівфабрикату перевищували контрольні зразки на 2,1–2,9%. Порівняно з контрольним варіантом технології досягається економія 1% азобарвника і зменшення у 5 разів маси СТА як фіксатора барвника при його взаємодії з колагеном за відсутності сполук хрому.

Таблиця 8

Насиченість забарвлення поверхні шкіряного напівфабрикату, стабілізованого сульфатотитанілатом амонію

Бік напівфабрикату	Витрата СТА, % маси віджатоного напівфабрикату				Контрольна технологія ПАТ «Возко»
	0,4	0,6	1,0	1,6	
сосочковий	<u>96,5</u>	<u>97,2</u>	<u>96,9</u>	<u>96,2</u>	<u>96,0</u>
	–	97,7	96,3	–	94,8
бахтарм'яний	<u>96,1</u>	<u>97,8</u>	<u>96,8</u>	<u>95,8</u>	<u>95,5</u>
	–	97,2	96,9	–	95,1

Примітка: у чисельнику та знаменнику наведені, відповідно, дані лабораторних і виробничих випробувань.

Для визначення оптимальних умов проведення комплексного процесу наповнювання-фарбування-жирування напівфабрикату хромового дублення виконані відповідні дослідження в умовах дослідного цеху ПАТ «Чинбар» (Україна). Як свідчать результати, наведені в таблиці 9, ефективність

фарбування напівфабрикату за його колористичними характеристиками зростає при збільшенні вмісту СТА в робочому розчині й досягає максимального значення при співвідношенні СТА/барвник 1:5–1:2,5. Водночас отриманий матеріал проявляє тенденцію до деякого підвищення механічних показників.

Таблиця 9

Колористичні та механічні властивості фарбованої шкіри

СТА,% маси барвника	Співвідношення СТА/КСЧ, моль/моль	Стійкість забарвлення, бали, до			σ_p , МПа	ϵ_p , %	Ж, сН
		тертя		світла			
		сухого	мокрого				
0	0	3	2	3	18,9	59,0	24,0
5	1:10	4	3	3	19,1	59,0	24,0
10	1:5	5	4–5	4	19,3	58,0	25,0
20	1:2,5	5	5	5	19,7	57,0	26,0
25	1:2,0	5	5	5	20,0	55,0	28,0

Отже, розроблена технологія комплексного наповнювання-фарбування-жирування напівфабрикату хромового дублення під час виготовлення еластичних шкір передбачає використання сульфатотитанілату амонію для фіксації азобарвників у структурі. Заклучне фарбування хромового напівфабрикату аніонними азобарвниками в присутності стабілізованого сульфатотитанілату амонію дало змогу поглибити тон забарвлення поверхні, підвищити міцність зв'язування барвника з напівфабрикатом, ущільнити його лицевий шар, зменшити на 25% витрати барвників без додаткового використання хромового дубителя. При цьому виключаються екологічно шкідливі сполук хрому й суттєво зменшується витрата барвника порівняно з промисловою технологією. За комплексом фізико-хімічних властивостей отриманий фарбований шкіряний напівфабрикат за дослідною технологією з використанням СТА відповідає ДСТУ 3115-95 на еластичні шкіряні матеріали для швейних виробів і вимогам міжнародного стандарту систем управління якістю «ISO 9001:2008».

Для фінішного оздоблювання наповненого напівфабрикату хромового дублення з метою зменшення його гідрофільності в технології виготовлення гідрофобних шкір використано аніон-активну композицію Dolagen HFN виробництва компанії «Zschimmer & Schwarz GmbH & Co» (Німеччина). Про формування об'єму гідрофобного напівфабрикату Краст для верху взуття свідчать експериментальні дані, наведені в таблиці 10. При цьому об'ємний вихід наповненого напівфабрикату підвищується, відповідно, на 17 і 60%, відповідно, для жированого й гідрофобізованого матеріалу.

Сорбційно-дифузійні показники напівфабрикату Краст

Показник	Напівфабрикат		
	ненаповнений	для верху взуття	
		наповнений	гідрофобізований
Пористість,%	48,0	51,0	56,0
Об'ємний вихід,%	183,0	215,0	293,0
Паропроникність, мл/(см ² ·год), з боку бахтарми	13,0	11,0	5,0
– лицьового боку	4,0	3,0	1,8
Повітропроникність, см ³ / (см ² ·год), з боку бахтарми	390,0	690,0	810,0
– лицьового	340,0	570,0	680,0
Гігроскопічність,%	12,3	12,5	10,3
Вологовіддача,%	5,76	5,8	4,0
Водопромокання за динамічних умовах, хв.	9,0	7,0	510,0
Намокання,% , через 1 год.	66,0	81,0	4,0

Аналіз характеру зміни повітро- й паропроникності при порівнянні зразків ненаповнених, наповнених-жированих і гідрофобізованих має протилежний характер, що свідчить про суттєвий вплив модифікаторів на характер пористої структури. При цьому підвищення повітропроникності наповненого та гідрофобізованого напівфабрикату може бути зумовлене зміною кількості й розміру мікро-, супермікро-, мезо- та макропор¹⁴ унаслідок впливу частинок наповнювача й гідрофобізатора на розподіл пор за розмірами. Менші абсолютні значення повітропроникності ненаповненого напівфабрикату зумовлені значною взаємодією між поверхностями стінок мікро-, супермікро- й мезопор і їх стисканням під час його висушування.

Разом із тим у разі паропроникності дифузія парів води через напівфабрикат значною мірою, крім його пористості, залежить від гідрофільності, яка сприяє дифузії водяного пару за механізмом конденсації та наступної десорбції молекул води. Так, у разі гідрофобізованого напівфабрикату, гідрофільність якого є суттєво меншою, при значній пористості й відзначається меншою паропроникністю (більше як удвічі) порівняно як з ненаповненим, так і з наповненим напівфабрикатом. Суттєво менші значення паропроникності напівфабрикату з лицьового боку (понад 3,3 рази) порівняно з бахтарм'яним боком може свідчити про сорбційно-десорбційний механізм дифузії процесу паропроникності й, відповідно, зміну пористої структури напівфабрикату за товщиною, а саме інтегральне зростання

¹⁴ Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Москва: Мир, 1984. 306 с.

розмірів пор від поверхні до бахтарм'яного шару. Тоді як низька поверхнева гідрофільність гідрофобізованого напівфабрикату призводить практично до відсутності паропроникності з його лицьового боку. Покриття суттєво зменшує вплив пористої структури на дифузійні характеристики парів води.

Суттєвий вплив має гідрофільність структури напівфабрикату на його гігроскопічність, водопомокання й намокання після наповнення та гідрофобізації. Так, гідрофобізований напівфабрикат промокає за 8,5 год. і намокає за годину лише на 4%, тоді як негідрофобізовані зразки промокають за 7 хв., а намокання за цей час становить 66–81%. Отримані значення вологовіддачі свідчать про значну гідрофільність колагенової структури.

Отже, наповнення й гідрофобізація хромового напівфабрикату супроводжуються зміною його пористості та гідрофільності, що визначає характер зміни сорбційно-дифузійних показників сформованої шкіри. Ці зміни найбільшою мірою проявляються в разі гідрофобізації напівфабрикату.

На основі розроблених технологій наповнювання-жирування з використанням аніон-активної композиції Dolagen HFN на ПрАТ «Чинбар» виробляється водостійкий шкіряний матеріал Краст марки Водограй. Такі шкіри комбінованого дублення з високими фізико-механічними, теплофізичними та гігієнічними властивостями забезпечують експлуатацію в екстремальних умовах відповідних виробів, у тому числі взуття спеціального призначення. Вироблені шкіряні матеріали реалізуються в Україні та країнах Європейського Союзу.

ВИСНОВКИ

На основі проведеного комплексу фізико-хімічних досліджень процесів взаємодії колагену дерми з хімічними реагентами різного функціонального призначення та структурних перетворень шкіряного напівфабрикату розроблено технології відмочувально-зольних, дубильних та оздоблювальних процесів при виготовленні натуральної шкіри. У процесах відмочування-зольнення шкіряної сировини під дією лужних реагентів відбувається звільнення колагену дерми від консервуючих реагентів і глобулярних білків, руйнування еластинових і ретикулінових волокон, що забезпечує доступність гідрофільних функціональних груп до взаємодії з хімічними реагентами. Установлено умови лужного обводнення шкіряної сировини мокросолоного консервування, за яких її колоїдно-хімічний стан наближається до нативного стану.

Комплексне дослідження впливу дубильних сполук різної хімічної природи на процес структурування колагену дерми дало можливість установити особливості взаємодії сполук хрому й алкілкарбоксиетаноламінів та ефективного використання танідів. При пластифікації структури дерми алкілкарбокси-етаноламінами завдяки тимчасовому блокуванню активних

функціональних груп колагену прискорюється дифузія гідроксосульфатохромових комплексів у дерму, що забезпечує ефективну їх участь у процесі дублення. Показано, що ефективно використання танідів під час дублення напівфабрикату забезпечується попереднім його структуруванням гідроксосульфатохромовими комплексами та дезагрегуванням частинок танідів у разі використання синтетичного дубителя. Розроблені технології хромового й синтантанідного дублення характеризуються порівняно з раніше існуючими технологіями ПрАТ «Чинбар» суттєвим скороченням витрат дубильних сполук хрому і тривалості процесу.

Досліджено вплив синтану БНС на дифузію рослинного дубителя мімози в об'єм хромового напівфабрикату. У процесі дифузії та взаємодії танідів із волокнистою структурою напівфабрикату показано активізацію цього процесу й встановлено оптимальний склад наповнювальної композиції. Використання алкілкарбокситаноламіну сприяє підвищенню диспергуючої дії синтану БНС на таніди мімози. Уведення в наповнювально-пластифікаційну систему монтморилоніту забезпечило формування інтенсивно наповненого шкіряного матеріалу з комплексом підвищених фізико-хімічних і технологічних властивостей. При цьому досягнуто збільшення пористості матеріалу та виходу його площі, відповідно, на 6,9 і 5,7% порівняно зі шкірою, отриманою за промисловою технологією.

Установлено активний вплив сульфатотитанілату амонію на сорбцію кислотного синьо-чорного азобарвника на модифікованих сумішшю дисперсій акрилових полімерів хромованих колагенових волокнах. Хемосорбція барвника супроводжується підвищенням гідротермічної стійкості колагенових волокон на 5°C після фарбування з використанням сульфатотитанілату амонію. Оптимальні властивості наповненого й фарбованого напівфабрикату Краст досягаються за витрат сульфатотитанілату амонію 0,6% маси віджатоного напівфабрикату і зменшення азобарвника на 25% порівняно з промисловою технологією.

У результаті проведених досліджень процесу наповнювання-жирування з використання композиції Dolagen HFN розроблена технологія виробництва гідрофобної шкіри марки Водограй для виготовлення виробів спеціального призначення, які експлуатуються в середовищах із високою вологістю. Розроблені технології відмочувально-зольних процесів, комбінованого дублення та комплексного оздоблювання шкіряного напівфабрикату впроваджені на підприємствах України й використовуються в технологічному циклі виготовлення шкіряних матеріалів різного функціонального призначення.

АНОТАЦІЯ

Проведено дослідження взаємодії шкіряної сировини та її напівфабрикату з хімічними реагентами різного хімічного складу під час формування еластичних шкіряних матеріалів поліфункціонального призначення. Розроблені технології відмочувально-зольних процесів, комбінованого дублення й комплексного оздоблювання. Установлено умови лужного обводнення шкіряної сировини мокросолоного консервування, за яких її колоїдно-хімічний стан наближається до первинного парного стану.

Ефективне використання танідів при комбінованому дубленні шкіряного напівфабрикату забезпечується використанням диспергувально-пластифікаційної дії алкілкарбоксиетаноламіну й синтетичного дубителя. Розроблені технології комбінованого та безхромового дублення є технологічно й екологічно ефективними у виробництві еластичних шкір широкого асортименту.

Застосування в наповнювально-пластифікаційній технології комплексного оздоблювання шкіри алкілкарбоксиетаноламіну та модифікованого монтморилоніту забезпечило формування інтенсивно наповненої шкіри з комплексом підвищених фізико-хімічних і технологічних властивостей. Установлено поглиблення тону забарвлення напівфабрикату Краст при застосуванні 0,6% сульфатотитанілату амонію маси віджатоного напівфабрикату і зменшенні витрат азобарвника на 25% порівняно з промисловою технологією. Розроблена технологія виробництва гідрофобної шкіри марки Водограй для виготовлення виробів спеціального призначення придатна для експлуатації в екстремальних умовах із високою вологістю.

Розроблені технології впроваджені на підприємствах України й використовуються в технологічному циклі виготовлення шкіряних матеріалів різного функціонального призначення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Данилкович А.Г., Мокроусова О.Р. Екоефективні технології формування еластичних шкіряних матеріалів: монографія. Київ: Фенікс, 2017. 277 с.
2. Li Y., Wang B., Li Z., Li L. Variation of pore structure of organosilicone-modified skin collagen matrix. *J. Soc. Leather Technol. Chem.* 2017. Vol. 134. № 19. 44831. P. 1–10.
3. Danylkovych A., Mokrousova O., Zhegotsky A. Improvement of the filling and plasticization processes of forming multifunctional leather materials. *EEJET.* 2016. № 2/6 (80). P. 23–31.
4. Данилкович А.Г., Ліщук В.І. Розробка маловідходних енергоощадних біотехнологій виробництва еластичних шкіряних матеріалів. *Наукові праці НУХТ.* 2017. Т. 23. № 5. С. 46–54.

5. Danylkovych A., Lishchuk V., Zhygotsky A. Structural Transformations of Collagen Containing Raw Materials under Alkaline Treatment. *Ch&ChT*. 2016. Vol. 10. № 3. P. 379–385.

6. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів: монографія / за ред. А.Г. Данилковича. Київ: Фенікс, 2012. 344 с.

7. Ліщук В.І. Застосування каоліну в технології зневолошування-зоління шкіряної сировини. *Вісник КНУТД*. 2005. № 4. С. 41–46.

8. Ліщук В.І., Войцеховська Т.Г., Данилкович А.Г. Використання багатокритеріальної оптимізації для пошуку компромісної області процесу зоління. *Легка промисловість*. 2007. № 1. С. 37–39.

9. Danylkovych A., Lishchuk V., Zhygotsky A. Structural transformation of collagen containing raw materials under alkaline treatment. *Ch&ChT*. 2017. V. 10. № 1. P. 81–91.

10. Mokrousova O., Danylkovich A., Palamar V. Resources-saving Chromium Tanning of Leather with the Use of Modified Montmorillonite. *Revista de Chimie*. 2015. 66. № 3. P. 353–357.

11. Данилкович А.Г. Розробка технології безхромового формування лимарно-сідельної шкіри. *Науковий вісник ПУСКУ*. 2009. № 1. С. 52–54.

12. Plavan V., Danilkovich A., Pawlowa M. Physical-chemical properties of sheepskin fur produced by combined methods of tanning. Radom, 2006. P. 150–155.

13. Danylkovych A., Lishchuk V., Zhygotsky A. Improving the process of dyeing a leather semi-finished product by titanium compounds. *EEJET*. 2016. № 6/6 (84). P. 29–35.

14. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Москва: Мир, 1984. 306 с.

Information about authors:

Danylkovych A. H.,

Doctor of Technical Sciences, Professor
Department of Biotechnology, Leather and Fur,
Kyiv National University of Technologies and Design
2, Nemirivicha-Dncheka Str., Kyiv, 01011, Ukraine

Lishchuk V. I.,

Doctor of Technical Sciences, Professor
PrAP “Chinbar”
21, Kurenivska Str., Kyiv, 04073, Ukraine