

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
Київський національний університет технологій та дизайну

*Присвячується
80-річчю КНУТД та
165-річчю АТ «Чинбар»*

ЕКОЛОГІЧНО ОРІЄНТОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ШКІРЯНИХ ТА ХУТРОВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ СТВОРЕННЯ КОНКУРЕНТОСПРОМОЖНИХ ТОВАРІВ

Ч. I ЕКОЛОГІЧНО ОРІЄНТОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ШКІРЯНИХ ТА ХУТРОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Монографія

За редакцією
доктора технічних наук, професора А. Г. Данилковича

Київ • Фенікс • 2011

*Рекомендовано до видання вченою радою КНУТД,
протокол № 3 від 23 листопада 2011 року*

Рецензенти:

В. П. Либа, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології та конструювання виробів зі шкіри Хмельницького національного університету;

Є. В. Кузьмінський, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри екобіотехнологій та біоенергетики Національного технічного університету України «КПІ»

УДК 675.1/.6.02

ББК 37.25

Е 40

Е 40 Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів : монографія: в 2 ч. Ч. I / Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук, В. П. Плавач, Е. Є. Касьян, О. Г. Жигоцький ; за ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2011. – 438 с.

ISBN 8-66-651-53-8

ISBN 8-66-651-54-5 (ч. 1)

Монографію розраховано на викладачів, науковців, аспірантів та студентів профільних ВНЗ, фахівців шкіряної та хутрової галузей.

У монографії наведено теоретичне обґрунтування результатів розробки екологічно орієнтованих технологій виробництва шкіряних і хутрових матеріалів. Видання може бути використано для вдосконалення існуючих і розробки нових технологій шкіряного та хутрового виробництва.

Відгуки та побажання просимо надсилати за адресою:
01601, м. Київ-11, вул. Немировича-Данченка, 2, КНУТД,
кафедра технології шкіри та хутра

ISBN 8-66-651-53-8

ISBN 8-66-651-54-5 (ч. 1)

© А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук, В. П. Плавач,
Е. Є. Касьян, О. Г. Жигоцький, 2011

© Видавництво «Фенікс», 2011

ЗМІСТ

	ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	6
	ПЕРЕДМОВА.....	8
1	КОЛАГЕН І КЕРАТИН ЯК БІЛКОВА ОСНОВА ШКІРИ ТА ХУТРА	11
1.1	Класифікація і сертифікація шкіряної та хутрової сировини	11
1.2	Хімічна будова колагену і кератину	13
1.3	Структурні перетворення колагену дерми при формуванні голини і шкіри	27
	ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	37
2	ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ЛУЖНОЇ ОБРОБКИ ДЕРМИ	39
2.1	Колоїдно-хімічні особливості взаємодії дерми з хімічними реагентами	40
2.2	Мінімізація витрат реагентів при розробці новітніх технологій відмочувально-зольних процесів	60
2.2.1	Одностадійне зневолошування–зоління	61
2.2.2	Двостадійне зневолошування–зоління з утилізацією волосу	71
2.2.2.1	Зневолошування–зоління з імунізацією стержня волосу	74
2.2.2.2	Безвапняне зневолошування–зоління	90
2.2.2.3	Безсульфідне зневолошування–зоління	101
2.2.2.4	Універсальне зневолошування–зоління	106
2.3	Порівняльний аналіз розроблених технологій	118
2.3.1	Пріоритетність технологій по якості продукції	120
2.3.2	Економіко-екологічний аналіз нових технологій	125
	ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	130
3	ФОРМУВАННЯ І СТАБІЛІЗАЦІЯ СТРУКТУРИ ДЕРМИ	134
3.1	Механізм комплексоутворення в технологічних процесах	135
3.1.1	Стабілізація комплексів сполук хрому (III)	137
3.1.2	Модифікація реагентів для післядубильних обробок напівфабрикату	156
3.1.2.1	Взаємодія структурованого колагену і кератину з естерами.....	158
3.1.2.2	Взаємодія структурованого колагену з акриловими полімерами, модифікованими алкілкарбоксиетанолами.....	174

3.1.2.3	Стабілізація структурованого колагену дерми при фарбуванні з використанням сполук титану	184
3.2	Розробка ресурсозберігаючих екологічно орієнтованих технологій формування шкіри та хутра	201
3.2.1	Аніонно-катіонне дублення голини.....	202
3.2.1.1	Ресурсозберігаюча технологія дублення двоєної голини	202
3.2.1.2	Дублення недвоєної голини	210
3.2.2	Дублення–жирування хутрових шкур	217
3.2.2.1	Маловідхідна технологія дублення–жирування хутрових овчин	218
3.2.2.2	Дублення–жирування хутрового кроля.....	232
3.2.2.3	Отримання хутрових шкур з підвищеною гідротермічною стійкістю	235
3.2.2.4	Жирування–фарбування напівфабрикату хромового дублення	241
	ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	260
4	НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНОГО ДУБЛЕННЯ ШКУР ТВАРИН	266
4.1	Наукове підґрунтя для розробки нових, альтернативних хромовим, технологій дублення	267
4.2	Екологічно орієнтовані технології дублення шкіряного напівфабрикату	277
4.2.1	Мінімізація витрат сполук хрому в процесі дублення	277
4.2.2	Безхромове дублення голини	290
4.3	Порівняльний аналіз новітніх технологій комбінованого дублення шкіряного напівфабрикату	303
4.4	Технології та властивості хутрових матеріалів спеціального призначення	311
	ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	323
5	ЕФЕКТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОЗДОБЛЕННЯ ШКІРЯНОГО НАПІВФАБРИКАТУ.....	329
5.1	Створення уретанових та акрилоуретанових полімерів для оздоблення шкіряних матеріалів	330
5.1.1	Отримання структурно забарвлених поліуретанів	330

5.1.2	Отримання полімерних композицій на основі модифікованих акрилатів і акрилоуретанів	350
5.2	Механізм взаємодії структурних елементів шкіри з уретановими й акрилоуретановими полімерами	358
5.2.1	Передумови виникнення взаємодії лицьової поверхні напівфабрикату з полімерними композиціями	359
5.2.2	Механізм взаємодії покривних композицій з компонентами шкіри	366
5.2.3	Оцінка ефективності адгезійної взаємодії в системі покриття–шкіра	377
5.3	Ресурсозберігаючі технології формування покриття	384
5.3.1	Формування лакового покриття	384
5.3.2	Розробка технології анілінового оздоблення напівфабрикату....	396
5.3.3	Формування емульсійного покриття, модифікованого похідними колагену.....	408
5.3.4	Розробка технології емульсійного оздоблення напівфабрикату модифікованими поліакрилоуретанами	419
	ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	430
	ПІСЛЯМОВА	435

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АК – аліфатичні кислоти
АКЕА – алкілкарбоксиетаноламін
АНЦ – акрилонітроцелюозна
АТЗ – аніонний темно-зелений
БКЖ – барвахром коричневий Ж
БКЧ – барвахром коричневий 2Ч
БО – барвахром оранжевий
ВЗП відмочувально-зольні процеси
ВРХ – велика рогата худорба
ГСХК – гідроксосульфатохромовий комплекс
ГП – голинний порошок
ДЕГЕ – діетиленгліколевий естер
ДПГЕ – діпропіленгліколевий естер
ДПГЕС – діпропіленгліколевий естер сульфований
ДСЗ-І – двостадійне зневолошування-зоління з імунізацією стержня волосу
ДСЗ-К – двостадійне зневолошування-зоління з використанням каоліну
ДСЗ-Т – двостадійне зневолошування-зоління з використанням терпенової емульсії
ДСЗ-У – двостадійне зневолошування-зоління універсальне
ЕДТО – дінатрієва сіль етілендіамінтетраоцтової кислоти
ЖР – жирові речовини
ЗПУ – забарвлений поліуретан
Кз – казеїн
КП – колагеновий продукт
КТОК – калієва сіль титанілоксалової кислоти
ЛК – лимонна кислота
МАК – модифікована акрилова композиція
МАУК – модифікована акрилоуретанова композиція
МДІ – макродіізоціанат
НК – нафтеніві кислоти
НЦ – нітроцелюлоза
ОЕ – олігоефір
ОСЗ – одностадійне зоління
ОСЗ-Р – одностадійне зоління раніше існуюче
ОСХ – основний сульфат хрому
ОФКП – окислений ферментований колагеновий продукт
ПАР – поверхнево-активна речовина
ПУ – поліуретан

ПУБ – поліуретанбарвник

РК – рідинний коефіцієнт

СА – структуруючий агент

СДП – суміш дисперсій полімерів

СЗП – структурно забарвлений поліуретан

с.п. – смуга поглинання

СРП – симплексно-решітковий план

СТА – сульфатотитанілат амонію

СХ – сульфат хрому

$T_{зв}$ – температура зварювання

ТОК – титанілоксалова кислота

T_n – температура початку втрати маси (дегідратації колагену)

T_k – температура закінчення втрати маси (закінчення деструкції)

$T_{мп}$ – температура максимуму плавлення

$T_{ми}$ – температура максимальної швидкості деструкції

$T_{мд}$ – температура початку термодеструкції

ФКП – ферментований колагеновий продукт

ФТС – ферментно-термічна стійкість

ЦКРП – центральний композиційний ротатабельний план

Δm_{300} – втрата маси до 300 °С

ΔH – теплота плавлення

ε_p – відносне видовження при розриві

σ_{100} – модуль еластичності при 100 % видовженні

σ_p – межа міцності при розтягуванні

VDV – Ван-дер-Ваальсові зв'язки

$v_{м}$ – швидкість втрати маси

ПЕРЕДМОВА

Виробництво шкіри і хутра, що відзначається багатостадійністю, високими матеріалоємністю і техногенністю, відоме понад п'ять тис. років. У зв'язку з підвищеними технологічними та економічними вимогами до сучасних виробництв, обмеженістю ресурсів, зростанням вартості енергії і матеріалів та зниженням собівартості продукції цим питанням надається особливо велика увага.

В останні роки зросла тенденція до виготовлення нового асортименту шкіряних матеріалів менших товщин та питомої маси хутряних виробів, виникла нагальна потреба в розробці нових ефективних виробничих технологій, які одночасно відповідали б підвищеним вимогам екологічної безпеки довкілля. Це великою мірою зумовлено погіршенням загального стану навколишнього середовища в зв'язку з високою матеріалоємністю і, відповідно, відхідністю виробництв, що переробляють шкіряну і хутрову сировину.

В умовах конкурентної боротьби за ринки збуту продукції недостатня увага надається техногенності існуючих технологій. У зв'язку з цим для ефективного розвитку шкіряного і хутрового виробництв необхідною передумовою є використання ресурсозберігаючих, маловідхідних, екологічно орієнтованих технологій.

В основу цієї монографії покладені науково-дослідні роботи, виконані на кафедрі технології шкіри та хутра Київського національного університету технологій та дизайну протягом 2001-2011 років за темами:

- фізико-хімічні основи перетворення колагену дерми при його переробці на шкіру;
- теоретичні основи екологічно чистих технологій шкіряного виробництва;
- фізико-хімічні основи модифікації біополімерів у виробництві шкір;
- новітні та ресурсозберігаючі технології в енергетиці, промисловості та агропромисловому комплексі;
- розробка маловідхідних екобезпечних технологій безхромового виробництва шкіри;

- використання вітчизняних екологічно чистих матеріалів для поліпшення якості шкіри та хутра;
- розробка екологічно чистих технологій виробництва хутрових овчин медичного призначення;
- розробка ресурсозберігаючої екологічно чистої технології комплексного оздоблення шкіряно-хутрового напівфабрикату;
- ортопедичні шкіри з антимікробним ефектом як продукт екологічно чистих технологій;
- охорона навколишнього середовища та створення системи захисту людини від шкідливих впливів на виробництві;
- розробка ресурсозберігаючих та екологічно безпечних технологій шкіри та хутра на основі сучасних ефективних матеріалів.

Частину науково-дослідних робіт виконано в рамках міжнародних наукових проектів за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України. Більшість з виконаних науково-дослідних робіт впроваджено у промисловість.

У розділі 1 проаналізовано роботи авторів з дослідження структури колагену і кератину та структурних перетворень колагену дерми в основних технологічних процесах формування шкіри. Розглянуто також питання класифікації і сортування шкіряної та хутрової сировини.

Фізико-хімію процесів відмочування і зоління викладено в розділі 2. Після викладення особливостей взаємодії дерми з хімічними реагентами розглянуто розроблені технології відмочувально-зольних процесів переробки сировини великої рогатої худоби, які передбачають скорочення витрат хімічних матеріалів і технологічного циклу обробки, а також утилізацію волосу у виробництві шкіри. При цьому ефективність розроблених технологій визначається індексом якості шкіряного матеріалу і комплексним показником ресурсоемності та екологічності.

Розділ 3 присвячено дослідженню механізму комплесоутворення структуруючого агента з органічними реагентами в процесах формування і стабілізації колагену дерми після відмочувально-підготовчих процесів. Розглядаються розроблені технології аніонно-катіонного дублення голини і хутра, а також післядубильні обробки шкіряного напівфабрикату.

Фізико-хімічним основам взаємодії колагену дерми з органічними мінеральними дубителями з урахуванням квантово-хімічних особливостей їх будови і розробці новітніх технологій орґано-мінерального дублення присвячено 4 розділ монографії. Впроваджені у виробництво технології відзначаються мінімізацією витрат хімічних матеріалів і дають можливість отримувати шкіряні та хутрові матеріали зі спеціальними властивостями.

Розділ 5 присвячено синтезу нових синтетичних матеріалів для оздоблення шкіряних матеріалів та механізму їх взаємодії зі структурованим напівфабрикатом. Розроблені технології формування полімерних покриттів на шкіряних матеріалах забезпечують виготовлення еластичних шкір широкого асортименту.

Математичну обробку результатів досліджень здійснено з використанням програмного забезпечення, розробленого під керівництвом професора А. Г. Данилковича і викладеного на сайті <http://mnk-online.narod.ru>, та програмного продукту *Statistica 6.1*.

Вирішення поставленої проблеми науково-практичного характеру сприятиме підвищенню ефективності відмочувально-зольних, дубильних та оздоблювальних технологій у цілому, економії витрат сировини і хімічних реагентів та отриманню шкіряних і хутрових матеріалів вищої якості, а також поліпшить умови техніки безпеки та екологічну ситуацію виробництва. Зрештою це сприятиме економічному та соціальному прогресу в Україні.

В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, О. Г. Жигоцький

1 КОЛАГЕН І КЕРАТИН ЯК БІЛКОВА ОСНОВА ШКІРИ ТА ХУТРА

Дослідження фізико-хімічних властивостей та структури колагену і кератину, що входять до складу шкіряної та хутрової сировини, має велике теоретичне і практичне значення. Це зумовлено тим, що в процесі технологічної обробки сировини вони одночасно зазнають дії високоактивних хімічних реагентів. Залежно від типу сировини необхідним є видалення чи збереження волосяного покриву та максимальної кількості білкових речовин у готових матеріалах. Інформація про будову і властивості колагену й кератину та їх трансформація в технологічних процесах є основною передумовою розробки нових ефективних технологій виробництва шкіри та хутра.

1.1 Класифікація і сертифікація шкіряної та хутрової сировини

Для ефективної роботи підприємств шкіряної і хутрової промисловості обов'язковою передумовою є наявність сировини, яка б відповідала сертифікованим вимогам з урахуванням асортименту готових матеріалів. Залежно від якості сировини на підприємстві має бути досить широкий асортимент технологій для її переробки особливо це стосується хутрового виробництва на високоякісну продукцію певного призначення. Зокрема, сировину великої товщини і площі може бути використано для виготовлення шкіряних виробів ширшого асортименту.

Промислові підприємства використовують сировину різних видів: великої рогатої худоби, свинячу, кінську та іншу як великих, так і дрібних розмірів. В основному шкіряні матеріали виробляються з великої рогатої худоби таких видів: виросток, півшкурор, бичок, ялівка легка, середня і важка, бичина і бугай легкі та важкі переважно мокросоленого консервування. Залежно від ступеня дефектності бактеріального чи механічного походження та умов утримання тварин сировина буває чотирьох сортів.

Шкіряна сировина на підприємствах переробляється партіями, в які добираються шкури певного виробничого призначення і виду, однієї маси чи площі й товщини, породи тварини, однієї забійної ознаки, способу консервування, щільності й сортності відповідно до ГОСТ 382-93 «Сырьё кожевенное для промышленной переработки». Кількість шкур у партії залежить від об'єму апарата, маси шкур та відношення об'єму технологічного розчину до маси сировини.

Хутрова сировина, зокрема овчина, на відміну від шкіряної комплектується незалежно від сорту в окремі партії з урахуванням кількості реп'яхів і навалу; довжини та пересліду волосяного покриву на відстані понад 10 мм від основи волосу, тріску і відшарування лицьового шару та бактеріальності (ГОСТ 28509-90 «Овчины невыделанные. Технические условия»). Овчина зі скляною, особливо щільною і товстою шкірною тканиною комплектується також в окремі партії. В окремі партії комплектується й шубна овчина з пухкою шкірною тканиною і теклою шерстю, які переробляються за спеціальними технологіями.

Комплектування виробничих партій інших видів хутрової сировини передбачено відповідними стандартами. Зокрема, шкурки кроля комплектуються у виробничі партії за ГОСТ 2136-87 «Шкурки кроликов невыделанные. Технические условия» з урахуванням додаткових ознак: методу обробки залежно від товщини і міздріння після відмочування чи дублення–стругання, імітаційного призначення для випуску шкурок нестрижених натурального кольору чи фарбованих під соболя, червону лисицю тощо, трафаретного нестриженого і стриженого фарбування.

Якість шкіряної сировини для виробництва шкір широкого асортименту також має відповідати ГОСТ 382-93, в якому кількісні характеристики сировини стосуються, в основному маси і товщини в стандартній точці шкур. Так, для виробництва шкіри для верху взуття при використанні шкур великої рогатої худоби масою понад 13 кг товщина має бути не менша 4 мм. Проте значення товщини у різних топографічних ділянках шкури та її щільність суттєво впливають як на рівномірність перебігу технологічних процесів, так і на ступінь структурних перетворень колагену дерми і якість шкіряного матері-

алу. Варто зазначити також відсутність у стандарті характеристики волосяного покриву за кольором, що може суттєво впливати на режим його видалення при технологічних обробках.

Залежно від шерстності овчини і стану волосяного покриву її сировина може перероблятися на шкіряних чи хутрових підприємствах. При довжині волосяного покриву понад 10 мм овчини переробляються на хутровий матеріал. Оскільки властивості овчинно-шубних виробів залежать не тільки від якості волосу, а й від властивостей шкірної тканини, то важливе значення має об'єктивна інформація про її стан, на який впливають умови консервування сировини.

У зв'язку з переходом на ринкові відносини і появою великої кількості дрібних підприємств з переробки шкіряної і хутрової сировини тимчасово знизилась якість сировини. Така ситуація спричинила об'єктивне підвищення сертифікаційних вимог до сировини, сертифікації підприємств [1] за міжнародним стандартом ISO 9001:2008 «Системи управління якістю. Вимоги» та ДСТУ ISO 14001:2006 «Системи екологічного управління», що забезпечило підвищення якості продукції [2], її конкурентну спроможність на європейському ринку і в подальшому стало стимулом до випуску підприємствами продукції більшої технологічної завершеності, переходу від експорту, зокрема, шкіряного напівфабрикату Wet-blue до експорту напівфабрикату Краст і в подальшому до експорту тільки готового шкіряного матеріалу.

1.2 Хімічна будова колагену і кератину

Для розроблення нових технологій обробки шкіряної та хутрової сировини потрібне глибоке розуміння особливостей структури і хімічного складу колагену і кератину та доступності реагентів до елементів різного рівня структури з метою ефективного проведення полістадійних процесів формування шкіряних і хутрових матеріалів. Оскільки під час будь-якої обробки сировини реагенти діють одночасно і на колаген, і на кератин, досить важливо розглянути їхню хімічну структуру. Колаген шкур тварин

волокнистої структури є основою шкіряної і хутрової сировини і становить 90 % сухої маси дерми. При цьому і колаген, і кератин характеризуються надзвичайно складною ієрархічною організацією елементів структури і відповідно важко прогнозованою хімічною активністю на різних стадіях переробки сировини.

У хімічному відношенні колаген як біополімер амфотерної природи синтезується в тканинах живих істот з певною послідовністю амінокислотних залишків і відзначається складною багаторівневою структурою [3] (табл. 1.1). На молекулярному рівні поліпептидні ланцюги $\alpha 1(I)$ і $\alpha 2$ утворюють макромолекули (рис. 1.1), причому $\alpha 1(I)$ повторюється двічі. Кожен поліпептидний ланцюг, розташований у макромолекулі на відстані між центрами 0,6 нм,

Таблиця 1.1 – Особливості рівнів структури колагену

Структура		Ознаки структури
рівень	назва	
1	Поліпептидна	Амінокислотні залишки розташовані послідовно в поліпептидних ланцюгах у визначеному порядку
2	Спіральна	Утворена поліпептидними ланцюгами, в якій амінокислотні залишки розташовані радіально вісі спіралі, скручені вліво з періодом у три амінокислотні залишки на один виток (крок)
3	Молекулярна	Складається з трьох спіралей, скручених у правий бік, довжиною близько 300 нм і діаметром 1,5 нм
4	Надмолекулярна	Мікрофібрили з п'яти макромолекул діаметром 3-5 нм, від 900 до 2000, об'єднуються в фібрили діаметром 50-200 нм
5	Надфібрилярна	Утворена з 900-1000 фібрил діаметром $5 \cdot 10^3$ нм з послідовним об'єднанням в елементарні волокна (30-300) діаметром $0,2 \cdot 10^6$ нм
6	Дерма	Елементарні волокна переплітаються з утворенням пучків, які втрачають паралельність, орієнтуючись у різних напрямках

утворює спіраль, закручену вліво з трьома амінокислотними залишками на один крок (тріада) і радіанним кутом $2/3 \pi$. Усі тріади починаються з гліцину. У свою чергу макромолекули закручені в протилежний бік з десятьма тріадами амінокислотних залишків на один крок. При цьому активні групи бокових радикалів амінокислотних залишків мають віяльне розташування навколо своєї гвинтової лінії з кутом нахилу до площини поперечного перерізу 64° і діаметром близько 0,14 нм.

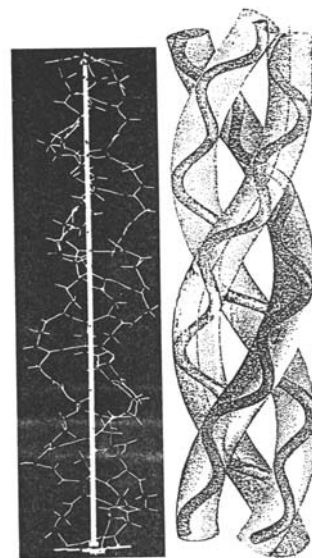


Рисунок 1 – **Макромолекула колагену**

Структура поліпептидних ланцюгів колагенової молекули $[\alpha 1(I)]_2\alpha 2$ має послідовності як амінокислотних залишків у тріадах з частою присутністю проліну та гідроксипроліну в кристалічних ділянках структури, що можна віднести до гідрофобних, так і амінокислотних залишків з постійно відновлюваними зв'язками за участю груп основного і кислотного характеру – глютаміновою кислотою і лізином чи аргініном тощо в амфотерних ділянках, що належать до гідрофільних. При цьому амінокислотні залишки колагену мають як стабілізуючий вплив на спіраль, так і дестабілізуючий, який залежить від хімічної природи радикала амінокислоти (табл. 1.2) [4].

Дестабілізуюча дія амінокислотних залишків кислотного і основного характеру проявляється залежно від величини заряду бокових груп, коли сили відштовхування однойменних зарядів переважають стабілізуючі водневі зв'язки, тому структура нативного колагену в звичайних умовах перебуває в лабільному стані. Про це свідчить планарна конфігурація пептидних зв'язків, що зумовлена поворотом навколо осі C_α -N-зв'язку на кут φ та поворотом C_α -C-зв'язку на кут ψ при обертанні за годинниковою стрілкою під час спостереження від C_α атома, причому кут повороту зв'язку атомів C-N дорівнює нулю. У результаті стеричних обмежень при взаємодії бокових радикалів амінокислотних залишків фактично реалізується тільки близько 15 % можливих значень кутів φ і ψ , які визначають

просторове розміщення поліпептидних ланцюгів. Денатурація колагену призводить до зменшення кутів φ і ψ з відповідним збільшенням діаметрів мікрофібрил. Тому в технологічних процесах для запобігання незворотних структурних процесів потрібно прецезійно контролювати температурний режим виробничих обробок.

Таблиця 1.2 – Вплив амінокислот на активність поліпептидного ланцюга

Стабілізуючий вплив амінокислоти		Дестабілізуючий вплив амінокислоти	
назва	позначення по ІЮПАК	назва	позначення по ІЮПАК
Аланін	<i>A</i>	Гліцин	<i>G</i>
Валін	<i>V</i>	Глутамінова кислота	<i>E</i>
Лейцин	<i>L</i>	Аспарагінова кислота	<i>D</i>
Ізолейцин	<i>I</i>	Аргінін	<i>R</i>
Метіонін	<i>M</i>	Лізин	<i>K</i>
Фенілаланін	<i>F</i>	Треонін	<i>T</i>
Гістидін	<i>H</i>	Тірозин	<i>Y</i>
Глутамін	<i>Q</i>	Серин	<i>S</i>
Пролін	<i>P</i>	Гідроксилізін	<i>K'</i>
Аспарагін	<i>N</i>	Гідроксипролін	<i>P'</i>

Примітка. Позначення *K'* і *P'* введено додатково авторами

На мікрофібрилярному рівні велика кількість гідрофільних груп бере участь у процесах гідратації, можливі також взаємодії з іншими реагентами. Це добре видно з фрагмента мікрофібрили (табл. 1.3). У таблиці наведено 8-16 тріади мікрофібрили з позначеннями стабільних ділянок лініями зліва, карбоксилістких амінокислотних залишків жирним шрифтом і амінокислотних залишків основного характеру курсивом. Ці групи розташовуються в аморфних нестабільних ділянках колагенових молекул. З табл. 1.3 видно, що незалежно від знаку заряду тріади мікрофібрили, локалізація зарядів відбувається в структурно слабких місцях пентаметра. Такі ділянки

Таблиця 1.3 – Ділянка мікрофібрили з можливими зарядами структури

Номер тріади	Номер фрагмента макромолекули, що містить мікрофібрили					Заряд
	1	2	3	4	5	
8	G G G F F F Q Q Q	G G G E E E P'P'P'	G G G A A L P'P'P'	G G G K K K E E E	G G G P P P A A A	- 3, + 3 - 3
9	G G G P P P P'P'P'	G G G A A P P'P'A	G G G P P P S S A	G G G S S T K K K	G G G P P P R R R	+ 6
10	G G G E E E P'P'P'	G G G N N S K K K'	G G G A A A R R R	G G G P P P R R R	G G G P P P P'P'A	- 3 + 9
11	G G G E E E P'P'P'	G G G D D E T T S	G G G E E E R R R	G G G E E D T T Q	G G G S S P A A S	- 12 + 3
12	G G G A A Q S S T	G G G A A N K K L	G G G F F F P'P'P'	G G G P P P A A V	G G G S S P P'P'A	+ 2
13	G G G P P P M M A	G G G E E E P'P'P'	G G G E E E R R P'	G G G R R R P'P'S	G G G K K K D D I	- 6, + 6 + 2, - 2
14	G G G P P A R R R	G G G P P A T T V	G G G V V A E E A	G G G E E S V V T	G G G L L R N N I	- 2, + 1 + 3, - 2
15	G G G P P P P'P'P'	G G G I I Q Q Q P'	G G G P P P P'P'T	G G G P P A P'P'S	G G G L L Q P'P'P'	
16	G G G P P P P'P'P'	G G G P P P P'P'P'	G G G P P P A A I	G G G P P P P'P'P'	G G G P P P I I A	

виникають у центрах зосередження позитивних і негативних зарядів бокових радикалів амінокислотних залишків колагену, що асиметрично надбудовуються над поліпептидним ланцюгом внаслі-

док різної довжини бокових радикалів і створюють аморфні ділянки структури мікрофібрил. Як і у поліпептидному зв'язку, так і між атомами бокових радикалів містяться позитивні й негативні носії зарядів, що постійно взаємодіють. Заряджені групи сприяють також зовнішній орієнтації бокових радикалів макромолекул колагену в процесі формування фібрил. На надмолекулярному рівні структури п'ять макромолекул (пентаметр) взаємодіють з сусідніми молекулами колагену з утворенням ковалентних зв'язків із зміщенням однієї молекули відносно сусідньої на відстань періоду D , що відповідає 234 амінокислотним залишкам чи 67 нм.

У надфібрилярному рівні фібрили утворюють елементарні волокна і пучки волокон (табл. 1.1). На цьому рівні паралельність волокон порушується з утворенням великої кількості пустот (рис. 1.2) [4], але хімічні зв'язки між волокнами зберігаються, що забезпечує зв'язність структури дерми.



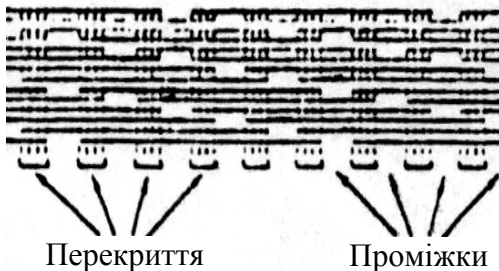
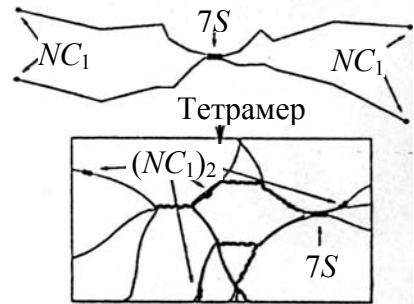
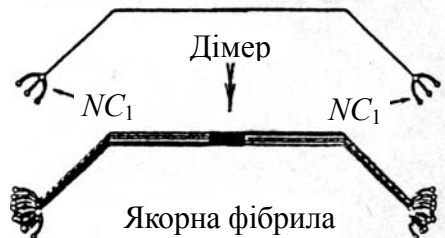
Рисунок 1.2 – Схема макроструктури дерми після зоління

Залежно від послідовності залишків амінокислот у поліпептидних ланцюгах і геометричної форми елементарних волокон розрізняють 20 типів колагену, з яких сім входить до складу дерми шкір. При цьому до основних типів належать I, III, IV, V (табл. 1.4) [3]. Структурні елементи колагенів I, III ковалентно зв'язані між собою. У колагенах типів V, VI і VII структуроутворення відбувається переважно на поверхні фібрил. Фібрили колагенів I, III, V характеризуються поперечною смугастістю з періодичністю 700 нм. Колаген типу IV міститься у продукуючому шарі епідермісу, утворює сітчасту структуру і після видалення рогового шару зумовлює мережу шкіри.

Розглянута структура колагенів зумовлює численні міжланцюгові та міжвиткові зв'язки, що утворюються в результаті взаємодії функціональних груп бокових радикалів сусідніх поліпептидних ланцюгів і витків. Кожна поліпептидна група може утворювати два водневі зв'язки з іншими групами. Елементарні ланцюги макромолекул розташовуються з утворенням максимально можливої

кількості водневих зв'язків між сусідніми витками спіралі, ще утримують їх у напруженому стані.

Таблиця 1.4 – Основні типи колагенів шкір тварин

Тип	Молекулярна формула	Розташування в тканинах	Схематичне зображення
Колагени фібрилярної будови			
I	$[\alpha_1(I)]_2 \alpha_2(I)$	Шкіра, кістки, сухожилля, зв'язки	
III	$[\alpha_1(III)]_3$	Шкіра, кровоносні судини	
V	$[\alpha_1(V)]_2 \alpha_2(V)$	Як для типу I	
Колаген пластинчастої будови			
IV	$[\alpha_1(IV)]_2 \alpha_2(IV)$	Базальні мембрани	
Колаген з фібрилами якореподібної будови			
VII	$[\alpha_1(VII)]_3$	Багатошаровий лускатий епітелій	

Гідрофільно-гідрофобна поверхня структурних елементів колагену вкрита глікозаміногліканами, протеогліканами, глікопротеїнами, які видаляються при відмочувально-зольних процесах внаслідок руйнування хімічних і фізичних зв'язків.

Отже, мікроструктура волокнистого колагену характеризується чергуванням нестабільних і стабільних ділянок макромолекул, що визначається відповідно наявністю чи відсутністю електричних зарядів функціональних груп білка, причому розподіл позитивних та негативних зарядів уздовж мікрофібрил є нерівномірним, а відсутність заряду в об'ємі пентамера спостерігається рідко.

Порівняно з колагеном кератин менш гідрофільний, незважаючи на те, що він має вищу концентрацію полярних груп (табл. 1.5) [4]. Це пояснюється наявністю в молекулах кератину великої кількості

Таблиця 1.5 – Амінокислотний склад колагену та кератину шерсті

Амінокислота	Вміст амінокислот, мол. %				
	молекула	шерсть	кутикула	епікутикула	корковий шар
Гліцин	32,85	7,93	9,61	14,27	8,86
Аланін	11,62	4,92	5,66	4,28	5,17
Валін	2,15	5,09	6,59	5,32	5,28
Лейцин	2,46	7,08	5,98	5,07	7,27
Ізолейцин	0,94	2,88	2,53	2,34	3,04
Метіонін	0,62	0,46	0,38	0,03	0,41
Фенілаланін	1,21	2,68	1,86	1,72	2,90
Аспарагінова кислота	2,81	5,87	3,92	5,42	6,29
Глутамінова кислота	4,61	10,98	8,94	9,91	10,81
Аспарагін	1,66	0,00	0,00	0,00	0,00
Глутамін	2,74	0,00	0,00	0,00	0,00
Лізин	2,84	2,82	2,88	4,49	2,65
Гістидин	0,45	0,86	0,96	0,96	0,70
Гідроксилізін	0,59	0,00	0,00	0,00	0,00
Аргінін	5,10	6,30	4,79	3,97	6,34
Серин	3,33	9,45	13,55	12,69	9,57
Треонін	1,60	5,99	4,91	3,34	5,18
Пролін	11,48	5,46	9,29	5,39	5,51
Гідроксипролін	10,48	0,00	0,00	0,00	0,00
Тірозин	0,45	3,66	2,92	1,92	3,89
Цистин	0,00	9,67	14,43	0,31	8,57
Цистеїнова кислота	0,00	0,07	0,36	10,76	0,13
Орнітин*	0,00	0,03	0,17	0,68	0,01
Цитрулін*	0,00	0,04	0,31	0,15	0,00

* Продукти вторинного перетворення в кератині

дисульфідних зв'язків, що утворюються вздовж поліпептидних ланцюгів і між ними, які стабілізують білкові макромолекули; суттєво меншою доступністю функціональних груп до взаємодії з хімічними реагентами. За амінокислотним складом кератин суттєво відрізняється від колагену. Так, вміст дестабілізуючих амінокислот

(аспарагінової та глютамінової кислот, серину, гліцину) більший у два, три, чотири рази відповідно. Однак стабілізуючих амінокислот (аланіну і лейцину) менше вдвічі-втричі. Наявність у кератині великої кількості цистину, якого немає в колагені, зумовлює вищу стабільність і меншу хімічну активність кератину.

У кератині на відміну від колагену в мікрофібрилу залежно від типу волосу об'єднується три, сім чи 11 макромолекул, які є основним структурним елементом волосу. Структура волосу відзначається нерівномірністю по поперечному перерізу і має найменшу щільність у корковому шарі, а найбільшу – у кутикулярному шарі. Разом з тим пептидні зв'язки кератину достатньо стійкі до нетривалого впливу розчинів кислот, особливо при температурах, нижчих 40 °С.

Кінетика зневолошування визначається наявністю щільного рогового шару епідермісу [5], який складається з ороговілих без'ядерних лускоподібних клітин – корнеоцитів. Вони утворені з кератинових мікрОВОЛОКОН і мають оболонку з протеїнів і ковалентно зв'язаних ліпідів, які гідрофобними ділянками взаємодіють з ліпідами міжклітинних проміжків.

Роговий шар епідермісу регенерується за рахунок клітин зернистого шару, в яких утворюються ламелярні тіла (ламели), котрі містять, в основному, полярні ліпіди і катаболічні ферменти, що забезпечують ліпідами ороговілий шар. Ламели переміщуються до найвищих клітин зернистого шару внаслідок клонування клітин продукуючого шару, потім зливаються з плазмомою і виділяють свій вміст у міжклітинні проміжки. Ліпіди, утворені з ламел, поступово перетворюються на міжклітинні лусочки, що орієнтуються майже паралельно поверхні клітин корнеоцитів. Ці ліпіди являють собою вільні жирні кислоти, холестерин і цераміди (рис. 1.3), повністю заповнюють міжклітинні проміжки рогового шару, утворюючи бар'єр для дифузії реагентів. Міжструктурні прошарки на надструктурному рівні утворюються одиницями Ландмана, що складаються з двох ліпідних щільно з'єднаних подвійних шарів. Фізико-хімічні властивості клітин зберігаються протягом тривалого часу після зняття шкіри з туші тварини. У результаті таких

структурних змін епідермісу підтримується дуже щільне упакування рогового шару.

Кератин-фосфоліпідний роговий шар становить велику перешкоду для дифузії хімічних реагентів до базальної мембрани. На початку зневолошування їх дифузія може проходити переважно через потові залози і місця виходу стержнів волосу зі шкіри та зв'язані з ними сальні залози (рис. 1.4). Дифузія через епідерміс можлива також міжклітинним і трансклітинним шляхом (рис. 1.3). У цьому

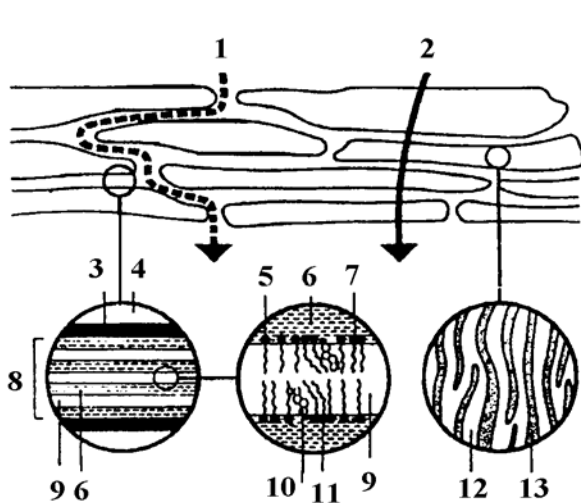


Рисунок 1.3 – Можливі мікро-шляхи дифузії реагентів через епідерміс шкіри:

міжклітинний (1) і трансклітинний (2) шлях; плазматична оболонка (3), цитоплазма клітини (4), жирна кислота (5), вода (6), керамід (7), міжклітинний проміжок (8), ліпід (9), холестерин (10), трансгліцерид (11), мінімальний ліпід (12), кератин (13)

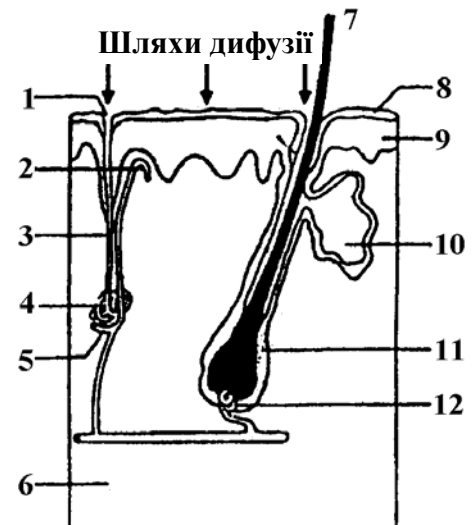


Рисунок 1.4 – Можливі шляхи дифузії реагентів до базальної мембрани:

потова залоза (1), підепідермальний капіляр (2), екзокринна потова протока (3) і залоза (4), судинне сплетення (5), дерма (6), стержень волосу (7), роговий шар (8), життєздатний епідерміс (9), сальна залоза (10), цибулина волосу (11), дермальний сосочок (12)

разі в зв'язку з практичною непроникністю рогового шару епідермісу дифузія хімічних реагентів може проходити звивистим шляхом між корнеоцитами. Транспортування реагентів суттєво полегшується за наявності пошкоджень рогового шару, які утворюються внаслідок механічних і хімічних впливів під час відповідної обробки шкіри.

Отже, кератин характеризується високою щільністю поверхневого шару волосу і відповідно меншою доступністю

функціональних груп макромолекул до різного типу зовнішніх впливів.

Протягом формування шкіряних і хутрових матеріалів колаген і кератин зазнають дії реагентів різної хімічної активності з різними розмірами молекул. На першій стадії технологічного процесу консервована сировина підлягає обробці водними розчинами електролітів. При цьому реагенти з мінімальними розмірами молекул легко дифундують у досить гідрофільну дерму, що містить як розчинні, так і нерозчинні у воді компоненти. У результаті початкової обробки дерма шкур тварин за вмістом води наближається до парного стану, з неї видаляються спочатку розчинні білки, а потім під впливом лужного чи кислотного розчину – вуглеводневі, жирові речовини тощо. При цьому лужний розчин здатний руйнувати кератин волосу, а у разі навіть тривалої дії на нього кисло-сольового розчину помітних змін не спостерігається.

Під час взаємодії колагену з водним розчином реагентів відбувається гідратація його макромолекул. При цьому суттєво і практично лінійно збільшуються міжмолекулярні відстані (рис. 1.5) у досліджуваному інтервалі обводнення дерми. Збільшення вологості в колагені дерми супроводжується приростом площі поперечного перерізу фібрил при збереженні площі поперечного перерізу молекул. Так, при незмінній довжині мікрофібрил і 60 % вологості площа перерізу фібрил зростає з $7,85 \cdot 10^3$ до $31,4 \cdot 10^3$ нм², при цьому міжмолекулярні проміжки збільшуються до 0,6-0,8 нм, а міжмікрофібрилярні – до 2,74 нм.

Таким чином, водні розчини реагентів активно впливають на структуру колагену, зокрема на мікрофібрилярному рівні, і тим самим створюють умови для

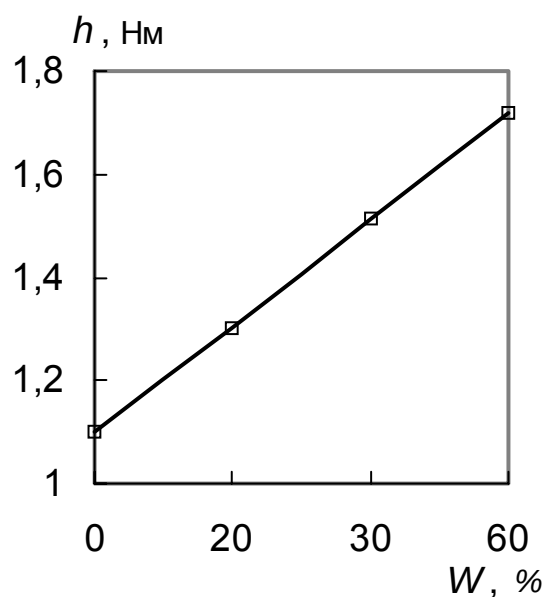


Рисунок 1.5 – Залежність відстані між молекулами від вмісту води в колагені

– сусідніми поліпептидними спіралями, тріади амінокислотних залишків яких розташовуються на одному чи в сусідніх рівнях (першого);

– амінокислотними залишками, що належать сусіднім поліпептидним спіралям, але розташованим через одну-три тріади (другого);

– амінокислотними залишками, розташованими через поліпептидну спіраль на одному рівні та через одну чи дві тріади (третього).

Розраховані відстані між іонізованими карбоксильними групами макромолекул залежно від типів зв'язків та їх кількості в об'ємі 1D ділянки мікрофібрили наведено в табл. 1.6.

Таблиця 1.6 – Еквівалентна кількість можливих зв'язків в 1D об'ємі мікрофібрили

Тип зв'язку	Відстань, нм	Кількість зв'язків	
		внутрішніх	зовнішніх
перший	0,6-0,8	27	42
другий	понад 0,8 до 1,4 вкл.	29	54
третій	понад 1,4	27	45

Як видно з таблиці, кількість активних центрів макромолекул колагену, що доступні діядерним ГСХК до взаємодії з карбоксильними групами на першій стадії стабілізації структури колагену в еквівалентному їх співвідношенні до атома хрому (III), дорівнює 61 % загальної кількості іонізованих карбоксильних груп в 1D-об'ємі мікрофібрили – 226, з якими можуть провзаємодіяти всього 113 комплексів хрому (III).

На другій стадії стабілізації структури колагену розміри ГСХК зростають внаслідок їх гідролізу при підлогуванні середовища. При цьому між катіонами хрому (III) утворюються гідроксомісточка і їм стають доступні карбоксильні групи, що розташовані на відстані трьох- і чотирьохядерних комплексів, які будуть взаємодіяти за допомогою

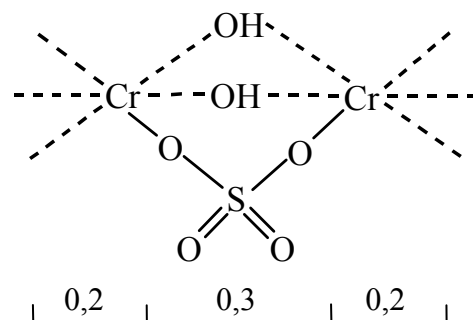


Рисунок 1.7 – Структура і розміри, нм, гідроксосульфатохромових комплексів

утворення зв'язків другого типу. За таким типом зв'язку можуть вступити у взаємодію з комплексами хрому (III) ще додатково 22 % карбоксильних груп. І на завершальному етапі другої стадії стабілізації структури колагену, внаслідок подальшої оліфікації комплексів хрому (III), які є в середині й на поверхні мікрофібрил, сульфатогрупи продовжують відтіснятись з ближньої сфери хрому та заміщуватись гідроксозв'язками, що веде до утворення міжструктурних зв'язків третього типу.

Як показують розрахунки, за умови 100 % участі у взаємодії карбоксильних груп колагену і при зв'язуванні однією карбоксильною групою одного атома хрому потрібно 5,5 г Cr_2O_3 на 100 г колагену. У разі більшої ядерності ГСХК, які реально утворюються на другому етапі стабілізації структури колагену, кількість зв'язаного хрому зростає.

Експериментальні дослідження гідротермічної стійкості недвоєної голини, обробленої ГСХК з додаванням після кислотно-сольової обробки 0,4 % електролітостійкої емульсії, показують (табл. 1.7), що вміст ОСХ в колагені в перерахунку на Cr_2O_3 – 3,5 % достатній для досягнення температури зварювання вищої ніж 100 °С. В умовах експерименту в досліджених межах основність сульфату хрому майже не впливає на кінцевий результат стабілізації структури колагену, хоча зі зниженням основності вміст ОСХ в колагені зростає на 17 % Cr_2O_3 , що вказує на неповну взаємодію основного сульфату хрому з колагеном. При цьому відповідна кількість комплексів хрому (III) може провзаємодіяти з 60-65 % загальної кількості карбоксильних груп у колагені.

Таблиця 1.7 – Зміна гідротермічної стійкості колагену під впливом ГСХК

Витрата ГСХК		Вміст Cr_2O_3 , % сухого залишку	Гідротермічна стійкість колагену дерми, °С		
Cr_2O_3 , % маси голини	основ- ністю, %		після стабілізації	через 12 год.	після стругання
1,1	34,0	3,47	101,0	105,0	102,0
1,2	42,0	3,78	104,0	107,0	104,0
1,3	34,0	4,12	107,0	111,0	107,0
1,3	26,0	4,89	106,0	113,0	108,0

Отже, аналіз взаємодії ОСХ з колагеном показує, що майже всі карбоксильні групи сприятливо розташовані в колагеновій решітці і більша їх частина доступна на першій стадії взаємодії для діядерних гідроксосульфотехромових комплексів. Решта карбоксильних груп макромолекул колагену можуть з'єднуватись комплексами хрому (III) вищої ядерності на другій стадії стабілізації його структури зв'язками другого та третього типу.

Таким чином, як колаген, так і кератин завдяки наявності функціональних груп кислотного і основного характеру мають потенційну здатність до взаємодії з різними реагентами, однак для її реалізації потрібно створювати певні технологічні умови шляхом підготовки колагенової та кератинової структур з метою доступності активних груп білків до відповідних реагентів. У технологіях переробки шкіряної і хутрової сировини колаген має більш мобільну структурну організацію, тому виявляє підвищену активність і варіювання комплексу експлуатаційних властивостей шкіряних матеріалів різного призначення. Розрахунки доступності функціональних груп макромолекул колагену після рафінізації дерми показують, що активні групи сприятливо розташовані й потенційно доступні для хімічних реагентів. Зокрема, відстані між групами кислотного і основного характеру в мікрофібрилах 0,6-0,8 нм забезпечують ефективну взаємодію колагену з гідроксо-сульфатотехромовими комплексами розміром 0,6 нм з 60-65 % карбоксильних груп. При розробці нових технологій з ефективним проведенням колоїдно-хімічних процесів потрібно враховувати особливості структури колагену і кератину, доступність і активність функціональних груп макромолекул до хімічних реагентів, цілеспрямоване регулювання режимом технологічних обробок для їх прогнозування у виробництві шкіряних і хутрових матеріалів.

1.3 Структурні перетворення колагену дерми при формуванні голини і шкіри

Під час розробки сучасних технологій формування шкіряних матеріалів важливе значення має інформація про структуру колагену, його перетворення та їх взаємозв'язок з властивостями напівфабри-

кату на різних стадіях переробки шкіряної сировини. При цьому вирішальне значення має як стан сировини, так і особливості структури колагену дерми сформованої голини, що великою мірою визначають перебіг комплексу подальших фізико-хімічних процесів. Це пов'язано зі структурною неоднорідністю, з одного, і високою гідрофільністю колагену дерми, з іншого боку, й пов'язаними з ними численними колоїдно-хімічними процесами і структурними перетвореннями ще до його хімічного структурування на стадії дублення.

Для дослідження структурних перетворень колагену дерми в технологічних обробках ефективно можуть бути використані електронно-мікроскопічні та сорбційні методи. При цьому сорбційні методи дослідження дають можливість отримати важливу інформацію про структурні особливості колагену дерми і фізико-хімічні та технологічні властивості напівфабрикату. Зокрема, це стосується сорбції парів води, водопоглинання тощо.

Особливість структурних перетворень колагену дерми можна бачити на прикладі обробок шкур бичини мокросоленого консервування, що мають найрівномірнішу структуру по топографічних ділянках. Зразки напівфабрикату відбирали з симетричних ділянок однієї шкіри. Для збереження структури, сформованої на відповідних стадіях обробки, проводиться спиртово-ефірна сушка зразків з дворазовою зміною спирту через 24 год. і подальшим витримуванням протягом доби в ефірі.

Електронно-мікроскопічні дослідження структури напівфабрикату проводяться на растровому електронному мікроскопі «РЕММА-102» (Україна). Параметри пористої структури визначаються методом сорбції парів води на вакуумній сорбційній установці з пружинними кварцовими терезами Мак-Бена-Бакра при температурі 19,5-20,5 °С. Отримані ізотерми сорбції парів води обробляються з використанням теорії БЕТ.

Комплексні дослідження зміни мікроструктури і сорбційних характеристик як поглинання водяної пари, так і води напівфабрикатом під час формування голини і шкіри [6] дають можливість виявити особливості звільнення структури колагену дерми від неколагенових утворень і заміну їх на кластерні водні розчини хімічних реагентів. Завдяки цьому сира шкура після відмочування має консолідовану волокнисту структуру, окремі волокна якої об'єднані у

пучки, між якими спостерігаються пустоти, заповнені технологічним розчином (рис. 1.8,*a*). Це знаходить своє відображення у зміні

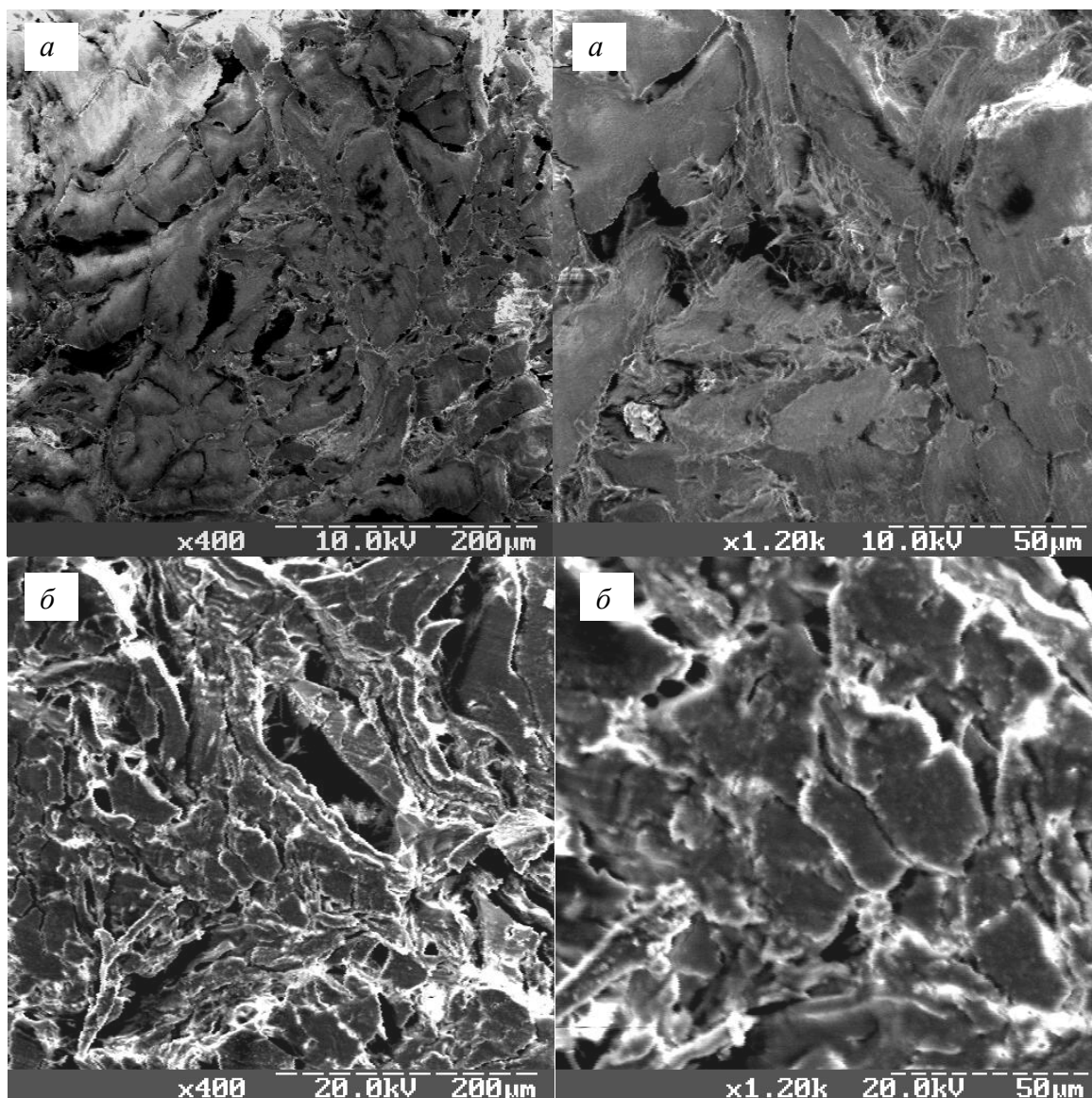


Рисунок 1.8 – Електронно-мікроскопічні зображення поперечного перерізу шкіри після відмочування (*a*) і зоління (*б*)

величини сумарної капілярної вологості з 81,0 до 109 % (табл. 1.8). На першому технологічному етапі формування шкіри кластерна вода витісняється відповідними хімічними реагентами. Внаслідок такого механізму формування голини і шкіри досягається висока швидкість дифузії й, відповідно, перебігу відмочувально-зольних процесів.

Під дією зольного розчину структура дерми ущільнюється (рис. 1.8,*б*) внаслідок тимчасового структурування і утворення кальцієво-колагенових комплексів, що виражається в руйнуванні поліпептидних зв'язків між ланцюгами і утворенні нових поперечних зв'язків за участю іонів кальцію.

**Таблиця 1.8 – Сорбційні властивості напівфабрикату
на різних етапах обробки сировини**

Напівфабрикат після процесу	Питома поверхня, м ² /г	Максимальна сорбція водяної пари, %	Гігроско- пічність, %	Сумарна капілярна волога, %
Відмочування сировини	47,0	45,0	57,0	81,0
Зоління	108,0	48,0	59,0	93,0
Знезолювання–м'якшення	119,0	55,0	64,0	109,0
Дублення	88,0	38,0	56,0	91,0

Під час знезолювання–м'якшення зі структури дерми виділяються зольні реагенти, мукополісахариди і зменшується вміст води. Такі зміни показано на рис. 1.9,*a* у вигляді чітко окреслених пучків волокон і

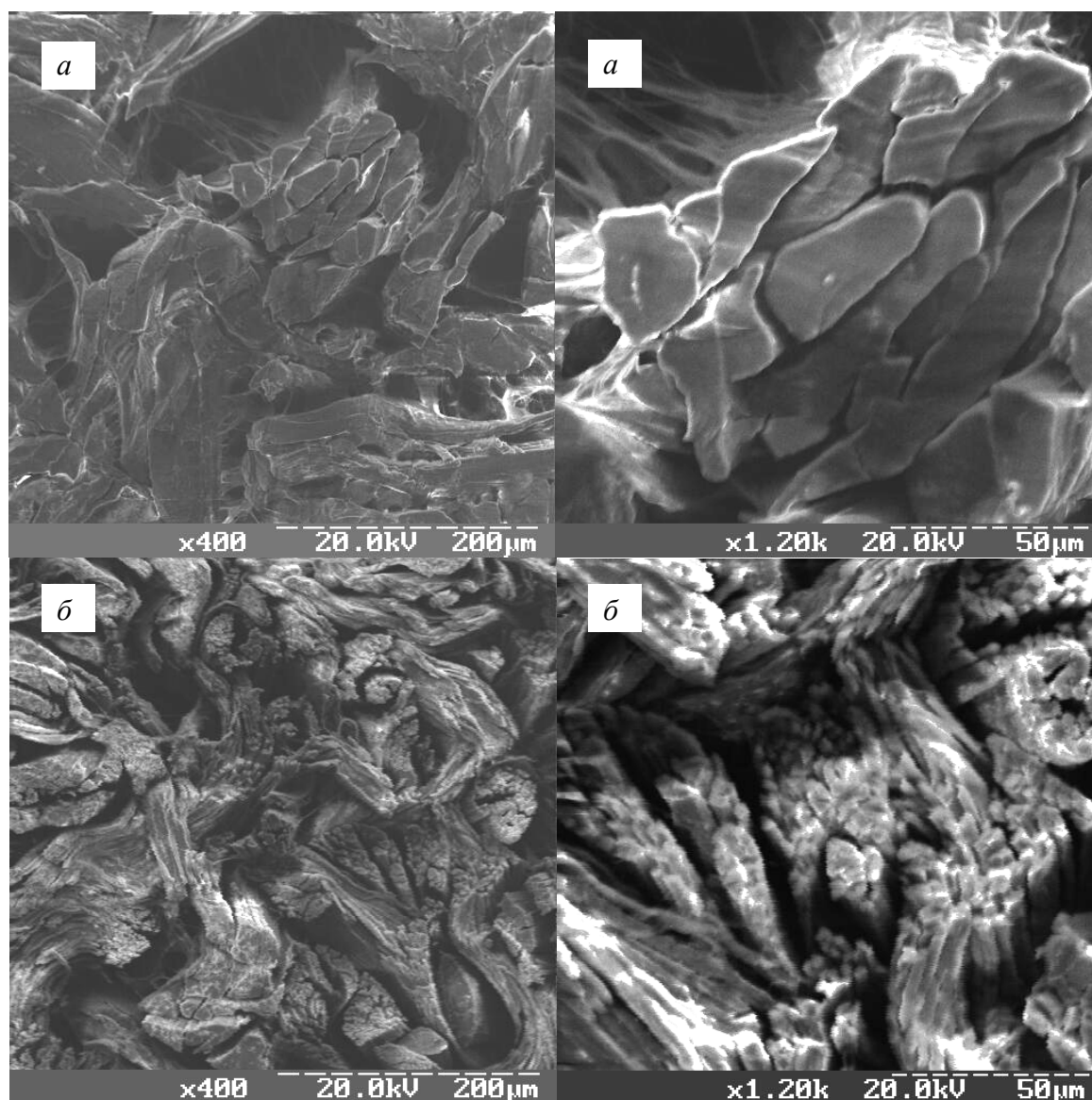


**Рисунок 1.9 – Електронномікроскопічні зображення поперечного
перерізу напівфабрикату після м'якшення (а) і дублення (б)**

збільшених проміжків між ними. Під дією кислотно-сольової обробки відбувається подальше зневоднювання фібрилярної структури дерми, що зафіксовано під час хімічного структурування ГСХК у процесі дублення (рис. 1.9,б). У цьому разі добре виявляються елементарні волокна колагену дерми розмірами в межах двох мкм, що утворюють стабілізовану капілярно-пористу структуру.

При використанні дубителів органічного походження з суттєво більшими розмірами частинок, що мають меншу дифундуючу здатність порівняно з гідроксосульфатохромовими комплексами [8], процес структурування відбувається на міжмікрофібрилярному рівні, а також проявляються ефективні взаємодії з колагеном у порах більших розмірів (рис. 1.10) [9].

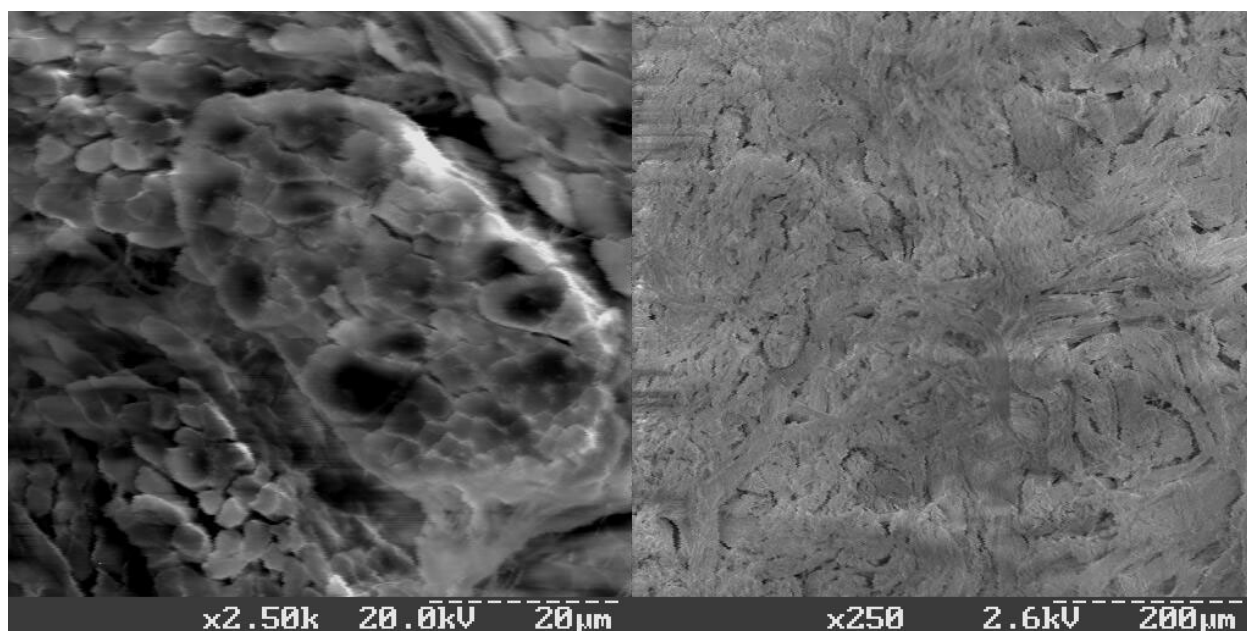


Рисунок 1.10 – Електронно-мікроскопічні зображення поперечного перерізу дерми шкіри після синтетично-рослинного дублення

Характер поетапних структурних перетворень колагену дерми, що спостерігається на електронно-мікроскопічних зображеннях відповідних зразків, корелює з особливостями зміни їх сорбційних характеристик (рис. 1.11 [10], табл. 1.8 [7]). Отримані ізотерми сорбції парів води на зразках залежно від попередньої обробки напівфабрикату суттєво відрізняються, причому це стосується як їх форми, так і абсолютних величин вологовмісту. Разом з тим характер зміни форми кривих сорбції свідчить про широкий розподіл розмірів пор і відносно великопористу структуру досліджуваних зразків, оскільки більша частина

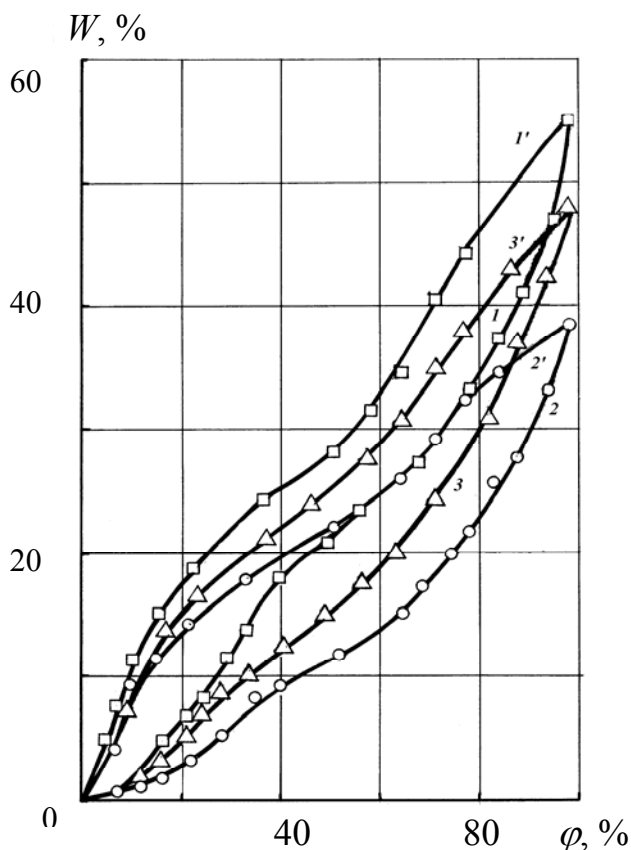


Рисунок 1.11 – Ізотерми сорбції (1-3) та десорбції (1'-3') водяної пари зразками напівфабрикату при 20 °С:

після знезолування–м'якшення (1, 1');
дублення і віджимання (2, 2');
зоління і міздріння (3, 3')

сорбованої води відповідає ділянці великих значень відносного тиску водяної пари, а саме капілярній конденсації.

На початку сорбції криві ізотерми мають лінійну залежність $W = f(\phi)$ до $P/P_s = 0,1-0,2$. Криві десорбції утворюють гістерезис з кривими сорбції. На кривих сорбції-десорбції виділяються три основні ділянки без різких переходів, причому перша ділянка відповідає невеликій сорбції води (2,0-3,0 %), але при десорбції їй відповідають набагато більші значення залишкової води (10,0-12,0 %), що може свідчити про високу гідрофільність внутрішньої структури колагену дерми на різних стадіях обробки, починаючи з відмоченої сировини.

Найбільші відмінності між зразками на ізотермах сорбції проявляються уже при низьких значеннях відносного тиску водяної пари і зберігаються до повного завершення процесу капілярної конденсації. Максимальна різниця в сорбції досягає 17,0 % між зразками дубленої дерми і знезоленої-м'якшеної голини, вологоємність якої становить 55,0 %. Це може бути зумовлено зменшенням концентрації гідрофільних груп внаслідок утворення сполук з участю діадерних гідроксосульфато-хромових комплексів та іонізованих карбоксильних груп. Разом з тим отримані дані вологоємності дубленого напівфабрикату свідчать про досить високий ступінь гідрофільності досліджуваних зразків за відсутності жирових речовин, які б могли, залежно від їхнього хімічного складу, суттєво зменшити вологоємність готової шкіри.

Подібний ефект спостерігається в зеленій голині, що проявляється в зменшенні сорбції води на 7 % порівняно зі знезоленою і м'якшеною голиною. При цьому відбуваються складні процеси, пов'язані, з одного боку, з руйнуванням між- і мікрофібрилярних зв'язків між аміно- і карбоксильними групами поліпептидних ланцюгів, що може спричинити зменшення сорбційної здатності напівфабрикату, а з іншого боку – утворюються комплексні сполуки кальцію з амінокислотними залишками макромолекул колагену, що супроводжується зменшенням кількості адсорбованої води. Отримані дані свідчать про домінуючу роль другого процесу при золінні шкіряної сировини. Водночас зразок контрольного варіанта зоління з більшим ступенем структурованості комплексами кальцію проявляє менші значення сорбції води на 4-5 % порівняно з дослідним зразком після зоління.

Дещо неочікуваний ефект спостерігається при сорбції водяної пари зразком, отриманим після відмочування шкіряної сировини, що проявився у поглинанні близько 45,0 % води, що відповідає її вмісту зеленому зразку. Це зумовлено можливим підвищенням вологоємності внаслідок впливу терпенової емульсії, як прискорювача ВЗП, на руйнування мембранел жирових клітин та часткового видалення білково-мукополісахаридних комплексів при відмочуванні.

Максимальне значення вологоємності знезоленого і м'якшеного напівфабрикату викликане зменшенням вмісту хімічно зв'язаного кальцію в дермі внаслідок перетворення його комплексних сполук у розчинний стан під впливом надлишку сульфату амонію і частковим видаленням із структури. Крім того, видалення залишків продуктів деструкції кератину із волосяних сумок, мукополісахаридів з міжфібрилярних проміжків внаслідок часткового руйнування відносно слабких міжфібрилярних зв'язків також сприяє підвищенню гідрофільності й вологоємності такого напівфабрикату.

Питома поверхня зразків напівфабрикату на різних стадіях технологічного процесу розрахована за рівнянням БЕТ в інтервалі відносної вологості 0,05-0,25 % змінюється в інтервалі 47,0-119 м²/г (табл. 1.8), причому цей показник набуває максимального значення у разі знезоленого і м'якшеного напівфабрикату. При низькому тиску

водяної пари не проявляється підвищена гідрофільність сировини, проте вона спостерігається при підвищеному тиску. Причиною цього можуть бути розклинювальні напруження в порах дерми, що зростають зі збільшенням сорбції водяної пари.

Обробка кривих десорбції водяної пари зразками шкіряного напівфабрикату з використанням рівняння Кельвіна-Томсона дала можливість визначити особливості зміни пористої структури досліджуваного напівфабрикату в процесі його формування. Це виражається у формі й взаємному розташуванні інтегральних і диференціальних кривих розподілу пор за розмірами (рис. 1.12). Для всіх зразків напівфабрикату характерна наявність мікро-, супермікро- і мезопор з радіусами в інтервалі 0,25-8,0 нм, що відповідає класифікації, прийнятій IUPAC,

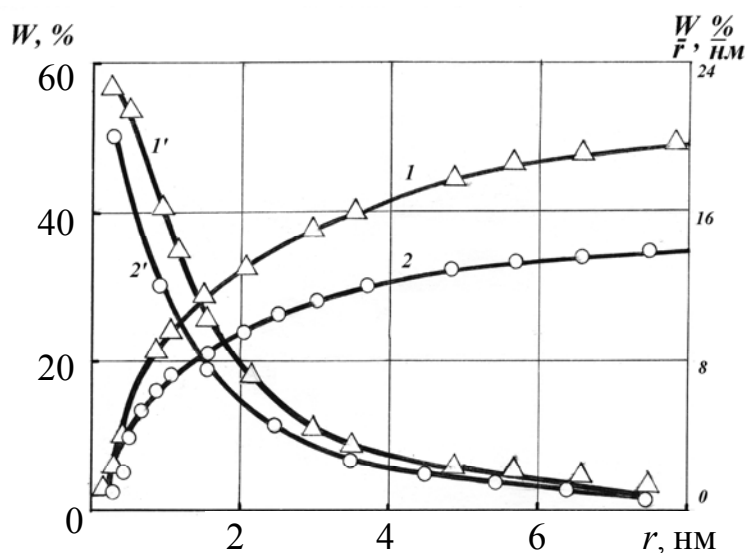


Рисунок 1.12 – Інтегральні (1, 2) й диференціальні (1', 2') залежності десорбції водяної пари від радіуса капіляра шкіряного напівфабрикату: після знезолювання-м'якшення (1); дублення-віджимання (2)

причому мікропори відповідають розмірам меншим ніж 0,6-0,7 нм, супермікропори $0,7 < r < 1,5-1,6$ нм і мезопори $1,6 < r < 50$ нм.

Співвідношення мезо- і мікропор за об'ємом (разом з супермікропорами) після дублення порівняно зі зразками, отриманими після відмочування сировини знезолювання-м'якшення напівфабрикату, поступово зростає відповідно з 4,0/1,0 до 5,5/1,0 і до 6,6/1,0, а об'єм мікропор при цьому зменшу-

ється на 38,0 %. Це можна пояснити утрудненою десорбцією молекул води із мікропористої мікрофібрилярної структури колагену дерми після хромового дублення.

Про стан води в порах шкіряного напівфабрикату на різних стадіях його обробки можуть свідчити результати термогравікало-риметричних досліджень [8] десорбції води в критичних точках на

кривій кінетики зміни температури зразка в ізотермічних умовах зневоднювання при 80 і 100 °С. Внаслідок проведення досліджень зразків шкіряного напівфабрикату, відібраних на різних технологічних стадіях обробки на відповідних кінетичних кривих у процесі послідовного зневоднювання, встановлено наявність ділянок, які можуть відповідати різному стану води в напівфабрикаті та її зв'язку з колагеном (табл. 1.9).

Таблиця 1.9 – Стан води у пористій структурі обводненого напівфабрикату на різних технологічних стадіях його обробки

Напівфабрикат після технологічної стадії	Диференційна вологоємність, %			
	капілярна		адсорбційного шару	
	макропор	мезо-, мікропор	полімолекулярного	мономолекулярного
Зоління–міздріння	46,0	47,0	19,0	8,0
	52,0	47,0	22,0	13,0
Знезолювання–м'якшення	52,0	57,0	22,0	12,0
	90,0	50,0	22,0	11,0
Дублення–віджимання	56,0	55,0	13,0	4,0
Наповнення	41,0	38,0	12,0	4,0
	35,0	56,0	15,0	4,0

Примітка. Чисельник і знаменник відповідно містять значення показників дослідного і контрольного варіантів обробки напівфабрикату

Обводнені зразки шкіряного напівфабрикату характеризуються великим об'ємом поглинання води його структурою. Внаслідок обводнення зростають відстані між макромолекулами, мікрофібрилами та іншими елементами волокнистої структури колагену внаслідок руйнування водневих та частини іонних зв'язків. Цьому процесу повинно протидіяти структурування дерми як тимчасове під час її зоління, так і постійне – під час дублення.

Як свідчать отримані експериментальні дані, характер зміни обводнених зразків напівфабрикату послідовних стадій його обробки корелює з максимальними величинами сорбції водяної пари при суттєво більших значеннях для обводнених зразків. Відносне зростання об'єму води у мезо-, мікропорах для зразків наповнених,

особливо для контрольного варіанта обробки, зумовлене не тільки глибшим розпушенням фібрилярної структури колагену, а й можливим утворенням щільнішого зовнішнього шару структури, через який видаляється вода. У цьому випадку і співвідношення капілярної води у макро- і мезо-, мікропорах є мінімальним (1,4 рази). У той час як для зразків знезолених і м'якшених контрольного варіанта таке співвідношення є максимальним і дорівнює 3,5/1,0. Це свідчить про надмірне обводнення голини при золінні, що супроводжується великим розпушуванням і, відповідно, потребує значної кількості наповнювальних матеріалів для попередження пухлинуватості й пухкості готової шкіри.

Адсорбційна вода, що залишилась у структурі напівфабрикату після видалення капілярної, має тенденцію до зниження її вмісту в його структурі по мірі наближення переробки до готової шкіри. Величини водопоглинання і сорбції водяної пари шкіряним напівфабрикатом перебувають у кореляційній залежності для зразків напівфабрикату на різних стадіях технологічного процесу.

Таким чином, проведення низки технологічних обробок шкіряного напівфабрикату, спрямованих на розпушення фібрилярної структури дерми під час зоління і звільнення її від неколагенових утворень, сприяє формуванню голини та шкіри. При цьому об'єм мезопор колагену дерми зростає під час зоління і подальшого його структурування. Відповідно зростає й об'єм макропор, що потребує додаткового комплексного наповнювання дубленого напівфабрикату з використанням дисперсій полімерів, рослинних і синтетичних дубителів та жирувальних матеріалів. Питома поверхня досліджених зразків після хімічного структурування дерми змінюється на 17 %. По мірі формування структури шкіряного матеріалу під час проведення технологічного процесу спостерігається спочатку зростання питомої поверхні й максимальної адсорбції водяної пари до постійного структурування дерми гідроксосульфатохромовими комплексами, а після дублення ці показники знижуються відповідно на 26,0 і 31,0 %. Ефект, що спостерігається, зумовлений проходженням двох процесів – розпушування структури колагену дерми та його структурування під час дублення за домінуючої ролі першого процесу аж до дублення.

Криві розподілу пор за розмірами у шкіряному напівфабрикаті дали можливість установити, що пориста структура характеризується наявністю мікро-, супермікро- і мезопор, причому перехід від мезо- до мікроструктури відбувається в інтервалі значень радіусів пор 1,5-1,6 нм, залежно від стадії обробки шкіряного напівфабрикату. При цьому співвідношення мезо- і мікропор структури збільшується від 4,0/1,0 після відмочування шкур до 6,6/1,0 для дублених зразків при загальному зменшенні мезопор після дублення на 26,0 %.

Дослідження десорбції води з напівфабрикату дало можливість установити наявність води різних видів та їх співвідношення у капілярно-пористій структурі обводнених зразків. Під час формування шкіряного матеріалу співвідношення між капілярною водою у мезо- й мікропорах та вмістом води, що утворює полімолекулярний шар, зростає відповідно з 2,4/2,5/1,0 до 3,4-4,3/3,2-4,2/1,0 при зменшенні абсолютного об'єму води, що відповідає адсорбційній воді, на 34,0 %. Отримані результати дослідження свідчать про глибокі структурні перетворення при дубленні колагену дерми, на що вказує його взаємодія з водою при максимальному обводненні порівняно з взаємодією з водяною парою. Абсолютні досить високі значення вологомісткості вказують на потребу заміщення частини води макро- і мезопор хімічними матеріалами, переважно гідрофобної природи, для отримання водостійкої структури шкіри. При цьому процес водопоглинання і віддавання води напівфабрикатом після дублення має зворотний характер.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Сертифікація систем якості та продукції в легкій промисловості : [монографія] / [М. П. Березненко, Н. Г. Савчук, С. М. Березненко, В. І. Ліщук, Н. М. Сологуб]. – К. : Логос, 1996. – 229, [3] с.
2. Ліщук В. І. Менеджмент конкурентоспроможності шкіряного виробництва : [монографія] / Ліщук Віктор Іванович. – К. : Фенікс, 2005. – 128, [4] с.
3. Viktor Lischuk. Transformation the collagen structure during beam-house processes and combined tanning / Viktor Lischuk, Viktoriya Plavan and Anatolij Danilkovich // Proceedings of the Estonian academy of sciences. Engineering. – 2006. – № 12/3-1. – P. 188-198.

4. Данилкович А. Г. Структура і хімічна активність колагену і кератину в технологічних процесах / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук, О. Г. Жигоцький // Легка промисловість. – 2011. № 2. – С. 27-30.
5. Ліщук В. І. Проблема зневолошування шкур ссавців зі збереженням волосу / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, О. Г. Жигоцький // Вісник КНУТД. – 2005. – № 5. – С. 109-115.
6. Ліщук В. І. Структурні перетворення колагену дерми при формуванні голини і шкіри / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, О. Г. Жигоцький // Легка пром-сть. – 2005. – № 4. – С. 51-54.
7. Lischuk V. I. The study of corium collagen physical-chemical transformation in hide and leather making up / V. I. Lischuk, A. G. Danilkovich, O. G. Zhyhotskyi // III International Scientific Conference : Light industry – Fibrous Materials. 17-18.11.2005, Radom, 2005. – P. 187-194.
8. Лищук В. И. Формирование структуры голя для кожи бесхромового дубления / В. И. Лищук // Кожа и мех в XXI веке : технология, качество, экология, образование. – Республика Бурятия, Улан-Удэ : Вост.-Сиб. гос. технол. ун-т. – 2010. – С. 112-118.
9. Ліщук В. І. Еволюція волокнистої структури дерми у зольно-дубильних процесах виробництва шкіри / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2010. – № 4. – С. 265-271.
10. Ліщук В. І. Шкіряний напівфабрикат. Дослідження сорбційних властивостей і пористої структури / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, Р. В. Луцик // Вісник КНУТД. – 2005. – № 6. – С. 75-82.

В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, О. Г. Жигоцький

2 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ЛУЖНОЇ ОБРОБКИ ДЕРМИ

Відмочування–зоління і дублення – основні технологічні процеси формування і стабілізації колагену дерми у виробництві шкіряних матеріалів. При цьому взаємодії шкір тварин з лужними розчинами належить особливе місце в технологічному процесі, оскільки ефективність виконання особливою мірою визначає як кінетику і ступінь проведення подальших технологічних процесів, так і якісні показники шкіряного матеріалу.

Багатокомпонентний склад шкір тварин як у хімічному, так і в структурному відношенні передбачає використання широкого асортименту хімічних матеріалів певного функціонального призначення для формування мікро- і макроструктури голини, що являє собою дерму, волокниста структура якої «розпушена» і в основному звільнена від неколагенових утворень, але містить зруйновані волокна ретикулінові й частково змінені еластинові, а її пори заповнені технологічним розчином із залишками зруйнованих клітин. Вибір хімічних матеріалів, які використовуються у відмочувально-зольних процесах (ВЗП), зумовлений потребою руйнування міжкомпонентних зв'язків, деструкції клітин, руйнування міжфібрилярних і міжмолекулярних зв'язків з подальшим «розпушенням» елементарних волокон, що створює умови для фіксації підготовленої колагенової структури.

Ефективність фізико-хімічних процесів, що відбуваються в шкірах тварин під дією хімічних реагентів визначаються як їх дифузією в об'єм шкір, так і зворотною дифузією неколагенових компонентів у технологічний розчин. При цьому важлива роль у цих процесах належить механічним впливам, які суттєво прискорюють дифузійні процеси, а з іншого боку під їх впливом, залежно від режиму деформування шкір під час зоління можливе утворення дефектів.

Переважає більшість технологічних процесів виробництва шкіри відбувається в апаратах циліндричної форми спеціальної конструкції [1] з періодичним обертанням. На початку технологіч-

ного процесу законсервовані шкіри під час відмочування, а потім голина після їх зневолошування за допомогою кулаків чи полок, розташованих на внутрішній поверхні твірної барабану, переміщуються у напрямку руху барабану з рулоноподібним утворенням об'ємної маси партії сировини. При цьому нижні шкіри за допомогою кулаків переміщуються у напрямку руху барабану, зміщуючись щодо всієї маси партії сировини, піднімаються на певний кут нахилу кулака до горизонту і потім зісковзують з них. При падінні шкіри ударяються об поверхню технологічного розчину з сировиною, при цьому переміщуються у протилежному напрямку руху твірної барабану. Внаслідок руху барабану шкіри постійно деформуються, а при підніманні й ударі їх об поверхню технологічного розчину з сировиною ефекти деформування підсилюються і з них під тиском видаляється частина розчину. Після зняття деформацій шкіри відновлюють свій об'єм і поглинають технологічний розчин. Таке циклічне деформування сировини і зниження тиску суттєво прискорює дифузію хімічних реагентів у шкіри і видалення з них неколагенових утворень, а, відповідно, і знижує тривалість фізико-хімічних процесів.

2.1 Колоїдно-хімічні особливості взаємодії дерми з хімічними реагентами

На першій стадії відмочування сировини знижується концентрація консервуючих матеріалів у міжструктурних утвореннях шкір внаслідок її вирівнювання в системі біологічна мембрана–технологічний розчин, що містить ПАР і антисептик або інші допоміжні речовини лужного характеру. Одночасно зі зменшенням концентрації солей у консервованій шкірі з неї вимиваються глобулярні білки і руйнуються міжклітинні та внутрішньомембранні водневі й іонні зв'язки.

Оскільки найпоширенішою сировиною для шкіряного виробництва є шкіри великої рогатої худоби мокросоленого консервування, то відмочувально-зольні процеси переробки такої сировини, підібраної у виробничі партії, починають з короткочасового промивання (0,5 год), під час якого вона в основному звільняється від

консервуючих матеріалів, що є на поверхні сировини. ВЗП проводяться у підвісному великогабаритному барабані «Вулкан» фірми «Olcina» (Іспанія) об'ємом 21,0 м³ при постійній температурі. Крім води (100 %), для промивання використовується лужний реагент – карбонат натрію, який сприяє поповненню води, втраченої при консервуванні. Усі хімічні матеріали у ВЗП (рис. 2.1) [2] дозуються залежно від маси сировини.

Хімічний матеріал	Відмочування				Зневолошування		Зоління
	Вода, ПАР, Na_2CO_3	Вода, ПАР, Na_2CO_3	+ Ферментний препарат	+ $NaHS$	+ $Ca(OH)_2$, амін- ний препарат	+ $Ca(OH)_2$, $NaHS$, Na_2S	Вода, Na_2S , $Ca(OH)_2$
Концентрація матеріалу, кг/м ³	3,125	7,5	11,25	13,25	30,0	50,875	73

Зливання

↓

Видалення
волосу

↓

Зливання

↓

Рисунок 2.1 – Схема технологічного процесу відмочування–зоління

Для прискорення масообміну між технологічним розчином і сировиною, під час якого видаляються консервуючі агенти з сировини і досягається необхідний ступінь обводнення, процеси промивання, відмочування та зневолошування проводяться при постійному перемішуванні. Під час зоління режим обертання барабана задається періодичним для запобігання надмірної бубняви і появи таких дефектів, як пухкість і пухлинуватість, які є результатом надмірної втрати білкових речовин, руйнування ретикулярного білку та розшарування сосочкового і сітчастого шарів дерми. Із рис. 2.2 видно, що зоління сировини проводиться з різною тривалістю руху барабана і спокою при зростанні тривалості пауз протягом одного циклу.

Після зливання промивного розчину сировина підлягає відмочуванню, причому концентрація хімічних матеріалів під час проведен-

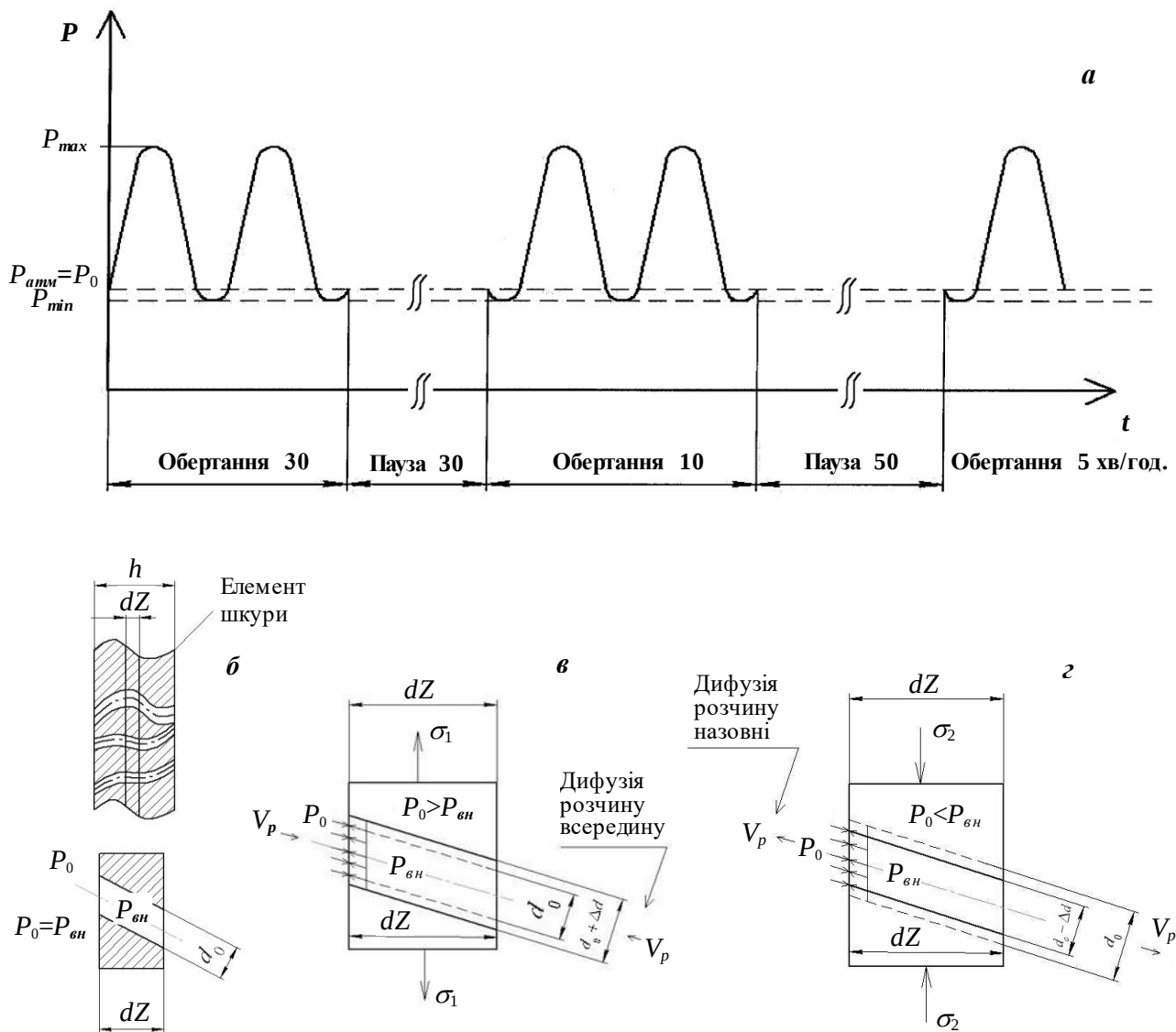


Рисунок 2.2 – Циклограма процесу зоління шкіри (а)
і види дифузії технологічного розчину під час:

паузи (б), піднімання шкіри полкою (в) і падіння шкіри на твірну барабана ВЗП постійно зростає. Для прискорення дифузійних процесів використовується ПАР неіоногенна, яка знижує поверхневий натяг на межі поділу фаз сировина–технологічний розчин, а наявність карбонату натрію суттєво підсилює цю дію. Попереднє додавання у відмочувальний розчин речовин, що мають зневолошувальну дію (ферментного препарату і гідросульфиду натрію) сприяє прискоренню процесу відмочування і підготовці сировини до зневолошування. Для ефективного відокремлення волосяного покриву з епідермісом від дерми уже на початковій стадії зневолошування використано амінний препарат і гідроксид натрію. Через годину, щоб зберегти волос, використовують також максимально допустимі концентрації

гідросульфиду і сульфиду натрію. Після відокремлення волосяного покриву від дерми і його видалення з барабана через спеціальний пристрій залишки волосяного покриву розчиняються у підвищеній концентрації сульфиду натрію. Після такої обробки отримується голина помірної бубняви з чистою лицьовою поверхнею.

Дослідження дифузії зольного розчину в структуру дерми різних видів сировини показують суттєву різницю швидкості його проникання в різних топографічних ділянках. Розрахунок коефіцієнтів дифузії зольного розчину в структуру дерми проводиться за формулою [3, 4]:

$$D_j = \frac{H^2}{\pi^2(\tau_{i+1} - \tau_i)} \ln \left| \frac{M_i - M_{i+1}}{M_{i+1} - M_i} \right|, \quad (2.1)$$

де D_j – експериментальне значення коефіцієнта дифузії у точці кінця інтервалу j і початку інтервалу $j+1$, тобто у точці виміру i , $\text{м}^2/\text{с}$; $\tau_{i+1} - \tau_i$ – інтервал часу між третім і другим вимірами маси зразка, при цьому повинна обов'язково виконуватись умова $\tau_i - \tau_{i+1} = \tau_{i+1} - \tau_i$; M_{i-1} , M_i , M_{i+1} – маси зразка, кг, для відповідних значень τ .

Внаслідок проведених досліджень [5] встановлено, що найбільша швидкість дифузії лужного розчину в структуру дерми і відмінність її для різних видів сировини (рис. 2.3) спостерігається протягом перших 2-4 год процесу. При цьому найбільші значення вимірюваного показника мають місце у разі обробки виростка на всьому досліджуваному часовому інтервалі. У порядку зменшення швидкості поглинання зольного розчину у дерму різні види сировини можна розташувати в такий ряд: виросток > ялівка легка > бичок > ялівка важка > бичина важка.

Необхідно відзначити суттєву відмінність у поглинанні, зольного розчину різними топографічними ділянками зразків. Найбільше поглинають розчин і його інгредієнти пухкі ділянки – пащини, а найменше – щільні, якими є ділянки огузку. Так, процес безперервного поглинання зольного розчину в першому випадку для бичини важкої досягає 50 % через 2 год, а у другому 50 % – через 5 год. Для виростка ці ж показники відповідно становлять 90 і 90 % за 4 год.

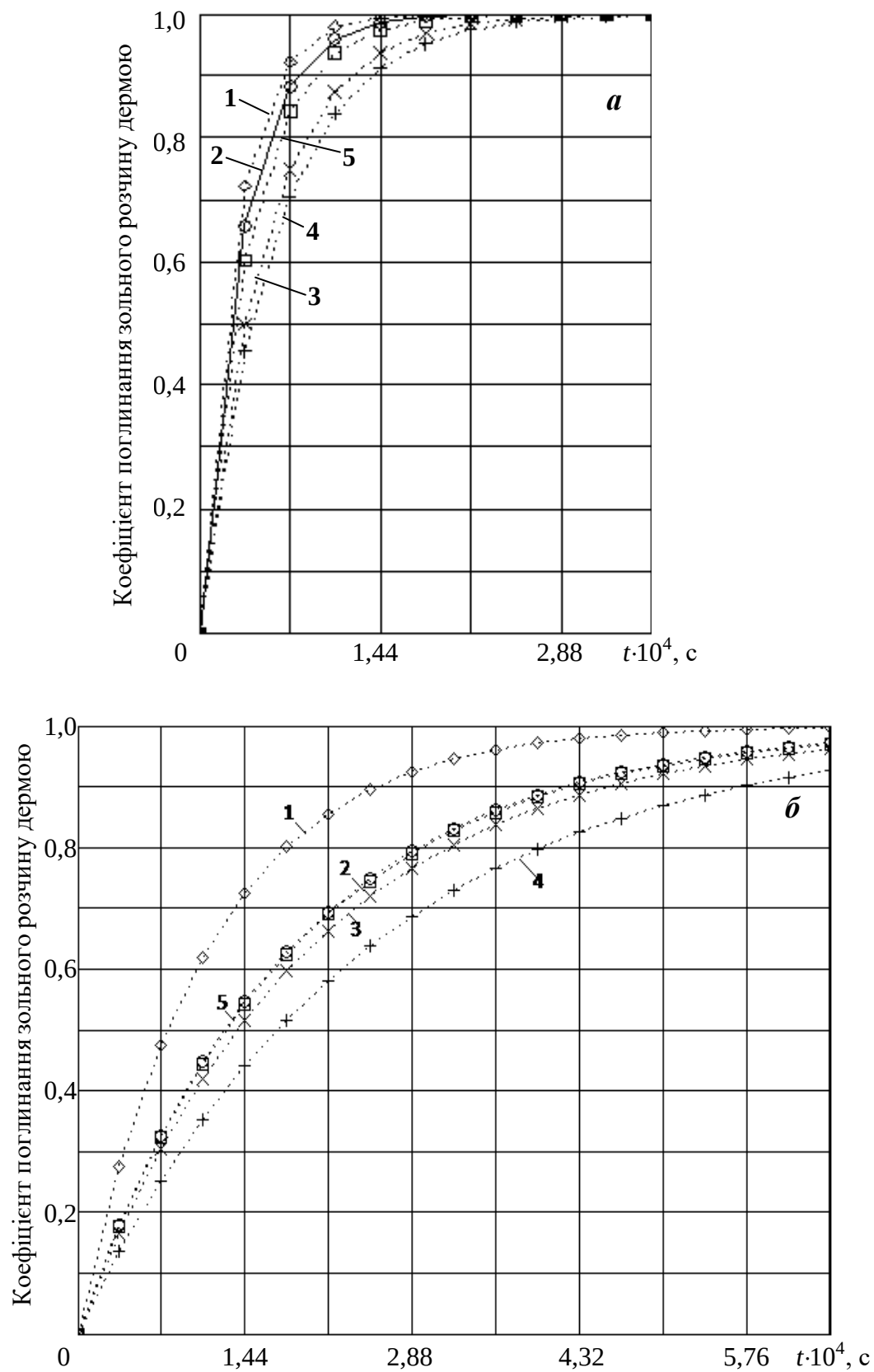


Рисунок 2.3 – Криві відносного поглинання зольного розчину дермою виростка (а) та бичини важкої (б) на різних топографічних ділянках:

1 – пашина; 2 – поля; 3 – вороток; 4 – огузок; 5 – середнє

Якщо процес поглинання робочого розчину пухкими ділянками за початкової концентрації лужних реагентів для виростка рівноважного стану досягає за 5 год, то для бичини важкої за цей же час ступінь можливого поглинання розчину становить тільки 80 %, а для умовно повного поглинання в зв'язку з помітним сповільненням дифузії потрібно ще понад 12 год. Проміжними за швидкістю дифузії є топографічні ділянки воротка і пол.

За швидкістю поглинання зольного розчину пухкими і щільними ділянками сировини ВРХ різної маси (рис. 2.4) її можна розташувати відповідно до коефіцієнтів дифузії в ряд у порядку зростання: виросток > ялівка легка > бичок > ялівка важка > бичина важка. При переході від пухких до щільних ділянок шкір різних мас дифузія знижується, причому найбільші його відхилення від середнього значення у пухких ділянках, а найменші – у щільних. Необхідно зазначити, що для бичини важкої процес дифузії зольного розчину у найщільніші ділянки становить 85 % через 13 год, тоді як його дифузія у пащини за цей час досягає майже максимального значення.

Дослідження швидкості дифузії і величини поглинання інгредієнтів зольного розчину дермою шкір великої рогатої худоби показало, що процес взаємодії зольного розчину з сировиною суттєво відрізняється в різних топографічних ділянках і переважає зворотну дифузію неволокнистих білків та інших неколагенових утворень у технологічний розчин, що викликає набубнявлення голини. У зв'язку з цим необхідно контролювати тривалість процесу зоління з урахуванням особливостей кінетики дифузії, щоб запобігти надмірній бубняві голини для запобігання суттєвому зменшенню площі напівфабрикату і появи зольних дефектів. У разі надмірної бубняви і, відповідно, неконтрольованого видалення неколагенових компонентів можливе відшарування сосочкового шару дерми від сітчастого. Тому процес зоління обов'язково має бути контрольованим з урахуванням кінетики дифузії зольного розчину, саме в найменш щільних ділянках сировини.

Отримані значення коефіцієнтів дифузії добре корелюють з кінетичними залежностями, наведеними на рис. 2.3. Найменший коефіцієнт дифузії стосується ділянки з найбільшою щільністю

структури і, відповідно, найменшою поглинальною здатністю зольного розчину. Для найщільнішої ділянки виростка цей ефект відповідає коефіцієнтам дифузії $3,07\text{--}3,12 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. При цьому

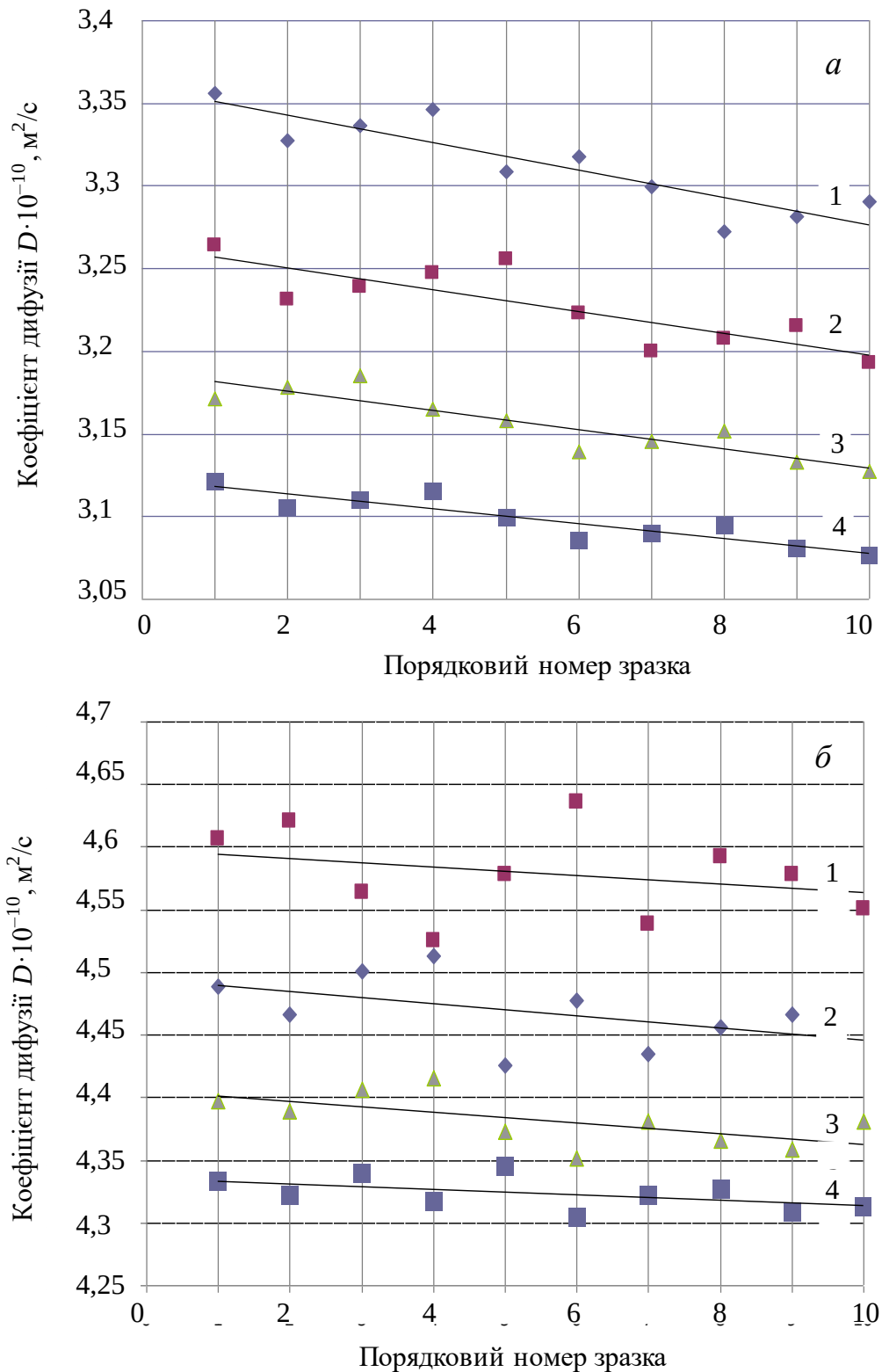


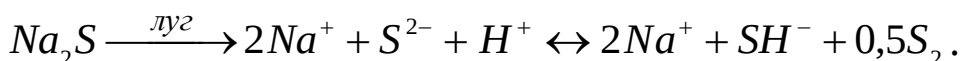
Рисунок 2.4 – Розподіл коефіцієнтів дифузії зольного розчину в дермі виростка (а) і бичини важкої (б) за топографічними ділянками:

1 – пашина; 2 – поля; 3 – вороток; 4 – огузок

коефіцієнт дифузії зростає зі збільшенням маси сировини і набуває максимального значення для бичини важкої $4,53-4,64 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ у найпухкіших ділянках. Найбільш однорідними і щільними є топографічні ділянки огузка. Це й визначає найменшу їх схильність до поглинання зольного розчину.

Таким чином, досліджено кінетику процесу поглинання зольного розчину різними топографічними ділянками дерми протягом лужної обробки шкур великої рогатої худоби і встановлено максимальну неоднорідність у найменш щільних ділянках – пашинах. На основі аналізу кінетики поглинання зольного розчину різними топографічними ділянками в реальному технологічному процесі під час дії на шкіри великих механічних навантажень, які суттєво прискорюють процес дифузії технологічного розчину і враховуючи особливості кінетики його дифузії у пухкі ділянки, досягнуто скорочення тривалості технологічної обробки шкіряної сировини на 20-25 %.

Найчастіше у виробництві шкір під час зоління використовуються гідроксид кальцію та прискорювач сульфід натрію, який одночасно виконує функцію відновника. Можливе використання також гідроксиду натрію і карбонату натрію. Зневолошувальний ефект під час використання чисто вапняного розчину зумовлений його дією, насамперед, на глікозаміноглікани базальної мембрани епідермісу і волосяних сумок, а сульфідний розчин діє на кератин волосу і епідермісу [6]. При цьому дія останнього на колаген дерми є набагато меншою, ніж вапняного, що містить сульфідний розчин. Іони SH самотійно не діють, гідролізуючи на кератин. При додаванні до розчину сульфиду натрію іонна рівновага зміщується в бік утворення S^{2-} -іонів, що супроводжується відновлювальним розщепленням групи цистину:



Така дія сульфідного зольника має місце при високому значенні рН середовища, в якому концентрація S^{2-} -іонів у розчині значна.

Основною умовою отримання якісних шкір різного призначення є ефективне проведення зневолошувально-зольних процесів на основі сучасних уявлень про їх механізм. Однак дослідженням цих процесів

порівняно з подальшими обробками напівфабрикату приділяється набагато менше уваги, що виявляється в суттєво меншій кількості публікацій. Це об'єктивно зумовлено як складністю фізико-хімічних явищ при формуванні структури голини, так і їх тривалістю, матеріаломісткістю з використанням широкого асортименту хімічних матеріалів, трудомісткістю виконання цих процесів. У зв'язку з цим очевидною є актуальність дослідження можливих механізмів перетворення шкур ссавців на голину при виробництві шкіри.

В основі процесів перетворення шкур тварин на голину (відмочування, зневолошування, зоління, знезолування–м'якшення) лежить комплекс фізико-хімічних явищ, пов'язаних з взаємодією компонентів шкіри, насамперед, з лужними реагентами. При цьому відбувається спочатку водопоглинання з бубнявінням шкур, «розкриттям» структури дерми, частковим видаленням глобулярних білків, полісахаридів і жирових речовин внаслідок руйнування клітин основної речовини і епідермісу та волосу. На формування структури голини впливає хімічна природа білкових компонентів шкіри. Завдяки амфотерній природі колаген може суттєво змінювати свої властивості залежно від рН середовища. Він енергійно взаємодіє з водними розчинами хімічних реагентів, що використовуються в технологічних процесах.

Оскільки шкіри тварин є високогідрофільною біологічною сировиною, то всі технологічні процеси виробництва шкіри, починаючи з розконсервування сировини і закінчуючи готовою продукцією, пов'язані з взаємодією колагену і води та водних розчинів хімічних реагентів. У зв'язку з цим дослідження механізму їх взаємодії має теоретичне і практичне значення, особливо це стосується клітинного рівня, на якому процеси відбуваються за наявності електролітів. Оскільки всі рідинні обробки шкур відбуваються в динамічному режимі й водному середовищі з використанням великої кількості хімічних реагентів, то винятково важливе значення має питання стану води як хімічного реагента транспортного середовища, так і механізму її взаємодії з іншими технологічними компонентами робочих розчинів за наявності колагену дерми.

Динамічний характер структуроутворення у водних розчинах зумовлює унікальні властивості як самої води, так і розчинів речовин різної хімічної природи. Згідно з кластерною моделлю у воді існує певна динамічна рівновага між групами дипольних молекул води, з'єднаними

водневими зв'язками – кластерами і окремими неасоційованими молекулами води. Наявність у воді упорядкованих утворень – кластерів, що мають близьку до сфероподібної форми, і неупорядкованих окремих молекул приводить до специфічних ефектів, що залежать від хімічної природи та будови введених у воду реагентів. У разі іонних сполук можуть існувати три гідратні шари навколо іону, які відрізняються силою взаємодії та ступенем упорядкованості молекул води. Внутрішній шар безпосередньо оточує катіон або аніон і відповідає гідратаційному шару з упорядкованих молекул води, другий – менш упорядкований і третій – фактично об'ємна вода.

Відстань між іонами у водному розчині електроліту залежить не тільки від його концентрації, а й від природи іону. Так, в 0,1 М розчині електроліту середня відстань між іонами дорівнює 2 нм, тому молекули води віддалені від іонів не більш, як на 1 нм чи на 0,36 діаметра води. При переході до більш концентрованих розчинів електролітів така модель перетворюється на двошарову. У випадку катіонів та аніонів з високою щільністю електричного заряду навколо них утворюється гідратний шар зв'язаної води з високою упорядкованістю, причому атоми кисню у разі катіонів орієнтуються в напрямку іону, а у разі аніону – атомами водню таким же чином. До таких іонів належать Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , OH^- . Вода навколо таких іонів має більшу в'язкість, а, отже, і щільність порівняно з об'ємною водою і такий розчин дифундує через нейтральні до неї мембрани порівняно з іонами великих розмірів, якими є K^+ , NH_4^+ , Cl^- , ClO_4^{2-} , NO_3^- . Такі іони діють навпаки – сітчаста структура розчину втрачає свою упорядкованість, хоча безпосередньо навколо іона вона існує. У цьому випадку в'язкість розчину зменшується, а проникність мембрани збільшується.

За наявності неіоногенних речовин наприклад у водно-спиртових розчинах структура упорядковується внаслідок сильної взаємодії між OH групами спирту і води. Інертні речовини, наприклад аліфатичні вуглеводні, у воді можуть зазнавати так званої гідрофобної гідратації та здійснювати орієнтуючий вплив на структуру води. Це відбувається внаслідок відштовхування молекулами інертної речовини молекул води таким чином, що неасоційовані молекули води розвертаються і збільшують її загальну

упорядкованість, що й призводить до підвищення міжфазного поверхневого натягу. У разі ПАР цей ефект суттєво залежить від гідрофобно-гідрофільного балансу їх молекул.

Використання методів нейтронної спектроскопії для дослідження динамічного стану води в розчинах ПАР і електролітів дало можливість визначити внесок колективних та одиничних рухів молекул води в загальному коефіцієнті її самодифузії та отримати цінну інформацію щодо механізму сорбції, структури адсорбційних шарів ПАР на поверхні сорбентів. Проведені дослідження гідрофобних і гідрофільних взаємодій у розчинах ПАР на сорбентах і мембранах дають підстави передбачити і регулювати кількість зв'язаної й вільної води в системах ПАР–сорбент, ПАР–мембрана.

Вода в колагені шкіри існує в різному структурному стані. Згідно з даними ядерного магнітного резонансу встановлено, що в колагені велика кількість води зв'язана з гідрофільними групами у вигляді гідратів, причому тривалість життя молекул води у зв'язаному стані становить 10^{-6} с, що в 10^5 - 10^6 разів більше ніж у кластері об'ємної води. Дослідженням сорбційних процесів у системі колаген-вода показано, що вода в колагені поляризована під впливом іоногенних груп колагену, упорядкована і утворює адсорбційні шари. У цих шарах на одному витку макромолекул колагену (2,86 нм) міститься шість повторюваних ланцюжків молекул води довжиною 0,474 нм при довжині водневого зв'язку 0,29 нм. У зв'язаній воді рівноважна концентрація іонів Na^+ , що завжди наявні в підготовчих процесах формування структури голини, в колагені і клітинах дерми становить тільки 10 % щодо його концентрації в зовнішній сфері адсорбційного шару.

Таким чином, вода, взаємодіючи з розчинами електролітів, ПАР, іншими реагентами, клітинами мембран колагену і основної речовини, змінюючи свої фізико-хімічні властивості й структуру, а також структуру хімічних реагентів та їх реакційну здатність суттєво впливає на кінетику і механізм підготовчих процесів формування структури голини.

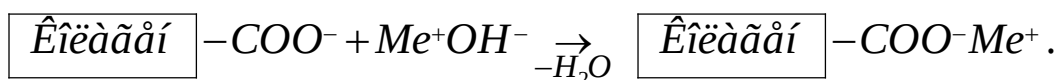
Механізм взаємодії колагену з лужними розчинами полягає в дисоціації карбоксильних груп внаслідок нейтралізації позитивного заряду азотовмісних груп гідроксильними групами лугу з виділенням теплової енергії 15,32 кДж/г колагену дерми у випадку гідроксиду натрію. Внаслідок

іонізації функціональних груп та їх електростатичного відштовхування ослабляються міжмолекулярні взаємодії в структурі колагену дерми. Це сприяє додатковому водопоглинанню та бубнявінню голини.

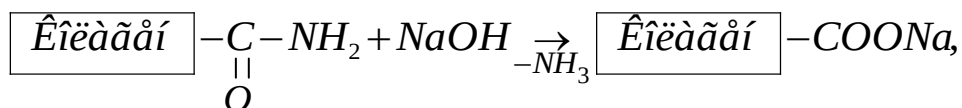
При цьому відбувається нерівномірний розподіл іонів, здатних до дифузії, в технологічному розчині. Після повної іонізації карбоксильних груп у бічних ланцюгах макромолекул колагену припиняється збільшення фіксованих іонів. Механізм бубнявіння дерми може бути зумовлений виникненням осмотичного тиску внаслідок виникнення градієнта концентрацій між фіксованими іонами колагеном дерми і в технологічному розчині. Одночасно відбувається електростатичне відштовхування і дипольна взаємодія в поліпептидних ланцюгах колагену. При цьому поліпептидні ланцюги деформуються і макромолекули розкручуються й скорочуються. Цьому процесу сприяє притягування зарядженими центрами полярних молекул води, що підсилює бубняву дерми.

Отже, бубнява є сумарним ефектом трьох факторів: осмотичного тиску в дермі, електростатичного відштовхування однойменно заряджених груп та іон-дипольної взаємодії молекул води із зарядженими групами макромолекул колагену.

У лужному середовищі порушуються іонні зв'язки в структурі колагену дерми і звільнені карбоксильні групи бокових ланцюгів взаємодіють з катіоном лугу за схемою:



За наявності катіонів кальцію утворюється його сполука, з колагеном, що слабо дисоціює. Головні хімічні зміни колагену при золінні дерми полягають у реанімації амідних груп аспарагіну і глутаміну за схемою:



що змінює ізоелектричні властивості колагену дерми, при цьому рН ізоелектричної точки знижується до 4,5-5,0.

Потрібно зазначити, що поданими схемами зображена спрощена взаємодія колагену дерми з лугами, оскільки його протилежно заряджені групи не збігаються за кількістю. До того ж групи кислотного і основного

характеру амінокислотних залишків макромолекул колагену мають різний ступінь дисоціації.

Електрохімічні процеси в структурі колагену дерми ускладнені одночасним руйнуванням водневих, іонних, міжмолекулярних, внутрішньомолекулярних зв'язків, і утворенням вільних радикалів.

Ступінь бубняви, що зумовлений фізико-хімічною сорбцією води макромолекулами колагену, визначає «розкриття» його структурних елементів і суттєво залежить від природи хімічних реагентів та складу зольного розчину. Вапняні зольні розчини викликають меншу бубняву дерми порівняно з гідроксидом натрію та його сумішшю з сульфідом натрію. Такі відмінності зумовлені більшою розчинністю гідроксиду натрію, з одного боку, і утворенням малодисоційованих сполук кальцію з колагеном, що сприяє зміцненню дерми.

Внаслідок бубняви лужної чи кислотної підсилюється взаємне розкручування спіралей поліпептидних ланцюгів і макромолекул колагену, що викликає потовщення з одночасним скороченням довжини мікрофібрил, елементарних волокон та їх пучків, а це веде до потовщення голини і зменшення її площі. Отже, для раціонального використання площі сировини і мінімізації витрати хімічних реагентів необхідно оптимізувати ступінь бубняви.

За ступенем впливу на пружність голини чи бубняву просторово зшитої структури колагену лужні реагенти складають такий ряд: $KOH > NaOH > Ba(OH)_2 > Ca(OH)_2$. Проте за здатністю зв'язуватись з колагеном хімічні реагенти залежно від спорідненості до нього розташовуються в такий послідовності: $Ca(OH)_2 > Ba(OH)_2 > KOH > NaOH > Na_2S > NH_4OH$, а за швидкістю їх вимивання вони мають зворотну послідовність.

Розчини сильних лугів викликають значну деструкцію колагену, яка при температурі 18-20 °C через 2 доби досягає 24,0 % в 10 % розчині $NaOH$. Причому навіть в розбавлених розчинах лугів відщеплюються тілопептиди із амінокислотними залишками тирозину. На відміну від сильних лугів при використанні гідроксиду кальцію гідролізна деструкція колагену суттєво зменшується. Так, у насиченому розчині гідроксиду кальцію (~ 0,13 %) деструкція колагену досягає тільки 12 % при контакті компонентів протягом 120 діб.

У лужному середовищі відбувається ряд хімічних процесів деструкційного характеру, а саме: відщеплення аміаку від залишків аспарагінової та глутамінової кислот, розрив іонних і водневих зв'язків, руйнування поперечних міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних зв'язків, що призводять до вивільнення заблокованих аміно-, карбоксильних і гідроксильних груп. Поряд з цим може відбуватись деполімеризація внаслідок розривів ковалентних зв'язків у головних ланцюгах з утворенням вільних аміно- та карбоксильних груп, а також відщеплення гуанідинової групи аргініну. Перебіг цих побічних реакцій відбувається значно повільніше ніж взаємодія лугів з карбоксильними групами в бокових радикалах макромолекул колагену.

Більш виражене розкриття фібрилярної структури дерми забезпечується використанням розчинів лугу із великим вмістом твердої фази (4,0-4,5 % гідроксиду кальцію маси сировини). Це зумовлено активною дією дисперсних частинок гідроксиду кальцію на структуру колагену та інших білків, а також основної речовини. Раціональнішим можна вважати використання в зольних процесах меншого вмісту дисперсного лугу, що сприяє не тільки отриманню якісних шкір хромового дублення, а й зменшенню забруднення стічних вод.

Введення солей у лужний розчин зменшує гідролізуючу дію на колаген, при цьому бубнява зменшується залежно від природи солі лужно-сольової обробки. Активні групи колагену адсорбують і нейтральні солі, змінюючи ступінь його обводнення. Розрізняють три групи солей за ступенем обводнення. Сильну бубняву колагену викликають роданати, йодиди, хлорати, солі барію, кальцію, магнію та літію, що виражається в суттєвому потовщенні та скороченні пучків колагенових волокон з одночасним зниженням їх гідротермічної стійкості. Вплив солей другої групи визначається їх концентрацією в розчині, наприклад низькі концентрації хлориду натрію викликають значну бубняву, а великі – зневоднення колагену. Солі третьої групи (сульфати, тіосульфати, карбонати) мають зневоднювальну здатність і не проявляють підвищеної адсорбційності.

За наявності гідроксиду натрію розчинність гідроксиду кальцію знижується і зольний розчин частково втрачає технологічні властивості. Це також відбувається при комплексному використанні гідроксиду

кальцію з однією із солей-загострювачів калію або натрію, які утворюють нерозчинні або малорозчинні солі кальцію. При утворенні нерозчинної солі (CaCO_2 , CaC_2O_4) між концентрацією введеної солі й властивостями зольного розчину існує пряма залежність. Якщо утворена сіль малорозчинна, наприклад CaSO_4 , CaS_2O_3 чи $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, або розчинна (CaCl_2), за наявності хлориду натрію в шкірі, то зі збільшенням кількості введеної солі швидко досягається максимум лужності. При цьому можливе утворення подвійних солей $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$. Використання гіпосульфїту натрію в зольному розчині має перевагу, оскільки виключає утворення нерозчинних сполук і досягається контрольоване підвищення лужності зольного розчину.

При бубнявному золінні відбувається видалення з дерми великої частини глобулярних білків, полісахаридів, жирових речовин, що містяться в клітинах основної речовини, а також майже повне видалення білків епідермісу і волосу. Вплив стандартних лужних обробок на еластин і ретикулін зводиться до їх модифікації з розриванням ретикулінової сітки. Викликає сумнів уявлення про використання «загостреного» зольного розчину, яке може супроводжуватись частковим видаленням еластинових волокон.

Основна частина глобулярних білків видаляється на стадії відмочування, оскільки вони містяться в сольових розчинах сполучної тканини. Цей процес інтенсифікується використанням ПАР. Вважають, що від повноти видалення глобулярних білків і полісахаридів залежить розділеність колагенових волокон, оскільки вони є речовинами, котрі склеюють волокнисту структуру колагену голини.

Поверхнево-активні речовини, що використовуються у ВЗП, характеризуються поліфункціональністю. Вони, зменшуючи поверхневий натяг на межі поділу фаз, сприяють дифузії в шкіру та її клітини водних розчинів електролітів, підвищуючи обводненість дерми шкір, проявляють диспергувальний вплив щодо речовин, що видаляються, та пластифікаційний ефект на фібрилярну структуру колагену. При використанні у відмочувальному розчині сульфонулу концентрацією понад 2 г/дм^3 вихід гексоз в оброблювальний розчин збільшився майже у 8 разів, а білків – у 4 рази. Аналогічний ефект щодо полісахаридів досягається при застосу-

ванні неіоногенних ПАР і на стадії зоління, але вихід розчинних білків і оксипроліну при цьому невеликий.

Видалення основної речовини зі структури дерми сприяє поділу її волокнистої структури та підвищенню реакційної здатності колагену, що проявляється в такому: досягається часткова дезорієнтація елементів тонкої структури зі зменшенням її міцності. При цьому збільшується ступінь гідратації й бубняви нейтралізованої дерми та вихід желатину при нагріванні у воді, підвищується ступінь переварювання колагену ферментами.

Таким чином, у процесі відмочування і зоління сировини відбуваються складні колоїдно-хімічні явища, пов'язані з дифузією лужних реагентів в клітини основної речовини, що супроводжуються їх взаємодією, поділом структури дерми, підвищенням реакційної здатності колагену та видаленням неволоконних утворень у робочий розчин, що приводить до незворотної зміни і формування структури голини, міжструктурні простори якої заповнюються водними розчинами реагентів, які містять залишки зруйнованих білків, вуглеводів і жирів.

Одночасно зі змінами в структурі дерми під час зоління відбувається зневолошування, що полягає в ослабленні зв'язку волосу і епідермісу з дермою, яке забезпечує їх подальше видалення чи руйнування. Лужні реагенти справляють на кератин аналогічну щодо колагену дію, але з гідролізом дисульфідних зв'язків.

Беручи до уваги високу міцність цих зв'язків, для ефективного їх руйнування в зольні розчини вводять відновники – сульфіді, бісульфіді тощо. У разі технології з руйнуванням волосу концентрація цих реагентів набагато вища. Швидкість деструкції волосу суттєво залежить від значень рН і температури розчину і значно підвищується при $\text{pH} > 13,5$ й температурі понад $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ослаблення зв'язків волосу з волосяними сумками відбувається внаслідок гідролітичного руйнування епітеліальної тканини, якою є продукуючий шар епідермісу волосяних сумок і луковиць волосу. З підвищенням концентрації хімічних реагентів у зольному розчині руйнуються дисульфідні зв'язки в кератині. Найсуттєвіші зміни в складі волосу при лужній обробці проявляються у втраті сірки,

основна маса якої міститься в корковому шарі зрілого волосу у вигляді дисульфідних місточків.

Дослідження залишкової сірки у волосі після обробки 0,1 н розчином гідроксиду натрію протягом 600 год показує зниження її вмісту з 3,5 до 2,4 %, а при підвищенні температури лише до 50 °С через 8 год ця величина становить 1,98 %. Внаслідок обробки подрібненого волосу і шкіри в 0,2 М розчині *NaOH* протягом різних періодів було виявлено сульфід, полісульфід, тіосульфат, сульфід і сульфат. Причому, максимальний вміст сульфідів був через 30 год обробки, а потім зменшувався; кількість полісульфідів і сульфідів збільшувалась, досягаючи майже постійної величини, а тіосульфату зростала з поступовим сповільненням. Можливо, що в першу чергу відщеплюється сірка у високодисперсному стані, взаємодіючи з лугом утворює сульфід і полісульфід натрію, а тіосульфат натрію є вторинним продуктом окиснення.

Отримані результати фізико-механічних випробувань волосу після його тривалої обробки розчином лугу вказують на збереження волосом достатньої міцності навіть при відщепленні від кератину близько 50 % сірки. Це дає підстави вважати, що зруйновані дисульфідні місточки в кератині були замінені хімічними зв'язками іншого типу. Найпоширеніший у зольних розчинах гідроксид кальцію ефективніше діє на кератин і за зневолошувальним ефектом лужні реагенти розташовуються в ряд: $Ca(OH)_2 > Ba(OH)_2 > NaOH > KOH$. Зневолошування підсилюється при введенні сульфідів натрію в розчин гідроксиду кальцію. При цьому утворюються також сульфідрати цих металів. Використання тільки сульфідів натрію в зольному розчині, незважаючи на його велику схильність до гідролізу, не має зневолошувальної дії й не викликає бубняви дерми. Максимальна дія розчинів гідроксиду кальцію і сульфідів натрію забезпечується тільки при еквімолярному співвідношенні гідроксильних і сульфгідрильних іонів.

Руйнування дисульфідних зв'язків у кератині може також відбуватись під впливом деяких окиснювачів різного хімічного складу. Так, використання хлормістких окиснювачів, таких як монохлорамін Б і двоосновної солі гіпохлориту кальцію, викликає глибоку деструкцію кератину волосу. Причому максимальна окиснювальна здатність першого проявляється в кислому середовищі при $pH < 2$. Використання бутилового

спирту як розчинника вторинних продуктів взаємодії монохлораміну з кислотою суттєво прискорює процес зневолошування. Це відбувається внаслідок утворення на межі поділу фаз сорбційного шару розчинника, насиченого окиснювачем, завдяки чому сильно прискорюється дифузія окиснювача в структуру волосу і його подальше руйнування. Проте при цьому способі зневолошування продукти окиснення бутилового спирту викликають утворення стяжки лицьового шару голини і підсід.

Використання сечовини як модифікатора при окиснювальному зневолошуванні сприяло утворенню моно- і дихлорсечовини в розчині, ослабленню міжмолекулярних взаємодій у структурі колагену внаслідок руйнування водневих та фізичних зв'язків і зниженню концентрації активного хлору в газовій фазі. Подальша лужна обробка шкіри гідроксидом натрію сприяла розчиненню зруйнованого волосу у вигляді солей кератеїнсульфокислот і утворенню лужної бубняви голини. Використання сечовини суттєво прискорює ефект зневолошування сировини.

Для зневолошування шкір, крім хімічних реагентів, використовуються також ферментні препарати, що відрізняються специфічною дією на кератин, колаген та інші компоненти сировини. Ферменти відзначаються сильною каталітичною дією і в «м'яких» біологічних умовах в мільярди разів ефективніші від інших каталізаторів. У шкіряному виробництві найширше використовуються ферменти, що прискорюють реакції гідролітичного розщеплення внутрішньомолекулярних зв'язків: гідролази, протеази, естерази, еферази. Дія ферментів подібно до лугів полягає, передусім, у руйнуванні полісахаридів продукуючого шару епідермісу і волосяних сумок. Активність кожного ферментного препарату максимально проявляється тільки в певному інтервалі рН середовища. Так, ферментний препарат протосубтилін Г10х має максимальну протеолітичну активність при рН 10,7. Підвищення рН до 12,5 призводить до зниження його активності на 60-70 %.

Таким чином, зневолошування шкіряної сировини з використанням ферментних препаратів характеризується специфічністю дії та високою їх каталітичною активністю, яка залежить від складу технологічного розчину та параметрів процесу. До недоліків цього методу належать нерівномірність ослаблення зв'язку волосу з дермою на різних топографічних ділянках, внаслідок чого частина волосу звальюється чи

залишається на шкурах (5-10 %) і тоді його потрібно видаляти при подальшому золінні. Слід також відзначити високу вартість ферментних препаратів. У зв'язку з цим процес зневолошування–зоління вимагає підсиленого контролю технологічних параметрів з обов'язковим точним встановленням активності ферментів.

Аналіз особливостей сучасної технології зневолошування–зоління шкур ВРХ показує (табл. 2.1), що порівняно з раніше існуючою технологією її використання дає можливість отримати голину з сировини

Таблиця 2.1 – Порівняльний аналіз технологій формування голини

Показник	Технологія	
	маловід- хідна	раніше існуюча
Рідинний коефіцієнт, $\text{дм}^3/\text{кг}$ сировини,		
при відмочуванні	—	1,3-1,5
золінні	1,3-1,5	1,3-1,5
бубнявному золінні	—	1,3-1,5
Витрата матеріалів, % маси сировини	2,4	11,0
Температура, °C	27-29	20-22
Тривалість, год	17-19	40,0
Ступінь бубняви голини, %	21,0	26,0
Виплавлення желатину, % сухого залишку, після зnezолювання	9,0	12,0
Ферментно-термічна стійкість, хв.	55,0	52,0
Пористість, %, сировини	44,0	44,0
голини	52,0	50,0
шкіри	54,0	53,0
Температура гідротермічної стійкості, °C, сировини	65,0	65,0
необеззоленої голини	56,0	54,0
Шкіри з пухкими пащинами і пухлинуватістю, %	—	18
Вихід шкіри по площі, %	92,5	89,0

мокросоленого консервування, яка за станом розкриття волокнистої структури не поступається голині, отриманій при тривалішому золінні та використанні великої кількості лужних матеріалів.

Ці технології дають можливість формувати структуру голини з практично однаковою температурою гідротермічної стійкості. Внаслідок такого зоління за раніше існуючою технологією ВЗП зростає ступінь бубняви голини на 5 %, що призводить до втрати площі шкіри, а також до появи пухлинуватих шкір. Голина з помірним ступенем бубняви, що отримується за сучасною технологією з меншим вмістом мінеральних речовин, потребує, відповідно, і економного знезолювання зі зменшеною витратою матеріалу при нижчій температурі. Згідно з таким режимом обробки можливе менше видалення залишків зруйнованих клітин, що дає можливість при проведенні відповідних післядубильних процесів отримати наповнену еластичну шкіру.

Таким чином, фізико-хімічні процеси перетворення шкір тварин на голину полягають у формуванні її пористої структури, особливості якої зумовлюються режимом технологічної обробки зі створенням оптимальних умов, насамперед для дифузії хімічних реагентів у клітини росткового шару епідермісу, цибулини волосу і дерму, що забезпечить збереження волосу, «розкриття» волокнистої структури колагену внаслідок руйнування клітин основної речовини шкіри та зв'язків вуглеводнево-протеїнових комплексів зі структурними елементами колагену. Ефективна післядифузійна взаємодія хімічних матеріалів з клітинами шкіри дає можливість створити помірну бубняву дерми шляхом регулювання рН як середовища, так і основної речовини клітин, що формує просторову структуру голини для забезпечення максимального виходу площі шкіри.

Змінюючи склад і структуру кластерів, утворених іонізованими молекулами хімічних реагентів і гідратними шарами води навколо них, можна цілеспрямовано впливати на кінетику і ступінь перебігу фізико-хімічних процесів при формуванні пористої структури голини. Це досягається використанням матеріалів, молекули яких утворюють у водних розчинах кластери переважно сферичної форми, що мають більшу рухомість і проникають у клітини основної речовини та фібрилярну структуру колагену. Причому гідратовані іони невеликого розміру з більшою щільністю електричного заряду проникають у структуру легше і викликають більший розклинювальний ефект, який залежить як від природи реагента, так і від його

концентрації. Завдяки анізотропній фібрилярній структурі колагену водні розчини дифундованих хімічних реагентів локалізуються у вигляді лінійних кластерів переважно у полярних ділянках.

Використання встановленого механізму фізико-хімічних процесів формування структури голини стало основою створення маловідхідної технології зневолошування–зоління шкур ВРХ. Новітня технологія, що діє на АТ «Чинбар», дає можливість скоротити витрати води, хімічних матеріалів і тривалість процесу відповідно в 3, 4 і 2 рази порівняно з раніше існуючою технологією. За діючою маловідхідною технологією виробляються еластичні шкіри зі збільшеним на 3,5 % виходом площі.

2.2 Мінімізація витрат реагентів при розробці новітніх технологій відмочувально-зольних процесів

Ефективність розроблених технологій визначається передусім ступенем використання сировини і хімічних матеріалів, у тому числі й води, їх тривалістю та відхідністю окремих процесів виробництва шкіри. Ці чинники безпосередньо впливають на техногенність виробництва, що зумовлено використанням у ВЗП великої кількості небезпечних для довкілля хімічних матеріалів. У зв'язку з цим розроблення новітніх технологій передбачає пошук нових і застосування менш токсичних матеріалів IV класу небезпеки, а також встановлення режимів, що забезпечують ефективніше їх використання для отримання продукції високої якості.

Якість шкіри великою мірою визначається ще на стадії формування голини, коли відбуваються глибокі структурні зміни у дермі при взаємодії з хімічними реагентами на рівні міжмолекулярних і фібрилярних поліпептидних ланцюгів колагену. Зважаючи на високу хімічну реакційність лужних матеріалів під час зоління, що можуть викликати незворотні деструктивні зміни амінокислотного складу колагену і призводити до дефектності шкіри, потрібно розробляти такі технології, за яких би зберігались високими фізико-механічні показники голини і шкіряного матеріалу.

2.2.1 Одностадійне зневолошування–зоління

Під час розробки новітніх технологій проведено комплекс наукових досліджень поетапного формування голини. При цьому особлива увага надається дослідженням впливу основних параметрів ВЗП на властивості голини і волосу. З апіорної інформації відомий складний характер таких залежностей, у зв'язку з чим для мінімізації витрат лужних матеріалів і визначення впливу температури на перебіг процесу ОСЗ використано математичне моделювання за *D*-оптимальним планом другого порядку [7].

Процеси зневолошування–зоління сировини вивчались з використанням системи автоматичного планування і обробки експериментальних даних на ЕОМ. Факторами, що впливають на відмочувально-зольні процеси, є: концентрації, г/дм³: карбонату натрію у відмочувальному розчині (X_1); сульфіді натрію і гідроксиду кальцію у зольному розчині (відповідно X_2 і X_3); температура процесу відмочування і зоління (X_4), °С. Ділянка експерименту визначається даними, наведеними в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Параметри плану експерименту

Найменування	Значення фактора			
	X_1	X_2	X_3	X_4
Нульовий рівень	4	9	8	28
Інтервал варіювання	4	3	5	4

План і результати експерименту наведено в табл. 2.3. Досліджену технологію оцінювали за сортністю отриманих шкір y_1 , % і за витратою сировини на 100 м² шкіри y_2 , кг/100 м².

Пошук найбільш адекватних моделей за максимальним значенням *F*-критерію і коефіцієнта кореляції з урахуванням мінімального значення середньоквадратичного відхилення дає можливість отримати такі математичні моделі процесу зоління в натуральних значеннях¹:

$$\hat{y}_1 = 640,6 - 4,3X_2 - 7,7X_3 - 6,5X_4 - 1,8X_2X_3 + 3,7X_3X_4 - 2,5X_1^2 + 2,1X_3^2 + 7,9X_4^2;$$

$$\hat{y}_2 = 91,32 + 0,21X_2 + 0,13X_3 - 0,23X_4 - 0,075X_1X_4 + 0,175X_2X_3 - 0,144X_3X_4 + 0,38X_1^2 + 0,13X_2^2 - 0,87X_3^2 - 7,9X_4^2.$$

¹ $\hat{y}$ – прогнозне значення вихідної змінної за моделлю.

Таблиця 2.3 – План експерименту і результати дослідів

№ дослідів	Фактори процесу				Вихідна змінна	
	x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_1
1	+1	+1	+1	+1	89,4	632,2
2	-1	+1	+1	+1	89,7	631,8
3	+1	-1	+1	+1	88,5	643,5
4	-1	-1	+1	+1	88,8	645,8
5	+1	+1	-1	+1	89,6	644,2
6	-1	+1	-1	+1	89,7	642,5
7	+1	-1	-1	+1	89,8	649,8
8	-1	-1	-1	+1	89,9	649,1
9	+1	+1	+1	-1	90,6	636,2
10	-1	+1	+1	-1	90,8	638,1
11	+1	-1	+1	-1	90,4	649,2
12	-1	-1	+1	-1	89,9	647,1
13	+1	+1	-1	-1	89,5	664,7
14	-1	+1	-1	-1	89,4	663,2
15	+1	-1	-1	-1	89,2	666,2
16	-1	-1	-1	-1	89,2	668,4
17	-1	0	0	0	91,7	638,9
18	+1	0	0	0	91,7	6367,7
19	0	-1	0	0	91,1	646,7
20	0	+1	0	0	91,8	736,1
21	0	0	-1	0	90,2	649,3
22	0	0	+1	0	90,7	635,5
23	0	0	0	-1	90,3	659,9
24	0	0	0	+1	89,7	636,4

Аналіз отриманих моделей дав можливість установити ступінь впливу основних параметрів ВЗП на деякі економічні показники шкіри. Підвищення концентрації Na_2CO_3 і Na_2S сприяє зменшенню витрат сировини і підвищенню сортності, а підвищення концентрації $Ca(OH)_2$ і температури процесу зоління зменшує вихідні показники. Оцінка значущості коефіцієнтів на основі аналізу отриманих моделей дає можливість установити вплив кожного фактора процесу зоління на витрату сировини і сортність шкіри відповідно, мас. %: Na_2S – 20 і 8, $Ca(OH)_2$ – 40 і 20,

температура процесу – 35 і 70. Набагато менше на вихідні фактори вплив має концентрація Na_2CO_3 .

Отже встановлено, що найбільш впливовим фактором на витрату сировини і сортність шкіри є температура відмочувально-зольного процесу та витрата гідроксиду кальцію. Такий вплив лужних реагентів під час зоління на вихідні змінні зумовлений суттєвою зміною структури дерми.

Проведені експерименти щодо впливу температури процесу і витрати Na_2CO_3 на кінетику відмочування за вмістом вологи у середньому шарі шкіри (табл. 2.4) [7] показали, що підвищення температури технологічного розчину з 20 до 28 °С прискорює процес відмочування сировини навіть при зниженні концентрації Na_2CO_3 . Так, при зниженні концентрації Na_2CO_3 з 12 до 4 г/дм³, час відмочування скорочується на 37-39 %. При цьому досягається рівномірне обводнення сировини протягом 5,0-5,5 год.

Таблиця 2.4 – Кінетика вологовмісту середнього шару шкіряної сировини

Тривалість відмочування, год	Вологовміст, %, при температурі, °С	
	28*	20**
0	47,5	47,5
2,5	57,0 / 59,0	56,0 / 58,0
5,0	62,5 / 64,5	60,5 / 63,0
6,0	63,5 / 65,5	61,0 / 64,3
8,0	65,3 / 66,5	62,3 / 65,0
9,0	65,7 / 67,0	62,5 / 65,0

Примітка. У знаменнику подано значення вмісту води при використанні Na_2CO_3 концентрацією, г/дм³: * – 4, ** – 12

Дослідження елементного складу рентгеноспектральним аналізом (табл. 2.5) [8] з використанням рентгенівського мікроаналізатора марки «LS-5» (Україна) зразків сировини на різних стадіях обробки, отриманих за маловідхідною технологією при мінімальній витраті реагентів, показав, що залишковий вміст елементів у напівфабрикаті на всіх стадіях обробки

є меншим порівняно зі зразками, отриманими за раніше існуючою технологією.

Таблиця 2.5 – Залишковий вміст у напівфабрикаті елементів хімічних реагентів після технологічних обробок

Напівфабрикат після процесу	Вміст у дермі хімічних реагентів, %			
	хлор	кальцій	сірка	хром
Відмочування	0,85/1,00	—	0,10/—	—
Зоління	0,50/0,40	0,80/1,30	0,50/0,60	—
Знезолювання—м'якшення	0,10/0,30	0,25/0,40	0,90/1,20	—
Дублення	0,20/0,35	0,20/0,30	2,10/2,80	1,20/1,60

Примітка. Через похилу лінію подано значення елементів у напівфабрикаті, отриманому за раніше існуючою технологією

Отже, встановлено, що відмочувально-зольні процеси бажано проводити при температурі 28 °С зі зниженою втричі витратою карбонату натрію при відмочуванні, знижених концентраціях гідроксиду кальцію і сульфиду натрію при золінні відповідно з витратою 6-8 і 6-9 г/дм³ та зменшеному вмісті хімічних реагентів у напівфабрикаті порівняно з раніше існуючою технологією.

Під час проведення ВЗП при підвищеній температурі внаслідок інтенсифікації взаємодії лужних реагентів з дермою можлива часткова деструкція макромолекул колагену з втратою діамінокислот і гідроксипроліну та поява, як наслідок, дефектів шкіри. У зв'язку з цим досліджено залежність амінокислотного складу м'якшеної голини від параметрів ВЗП методом іонообмінної хроматографії. Результати визначали на автоматичному аналізаторі кислот Т-339 виробництва «Mikrotechna» (Чехія) з використанням сульфополістирольних іонообмінних смол Ostin LGANB в *Li*-цитратному буферному одноколونковому режимі.

Порівняльним дослідженням вмісту діамінокислот і гідроксипроліну в голині за новою технологією одностадійного зоління (ОСЗ) і раніше існуючою на підприємстві (ОСЗ-Р), проведеними відповідно при температурах 27-29 і 20-22 °С (табл. 2.6) [9], показано, що у колагені дерми вміст амінокислот практично однаковий після знезолювання та м'якшення голини.

Таблиця 2.6 – Вміст діамінокарбонових кислот і оксипроліну у голині після м'якшення

Амінокислота	Вміст, моль. %, у голині за технологією	
	ОСЗ	ОСЗ-Р
Аргінін	5,12	5,31
Гістидин	0,83	0,62
Лізин	3,03	2,96
Гідроксилізин	0,75	0,74
Гідроксипролін	6,33	6,35

Таким чином, дослідження амінокислотного складу, як і характер кінетики відмочування свідчить про доцільність активації відмочувально-зольних процесів при підвищеній температурі, що дає можливість суттєво зменшити витрату хімічних матеріалів.

Оскільки одним з основних технологічних параметрів є РК, який може інтенсифікувати процес і змінювати ступінь бубняви голини завдяки підсиленню механічних впливів, активності лужних реагентів тощо, проведено дослідження залежності пружно-пластичних властивостей голини від РК технологічного розчину під час відмочування–зоління при температурі 27-29 °С. Вибір таких фізико-механічних показників зумовлено їх чутливістю до релаксаційних процесів у структурі колагену дерми і ступеня її обводнення. Під час обводнення відбувається перерозподіл міжмолекулярних взаємодій води з білком і реагентами, а також гідрофобних взаємодій у колагені.

Результати проведених досліджень ступеню обводненості та гідротермічної стійкості подано в табл. 2.7 [10]. Наведені дані свідчать про зростання ступеня бубняви голини з підвищенням РК, однак у варіанті без відмочування сировини цей показник знижено на 5,5 % і голина за обводненістю перебуває на рівні зразка, отриманого при РК 0,5. Гідротермічна стійкість цих зразків має найменшу розбіжність: найвище значення до дублення і найнижче – після дублення. Зі збільшенням РК і ступеня обводнення гідротермічна стійкість досягає екстремального значення для голини і напівфабрикату у варіантах 2 і 3. При цьому спостерігається максимальна різниця між гідротермічною стійкістю

відповідних зразків до і після дублення. Зразки варіанта 5, як і варіанта 1, відзначаються зростанням гідротермічної стійкості голини та її незначним зниженням для напівфабрикату.

Таблиця 2.7 – Властивості напівфабрикату після зоління і дублення

Показник	Значення показника за варіантом				
	1	2	3	4	5
Рідинний коефіцієнт	0,5	1,0	1,5	1,5*	3,0
Ступінь бубняви голини, %	17,0	21,0	21,5	16,0	26,5
Гідротермічна стійкість, °С, голини	58,0	54,0	54,0	60,0	57,0
– напівфабрикату	103,0	107,0	108,0	98,0	102,0

Примітка. * Без відмочування сировини

Ефекти, що спостерігаються, зумовлені низкою причин. Насамперед зміною складу робочого розчину внаслідок зростання РК і, відповідно, характером взаємодії зі структурними елементами сировини. При цьому важливу роль відіграє співвідношення між концентрацією хімічного реагента і білкового матеріалу. Відповідно до кластерної моделі водних розчинів електролітів з підвищенням концентрації іонів Ca^{2+} , OH^- , Na^+ збільшується ступінь структурованості робочих розчинів, особливо за низьких РК, і зменшується їх дифузійна здатність та вплив на колагенову структуру негативно зарядженої дерми. Підвищення температури і РК сприяє зменшенню розмірів іонізованих кластерів та їх дифузії у структуру дерми. Це підтверджується тим, що під час зоління сировини без відмочування при РК 1,5 в ній міститься велика кількість електроліту, і голина проявляє бубняву аналогічну відмоченому зразку, що золився при РК 0,5.

З підвищенням температури підсилюється рухливість молекул води, послаблюється міцність водневих зв'язків, у міжвиткових ділянках спіралізованих поліпептидних ланцюгів колагену. При цьому збільшується імовірність утворення нових зв'язків у разі меншої бубняви колагену дерми. Відповідно до цього гідротермічна стійкість, що визначається динамічною рівновагою сил, які утримують поліпептидну спіраль у напруженому стані за даного температурного впливу на неї, та пружними силами спіралі, змінюється екстремально. Знижена гідротермічна стійкість голини, отриманої при РК 1,5 без відмочування

сировини, може бути зумовлена нерівномірною її прозоленістю внаслідок поверхневої взаємодії іонізованих кластерів та недостатньою гідратацією, що безпосередньо пов'язано з недостатнім «розкриттям» волокнистої структури колагену. Отже, при РК в межах 1,0-1,5 можна отримати голину з помірним ступенем бубняви, зі зниженою гідротермічною стійкістю, що вказує на задовільне розкриття структурних елементів колагену дерми. Це сприятиме дифузії хімічних реагентів на подальших стадіях обробки в міжмікрофібрилярні проміжки, утворені в процесі зоління під час формування структури голини.

Дослідження комплексу деформаційних властивостей голини (рис. 2.5) показують, що збільшення напруженості супроводжується зростанням деформаційної здатності голини для всіх РК, особливо в пухких ділянках, якими є поли. Це підтверджується зростанням у 2-3 рази

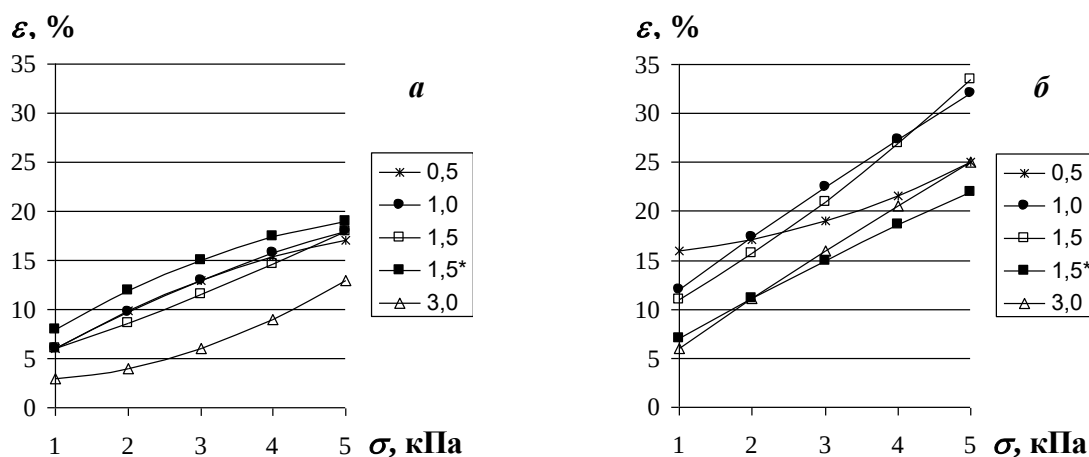


Рисунок 2.5 – Залежність деформації голини чепрака (а) і поли (б) від навантаження та РК:

0,5; 1,0; 1,5; 1,5* (без відмочування); 3,0

тангенса кута функціональної залежності деформації голини поли щодо чепрака від напруженості за винятком зразків, отриманих при РК 0,5, під час якого катіони кластерів відкладаються переважно на поверхні волокнистої структури колагену. Це можна пояснити недостатнім водопоглинанням щільнішої чепрачної ділянки, однак вона характеризується дещо більшою деформацією щодо зразків, отриманих при вищих РК, що викликається, очевидно, меншим внутрішнім опором до деформування недостатньо обводненої структури дерми. При РК 3 зразки мають надмірну бубняву і внаслідок великих внутрішніх напружень проявляють найменшу деформаційну здатність.

Особливо чітко проявляється вплив концентрації лужних реагентів на структурні зміни дерми та деформаційні показники голини в характері залежності видів деформації від РК. Як видно з рис. 2.6, найбільшу пружність і найменшу залишкову деформацію мають зразки голини чепрачної ділянки, отримані при РК 3. При цьому спостерігається

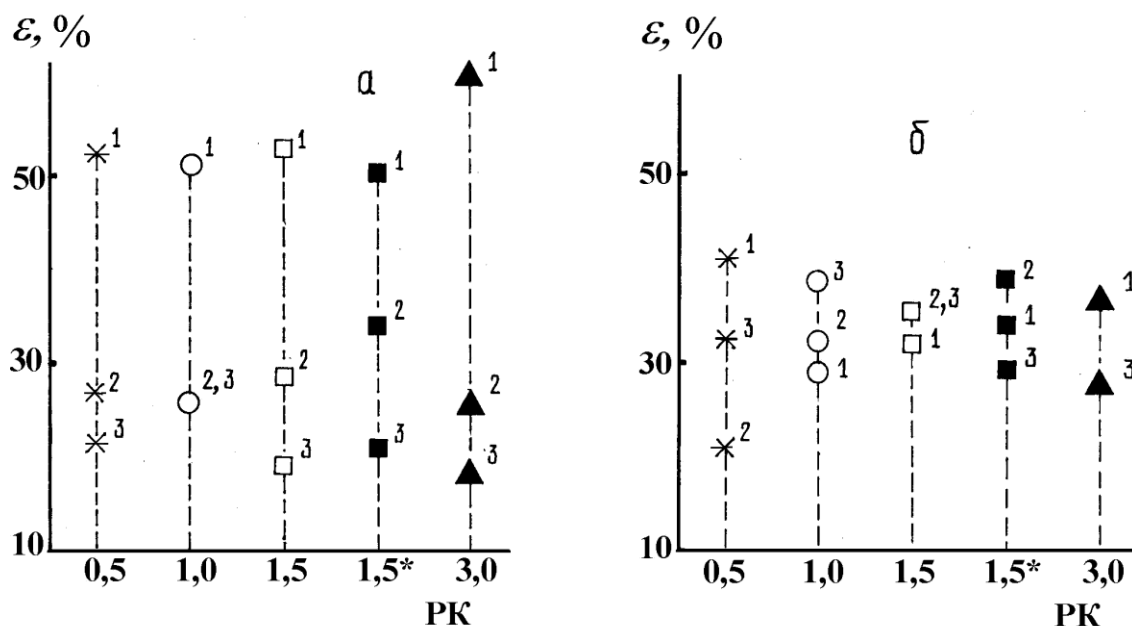


Рисунок 2.6 – Залежність деформації пружної (1), еластичної (2), залишкової (3) голини чепрака (а) і поли (б) від РК та напруження при стисканні зразка

зростання залишкової з одночасним зниженням пружної деформації периферійних ділянок, що пов'язано з характером орієнтації колагенових волокон. При найменшому РК досить великою є залишкова деформація периферійних ділянок за заниженого значення еластичної складової деформації, що пояснюється недостатньою обводненістю зразків, хоча на чепрачній ділянці цей ефект не виявляється. Найкраще співвідношення видів деформацій, як це видно з рис. 2.6,б, спостерігається при РК 1,0-1,5 для зразків припольної ділянки. При цьому в чепрачній ділянці проявляється незначне підвищення залишкової деформації при РК 1,0, а поли мають досить високу деформованість. Зразки голини, отримані без відмочування мають мінімальну деформованість.

Дослідження виплавлення желатину при вапняно-сульфідному золінні [11] залежно від температури і співвідношення води 0,8/1,0 показує (рис. 2.7), що при вищій температурі процесу ніж 28-29 °С й

концентрації гідроксиду кальцію 25 г/л може відбуватись різке зростання випалювання желатину, що свідчить про руйнування між- і внутрішньомолекулярних зв'язків макромолекул колагену. На це також вказує зростання вмісту білкових речовин у відпрацьованому зольному розчині. При нижчій температурі сповільнюється процес «розпушення» колагенової структури, у зв'язку з чим подовжується технологічний процес. Через 2 год лужної обробки для подальшого зоління співвідношення вода–сировина доводилось до 1,0/1,0, а сульфід натрію з гідроксидом кальцію – до 2,0 і 2,4 % маси сировини.

Таким чином, встановлено, що шляхом цілеспрямованої зміни концентрації лужних реагентів під час відмочування–зоління можна регулювати ступінь розкриття структури колагену дерми, її бубняву та гідротермічну стійкість голини, що сприятиме рівномірнішій стабілізації під час дублення. Показано, що при рідинних коефіцієнтах 1,0-1,5 формується голина з бубнявою 21,0-21,5 %, яка має сприятливі співвідношення пружних і пластичних показників.

Для визначення особливостей структурних перетворень після відмочування (В), зоління (З), знезолювання–м'якшення (ЗМ) проведено термогравіметричні дослідження дерми на дериватографі ОД-102 при швидкості нагрівання 10 °/хв. у повітряному середовищі з використанням інертної речовини – оксиду алюмінію. При цьому визначали температуру початку, закінчення, максимальної швидкості ендоефекту відповідно T_n , T_k , $T_{ми}$; швидкість втрати маси $v_{вм}$ в інтервалі 50-150 °С; відносну втрату маси до 300 °С Δm_{300} ; температуру початку термодеструкції $T_{нд}$ [12].

Аналіз термограм досліджених зразків дерми показав, що втрата її маси починається при 56-60 °С (табл. 2.8). Цьому ефекту відповідає втрата вологи, яка, в основному, стосується гігроскопічної води. Більш розширений температурний інтервал втрати маси на цій стадії нагрівання може свідчити про вищий ступінь розпушеності внутрішньої структури колагену дерми, отриманої за новою технологією. Це зумовлено повнішим

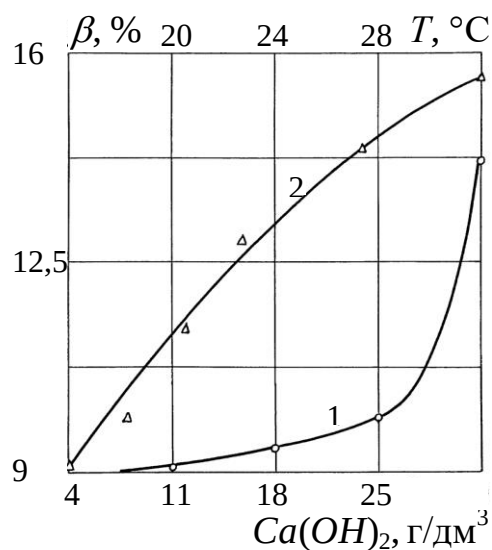


Рисунок 2.7 – Залежність випаленого желатину β від температури зоління (1) і концентрації $Ca(OH)_2$ (2)

видаленням з дерми консервуючих матеріалів і глобулярних білків під час відмочування, мукополісахаридів при золінні разом з частковим руйнуванням ретикулінових і еластинових волокон та ліпідів. Необхідно зазначити, що після знезолування–м'якшення кінцева температура ендотермічного ефекту для зразків нової технології на 2 °С вища при меншій максимальній швидкості втрати гігроскопічної води на 3 °С.

2.8 – Термічні показники зразків дерми на різних стадіях обробки

Технологія (стадія)	Температура ендоефекту, °С			$v_{\text{ем}},$ %/ХВ	$T_{\text{пнд}},$ °С	$\Delta m_{300},$ %
	T_n	T_k	$T_{\text{ми}}$			
ОСЗ (В)	56	125	90	1,9	259	30,0
ОСЗ-Р (В)	60	123	91	2,0	255	31,0
ОСЗ (З)	57	125	95	1,4	257	28,0
ОСЗ-Р (З)	61	123	103	1,8	255	27,0
ОСЗ (ЗМ)	60	130	100	2,1	259	40,0
ОСЗ-Р (ЗМ)	60	128	103	2,2	258	33,6

Після значного сповільнення втрати маси зразків спостерігаються два менш виражені ендотермічні ефекти в інтервалі температур 196-245 і 230-255 °С, що можуть бути зумовлені руйнуванням міжфібрилярних та міжмолекулярних зв'язків. Перший з них, очевидно, пов'язаний з втратою гідратаційної води при зварюванні колагену. Процес руйнування фізичних зв'язків гідрофобних ділянок колагену, водневих та іонних зв'язків полярних його ділянок у подальшому переходить у помітно виражену деструкцію колагену, зумовлену руйнуванням внутрішньомолекулярних ковалентних зв'язків. Це виражається сильним ендотермічним ефектом на кривих ДТА і відчутною втратою маси зразків, починаючи з температур 255-259 °С. Про вищу «розпушеність» структури колаген дерми після зневолошування–м'якшення напівфабрикату, отриманого за новою технологією, свідчить більша втрата їх маси до 300 °С на 6,4 %.

Отже, термогравіметричне дослідження дало можливість виявити особливості структури колагену дерми ВРХ на різних стадіях обробки залежно від режиму відмочувально-зольних процесів. Найбільший температурний інтервал втрати маси при першому ендотермічному ефекті й втрата маси до 300 °С після зневолошування–м'якшення зразків нової

технології може свідчити про вищу пористість і доступність колагенової структури до дії реагентів.

Усі процеси технології ОСЗ проводились в підвісному барабані БГА при стабільній температурі 27-29 °С [13, 14], яка інтенсифікує процес. Консервована сировина після промивання при РК 1,2 протягом 30 хв з додаванням карбонату натрію в кількості 0,3 %² підлягає подвійному відмочуванню при РК 0,8. Відмочування 1 виконують з використанням неіоногенної ПАР – 0,3 % за наявності карбонату натрію – 0,15 % протягом 1 год з подальшим зливанням відпрацьованого розчину. Відмочування 2 проводиться протягом 4-5 год з додаванням карбонату натрію – 0,5 % і неіоногенного ПАР – 0,2 %.

Зоління шкір виконується з використанням робочого розчину після другого відмочування з додаванням, мас. %: води – 20, сульфід натрію – 2 та гідроксиду кальцію 2,4. Тривалість процесу становить 12 год при періодичному обертанні барабана зі швидкістю 3-4 хв⁻¹, протягом першої години – 30 хв, другої – 10 хв і в наступні 10 год – по 5 хв/год.

Після зоління напівфабрикат двічі по 15 хв промивають при постійному обертанні барабана із поступовим зниженням температури до 20-22 °С. Отриману голину контролюють на повноту зневолошування, помірну бубняву, чистоту лицьової поверхні, однорідність і напівпрозорість поперечного зрізу, зробленого впродовж хребтової лінії біля огузка.

Таким чином, розроблена технологія одностадійного зоління сировини великої рогатої худоби з попереднім промиванням і двостадійним відмочуванням дає можливість одержувати голину помірно бубняви з достатньою «розпушеністю» структури дерми та її доступністю для хімічних реагентів на наступних стадіях технологічних обробок.

2.2.2 Двостадійне зневолошування–зоління з утилізацією волосу

Незважаючи на значне поширення сульфідно-вапняних технологій зоління шкір з руйнуванням волосу для виробництва шкір різного призначення, останнім часом тривають розробки екологічно орієнтованих технологій виробництва шкіри, що передбачають збереження та

² В подальшому матеріали дозуються на технічний продукт від маси сировини.

утилізацію волосу з мінімальним використанням шкідливих хімічних матеріалів. У цьому разі можливе використання широкого асортименту менш токсичних хімічних реагентів, відповідно, з меншим негативним впливом на структуру і властивості волосу. Отже, з'являється можливість ефективнішого керування технологічним процесом зневолошування—зоління. Особливістю таких технологій є забезпечення дифузії робочих розчинів через епідерміс до базальної мембрани і луковиць волосу (рис. 1.3), їх ефективна взаємодія з клітинами базального шару і мукополісахаридами волосяних сумок, ослаблення зв'язків волосу і епідермісу з дермою та подальше їх відокремлення.

Для реалізації технології зневолошування з утилізацією волосу необхідна розробка нових складів хімічних матеріалів, визначення їх ефективних концентрацій у робочих розчинах, режимів обробки та наявність автоматизованого технологічного обладнання [15, 16]. При зменшеній концентрації хімічних реагентів у ВЗП для формування оптимально розпушеної структури голини збільшується роль фізико-механічних впливів у рухомій апаратурі, коли сировина піддається комбінованій дії розтягування, стискання та дряпання епідермісу, що супроводжується механо-хімічною його активацією (рис. 2.8). Проте тривалий механо-хімічний вплив на шкіри може призвести до відшарування сосочкового шару дерми від сітчастого, що викликає пухлинуватість з можливою появою пухкості. За наведеною схемою зневолошування—зоління [17] спочатку потрібно забезпечити руйнування ліпідної матриці рогового шару епідермісу і розкриття мікрошляхів дифузії хімічних реагентів до базальної мембрани дерми. Це прискорюється дією механічного фактора під час обробки шкір у рухомому апараті. При цьому лужне середовище обмежує кератоліз, створюються умови для запобігання імунізації волосу у волосяних сумках. Важлива роль належить ферментному препарату, який сприяє відокремленню епідермісу від дерми, доступу реагентів до неї за незначної активності ферменту щодо колагену і ліотропної дії на нього іонів кальцію.

Отже, найповільнішою стадією зневолошування з утилізацією волосу є руйнування міжклітинних ліпідних утворень рогового шару епідермісу.



Рисунок 2.8 – Етапи зневолошування–зоління

Під час розробки нових технологій зневолошування–зоління, які дають можливість різко скоротити потрапляння продуктів руйнування волосяного покриву шкіри у промислові стоки, передбачалося, що розроблювані технології мають відповідати таким вимогам:

- забезпечувати отримання чистої без підсиду і зольної стяжки голини з помірною бубнявою, при цьому параметри процесу мають бути такими, щоб сприяти максимальному ослабленню зв'язку волосу з дермою;
- тривалість виробничого циклу не повинна суттєво зростати порівняно з технологією, яка передбачає руйнування волосу;
- не бути надмірно матеріалоемною і передбачати мінімальне використання дефіцитних хімічних матеріалів;
- забезпечувати ефективне використання сировини і високу якість шкіряного матеріалу.

2.2.2.1 Зневолошування–зоління з імунізацією стержня волосу

Для захисту волосу від деструктивної дії лужних матеріалів можна використовувати попередню обробку реагентами, які сприятимуть утворенню в його структурі стійких до дії лугу зв'язків внаслідок зміни міжфібрилярних первинних, гідроліз яких лежить в основі розчинення волосу. До речовин, які можуть сприяти утворенню в кератині волосу стійких до дії лугу зв'язків, тобто імунізувати стержні волосу, належать такі структурні агенти як $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і альдегіди. Зокрема, заміну зв'язків $-\text{S}-\text{S}-$ у кератині, гідроліз яких лежить в основі процесу зневолошування, на $-\text{S}-$ можна провести за допомогою $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Утворені під впливом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ сполуки мають високу реакційну здатність і можуть утворювати хімічні зв'язки за участю кальцію $-\text{S}-\text{O}-\text{Ca}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{Ca}-\text{S}-$, стійкі до дії лужних реагентів і сірчистих сполук.

Разом з тим для проведення ефективного і швидкого зневолошування, що вимагає використання високих концентрацій Na_2S , необхідний додатковий імунізаційний захист стержня волосу від його деструкції. Інакше видалений волос має великі пошкодження, є фрагментованим зі зниженою міцністю, а після нейтралізації й висушування стає жорстким і ламким. При цьому пуховий волос гідролізується, що призводить до підвищеного вмісту кератинових білків у промислових стоках, а це, в свою чергу, підвищує їх токсичність і негативний вплив на довкілля.

Недостатній ступінь структурованості стержнів волосу обробкою $\text{Ca}(\text{OH})_2$ не може бути усунутий збільшенням тривалості обробки внаслідок дифузії іонів кальцію до коренів волосу і подальшої їх імунізації з волосяними сумками. Наслідком цього є неповне видалення волосу і поява дефектів на лицьовій поверхні дерми.

Для підсилення імунізації стержня волосу в зневолошувальному розчині розробленої технології було використано формальдегід [17], що може застосовуватись в дубильних процесах. Для встановлення часу додавання до розчину $\text{Ca}(\text{OH})_2$ формальдегіду проведено дослідження кінетики дифузії іонів кальцію в структуру відмоченої дерми.

Дифузію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вивчали на зразках ялівки середньої й півшкурка, відібраних із найменш щільних ділянок шкір. Для відмочування зразків з метою усунення впливу NaCl на дифузію іонів кальцію під час виконання

процесу замість Na_2CO_3 використано як загострювач неіоногенний ПАР Савенол NWP (Україна). Після досягнення вмісту вологи у дермі 67 % зразки промивали дистильованою водою і поміщали в розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з концентрацією, г/дм³: 5, 15, 25, 35 при температурах, °С: 18-20 і 28-30. Глибину дифузії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в структуру дерми визначали мікроскопічним методом після забарвлення зрізу фенолфталеїном. Товщина дерми ялівки середньої та півшкурка у стандартній точці відповідно становить 3,93 і 3,15 мм, а сітчастого шару – 2,71 і 2,23 мм. Причому, сітчастий шар обох видів сировини прийнято за 100 %.

Проведені дослідження показали, що як при температурі 19, так і 29 °С (рис. 2.9) дифузія іонів кальцію в сітчастий шар дерми характеризується поступовим сповільненням протягом 20 хв швидкості процесу з подальшим суттєвим його зниженням. Причому розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$ концентрацією 5 г/дм³ досягає межі поділу сосочкового і сітчастого шарів, в якій залягають корені волосу, що відповідає 90 % товщини сітчастого шару ялівки середньої, за 50-55 хв. Збільшення концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до 35 г/дм³ призводить до сповільнення його дифузії, що виражається зниженням глибини проникнення реагента до 70 %. Ці ефекти зумовлені значною гідратаційною здатністю іонів кальцію з утворенням його комплексних міжмолекулярних сполук з колагеном. Це призводить до збільшення товщини структурних елементів, зменшення і зникнення міжструктурних проміжків. При цьому структура з гетерогенної перетворюється на гомогенну.

З підвищенням концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в зольному розчині характер кінетичних кривих практично не змінюється, однак час досягнення іонами кальцію коренів волосу зростає до 80 хв за максимальної концентрації реагента. Потрібно зазначити, що зниження температури розчину до 19 °С

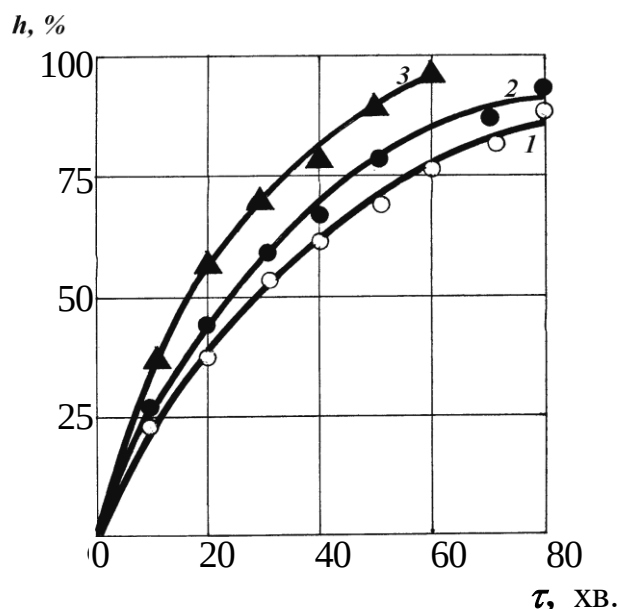


Рисунок 2.9 – Кінетика дифузії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у сітчастий шар дерми відмоченої шкіри при температурі 28-30 °С та концентрації, г/дм³: 5 (1), 15 (2), 35 (3)

незначно підвищує швидкість дифузії на початку обробки. Так, глибина дифузії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ зі зниженням температури на 10 °C через 10 хв підвищується для ялівки середньої й півшкурка відповідно з 27-40 і 23-35 % до 30-45 і 29-40 %. Це може бути зумовлено підвищенням розчинності $\text{Ca}(\text{OH})_2$ зі зниженням температури, а також зниженням інтенсивності взаємодії іонів кальцію з карбоксильними групами колагену, що сприятиме явищам обводнення і комплексоутворення.

Таким чином, дослідження дифузії гідроксиду кальцію в структуру сітчастого шару за різних його витрат і температурних режимів показали найвищу швидкість процесу протягом перших 10-15 хв. Встановлено, що час досягнення робочим розчином гідроксиду кальцію коренів волосу становить 50-55 хв при максимальній його концентрації й температурі 28-30 °C. З урахуванням особливостей вищенаведеної взаємодії з додатковим використанням формальдегіду для імунізації стержня волосу його необхідно дозувати у вапняний розчин до 50 хв від початку зневолошування.

Для встановлення впливу формальдегіду на зневолошування шкіряної сировини проведені дослідження властивостей волосу після використання вапняно-сульфідного розчину [18]. Для попередження негативного впливу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і формальдегіду на імунізацію волосу необхідно забезпечити відповідний ступінь їх взаємодії, особливо формальдегіду, з поверхневими шарами структури кератину волосяного покриву. Оскільки формальдегід викликає структурування колагену, що проявляється в підвищенні його температури зварювання з 73 до 89 °C при концентрації 0,05 % і відповідно рН 7,0 та 10,0, то необхідно визначити раціональні витрати формаліну в технологічному розчині. На основі апріорної інформації вибрані склади технологічних розчинів, у яких, крім $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і формальдегіду для імунізації стержня волосу, з метою прискорення послаблення зв'язку імунізованого стержня волосу і епідермісу з дермою використано Na_2S . При цьому витрати застосованих хімічних матеріалів становить, % маси сировини: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 60 % – 0,5-3,5, формалін 40 % – 0,032-0,08, Na_2S 65 % – 1,2-1,8. У зв'язку з тим, що послаблення зв'язків волосу з дермою проводиться з використанням розчину при рН 11,3-11,7 внаслідок проведених досліджень вибрано інтервал невисоких концентрацій Na_2S , які не призводили б до значної

деструкції стержнів волосу і, водночас, забезпечували б активну дію на його корені.

Аналіз отриманих експериментальних даних (табл. 2.9) свідчить про те, що збільшення концентрації формальдегіду супроводжується підвищенням міцності волосу і його стійкості до дії лугу. Однак, період послаблення зв'язку волосу з дермою незначно зростає. При цьому збільшення витрат Na_2S суттєво скорочує цей період, але міцність волосу знижується. Повне послаблення зв'язку волосу з дермою відбувається через 50-85 хв і волосяний покрив легко відокремлюється від дерми у зневолошувальному розчині. Міцність волосу становить 35 і 45 % міцності, відповідно, вихідного необробленого і отриманого після зоління по технології ВЗП у виробництві юхтових шкір з періодом повного послаблення 36 год.

Таблиця 2.9 – Витрата матеріалів на стадії зневолошування і властивості отриманого волосу

Показник	Витрата матеріалу і значення показника за варіантом				
	1	2	3	4	5
Витрата, % маси сировини, формальдегіду	0,032	0,064	0,08	0,048	0,032
гідроксиду кальцію	3,5	1,5	0,5	0,5	0,5
сульфіду натрію	1,2	1,2	1,2	1,6	1,8
Стійкість волосу до дії лугу, %	89,4	90,4	89,0	92,7	88,6
Міцність волосу, МПа	34,0	104,0	90,0	79,0	26,0
Період послаблення зв'язку волосу з дермою, хв	90	115	120	38	20

Таким чином, дослідженням властивостей волосу, отриманого після обробки лужними розчинами з участю формальдегіду показана ефективність спільного його використання під час вапняно-сульфідного зневолошування шкіряної сировини з утилізацією волосу. Встановлена максимальна міцність волосу при витраті формальдегіду 0,0 64 %.

Технологія зневолошування–зоління з використанням формаліну повинна передбачати мінімальний його вплив на структуру і властивості колагену дерми. Дифузія формальдегіду в структуру дерми може при-

звести до взаємодії його з колагеном та іншими білками, що входять до складу міжволоконного матрексу та їх структурування. Це перешкоджатиме видаленню міжволоконної речовини, що є необхідною умовою формування голини, проникненню хімічних матеріалів під час подальших обробок. Поряд з дослідженням волосу визначено властивості отриманої голини (табл. 2.10) за методикою АТ «Чинбар» після зневолошування за наведеними вище варіантами.

Таблиця 2.10 – Властивості голини та відпрацьованого зольного розчину

Показник	Значення показника за варіантом					
	дослідним					ОСЗ-Р
	1	2	3	4	5	
Температура зварювання, °С	53	54	56	52	52	54
ФТС, хв	54	54	57	55	54	55
Виплавлення желатину, %	12,4	11,8	11,3	11,9	13,1	12,5
Концентрація у відпрацьованому розчині, г/дм ³ ,						
білкових речовин	3,18	2,92	2,71	3,12	2,96	5,21
сульфіду натрію	4,81	4,73	4,85	4,75	4,91	4,82
гідроксиду кальцію	11,4	11,9	11,4	11,3	11,2	12,5
рН розчину на стадії імунізації	12,5	12,5	12,3	12,3	12,3	—
зневолошування	11,4	11,3	11,4	11,4	11,6	—
зоління	13,4	13,2	13,4	13,3	13,6	13,5

Як свідчать отримані дані, властивості голини, на відміну від показників волосу, мало змінюються в досліджених межах витрати формальдегіду. Однак, спостерігається тенденція до підвищення температури зварювання голини на 4 °С за максимального використання формальдегіду – 0,08 %. Одночасно при цьому підвищується ФТС колагену і концентрація білкових речовин у відпрацьованому розчині. Цей ефект зумовлений, очевидно, підвищеною структуруючою дією альдегіду, який завдяки підвищеній реакційній здатності в лужному середовищі локалізується на підшкірній клітковині. Внаслідок консолідації структурних елементів дерми збільшення стійкості колагену до дії

ферментів і незначно зменшується кількість виплавленого желатину. З підвищенням витрат формальдегіду зменшується також вміст білкових речовин у відпрацьованому розчині в 1,8 рази щодо типової технології здебільшого внаслідок збереження кератинових білків у волосі, які є особливо небезпечними для довкілля.

Дослідження пружно-пластичних властивостей голини також показало незначну зміну її складу і структури під впливом формальдегіду в кількості до 0,064 % при його використанні під час зневолошування. Так, умовно-пружна і умовно-пластична складові деформації перебувають відповідно, в межах 53,8-58,3 і 17,2-18,1 %. Ці значення відповідають аналогічним показникам голини, що отримана за методикою АТ «Чинбар». Усі зразки сформованої голини під час зоління мають рівномірний ступінь прозоленості дерми за шарами зі ступенем бубняви 25,1-26,8 % при відсутності стяжки лицьової поверхні.

Отже, використання 0,064 % формальдегіду у зневолошувально-зольних розчинах показало його переважний вплив на властивості волосу і відсутність негативного ефекту під час зоління колагену дерми.

Для визначення специфіки впливу формальдегіду на волос проведено дослідження як його амінокислотного складу, так і особливостей взаємодії формальдегіду з кератином методом ІЧ-спектроскопії й світової мікроскопії. Характер залежності досліджених властивостей волосу, що наведено вище, від концентрації зневолошувального розчину може бути зумовлений зміною амінокислотного складу волосу і його структури.

Амінокислотний склад кератину визначали для зразків волосу попередньо імунізованих $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (варіант 1), в наявності формаліну з витратою 0,064 % (варіант 2), обробленого за технологією зоління з утилізацією волосу за концентрації Na_2S 0,7-0,8 г/дм³ (варіант 3), без обробки (варіант 4). Результати хроматографічних досліджень волосу подані в табл. 2.11 [19] вказують на характерну наявність сірковмісних амінокислот. Найвищий вміст цих амінокислот спостерігається у волосі необробленому, а найнижчий – у волосі обробленому за методикою тривалого зоління зі збереженням волосу.

Обробка волосу формальдегідом і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ підвищує вміст цих амінокислот на 67,6 % порівняно з тривалою обробкою протягом 36 год

(варіант 3). Оброблений волос цього варіанта за кількістю сірковмісних амінокислот на 11,5 % поступається нативному волосу. Це, очевидно, можна пояснити тим, що в процесі тривалого розщеплення дисульфідних зв'язків кератину гідроксидом кальцію за відсутності формальдегіду утворені реакційноздатні продукти гідролізу – залишки цистеїну і сульфенової кислоти – можуть перетворюватися в лужному середовищі на похідні серину та аланіну, утворення яких супроводжується виділенням сірки. Звідси випливає, що не всі залишки цистеїну та сульфенової кислоти, утворені внаслідок реакції гідролізу дисульфідних зв'язків, приймають участь в імунізації стержня волосу. При цьому відбувається заміна дисульфідних зв'язків на стійкі до дії лужних реагентів лантйонінові зв'язки.

Таблиця 2.11 – Вміст найважливіших груп амінокислот у волосі

Група амінокислот	Кількість, моль %, за варіантом			
	1	2	3	4
Діамінокарбонові (R, K)	9,9	10,8	10,9	7,9
Амінодікарбонові (N, Q)	16,8	14,4	15,9	17,7
Сірковмісні (C', M)	19,3	20,2	12,0	22,8
З неполярним бічним радикалом (A, V, L, I)	18,9	19,0	21,8	18,5
Гідроксикислоти (S, T)	16,4	14,8	17,4	14,7
У тому числі: аланін	4,9	4,3	5,5	3,7
серин	9,7	8,4	9,8	9,4

У відсутності в системі структуруючих реагентів, що можуть взаємодіяти з активними групами бічних ланцюгів кератину і продуктами розщеплення дисульфідних місточків після інтенсивного руйнування дисульфідних зв'язків у кератині відбувається тільки їх внутрішній міжмолекулярний перерозподіл. Однак, такий перерозподіл не відбувається, якщо нові зв'язки утворюються одночасно з руйнуванням нативних. Наявність у кератин-гідроксидному розчині кальцію і формальдегіду, здатного поліфункціонально реагувати як з активними групами бічних ланцюгів, так і з продуктами гідролізу дисульфідних зв'язків кератину, перешкоджає внутрішньому молекулярному перерозподілу в структурі

кератину після інтенсивного руйнування його дисульфідних та інших між- та внутрішньомолекулярних зв'язків.

Введення формаліну в імунізаційний розчин попереджає перетворення реакційноздатних залишків цистеїну та сульфенової кислоти в похідні серину та аланіну. Ймовірно, це відбувається внаслідок взаємодії формальдегіду з активними групами цих новоутворених продуктів гідролізу дисульфідних зв'язків і активних груп молекулярних ланцюгів кератину, в першу чергу азотовмісних.

Вищенаведене підтверджується більшим вмістом амінокислот, до складу молекул яких входить сірка, і меншим вмістом серину і аланіну в зразках волосу, оброблених розчином з участю формальдегіду порівняно з варіантами 1 і 3.

Можливе утворення нових додаткових зв'язків у структурі волосу підтверджується також більшим вмістом діамінокарбонових кислот лізину та аргініну в гідролізатах волосу, обробленого з використанням формальдегіду.

При одночасному використанні $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і формальдегіду можуть утворюватися поперечні зв'язки за їх участю. При цьому можливе утворення лантіонінових зв'язків $=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}=\text{}$, зв'язків типу $-\text{S}-\text{O}-\text{Ca}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{Ca}-\text{S}-$, а за участю формальдегіду – зв'язків типу $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-$ за участю груп $-\text{SH}$ нативного кератину, типу $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ та $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{}$ за участю груп $-\text{SH}$, які утворюються при гідролізі дисульфідних зв'язків та $-\text{NH}_2-$ і $=\text{NH}$ -груп структури кератину типу $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ за участю $-\text{NH}_2$ -груп та інших типів.

Результати дослідження амінокислотного складу [20-23] відпрацьованих зольних розчинів з використанням формальдегіду після імунізації стержня волосу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (табл. 2.12), відповідно за варіантами 1 і 2 та подальшим сульфідно-вапняним золінням при РК 1,5 показують, що вміст амінокислот різко зменшується порівняно з технологією ОСЗ, яка передбачає руйнування волосу. При цьому кератини волосу становлять 6 % маси сировини, які повністю потрапляють у промислові стоки.

Відносна концентрація амінокислот після зневолошування–зоління за 1 і 2 варіантами порівняно з технологією ОСЗ відповідно становлять тільки 6,3 і 5,3 %. Причому імунізація стержня волосу з додаванням формальдегіду зменшує концентрацію амінокислот у відпрацьованому

розчині на 12,0 % порівняно з варіантом вапняної імунізації. Наведені дані стосуються 80 % вмісту кератинових білків у відпрацьованих розчинах.

Таблиця 2.12 – Вміст найважливіших груп амінокислот у відпрацьованому зольному розчині

Група амінокислот	Кількість, мг/100 см ³ , за варіантом обробки	
	1	2
Діамінокарбонові (R, K)	56,6	31,5
Амінодікарбонові (N, Q)	63,9	57,2
Сірковмісні (C, M)	35,5	27,7
З неполярним бічним радикалом (A, V, L, I)	60,8	55,0
Гідроксикислоти (S, T)	35,7	40,6
Загальна сума	252,5	211,4

Аналіз отриманих результатів за групами амінокислот вказує на глибокі хімічні зміни в структурі волосу під час лужної обробки, причому імунізація стержня волосу за 2 варіантом обробки супроводжується зменшенням вмісту діамінокарбонових кислот в 1,8 рази і амінодікарбонових кислот на 10,5 %. Цей ефект, зумовлений взаємодією формальдегіду з діамінокарбоновими кислотами сприяє, стабілізації властивостей волосу.

Таким чином, аналіз амінокислотного складу волосу після обробки шкіряної сировини за технологіями зі збереженням волосу, стержні якого імунізовані гідроксидом кальцію, вказує на його суттєву залежність від виду лужної обробки, особливо це стосується технології з відносно низькою концентрацією сульфиду натрію у робочому розчині й тривалим золінням. Спільна вапняно-сульфідна обробка волосяного покриву приводить до зростання вмісту сірковмісних амінокислот у гідролізаті кератину на 60 % і зменшення аланіну і серину відповідно на 23 і 15 %. Разом з тим варіант імунізації стержня волосу тільки гідроксидом кальцію характеризується більшим на 16 % вмістом амінодікарбонових кислот у волосі й меншим на 9 % – амінодікарбонових кислот.

Встановлений характер змін амінокислотного складу волосу і відпрацьованих зольних розчинів за використання структуруючих агентів

вказує на утворення в його структурі нових міжмолекулярних зв'язків, стійких до дії лужних реагентів, що свідчить про перспективність їх використання в технологіях зі збереженням волосу. Зменшення вмісту продуктів деструкції кератину в 15,8-18,9 разів порівняно з технологією повного руйнування волосу свідчить про високу екологічну ефективність розробленої технології зневолошування–зоління.

З метою встановлення хімічних змін у структурі кератину досліджено зразки волосу після лужних обробок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і Na_2S з додаванням формальдегіду за відповідними технологіями [24] ІЧ-спектроскопічним методом на спектрофотометрі «Specord 75IR» з використанням таблеток з KBr і подрібненого волосу при співвідношенні 1/50. Результати дослідження наведено на рис. 2.10 і 2.11.

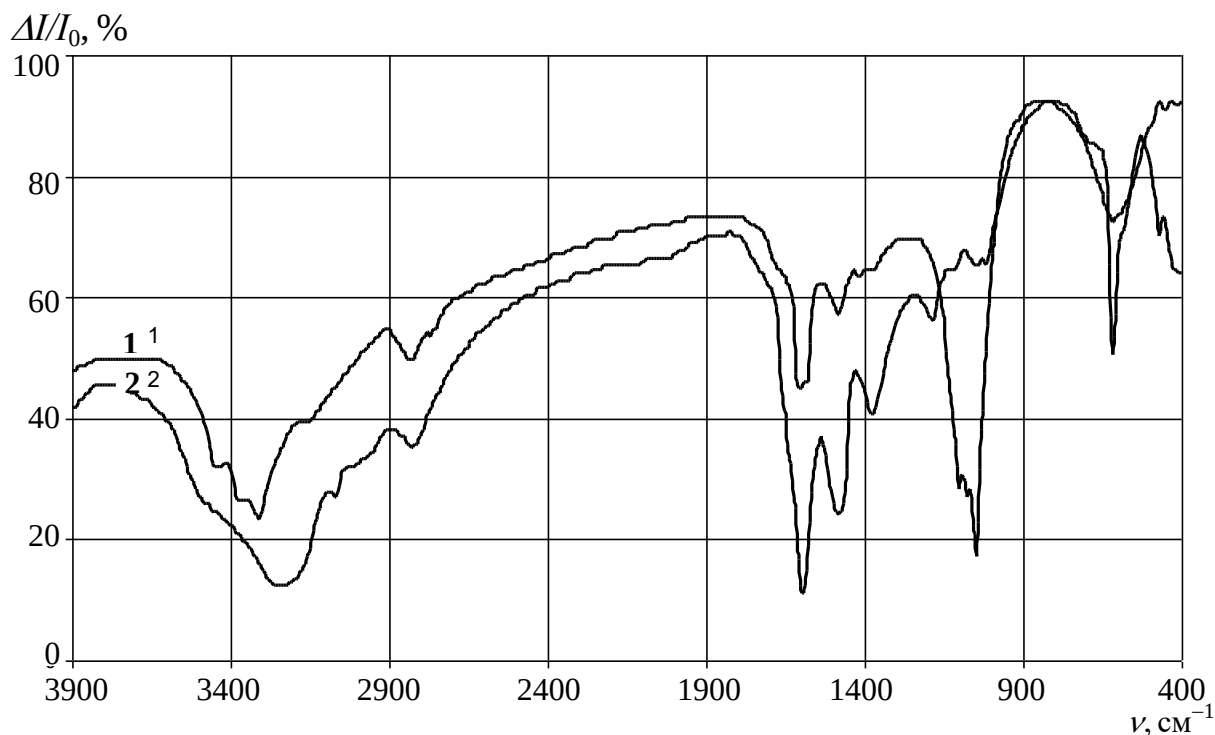


Рисунок 2.10 – ІЧ-спектри кератину:
нативного (1) і обробленого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (2)

Для нативного волосу характерними є смуги поглинання при 470 і 610 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням зв'язків S-S і C-S у пептидних ланцюгах. Інтенсивну смугу поглинання з трьома максимумами при 1080, 1100, 1130 cm^{-1} можна віднести до деформаційних коливань груп $-\text{OH}$, зв'язків типу C-N , N=N , C-C , етерних груп C-O-C .

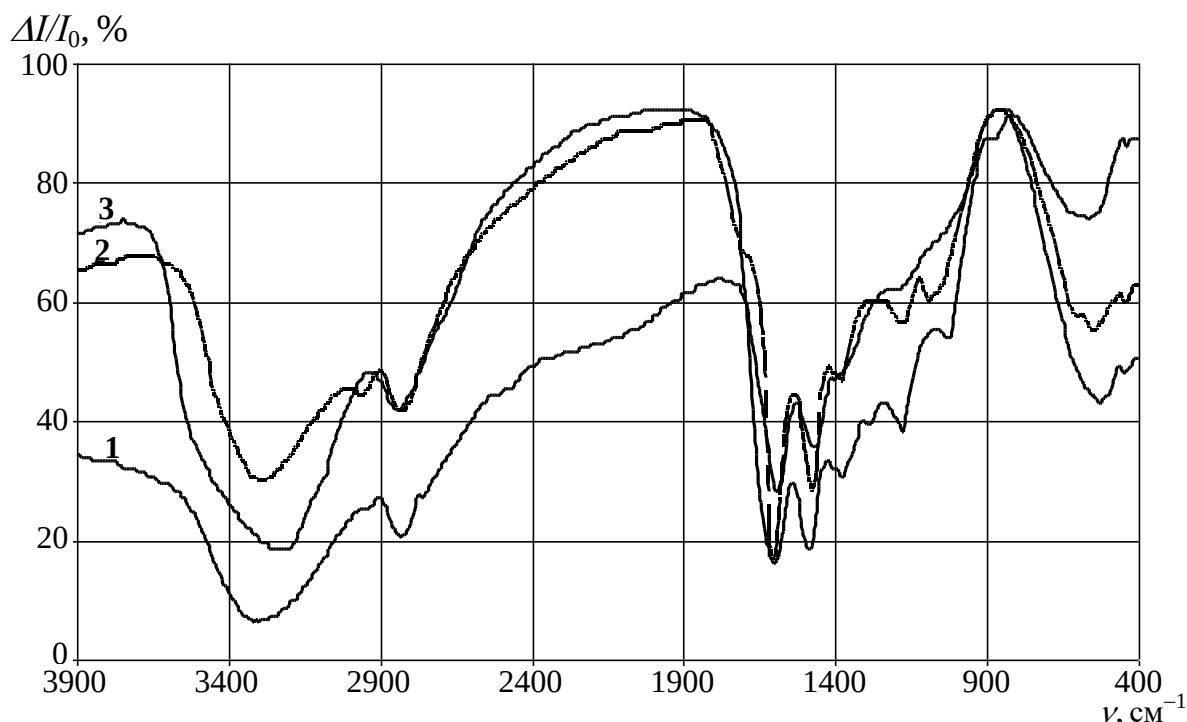


Рисунок 2.11 – ІЧ-спектри кератину обробленого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і додатково формальдегідом (1), Na_2S (2), формальдегідом

Деформаційні коливання карбоксильних груп проявляються тільки після обробки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ малоінтенсивною смугою поглинання з частотою 1430 cm^{-1} , а деформаційні коливання амідів II – смугою 1510 cm^{-1} . Коливанням амідів I відповідають смуги поглинання при $1600\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$. Для валентних коливань C-H метильних та метиленових груп характерні смуги поглинання при $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$, а валентні коливання N-H первинних та вторинних амідів характеризуються смугами поглинання з максимумом при смугах $3400, 3470$ і 3520 cm^{-1} .

Обробка волосу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ призводить до гідролізу зв'язків $-\text{SS}-$ і утворення в структурі кератину нових лантїонінових зв'язків ($\equiv\text{CS}-\text{C}\equiv$), стійких до дії лужних реагентів. Необхідно очікувати також утворення зв'язків типу $\equiv\text{C}-\text{S}-\text{Ca}-\text{S}-\text{C}\equiv$. Внаслідок взаємодії альдегідів і спиртів, що утворюються внаслідок розкладання сульфенових кислот з виділенням сірки, можливе утворення з амідогрупами сусідніх ланцюжків кератину зв'язків стійких до лугу $-\text{N}=\text{CH}-$.

Оскільки взаємодія $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з кератином приводить до дезамідізації карбоксильних груп залишків моноамінодікарбонових кислот, а також спричиняє послаблення і розривання між- і внутрішньомолекулярних зв'язків нативного кератину, то внаслідок такої обробки необхідно очікувати суттєвих змін в спектрі кератину, обробленого $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Дійсно,

у спектрі волосу (рис. 2.10, крива 2), обробленого $\text{Ca}(\text{OH})_2$, спостерігається ряд суттєвих змін порівняно зі спектром нативного волосу. При цьому інтенсивність смуги поглинання 470 см^{-1} , яка характеризує валентні коливання дисульфідних зв'язків значно зменшується, а смуга поглинання 610 см^{-1} , яка характеризує валентні коливання зв'язків $\equiv\text{C}-\text{S}-$, поширюється і проявляється в спектрі з частотою 650 см^{-1} , якій відповідають коливання груп атомів $\equiv\text{C}-\text{S}-\text{C}\equiv$.

Про дезамідизацію карбоксильних груп дікарбонових кислот поліпептидних ланцюгів кератину під дією гідроксиду кальцію і можливе руйнування міжмолекулярних зв'язків $-\text{NH}-\text{CO}-$ у бокових ланцюгах кератину може свідчити збільшення інтенсивності смуг 1430 і 1510 см^{-1} .

Під впливом лужних реагентів внаслідок значного руйнування дисульфідних та інших зв'язків у кератині відбувається внутрішній міжмолекулярний перерозподіл, який перешкоджає утворенню достатньої кількості нових поперечних зв'язків. Ці ефекти відображаються змінами в ділянках спектра при частотах 3300 і 3500 см^{-1} . Поширення та збільшення інтенсивності смуг у цих ділянках спектра з великим ступенем вірогідності може свідчити про зменшення щільності структури волосу, що пояснюється утворенням водневих зв'язків у структурі кератину внаслідок інтенсивного лужного впливу, в результаті якого відбувається збільшення кількості вільних функціональних груп OH , NH , NH_2 , CO .

Різде зменшення інтенсивних смуг поглинання в ділянці спектра $1080-1130\text{ см}^{-1}$ насамперед є результатом руйнування нативних зв'язків під інтенсивним лужним впливом, що супроводжується внутрішнім міжмолекулярним перерозподілом у структурі кератину.

За наявності формальдегіду, який може взаємодіяти з різними функціональними групами поліпептидних ланцюгів ($-\text{SH}$, $\text{NH}_2=\text{NH}$, $-\text{OH}$) з утворенням зв'язків різних типів ($-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-$, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$, $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{ONH}-$, $-\text{N}=\text{CH}-$ тощо) внутрішній перерозподіл зв'язків не відбувається.

Таким змінам відповідає спектр волосу (рис. 2.11, крива 1), імунізацію стержня якого проведено $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При цьому спостерігається поширення смуги поглинання з частотою 650 см^{-1} , а також зниження інтенсивності смуг поглинання з максимумами 1430 , 1510 та 1630 см^{-1} і значним зменшенням інтенсивності утвореної смуги поглинання з макси-

мумом при 3400 см^{-1} . Вищенаведене може бути результатом утворення в структурі кератину додаткових зв'язків різних типів за участю формальдегіду і активних груп кератину як тих, що характерні для структури нативного кератину, так і тих, що утворилися в результаті гідролізу дисульфідних та інших міжмолекулярних зв'язків під дією гідроксиду кальцію. Це сприяє збільшенню кількості між- і внутрішньо-молекулярних зв'язків, результатом якого є консолідація структурних елементів кератину.

Під впливом Na_2S може відбуватися частковий гідроліз зв'язків, характерних для нативного кератину і тих, що утворилися під час імунізації стержня волосу. Означене підтверджується змінами, які відбуваються в спектрі (рис. 2.11, крива 2) порівняно зі спектром (рис. 2.10, крива 2). Зміни, насамперед, стосуються ділянки спектра $450\text{--}600\text{ см}^{-1}$, де проявляються зв'язки, характерні для сірковмісних амінокислот кератину. У цій ділянці спектра наявна малоінтенсивна смуга поглинання дисульфідного зв'язку з максимумом 470 см^{-1} , а інтенсивність смуги поглинання, характерної для зв'язку C-S , зменшується, що може свідчити про руйнування частини цих зв'язків під дією розчину сульфїду натрію з виділенням сірки і утворенням похідних аланїну та серїну. При цьому спостерїгається розширення смуги поглинання в інтервалї частот $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ і змїщення максимуму цієї смуги в довгохвильову ділянку спектра, що може свідчити про збільшення кількості міжмолекулярних водневих зв'язків у структурі кератину як результат зміни кількості вільних груп, спроможних утворювати такі зв'язки.

Аналіз впливу Na_2S на кератин волосу, стержень якого імунізований $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і формальдегідом (рис. 2.11, крива 3), показує, що характерні зміни аналогічні тим, які проявляються після обробки волосу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і формальдегідом (крива 1). Основні відмінності відображаються на ділянці спектра поглинання, де проявляються коливання сірковмісних груп. Наявність смуг поглинання з максимумами при 470 та 540 см^{-1} , що вказують на наявність в структурі волосу дисульфідних зв'язків, утворення нових зв'язків типу $\equiv\text{C-S-C}\equiv$, $\equiv\text{C-S-Ca-S-C}\equiv$ під впливом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і за участю формальдегіду $-\text{S-CH}_2-\text{S}-$, $-\text{S-CH}_2-\text{NH}-$, $-\text{S-CH}_2-\text{N=}$ та їх модифікація під впливом Na_2S можуть свідчити про складний процес

самоорганізації структури кератину. Підтвердженням цього може бути широка смуга міжмолекулярних зв'язків з максимумом 3300 см^{-1} .

Таким чином, ІЧ-спектроскопічне дослідження волосу після обробки лужними реагентами різного хімічного складу свідчить про суттєві хімічні зміни в його структурі, що проявляються в значному зменшенні інтенсивності смуги поглинання 470 см^{-1} й появі широкої смуги з максимумом 650 см^{-1} , яка відповідає руйнуванню дисульфідних зв'язків і утворенню нових зв'язків під впливом гідроксиду кальцію та формальдегіду. Разом з тим структуруючий вплив формальдегіду на кератин проявляється в зниженні інтенсивності смуг, які належать карбоксильним групам та смугам амід І і амід ІІ. Трансформація смуг у ділянці $3300\text{--}3520\text{ см}^{-1}$ може свідчити про модифікацію міжмолекулярних зв'язків за участю *NH*-груп структури кератину. Про суттєві зміни структури кератину під впливом лужної обробки свідчить різке зниження інтенсивності смуг в інтервалі $1080\text{--}1130\text{ см}^{-1}$, що вказує на глибоке руйнування нативного кератину.

Використання сполук, що поліфункціонально взаємодіють з активними групами бічних радикалів кератину (аміно-, карбоксильними, імідними, фенольними, сульфгідрильними групами) і утворюють хімічні міжмолекулярні зв'язки, може підсилювати стійкість волосу, особливо його лусковидного шару, до дії сильних лужних реагентів. Як показують мікроскопічні дослідження, нативний знежирений неіоногенним ПАР волос перед лужною обробкою характеризується відсутністю пошкодження поверхневого шару (рис. 2.12). Лусочки кутикули щільно прилягають до стержня волосу без відшарування кутикули від коркового шару [25]. Обробка волосу Na_2S після імунізації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ стержня призводить до відшарування кути-

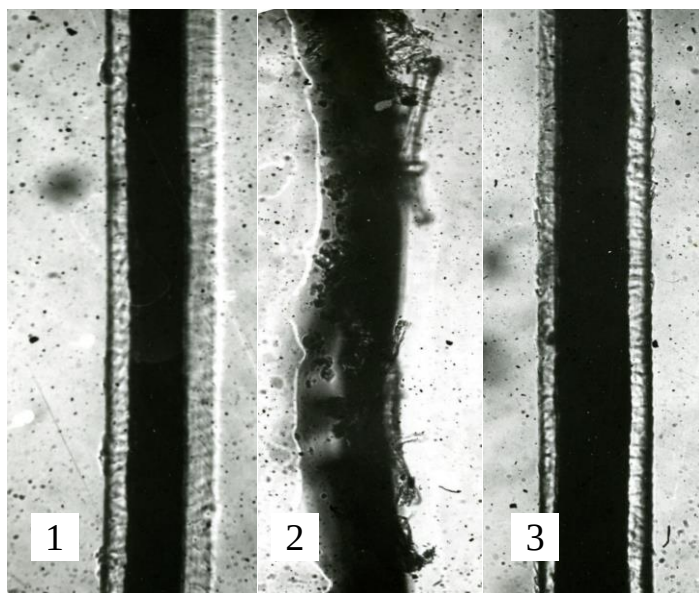


Рисунок 2.12 – Знежирений волос (1), оброблений сульфідом натрію з попередньою імунізацією його стержня гідроксидом кальцію (2) і те саме за наявності формальдегіду (3)

кули від коркового шару, а на окремих ділянках вона значно пошкоджена чи повністю відсутня. Оскільки кутикула і особливо її поверхневий шар – епікутикула має підвищену хімічну стійкість і захищає внутрішню частину волосу від фізико-хімічних впливів, то значне пошкодження цього шару є визначальним для збереженості стержня волосу, його цілісності й міцності.

Імунізація стержня волосу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і формальдегідом дає можливість суттєво підвищити його захист від негативної дії зневолошувального реагента. Це підтверджується зображенням на мікрофотографії стержня волосу після указаної обробки, де спостерігається незначне відшарування лусочок кутикулярного шару від стержня волосу. Очевидно, цього разу корковий шар зазнає набагато меншого деструктивного впливу розчину Na_2S .

Таким чином, проведення імунізації стержня волосу гідроксидом кальцію і формальдегідом сприяє ефективнішому захисту волосу від дії зневолошувального розчину сульфід натрію, збереженню його структури та цілісності стержня. Аналіз результатів структурних досліджень взаємодії кератину волосу з компонентами імунізаційного та зневолошувального розчинів дає можливість, в основному, виключити внутрішній міжмолекулярний перерозподіл у структурі кератину і сприяє утворенню нових додаткових стійких до дії лужних реагентів зв'язків у його структурі. При цьому утворюються нові зв'язки за участю груп різної природи, характерних для нативного кератину, а також активних груп, які утворюються внаслідок гідролізу дисульфідних зв'язків.

Результати досліджень амінокислотного складу волосу свідчать про вищу стійкість волосу, імунізованого гідроксидом кальцію і формальдегідом до дії розчину сульфід натрію порівняно з волосом, імунізованим з використанням тільки гідроксиду кальцію. Це підтверджується більшим вмістом сірковмісних, діамінокарбонових кислот, а також деяким зменшенням вмісту аланіну і серину в зразках волосу, імунізованого з додаванням формальдегіду. Спектроскопічними дослідженнями показано руйнування нативних дисульфідних зв'язків у структурі кератину волосу і утворення метиленових внутрішньомолекулярних місточків за участю новоутворених сульфідних груп, аміно- та іміногруп кератину.

Дослідженнями амінокислотного складу відпрацьованих розчинів встановлено, що використання формальдегіду на стадії імунізації стержня волосу сприяє зменшенню у відпрацьованому розчині загального вмісту амінокислот у 19,0 разів порівняно з раніше існуючою технологією відмочувально-зольних процесів, а також на 30 % амінокислот, які містять сірку порівняно з імунізацією стержня волосу тільки гідроксидом кальцію. Це свідчить про утворення у структурі волосу додаткових стійких до дії сульфідів натрію зв'язків за участю активних груп амінокислот кератину волосу і формальдегіду.

Результати мікроскопічних досліджень стану волосу після ефективнішого захисту його структури від гідролізуючої дії сульфідів натрію при використанні на стадії імунізації формальдегіду що підтверджується тільки незначними деструктивними змінами його поверхневого шару – кутикули.

Технологія двостадійного зольння з імунізацією волосу передбачає використання підвісного барабана Вулкан фірми «Olcina» (Іспанія) об'ємом 21 м³ з пристроєм для утилізації волосу. Процеси проводяться при стабільній температурі 26-28 °С і швидкості обертання барабана 2,0-2,5 хв⁻¹. Обертання барабана постійне під час промивання, відмочування, імунізації та утилізації волосу.

Технологія передбачає [25] попереднє промивання сировини з використанням 0,3 % карбонату натрію при витраті води 120 % і подальшим зливанням. Одностадійне відмочування виконують при витраті матеріалів, мас. %: вода – 80, неіоногенний ПАВ – 0,2; карбонат натрію – 0,4; через 1 год додають ферментний препарат – 0,3 і обробку продовжують 3 год.

Імунізація стержня волосу і зневолошування: у відмочувальний розчин додають, мас. %: гідроксид кальцію – 1,0 і формалін 40 % – 0,05 з інтервалом 15 хв; через 45 хв обробки в барабан засипають сульфід натрію – 1,0 і через 1,5 год утилізують волос.

Зольння голини, мас. %: вода – 20, гідроксид кальцію – 2, сульфід натрію – 1,0. Процес триває ще 10 год при періодичному обертанні барабана, хв.: протягом першої години – 30, другої – 10, далі по 5 хв кожної години і перед завершенням процесу – 30. Завершується

технологія подвійним промиванням по 15 хв із загальною витратою води 200 % і поступовим зниженням її температури до 20-22 °С.

Таким чином, розроблено технологію двостадійного зоління з утилізацією волосу, що передбачає суміщення процесів відмочування і зоління та використання стабілізатора волосу. Нова технологія уможлиблює скорочення тривалості обробки сировини в 2,2 рази порівняно з раніше існуючою технологією.

2.2.2.2 Безвапняне зневолошування—зоління

Одним з ефективних шляхів розробки новітніх технологій є використання природних екологічно безпечних хімічних матеріалів. Зокрема, це може стосуватись гідрофільних алюмосилікатів. Враховуючи високу адсорбційну ємність зольного розчину, було використано високодисперсний мінерал – природний каолін [26-28]. Досліджений сорбент отримується шляхом збагачення каолініту Глухівського родовища внаслідок звільнення від мінеральних домішок – кварцу, слюди, граніту, сірки тощо. Порівняно з глухівським каолінітом використаний алюмосилікат має суттєво вищі гідрофільні та сорбційні властивості. Так, при рН середовища 7,0 теплота змочування водою і ємність катіонного обміну дегідратованих зразків для глухівського каолініту порівняно з глухівським є більшою в 25 і 7 разів відповідно і становить 37,5 Дж/г та 0,24 мг·екв/г. За хімічним складом головна складова частина каолініту відповідає загальній формулі $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ зі співвідношенням складових 1/2/2. Частинки глухівського каолініту мають пластинчасту форму з розміром 0,02-0,5 мкм, які складаються з 3-5 паралельних лусочок.

Під час розробки нової технології безвапняного зневолошування—зоління з використанням гідроксиду натрію для отримання рівномірно прозолої голини з добре «розпушеною» структурою без стяжки її лицьового шару і, відповідно, без пухкості й пухлинуватості шкіри, важливим є таке проведення процесу, при реалізації якого має відбуватись рівномірна і достатня дифузія лужних реагентів у структуру дерми по всій товщині й площі. Це усуває надмірну бубняву зовнішніх шарів голини і

тим самим полегшує перехід із дерми продуктів деструкції м'яких кератинів та інших неколагенових утворень у робочий розчин.

Для визначення можливості використання каоліну як сорбенту NaOH проведені дослідження сорбції–десорції лужного розчину високодисперсним алюмосилікатом. Отримані результати проведених експериментів наведено на рис. 2.13. Як свідчать отримані дані, концентрація NaOH у розчині внаслідок його сорбції на поверхні й міжшарових проміжках незначно зменшується за 10 год з наступним

прискоренням. Максимальне поглинання спостерігається через 24 год. Десорбція NaOH у воду при рН 7,0 відбувається зі зменшеною швидкістю майже в 2 рази і досягає 89 % відносно сорбованої кількості.

Регенований зразок каоліну після промивання водою і висушування має практично такі ж сорбційно-десорбційні характеристики.

Значна величина адсорбції

зумовлена мозаїчною поверхнею частинок каолініту, в основному наявністю кислих груп $\equiv\text{SiO}^-\text{H}^+$ як іонною ємністю на базальних поверхнях, так і на бокових гранях та ребрах кристалів алюмосилікату. Відомо, що глухівський каолініт відзначається вищим ступенем недосконалості кристалічної структури і використовується як сорбент і каталізатор.

У зв'язку з високою хімічною активністю лужних розчинів під час зоління для регулювання їх рівномірної дифузії і запобігання небажаних деструктивних процесів у колагені дерми проведено дослідження впливу зоління з використанням NaOH на амінокислотний склад голини після зоління (табл. 2.13) [6]. Дослідженню підлягали зразки сировини зневолошеної після відмочування за розробленою технологією ОСЗ.

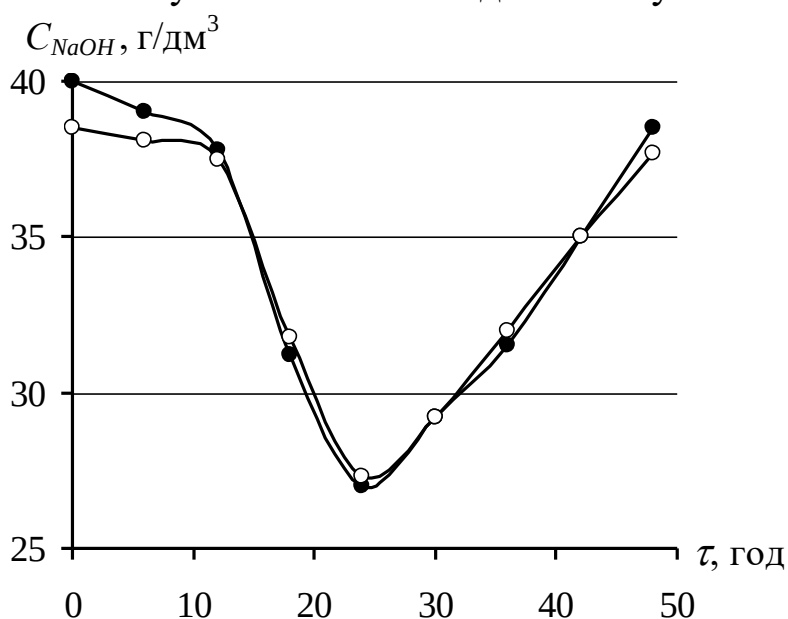


Рисунок 2.13 – Кінетика сорбції і десорбції NaOH вихідним (о) і регенованим

За першим аріантом нової технології обробку голини проводили розчином NaOH концентрацією 30 г/дм^3 при температурі $19-21^\circ\text{C}$ протягом 20 год.

Таблиця 2.13 – Амінокислотний склад колагену дерми ВРХ після зоління

Амінокислота	Кількість, моль %, за варіантом			Розбіжність з нативним колагеном*
	1	2	3	
Аланін	12,81	12,72	10,57	+1.05, –1.19
Аргінін	4,39	3,58	4,87	+1.52, +0.23
Аспарагінова кислота	4,98	5,38	6,53	–2.17, –3.82
Аспарагін	—	—	—	+ 1,66
Валін	1,94	2,49	2,02	+0.21, –0.34
Гліцин	30,54	30,12	28,40	+4.45, +2.31
Глутамінова кислота	8,08	8,08	9,40	–3.47, –4.69
Глутамін	—	—	—	+ 2,74
Гістидин	0,11	0,10	0,10	+0.35, +0.34
Гідроксилізин	0,40	0,55	0,40	+0.19, +0.04
Лізин	2,44	2,36	2,75	+0.48, +0.09
Гідроксипролін	7,98	7,90	10,58	+2.58, –0.10
Пролін	14,92	13,44	13,96	–1.96, –3.44
Метионін	0,01	0,01	0,02	+0.61, +0.60
Ізолейцин	1,24	1,51	0,91	+0.03, –0.57
Лейцин	2,97	3,69	3,35	–0.51, –1.23
Серин	3,60	3,83	2,20	+1.13, –0.50
Тирозин	0,46	0,24	0,28	+0.21, –0.01
Треонін	2,09	2,07	2,49	–0.47, –0.89
Фенілаланін	1,10	1,50	0,94	+0.27, –0.29

Примітка. *Відхилення амінокислот нативного колагену від золеного напівфабрикату

Оскільки при концентрації 24 г/дм^3 уже спостерігається пошкодження волосу, то вплив алюмосилікатного сорбента на амінокислотний склад колагену і відпрацьованого розчину після завершення зоління визначався при концентрації NaOH 20 г/дм^3 з використанням каоліну в кількості 10 г/дм^3 (варіант 2). Контрольним варіантом № 3 була існуюча раніше технологія вапняно-сульфідного зоління.

Як свідчать отримані дані, вміст амінокислот у золеному зразку з використанням каоліну і зменшеній кількості лугу близький до варіанта з більшою витратою лугу і варіанта раніше існуючої технології. Зменшення залишків тирозину у варіантах 2 і 3 порівняно з нативним колагеном і варіантом 1 майже вдвічі свідчить про зниження ступеня гідролізу тілопептидних закінчень макромолекул при використанні каоліну. Характерне підвищення вмісту дікарбонових амінокислот у всіх варіантах обробки порівняно з нативним колагеном можна пояснити перетворенням глутаміну і аспарагіну під дією лугу у відповідні кислоти внаслідок руйнування між- і внутрішньомолекулярних зв'язків. Сумарний вміст діамінокислот, від яких залежить міцність скріплення сосочкового і сітчастого шарів, є дещо нижчим порівняно з варіантом раніше існуючої технології. У дослідному варіанті 2 практично не спостерігається значного зниження вмісту діамінокислот. Разом з тим порівняно з нативним колагеном має місце деяке зниження вмісту сірковмісних (метионін) та карбоциклічних (фенілаланін, тирозин) амінокислот в 1,7 рази і збільшення кількості амінокислот з неполярним бічним радикалом, що вказує на достатнє «розпушення» структури дерми.

Таким чином, завдяки використанню каоліну можна зменшити витрату лугу для зоління сировини при незначній зміні амінокислотного складу колагену дерми порівняно з раніше існуючою технологією. Про це свідчить також зменшений вміст гідроксипроліну в дермі.

Дослідженням амінокислотного складу відпрацьованих зольних розчинів (табл. 2.14) встановлено його кореляцію з амінокислотним складом дерми різних варіантів обробки. Відпрацьований зольний розчин дослідного варіанта 1 містить імінокислот на 7,3 % більше порівняно з раніше існуючою технологією, що може свідчити про інтенсивний вплив лугу на структуру дерми і супроводжуватись деструкцією макромолекул колагену з виділенням міжволоконних білків. Близькість вмісту цих амінокислот у відпрацьованих розчинах варіантів 1 і 3 й суттєво менший їх вміст у варіанті 2 свідчить про м'який вплив лугу за наявності каоліну на деструктивні процеси при золінні.

Відсутність суттєвих деструктивних змін у колагені дерми після зоління також підтверджується результатами дослідження зміни кислотної й лужної ємності знезоленої голини (табл. 2.15). Експериментальні дані

свідчать про високу кислотну ємність зразка 1 варіанта обробки порівняно з іншими зразками, що вказує на більше розщеплення кінцевих груп колагену. Електрохімічний еквівалент колагену при цьому набуває мінімального значення. За співвідношенням лужної й кислотної ємностей зразки 2 і 3 варіантів обробки наближаються до нативного колагену.

Таблиця 2.14 – Вміст найважливіших груп амінокислот у відпрацьованому зольному розчині

Група амінокислот	Кількість , мг/100 см ³ , за варіантом обробки		
	1	2	3
Діамінокарбонові (R, K)	9,1	11,8	31,4
Амінодікарбонові (N, Q)	27,4	36,1	66,4
З неполярним бічним радикалом (A, V, L, I)	17,3	20,0	57,0
Імінокислоти (P, P'),	20,3	5,9	14,6
у тому числі P'	1,1	0,1	0,0
Тирозин	5,5	5,0	13,8
Загальна сума	80,7	78,9	183,2

Таблиця 2.15 – Результати визначення кислотно-лужної ємності голини

Варіант обробки	Ємність, мекв/г		Електрохімічний еквівалент, мекв		Співвідношення лужної і кислотної ємності
	кислотна	лужна	кислотний	лужний	
1	2,49	1,13	402,0	885,0	0,45
2	1,95	0,78	513,0	1282,0	0,40
3	2,09	0,72	478,0	1389,0	0,34
Нативний колаген	0,82-0,92	0,25-0,34	1225-1090	4000-2967	0,30-0,37

Отже, дослідження амінокислотного складу голини і відпрацьованих зольних розчинів, а також кислотно-лужної ємності зеленої голини свідчать, що зоління лужним розчином з підвищеною концентрацією гідроксиду натрію призводить до значних змін структури колагену дерми й надмірного видалення амінокислот у відпрацьований зольний розчин,

що може супроводжуватись погіршенням якості голини. Комплексне використання алюмосилікатного сорбенту і гідроксиду натрію дає можливість рівномірніше «розпушувати» структуру для ефективного проведення подальших технологічних процесів.

Для визначення мінімальної витрати хімічних реагентів при золінні шкіряної сировини досліджено властивості відпрацьованих розчинів (табл. 2.16). Як свідчать дані табл. 2.16, концентрація лугу при досліджених співвідношеннях луг/каолін у відпрацьованому розчині залежить від початкової концентрації лугу, при цьому підвищення концентрації $NaOH$ на 4 г/дм^3 супроводжується його зростанням на $1,2 \text{ г/дм}^3$ у відпрацьованих розчинах. Разом з тим рН відпрацьованого розчину за наявності каоліну практично залишається рівним значенню рН при використанні раніше існуючої технології. Необхідно відзначити зменшення вмісту білків у відпрацьованих розчинах при використанні лужно-каолінової обробки сировини ВРХ.

Таблиця 2.16 – Характеристика відпрацьованих зольних розчинів

Основні показники	Початкова концентрація $NaOH$ /каолін, г/дм^3					ОСЗ-Р
	16/0	16/5	20/0	20/5	20/10	
рН розчину	13,1	13,0	13,4	13,3	13,2	13,2
Вміст $NaOH$, г/дм^3	4,25	4,30	5,2	5,5	5,5	—
Залишок каоліну, г/дм^3	0	4,0	0	3,7	8,8	—
Кількість білків, г/дм^3	11,25	11,10	11,58	11,50	11,34	12,3

Дифузія зневолошувальних реагентів відбувається в основному через товстий шар дерми, що суттєво подовжує тривалість зневолошування. Для прискорення цього процесу можна використовувати суміш лужних реагентів, серед яких ефективними є $NaOH$ і Na_2SO_3 . При цьому в першу чергу деструкції піддаються ліпіди ліпідно-лускового шару епідермісу. Тривалість цього процесу визначається хімічною активністю і концентрацією лужних реагентів.

Для визначення ефективності процесу зоління з використанням алюмосилікатного сорбенту проведено порівняльний аналіз фізико-хімічних властивостей голини і напівфабрикату хромового методу дублення для верху взуття (табл. 2.17). Як бачимо з табл. 2.17, концентрація $NaOH$ при золінні зі збереженням волосу $16-20 \text{ г/дм}^3$ забезпечує достатню

прозоленість дерми. При цьому концентрація каоліну у розчині, що забезпечує рівномірний перебіг процесу, становить не менше 5 г/дм³. При зазначених параметрах обробки отримується голина без видимих дефектів, достатньої прозоленості та бубняви. Гідротермічна стійкість голини помітно знижується щодо сировини, температура зварювання ($T_{зв}$) якої дорівнює 64 °С, причому цей ефект має тенденцію до зниження за наявності каоліну. Менше зниження температури зварювання при золінні тільки лугом вказує на нерівномірний перебіг процесу, оскільки $NaOH$ при вищій його концентрації надмірно поглинається поверхневим шаром, що ускладнює подальшу дифузію зольного розчину в товщу дерми. Потрібно зауважити, що голина безвапняного зоління має дещо нижче виплавлення желатину і близькі значення ФТС до значень зразків раніше існуючої технології.

**Таблиця 2.17 – Фізико-хімічні властивості голини
і напівфабрикату після дублення, отриманого за різних
співвідношень $NaOH$ і каоліну**

Показник	Концентрація $NaOH$ /каолін, г/дм ³					ОСЗ-Р
	16/0	16/5	20/0	20/5	20/10	
$T_{зв}$, °С, голини	54,0	53,0	55,0	53,0	53,0	52,0
– дубленого напівфабрикату	103,0	105,0	103,0	107,0	105,0	107,0
ФТС, хв.	58,0	54,0	56,0	52,0	51,0	52,0
Виплавлення желатину $V_{ж}$, %	6,2	6,9	6,4	6,8	7,2	9,2
Пористість напівфабрикату, %	48,4	51,5	49,0	51,0	52,5	54,0
Об'ємний вихід, %	210,0	229,0	210,0	230,0	230,0	235,0
Межа міцності, МПа	16,9	18,0	17,0	18,5	18,8	19,0
Видовження, %, розривне	65,0	69,0	67,0	73,5	75,5	87,0
при напруженні 9,8 МПа	38,0	41,0	39,0	45,0	40,5	48,0
Вміст у шкірі ¹ , %, ГР	80,5	79,8	81,0	79,4	79,2	79,5
мінеральних речовин	6,8	6,8	7,6	7,9	7,0	8,9
речовин, що екстрагуються						
органічними розчинниками	7,5	7,8	8,2	7,9	7,8	7,5
Вихід шкіри ² , %	75,4	81,0	76,0	82,0	84,0	86,0

Примітки:

1 – у розрахунку на абсолютно суху речовину;

2 – від обводненої сировини

Хромований напівфабрикат має температуру зварювання понад 100 °С, що відповідає вимогам стандарту. За фізико-механічними показниками отриманий напівфабрикат за комплексною технологією використання каоліну не поступається напівфабрикату, виробленому за раніше існуючою технологією. Дещо вищі значення відносного видовження при розриві та напруженні 9,8 МПа зумовлені відсутністю в лабораторних умовах орієнтації структури при розведенні напівфабрикату. На рівномірне проходження процесу зоління сировини у варіантах з каоліном вказує підвищення пористості відповідних зразків. Взагалі, менші абсолютні значення пористості отриманої голини і виплавляння желатину, порівняно з контрольним варіантом, обумовлені «м'якшою» дією лужних реагентів і, відповідно, дещо меншим розпушенням волокнистої структури порівняно з дією сульфідно-вапняного розчину.

Зміни структури колагену, що супроводжуються під час зоління NaOH , корелюють з виходом напівфабрикату після дублення за площею. Незважаючи на те, що використання каоліну для зневолошування–зоління сприяє певному зростанню площі напівфабрикату, але за абсолютною величиною цей показник для експериментальних зразків є меншим порівняно з контрольним варіантом. Потрібно зауважити, у випадках без використання каоліну спостерігаються залишки коренів волосу, що виявляється у вигляді гнейсту у волосяних сумках голини.

Використання деяких солей у відмочувально-зольних процесах дає можливість ефективніше реалізувати волокнисту спіралеподібну структуру колагену дерми внаслідок ослаблення міжмолекулярних взаємодій функціональних груп з подальшим розкриттям її структури. Зокрема, використання під час відмочування шкір карбонату натрію [7] вказує на швидше відновлення їх водного балансу. З метою підвищення ефективності використання сировини, підсилення зневолошувального ефекту і зниження концентрації лугу під час зоління досліджено вплив солей натрію на процес відмочування (рис. 2.14).

З наведених даних видно, що ступінь обводнення сировини суттєво залежить від хімічного складу солі. Найінтенсивніше обводнюється сировина за наявності Na_2SO_3 в перші 2 год з наступним

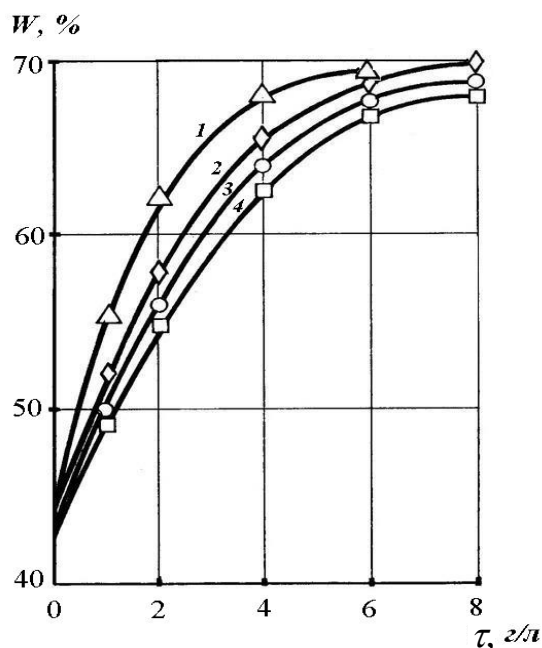


Рисунок 2.14 – Кінетика обводнення шкіри при концентрації 10 г/дм³ солей: Na_2SO_3 (1), Na_2CO_3 (2), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (3), Na_2SO_4 (4)

сповільненням процесу і практично завершується через 6 год. У разі інших солей процес обводнення зразків сповільнюється тільки через 4 год і закінчується через 8-10 год. Ефективність впливу цих солей, використаних при відмочуванні, на властивості голини після лужно-каолінового зоління з концентрацією NaOH 16 г/дм³ видно із табл. 2.18.

Аналіз даних табл. 2.18 показує, що за наявності луку з каоліном і солі Na_2SO_3 знижується температура гідротермічної стійкості голини на 3-4 °С, а для інших солей цей ефект виражений слабше. Спостерігається підвищення на

Таблиця 2.18 – Фізико-хімічні властивості голини і дубленого напівфабрикату, отриманих з використанням каоліну і солей натрію

Показник	Сіль, г/л									Конт- роль
	Na_2CO_3			Na_2SO_3			$Na_2S_2O_3$			
Концентрація солі, г/дм ³	6	8	10	6	8	10	6	8	10	10
T_{36} , °С, голини	52	53	53	51	50	50	53	52	52	51,0
Ступінь бубняви, %	18	18	18	19	19	19	17	17	17	18,5
ФТС, хв.	56	54	53	55	55	54	56	56	54	56,0
В _ж , %	11,3	10,9	11,0	10,9	11,0	11,4	10,4	10,2	10,3	12,1
Пористість, %	52,0	53,0	53,0	54,0	55,0	54,0	53,0	54,0	54,0	53,0
Об'ємний вихід, %	225	235	230	260	268	255	235	245	240	249,0
Межа міцності, МПа	20,2	20,5	20,6	20,8	21,4	20,6	20,0	20,7	19,9	18,6
Вміст у шкірі, %, ГР	79,9	80,0	79,7	77,2	78,8	78,3	78,7	78,3	78,1	77,0
мінеральних речовин	7,0	7,3	7,2	6,8	7,1	6,9	8,8	9,0	9,2	9,4
Вихід шкіри, %	89,0	91,0	90,0	90,0	91,0	91,0	89,5	90,0	90,0	89,0

Примітка. Контрольна технологія передбачає використання NaOH і каоліну концентрацією, г/дм³, відповідно 20 і 10

2,8-4,0 % виплавлення желатину при використанні кожної з досліджених солей, причому ці значення розміщуються на рівні варіанта раніше існуючої технології і є дещо нижчими порівняно з варіантом, що передбачає використання луку і каоліну відповідно концентрацією 20 і 10 г/дм³.

Найчутливішим показником голини до дії хімічних інгредієнтів робочого розчину виявився ступінь її бубняви, який досягає максимального і мінімального значень відповідно для солей Na_2SO_3 і Na_2SO_4 . Такий характер залежності цих даних від складу робочого розчину свідчить про глибше розкриття структури колагену у разі використання досліджуваних солей і, особливо, солі Na_2SO_3 . Ці дані підтверджуються результатами визначення пористості голини після знезолювання і м'якшення, показники якого містяться на рівні контрольного варіанта і, відповідно, – виходом напівфабрикату за площею після дублення. При цьому потрібно зауважити незначну залежність інших досліджених показників від концентрації солі. За показником межі міцності отримані зразки напівфабрикату з використанням солі перевищують значення контрольних варіантів і зразків, що отримані без використання солі. Співвідношення між показниками міцності й пористості для варіантів голини, сформованої з використанням солей Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$ і Na_2CO_3 , свідчать про одноріднішу пористу структуру порівняно зі зразками контрольного варіанта. У разі використання солі Na_2SO_4 при золінні зразки голини мають нижчі показники пористості й, відповідно, виходу шкіряного напівфабрикату за площею.

Таким чином, безвапняне зоління сировини з використанням солей натрію при відмочуванні дає можливість отримувати голину з помірним ступенем бубняви 18,0-19,0 % і підвищеним виходом напівфабрикату по площі порівняно з раніше існуючою технологією. Можливий механізм впливу системи гідроксид натрію–каолін за наявності солей натрію полягає в здатності алюмосилікатного сорбента десорбувати луг і тим самим регулювати його взаємодію з епідермісом і дермою сировини та сприяти ефективній реалізації волокнистої структури дерми при формуванні шкіряного матеріалу.

Технологія двостадійного зневолошування–зоління сировини ВРХ передбачає використання високодисперсного алюмосилікатного мінералу – каоліну як сорбента і регулятора процесу дифузії зольного розчину в структуру дерми [27, 28]. Процеси промивання двостадійного і відмочування мокросоленої сировини виконуються в барабані Вулкан фірми «Olcina» при швидкості обертання $3\text{--}4\text{ хв}^{-1}$ і температурі $26\text{--}28\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Промивання відбувається за наявності 120 % води і 0,3 % карбонату натрію протягом 30 хв. *Відмочування* перше проводиться на новому розчині з витратою, мас. %: вода – 80, неіоногенна ПАР – 0,2, карбонат натрію – 0,35; тривалість – 1 год. *Відмочування* друге передбачає поступове дозування хімічних матеріалів, мас. %: вода – 80, сульфід натрію – 0,8, неіоногенна ПАР – 0,2. Після 30 хв. обертання барабана в розчин додають: 0,3 % ферментного препарату і процес продовжують 2,5 год. Потім додають 0,2 % гідросульфиду натрію і систему обертають ще 1,0 год.

Зневолошування сировини виконують на відпрацьованому розчині з додаванням 1,0 % сечовини і водної суспензії каоліну мас. %: вода температурою $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 20, каолін попередньо насичений 1,6 % NaOH – 0,65; процес ведуть при температурі реакційної системи $23\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 2,5 год з подальшою утилізацією волосу.

Зоління сировини проводять на відпрацьованому розчині з підкріпленням 0,4 % NaOH протягом 11,5 год і режимі обертання барабана, хв: протягом першої год – 30, другої – 10, далі по 5 хв щогодини; перед завершенням процесу – 30. Швидкість обертання барабана має бути $2,0\text{--}2,5\text{ хв}^{-1}$.

Таким чином, розроблена технологія безвапняного двостадійного зневолошування–зоління сировини великої рогатої худоби, що забезпечує ефективне використання сировини та утилізацію волосу. Комплексне застосування гідроксиду натрію і каоліну для зневолошування–зоління дає підстави віднести розроблену технологію до екологічно безпечних.

2.2.2.3 Безсульфідне зневолошування–зоління

Сучасні екологічні вимоги до розроблюваних технологій, особливо до техногенно безпечних, змушують мінімізувати використання токсичних хімічних матеріалів або зовсім їх виключати. Це безпосередньо стосується технологій ВЗП. З цією метою проведено дослідження з розробки технології зневолошування без використання Na_2S , механізм якого полягає в сильній деструктивній дії на дисульфідні зв'язки кератину волосяного покриву, що призводить до його руйнування.

Для збереження міцності стержня волосу під час реалізації технології ВЗП необхідно суттєво послабити зв'язки коренів волосу з волосяними сумками і епідермісу з дермою. Відомо, що міцність цих зв'язків, в основному, визначається наявністю комплексних сполук кальцію і магнію з функціональними групами меланінових білків, які відіграють вирішальну роль у стабілізації структури як епідермісу, так і базальної мембрани [29]. В свою чергу меланінові білки продукуються в ділянці базального шару між кератиноцитами, у меланосомах яких внаслідок біосинтезу утворюється пігментна сполука – меланін.

Меншим розмірам частинок меланіну в епідермісі та цибулинах волосу відповідають світліші забарвлення ділянок шкіри. Велика частина меланоцитів зосереджується у сосочку цибулини волосу, звідки ці утворення при рості волосу переміщуються в його стержневу частину. Це відбувається і під час розвитку й оновлення епідермісу, у процесі якого меланіни переміщуються від базальної мембрани до рогового шару епідермісу. При цьому S-групи цистеїну перетворюються на S–S-зв'язки цистину. Меланіни являють собою ланцюговий полімер на основі індоліл-5,6-хінонових фрагментів з системою спряжених зв'язків і неспарених електронів при атомі азоту. Полімер може містити деяку кількість пірольних мономерів, що утворюються з індольних сполук, а також включати дігідроксифенілаланін (ДОФА) і ДОФА-хінонові фрагменти.

Меланін утворюється з тирозину за схемою:



На практиці після зневолошування часто спостерігається нерівномірне видалення волосу по площі шкіри, незалежно від топографічної ділян-

ки, залишку гнейсту у волосяних сумках, а також наявності підсиду. Ці дефекти, в основному, проявляються в процесі обробки шкір темного кольору або контрастно-плямистого забарвлення.

Беручи до уваги високу комплексоутворюючу здатність дінатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТО), можна очікувати руйнування комплексних сполук Ca^{2+} і Mg^{2+} з меланіном, які існують у первинній структурі шкіри. При цьому можуть утворюватись хелатні сполуки при зневолошуванні шкір різного ступеня пігментації з метою ефективної деструкції епідермальних клітин. При цьому хелатоутворення з кальцієм може відбуватись з утворенням комплексної сполуки з координаційним числом 6 і навіть більше, можлива структура якої представлена на рис. 2.15.

Для ефективного проведення зневолошування необхідно забезпечити дифузію хімічних реагентів через епідерміс, шляхом руйнування міжклітинних ліпідів, до базальної мембрани і цибулин волосяних сумок [17] з подальшим розщепленням зв'язків кореня волосу з епітеліальними клітинами внаслідок руйнування меланіно-кальцієво-магнієвих комплексів та відокремлення епідермісу від базальної мембрани.

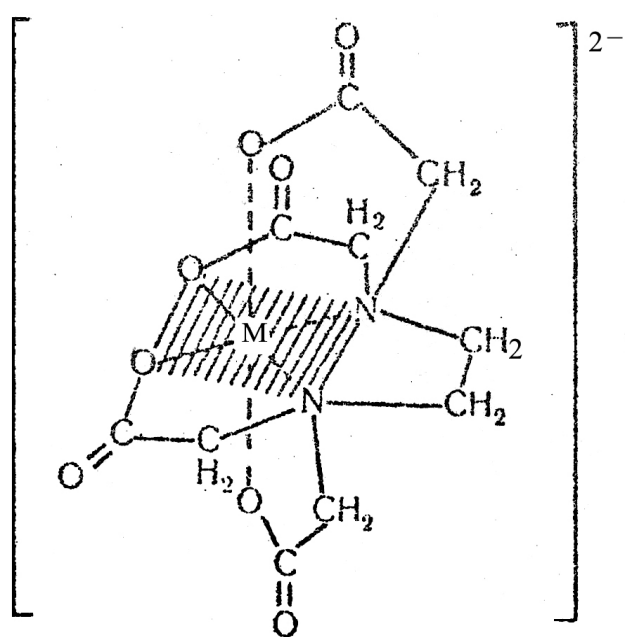


Рисунок 2.15 – Можливе хелатоутворення ЕДТО з кальцієм чи магнієм

Для прискорення процесу зневолошування проведено дослідження складу терпенового препарату і колоїдно-хімічних властивостей емульсії на його основі та її впливу на зневолошування. Використання терпенів зумовлено їх пластифікуючою дією та

здатністю розчиняти ліпідний матрекс між кератиноцитами епідермісу і тим самим прискорювати процес дифузії зольного розчину в дерму.

Терпеновий препарат [30] готується з використанням спиртового розчинника, похідних терпенів, наприклад ментолу (ГОСТ 17-237-93), і

комплексоутворювача, переважно сульфату міді при перемішуванні до повного розчинення терпену. Склад і властивості терпенової емульсії наведено в табл. 2.19. З таблиці видно, що терпенова емульсія відзначається високою агрегативною стійкістю при концентрації ментолу до 25 % і вмісті комплексоутворювача не менше 0,25 %.

Таблиця 2.19 – Властивості терпенового препарата

Показник	Варіант складу				
	1	2	3	4	5
Склад препарата, мас. %, ментол	20	15	25	10	30
спирт етиловий	23	20	26	17	19
Неіоногенний ПАР	25	20	30	15	35
Сульфат міді	0,2	0,15	0,25	0,10	0,30
Вода	31,80	44,85	18,75	57,90	15,70
Розчинність (візуальне визначення)	розчин прозорий				розчин каламутний
Стійкість під час зберігання, місяців	понад 12				утворюється осад
Тривалість відмочування, год	4,0	4,5	4,0	8,0	—

Зменшення вмісту терпену в складі нижче 15 % супроводжується зниженням інтенсифікуючої дії препарата, при цьому відмочування сировини зростає до 8 год.

За розробленою технологією безсульфідного зневолошування–зоління отримується волос, стійкий до дії лугу, який за міцністю не поступається нативному, що має не тільки екологічне, а й економічне значення, оскільки появляється підґрунтя його застосування для створення повстаних виробів.

Як показали експериментальні дослідження, зневолошування шкіур чорного кольору не виявило помітного зниження міцності зв'язку волосу і епідермісу з дермою, незважаючи на збільшення концентрації дінастрієвої солі ЕДТО в робочому розчині на початку зоління. Отримані дані дають підстави вважати, що утворення меланіну характеризується більшою молекулярною масою біополімеру, щільнішою упаковкою елементів структури з великою кількістю міжмолекулярних та міжклі-

тинних хімічних зв'язків порівняно з фізико-хімічним станом меланіну в шкурах світлих кольорів. У зв'язку з цим для руйнування утворень меланіну, насамперед у міжклітинних проміжках і базальному шарі епідермісу, необхідне використання реагентів підвищеної хімічної активності.

Зневолошування сировини здійснюється шляхом двостадійного відмочування за наявності терпенової емульсії, що досягається в лужному середовищі (табл. 2.20). На другій стадії відмочування сировини поступово додають ферментний препарат Basozym S-20 в кількості 0,25-0,35 % і дінатрієву сіль ЕДТО – 0,55-0,65 %. Зневолошування сировини проводять за наявності амінного препарату, який сприяє послабленню зв'язку волосу і епідермісу з дермою без послаблюючої дії на стержень волосу.

Таблиця 2.20 – Властивості волосу, отриманого під час безсульфідного зневолошування сировини

Показник	Варіанти технології				
	1	2	3	4	5
<i>1 стадія</i> відмочування:					
Терпенова емульсія, %	0,2	0,25	0,30	0,15	0,35
<i>2 стадія</i> відмочування і зневолошування:					
Терпенова емульсія, %	0,2	0,25	0,30	0,15	0,35
Ферментний препарат, %	0,25	0,30	0,35	0,20	0,40
ЕДТО, %	0,55	0,60	0,65	0,50	0,70
Через, год	2,5	3	3,5	4	2
Амінний препарат, %	0,9	1,0	1,1	0,8	1,2
Гідроксид кальцію, %	1,2	1,3	1,4	1,2	1,5
Стійкість волосу до дії луку*, %	98,0	98,0	97,5	98,0	97,0
Міцність волосу, МПа	180	165	150	185	140
Період послаблення зв'язку волосу з дермою, хв	135	120	90	270	80

Примітка * Маса волосу після дії луку

Підвищення концентрації терпенової емульсії в робочому розчині до 3 г/дм³ прискорює розчинення і диспергування міжклітинних утворень.

Отримані результати свідчать про те, що оптимальний ефект зневолошування досягається при складах робочих розчинів у варіантах технології 1-3. При цьому міцність волосу в 1,7 рази перевищує аналогічний показник за технологією, що передбачає вапняно-формальдегідну імунізацію стержня волосу і має найвищу стійкість до дії луку.

Ефективність зневолошування великою мірою визначається дифузійною комплексуювача до базального шару, в якому продукуються меланіни. Прискоренню дифузії комплексуювача сприятиме звільнення міжкратиноцитних шляхів від ліпідного матрексу внаслідок його розчинення терпенами.

Збільшення концентрації дінатрієвої солі ЕДТО в розчині приводить до зменшення ефективної дії амінного препарату. Зменшення її концентрації в розчині не забезпечує достатнього руйнування зв'язків цибулин волосу і епідермісу з дермою і видалення утворених продуктів взаємодії.

Зниження концентрації ферментного препарату до 2 г/дм³ не забезпечує повного руйнування мукополісахаридів. Надмірна концентрація ферментного препарату призводить до пошкодження лицьової поверхні дерми, тобто погіршення зовнішнього виду шкіри.

Технологія безсульфідного двостадійного зневолошування–зоління шкірної сировини [31] ДСЗ-Т передбачає використання на 2 стадії відмочування терпенової емульсії складу, мас. %: камфора – 26,0; спирт етиловий – 26,0; ПАР неіоногенний – 48,0, що обумовлено доступністю і меншою витратою використаного терпену.

Технологія двостадійного зоління ДСЗ-Т реалізується в промисловому барабані «Вулкан». На кожній стадії створюють лужне середовище карбонатом натрію на 1 і 2 стадіях відповідно 0,1 і 0,4 %, після чого додають на 1 стадії відмочування терпенову емульсію в кількості 0,2-0,3 % маси сировини.

На другій стадії відмочування після дозування терпенової емульсії в барабан додають 0,25-0,35 % ферментного препарату Basozym S-20 і сіль ЕДТО в кількості 0,6. Через 3 год сировину обробляють аміним препаратом Mollescal-LS і гідроксидом кальцію в кількості 1,0 і 0,25-0,35 % відповідно, причому витрату $\text{Ca}(\text{OH})_2$ через 1 год обертання барабана доводять до 1,2-1,4 %, а через 1,5 год волос відокремлюється

від дерми і утилізується через сито барабана при його обертанні. За цією технологією зневолошуються шкіри рудо-рябого забарвлення волосу. Після утилізації волосу концентрація $\text{Ca}(\text{OH})_2$ доводиться до 3,2 % і зоління триває 11,5 год.

Отримана голина після безсульфідного зневолошування шкір рудо-білого забарвлення і подальшого зоління за технологією АТ «Чинбар» відзначається помірною бубнявою з вмістом води 77,0-79,0 %, має рівномірну прозеленість по товщині й топографічних ділянках.

Таким чином, розроблено безсульфідну технологію зневолошування шкіряної сировини з утилізацією волосу, що передбачає використання безпечного для довкілля реагента, здатного утворювати комплекси дінатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти з кальцієм меланінових клітин епідермісу і волосяних сумок. Ця технологія відзначається відсутністю матеріалів II класу небезпеки і може ефективно використовуватись для зневолошування шкір з рудо-білим забарвленням волосяного покриву.

2.2.2.4 Універсальне зневолошування—зоління

З появою на ринку нестандартної сировини з дрібних заготівельних підприємств технологічні труднощі у виробництві якісних шкір суттєво зростають. Особливо це стосується чорно-білих шкір, під час переробки яких часто спостерігається нерівномірність обводнення за топографічними ділянками, а відповідно і поява підсиду та нерівномірне зоління. Це зумовлено біологічною активністю цибулин волосу, яка впливає на стан епітеліальних клітин, що оточують їх і визначає співвідношення нерозвинених, пасивних і активних волосинок та міцність закріплення волосяного покриву в дермі. У зв'язку з цим виникає потреба розробки ефективнішої технології ВЗП зі збереженням волосу, що забезпечувала б прискорене обводнення сировини, отримання якісного напівфабрикату для подальшого виробництва шкір широкого асортименту і відповідала б підвищеним екологічним вимогам.

Розробка універсальної технології двостадійного зневолошування—зоління з утилізацією волосу (ДСЗ-У) вимагає прискореного зневолошу-

вання сировини. Цьому сприяє використання ефективних поверхневих і біологічно-активних речовин. При цьому створюються сприятливі умови для транспортування хімічних реагентів, глибокого поділу фібрилярної структури колагену, підвищеної рухливості структурних елементів дерми, формування пластичної структури голини і ефективного використання сировини.

В основу розробленої універсальної технології зневолошування–зоління, насамперед чорно-білих шкір, покладено вирішальне значення послідовності дозованого використання хімічних матеріалів для прискореного зневолошування–зоління сировини [32, 33]. Амінно-кальцієво-сульфідне зневолошування проводилось у технологічному розчині після другого відмочування сировини, що містить у лужному середовищі ферментний препарат Basozym S-20 і 0,2 % гідросульфіту натрію від маси сировини. При цьому обробку суспензією $\text{Ca}(\text{OH})_2$ здійснюють в дві стадії, за додавання на першій стадії амінів, а на другій – сульфідів натрію.

Відмочування сировини у лужному середовищі з ферментним препаратом та постадійне додавання суспензії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з амінами в досліджених межах (табл. 2.21) сприяє звільненню від ліпідів міжклітинних шляхів дифузії реагентів до цибулин волосу і базальної мембрани, руйнуванню міжклітинних зв'язків та відокремленню волосу і епідермісу від дерми, що забезпечує підвищення міцності отриманого волосу порівняно з вапняно-формальдегідною імунізацією стержня волосу [21].

Витрата хімічних матеріалів згідно з варіантом обробки 4 незабезпечує відокремлення волосу і епідермісу від дерми, а виконання технології за п'ятим варіантом призводить до втрати стійкості волосу до дії лугу і зниження його міцності.

Отримані результати обробки сировини за варіантами 1-3 дають можливість проводити технологічний процес з утилізацією волосу з підвищеними показниками стійкості волосу до дії лугу і міцності в 1,5-1,9 рази порівняно з технологією вапняно-формальдегідної імунізації стержня волосу (табл. 2.9). При цьому найбільш раціональною обробкою є 1 варіант, оскільки дає можливість отримувати волос більшої міцності й стійкості до дії лугу при дещо меншій витраті хімічних матеріалів.

**Таблиця 2.21 – Витрата хімічних матеріалів
і властивості волосу**

Процес: матеріал, % від маси сировини. Показник	Варіант обробки				
	1	2	3	4	5
Відмочування:					
карбонат натрію	0,25	0,50	0,55	0,40	0,60
ферментний препарат Basozym S-20	0,25	0,30	0,35	0,20	0,40
ПАР Савенол NWP	0,15	0,20	0,25	0,10	0,30
Зневолошування:					
гідроксид кальцію (1 стадія)	0,25	0,30	0,35	0,20	0,40
амінний препаратом Mollescal-LS	0,9	1,0	11,1	0,7	1,3
гідроксид кальцію (2 стадія)	0,9	1,0	1,1	0,7	1,3
гідросульфід натрію	0,6	0,7	0,8	0,5	0,9
сульфід натрію	0,55	0,60	0,65	0,50	0,70
Стійкість волосу до дії лугу, %	96,5	95,0	94,0	97,0	91,5
Міцність волосу, МПа	156	150	130	160	100
Період послаблення зв'язку волосу з дермою, хв	140	120	95	360	90

Результати дослідження властивостей голини, отриманої з білих (варіант 1) і чорних (варіант 2) ділянок чорно-білих шкір, оброблених технологічним розчином складу за першим варіантом, наведені в табл. 2.22. Відібрані зразки належать до чепрачної ділянки ялівки середньої. Наведені дані свідчать про глибший поділ елементів структури білих ділянок голини. На це вказують дещо нижчі значення температури зварювання голини, ФТС і вищі показники ступеня бубняви та пористості при практично однаковому вмісті в голині азоту і оксипроліну.

Порівняно з раніше існуючою технологією, яка відрізняється значною тривалістю і суттєво більшим вмістом екологічно шкідливих речовин у відпрацьованому розчині, розроблена технологія дає можливість отримувати голину з нижчим ступенем бубняви і вищою пористістю.

Більші відмінності спостерігаються для зразків голини, отриманих за новою і раніше діючою технологіями ВЗП. Зниження температури зварювання зразків голини з чорних шкір, оброблених за раніше діючою технологією, може свідчити про вплив лужного середовища і температури

процесу на бубняву і структурний стан голини, отриманої за універсальною технологією. Підтвердженням цьому є зниження пористості й підвищення показника ФТС, що вказує на дещо меншу «розпушеність» мікрофібрилярної структури колагену дерми.

Таблиця 2.22 – Фізико-хімічні показники зеленої голини з сировини чорно-білого забарвлення

Показник	Варіант технології ВЗП		
	нової		ОСЗ-Р
	1	2	
Тривалість зневолошування–зоління, год	18,0	18,0	44,5
Температура процесу, °С	26-28	26-28	20-22
Температура зварювання, °С	53	55	52
Ступінь бубняви, %	19,0	18,0	25,0
Пористість, %	58	56	53
ФТС, хв	54	57	58
Виплавлення желатину, %	1,8	1,7	1,8
Вміст, %, загального азоту	18,40	18,38	18,05
оксипроліну	12,78	12,76	12,66
гексоз	0,42	0,44	0,48
Концентрація у відпрацьованому розчині, г/дм ³ ,			
– сульфідів	4,5	4,7	8,0
– гідроксиду кальцію	3,9	4,1	16,0
– кератину	0,3	0,6	19,0

Наведені дані свідчать також про екологічні переваги нової технології. Так, у відпрацьованих розчинах порівняно з традиційною технологією суттєво зменшується вміст сульфідів, особливо гідроксиду кальцію, який відкладається у комунікаціях і виводить їх з експлуатації.

Таким чином, проведені дослідження впливу складу відмочувально-зольних робочих розчинів на фізико-хімічні властивості голини і волосу показали незначну відмінність у величинах визначених показників білих і чорних ділянок сировини при обробці за розробленою універсальною технологією, що має меншу тривалість процесів порівняно з існуючою раніше. Новітня технологія з утилізацією волосу дає можливість порівняно з раніше діючою технологією ефективно проводити зневолошувально-

зольні процеси сировини будь-якого забарвлення при зменшенні більше як удвічі тривалості обробки, суттєво меншому вмісті токсичних речовин у відпрацьованих розчинах. Збереження волосу дає можливість практично усунути вміст кератину в промислових стоках, якщо взяти до уваги їх розбавлення відпрацьованими розчинами, що надходять від подальших процесів виробництва шкіри.

Для ефективного впровадження універсальної технології двостадійного зоління з утилізацією волосу у промисловість проведено подальші дослідження шкір чорного кольору і оптимізація нової технології.

Для постановки експерименту використано 20 дослідних партій по 8 зразків у кожній розміром 150×160 мм товщиною 3,0-3,5 мм, які отримані з чепрачної топографічної ділянки двох шкір бичини легкої мокросоленого консервування. При цьому зразки комплектувались у партії за методом асиметричної бахроми [34-36]. Підшкірна клітковина досліджуваних шкір видалялась на стругальній машині, а обробку всіх зразків закінчували хромовим дубленням за існуючою технологією на АТ «Чинбар». Після пролежування і віджимання зразки двоїлись на товщину 1,5 мм і доводились до готового матеріалу за виробничою технологією еластичної шкіри [35].

Для обмеження кількості факторів при оптимізації процесів зневолошування–зоління досліджено [36, 37] вплив співвідношення сульфідів і гідросульфідів натрію на ефективність зневолошування за другим варіантом обробки. Отримані дані свідчать про доцільність використання сульфідів у співвідношенні 1/1 (табл. 2.23). Збільшення витрати сульфідів натрію викликає надмірну бубняву, що неодмінно призводить до втрати площі шкіри, а його зменшення – до неповного зневолошування і недостатньої бубняви.

Оптимізація хіміко-технологічних процесів з кількома вихідними змінними починається шляхом розв'язання задачі з одним критерієм і відповідними обмеженнями. З цією метою залежно від геометрії поверхні відгуку та характеру обмежень для оптимізації рекомендується використовувати методи невизначених множників Лагранжа, лінійного і нелінійного програмування, рідж-аналізу та ін. Однак при цьому виникають труднощі, пов'язані з пошуком умовного екстремуму, наприклад на

основі невизначених множників Лагранжа в зв'язку з потребою розв'язання системи нелінійних рівнянь.

Таблиця 2.23 – Вплив гідросульфиду натрію на Зневолошування–зоління шкір ВРХ

Співвідношення $Na_2S:NaHS$ за S^{2-}	Ступінь бубняви, %	Зневолошування
1 / 0	27,0	повне
0,75 / 0,25	24,0	повне
0,5 / 0,5	21,0	повне
0,25 / 0,75	17,0	неповне

Одним з найраціональніших способів розв'язання задачі оптимізації технологічного процесу, який має в основному кілька вихідних змінних, є використання багатокритеріального підходу, що базується на розрахунку узагальненої функції бажаності за отриманими математичними моделями [36]. Такий підхід дає можливість установити оптимальний режим досліджуваного процесу з урахуванням вимог до використаних вихідних змінних. При цьому узагальнений критерій оптимізації розраховується на основі функції Харінгтона Y^* . У загальному вигляді задача оптимізації полягає в знаходженні таких значень параметрів технологічного процесу, які б відповідали компромісним і бажаним величинам вихідних змінних:

$$Y^* = F[y_j(x_i)], \quad (i = 1, 2, \dots, k; j = 1, 2, \dots, m),$$

де F – функціонал Харінгтона, k – кількість факторів, m – кількість залежних змінних.

Для отримання математичних моделей процесів зневолошування–зоління технологічними факторами, що впливають на цей процес, вибрано загальну витрату сульфідів у рівних співвідношеннях сульфиду і гідросульфиду натрію в перерахунку на аніон S^{2-} (X_1 , % маси сировини), а також витрату гідроксиду кальцію в перерахунку на катіон Ca^{2+} (X_2 , % маси сировини) і тривалість зоління (X_3 , год).

Ефективність процесу визначалась за витратою сировини на 1 м² шкіри y_1 (кг/м²); ступенем бубняви голини y_2 (% маси парної сировини); видовженням при напруженні 9,8 МПа y_3 (%).

Багатокритеріальна оптимізація процесу зоління сировини полягає в реалізації спочатку повного факторного експерименту типу 2^3 , побудови його до ротатбельного плану Бокса-Хантера другого порядку з 6 експериментальними точками в центрі плану і зірковим плечем 1,682 та проведення статистичного аналізу математичних моделей виду

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 \quad (2.2)$$

з використанням програми сайту <http://mnk-online.narod.ru>. Пошук оптимуму процесу зоління проводили за методом сканування з використанням функції бажаності.

Для отримання регресійних рівнянь залежності $\hat{y}_j = f(x_i)$ при $i = 3$ встановлено нульовий рівень вибраних факторів та їх інтервал варіювання (табл. 2.24). Результати експерименту за центральним композиційним ротатбельним планом (ЦКРП) наведено в табл. 2.25.

Таблиця 2.24 – Параметри плану експерименту

Найменування	Натуральні значення факторів		
	X_1	X_2	X_3
Нульовий рівень	0,74	1,19	12
Інтервал варіювання	0,2	0,22	4

Після обробки експериментальних даних з довірчою ймовірністю 0,95 отримано адекватні математичні моделі процесу зоління сировини ВРХ:

$$\hat{y}_1 = 6,51346 - 6,727833 \cdot 10^{-2} x_1 - 0,1053295 x_2 - 0,116352 x_3 + 0,127792 x_1^2 + 0,0480732 x_2^2 + 0,1012196 x_3^2; \quad (2.3)$$

$$\hat{y}_2 = 20,89248 + 2,647162 x_1 + 1,714939 x_2 + 2,817191 x_3 + 0,3600024 x_1^2 + 0,3600043 x_2^2 - 0,525766 x_3^2; \quad (2.4)$$

$$\hat{y}_3 = 34,45781 + 3,825634 x_1 + 5,074461 x_2 + 5,150681 x_3 - 3,56452 x_1^2 - 2,324439 x_2^2 - 3,210208 x_3^2, \quad (2.5)$$

де $\hat{y}_j$ – прогнозовані значення вихідної змінної за j моделлю.

Оскільки отримані моделі містять квадратичні ефекти і не можуть мати одного рішення, то доцільно порівняти однофакторні функції $\hat{y}_{\min}$ і $\hat{y}_{\max}$, побудовані в двох експериментальних варіантах. Для цього в розра-

Таблиця 2.25 – План експерименту і отримані вихідні змінні

Номер*	Значення факторів процесу						Вихідна змінна		
	кодовані x_i			натуральні X_i					
	x_1	x_2	x_3	X_1	X_2	X_3	y_1	y_2	y_3
1	-1	-1	-1	0,54	0,97	8	7,21	14	12
2	+1	-1	-1	0,94	0,97	8	6,93	19	18
3	-1	+1	-1	0,54	1,41	8	6,78	17	21
4	+1	+1	-1	0,94	1,41	8	6,71	23	27
5	-1	-1	+1	054	0,97	16	6,98	20	20
6	+1	-1	+1	0,94	0,97	16	6,67	25	26
7	-1	+1	+1	0,54	1,41	16	6,72	24	29
8	+1	+1	+1	0,94	1,41	16	6,63	29	38
9	-1,682	0	0	0,4036	1,19	12	6,87	17	19
10	+1,682	0	0	1,0764	1,19	12	6,77	26	34
11	0	-1,682	0	0,74	0,81996	12	6,74	19	21
12	0	+1,682	0	0,74	1,56004	12	6,45	24	39
13	0	0	-1,682	0,74	1,19	5,272	7,03	15	17
14	0	0	+1,682	0,74	1,19	18,728	6,46	23	38
15	0	0	0	0,74	1,19	12	6,57	20,5	34
16	0	0	0	0,74	1,19	12	6,44	21,5	35
17	0	0	0	0,74	1,19	12	6,5	21	37
18	0	0	0	0,74	1,19	12	6,45	20	35
19	0	0	0	0,74	1,19	12	6,55	21,5	32
20	0	0	0	0,74	1,19	12	6,59	21	33

Примітка. * Експериментальна точка

хунковій точці $\hat{y}_{\min}$ з координатами $x_{1\min}, \dots, x_{i\min}, \dots, x_{n\min}$ один фактор послідовно приймався як змінний, а решта – постійними; те саме в розрахунковій точці $\hat{y}_{\max}$. При цьому ранжування ведеться за найбільшим розмахом Δy однофакторних залежностей у межах дослідженої ділянки факторного простору в обох зонах. Після послідовного табулювання однофакторних залежностей у розрахункових точках мінімального і максимального значень вихідної змінної з фіксацією решти параметрів на

відповідних екстремальних рівнях отримуємо графіки в координатах y_j – x_i (рис. 2.16).

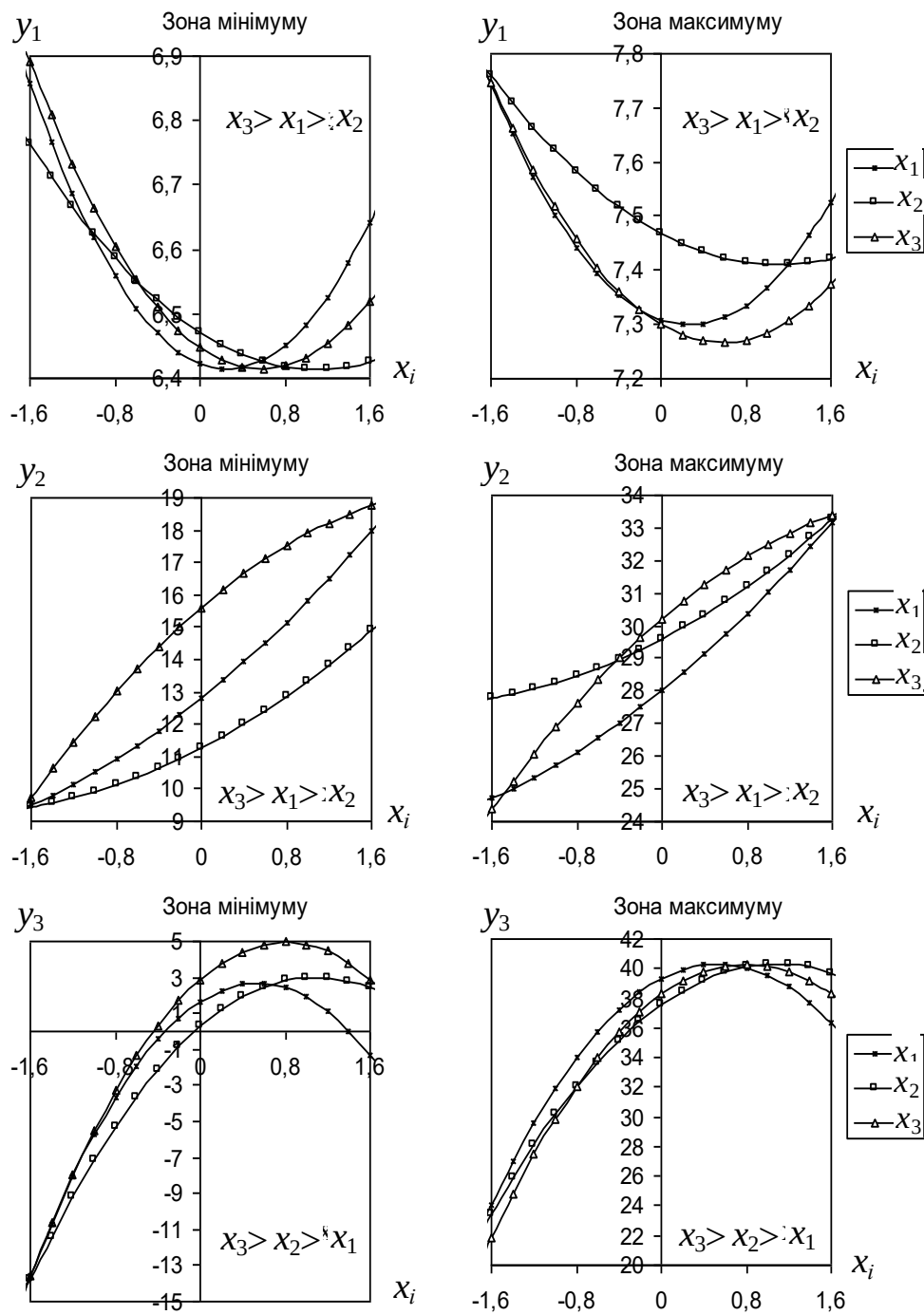


Рисунок – Ранжирование факторов по степени впливання на вихідну змінну

Як видно з рисунку, за умов експерименту як у зоні мінімуму, так і в зоні максимуму найбільший вплив на вихідні змінні чинить тривалість зоління; найменший вплив на витрату сировини та ступінь бубняви – витрата гідроксиду кальцію, а на видовження шкіри при напруженні 9,8 МПа – витрата сульфідів натрію.

Оцінку одночасного впливу досліджених факторів на вихідну змінну проводимо на основі загальних моделей другого порядку, з яких отримуємо квазіоднофакторні залежності від x_i виду

$$W_i = (b_i + b_{ij}x_j)x_i + b_{ii}x_i^2, \quad (2.6)$$

тобто кожна отримана «вирізка» із повної поліноміальної моделі містить тільки ефекти з індексом щодо фактора, що аналізується. При цьому вплив кожного фактора доцільно провести порівняльним аналізом однофакторних залежностей $W_i = f(x_i)$, стабілізуючи решту факторів на нижньому, нульовому і верхньому рівнях. Так, для вихідної змінної y_1 будемо мати:

$$W_1 = -6,727833 \cdot 10^{-2} x_1 + 0,127792 x_1^2; \quad (2.7)$$

$$W_2 = -0,1053295 x_2 + 0,0480732 x_2^2; \quad (2.8)$$

$$W_3 = -0,116352 x_3 + 0,1012196 x_3^2. \quad (2.9)$$

За результатами табулювання залежностей (2.7-2.9) з кроком $\Delta x = 0,2$ в діапазоні $-1,68 \leq x_i \leq +1,68$ побудовано графічні залежності (рис. 2.17).

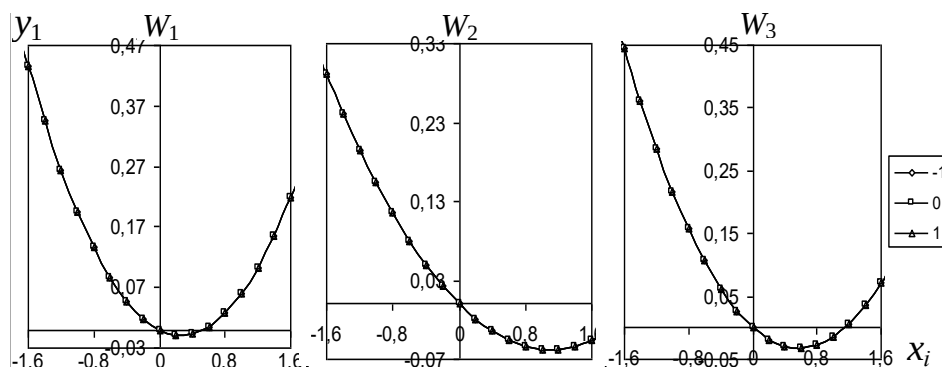


Рисунок 2.17 – Ступінь впливу кожного з факторів на вихідну змінну

Аналіз поданої інформації показує, що всі фактори незалежно один від одного однозначно впливають на витрату сировини, причому для зменшення її витрати на одиницю площі шкіри процес необхідно проводити в позитивній ділянці факторного простору.

Для визначення оптимальних параметрів процесу зоління на основі технологічних вимог, що пред'являються до вихідних змінних, було проведено оптимізаційний пошук за допомогою узагальненої функції бажаності, отриманої за регресійними рівняннями у кодованій формі. Відповідно до такого підходу для отримання оптимального вектора управління процесом встановлено обмеження на вихідні змінні, які

відповідають найгіршому і найкращому значенню: y_1 – 6,58 і 6,47 кг сировини / м² шкіри, y_2 – 21,5 і 20,5 % маси сировини, y_3 – 32 і 37 % початкової довжини зразків. Оптимальні параметри процесу зоління, що досліджується, отримані при визначенні максимуму узагальненої функції бажаності за методом сканування з точністю пошуку 0,01 в інтервалі –1,68-1,68 за усіма факторами. Значення функції бажаності D в оптимальній точці дорівнює 0,6216541, кількість обчислень значень функції – 37 933 056.

Стабілізуючи один фактор на оптимальному рівні, а вихідні змінні в діапазоні їх технологічних значень від мінімуму до максимуму, можна отримати компромісну ділянку, а будуючи ізолінії функції бажаності – оптимальну ділянку проведення процесу. Так, наприклад, при стабілізації фактора x_3 на оптимальному рівні $-6,000126 \cdot 10^{-2}$, отримано оптимальну ділянку проведення процесу зоління (рис. 2.18).

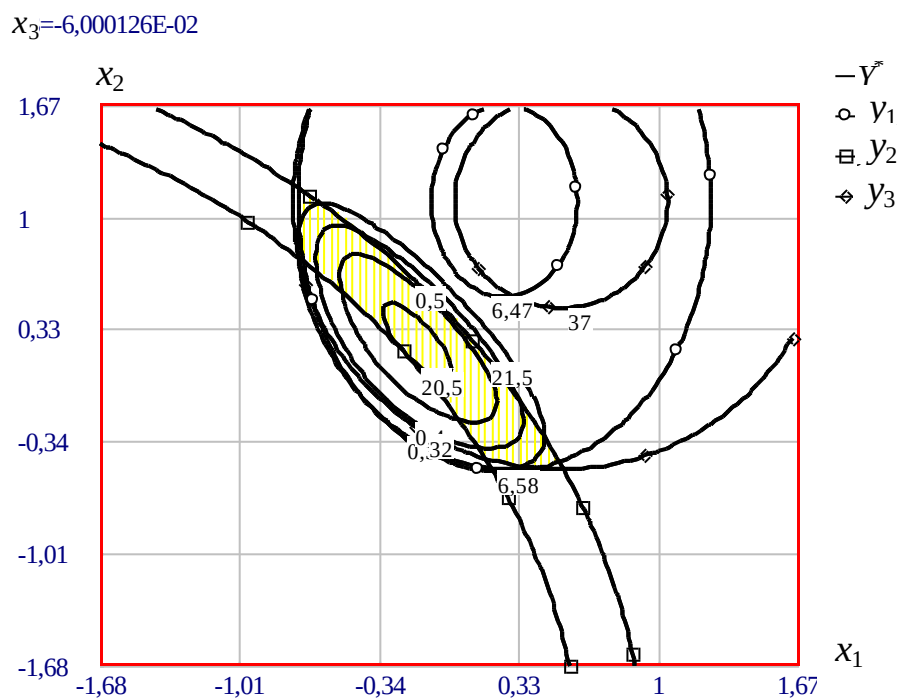


Рисунок 2.18 – Оптимальна ділянка проведення процесу зоління

Вектор управління технологічним процесом міститься у точці з координатами³: $X_1 = 0,71$ і $X_2 = 1,25$ % маси сировини, відповідно для іонів S^{2-} і Ca^{2+} , $X_3 = 11,76$ год. При цьому вихідні змінні мають значення: $y_1 = 6,51$ кг сировини / м² шкіри; $y_2 = 20,8$ % маси парної сировини; $y_3 = 34,6$ %

³ У кодованих значеннях факторів: $x_1 = -0,1600013$; $x_2 = 0,2699988$; $x_3 = -6,000126 \cdot 10^{-2}$.

початкової довжини зразка при напруженні 9,8 МПа. Отримані результати оптимізації вказують на те, що витрату сировини можна зменшити на 4,7 %.

Таким чином, метод багатокритеріальної оптимізації з використанням комп'ютерної програми, апробовано на трудомісткій універсальній технології зоління шкіряної сировини, дає можливість досить точно установлювати значення параметрів цього процесу. За розробленим методом найменша витрата сировини великої рогатої худоби за помірної бубняви голини і раціонального видовження при напруженні 9,8 МПа досягається за витрати гідросульфиду 70 % та сульфиду натрію 72 %, гідроксиду кальцію – пушонки 70 %, відповідно % маси сировини: 0,89; 1,19; 3,30 і тривалості процесу зневолошування–зоління – 12,0 год.

Розроблена універсальна технологія зневолошування–зоління сировини ВРХ мокросоленого консервування [38] передбачає проведення відмочувально-зольних процесів у барабані Вулкан при постійній швидкості 6-7 хв⁻¹ для промивання і відмочування у два етапи при температурі 26-28 °С.

Промивання сировини виконується при витраті, мас. %: води – 100 і Na_2CO_3 – 0,25 протягом 30 хв. Після зливання відпрацьованого розчину в барабан вводять, мас. %: води – 80, неіоногенний ПАР Eusaron W – 0,15, карбонат натрію – 0,1 і процес триває 1 годину. Розчин зливається.

Відмочування 2 виконується при послідовному додаванні реагентів, мас. %: вода – 80, Na_2CO_3 – 0,4; неіоногенний ПАР – 0,2; через 30 хв додається ферментний препарат Basozim S-20 – 0,3, а через 2,5 год $NaHS$ – 0,2. Процес триває ще 1 год.

Зневолошування виконується на відпрацьованому розчині при поступовому додаванні, мас. %: $Ca(OH)_2$ – 0,3; амінний препарат Mollescal-LS – 1,0; через 1 год вміст $Ca(OH)_2$ збільшують до 1,3; $NaHS$ – до 0,9 і додають Na_2S – 0,6; через 1 год утилізується волос через сито барабана. Швидкість обертання барабана 2,0-2,5 хв⁻¹ періодична, хв.: спочатку – 30, через 0,5 год – 10 і при утилізації волосу – 30.

Зоління проводиться після доведення температури розчину до 28-29 °С водою з витратою 20 мас. % і подальшим додаванням у барабан Na_2S і $Ca(OH)_2$ відповідно 0,6 і 2,0 мас. %. Загальна тривалість процесу зоління 10 год. Режим обертання барабана періодичний, хв: протягом

першої години – 30, другої – 10, у наступні години – по 5, перед завершенням процесу – 30.

Отриману голину двічі промивають з витратою води по 100 мас. % при поступовому зниженні температури до 20-22 °С в кінці обробки. Тривалість кожного промивання – 15 хв. Обертання барабана неперервне при швидкості 2,0-2,5 хв⁻¹.

Отримана голина надходить на подальші технологічні обробки.

Таким чином, розроблено універсальну технологію двостадійного зоління сировини великої рогатої худоби з утилізацією волосу, що полягає у поступовому підвищенні концентрації хімічних матеріалів у робочому розчині, суміщенні стадій технологічної обробки і регульованому впливі на структуру колагену дерми фізико-хімічних факторів. Новітня технологія забезпечує отримання голини помірної бубняви з ефективним використанням сировини і виробництвом напівфабрикату Wet-blue [39-41] для широкого асортименту шкіряних матеріалів.

2.3 Порівняльний аналіз розроблених технологій

При розробці новітніх технологій шкіряного виробництва поряд з якістю і собівартістю продукції набуває великого значення екологічна безпека процесів. Досить зазначити, що за даними Держкомстату України об'єм стічних вод, які скидають підприємства з виробництва шкіри та хутра у водоймища (в основному р. Дніпро та його притоки), становить 6,528 млн. м³/рік. При цьому відпрацьовані технологічні розчини можуть містити: сульфіді, сполуки хрому, алюмінію, цирконію, титану, хлориди, феноли, синтетичні барвники, сульфати, ПАР тощо.

У зв'язку з цим при визначенні пріоритетності технологій поряд з економічним обґрунтуванням екологічний чинник набуває особливого значення. Усі розроблені технології порівняно з раніше існуючою (табл. 2.26) відрізняються суттєвим зменшенням витрат екологічно шкідливих хімічних реагентів, у першу чергу сульфідів, скороченням витрат гідроксиду кальцію і води. Так, технологія ДСЗ-Т не передбачає використання сульфідів, а витрату гідроксиду кальцію зменшено у 2,5 рази. Безвапняна технологія ДСЗ-К хоча і є

тривалішою порівняно з іншими новими, разом з тим її тривалість зменшена в 1,8 рази порівняно з раніше існуючою.

Таблиця 2.26 – Характеристика технологій відмочувально-зольних процесів переробки мокросолоної сировини ВРХ

Показник	Технологія					
	ОСЗ	ДСЗ-І	ДСЗ-К	ДСЗ-Т	ДСЗ-У	ОСЗ-Р
Матеріаловитрати, кг/т,	58,5	62,5	60,0	60,5	78,0	129,3
у т.ч.: $Na_2S + NaSH$	20,0	20,0	2,0*	—	12 + 9,0*	29,5
$Ca(OH)_2$	24,0	30,0	—	32	33,0	80,8
$NaOH$	—	—	16,0	—	—	—
каолін КН-77	—	—	10,0	—	—	—
Витрата води, м ³ /т	5,0	4,2	5,0	5,0	4,8	11,5
Тривалість загальна, год	19,0	20,0	27,0	20,0	19,0	44,5
– відмочування	6,0	5,0	5,0	5,5	5,0	8,5
– зоління	12,0	14,0	20,0	13,5	13,0	34,0
– промивання	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0
Вміст у відпрацьованому розчині, г/дм ³ : Na_2S	4,3	4,8	—	—	4,6	8,0
$Ca(OH)_2$	3,6	4,0	—	4,1	4,2	16,0
$NaOH$	—	—	3,1	—	—	—
кератину	19,0	0,8	0,9	1,2	0,5	19,0
Споживання енергії:						
електричної, кВт/т	22,7	18,6	21,9	19,8	20,6	38,3
теплової**, МДж/т	–172,2	–195,7	–240,2	–185,6	–199,92	—

Примітка. * Гідросульфід натрію; ** Порівняно з раніше існуючою технологією

Отже, розроблені технології за всіма найважливішими технологіко-економічними та екологічними показниками суттєво перевершують раніше існуючу технологію. За витратою матеріалів привабливою є технологія одностадійного зоління, однак за вмістом токсичних речовин у відпрацьованих розчинах вона суттєво поступається розробленим технологіям двостадійного зоління.

Порівняльний аналіз розроблених технологій можна провести з урахуванням індексу якості продукції, самих технологій та їх економіко-екологічних показників.

2.3.1 Пріоритетність технологій по якості продукції

Аналіз особливостей виробничого процесу на підприємствах, які виробляють шкіряні й хутрові матеріали, багатофакторність технологічного процесу вимагають нових підходів до обґрунтування управлінських рішень при виборі тієї чи іншої технології виробництва, що особливо важливо при впровадженні нових науково-технічних розробок [42].

Перед підприємствами шкіряної галузі виникла об'єктивна потреба вибору технологій виробництва, які найбільше б відповідали вимогам екологічно орієнтованого розвитку. Разом з тим серед стратегічних завдань кожного підприємства залишаються також і завдання забезпечення та підвищення рівня якості та конкурентоспроможності продукції, що потребує від підприємства формування конкурентної стратегії, належним чином обґрунтованої та адекватної його можливостям у конкретних умовах. Ефективність будь-якої технології можна оцінити через систему факторів, що характеризують її якість, трудомісткість, енергомісткість, ступінь механізації та автоматизації виробничих процесів, санітарно-гігієнічні умови праці та екологічну чистоту.

Індекс якості продукції визначається як відношення комплексних показників якості продукції, отриманої за новою і раніше існуючою технологією на основі теорії бажаності з урахуванням значень одиничних показників та їх вагомості під кутом зору експертної оцінки. При цьому враховуються перспективні значення натуральних показників, що відповідають безрозмірним базовим значенням шкали бажаності.

Комплексний показник якості відносно рівня бажаності визначається шляхом адитивного згортання одиничних показників [43]:

$$r_j = \sum_{i=1}^n \alpha_i d_{ij}, \quad (2.10)$$

де r_j – комплексний показник якості при використанні j технології за групою показників надійності–довговічності; α_i – вагомість i одиничного показника якості; d_{ij} – значення i одиничного показника якості за шкалою бажаності при використанні j технології; n – кількість одиничних показників.

Показник бажаності d як безрозмірна характеристика якості може змінюватись у межах від 0 до 1 і визначається експоненціальною функцією за допомогою допоміжних безрозмірних показників властивостей продукції y за такими формулами [44]:

$$d_{ij} = \exp(-\exp(-y_i)); \quad (2.11)$$

$$y_i = -\ln(-\ln d_{ij}) = a_0 + a_1 x_i, \quad (2.12)$$

де y_i і x_i – безрозмірні й натуральні значення одиничного показника якості продукції; a_0 і a_1 – коефіцієнти, які залежать від вибору базових значень одиничних показників якості, виходячи з граничних значень показників бажаності для двох градацій якості – задовільно і відмінно та відповідних їм безрозмірних значень y_i , а також розмірних показників x_i , що обраховуються із системи рівнянь:

$$\begin{cases} 0 = a_0 + a_1 x_z; \\ 1,53 = a_0 + a_1 x_{\delta}, \end{cases} \quad (2.13)$$

де x_z і x_{δ} – натуральні значення показника якості відповідно для задовільної ($d = 0,37$; $y = 0$) та відмінної якості продукції ($d = 0,80$; $y = 1,53$).

Значення індексу якості напівфабрикату можна одержати за співвідношенням:

$$i_{j/m} = \frac{r_j}{r_m}, \quad (2.14)$$

де $i_{j/m}$ – індекс відносного рівня нової j технології порівняно з раніше існуючою; r_j і r_m – комплексні показники якості напівфабриката, отриманого за відповідною новою j (2.10) та раніше існуючою технологією.

Для визначення індекса якості напівфабрикату, який отримується після відмочувально-зольних і дубильних процесів, чи готового матеріалу проводиться експертна оцінка в такій послідовності:

- підготовка анкети для опитування з довільним розташуванням показників, що впливають на якість;
- власне опитування; показники якості продукції ранжуються експертами;
- математична обробка результатів анкетування за існуючими методиками.

На першому етапі експертної оцінки сформована і включена в анкети відповідно до вимог Державного стандарту група показників, які мають вирішальне значення для визначення якості продукції, отриманої при використанні різних відмочувально-зольних технологій (табл. 2.27). Для ранжування показників якості сформовано групу експертів з 9 осіб – спеціалістів Київського шкіряного заводу АТ «Чинбар», кафедр технології шкіри та хутра, технології виробів із шкіри та матеріалознавства Київського національного університету технологій та дизайну.

**Таблиця 2.27 – Показники надійності-довговічності
напівфабрикату Краст**

Показник		Рівень показників якості шкіри за							
		технічною літературою		технологією					
№	Вид деформації : назва показника	з	в	ОСЗ	ДСЗ-І	ДСЗ-К	ДСЗ-Т	ДСЗ-У	ОСЗ-Р
1	Одновісна деформація: Напруження, МПа, при тріщині лицьового шару	15	39	18	21	19	26	29	17
2	Межа міцності, МПа	18	32	24	27	25	30	32	22
3	Видовження при напруженні 9,8 МПа, %	25	35	27	31	25	25	35	23
4	Сферична деформація: Межа міцності, Н, шкіри	450	660	510	530	490	510	660	480
5	лицьового шару	300	570	330	410	370	490	570	320
6	Меридіанне видовження, %, при тріщині лицьового шару	21	56	38	51	42	50	56	30
7	прориві шкіри	40	75	49	60	53	65	72	47
8	Жорсткість, сН	30	19	24	22	25	23	19	22
9	Пружність, %	50	60	53	57	52	51	59	56
10	Пухлинуватість, %	18	0	0	0	0	0	0	18

На другому етапі проводиться опитування експертів, які присвоювали мінімальний ранг найвпливовішому показникові, визначається узгодженість їх думок за коефіцієнтом конкордації, значення

якого стиновило 0,95 і ця гіпотеза підтверджена розрахунком критерію Пірсона χ^2 . Оскільки отримане значення критерію Пірсона ($\chi^2_{\text{розр}} = 59,95$) виявилося більшим за табличне ($\chi^2_{\text{табл}} = 21,67$) для 9 степенів вільності з довірчою ймовірністю $p = 0,99$, то думки експертів слід вважати узгодженими. Після підтвердження узгодженості експертних оцінок визначається вагомість одиничних показників, за якими оцінюється якість напівфабриката Краст і виділяється сукупність суттєвих показників (табл. 2.28).

Таблиця 2.28 – **Комплексні показники якості напівфабриката Краст**

Показник		Значення показника за теорією бажаності з урахуванням його вагомості відповідно до технології					
№	Вагомість α_i	ОСЗ	ДСЗ-І	ДСЗ-К	ДСЗ-Т	ДСЗ-У	ОСЗ-Р
1	0,05079	0,022237	0,025676	0,023401	0,030930	0,033719	0,021061
2	0,18095	0,107679	0,124493	0,113623	0,138212	0,145720	0,094854
3	0,14286	0,068407	0,095827	0,052555	0,052555	0,115046	0,036741
4	0,19365	0,101512	0,110803	0,091731	0,101512	0,155947	0,086694
5	0,14603	0,062812	0,085427	0,074534	0,103864	0,117599	0,059797
6	0,06667	0,041436	0,050923	0,044721	0,050314	0,053690	0,033954
7	0,01905	0,009702	0,012552	0,010811	0,013624	0,014883	0,009122
8	0,11429	0,074045	0,082276	0,069400	0,078338	0,092038	0,082276
9	0,00635	0,003376	0,004508	0,003041	0,002692	0,004934	0,004259
10	0,07937	0,063917	0,063917	0,063917	0,063917	0,063917	0,029199
Комплексний показник r_j		0,56	0,67	0,55	0,64	0,80	$r_m = 0,46$
За шкалою бажаності		0,37-0,63	0,63-0,80	0,37-0,63	0,63-0,80	0,80-1,00	0,37-0,63
Оцінка якості		Задо- вільно	Добре	Задо- вільно	Добре	Відмінно	Задо- вільно
Індекс якості $^3_{j/\partial}$		1,21	1,43	1,19	1,39	1,74	1,00

На третьому етапі визначаються рівні натуральних значень показників якості напівфабрикату для оцінок «задовільно» і «відмінно». При цьому, якщо показник відповідає вимогам стандартів на шкіру чи хутро, то він оцінюється «задовільно», а якщо показник перебуває на рівні останніх науково-технічних досягнень у виробництві за фактичними їх значеннями (табл. 2.27), то він набуває оцінки «відмінно». Далі кожен одиничний показник оцінюється за шкалою бажаності (табл. 2.28).

Як видно з даних табл. 2.28, рівень якості шкіряного напівфабрикату Краст залежить від використовуваної технології відмочування–зоління і характеризується комплексними показниками, що змінюються в інтервалі 0,55-0,80. При цьому шкала бажаності дає підстави перевести кількісні оцінки комплексних показників, які є об'єктивною характеристикою рівня якості продукції за групою показників надійності–довговічності, у такі якісні оцінки: «відмінно» забезпечується використанням технології ДСЗ-У; «добре» – технології ДСЗ-І та ДСЗ-Т; «задовільно» – така оцінка всіх інших технологій. При цьому комплексні показники якості напівфабриката, отриманого за розробленими технологіями, вказують на перевагу нових технологій перед раніше існуючою в 1,2-1,7 рази, що свідчить про їх пріоритетність.

Наведений підхід визначення комплексного показника якості продукції рекомендується нами для визначення якості напівфабриката Краст за групою показників надійності-довговічності та використання різних відмочувально-зольних технологій, як спосіб, який дає підстави найбільш об'єктивно оцінити велику кількість показників та визначити технологію, при застосуванні якої досягається найкращий результат за якістю.

Таким чином, розроблено методику визначення пріоритетності нової технології на основі теорії бажаності з урахуванням суттєвих показників і комплексного показника якості шкіряного матеріалу, отриманого за відповідною технологією. Аналіз розроблених технологій показав, що найбільш пріоритетною для виробників шкіри є технологія двостадійного зоління ДСЗ-У, оскільки її застосування дає можливість досягти найкращих результатів за рівнем якості продукції, який є вищим в 1,7 рази порівняно з раніше існуючою технологією.

2.3.2 Економіко-екологічний аналіз нових технологій

Розробка нових екологічно орієнтованих технологій шкіряного і хутрового виробництва передбачає зниження негативного впливу на довкілля, використання сучасних методів розв'язання виробничих та управлінських завдань на основі ефективного застосування ресурсо-виробничого потенціалу шляхом впровадження інноваційних природо-, енерго-, ресурсозберігаючих, безвідходних чи маловідхідних технологій екологічно орієнтованої організації виробничих процесів на основі технічного переозброєння виробництва [45, 46]. У зв'язку з цим перед підприємствами шкіряної галузі постало завдання здійснення економіко-екологічної оцінки розроблених технологій, зокрема відмочувально-зольного виробництва, та вибору такої методики, яка найкращим чином відповідає б меті й пріоритетам діяльності підприємства на сучасному етапі.

Розроблені відмочувально-зольні технології одностадійного і двостадійного зольння досліджені [43, 47] з метою вибору найоптимальнішої з точки зору досягнення економічних та екологічних результатів для подальшого впровадження на підприємствах шкіряної промисловості.

Для економіко-екологічної оцінки ефективності нових технологій виробництва шкіри розроблені методике, яка складається з таких етапів. *На першому етапі* проводиться аналіз відносного рівня ресурсоємності нових технологій. На основі інформації про витрати матеріальних та енергетичних ресурсів на 1 т сировини розраховуються одиничні q_{ij} відносного рівня їх ресурсоємності (табл. 2.29) за формулою:

$$q_{ij} = \frac{p_{ij}}{p_i^{pi}} \quad (2.15)$$

де p_{ij} і p_i^{pi} – витрата i матеріалу у натуральних одиницях на 1 т сировини за новою і раніше існуючою технологіями відповідно.

Одиничні показники відносного рівня якості технологій q_{ij} (табл. 2.30) свідчать про перевагу j технології над раніше існуючою. Комплексні показники відносного рівня ресурсоємності технологій R_j (табл. 7.4) визначаються за формулою:

$$R_j = \sum_{i=1}^m \alpha_i q_{ij}. \quad (2.16)$$

де α_i – вагомість i показника ресурсоємності j технології.

Таблиця 2.29 – Витрати матеріальних ресурсів та електричної енергії на 1 т сировини при використанні відмочувально-зольних технологій

Технологія	Витрати ресурсів на 1 т сировини			
	сульфіду натрію, кг	гідроксиду кальцію, кг	води, м ³	енергії, кВт
ОСЗ	20,0	24,0	5,0	22,7
ДСЗ-І	20,0	30,0	4,2	18,6
ДСЗ-У	21,0	33,0	4,8	20,6
ОСЗ-Р	29,5	80,8	11,5	38,3

Мінімальне значення показника R_j свідчить про перевагу нової технології над існуючою раніше за рівнем ресурсоємності. Як видно з даних табл. 2.30, пріоритетною за рівнем ресурсоємності є технологія ОСЗ, комплексний показник відносного рівня ресурсоємності якої має мінімальне значення. Порівняно з цим комплексні показники відносного рівня ресурсоємності для технологій ДСЗ-І, ДСЗ-У і ОСЗ-Т – мають вищі значення, на %: відповідно 6, 14 і 105. Це свідчить про те, що технологія ОСЗ є найресурсощаднішою серед розроблених.

На другому етапі досліджень проводиться ранжування альтернативних технологій. Кожній технології привласнюється ранг у порядку зменшення пріоритетності під час прийняття рішення щодо їх виробничого застосування, враховуючи досягнення стратегії мети – мінімізація впливу на довкілля та зниження ресурсоємності (табл. 2.30).

Вагомість показників вмісту шкідливих речовин у відпрацьованому розчині визначено за методом рангової оцінки. Відомо, що сульфід натрію відноситься до другого класу небезпеки, а гідроксид кальцію – до третього. Деструктовані кератини, як і сульфід, відзначаються сильною токсичною дією на фауну водоймищ, тому під час розрахунків кератин, як і сульфід натрію, відносили до другого класу небезпеки. З наведених у табл. 2.31 даних видно, що найвагомішими є такі речовини, як сульфід натрію та кератин, тобто речовини найвищого поміж досліджуваних класу небезпеки.

Таблиця 2.30 – Розрахунок одиничних та комплексних показників ресурсоемності відмочувально-зольних технологій

Матеріал і показник	Технологія			
	ОСЗ	ДСЗ-І	ДСЗ-У	ОСЗ-Р
Сульфід натрію p_{ij}	20,00	20,00	21,00	$p_i^{\delta^3} = 29,50$
α_i	0,47			
q_{ij}	0,68	0,68	0,71	1,00
Гідроксид кальцію p_{ij}	24,00	30,00	33,00	$p_i^{\delta^3} = 80,80$
α_i	0,48			
q_{ij}	0,30	0,37	0,41	1,00
Вода p_{ij}	5,00	4,20	4,80	$p_i^{\delta^3} = 11,50$
α_i	0,04			
q_{ij}	0,43	0,39	0,42	1,00
Енергія p_{ij}	22,70	18,60	20,60	$p_i^{\delta^3} = 38,30$
α_i	0,01			
q_{ij}	0,59	0,49	0,54	1,00
R_j	0,487	0,518	0,553	1,00

Таблиця 2.31 – Визначення вагомості показників впливу технології на природне середовище за класами небезпеки забруднювальних речовин

Забруднювальна речовина	Клас небезпеки	Ранг	α_i
Сульфід натрію	II	2	0,40
Гідроксид кальцію	III	1	0,20
Кератин	II	2	0,40
Разом	—	5	1,00

На цьому етапі визначається також вміст шкідливих речовин у відпрацьованому технологічному розчині (табл. 2.32).

**Таблиця 2.32 – Вміст шкідливих речовин
у відпрацьованому лужному розчині**

Технологія	Вміст в 1 дм ³ відпрацьованого розчину шкідливих речовин, г		
	сульфіду натрію	гідроксиду кальцію	кератину
ОСЗ	4,30	3,6	19,0
ДСЗ-І	4,80	4,0	0,8
ДСЗ-У	4,60	4,2	0,5
ОСЗ-Т	8,00	16,0	19,0

На третьому етапі визначається екологічність розроблених технологій на основі інформації про вміст шкідливих речовин у відпрацьованому розчині та їх вагомості.

Відповідно до запропонованої методики передбачається розрахунок відносних одиничних і комплексних показників щодо рівня ічної чистоти досліджуваних технологій (табл. 2.33) за співвідношеннями (2.15) та (2.16), але позначення в них набувають іншого змісту: q_{ij} – одиничні показники відносного рівня екологічної чистоти j технології; p_{ij} , $p_i^{\delta_3}$ – вміст i виду забруднювального хімічного матеріалу в 1 дм³ відпрацьованого розчину у разі застосування j нової і раніше існуючої технології відповідно; R_j – групові показники відносного рівня екологічної чистоти j технології; α_i – вагомість i виду забруднювального хімічного матеріалу.

Як видно з даних табл. 2.33, найліпшими з екологічної точки зору є технології ДСЗ-У та ДСЗ-І. Вони характеризуються набагато меншими значеннями комплексних показників відносного рівня екологічної чистоти порівняно з іншими двома, а саме: відповідно 0,293 і 0,307. При цьому розроблені ВЗТ розташовуються в ряд: ДСЗ-У > ДСЗ-І > ОСЗ > ОСЗ-Р зі зниженням екологічної чистоти в 1,5; 3,25 і 3,4 рази, що свідчить про їх підвищену шкідливість для довкілля порівняно з іншими та потребу заміни.

Проведені дослідження дають можливість впорядкувати технології, що аналізуються за їх пріоритетністю щодо досягнення поставленої

економіко-екологічної мети (табл. 2.34). З наведених даних видно, що при обґрунтуванні вибору технології виробництва необхідно враховувати пріоритети розвитку підприємства. Найперспективнішою під кутом зору досягнення економічної мети є технологія ОСЗ, а екологічної – ДСЗ-У.

Таблиця 2.33 – Розрахунок одиничних та комплексних показників відносного рівня екологічної чистоти відмочувально-зольних технологій

Забруднювальна речовина	Технологія			
	ОСЗ	ДСЗ-І	ДСЗ-У	ОСЗ-Р
Сульфід натрію p_{ij}	4,30	4,80	4,60	$p_i^{\delta^3} = 8,00$
α_3	0,4			
q_{ij}	0,538	0,6	0,575	1,00
Гідроксид кальцію p_{ij}	3,60	4,00	4,20	$p_i^{\delta^3} = 16,00$
α_3	0,2			
q_{ij}	0,225	0,25	0,263	1,00
Кератин p_{ij}	19,00	0,80	0,50	$p_i^{\delta^3} = 19,00$
α_3	0,4			
q_{ij}	1,00	0,042	0,027	1,00
R_j	0,660	0,307	0,293	1,00

Таблиця 2.34 – Ранжування технологій за зменшенням їх пріоритетності

Мета	Ранги			
	1	2	3	4
Економічна	ОСЗ	ДСЗ-І	ДСЗ-У	ОСЗ-Т
Екологічна	ДСЗ-У	ДСЗ-І	ОСЗ	ОСЗ-Т

Таким чином, у результаті проведеного аналізу нових технологій було розроблено методики їх економіко-екологічної ефективності. За розрахованими комплексними показниками якості шкіряного матеріалу, ресурсоемності та екологічної безпеки найперспективнішою є універсальна технологія двостадійного відмочування–зоління сировини великої рогатої худоби з утилізацією волосу, яка дає можливість виробляти

еластичний матеріал підвищеної якості при зменшенні на 70 % техногенного впливу на природне середовище порівняно з типовою технологією, що раніше використовувалась на АТ «Чинбар». Розроблені методики економіко-екологічної оцінки технологій можуть бути використані в інших сферах виробництва.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Данилкович А. Г. Технологія і обладнання шкіряно-хутрового виробництва : навчальний посібник / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук. – К. : Вища школа, 1995. – 186, [2] с.
2. Дифузійна теорія масообміну у виробництві шкіри. Загальні принципи постановки проблеми / В. І. Ліщук, В. В. Кострицький, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2009. – № 6. – С. 88-94.
3. Ліщук В. І. Структурно-технологічна модель волокнистої будови дерми шкур тварин / В. І. Ліщук, В. В. Кострицький, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2009. – № 5. – С. 180-185.
4. Ліщук В. І. Дифузійна теорія масообміну у виробництві шкіри. Моделювання процесу зоління шкіряної сировини / В. І. Ліщук, В. В. Кострицький, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2010. – № 1. – С. 201-209.
5. Ліщук В. І. Експериментальне моделювання процесу зоління зневолошеної сировини великої рогатої худоби / В. І. Ліщук // Вісник КНУТД. – 2010. – № 2. – С. 60-64.
6. Ліщук В. І. Фізико-хімічні аспекти формування структури голини / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2005. – № 2. – С. 59-68.
7. Лищук В. И. Влияние основных параметров отмочно-зольных процессов на качество голья / В. И. Лищук, А. Г. Данилкович, В. А. Журавский // Изв. вузов. Технол. лёгкой пром-сти. – 1990. – № 4. – С. 36-39.
8. Лищук В. И. Поглощение минеральных веществ дермой при золении / В. И. Лищук, А. Г. Данилкович, В. А. Журавский // Кожев.-обув. пром-сть. – 1991. – № 2. – С. 29-31.
9. Сакалова Г. В. Дослідження амінокислотного складу відпрацьованих зольних рідин / Г. В. Сакалова, В. І. Ліщук, В. А. Журавський // Вісник Технол. унів. Поділля. – 2001. – № 1. – С. 145-148.
10. Ліщук В. І. Деформаційні властивості голини і готової шкіри / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович // Легка пром-сть. – 2005. – № 2. – С. 51-53.
11. Ліщук В. І. Використання багатокритеріальної оптимізації для пошуку компромісної області процесу зоління / В. І. Ліщук, Т. Г. Войцеховська, А. Г. Данилкович // Легка промисловість. – 2007. – № 1. – С. 37-39.
12. Лищук В. И. Термостойкость голья для кож хромового дубления / В. И. Лищук, А. Г. Данилкович, В. А. Журавский // Изв. ВУЗов. ТЛП. – 1990. – № 6. – С. 35-38.

13. Данилкович А. Г. Технологія і обладнання шкіряно-хутрового виробництва : [навч. посіб.] / А. Г. Данилкович, В. І. Лищук. – [2 видан.]. – К. : Фенікс, 2007. – 310, [1] с.
14. Лищук В. И. Внедрение ресурсо- и трудосберегающей технологии на кожевенном предприятии в условиях новых методов хозяйствования / В. И. Лищук // Кожев.-обув. пром-сть. – 1990. – № 4. – С. 47-49.
15. Ліщук В. І. Особливості зоління мокросолоної сировини : зб. тез доповідей II Міжнародної наук.-практ. конфер. [«Сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра»], (Київ, 10-11 березня 2005 р.) / В. І. Ліщук // зб. тез доповідей конф. – К. : КНУТД. – 2005. – С. 10-11.
16. Ліщук В. І. Обґрунтування необхідності удосконалення типової технології зневолошування–зоління / В. І. Ліщук, Л. В. Стрембулевич // : зб. наук. праць III Міжнародної наук.-практ. конфер. [«Сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра»], (Київ, 27-28 квітня 2010 р.). – К. : КНУТД. – 2010. – С. 62-63.
17. Ліщук В. І. Проблема зневолошування шкур ссавців зі збереженням волосу / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, О. Г. Жигоцький // Вісник КНУТД. – 2005. – № 5. – С. 109-115.
18. Пат. 68772 А Україна, МПК⁷ С14С 1/06. Спосіб знешерстювання–зоління шкіряної сировини / Л. В. Стрембулевич, В. І. Ліщук, В. Й. Бехарський [та ін.] ; заявник і патентовласник Київський націон. унів. технологій та дизайну. – 2003109551 ; заявл. 23.10.03 ; опубл. 16.08.04, Бюл. № 8.
19. Лищук В. И. Влияние некоторых параметров отмочно-зольных операций на аминокислотный состав коллагена дермы / В. И. Лищук, Н. Н. Олейник // Изв. ВУЗов. ТЛП. – 1990. – № 3. – С. 45-48.
20. Стрембулевич Л. В. Дослідження амінокислотного складу волосу / Л. В. Стрембулевич, В. І. Ліщук, В. Й. Бехарський // Вісник КНУТД. – 2004. – № 4. – С. 63-66.
21. Ліщук В. І. Дослідження впливу формальдегіду на амінокислотний склад відпрацьованих зольних розчинів / В. І. Ліщук // Легка пром-сть. – 2005. – № 1. – С. 45-47.
22. Ліщук В. І. Екологічні аспекти зневолошування–зоління шкіряної сировини / В. І. Ліщук // Вісник Хмельницьк. націон. ун-ту. – 2005. – Ч. I. – № 5. – С. 103-106.
23. Стрембулевич Л. В. Дослідження взаємодії компонентів імунізаційного розчину з кератином волосу / Л. В. Стрембулевич, В. І. Ліщук, В. Й. Бехарський // Вісник КНУТД. – 2004. – № 1. – С. 46-49.
24. Вплив формальдегіду на цілісність і неушкодженість структури волосу в процесі зневолошування : тези II міжнар. наук.-практ. конф. [«Сучасні екологічно-безпечні технології виробництва шкіри та хутра»], (10-11 березня) / [Л. В. Стрембулевич, В. І. Ліщук, В. С. Твердохліб, В. Й. Бехарський] // Тези II міжнар. наук.-практ. конф. – К. : КНУТД. – 2005. – С. 14-15.

25. Оптимізація процесу зневолошування–зоління шкіряної сировини / [Л. В. Стрембулевич, В. І. Ліщук, В. Й. Бехарський, Г. В. Цеменко] // Легка пром-сть. – 2004. – № 1. – С. 41-42.
26. Сакалова Г. В. Вдосконалення безвапняного отримання голини / Г. В. Сакалова, В. І. Ліщук, В. А. Журавський // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 3. – С. 73-74.
27. Пат. 36801А Україна, МПК⁶ С 14 С 1/06. Спосіб обробки шкіряної сировини / Г. В. Сакалова, В. І. Ліщук, В. А. Журавський [заявник і патентовласник КНУТД]. – № 2000020733 ; заявл. 10.02.2000 ; опубл. 16.04.2001, Бюл. № 3.
28. Ліщук В. І. Застосування каоліну в технології зневолошування–зоління шкіряної сировини / В. І. Ліщук // Вісник КНУТД. – 2005. – № 4. – С. 41-46.
29. Ліщук В. І. Щодо ефекту пігментації волосяного покриву при зневолошуванні шкур великої рогатої худоби / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, О. Г. Жигицький // Легка пром-сть. – 2005. – № 3. – С. 41-43.
30. Пат. 12056 Україна, МПК⁷ G01N 33/53, C14C 1/00, C14C 1/04, C14C 1/08. Препарат для обробки шкіряної та хутрової сировини / В. І. Ліщук, В. Й. Бехарський, А. Г. Данилкович [заявник і патентовласник КНУТД]. – № u 200507445 ; заявл. 26.07.2005 ; опубл. 16.01.2006, Бюл. № 1.
31. Ліщук В. І. Технологічні особливості зневолошування–зоління пігментованих шкур / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД : збірник наук. праць ювілейної міжнар. конф. «Інноваційні технології – майбутнє України». – 2005. – Т. 2. – № 5. – С. 120-121.
32. Пат. 12055 Україна, МПК⁷ C14C 1/06, C08K 5/53, C08G 18/06. Спосіб зневолошування шкіряної сировини / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, О. Г. Жигицький [заявник и патентовласник КНУТД]. – № u 200507444 ; заявл. 26.07.2005 ; опубл. 16.01.2006, Бюл. № 1.
33. Ліщук В. І. Зневолошування–зоління шкур великої рогатої худоби зі збереженням волосу / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2005. – № 3. – С. 73-76.
34. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра : навч. посібник / Данилкович А. Г. – [2 вид.]. – К. : Фенікс, 2006. – 338, [2] с.
35. Данилкович А. Г. Практикум по химии и технологии кожи и меха : [учеб. пособие для вузов] / А. Г. Данилкович, В. И. Чурсин. – М. : ЦНИИКП, 2006. – 412, [2] с.
36. Данилкович А. Г. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посібник / Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. ; під ред А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2009. – 578, [2] с.
37. Данилкович А. Г. Основи наукових досліджень у вищому навчальному закладі : навчальний посібник / А. Г. Данилкович. – К. : Фенікс, 2010. – 294, [2] с.
38. Пат. 11907 Україна, МПК⁷ E21C 27/32, C14C 1/06. Спосіб зневолошування–зоління шкіряної сировини / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович [заявник и патентовласник КНУТД]. – № u 200506675 ; заявл. 07.07.2005 ; опубл.

- 16.01.2006, Бюл. № 1.
39. Сертифікація систем якості та продукції в легкій промисловості / [М. П. Березненко, Н. Г. Савчук, С. М. Березненко, В. І. Ліщук, Н. М. Сологуб]. – К. : Логос, 1996. – 229, [3] с.
 40. Івашкевич С. Л. Нові українські технічні умови для шкіряників / С. Л. Івашкевич, В. А. Журавський, В. І. Ліщук // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 3. – С. 52-54.
 41. Напівфабрикат протейіновий. Технічні умови : ГСТУ 46.048-03. – [Чинний від 15.10.03] / [Л. М. Борисенко, А. Ф. Ображей, В. І. Ліщук, Л. В. Стрембулевич]. – К. : Держстандарт України, 2003. – 8 с.
 42. Ліщук В. І. Менеджмент конкурентоспроможності шкіряного виробництва / Ліщук Віктор Іванович. – К. : Фенікс, 2005. – 128, [4] с.
 43. Методичні підходи до еколого-економічної оцінки відмочувально-зольних технологій виробництва шкіри / [І. О. Тарасенко, О. О. Стукал, В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович] // Легка промисловість. – 2006. – № 3. – С. 43-45.
 44. Лищук В. И. Оценка качества новой технологии отмочно-зольных процессов / В. И. Лищук, А. Г. Данилкович, В. А. Журавский // Изв. ВУЗов. ТЛП. – 1990. – № 5. – С. 68-71.
 45. Панасюк І. В. Результати проведення експрес-оцінки екологічного менеджменту та аудиту ЗАТ «Чинбар» / І. В. Панасюк, Н. С. Данилевич, В. І. Ліщук // зб. наук. праць III Міжнародної наук.-практ. конфер. [«Сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра»], (Київ, 27-28 квітня 2010 р.). – К. : КНУТД. – 2010. – С. 129-131.
 46. Ліщук В. І. Розробка еко-технології відмочувально-зольних процесів для виробництва шкір безхромового методу дублення / В. І. Ліщук // : зб. наук. праць III Міжнародної наук.-практ. конфер. [«Сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра»], (Київ, 27-28 квітня 2010 р.). – К. : КНУТД. – 2010. – С. 21-22.
 47. Тарасенко І. О. Порівняння якості шкіряного напівфабрикату «Краст», отриманого за різними відмочувально-зольними технологіями / І. О. Тарасенко, В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович // Легка промисловість. – 2006. – № 4. – С. 31-33.

3 ФОРМУВАННЯ І СТАБІЛІЗАЦІЯ СТРУКТУРИ ДЕРМИ

Обґрунтування процесів формування і стабілізації структури колагену та кератину є основною умовою для розробки нових конкурентоспроможних, ресурсоенергозберігаючих і маловідхідних технологій виробництва високоякісних шкіри та хутра. У процесі переробки шкур тварин на шкіру та хутро колаген дерми та шкірної тканини більшою мірою, а кератин волосяного покриву і епідерміс меншою мірою, зазнають ряду послідовних дестабілізаційно-стабілізуючих обробок. Для того щоб відновити і поліпшити структуру і властивості нативного колагену та кератину, потрібно уявляти специфіку відповідних структурних перетворень, які в першу чергу стосуються макро- і мікроструктури колагену на всіх його рівнях. При цьому структурні перетворення колагену і кератину пов'язані з широким спектром руйнування фізичних і хімічних зв'язків між структурними елементами та відповідними хімічними реагентами, інформація про механізм яких має вирішальне значення для ефективного проведення процесів формування та стабілізації структури колагену.

Усі подальші структурні перетворення колагену дерми також відбуваються у водному середовищі, причому механізм дії води як реагента суттєво відрізняється від відмочувально-зольних процесів. Якщо у розглянутих раніше процесах вода заповнювала структуру після попереднього часткового зневоднювання при консервуванні сировини і брала участь у звільненні її від неколагенових утворень, то в дубильно-жирувально-наповнювальних процесах вода заміщується хімічними реагентами при активній взаємодії як з колагеном дерми, так і з відповідними реагентами. При цьому хімічна активність води суттєво залежить від природи її взаємодії з поліпептидними ланцюгами аморфних і кристалічних ділянок макромолекул колагену. Гідратаційна вода хімічно зв'язана з атомами кисню і азоту поліпептидних ланцюгів колагену й взаємодіє з молекулами міжмолекулярної полішарової води за допомогою водневих зв'язків і обумовлює динамічність структури колагену. При цьому вода фізико-

хімічної форми зв'язку в колагені перебуває в асоційованому стані та забезпечує, в основному, дифузію і транспортування хімічних реагентів до центрів взаємодії в структурі дерми.

3.1 Механізм комплексоутворення в технологічних процесах

Наявність у колагеновій решітці функціональних груп кислотного і основного характеру, їх активність і стерична доступність до них реагентів обумовлені кислотністю середовища і ступенем обводнення великою мірою визначає перебіг процесів структурування і стабілізації колагену. Ефективне проведення процесів формування стабільної структури колагену також залежить від хімічного складу структуруючих реагентів, взаємодія яких з колагеном і кератином здебільшого супроводжується утворенням комплексних сполук різної складності. У свою чергу самі структуруючі агенти, зокрема неорганічної природи, також являють собою комплексні сполуки, активність яких залежить від кислотності водного середовища, в якому відбуваються стабілізаційні процеси.

Під час дублення з використанням гідроксосульфатоконкомплексів хрому (III) важливу роль виконує ступінь використання карбоксильних груп колагену, які знаходяться в іонізованому стані і утворюють комплекси колаген–хром–колаген. Від розмірів комплексів хрому (III), що визначаються ядерністю, залежить глибина їх дифузії в міжмікрофібрилярну структуру дерми, рівень стабілізації та ступінь формування структури колагену. Найменшими комплексними частинками хрому (III) є діядерні з розміром 0,7 нм (рис. 1.7).

Активність комплексних сполук хрому визначається іонним складом [1]. При цьому знак заряду комплексного іону сполук хрому залежить від рН середовища. Заряд комплексів при низьких концентраціях і рН 3 негативний, а при рН 7 – позитивний. При концентрації комплексів 20 г/дм³ на початку дублення (рН 2,8) хромові гідроксосульфатоконкомплекси основністю близько 36,0 % мають негативний заряд, а основністю 33,0 % (рН 3,0) – позитивний, тобто зміною умов формування структури дерми чи то шкірної тканини хутра можна впливати на активність комплексів хрому (III) і

відповідно на їх зв'язування з карбоксильними групами аспарагінової та глютамінової амінокислотних залишків колагену.

Гідроксосульфатохромові комплекси в нерозчиненому стані є аніонними, в яких сульфогрупи перебувають у внутрішній сфері, але завдяки різній міцності зв'язків атомів хрому з сульфогрупами та їх іонами останні легко заміщуються молекулами води за схемою:

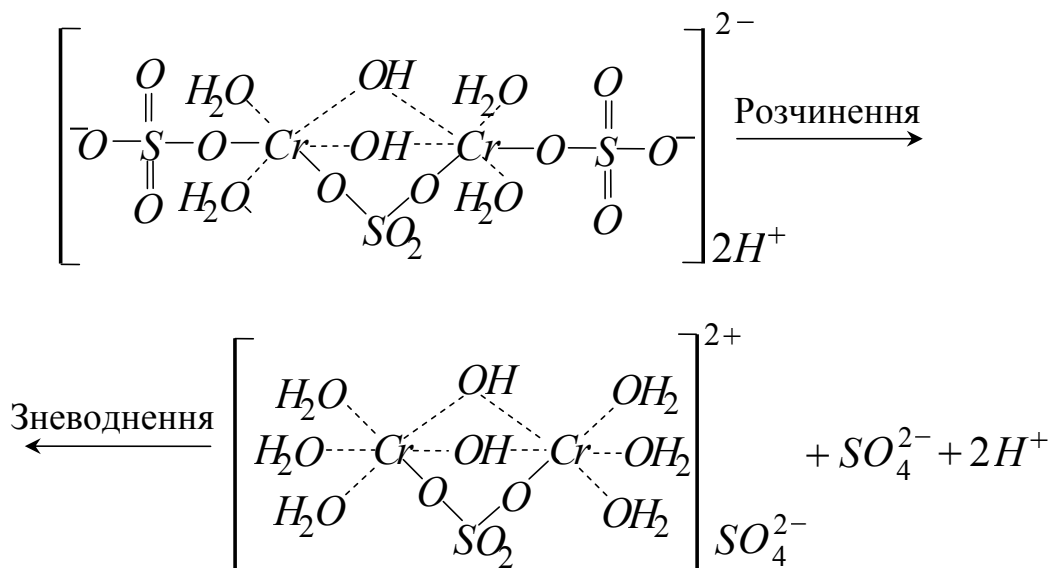


Рисунок 3.1 – Схема перетворення аніонної форми гідроксосульфатокомплексу хрому (III) на катіонну

Із рис. 3.1 видно перетворення μ -сульфато- μ -дігідроксо-біс-діаквахром-аніону при розчиненні ГСХК в μ -сульфато- μ -дігідроксо-біс-триаквахром-катіон [2], що підтверджується зниженням рН (рис.

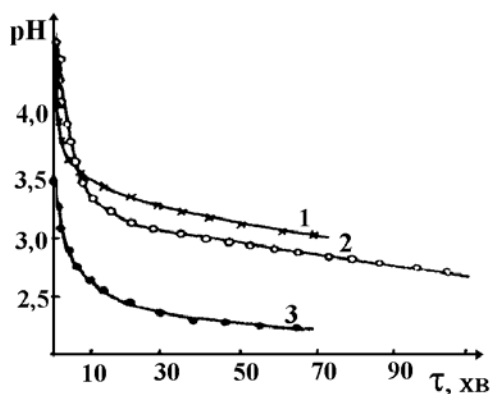


Рисунок 3.2 – Кінетика зміни рН при розчиненні ОСХ з концентрацією 40 (1) і 10 (2, 3) г/л при температурі 20 (1, 2) та 37 °C (3)

3.2) після розчинення основного сульфату хрому (ОСХ) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_n(\text{OH})_{6-2n}$ (ТУ 2141-033-54138686-2003), що містить ГСХК. У процесі розчинення при 20 °C і мінімальній його концентрації в перші 5 хв. спостерігається різке зниження рН з 6.0 до 3.5, а в подальші 60 хв. – тільки на 0,9. Цей ефект з підвищенням концентрації ОСХ в перші хвилини практично такий же, а далі дещо знижується, що відповідає стану насиченого розчину. Як видно з рис. 3.2, кінетика рН розчинів комплексних сполук хрому

(III) зумовлена зміною складу і структури ОСХ при його синтезі та мобільністю сульфат-аніонів при видаленні води.

У таких металокомплексах, враховуючи величину валентного кута $-O-S-O-$, який більший за 100° [3], сульфогрупа з'єднує координаційними зв'язками два сусідні атоми хрому через O -донорні місточки. При цьому електронна густина атомів кисню рівномірно розподіляється між двома атомами хрому.

При розчиненні ОСХ внаслідок високої гідрофільності сульфат-аніону відбувається відокремлення гідратованих аніонів SO_4^{2-} від атомів хрому, перехід протонів у водний розчин, а комплексів хрому – у катіонну форму. З підвищенням температури водних розчинів цей процес прискорюється і поглиблюється з виділенням обох сульфогруп. Разом з тим, суттєве зниження рН розчину при підвищеній температурі свідчить про зростання концентрації протонів внаслідок гідролізу.

Таким чином, проведений аналіз фізико-хімічних властивостей розчинів комплексних сполук хрому (III) дав можливість встановити їх іонний склад і структуру. Застосування аніонної початкової форми основного сульфату хрому з переважним вмістом однорідних діядерних комплексів хрому (III) порівняно з катіонною в технології виробництва шкіри та хутра дає можливість суттєво інтенсифікувати процес хімічного структурування колагену дерми при меншій витраті комплексних сполук хрому (III) та ефективнішому їх використанні.

3.1.1 Стабілізація комплексів сполук хрому (III)

Реакційна здатність комплексів хрому (III) змінюється під впливом різного роду стабілізуючих реагентів. Іонізовані карбоксильні групи є активними до взаємодії з комплексами хрому (III) і вже при рН 3,6 мають схильність входити в ближню сферу діядерного комплексу хрому (III), завдяки чому поступово перетворюють його на аніонний. При підвищенні концентрації вони здатні також гальмувати в обмеженій кількості входження гідроксильних груп у ближню сферу катіонів хрому (III), що затримує зростання ядерності хромового дубителя, активною речовиною якого є основний сульфат хрому, хоча в ряду спорідненості карбоксильні групи

менш активні до катіона хрому [1]. Зміна активності карбоксильних щодо гідроксильних груп пояснюється зміною рН середовища. Крім того, ОСХ в сухому стані існує у вигляді аніонних діядерних комплексів, що сприяє легкій їх дифузії до центрів взаємодії з колагеном. При цьому активні іонізовані карбоксильні групи легко заміщують аніонні сульфатозалишки ближньої сфери діядерних комплексів хрому (III).

Стабілізації ОСХ також сприяє входження кислотних ліганд у ближню сферу діядерних комплексів, але це залежить як від виду стабілізуючого агента, так і від його концентрації [4]. При використанні для стабілізації органічних кислот, зокрема глутарової [3], на першій стадії спостерігається зниження взаємодії між стабілізованими комплексами і карбоксильними групами білка. При цьому зменшується зв'язування сполук хрому і, відповідно, знижується температура зварювання [5].

Для встановлення зміни структури комплексів хрому (III) у водних розчинах досліджено взаємодію реагента Bascal S фірми «BASF» (ФРГ), що містить глутарову кислоту, з основним сульфатом хрому Basochrom (число основності 34,4 %) шляхом зміни іонного складу отриманих сполук та їх оптичних характеристик. Як видно з табл. 3.1 збільшення мольного співвідношення глутарової кислоти і ОСХ супроводжується гіпсохромним зміщенням максимумів смуг поглинання $\lambda_{\max}$ видимої ділянки спектра (коефіцієнт екстинції ε зростає) при одночасному зниженні рН вихідного розчину з 3,45 до 2,95. Це може свідчити про входження іонізованих карбоксильних груп глутарової кислоти у внутрішню сферу комплексів з утворенням хелатних структур і стабілізуючим впливом цієї кислоти на комплекси ОСХ. Про це свідчить також підвищення точки помутніння, вираженої в мінімальній кількості мл 0,1 н. розчину лугу, що відповідає зміні рН з 4,88 до 5,70. У процесі взаємодії катіонних комплексів з органічною двоосновною кислотою зі збільшенням її мольної концентрації, як показав аналіз продуктів взаємодії, кількість катіонів зменшується при відповідному зростанні аніонних і нейтральних комплексів, що свідчить про заміщення молекул води внутрішньої сфери катіонних комплексів ОСХ, утворення з атомами

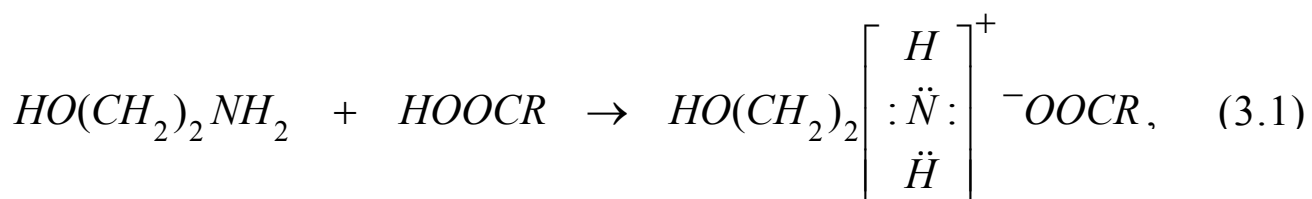
хрому стабільних циклічних сполук глутарової кислоти, що зменшує їх хімічну активність по відношенню до карбоксильних груп колагену.

Таблиця 3.1 – Колоїдно-хімічні властивості комплексів, стабілізованих дикарбоною кислотою

Bascal S / / Cr_2O_3	Максимум поглинання		Іонний склад комплексів, %		
	λ , нм	ε , дм ³ / моль	катіонні	аніонні	нейтральні
0/1	602	7,66	81,0	8,5	10,5
1/10	597	8,02	77,5	9,2	13,3
1/6,66	595	8,14	75,4	10,7	13,9
1/5	—	—	72,9	12,3	14,8
1/4	593	8,44	65,2	16,3	18,5
1/2	591	8,98	57,5	17,8	24,7
1/1,33	590	9,34	46,3	20,9	32,8
1/1	589	9,58	40,6	23,5	35,9

При використанні стабілізованого органічною кислотою ОСХ потрібно враховувати співвідношення концентрацій кислотних груп стабілізуючого реагента і колагену, яка залежить від ступеня дисоціації. Тільки при вищому ступені дисоціації карбоксильних груп колагену, вони здатні проникати в ближню сферу діядерних ГСХК з подальшим заміщенням груп стабілізуючого реагента. На це потрібно звертати увагу і при нейтралізації з використанням різних солей органічних кислот з метою підвищення ступеня поглинання ОСХ з технологічного розчину, а також при додаванні фіксуючих поліакрилових кислот тощо. Стабілізаційний ефект входження гідроксильних груп нейтралізуючого агента, що утворюють місточкові зв'язки в ГСХК і перетворюють діядерні комплекси на комплекси вищої ядерності на другій стадії взаємодії, перебуває в конкуренції з дестабілізуючим входженням карбоксильних груп стабілізуючого реагента органічної кислоти.

Зовсім по іншому як стабілізатори проявляють себе алкіл-карбоксиетаноламіни (ТУ 3480224–79), що синтезовані з моноетаноламіну (ТУ 6-09-2447-86), і аліфатичних чи нафтових кислот за схемою:



де R – радикал аліфатичних кислот фракції C_7 - C_9 (ГОСТ 23239-89), чи радикал нафтових кислот (ГОСТ 13302-77), гасово-газойлевої фракції з вмістом 25-30 % поліциклічних кислот і середньою молекулярною масою 244.

При синтезі алкілкарбоксиетаноламінів (АКЕА) протон кислоти легко приєднується до атома азоту моноетаноламіну з утворенням ненасиченого іонного зв'язку за рахунок неспарених його електронів. Отримана сіль легко дисоціює на катіон моноетаноламіну і аніон кислоти, що забезпечує добру розчинність утвореного АКЕА у воді.

З метою визначення стійкості отриманого АКЕА до зміни рН середовища проведено потенціометричне титрування їх водних розчинів 0,05 н. концентрації 0,2 н. розчином соляної кислоти [6]. Поряд з цим визначено оптичну густину D_a при різних рН середовища. З рис. 3.3 видно, що для цих сполук характерні добре виражені перегини при рН 6,1-6,3 для АКЕА аліфатичних кислот (АК) і 6,5-6,7 для АКЕА нафтових кислот (НК), причому у разі АКЕА НК цей інтервал зміщується в бік вищих рН порівняно з АКЕА АК. Разом з тим у тих самих межах рН відбувається інтенсивне підвищення D_a досліджуваних розчинів при довжині хвилі $\lambda = 340$ нм. До того ж, як і в попередньому разі, для АКЕА НК спостерігається підвищення оптичної густини при додаванні більшого об'єму розчину соляної кислоти. Це зумовлено адсорбцією іонів водню і відповідним зниженням негативного заряду міцел АКЕА з подальшим їх агрегуванням. При подальшому зниженні рН до значень 2,0 і 1,5 відбувається, відповідно, виділення аліфатичних і нафтових кислот у вигляді окремої фази.

Менший ступінь агрегування молекул АКЕА НК при зниженні рН може свідчити про вищу поверхневу активність цієї солі порівняно з АКЕА АК. Справді, цей же висновок можна зробити на основі рис. 3.4, причому суттєві відмінності у поверхневій активності досліджуваних сполук виявляються, починаючи з

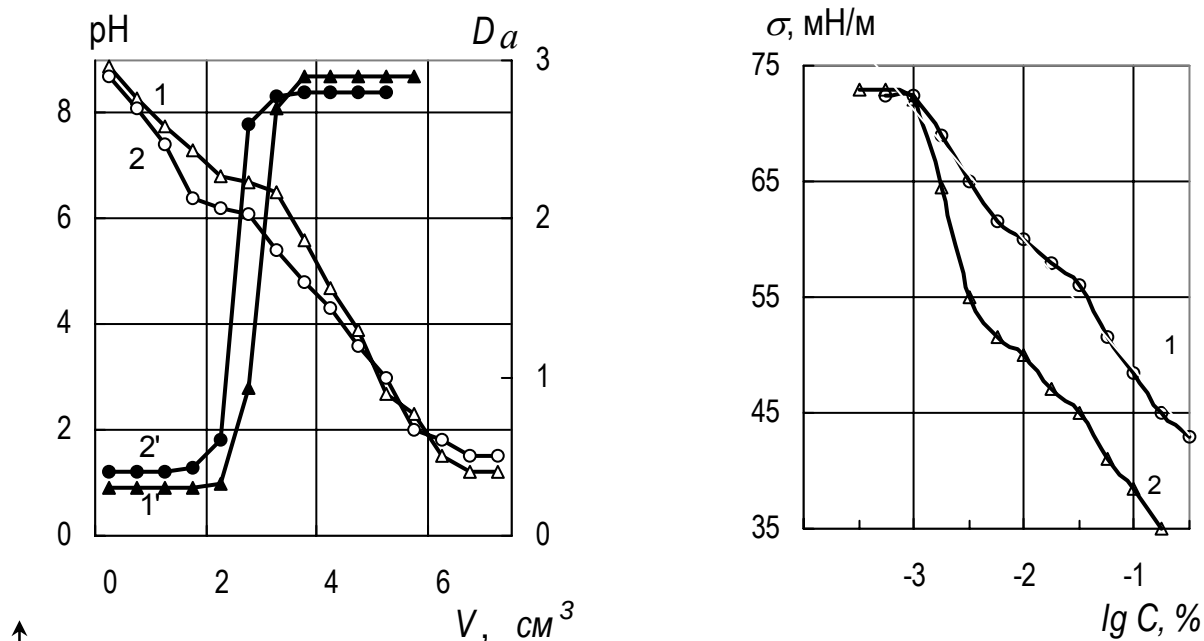


Рисунок 3.3 – Зміна рН (1, 2) та оптичної густини (1', 2') розчинів АКЕА НК (1, 1') і АК (2, 2') при титруванні їх соляною кислотою

Рисунок 3.4 – Ізотерми поверхневого натягу розчинів АКЕА АК (1) і НК (2)

концентрації $0,01 \text{ г/дм}^3$ АКЕА. Ця активність АКЕА НК практично зберігається аж до дослідженої концентрації $0,7 \text{ г/дм}^3$.

Таким чином, комплексні порівняльні дослідження алкілкарбоксиетаноламінів показують, що вони агрегативно і кінетично стійкі до рН 2, але при використанні вищих концентрацій кислот їх агрегативна стійкість різко знижується вже при рН 3,0-3,2. При цьому підвищену реакційну здатність проявляють алкілкарбоксиетаноламіни на основі нафтонових кислот. Проведені дослідження дають підстави вважати, що алкілкарбоксиетаноламіни можуть використовуватись як реакційноздатні поверхнево-активні речовини.

Сприятливе сполучення поверхневої активності і гідрофільності алкілкарбоксиетаноламінів [7] сприяє зменшенню кута змочування поверхні фібрил колагену цими реагентами, полегшенню їх дифузії в тонку його структуру та взаємодії з активними центрами поліпептидних ланцюгів. При цьому переважатиме взаємодія з утворенням водневих зв'язків і зв'язків дисперсійного типу, включаючи і гідрофобні ділянки білкових макромолекул. Оскільки в ізоелектричній точці колаген має мінімальну хімічну активність, а колоїдно-хімічні властивості АКЕА в межах рН 6,1-6,7 суттєво змінюються, то становить інтерес розглянути

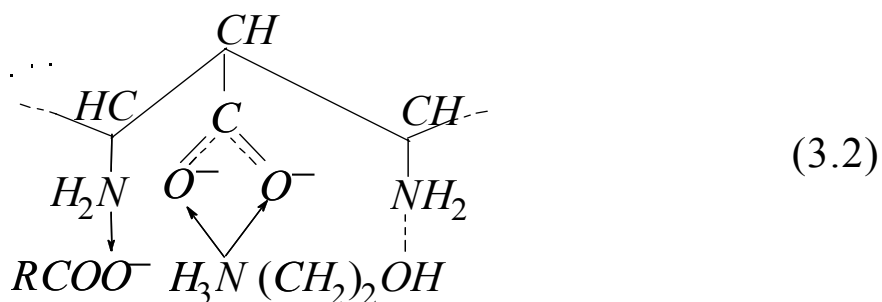
взаємодію з ними колагену в інтервалі рН 4,2-6,8. Такі дослідження проведено при співвідношенні колагену і розчину АКЕА за масою 1,0/1,0 [6]. Як впливає з табл. 3.2, зі збільшенням вмісту АКЕА в розчині підвищується сорбована кількість реагента колагеном. При цьому збільшення концентрації досліджених реагентів призводить до сповільнення сорбції. Потрібно зауважити, що АКЕА нафтових кислот сорбуються колагеном більшою мірою порівняно з АКЕА аліфатичних кислот. Отримані дані також вказують на високий ступінь незворотно зв'язаних реагентів колагеном, кількість яких знижується з підвищенням рН середовища і тим більшою мірою, чим вища концентрація того чи іншого реагента в розчині.

Таблиця 3.2 – Сорбція алкілкарбоксиетаноламінів колагеном дерми

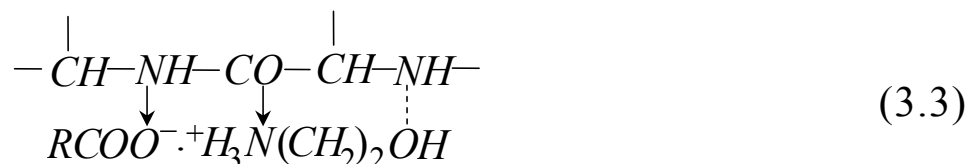
Обробка колагену, нейтралізованого після зоління	Концентрація АКЕА, г/дм ³	Сорбція, % маси сухого колагену, при початковому рН середовища		
		4,2	5,5	6,8
АКЕА АК	6,0	2,38/2,35	2,36/2,30	2,30/2,25
АКЕА АК	18,0	7,10/7,00	6,84/6,75	6,50/6,38
АКЕА АК	36,0	13,25/13,10	12,82/12,60	11,3/11,20
АКЕА НК	6,0	2,39/2,37	2,38/2,33	2,35/2,30
АКЕА НК	18,0	7,18/7,12	6,98/6,88	6,79/6,57
АКЕА НК	36,0	13,68/13,56	13,40/13,19	11,82/11,50

Примітка. Дані числівника отримано після сорбції АКЕА, знаменника – після його десорбції

Аналіз отриманих результатів може вказувати на взаємодію алкілкарбоксиетаноламінів з колагеном [8] за допомогою утворення крім водневих зв'язків і зв'язків іонного типу між іонізованими карбоксильними групами колагену, концентрація яких збільшується зі зростанням рН, та катіоноактивними аміногрупами АКЕА за схемою:



Одночасно з цим відбувається дифузія частинок АКЕА як у гідрофільні, так і в гідрофобні ділянки мікромікрофібрилярних проміжків колагену, що викликає часткове руйнування міжланцюгових водневих зв'язків між білковими макромолекулами і утворення водневих зв'язків АКЕА з пептидними групами колагену за схемою:



Такі зміни кількості й міцності міжмолекулярних зв'язків у структурі колагену, що частково дестабілізують його в процесі взаємодії з цими реагентами, підтверджуються очевидними змінами термостійкості зразків, які виражаються в зниженні температури їх зварювання з 64 до 58 °С у разі АКЕА АК та до 56 °С у разі АКЕА НК після сорбції цих реагентів у кількості 3,6 % маси колагену.

Отже, взаємодія колагену з алкілкарбоксиетанолами супроводжується незначним пластифікаційним їх впливом на структуру колагену завдяки досить активній взаємодії компонентів.

Оскільки сполука хрому є одним з найефективніших стабілізаторів структури колагену, що значно змінює його властивості, то перед вивченням взаємодії у потрібній системі колаген–АКЕА–сполуки хрому (III) потрібно розглянути взаємодію між АКЕА і сульфатом хрому. За наявності такого сильного комплексоутворювача як сульфат хрому (III) у розчині АКЕА, взаємодія між ними може відбуватися у дві стадії [6].

На першій стадії утворюються замкнуті цикли (рис. 3.5, формула (3.4) внаслідок взаємодії центрального катіона хрому з киснем карбонільної групи та киснем гідроксильної групи катіона моноетаноламіну, що входять до складу АКЕА. У зв'язку з тим, що гідроксильна група має найбільшу спорідненість до іону хрому [1], вона проникає, насамперед, у першу сферу комплексу хрому (III). При цьому аквагрупа легко відтісняється з ближньої сфери діядерного комплексу хрому. Взаємодія кисню гідроксильної групи АКЕА з катіоном хрому сприяє ослабленню його зв'язку з воднем відповідно до схеми:

іонного зв'язку і депротонувана аміногрупа взаємодіє з катіоном хрому (III) і моноетаноламін утворює з ним досить стійкий п'ятичленний цикл аналогічно молекулам діетаноламіну з іонами міді.

На цій стадії можливе також утворення гідроксогруп внаслідок відокремлення протонів від молекул води. Такий характер взаємодії АКЕА з сульфатом хрому (СХ) загальною формулою $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ кваліфікації «чда» (ГОСТ 4472-78), підтверджується значним зниженням рН розчину цих компонентів протягом 24 год., яке підсилюється зі збільшенням мольного співвідношення АКЕА/СХ [9] безпосередньо до 1,0 (рис. 3.6) і відповідає 1,0 для АКЕА аліфатичних кислот (АК) та 0,5 для АКЕА нафтових кислот (НК). Менше зниження рН у разі АКЕА НК можна пояснити більшою стійкістю утворених комплексів АКЕА–СХ, які частково руйнуються також під впливом активної кислоти, що відщеплюється від катіонів хрому. Це підтверджується руйнуванням іонних зв'язків алкілкарбоксиетаноламіну з сульфатом хрому уже при рН середовища 3,1 внаслідок дії на них розчинів кислот.

При додаванні більшої кількості АКЕА проявляється інтенсивніша взаємодія реагентів з сульфатом хрому безпосередньо після суміщення компонентів, що виражається у сповільненні підвищення рН з часом. При цьому вклад гідролізу сульфату хрому в досліджену взаємодію є незначним. З рис. 3.5 видно, що зі збільшенням співвідношення АКЕА/ Cr_2O_3 заряд комплексного діядерного катіона хрому (III) знижується до нейтрального.

Разом з тим взаємодію АКЕА і сульфату хрому в розчині добре видно із залежності відносної оптичної густини D_{ax}/D_x (відповідно оптичні густини розчинів АКЕА–СХ і СХ), що відповідає максимуму поглинання світлового випромінювання цих розчинів від співвідношення компонентів при довжині світлової хвилі $\lambda = 400$ нм (рис. 3.7). При цьому спостерігається екстремальний характер ходу дослідженої залежності. Для досягнення оптимуму оптичної густини розчинів АКЕА–СХ потрібно вдвічі менше АКЕА НК порівняно з АКЕА АК, причому експериментальним значенням оптичної густини сумішей належать мольні співвідношення АКЕА/СХ відповідно 0,5/1,0 та

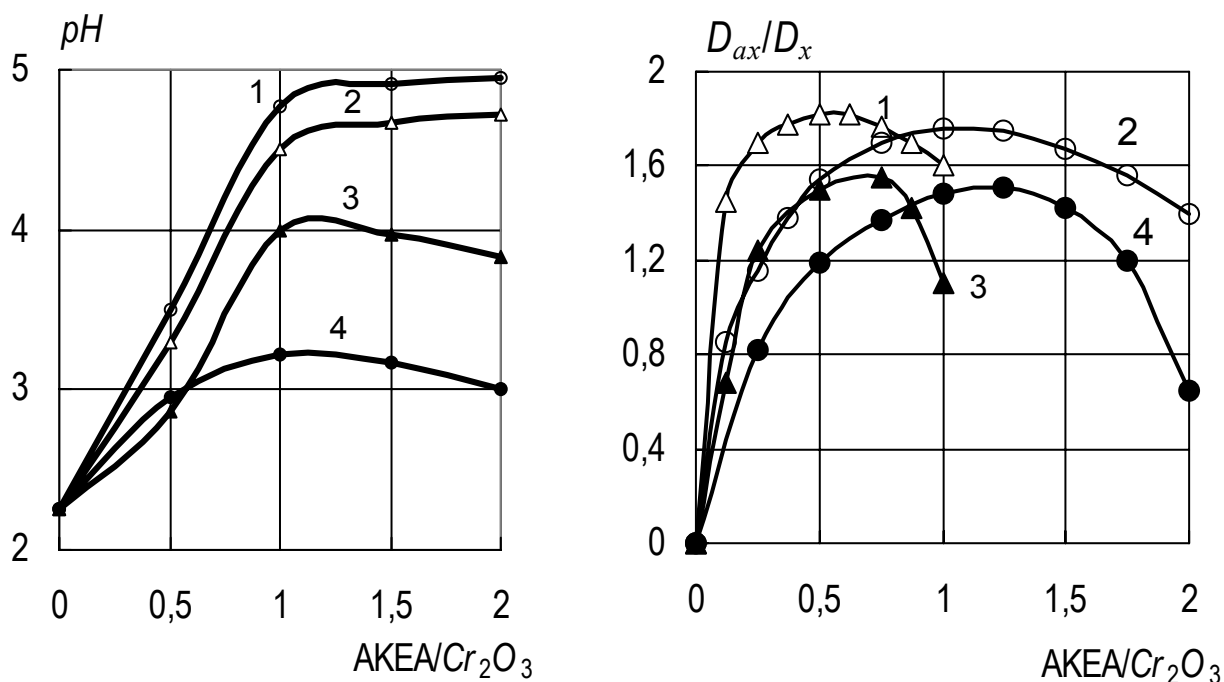


Рисунок 3.6 – Залежність рН розчинів сульфату хрому (III) з АКЕА АК (1, 4) і АКЕА НК (2, 3) від мольного їх співвідношення та часу контакту: 1, 2 – через 0,5 год.; 3, 4 – через 24 год

Рисунок 3.7 – Зміна відносної оптичної густини розчинів СХ (1, 2) і ОСХ (3, 4) під впливом АКЕА нафтонових (1, 3) і аліфатичних (2, 4) кислот від їх мольного співвідношення

1,0/1,0 у перерахунку на Cr₂O₃. У разі комплексів АКЕА НК із СХ, очевидно, більш активну участь беруть нафтонові цикли порівняно з аліфатичними радикалами АК, які мають міцніший іонний зв'язок.

Отримані дані вказують на неповну участь молекул сульфату хрому (III) у взаємодії з АКЕА через можливу їх асоціацію. У таких комплексних асоціатах зберігається потенціальна можливість сульфату хрому до його взаємодії, в основному, з іонізованими карбоксильними групами, котрі притаманні макромолекулярній структурі колагену.

У разі комплексів ОСХ, на відміну від сульфату хрому, спостерігається зміщення експериментальних значень оптичних густин в бік більших співвідношень АКЕА/Cr₂O₃ (рис. 3.7, криві 3, 4), при цьому оптимуми виявляються при мольних співвідношеннях 0,6/1,0 для АКЕА НК і 1,2/1,0 для АКЕА АК. Це зумовлено наявністю гідроксомісточків у першій сфері комплексів хрому (III). Схематично взаємодію наведено на рис. 3.8:

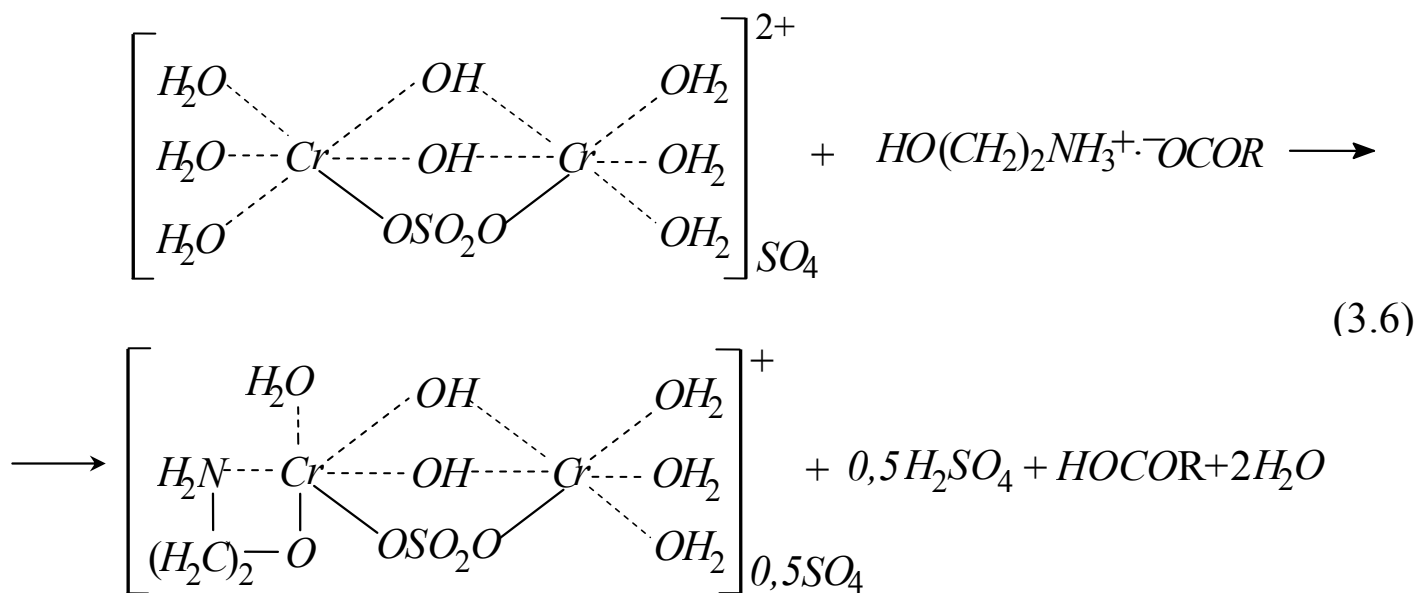


Рисунок 3.8 – Схема взаємодії АКЕА з розчином ОСХ

При цьому можливе утворення циклічних структур як у разі сульфату хрому (III) з участю одного з атомів хрому. Про таку взаємодію свідчать також зміни спектрів їх розчинів, що виражається в підсиленні інтенсивності смуг поглинання у високочастотній ділянці спектра.

Отже, сполуки хрому активно взаємодіють з алкілкарбоксіетанолами з утворенням циклічних структур різної міцності за участю атомів кисню і азоту катіона моноетаноламіну, що мають високу і близьку електронегативність до атома хрому (III). При цьому склад досліджених комплексів залежить від хімічного складу комплексних сполук хрому.

З метою підтвердження представленого механізму комплексоутворення АКЕА з ОСХ синтезовано продукт їх взаємодії при мольних співвідношеннях 2/1 у розрахунку на Cr_2O_3 . Внаслідок взаємодії утворюється осад синьо-фіолетового кольору, нерозчинний у гарячій воді, сильних розчинах кислот і слабких лугів, який після промивання дистильованою водою 40 ± 2 °C і вакуумування в сушильній шафі при цій же температурі та залишковому тиску 100 Па протягом 2 год. досліджено спектроскопічним методом на спектрофотометрі марки «UR-20» (рис. 3.9) [10]. Дослідження спектрів АКЕА аліфатичних і нафтонових кислот показало їх ідентичність. Різниця полягає в наявності у радикалах НК аліфатичних п'яти- і

шестичленних циклів, про що свідчать смуги поглинання (с.п.) деформаційних ножичних при ν , см^{-1} : 1460 і 1580 та деформаційних неплоских при ν , см^{-1} : 730 і 875 коливань (рис. 3.9, табл. 3.3).

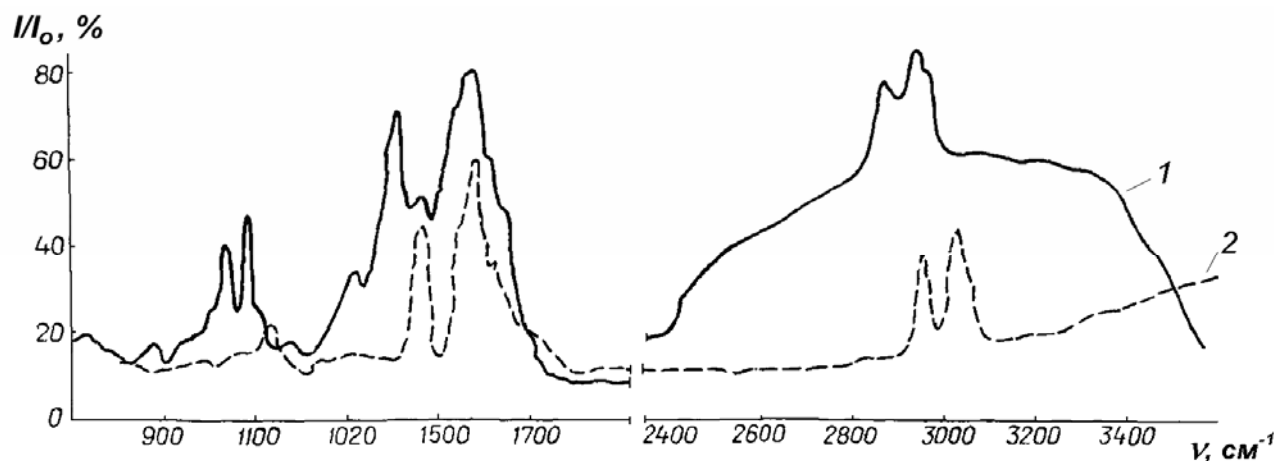


Рисунок 3.9 – ІЧ-спектри АКЕА НК (1) і продукт його взаємодії з ОСХ (2)

Таблиця 3.3 – Смуги поглинання АКЕА

Взаємодія між атомами	Коливання		Інтенсивність с.п.
	тип	ν , см^{-1}	
NH_3^+ і OH (накладення)	валентний	2980	ср, ш
CH_2	валентний	2860, 2930	с, в
CH_2	деформаційний	1310, 1465	ср, в
NH_3^+	деформаційний	1550	с, ш
NH_3^+	валентний	1470	ср, в
COO^-	деформаційний	1570	с, в
COO^-	валентний	1410	ср, ш
OH	деформаційний	1320	сл, в
CH_2 (у циклах)	деформаційний	1460, 1580	с, в
CH_2 (у циклах)	деформаційний	730, 875	сл, в
CN	валентний	1080	ср, в
CO	валентний	1035	та сама

Примітка. Вузька – в, сильна – с, слабка – сл, середня – ср, широка – ш

У спектрах АКЕА спостерігається кілька інтенсивних с.п., характерних для амінів. Широка с.п. у ділянці хвильового числа 2980 см^{-1} відповідає симетричним і асиметричним валентним коливанням катіона NH_3^+ , так звана амонійна смуга та сильна широка с.п. при ν

$= 1550 \text{ см}^{-1}$ – деформаційним коливанням цього ж катіона. Наявність в АКЕА іонізованої карбоксильної групи підтверджують валентні коливання при $\nu = 1410 \text{ см}^{-1}$. Асиметричні деформаційні коливання цієї групи при $\nu = 51,5092 \text{ см}^{-1}$ частково перекривають деформаційні коливання іонізованої аміногрупи. Деформаційні коливання при $\nu = 1320 \text{ см}^{-1}$ належить гідроксильній групі, на валентні коливання якої при $\nu = 2980 \text{ см}^{-1}$ накладені коливання катіона NH_3^+ . На досліджуваних спектрах спостерігається також ряд с.п., характерних валентним асиметричним і симетричним відповідно при $\nu = 2930 \text{ см}^{-1}$ і $\nu = 2860 \text{ см}^{-1}$ та деформаційним ножничним і віяльним відповідно при $\nu = 1465 \text{ см}^{-1}$ і 1310 см^{-1} коливанням метиленових ланок радикала АКЕА.

Аналіз спектрів продукту суміщення АКЕА і ОСХ показав інтенсивну взаємодію компонентів з утворенням нових хімічних зв'язків як у разі аліфатичних, так і нафтонових кислот, що підтверджується зникненням с.п., які відповідають іонізованам карбоксильним, аміно- та гідроксильним групам, що спостерігаються в ІЧ-спектрах індивідуальних реагентів алкілкарбоксиетаноламінів. При цьому зміна форм і зміщення в бік коротших хвиль с.п. іонізованої аміногрупи вказує на її суттєві зміни.

Утворення ковалентного зв'язку між киснем гідроксильної групи та катіоном хрому, а також участь у взаємодії на першій стадії карбоксильних груп досліджуваного реагента підтверджується закономірним зміщенням першого та другого максимумів поглинання спектрів видимої ділянки розчинів основного сульфату хрому [10] зі збільшенням у них вмісту алкілкарбоксиетаноламіну (табл. 3.4). Про це ж свідчать також утворення нерозчинної сполуки – продукту взаємодії АКЕА і ОСХ при мольних співвідношеннях 2/1.

Таким чином, спектрофотометричне дослідження продукту взаємодії основного сульфату хрому з алкілкарбоксиетаноламінами аліфатичних чи нафтонових кислот від концентрації компонентів показує утворення ковалентного зв'язку між атомами кисню гідроксильної та карбоксильної груп алкілкарбоксиетаноламінів з одним із катіонів хрому, координованих у діядерному комплексі, причому

ступінь участі цих груп у взаємодії суттєво залежить від її тривалості та концентрації досліджуваних реагентів. У зв'язку з цим для збереження ефективної здатності стабілізованих алкілкарбоксиетаноламіном комплексів хрому (III) до взаємодії з колагеном концентрація алкілкарбоксиетаноламінів у комплексах хрому (III) не повинна перебільшувати відповідно для нафтових і аліфатичних кислот 0,4 і 0,7 моль на 1,0 моль оксиду хрому (III).

Таблиця 3.4 – Залежність смуг поглинання ОСХ від вмісту АКЕА

Співвідношення АКЕА/ Cr_2O_3 , моль/моль	Максимум поглинання, нм, для реагентів			
	АК		НК	
	Перший	Другий	Перший	Другий
0,000	418	586	418	586
0,125	—	—	422	590
0,250	421	592	426	604
0,500	423	594	429	612
1,000	437	605	—	—

З метою з'ясування спільного впливу алкілкарбоксиетаноламінів і сполук хрому на зміну структурних властивостей колагену проведено термогравіметричні дослідження потрійних систем на голинному порошку (ГОСТ 3123-78), та дерми в стані голини на дериватографі «ОД-102» в інтервалі температур 20-600 °С [11] зі швидкістю 10 °/хв. Голинний порошок оброблявся 10-разовим об'ємом 0,8 % водного розчину АКЕА АК чи НК. При цьому сумарна енергія активації, що характеризує стійкість колагену до деструктивних впливів температури та хімічних реагентів, визначалась у координатах Фрімена-Керола відповідно до рівняння:

$$\frac{-(E/2.3R)\Delta(1/T)}{\Delta \lg W_r} = -n + \frac{-\lg(dW/d\tau)}{\Delta \lg W_r}, \quad (3.6)$$

де $W_r = W - W_\tau$, W – максимальна втрата маси; W_τ – втрата маси до часу τ , R – універсальна газова постійна; n – порядок реакції.

Отримані результати сумарної енергії активації, розраховані за термогравіметричними кривими в наведених координатах, представ-

лено на рис. 3.10. Як видно з рисунка, відносна швидкість зміни маси ГП набуває мінімального значення для зразка, стабілізованого АКЕА НК з комплексами ОСХ, а максимального – дестабілізованого внаслідок кислотно-сольової обробки, при цьому для вихідного зразка цей показник займає проміжне значення.

Порівняльне термографічне дослідження ГП у повітряному середовищі та інертному середовищі показало, що в атмосфері інертного газу деструкція ГП має два добре виражених суміщених ендотермічних ефекти (рис. 3.11) – перший стосується процесу плавлення кристалічних ділянок, другий – термічної деструкції колагену. У повітряному середовищі спостерігається суттєве зміщення термічних ефектів у бік низьких температур, причому другий ефект є набагато меншим за величиною порівняно з аналогічним ефектом, отриманим в атмосфері гелію. Крім того, при цьому спотворюється базова лінія.

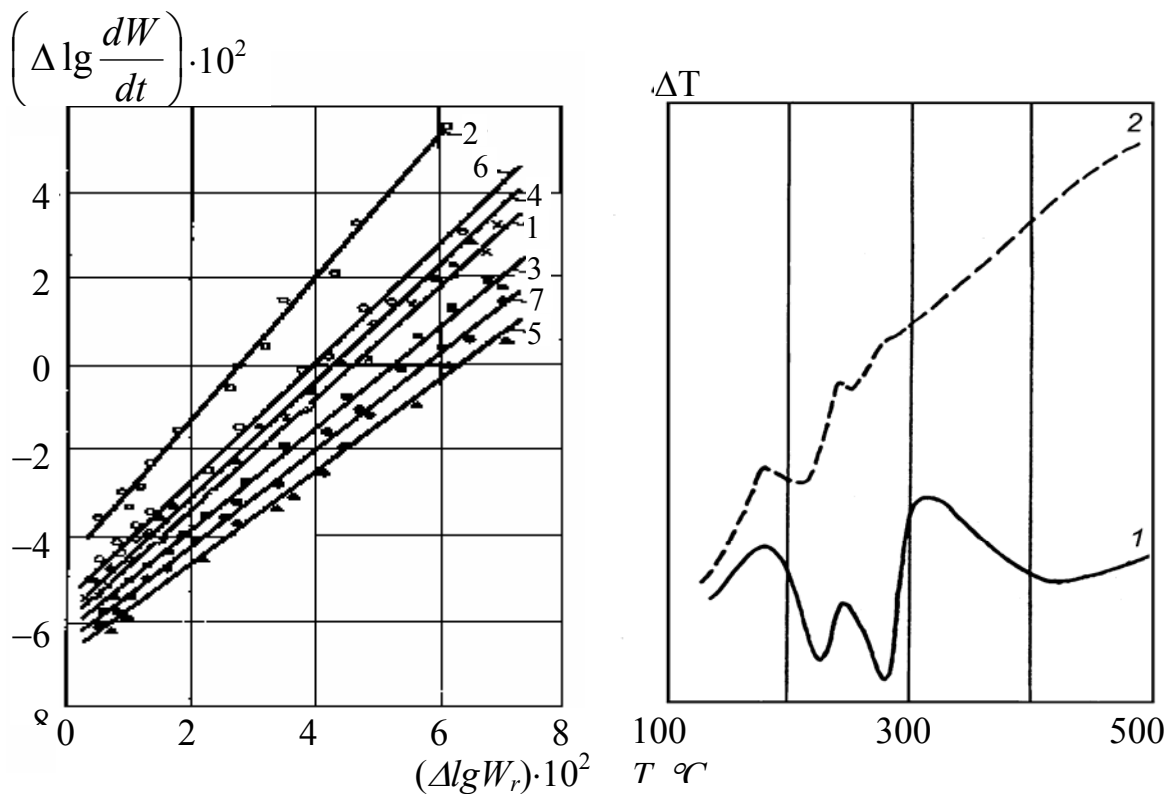


Рисунок 3.10 – Кінетика деструкції ГП. Номера зразків наведені в табл. 3.5
 Рисунок 3.11 – Термограми ГП, отримані в атмосфері гелію (1) і повітря (2)

Результати дериватографічних досліджень впливу АКЕА на ступінь стабілізації ГП представлені в табл. 3.5. Як видно із отрима-

них даних, кислотно-сольова обробка суттєво дестабілізує структуру колагену, що проявляється в зниженні теплоти плавлення ΔH і температури максимуму плавлення T_{mn} ГП, зменшенні стійкості до деструкції. Дестабілізація структури колагену також виражається в зниженні температур початку і максимуму плавлення та енергії активації E_a процесу деструкції, що може бути пояснено розпушенням структури колагену внаслідок руйнування водневих зв'язків у його мікрофібрилах. Одночасно кислота, що залишилась в структурі колагену, при нагріванні викликає додаткове руйнування (ацидоліз) поліпептидних ланцюгів з відповідним зміщенням температури початку деструкції, збільшенням відносної величини втрати маси Δm_{300} і швид-

Таблиця 3.5 – Термодинамічні показники модифікованого ГП

Зразок		$T_{m.n.}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{кДж/кг}$	Температура деструкції, $^\circ\text{C}$		$\Delta m_{300}, \%$	$E_a, \text{кДж/моль}$
№	обробка			T_n	T_m		
1	відсутня	224	25,8	241	278	20,8	109
2	кислотно-сольова	212	46,6	229	273	22,1	85
3	теж+ Cr_2O_3	230	46,5	249	284	19,2	118
4	АКЕА НК	219	50,7	239	280	21,1	107
5	АКЕА НК + Cr_2O_3	233	43,2	252	292	14,8	127
6	АКЕА АК	221	51,5	240	278	21,4	104
7	АКЕА АК + Cr_2O_3	235	44,8	250	288	16,7	122

кості деструкції порівняно з недестабілізованим ГП. На відміну від кислотно-сольової обробки, введення АКЕА проявляється в набагато меншій дестабілізації волокнистої структури колагену, при цьому лише несуттєво змінюються температури плавлення і початку термічної деструкції, що можна пояснити пластифікаційним впливом цих добавок на структуру колагену, також зниженням реакційної здатності функціональних груп білка внаслідок їх блокування.

Стабілізація структури колагену комплексами ОСХ підвищує температуру плавлення і деструкції, а також енергію активації термічної деструкції, що супроводжується зменшенням втрати маси в досліджуваному інтервалі температур. Як видно з табл. 3.5, найвищу термостійкість має зразок, стабілізований комплексами ОСХ після попередньої обробки АКЕА НК. Цей же зразок проявляє найвищу енергію активації деструкції (рис. 3.10), що ще раз підтверджує глибшу стабілізацію мікрофібрил колагену комплексами ОСХ у разі використання в попередній обробці АКЕА.

Вища термостійкість і знижена теплота плавлення зразків, стабілізованих комплексами ОСХ після обробки АКЕА, зумовлені утворенням поперечних зв'язків переважно в полярних ділянках структури колагену і на межі розділу полярних та упорядкованих кристалічних ділянок.

Як встановлено раніше [9], АКЕА взаємодіють зі сполуками хрому у водних розчинах з утворенням комплексів ОСХ–АКЕА, але, як показали подальші дослідження, вони на другій стадії структурування колагену перетворюються на рухливіші завдяки розщепленню АКЕА у ближній сфері катіона хрому з виділенням аліфатичних та нафтонових кислот і подальшою стабілізацією комплексів хрому (III) під дією моноетаноламіну. Такі сполуки проникають навіть у високо-впорядковані ділянки колагену, викликаючи часткову аморфізацію його структури з відповідним зниженням теплоти плавлення.

Таким чином, обробка колагену алкілкарбоксиетаноламінами аліфатичних чи нафтонових кислот і стабілізація його основним сульфатом хрому підвищує термічні показники і знижує теплоту плавлення сухого колагену. Це свідчить про рівномірніше відкладання в його мікрофібрилах діадерних комплексів хрому внаслідок деякої аморфізації частини кристалічних ділянок колагену алкілкарбоксиетаноламінами з подальшим утворенням більшої кількості зв'язків на першій стадії стабілізації його структури порівняно з кислотно-сольовою обробкою, яка викликає глибші дестабілізуючі структурні зміни в мікрофібрилах колагену, що виражено в зниженні термостійкості голинного порошку.

Отримані результати термогравіметричного дослідження модельних препаратів реалізовано на зразках голини бичка (табл. 3.6) з витратою ОСХ 1,6 % Cr_2O_3 маси голини. Як впливає з наведених

Таблиця 3.6 – Результати формування структури дерми основним сульфатом хрому за наявності АКЕА

Обробка голини	Концентрація АКЕА, г/дм ³	Сорбція ОСХ, %	Масова частка Cr_2O_3 , %	α	T_{36} колагену, °С, після обробки	
					АКЕА	ОСХ
АКЕА АК	13,0	82,0	4,5	0,68	63,0	98,0
АКЕА АК	24,0	88,0	4,8	0,85	62,0	112,0
АКЕА АК	35,0	94,0	5,1	0,89	61,0	117,0
АКЕА АК	46,0	87,0	4,6	0,83	60,0	109,0
АКЕА НК	13,0	86,0	4,7	0,71	63,0	102,0
АКЕА АК	24,0	92,0	5,0	0,92	62,0	118,0
АКЕА АК	35,0	89,0	4,8	0,87	61,0	109,0
АКЕА АК	46,0	83,0	4,4	0,81	59,0	106,0
кислотно-сольова	—	43,0	2,4	0,59	48,0	77,0
без обробки	—	74,0	4,0	0,43	64,0	87,0

даних, сорбція ОСХ і температура зварювання T_{36} колагену, що характеризують процес його структурування, при підвищенні концентрації АКЕА в робочому розчині набувають екстремального значення. До того ж коефіцієнт рівномірності розподілу α сполук хрому в шарах дерми є суттєво вищим ніж у контрольних варіантах обробки, що вказує на достатньо високу рівномірність проходження процесу структурування колагену з участю АКЕА і комплексів ОСХ. Алкілкарбоксиетаноламін в невеликій кількості майже не знижує початкової термостійкості дерми, однак при цьому проявляється пластифікаційний ефект, зумовлений частковим руйнуванням і відповідним послабленням міжланцюгових водневих зв'язків при незначній дестабілізації структури колагену, що сприяє легшій дифузії комплексів ОСХ в об'єм дерми і утворенню більшої кількості поперечних хімічних зв'язків. При збільшенні концентрації АКЕА пластифікаційний ефект виявляється сильніше, що виражається в більшій дестабілізації структури колагену, яка проявляється в

зниженні його температури зварювання і величини сорбції ОСХ після досягнення екстремального значення.

Суттєве підвищення температури зварювання колагену, що спостерігається в потрійній системі, зумовлено взаємодією карбоксильних груп колагену з АКЕА на початковій стадії обробки його розчином і основним сульфатом хрому, стабілізованим АКЕА, що сприяє зниженню активності комплексів хрому (III) на першій стадії стабілізації структури колагену й полегшенню дифузії в його тонку структуру комплексів АКЕА–ОСХ з подальшим проявленням на другій стадії транспливу моноетаноламіну, що взаємодіє з катіоном хрому в першій його сфері. При цьому переважають сили взаємодії між катіонами хрому, що розташовані поряд, та іонізованими карбоксильними групами колагену над силами взаємодії між цими ж білковими групами і вільним АКЕА. Внаслідок такої конкурентної взаємодії карбоксильні групи колагену входять у ближню сферу комплексу хрому (III), відтісняючи при цьому аденду, що розміщується в трансположенні по відношенню до циклу, утвореного катіоном моноетаноламіном АКЕА.

Входженню іонізованих карбоксильних груп колагену в ближню сферу комплексів хрому і утворенню ковалентного зв'язку між ними сприяє трансплив моноетаноламіну АКЕА. При надлишку АКЕА порівняно з оптимальною кількістю проявляється значне зниження активності ОСХ [1] внаслідок підсиленого комплексоутворювання його частинок з цим реагентом і переходу стабілізованих комплексів хрому в нейтральні зі зниженням їх хімічної активності.

Із отриманих експериментальних даних випливає, що застосування АКЕА в передстабілізаційній обробці нейтралізованої та м'якшеної після зоління голини дає можливість проводити процес стабілізації колагенової структури і формування шкіри з використанням комплексів ОСХ зниженої основності [12]. Вони сприяють зниженню значення рН голини до 4,2. При цьому структуроутворювач буде рівномірніше розподілятися в мікрофібрилах дерми.

Таким чином, внаслідок дослідження колоїдно-хімічних властивостей алкілкарбоксиетаноламінів аліфатичних і нафтонових кислот встановлено кінетичну залежність колоїдної стійкості їх водних

розчинів у широкому діапазоні рН. Показано, що в інтервалі рН 4,2-5,8 існує активна взаємодія алкілкарбоксиетаноламінів з колагеном, що супроводжується незначною дестабілізацією його структури, вираженої в зниженні міцності й кількості міжланцюгових водневих зв'язків, і це проявляється в зниженні термостійкості колагену дерми. Встановлено, що досліджені алкілкарбоксиетаноламіни мають добре виражену поверхневу активність, яка сприяє легкій їх дифузії в тонку структуру обводненого колагену і переведенні його в менш активний стан щодо основного сульфату хрому.

Встановлено, що алкілкарбоксиетаноламіни аліфатичних і нафтенкових кислот активно взаємодіють у розчинах зі сполуками хрому і це виражається в екстремальній залежності оптичної густини та рН середовища від мольних співвідношень компонентів. Взаємодії, що при цьому спостерігаються, пояснюються утворенням циклічних структур з участю гідроксильних та іонізованих карбоксильних груп алкілкарбоксиетаноламінів, міцність яких у разі нафтенкових кислот підвищена. Встановлено екстремальний характер низки показників, що визначають перетворення голини колагену в структурований стан. Стабілізаційні ефекти, що при цьому спостерігаються, зумовлені, з одного боку, тимчасовим блокуванням іонізованих карбоксильних груп колагену алкілкарбоксиетаноламінами, а, з іншого – полегшенням дифузії комплексних сполук основного сульфату хрому у волокнисту структуру дерми. На другій стадії взаємодії внаслідок руйнування іонних зв'язків аліфатичних чи нафтенкових кислот з аміногрупою моноетаноламіну, виділенням відповідного кислотного залишку зі сфери комплексів та стабілізації катіоном моноетаноламіном комплексів хрому (III) утворюються ковалентні зв'язки з іонізованими карбоксильними групами колагену, що і формують пористу структуру шкіри та шкірної тканини хутра.

3.1.2 Модифікація реагентів для післядубильних обробок напівфабрикату

Розробка нових післядубильних технологій і удосконалення існуючих пов'язано з використанням широкого асортименту хімічних

матеріалів, ефективність яких може бути підвищена шляхом фізико-хімічної модифікації раніше використовуваних реагентів. З цією метою проведено модифікацію естерів аліфатичних і нафтових кислот сульфатуванням, акрилових дисперсій алкілкарбоксиетанолами, азобарвників титанілоксаловою кислотою.

Дифузія жирувальних, наповнювальних і фарбувальних реагентів у структурований напівфабрикат відбувається завдяки первісному просочуванню в макрокапіляри його структури поверхнево-активної речовини, полярні групи якої взаємодіють, насамперед, з поверхневою слабко зв'язаною водою, що вкриває колагенові волокна, з утворенням водневих зв'язків. При змочуванні сорбованою ПАР дисперсій чи емульсій внутрішньої поверхні капілярів колагенової структури згідно з рівнянням Лапласа тиск у них стає рівним капілярному тиску меніска $\Delta p = -2\sigma \cdot \cos\theta/r$, тобто збільшення міжфазного натягу σ , крайового кута змочування θ і зменшення радіуса капіляра r сприяє зростанню різниці тисків, що забезпечує всмоктування дисперсних частинок технологічного розчину капілярно-пористою структурою напівфабрикату. Одночасно капілярному всмоктуванню сприяють також деформації напівфабрикату при постійному його перемішуванні в робочому середовищі. При цьому частинки диспергованого чи емульгованого реагента сорбуються на неіоногенну ПАР, яка вже міститься на поверхні волокон напівфабрикату, що зумовлено зменшенням вільної поверхневої енергії. Внаслідок взаємодії активних груп ПАР і волокон напівфабрикату кількість води в його міжволоконних проміжках зменшується.

Оскільки результатом взаємодії частинок емульсії з напівфабрикатом є зниження кількості стабілізуючого компонента, то гомогенність емульсії на поверхні волокон підтримується агрегуванням частинок. Завдяки конвекції у поверхні волокна в структуру проникають дрібні частинки реагента, які в місцях потоків рідини відкладаються в місцях перетину волокон. Відкладені раніше ПАР на поверхні волокон напівфабрикату створюють сприятливі умови для зв'язування поверхнею волокон більших частинок реагента з меншою стабільністю. Великі частинки, що становлять основну частину реагента, можуть проникати лише до сполучення волокон, але неспроможні транспортуватись далі в тонку структуру через стеричні

утруднення, тому відбувається осідання таких частинок у макрокапілярах, утворених внаслідок видалення функціональних структур сосочкового шару (сальних і потових залоз та коренів волосу), а також сітчастого шару бахтарм'яного боку напівфабрикату.

Внаслідок попередньої сорбції ПАР поверхнею структурних елементів частинки жирувального реагента розподіляються по поверхні, насамперед, перехресного сполучення волокон, ще більше з'єднуються між собою, збільшуючи концентрацію жиру в емульсії, і утворюють при цьому інверсійну емульсію типу «вода в реагенті». Інверсійна емульсія всмоктується в міжструктурні проміжки елементів напівфабрикату під впливом зміни їх положення при інтенсивному механічному перемішуванні в технологічному процесі. При досягненні частинками інверсійної емульсії нових структурних ділянок первинних волокон напівфабрикату вони поступово взаємодіють як з полярними його групами, так і з гідрофобними ділянками шляхом утворення відповідних зв'язків (іонного, водневого чи то неполярного типу). Під впливом полярних і неполярних ділянок колагенової структури дерми змінюється конформація частинок реагента зі зростанням числа атомних груп, що активно взаємодіють. Ці ефекти будуть сильніше вираженими у разі полярних реагентів. Такий механізм взаємодії хімічних реагентів зі стабілізованою капілярно-пористою структурою напівфабрикату при жируванні й наповнюванні підтверджується наведеними нижче результатами експериментальних досліджень.

3.1.2.1 Взаємодія структурованого колагену і кератину з естерами

Оскільки в технологіях обробки хутрової сировини важливою є взаємодія жирувальних матеріалів з колагеном дерми і кератином волосу та високі технологічні вимоги до них, то пильна увага приділяється їх вибору. Цим великою мірою пояснюється інтенсивний пошук нових ефективних жирувальних речовин переважно синтетичного походження, зокрема, це стосується естерів на основі діетилен- і діпропіленгліколів.

Процес жирування шкіряно-хутрового напівфабрикату здійснюється переважно емульсіями жирів, для отримання яких використовуються ПАР. Для спрощення дублення–жирування напівфабрикату синтезовано змішані дигліколеві естери – діетиленгліколевий (ДЕГЕ) і діпропіленгліколевий (ДПГЕ) аліфатичних і нафтових кислот загальною формулою:



де R_1 – радикал аліфатичної кислоти фракції C_7 - C_9 ; R_2 – радикал нафтової кислоти гасово-газойлевої фракції; R' – діетиленетер $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ чи діпропіленетер $-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-O-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_2-$.

З метою вилучення ПАР при отриманні жирувальних емульсій проведено синтез сульфованого змішаного естеру ДПГЕС. Для синтезу використано попередньо сульфовані нафтові кислоти [13]. Утворення сульфованого естеру підтверджується ІЧ-спектроскопічним дослідженням (рис. 3.12). Характерною ознакою сульфованого естеру є поява в низько-частотній ділянці спектра $I/I_0, \%$ с.п. при $\nu, \text{см}^{-1}$: 1080 і 1100, які відповідають коливанням фрагментів $R-SO_3H$. Розширення с.п. при $\nu 3400-3500 \text{ см}^{-1}$ у високочастотній ділянці спектра і зміщення її в бік низькочастотної ділянці викликано, очевидно, наявністю водневих зв'язків між функціональними групами сульфованого естеру.

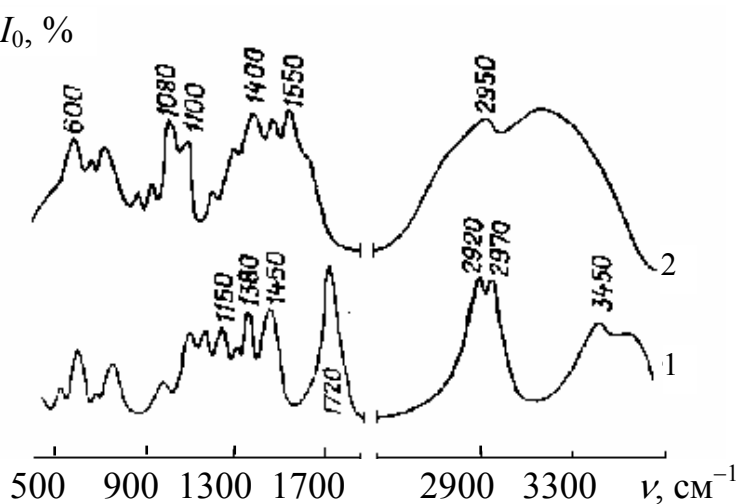
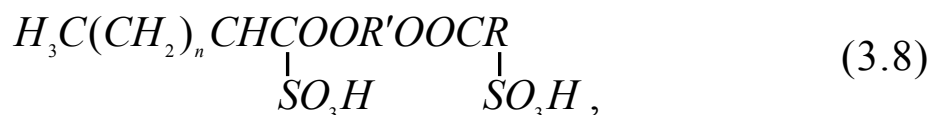


Рисунок 3.12 – ІЧ-спектри поглинання ДПГЕ (1) і ДПГЕС (2)

Отриманий сульфований продукт взаємодії порівняно з вихідним має суттєво вищу в'язкість і густину (табл. 3.7). На основі експериментальних даних хімічна формула ДПГЕС може бути:



де $n = 5-7$, R' – аналогічно ДПГЕ, RSO_3H – радикал сульфованих нафтонових кислот.

Як видно з табл. 3.7, практично всі фізико-хімічні показники ДПГЕС підвищуються порівняно з нессульфованим естером, особливо в'язкість. На основі попередніх даних встановлено, що полегшується емульгування отриманого ДПГЕС, тоді як у разі нессульфованих естерів стійкі емульсії можна отримувати тільки з використанням неіоногенної ПАР, якою був синтанол ДТ-308. Цей емульгатор являє собою суміш моноалкілових естерів поліетиленгліколя і синтетичних первинних аліфатичних спиртів загальною формулою



де $n = 12$ чи 13 , $m = 8$. Його 0,5 % розчин має поверхневий натяг 40 Н/м і рН 1 % розчину 8-9.

Таблиця 3.7 – Фізико-хімічні показники досліджуваних реагентів

Показник	Реагент			
	ДЕГЕ	ДПГЕ	ДПГЕС	I-12A
Молекулярна маса	450	480	590	—
Кінематична в'язкість, мм ² /с при 40 °С	17,0	28,0	160,0	16
Густина при 20 °С, кг/м ³	961,0	943,0	1013,0	878,0
Температура, °С: застигання	–63	–38	–35	–17
спалаху	184	222	236	175
Кислотне число, мг КОН/г	15,6	18,0	28,2	0,02
Число омилення, мг КОН/г	270,7	170,0	193,5	—
Леткість при 100 °С, % за 6 год.	0,07	0,06	0,04	0,003

З метою дослідження стійкості отриманих емульсій у процесі використання проведено дослідження часової залежності оптичної густини та розміру частинок отриманих емульсій (рис. 3.13). Стійкість емульсій вимірювалась спектрофотометричним методом на приладі СФ-26 за оптичною густиною при довжині хвилі $\lambda = 500$ нм в кюветі завтовшки 0,1 дм при температурі 21 ± 1 °С. Вимірювання проводилось за наявності електроліту, г/дм³: хлорид натрію – 40,0,

оцтова і сірчана кислоти відповідно 3,0 і 1,5, основний сульфат хрому в перерахунку на Cr_2O_3 – 1,5, що зумовлено технологічним режимом обробки овчин.

Найменш стійкою є емульсія масла І-12А, оптична густина якої значно змінюється безпосередньо після її приготування. Найстійкішими є емульсії ДЕГЕ і ДПГЕ. Незважаючи на те, що емульсія ДПГЕС є дещо менш стійкою порівняно з отриманими емульсіями нессульфованих естерів, однак вона має максимальну стійкість з часом порівняно з усіма дослідженими емульсіями. Ефекти, що спостерігаються, зумовлені розмірами частинок емульсії і швидкістю їх агрегування внаслідок зростання сил притягування, які спричиняють збільшення частинок і виділення їх в окрему фазу. Це виявляється в зниженні частинкової концентрації дисперсної фази в об'ємі емульсії й відповідному зниженні оптичної густини.

Справді, як показали дослідження на мікроскопі марки «МБИ-15» (рис. 3.14), емульсія масла І-12А відрізняється від інших набагато більшим початковим розміром частинок, а через 2 год. ступінь їх агрегування різко зростає. В той же час емульсії досліджуваних естерів ДЕГЕ і ДПГЕС мають набагато менші розміри частинок навіть через 2 і 24 год.

Таким чином, емульсія без використання поверхнево-активної речовини характеризується значно вищою агрегативною стійкістю порівняно з емульсією індустріального масла І-12А. Тому при використанні емульсії змішаного діпропіленгліколевого сульфованого естеру аліфатичних і нафтонових кислот, можна очікувати більш ефективної сорбції та взаємодії частинок цієї емульсії з напівфабрикатом у процесі технологічної обробки.

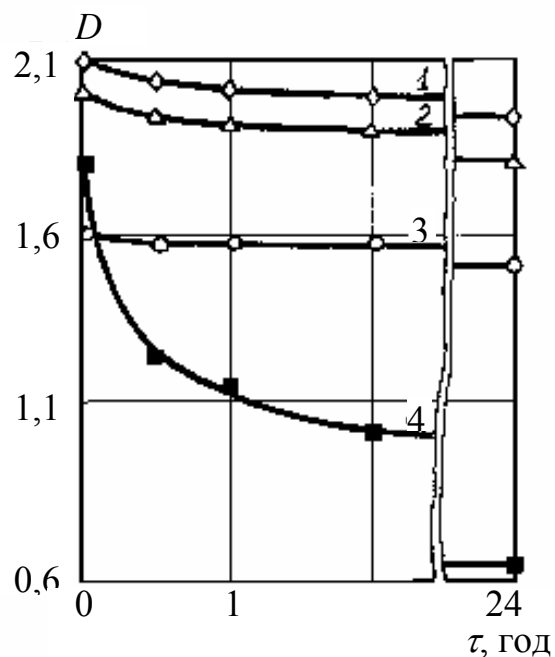


Рисунок 3.13 – Стійкість емульсій ДЕГЕ (1), ДПГЕ (2), ДПГЕС (3), масла І-12А (4) до електролітів

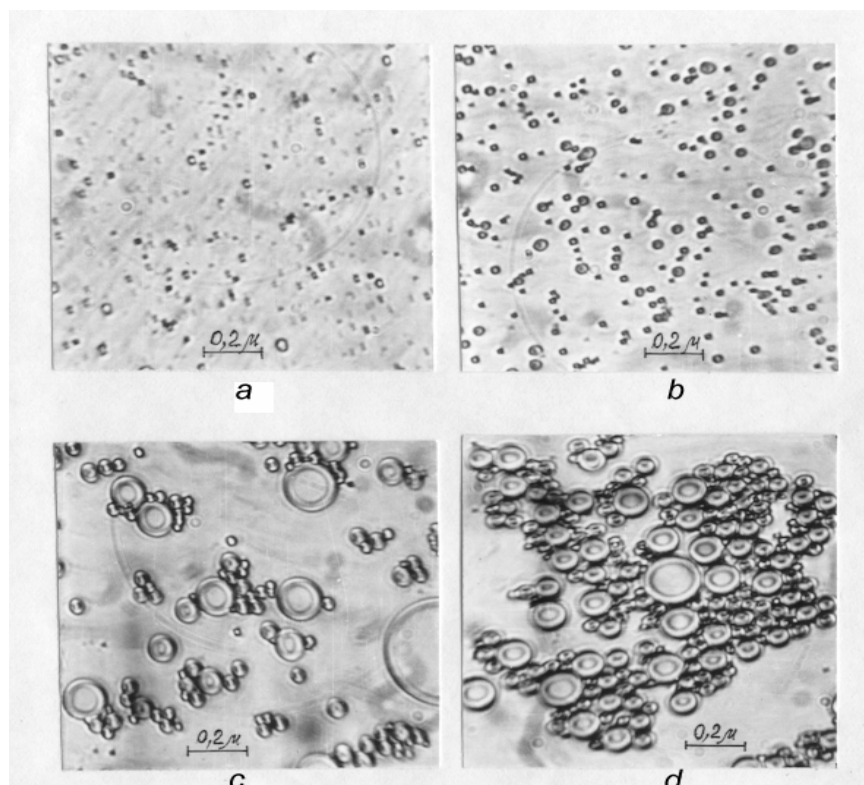


Рисунок 3.14 – Мікрофотографії емульсій ДЕГЕ (а), ДПГЕС (b), I-12A (c, d) після приготування, через год.: 0,3 (c), 2 (a, d), 24 (b)

Результати взаємодії як моделі колагену з ДПГЕ і ДПГЕС наведено на рис. 3.15 [14, 15]. При взаємодії желатину з ДПГЕ в спектрі 3 спостерігається ряд раніше відсутніх с.п. при ν , см^{-1} : 590, 650, 1200, 1560, викликаних появою додаткових зв'язків у досліджуваних системах. Як видно із спектра 4, взаємодія ДПГЕ з структурованим желатином виражається розщепленням с.п. «амід І» при $\nu = (1660-1680) \text{ см}^{-1}$ і проявленням сильної с.п. при $\nu = 1130 \text{ см}^{-1}$. Крім того, спостерігається зміщення у короткохвильову ділянку с.п. валентних коливань NH_2 -груп, що свідчить про утворення водневих зв'язків кисню естерних груп ДПГЕ з воднем білкових аміногруп. Зважаючи на зміни, що спостерігаються на спектрі 4, які не є характерними для структурованого желатину, обробленого естером, вони відображають додаткові водневі зв'язки між функціональними групами желатину, не зв'язаними ОСХ, і естером.

У спектрі желатину, обробленого ДПГЕС (крива 5), спостерігається підсилення амідних с.п. У цьому разі, для низькочастотної

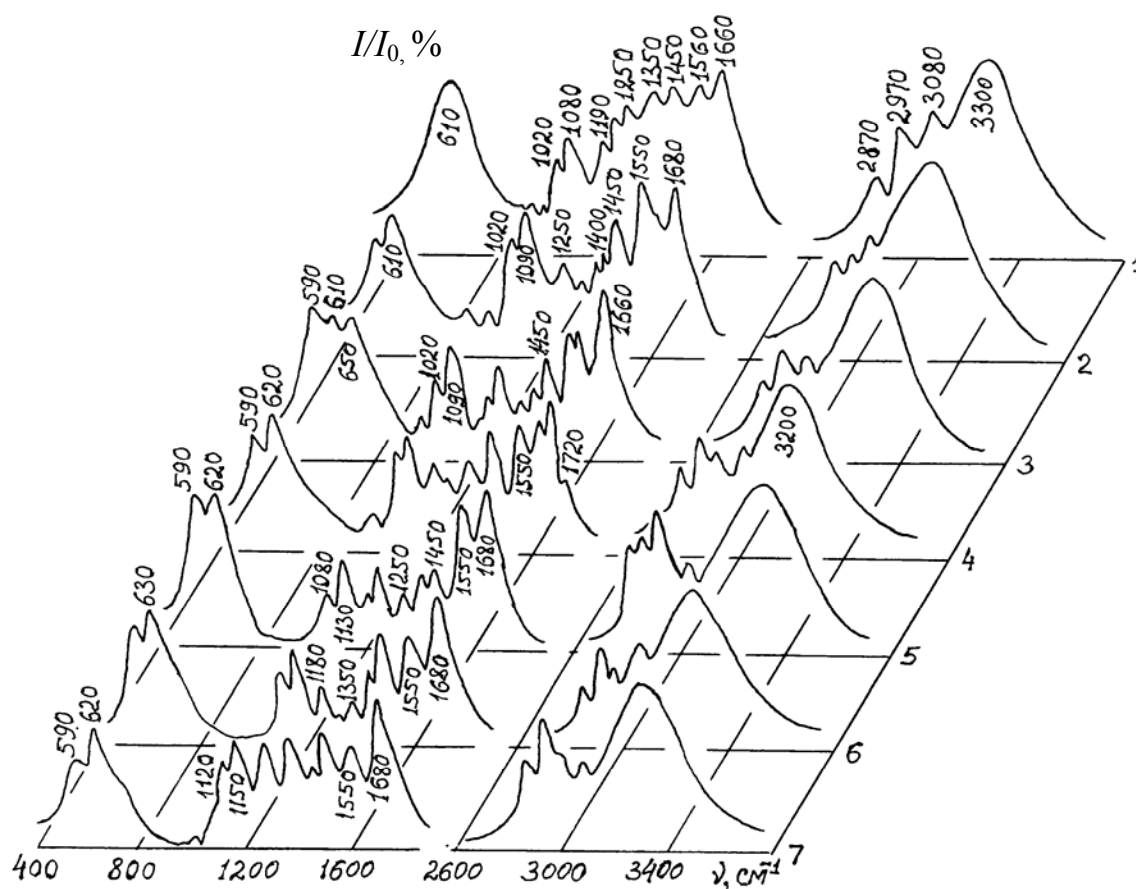


Рисунок 3.15 – ІЧ-спектри:

желатин (1), структурований желатин (2), желатин + ДПГЕ (3) чи ДПГЕС (5),
структурований желатин + ДПГЕ (4) чи ДПГЕС – 20 % (6) і 10 % (7)

ділянки спектра, характерний дуплет с.п. при ν , cm^{-1} : 590 і 620, в той час як у разі нессульфованого естеру спостерігається триплет (крива 3). Порівняно з нессульфованим естером у спектрі помітні розширення с.п. при $\nu = 3300 \text{ cm}^{-1}$, що зумовлено участю гідроксильних груп желатину в утворенні водневих зв'язків з ДПГЕС, хоча вони в колагені є менш доступними для взаємодії порівняно з аміногрупами. Спостерігається також підсилення інтенсивності с.п. при ν , cm^{-1} : 2870 і 2970, що характеризують валентні коливання CH_2 -груп. Такі ефекти стосуються проявлення підсиленої міжмолекулярної взаємодії в системах, що вивчаються, і зумовлені здатністю молекул сульфованого реагента ослабляти міжмолекулярні взаємодії переважно між неполярними ділянками структури желатину. Цей висновок підтверд-

жується результатами хімічного аналізу напівфабрикату овчин після сорбції ДПГЕС (табл. 3.8).

Для спектрів 6 і 7 характерна наявність сильних с.п. при ν , см^{-1} : 1120 і 1150, яких немає в попередніх випадках, і порівняно зі спектром ДПГЕС (рис. 3.12) відповідають зміщенню с.п., характерних його сульфогрупам, у низькочастотну ділянку відповідно на см^{-1} : 40 і 50, що вказує на утворення іонних зв'язків між групами основного типу колагену і сульфогрупами досліджуваного реагента. Разом з тим зменшується інтенсивність с.п. при 1550 см^{-1} , що характеризує складові частини деформаційних коливань $N-H$ і $C-N$ (с.п. «амід II»). Зміни в низькочастотній ділянці спектра стосуються перерозподілу інтенсивностей с.п. у бік зменшення інтенсивності при $\nu = 590 \text{ см}^{-1}$. Описані трансформації в спектрі структурованого желатину, обробленого ДПГЕС, свідчать (крім утворення зв'язків іонного типу) про наявність сильних водневих зв'язків між аміно- і гідроксильними групами білка та сульфогрупами естеру.

Отже, взаємодія структурованого желатину зі змішаними діпропіленгліколевыми естерами аліфатичних і нафтонових кислот проявляється в утворенні, насамперед, водневих зв'язків між карбонільними і сульфогрупами відповідно нессульфованого і сульфованого реагентів та пептидними і можливо гідроксильними групами білка. Для сульфованого реагента спостерігається підсилення взаємодії внаслідок утворення іонних зв'язків між групами основного типу желатину і сульфогрупами сульфованого діпропіленгліколевого естеру аліфатичних і нафтонових кислот та додаткових водневих зв'язків. Такого характеру взаємодію можна очікувати і на структурованому колагені, зважаючи на його структурні особливості й специфіку кінетики взаємодії з ним жирувальних реагентів.

У кислому середовищі, в якому технологією передбачено проводити жирування овчин, відбувається руйнування великої кількості водневих зв'язків колагену і дисульфідних кератину, передусім, у полярних ділянках. Під впливом середовища відбувається іонізація груп білка основного типу, внаслідок чого підвищується ефективна концентрація полярних позитивно заряджених груп, здатних до взаємодії з естерними реагентами. Поряд з цим у гідрофобних

ділянках колагену, що містять структуровану воду, відбувається часткове руйнування ланцюгів цієї води і послаблення гідрофільних взаємодій під впливом стабілізуючого неіоногенного ПАР, кисневмісні групи якого спрямовані переважно у водне середовище, і, в першу чергу, взаємодіють зі структурованою водою на волокнах. При цьому сорбція полярного реагента, навіть у разі нессульфованого реагента ДЕГЕ, протягом 4 год. є помітно вищою порівняно з неполярним вуглеводневим реагентом І-12А (рис. 3.16), який відрізняється більшими частинками масла у воді (рис. 3.14). Процес сорбції ДЕГЕ, що прискорюється з підвищенням температури [16], може свідчити про хемосорбційну взаємодію дослідженого реагента з колагеном, як показано при ІЧ-спектроскопічному дослідженні.

З метою виявлення впливу збільшення ефективної площі контакту на взаємодію колагену і кератину з пластифікаційними реагентами досліджено їх сорбцію овчиною після суміщеного дестабілізаційно-стабілізуючого процесу, яким є пікелювання–дублення. У цьому разі взаємодія сульфованого і нессульфованого естерів перебігала з білком, що містить зв'язаний основний сульфат хрому при вищому рН середовища 6,8-7,4.

Дослідження кінетики сорбції пластифікаційного реагента структурованим колагеном і кератином овчин (рис. 3.17) показує, що найінтенсивніше процес відбувається протягом першої години, до того ж у найбільше сорбується сульфований естер і найменше ступені – вуглеводень І-12А. Відносні величини сорбції для сульфованого і нессульфованого естерів порівняно з вуглеводнем І-12А відповідно становлять, %: 210 і 160. З часом швидкість сорбції цих реагентів зменшується через, год.: у разі ДПГЕС – 1,5, нессульфованих естерів – 3, а для емульсії вуглеводню І-12А – 14. Порівняння величин сорбції пластифікаційних нессульфованих реагентів колагеном і кератином при їх дестабілізації в процесі пікелювання–жирування і після стабілізації комплексами хрому вказує на суттєво інтенсивнішу взаємодію досліджених реагентів у другому випадку. Це зумовлено формуванням структури в процесі стабілізації та появою додаткових центрів реагування, які є в структурованому напівфабрикаті.

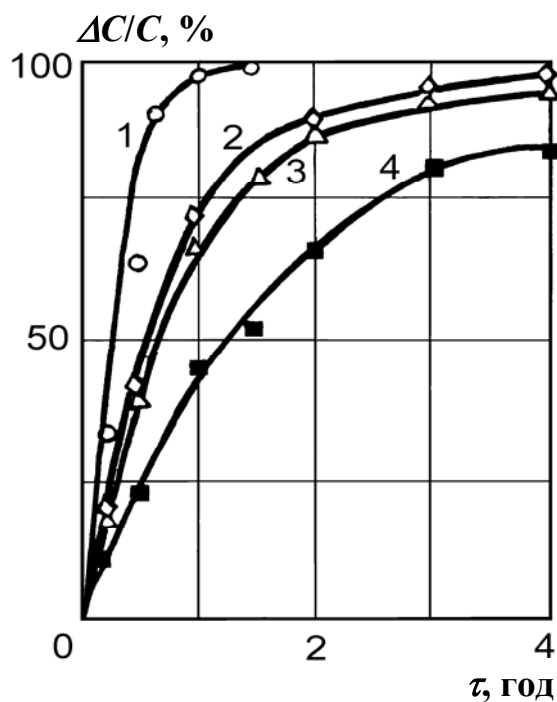
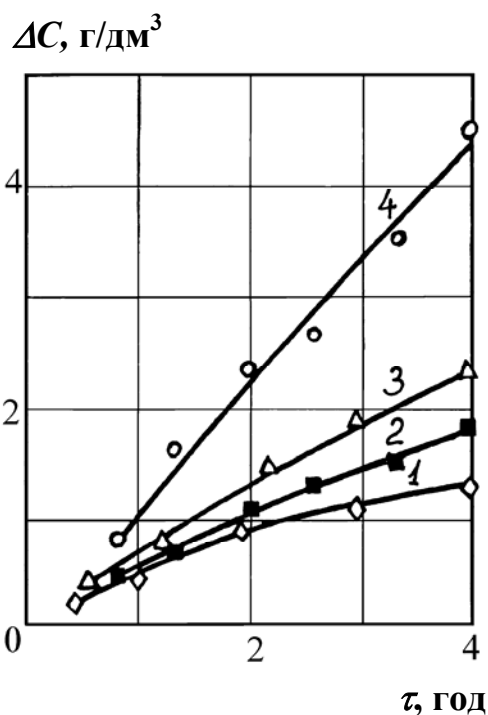


Рисунок 3.16 – Сорбція овчиною емульсією з пікельно-жирувальної рідини при °С: 20, 30, 40 ДЕГЕ (1, 3, 4) і при 40 °С індустріального масла І-12А (2)

Рисунок 3.17 – Сорбція структурованим колагеном і кератином емульсій ДПГЕС (1), ДЕГЕ (2), ДПГЕ (3), індустріального масла І-12А (4)

Досліджений вплив концентрацій пластифікаційних реагентів на їх сорбцію як структурованим колагеном, так і кератином показує зростання сорбції з концентрацією, до того ж у суттєво більшому ступені у разі структурованого колагену (табл. 3.8). Сульфований естер сорбується структурованим напівфабрикатом у більшому ступені порівняно з несулфованим і тим більше порівняно з індустріальним маслом І-12А, тоді як структурований кератин сорбує в більшому ступені індустріальне масло І-12А, а в найменшому – сульфований естер. Це може бути зумовлено жорсткою високорозвиненою структурою кератину волосу на відміну від структурованої шкірної тканини, наявністю великої кількості поперечних дисульфідних зв'язків між поліпептидними ланцюгами білка і гідрофобнішою мікроструктурою з меншою ефективною кількістю полярних груп, що беруть участь в утворенні зв'язків з пластифікаційними реагентами. У зв'язку з цим у процесах пікелювання–дублення–жирування можна очікувати меншого збільшення внутрішньої поверхні кератину, тим більше, що процесу сорбції реагентів перешкоджає його жорстка структура зі

специфічною багат шаровою лускоподібною кутикулою на поверхні волосу, хоча в процесі кислотнo-сольової обробки вона частково розкривається.

Таблиця 3.8 – Сорбція пластифікаційних реагентів овчинами після дублення

Пластифі- катор	Концентрація пластифікатора, г/дм ³		Вміст пластифікатора, %, у структурованому	
	початкова	відпрацьована	колагені	кератині
ДЕГЕ	5,0	0,25	7,40/2,20	5,30/1,30
ДЕГЕ	10,0	0,80	14,80/2,90	6,40/1,10
ДЕГЕ	15,0	1,55	22,30/3,10	6,60/1,30
ДПГЕ	5,0	0,25	7,20/1,90	5,80/1,20
ДПГЕ	10,0	0,90	14,30/2,30	6,20/1,40
ДПГЕ	15,0	1,65	22,90/2,50	6,90/1,80
ДПГЕС	5,0	0,15	6,50/3,70	3,20/1,80
ДПГЕС	10,0	0,50	13,40/4,40	4,10/1,90
ДПГЕС	15,0	0,70	23,20/4,90	4,70/1,80
I-12A	5,0	0,90	6,60/1,40	7,60/0,60
I-12A	10,0	1,95	13,10/1,30	15,00/0,80
I-12A	15,0	3,05	19,30/1,60	22,30/0,70

Примітка. В числівнику і знаменнику наведено відповідно незв'язані й зв'язані пластифікаційні реагенти

Особливо добре виявляється природа пластифікаційного реагента в процесі його сорбції як структурованим колагеном, так і кератином при порівнянні величин незв'язаного і зв'язаного естерів, причому зв'язаний реагент визначається після хімічної деструкції білка. Найменша різниця між цими величинами спостерігається у разі сульфованого естеру, а найбільша – у разі вуглеводню I-12A. Це може свідчити про хімічну взаємодію й утворення міцних водневих зв'язків між киснем естерних груп реагентів та основними і пептидними групами білка, зв'язків іонного та ковалентного типів між сульфогрупами і відповідно основними групами білка та структурованим колагеном. Виявлений жир зв'язаного типу в зразках овчин, жированих емульсією I-12A, потрібно віднести до природного

залишкового жиру, який був капсульований у жирових клітинах шкірної тканини. Кількість пластифікаційного реагента, зв'язаного у всіх випадках, мало залежить від його концентрації у технологічному розчині, що зумовлено ефективним використанням активних центрів структурованого колагену. Подібні ефекти спостерігаються і для структурованого кератину. Суттєве збільшення незв'язаного вуглеводню I-12A в структурованому кератині зумовлено обмеженою доступністю його активних центрів та відкладанням жирувальної емульсії на поверхні волокна.

Оскільки процес жирування є динамічним, в якому волокна напівфабрикату взаємодіють з частинками емульсії, то він закінчується під час сушіння і подальшого оздоблювання. До розподілу жирувальних речовин у тонкій структурі напівфабрикату створюються передумови під час подальшого ступеневого сушіння. При цьому зниження вмісту води в емульсії на волокнах «вода в маслі» веде до зменшення спочатку міжволоконних об'ємів, що сприяє подальшій дифузії інверсійної емульсії жирувальних реагентів у проміжки між елементарними волокнами. Одночасно вступають в дію капілярні сили, які сприяють всмоктуванню жирових частинок, і сили фізичної взаємодії між гідрофобними ділянками напівфабрикату. Це може розглядатись як розчинення жиру в напівфабрикаті. У цей час ПАР, що розташований на поверхні волокон, продовжує діяти гідрофобно, підтримуючи всмоктування.

Стабілізація колагену комплексами хрому (III) чи іншими реагентами передбачає збереження його структури в поділеному сухому стані, чим досягається потрібна м'якість і повнота. Але специфічною властивістю води є її поверхневий натяг, величина якого зростає з втратою напівфабрикатом води, причому тим більшою мірою, чим з менших капілярів вона видаляється. Результатом цього є агломерація напівфабрикату, тому ступінь стабілізації його структури має вирішальне значення.

Механізм опору тонкої структури дерми на рівні мікрофібрил можна представити таким чином. Утворені зв'язки ОСХ між макромолекулами колагену фіксують міжмакромолекулярні відстані, перешкоджають зближенню макромолекул при видаленні із

напівфабрикату води, кількість якої, насамперед, зменшується в гідрофобних ділянках фібрилярної структури. При цьому ділянки макромолекул, не зафіксовані утвореними зв'язками, і, відповідно, мікрофібрил, а також фібрил та інших структурних елементів у процесі видалення води під час сушіння, зближуються до відстаней гідрофобної взаємодії і напівфабрикат перетворюється в компактну масу під впливом капілярного тиску, який досягає 30 МПа. Наявність олієподібних реагентів і ПАР, які можуть бути на межі поділу фаз вода-повітря, суттєво знижує дію цих сил.

Внаслідок стиснення сформованої структури напівфабрикату під дією капілярних сил у процесі сушіння макромолекули в мікрофібрилах деформуються і це призводить до скорочення загальної довжини елементарних волокон. Під впливом структуруючих зв'язків, утворених комплексами хрому, елементарні волокна розширюються і одночасно скорочуються. Внаслідок цього спостерігається збільшення діаметрів волокон. Це явище призводить до зміни зовнішнього вигляду напівфабрикату з утворенням зморщок і зменшенням об'єму. Звичайно, в процесі видалення води із напівфабрикату під час сушіння не можна запобігти утворенню контактів між мікрофібрилами колагену і більшого діаметра волокон з утворенням зв'язків нехімічної природи, але вони не можуть бути міцнішими за сили, що використовуються для їх руйнування. При цьому логічне утворення розділяючого олієподібного жирового шару між волокнами ще до видалення із напівфабрикату води. У наданні м'якості напівфабрикату важливу роль виконують дестабілізуюче-стабілізуючі процеси [1], в яких знижується кристалічність колагену внаслідок розширення аморфних ділянок, що підтверджено термографічними дослідженнями модифікованого ГП [11] і досягається розділення первинних волокон структури колагену.

У зв'язку з цим введення пластифікаційних жирувальних реагентів доцільно суміщувати з процесом стабілізації структури колагену для глибшого їх проникнення в його структуру, а з іншого боку – для забезпечення рівномірнішого проведення стабілізуючого процесу. При цьому гідрофобні жирувальні реагенти проникають з боку аморфних ділянок у бік кристалічних, зменшуючи їх розміри і

сприяючи дифузії діядерних комплексів хрому (III) на першій стадії стабілізації колагенової структури до утворення комплексів вищої ядерності. На відміну від колагену, на кератині, незважаючи на руйнування великої частки дисульфідних міжфібрилярних зв'язків, у тому числі в його епікутикулярному шарі, ефективність пластифікаційного впливу жирувальних реагентів проявляється слабше, оскільки процес ускладнюється як багат шаровим лускатим покривом, так і жорсткою структурою. Після видалення вологи із досліджуваних білків у процесі сушіння структуровані колаген і кератин при оптимальному вмісті жирувальних реагентів будуть менше підлягати агломерації зі зменшенням кількості міжволоконних фізичних зв'язків, що сприятиме підвищенню фізико-механічних показників колагено-кератинової структури.

Справді, досягається більш ефективний пластифікаційний вплив естеру в широкому діапазоні концентрацій реагентів у пікельно-жирувальній рідині на фізико-механічні властивості шкірної тканини овчин (табл. 3.9) порівняно з індустріальним маслом І-12А. Зі збільшенням концентрації реагентів їх пластифікаційний ефект підсилюється. При цьому навантаження, необхідне для появи тріщини епідермісу шкірної тканини овчин, порівняно з іншими показни-

Таблиця 3.9 – Випробовування шкірної тканини овчин після Пікелювання–жирування методом сферичного розтягування

Показник	Визначення показника при витраті реагента, г/дм ³			
	3	5	10	15
Навантаження, 10 Н, при появі тріщини прориванні	19,0/8,0 25,0 /11,0	23,0/9,0 34,0/14,0	29,0/19,0 38,0/21,0	30,0/19,5 38,0/23,0
Меридіанне видовження, %, при появі тріщини прориванні	18,0 /14,0 30,0 /26,0	21,0/17,0 36,0/28,0	21,0/19,0 36,0/32,0	23,0/19,0 38,0/32,0
Опір заданій деформації, Н	135/170	120/145	100/110	80/105
Пластичність, %	20/19	31/19	38/25	44/31

Примітка. Числівник – ДЕГЕ, знаменник – вуглеводень І-12А

ками, більше відображає пластифікаційну дію реагентів. Так, при мінімальній концентрації естеру 3 г/дм³ цей показник має таке ж значення, як для вуглеводню І-12А з витратою 10 г/дм³. Інші пружно-пластичні властивості також помітно змінюються зі збільшенням концентрації пластифікаційного реагента при сферичному розтягуванні шкірної тканини овчини, яке найоб'єктивніше характеризує зміни ізотропних фізико-механічних показників колагену.

Кількість пластифікаційного реагента суттєво впливає на фізико-механічні властивості як шкірної тканини, так і волосяного покриву овчин. Як впливає з рис. 3.18, усі досліджені пластифікаційні реагенти приводять до значного підвищення як межі міцності при одновісному розтягуванні σ_p , так і видовження L при напруженні 4,9 МПа. При цьому найбільший ефект виявляється у разі сульфованого продукту. Підвищення фізико-механічних показників, що спостерігається зі збільшенням вмісту реагента зв'язаного типу, викликане орієнтаційним зміцненням структурних елементів шкірної тканини внаслідок випрямлення макрофібрил колагену під змащувальним і розклинювальним впливами пластифікатора. При цьому орієнтація макромолекул фібрил стає більш визначеною і кількість міжмікрофібрилярних та міжфібрилярних поперечних зв'язків збільшується. Невелика дестабілізація структури напівфабрикату зі зниженням σ_p , що спостерігається у разі ДПГЕС, при його вмісті більш як 19 мас. %, зумовлена перевагою розклинювального ефекту над орієнтаційним упорядкуванням.

З метою виявлення впливу досліджених пластифікаційних реагентів на комплекс фізико-

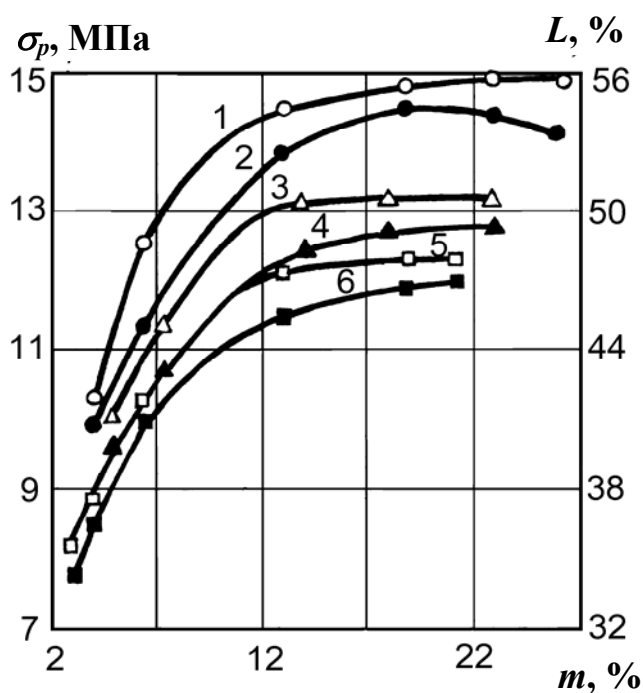


Рисунок 3.18 – Залежність межі міцності при розтягуванні (2, 4, 6) і деформації при напруженні 4,9 МПа (1, 3, 5) від вмісту ДПГЕС (1, 2), ДЕГЕ (3,4), індустриального масла І-12А (5, 6)

механічних і теплофізичних властивостей структурованого кератину волосяного покриву отримані овчини після пікелювання–дублення–жирування підлягали відкатуванню тирсою (ТУ 56.196-95) для видалення надлишкового жиру до рівномірного його вмісту в структурованому кератині. Оскільки сульфований естер інтенсивніше взаємодіє з структурованим кератином, то в такому разі можна очікувати й більшого його впливу на структуру та властивості волосяного покриву.

Справді [17], зразки овчин, пластифіковані сульфованим естером, мають вищу зносостійкість волосяного покриву порівняно зі зразками, пластифікованими нессульфованими реагентами і особливо вуглеводнем І-12А (табл. 3.10). Підвищення стійкості волосяного покриву до стирання внаслідок його пластифікації сульфованим реагентом особливо добре видно у порівнянні цього показника з неластифікованим волосяним покривом овчин – 14,7 і 26,5 %, отриманих відповідно при 12 і 22 тис. циклів.

Таблиця 3.10 – Фізико-механічні та теплофізичні властивості кератину волосяного покриву

Показник	Пластифікатор			
	ДПГЕС	ДПГЕ	ДЕГЕ	І-12А
Стійкість до стирання, %, при 12 тис. циклів	6,00	7,20	8,00	9,30
при 22 тис. циклів	12,00	12,40	14,80	17,90
Стисливість, %	27,20	32,10	31,50	41,30
Пружність, %	8,40	7,30	7,20	5,20
Зминання, %	18,80	24,80	21,30	36,10
Рухливість, умов. одиниць	4,20	3,50	3,80	2,70
Нестійкість, умов. одиниць, статична	1,20	1,10	1,10	0,80
динамічна	0,90	0,80	0,80	0,60
Сумарний тепловий опір, $\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C}/\text{Вт}$, при швидкості обдування, м/с, 5	0,35	0,30	0,30	0,25
0	0,40	0,35	0,35	0,30

Підвищення стійкості волосяного покриву до стирання відповідає вищим його еластичним показникам. Так, змінання волосяного покриву, пластифікованого сульфованим реагентом, майже вдвічі нижче, а пружність і рухомість в 0,5 раза вищі порівняно з аналогічними зразками, пластифікованими маслом I-12A. Крім того, у першому разі волосяний покрив овчин є стабільнішим, що характеризується нестійкістю. Зміни стійкості до стирання і деформаційних показників волосяного покриву хутрових овчин, які спостерігаються, зумовлені, мабуть, пластифікаційним упорядкуванням макрофібрил кератину, що проявляється при невеликому вмісті активного пластифікатора, особливо у разі сульфованого реагента. Характер залежності величини сумарного теплового опору овчин від природи пластифікатора подібний зміни їх зносостійкості. Волосяний покрив овчин, пластифікований змішаними естерами і стабілізований комплексами хрому (III), відрізняється меншим звалюванням і доброю розсипчастістю, що свідчить про його оптимальний пластифікаційно-стабілізаційний стан з відповідним збереженням епікутикулярного шару.

Таким чином, встановлено, що взаємодія естерів аліфатичних і нафтиєвих кислот з колагеном шкірної тканини овчин у різному часово-температурно-концентраційному інтервалі супроводжується добре вираженим пластифікаційним ефектом. Досліджені естери взаємодіють з колагеном з утворенням водневих зв'язків у полярних ділянках, при цьому можливе утворення зв'язків іонного типу у разі сульфованого естеру. Встановлено, що волосяний покрив після структурування на відміну від структурованого колагену взаємодіє зі змішаними естерами аліфатичних і нафтиєвих кислот менше, що зумовлено наявністю менш рухомої структури та дисульфідних поперечних зв'язків, багатошарової лускоподібної оболонки й гідрофобнішої структури.

Підсилення взаємодії колагену і кератину з сульфованим діпропіленгліколевим естером аліфатичних і нафтиєвих кислот супроводжується збільшенням кількості зв'язаного реагента, причому цей ефект виражений слабкіше у разі сірковмісного білка. Встановлено, що пластифікація структурованого колагену дерми і кератину волосу естерами дає можливість підвищити міцність і деформаційні

властивості як шкірної тканини, так і волосяного покриву порівняно з неполярним індустриальним маслом І-12А. Показано, що досліджені фізико-механічні показники волосяного покриву добре корелюють з теплозахисними властивостями хутрових овчин. Застосування естерів аліфатичних і нафтових кислот може бути особливо ефективним у виробництві овчин, починаючи зі стадії пікелювання, оскільки при цьому створюються умови для тривалішої взаємодії білкових речовин з пластифікаційними реагентами і рівномірнішого перебігу процесу жирування. Для оптимально сформованої та стабілізованої структури шкірної тканини хутра потрібна реалізація структуруюче-пластифікуючої суміші з установленим співвідношенням реагентів.

3.1.2.2 Взаємодія структурованого колагену з акриловими полімерами, модифікованими алкілкарбоксиетанолами

Акрилові дисперсії полімерів мають недостатню стійкість до старіння, підвищення жорсткості напівфабрикату, що вимагає використання пластифікаторів. У цьому відношенні аміновмісні реагенти, що активно взаємодіють з колагеном (пункт 3.1.1), дають можливість підвищити термоокисну здатність структурованого колагену і його стійкість до старіння, а також сприяють взаємодії акрилатів з напівфабрикатом [18,19]. Для дослідження взаємодії використано модифіковану алкілкарбоксиетаноламіном суміш акрилових дисперсій полімерів аніонного типу [20, 21] – барвакрил А (ТУ 6-01-12-89-85), МБМ-3 (ТУ6-01-186-89) і МХ-30 (ТУ6-01-289-75).

Суміш дисперсій полімерів (СДП) отримана змішуванням попередньо розбавлених до 20 % концентрації барвакрила А, емульсії МБМ-3 і дисперсії МХ-30, узятих у співвідношенні 1/1/1 за сухим залишком, що є оптимальним [22, 23]. З наведених даних (табл. 3.11) видно, що зі збільшенням частинок дисперсії величина їх негативного заряду зменшується. Найвищий негативний заряд має дисперсія МХ-30 і СДП, що може суттєво впливати на швидкість та рівень проникання і відкладання акрилових полімерів. Проте сильна взаємодія між негативно зарядженими частинками дисперсій акрилових полімерів та позитивно зарядженим структурованим колагеном може

призвести до гальмування процесу дифузії та передчасного нерівномірного відкладання полімеру на поверхні фібрил і волокон напівфабрикату.

Таблиця 3.11 – Фізико-хімічні властивості досліджуваних дисперсій полімерів

Показник	Дисперсія			
	барвакрил А	МБМ-3	МХ-30	СДП
Вміст сухого залишку, %	35	39	40	38
Діаметр частинок, мм	80-100	120-200	60-80	60-200
pH середовища	6,9	7,8	7,7	7,4
Поверхневий натяг, мН/м	35-37	35-41	36-38	36-39
ξ -потенціал, мВ	45-47	33-35	52-54	58-59

Для вивчення взаємодії алкілкарбоксиетаноламінів з акриловими полімерами і структурованим колагеном використано методи: ІЧ-спектроскопії, диференціальної скануючої калориметрії та термогравіметричного аналізу. Результати проведених спектроскопічних досліджень представлено на рис. 3.19. Аналіз спектрів окремих полімерів – барвакрил А, МБМ-3 і МХ-30 показав їх ідентичність за основними с.п. [24]. Зважаючи на композиційний склад і хімічну будову СДП, на його спектрі (рис. 3.19) можна ідентифікувати основні характеристичні групи атомів (табл. 3.12).

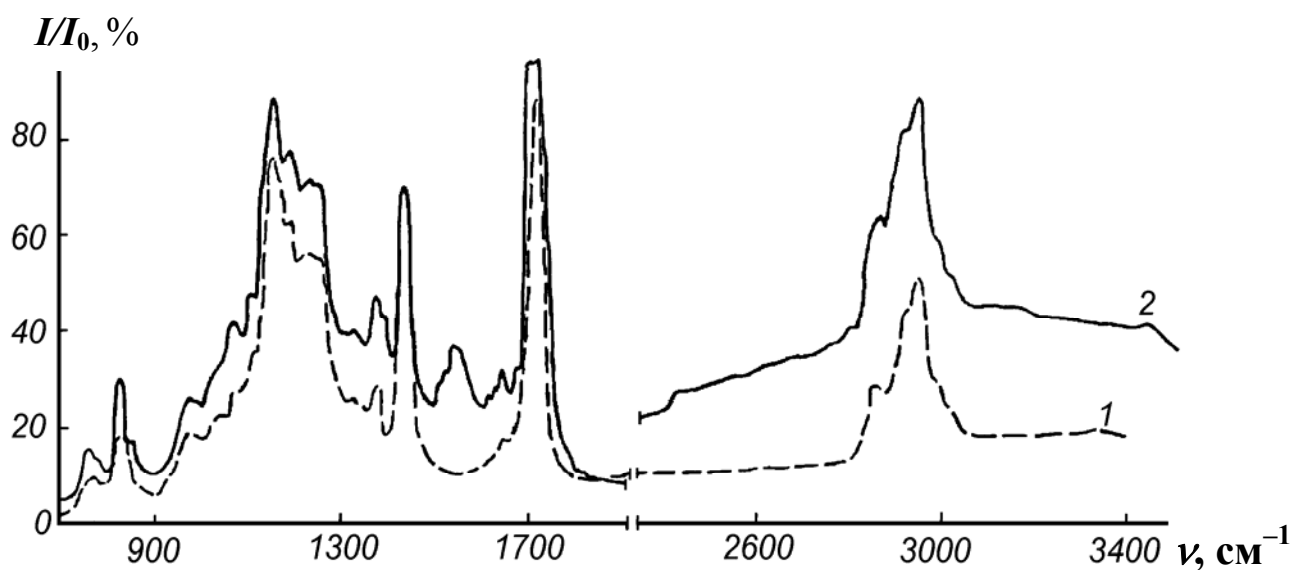


Рисунок 3.19 – ІЧ-спектри:
СДП (1) і СДП + АКЕА НК (2)

Таблиця 3.12 – Смуги поглинання акрилових полімерів

Взаємодія між атомами	Коливання		Інтенсивність с.п.
	тип	ν , см^{-1}	
$C=O$	валентний	1730	с, в
$C-O-C$	валентний	1270	ср, ш
$C-O-C$	валентний	1200, 1170	с, в
OH	деформаційний	1250	ср, в
OH	валентний	960	сл, в
$C-Cl$	валентний	830	ср, в
$C=C$	валентний	1655	та сама
CH_3	валентний	2870	с, в
CH_3	деформаційний	1380	сл, в
CH_2	валентний	2937, 2860	с, в
CH_2	деформаційний	1450	ср, в

Примітка. Позначення інтенсивності с.п. аналогічне як у табл. 3.3.

Смуга поглинання при $\nu = 1730 \text{ см}^{-1}$ характеризує, в основному, валентні коливання зв'язку $C=O$, що є в дисперсіях метилакрилату, метилметакрилату і бутилакрилату. Асиметричні і симетричні валентні коливання при ν , см^{-1} : 1170, 1200, 1270 притаманні зв'язку $C-O-C$, так званої естерної смуги. Для карбоксильної групи характерні с.п. при ν , см^{-1} : 1250, 1730, що відповідають валентним та деформаційним коливанням груп $C=O$ і OH . Зв'язок $C-Cl$ у хлоропрена характеризується валентними коливаннями при $\nu = 830 \text{ см}^{-1}$.

Функціональними групами, за якими можлива взаємодія акрилових полімерів з алкілкарбоксиетаноламіном, можуть бути карбоксильні групи полімеру та активні групи іонного зв'язку $COO^- \cdot H_3N$ АКЕА. На спектрах продукту взаємодії СДП і АКЕА (рис. 3.19, 3.20) спостерігається помітне розширення с.п. коливань карбонільної групи при $\nu = 1730 \text{ см}^{-1}$ з підвищенням концентрації АКЕА в полімері до 30 %. Збільшення розтягування та зменшення швидкості запису при підвищеній чутливості показує розщеплення цієї с.п. на чіткі максимуми при ν , см^{-1} : 1717 і 1732. При цьому також відбувається зміщення с.п. валентних і деформаційних коливань

іонізованої карбоксильної групи при ν , cm^{-1} : 1410 і 1570 на 30 cm^{-1} , у бік низькочастотних ν та зміна їх інтенсивності, що підтверджується диференційним спектром (рис. 3.21).

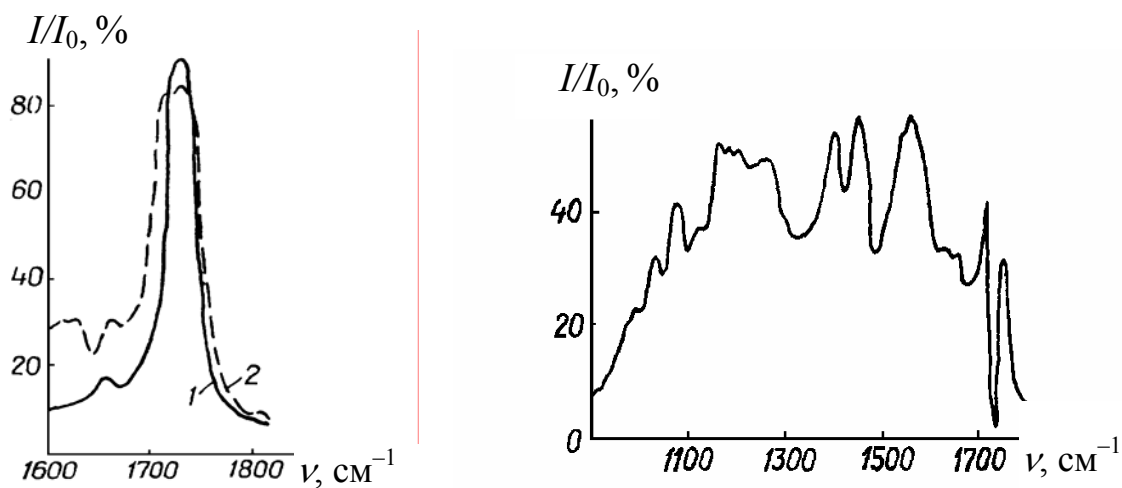


Рисунок 3.20 – Фрагмент ІЧ-спектрів, поданих на рис. 3.19
(позначення аналогічні)

Рисунок 3.21 – Диференційний спектр СДП / (СДП+АКЕА НК)

Отримані дані уможливлують висновок про характер взаємодії, що відбувається при модифікації суміші дисперсій полімерів алкілкарбоксиетаноламінами. Оскільки карбоксильні групи метакрилової кислоти, що є в складі суміші дисперсій полімерів активнішими порівняно з аналогічними групами аліфатичної та нафтової кислот алкілкарбоксиетаноламінів, то відбувається їх взаємодія з іонізованими аміногрупами алкілкарбоксиетаноламіну. При цьому перерозподіляється електронна густина іонного зв'язку угруповання $\text{COO}^- \cdot ^+ \text{H}_3\text{N}$, що позначається на зміщенні його с.п.

Аналіз калориметричних кривих акрилових полімерів [25] показує, що ефективність впливу АКЕА на СДП у низько температурному інтервалі визначається особливостями хімічної будови і полярністю макромолекул полімеру. Як видно із табличних даних (табл. 3.13), отриманих внаслідок графічної обробки калориметричних кривих, максимальний ефект модифікації виявляється в компоненті МБМ-3 при додаванні до суміші дисперсій АКЕА в кількості 10 % маси сухого залишку. При цьому температура склування знижується на $15,5^\circ\text{C}$, а теплоємність на $0,13 \text{ Дж/кг}\cdot\text{град}$. Причиною цього, як впливає з аналізу хімічної будови полімеру, є

наявність у ньому активних груп, здатних утворювати додаткові зв'язки з АКЕА. У разі модифікування акрилових дисперсій барвакрил А і МХ-30 відбувається менш інтенсивне зниження температури склування і теплоємності полімерів при взаємодії з АКЕА порівняно з модифікацією СДП. Крім того, загальна теплоємність системи полімер–АКЕА нижча теплоємності вихідного полімеру МБМ-3 і вище – для барвакрил А і МХ-30, що може вказувати на формування меншої щільності структури в першому разі.

Таблиця 3.13 – Калориметричні показники модифікованих акрилових полімерів

Зразок полімеру і АКЕА		Температура склування, °С				Теплоємність, Дж/кг·К
№	Тип	початкова	кінцева	середня	розрахована	
1	СДП	–44 / –13	–13 / –3	–20,0	–20,0	0,28 / 0,37
2	СДП + НК	–46 / –23	–3 / –11	–28,5	–25,7	0,29 / 0,34
3	СДП + АК	–60 / –21	–30 / –11	–35,5	–26,2	0,34 / 0,30
4	МБМ-3	–15	–1	–8	—	0,71
5	МБМ-3 + НК	–33	–14	–14	–15,3	0,58
6	МХ-30	–44	0	–22	—	0,62
7	МХ-30 + НК	–42	–14	–28	–27,4	0,44
8	Барвакрил А	0	10	5	—	0,60
9	Барвакрил А + НК	–10	–2	–6	–6,2	0,53
10	НК	–77	–66	–71,5	—	0,83
11	АК	–82	–69	–75,5	—	0,76

Примітка. Дані числівника і знаменника відповідають першому і другому інтервалу склування

Отримані розрахункові дані температур склування за формулою Фокса, що не враховують міжмолекулярні взаємодії компонентів суміші, показують добру збіжність між температурами склування для модифікованих полімерів барвакрил А і МХ-30 та відсутність їх у разі МБМ-3. Цей факт вказує на відсутність міжмолекулярних взаємодій дисперсій барвакрил А і МХ-30 з АКЕА.

Для виявлення впливу природи кислотного залишку АКЕА на властивості суміші дисперсії полімеру було визначено концентраційні залежності теплофізичних властивостей цих систем. Як видно із табл. 3.13 і рис. 3.22, полімер СДП висхідний і за наявності АКЕА має два, що переходять один в інший, інтервали склування, характерні для полімерів МХ-30 і МБМ-3. Модифікатор АКЕА АК сильніше впливає на СДП в першому інтервалі, знижуючи температуру склування на 16,5 °С порівняно з АКЕА НК (на 9,5 °С), і майже однаково впливає на другому інтервалі склування.

Модифікація СДП за допомогою АКЕА знижує температуру склування полімеру з – 20,0 °С на 8,0 і 15,0 °С відповідно для НК і АК. Зниження теплоємності при склуванні вихідної і модифікованої СДП має приблизно однакові значення. Загальна теплоємність СДП, модифікованої НК, нижча, а у разі АК – вища теплоємності вихідного полімеру, що указує на специфічний вплив різних АКЕА на суміш полімерів.

З підвищенням вмісту АКЕА в полімері відбувається подальше зниження температури склування всіх досліджуваних зразків, однак інтенсивність зниження температури склування залежить від виду АКЕА і природи акрилового полімеру (рис. 3.22). Максимальний ефект виявляється у разі полімерів МБМ-3 і СДП, температура склування яких при додаванні 25 % алкілкарбоксиетаноламіну знижується відповідно до – 43,0 і – 49,0 °С.

Зниження температури склування досліджуваних полімерів, що спостерігається за наявності АКЕА, зумовлено, окрім утворення додаткового числа зв'язків полімер-АКЕА, розпушуванням структури полімеру внаслідок введення радикалів НК і ЖК АКЕА, що полегшує вільне обертання сегментів ланцюгів полімеру. Більше виражений ефект

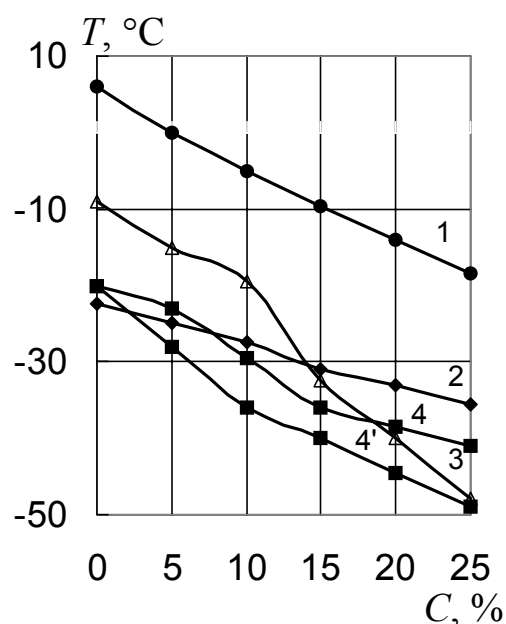


Рисунок 3.22 – Залежність температури склування акрилових полімерів барвакрил А (1), МХ-30 (2), МБМ-3 (3), СДП (4) від вмісту АКЕА НК і СДП (4') – АК

зниження температури склування у разі МБМ-3 та СДП зумовлений також наявністю об'ємних бутильних радикалів у макромолекулах полімерів і відповідним збільшенням ефективної довжини сегментів.

Таким чином, при модифікації алкілкарбоксиетанолами аліфатичних чи нафтових кислот акрилових полімерів встановлено лінійну залежність зниження температури склування індивідуальних полімерів – барвакрил А і МХ-30, а у разі МБМ-3 та їх суміші – нелінійну залежність, що свідчить відповідно про міжпачковий і внутрішньопачковий механізм пластифікації. Відхилення від лінійних залежностей для суміші акрилових полімерів свідчить про активну взаємодію компонентів, що підтверджується нижчими значеннями температур склування з аддитивними її значеннями згідно з співвідношенням Фокса. Використання в складі суміші акрилових дисперсій алкілкарбоксиетаноламінів розширює ділянку високоеластичного стану полімеру, причому найбільш ефективно впливає на його морозостійкість алкілкарбоксиетаноламін з аліфатичним радикалом.

Взаємодія акрилових полімерів з АКЕА досліджувалась також за термічними і термодинамічними показниками їх складів [26]. Усі отримані термограми полімерів характеризуються наявністю двох ендотермічних ефектів, які відображають процес їх термічної деструкції. Залежно від природи полімеру ці ефекти проявляються більшою чи меншою мірою або суміщені. Аналіз отриманих термограм показує, що досліджені АКЕА впливають на термічні показники акрилових полімерів.

Як показують наведені дані (табл. 3.14), при модифікації полімеру дисперсії МБМ-3 відбувається суттєве зміщення температури початку деструкції першого і другого ендотермічного ефекту відповідно зі 133 і 293 °С до 158 і 340 °С у разі АКЕА НК та 164 і 408 °С у разі АКЕА АК. Ці ефекти указують на взаємодію карбоксильних груп МБМ-3 з активними групами АКЕА, що підтверджується ІЧ-спектроскопічними дослідженнями [24].

Додавання АКЕА до дисперсій барвакрил А і МХ-30 викликає менш помітні температурні зміщення ендотермічних ефектів зі збільшенням втрати маси, що пояснюється пластифікаційним впливом реагентів на структуру полімеру і відповідним зменшенням взаємодії між компонентами. Наявність АКЕА в СДП, як у разі МБМ-3, зміщує

ендотермічний ефект у зону вищих температур. Показник сумарної енергії активації термічного розкладання полімерів МБМ-3 і СДП є вищим відносно ГП на 23-35 % і, крім того, зростає при додаванні АКЕА до 24 %, що свідчить про підвищений енергетичний бар'єр їх руйнування та стабільність, а також підтверджує факт модифікації цих полімерів, що спостерігається в наявності АКЕА (рис. 3.23). Справді стабільність модифікованої АКЕА СДП зростає, що виражається в зменшенні втрати маси.

Таблиця 3.14 – Термодинамічні показники модифікованих акрилових полімерів

Зразок полімеру і АКЕА		Температура ¹ деструкції, °С, ендотермічного ефекту		Втрата маси до 300 °С, %		Енергія активації, кДЖ/моль	
№	Тип	першого	другого	відносна	порівняно з ГП ²	абсолютна	відносно ГП
1	СДП	157/284	313/348	15,6	–5,2	147	+38
2	СДП + НК	269/341	353/373	12,7	–8,4	161	+54
3	СДП + АК	291/388	— / —	11,2	–10,2	173	+69
4	МБМ-3	133/255	293/368	18,4	–2,4	134	+25
5	МБМ-3 + НК	158/302	340/415	14,2	–6,9	155	+48
6	МБМ-3 + АК	164/380	408/ —	11,8	–9,6	167	+63
7	МХ-30	162/210	234/308	17,2	–3,6	—	—
8	МХ-30 + НК	201/255	280/332	20,1	–1,0	—	—
9	МХ-30 + АК	194/261	270/324	20,7	–0,7	—	—
10	Барвакрил А	110/150	155/280	7,8	–13,0	—	—
11	Барвакрил А + НК	138/164	193/307	11,5	–9,6	—	—
12	Барвакрил А + АК	160/195	198/325	11,7	–9,7	—	—

Примітки:

1. У числівнику і знаменнику відповідно температура початку і максимуму деструкції

2. ГП, оброблений АКЕА + ОСХ

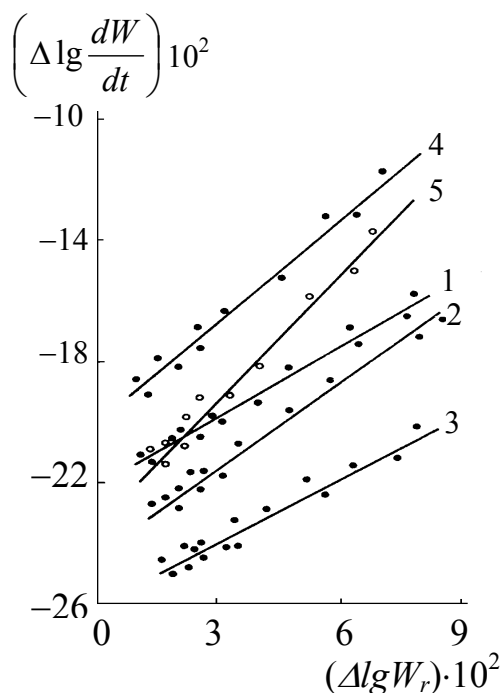


Рисунок 3.23 – Кінетика
деструкції акрилових
полімерів (номера зразків
наведено в таблиці 3.18)

Найстабільнішими серед вихідних полімерів є дисперсія барвакрил А і СДП. Додавання в полімерні дисперсії АКЕА НК і АК змінює стабільність по-різному. Так, наявність АКЕА в дисперсіях барвакрил А і МХ-30 знижує термостабільність цих полімерів. Проте у разі МБМ-3 додавання АКЕА суттєво підвищує термостабільність модифікованого полімеру, що позначається і на СДП, яка після модифікації АКЕА перебільшує стабільність ГП на 33-40 %, що сприятиме стабілізації колагену. Вища термоокислювальна стійкість пояснюється наявністю карбоксильних груп, здатних до взаємодії з акриловими групами АКЕА.

Таким чином, отримані експериментальні дані корелюють з результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень і вказують на додаткову взаємодію карбоксильних груп акрилових полімерів з іонізованими аміногрупами алкілкарбоксиетаноламінів при термічному дослідженні. Аналіз термічних показників голинного порошку з алкілкарбоксиетаноламінами та модифікованих ними карбоксильновмісних акрилових полімерів показує, що наповнення структурованого сполуками хрому напівфабрикату і модифікованого сумішшю дисперсій акрилових полімерів дає можливість знизити його чутливість до термічних впливів. Про це свідчить також підвищення до 40 % енергія активації модифікованої алкілкарбоксиетаноламінами суміші акрилових полімерів порівняно з колагеном дерми відповідної обробки. Введення в колаген термостійкішої модифікованої алкілкарбоксиетаноламінами суміші акрилових полімерів зменшить ступінь кристалічності колагену, що може сприяти деякій дестабілізації його структури при енергетично вигідному розташуванні протилежно заряджених функціональних груп.

Після завершення наповнювання велика частина жирополімерного реагента збагачує поверхневі шари напівфабрикату. Це підтверд-

жується результатами електронно-мікроскопічних досліджень його структури [27] (рис. 3.24), виконаних на растровому електронному мікроскопі «Самскан-4DV» (Англія) з приготуванням препаратів

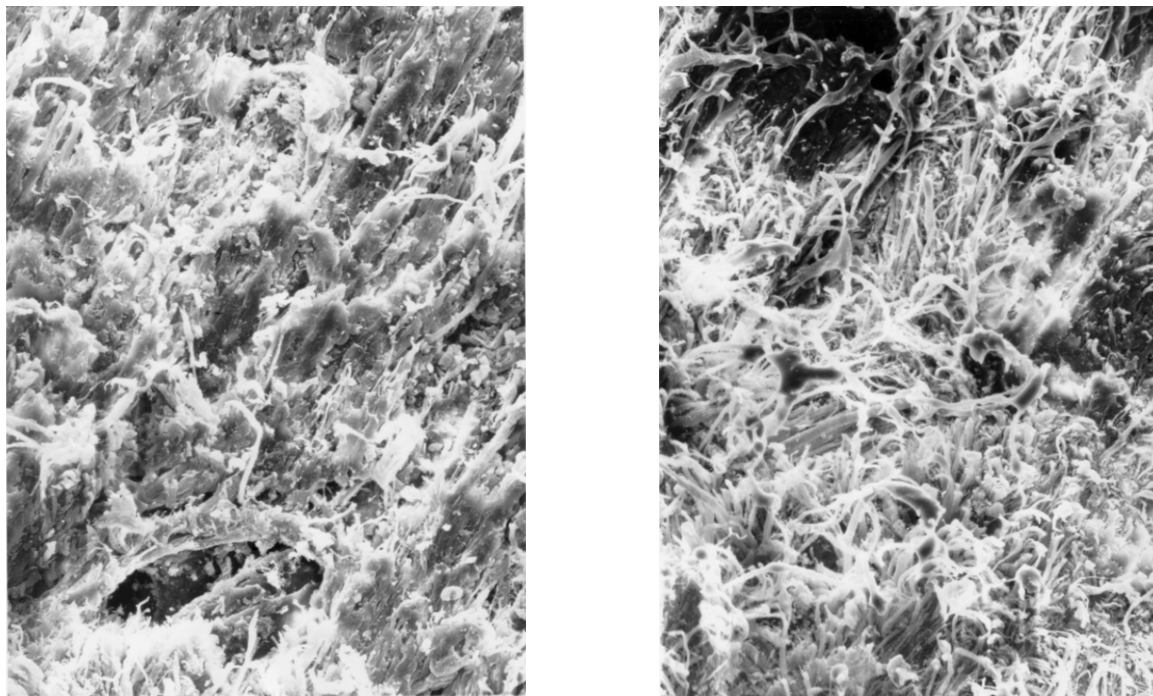


Рисунок 3.24 – Мікрофотографії сосочкового шару напівфабрикату при 250 разовому збільшенні:
після шліфування (а) і просочування СДП + АКЕА НК (b)

методом реплік. Після просочування напівфабрикату його розпушена волокниста структура ущільнюється. Полімер зв'язує обірвані шліфуванням волокна напівфабрикату таким чином, що їх відносне розташування міцно фіксується. Частково укриваючи волокна напівфабрикату, полімер суміші, в основному, відкладається у виді агломератів. Причому, відкладаючись у порах відповідного розміру полімер не повинен знижувати гігієнічні властивості готової шкіри. Так, додавання до складу просочувального ґрунту на основі дисперсій акрилових полімерів 5,5-6,0 % АКЕА навіть підвищує паропроникність шкіри [19] на 14,0-40,0 % порівняно з шкірами просоченими складом на основі плівкоутворювача резин RI 6520 з використанням пенетратору РТ 6507 фірми «STANL» (Німеччина), оздобленими у виробничих умовах за методикою виробництва хромових шкір АТ «Чинбар» м. Києва. Факт зростання паропроникності шкір зумовлений підвищенням гідрофільності стінок пор,

внаслідок чого полегшується дифузія молекул води через її пористу структуру.

Таким чином, встановлено, що алкілкарбоксиетаноламіни, завдяки високим дифузійним властивостям та блокуванню ними негативно заряджених груп колагену дозволяють регулювати процес дифузії дисперсій акрилових полімерів аніонного типу в його структуру. Установлено оптимальний склад просочувальних композицій [28, 29] з вмістом алкілкарбоксиетаноламіну до 8 % для наповнювання напівфабрикату, що мають здатність рівномірно проникати в його товщу. Виявлений ефект зниження наповнювальної здатності модифікованих дисперсій полімерів аніонного типу зумовлений конкурентною взаємодією алкілкарбоксиетаноламінів із стабілізатором складу композиції з відповідним підсиленням взаємодії полімерних частинок дисперсії з колагеновим напівфабрикатом, що виражається в зростанні кількості наповнювача в поверхневих шарах, тим більше, що діаметри середніх і великих пор напівфабрикату перебільшують відповідні діаметри полімерних частинок в десятки і сотні разів. Установлено, що алкілкарбоксиетаноламіни з досить високим рН (близько 9,0), взаємодіючи з акриловими полімерами та їх стабілізаторами, підвищують сорбційну здатність дисперсій жирополімерів. Використання жирополімерних сумішей при двосторонньому просочуванні повинно забезпечити його відкладання переважно в більш пористих ділянках напівфабрикату з насиченням сосочкового шару, що сприятиме приближенню його щільності до щільності сітчастого шару і відповідно поліпшенню фізико-механічних показників готового шкіряного матеріалу.

3.1.2.3 Стабілізація структурованого колагену дерми при фарбуванні з використанням сполук титану

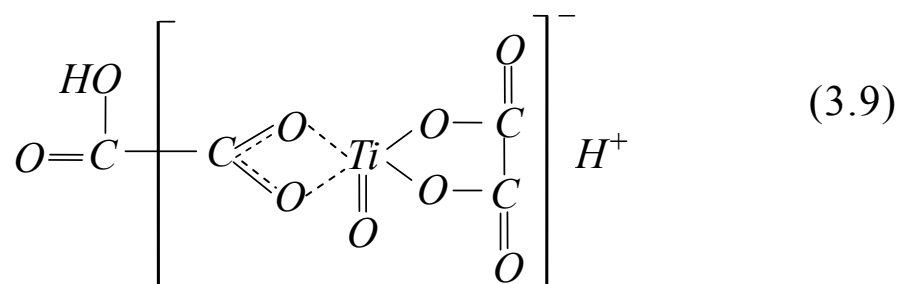
Подальша стабілізація структури напівфабрикату пов'язана з процесом фарбування і зводиться до підвищення, насамперед, досягнення незворотної сорбції барвника без втрати інтенсивності його забарвлення при достатній рівномірності, стійкості до сухого і мокрого тертя та дії світла. Додаткова стабілізація структурованої дерми аніонними допоміжними матеріалами, які в основному використовуються, сприяє зниженню його спорідненості до барвників, а, відповідно, й інтенсивності забарвлення, причому тим суттєвіше, чим більша електронегативність їхніх функціональних

груп. Підвищення хемосорбції сприяє збереженню інтенсивності забарвлення барвників темного кольору, навіть без остаточного фарбування. Цьому сприяють реагенти катіонного типу, якими є такі комплексоутворювачі, як сполуки титану (IV) [30-33].

Відоме утворення продуктами взаємодії азобарвників зі сполуками титану (IV) яскравих відтінків [1] порівняно з іншими комплексоутворювальними реагентами, такими як хром (III), кобальт (III), мідь (II), хоча механізм взаємодії практично не вивчено. Це зумовлено відносно невисокою стійкістю досліджуваних сполук титану, хоча в його сполуках з азобарвниками можуть бути збережені спектральні характеристики.

Як сполуки титану (IV) вибрано титанілоксалову кислоту (ТОК) концентрацією 1,05 моль/дм³ із загальною формулою $H_2TiOC_2O_4$ та її калієву сіль КТОК, що отримується поступовим додаванням KOH , а також сульфатотитанілат амонію (ТУ 95.290-79), загальною формулою $(NH_4)_2SO_4 \cdot TiOSO_4 \cdot H_2O$, що містить 19,6 мас. % оксиду титану (IV) і має основність за Шорлемером 44,8 %. Концентрації робочих розчинів ТОК і КТОК – 0,2 моль/дм³, а їх рН відповідно 0,85 і 2,85. Розчин СТА отримувався при періодичному перемішуванні й температурі 40 ± 5 °С концентрацією 0,66 моль/дм³ з рН = 0,75.

З метою встановлення будови ТОК проводилось потенціометричне титрування їх водних розчинів лугом KOH , що дало можливість виявити два переходи потенціалу: перший у межах рН 2,5-4,6 відповідає мольному співвідношенню $KOH/ТОК = 1,0/1,0$, а другий у межах 6,6-8,5 – 2,0/1,0. Після другого переходу з'являється незникаюча каламутність, що, очевидно, відповідає заміщенню іонів щавлевої кислоти на гідроксил і утворенню гідроксидів титанілу. Отримані результати з урахуванням утворення п'ятичленних циклів аніонами щавлевої кислоти в комплексних сполуках і транспливу кислотних залишків, що веде до ослаблення і підвищення реакційної здатності адендів транс положення, дає можливість подати будову ТОК такою схемою [33]:



Для підвищення стійкості розчинів СТА до гідролізу застосовано їх стабілізацію лимонною кислотою (ЛК). Стійкість розчинів СТА вивчено шляхом їх потенціометричного титрування 0,5 н розчином *КОН* з подальшим розбавленням дистильованою водою у 50, 100 і 250 разів. При титруванні визначається об'єм *КОН*, що взаємодіє з СТА до початку гідролізу і відповідно до появи незникаючої каламутності (табл. 3.15). Як видно з табл. 3.15, нестабілізований розчин СТА має при розбавленні низьку стійкість до гідролізу, особливо після додаткового прогрівання. Каламутність з'являється вже при рН 0,8-0,85.

Таблиця 3.15 – Стійкість стабілізованих ЛК розчинів СТА

Ступінь стабілізації	Об'єм <i>КОН</i> , мл, до появи каламутності	Стійкість, год., при кратності розведення								
		50			100			250		
		1	6	24	1	6	24	1	6	24
0	6,0/4,8	<i>П/2</i>	<i>П/2</i>	<i>П/2</i>	1/2	1/3	1/3	2/3	2/4	3/4
0,15	46,0	<i>П</i>	<i>П</i>	1	<i>П</i>	<i>П</i>	1	3	3	3
0,20	54,0	<i>П</i>	<i>П</i>	1	<i>П</i>	<i>П</i>	1	3	3	3
0,25	57,0	<i>П</i>	<i>П</i>	1	<i>П</i>	<i>П</i>	1	2	2	3
0,30	60,0	<i>П</i>	<i>П</i>	<i>П</i>	<i>П</i>	<i>П</i>	<i>П</i>	<i>П</i>	1	2

Примітки:

1. Дані стійкості розчину СТА, наведені в чисельнику і знаменнику, відповідно непрогрітого і прогрітого при 40 °С протягом 2,5 год.

2. Позначення: *П* – прозорий розчин, 1 – каламутність слабка, 2 – середня, 3 – сильна, 4 – особливо сильна

Стійкість розчинів СТА відчутно підвищується за наявності ЛК, причому це особливо помітно, починаючи зі ступеня стабілізації 0,25. Розчини СТА зі стабілізацією 0,25-0,30 викликають інтерес для вивчення їх взаємодії з аніонними азобарвниками.

Зі зростанням ступеню стабілізації для розчинів ЛК/СТА характерне зниження рН (табл. 3.16). Цей ефект, очевидно, пов'язаний з входженням аніонів ЛК у внутрішню сферу комплексів СТА з відповідним витісненням з неї сульфатоаніонів, оскільки об'єм лугу, витрачений на титрування 25 см³ розчину ЛК/СТА до появи незникаючої каламутності, є суттєво більшим від об'єму лугу, витраченого на нейтралізацію відповідного об'єму лимонної кислоти. Можливо, при

титруванні луг взаємодіє з карбоксильними групами лимонної кислоти, що не прореагували з титаніл-іоном. З іншого боку, розрахунок еквівалентного об'єму лугу ($141,2 \text{ см}^3 \text{ KOH}$), що відповідає кількості сульфатогруп, які містяться в СТА, свідчить, що утворені комплекси ЛК/СТА продовжують утримувати велику кількість сульфатогруп. Це підтверджується також відсутністю пропорційності між ступенем стабілізації та кількістю лугу, витраченого на титрування, до проявлення помітно вираженого гідролізу.

Таблиця 3.16 – Властивості розчинів СТА, стабілізованих ЛК

ЛК/СТА, моль/моль	рН ЛК	Об'єм KOH , см^3			Значення рН ЛК/СТА	
		V_1	V_2	$V_1 - V_2$	вихідного	після додавання $V_1 \text{ KOH}$
0,00	—	4,4	—	—	0,75	0,90
0,15	2,25	46,0	15,0	31,0	0,60	2,40
0,20	2,18	53,5	20,0	33,5	0,55	2,85
0,25	2,10	56,0	25,0	31,0	0,50	3,10
0,30	2,05	59,0	29,9	29,0	0,45	3,30

Примітка. V_1 і V_2 – об'єми 0,5 н. KOH , витрачені відповідно на титрування розчинів ЛК/СТА і ЛК

Отже, з підвищенням ступеню стабілізації лимонною кислотою сульфатотитанілату амонію його стійкість до гідролізу зростає. Це дає підстави підвищувати рН до 3,3, що є достатнім для використання сполук титану (IV) в завершальній стадії фарбування напівфабрикату.

Широко використовувані у виробництві аніонні барвники, як кислотні, так і прямі, не забезпечують достатньої насиченості забарвлення (глибини кольору) при фарбуванні в темні кольори, навіть після застосування додаткового, так званого заключного фарбування, в процесі якого використовують фіксацію барвників сполуками хрому (III). Крім того, отримані забарвлення є недостатньо стійкими до світла, а нерівномірність забарвлення перешкоджає застосуванню анілінового оздоблювання. Використання сполук титану, що мають добре виражені комплексоутворювальні

властивості при низьких рН, у процесі фарбування аніонними барвниками в темні кольори уможливить отримання шкір світло-стійкішого і рівномірнішого забарвлення з глибшим тоном. В роботі використано азобарвники аніонного типу з різним вмістом хромофорних і ауксохромних груп [33] (рис. 3.25).

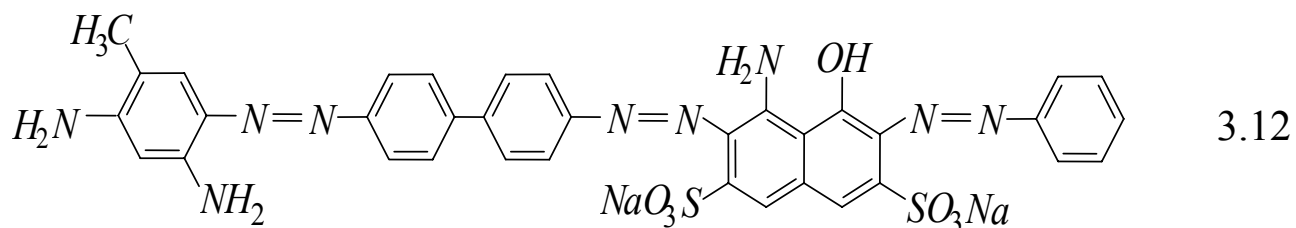
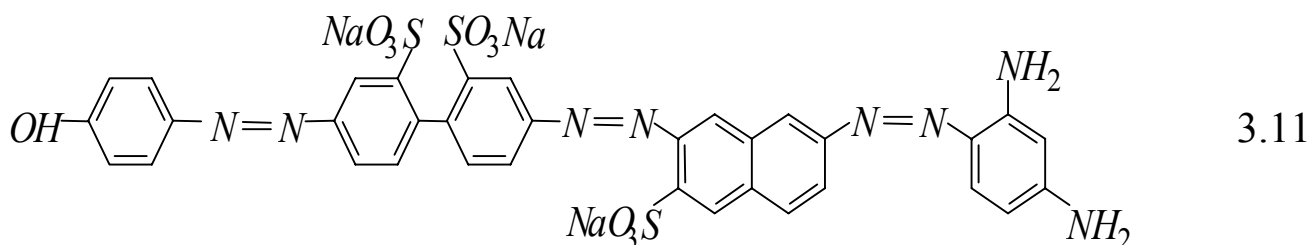
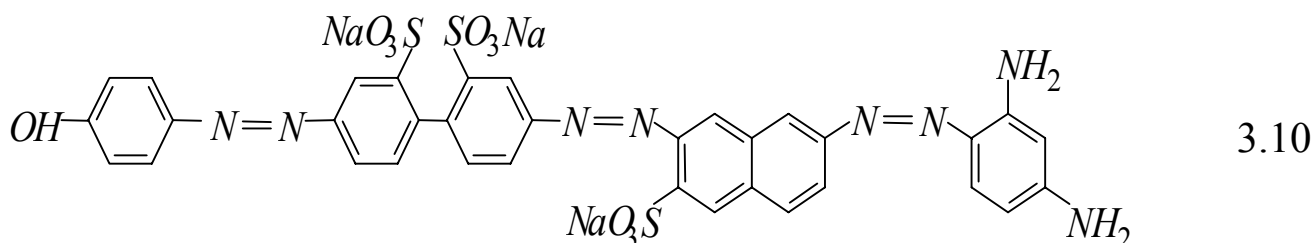


Рисунок 3.25 – Азобарвники аніонні: коричневий 345 (3.10), чорний К (3.11) і кислотний синьо-чорний (3.12)

Аніонний барвник (3.12) є діс-, а два інші – трис-азосполуками з молекулярними масами відповідно 867, 795 і 614. Вони мають різну рівномірність розподілу і концентрацію сульфато- та інших функціональних груп і довжину гідрофобної ділянки, що зумовлює їх технологічні властивості. Досліджувані барвники мають два максимуми поглинання – в ділянці спектра 460 і 670 нм й характеризуються стабільністю забарвлення в межах рН 2-7.

Оскільки найпоширенішими є азобарвники кислотного типу, хімічну активність та дифузійну здатність яких регулюють у процесі фарбування зміною рН середовища, то викликає значний науковий і практичний інтерес застосування сполук титану з досить низьким значенням рН (нижче 2). Зважаючи на добре виражену їх активність і

гідрофобного радикала великого розміру і внаслідок цього меншою гідратацією порівняно з барвником (3.10).

На активну взаємодію досліджених азобарвників з ТОК чи КТОК також указує характер зміни оптичної густини від їх співвідношення (рис. 3.27). Залежності оптичної густини розчинів барвників від

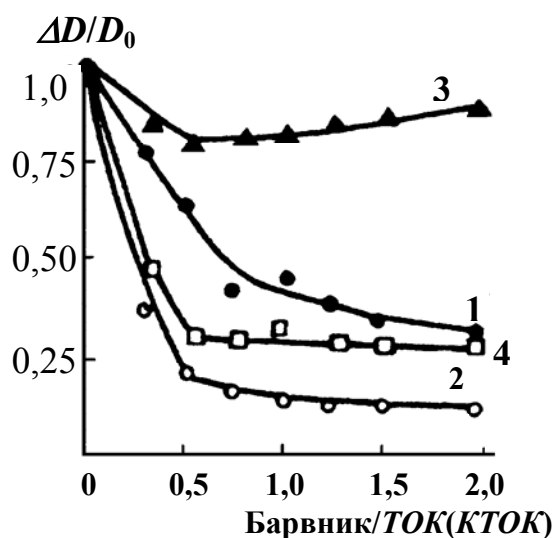
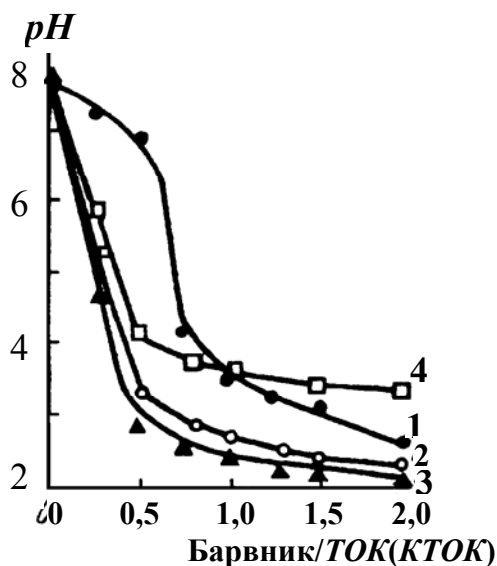


Рисунок 3.26 – Залежність рН розчинів барвників (3.10) – 1, 2 і (3.11) – 3, 4 від співвідношення барвник: ТОК (1, 3) і КТОК (2, 4)

Рисунок 3.27 – Залежність відносної оптичної густини $\Delta D/D_0$ розчинів (3.10) – 1, 2 і (3.11) – 3, 4 від співвідношення барвників: ТОК (1, 3) і КТОК (2, 4)

співвідношення барвник: ТОК (КТОК) у межах рН 0,50-0,75 мають різкий перегин. Після початкового зниження оптичної густини спостерігається стабілізація цього показника для всіх досліджених систем за винятком розчину барвник (3.11)–ТОК, для якого характерно деяке підвищення, що наближається по відношенню до вихідного розчину. Значні різниці оптичної густини барвника (3.11) за наявності ТОК чи КТОК, а також суттєво менші значення оптичної густини барвника (3.10) вказують на сильнішу взаємодію барвника з КТОК у першому разі, і з обома сполуками титану – у другому. Зміни оптичної густини сумішей барвників зі сполуками титану, що спостерігаються, можуть свідчити про взаємодію, зумовлену суттєвими змінами електронної густини в системі сполучених зв'язків молекул барвників. Оптичні показники систем барвників з ТОК і КТОК свідчать переважно про координаційний тип взаємодії з участю фенольної гідроксильної групи у разі барвника (3.10) і орто-

гідроксила по відношенню до азогрупи чи самої азогрупи у разі барвника (3.11).

Про взаємодію досліджених барвників (3.10) і (3.11) з структурованим ГП робився висновок за величиною їх сорбції A , що наведено у вигляді залежності від кореня квадратного функції тривалості процесу τ , отриманої на основі закону Фіка (рис. 3.28). Одночасно з сорбцією визначалось значення рН робочих розчинів. Залежності, що спостерігаються, являють собою прямі лінії, що відсікають відрізки на осі ординат і відповідають лініям кінетики сорбції третього типу, що вказують на відсутність індукційного періоду в процесі взаємодії барвника з ГП. Як впливає з отриманих експериментальних даних, абсолютні величини сорбції барвника (3.10) є помітно вищими порівняно з барвником (3.11) і вони практично не залежать від температури процесу в обох випадках. При цьому на початку сорбції відбувається помітне підвищення рН розчину, більше у разі барвника (3.10) і далі практично не змінюється протягом усього процесу. Відсутність температурної залежності сорбції досліджених барвників на ГП також може свідчити про незначну роль дифузійного механізму в процесі взаємодії й легку доступність активної поверхні мікрофібрил модифікованого ГП. Підвищені значення рН суспензій барвник (3.10)–ГП очевидно зумовлені легшою іонізацією аміногруп барвника внаслідок вищої її гідрофільності й відповідно розчинності у воді.

Поряд з вищим значенням сорбції барвника (3.10) його десорбція на 40 % перебільшує десорбцію барвника (3.11). Це пов'язано з вищою концентрацією сульфогруп у молекулах барвника (3.10). Взаємодія досліджених азобарвників з ГП, в якому активізовані функціональні групи основного типу, може відбуватися як шляхом утворення зв'язків іонного типу між іонізованими сульфогрупами, яких в барвнику (3.10) в 1,5 рази більше ніж у барвнику (3.11), і аміно- та інших азотомістких груп структурованого колагену, так і з участю фенольних гідроксильних груп, що здатні координуватись у першій сфері комплексів ОСХ. Гідроксильна група барвника (3.11) має меншу реакційну здатність внаслідок її блокування сусідніми аміногрупами і може лише брати участь

спільно з азогрупою в утворенні хелатних зв'язків з комплексами хром (III)–колаген.

За наявності сполук титану характер сорбції азобарвників суттєво змінюється, особливо при підвищенні температури (рис. 3.29). Це виражається в деякому зниженні абсолютних величин

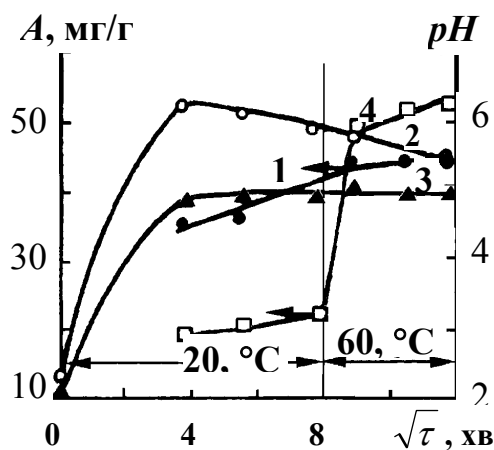
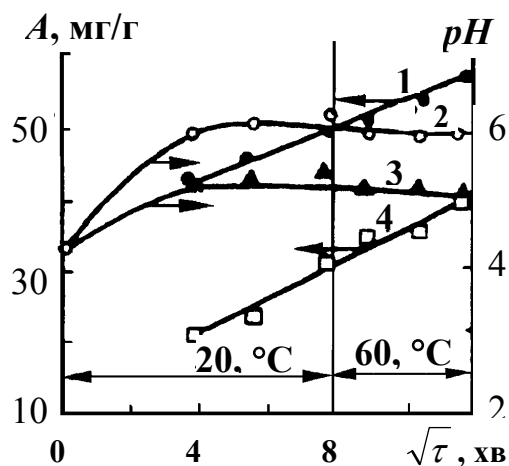


Рисунок 3.28 – Залежність сорбції (1, 4) на хромованому ГП і рН розчинів (2,3) барвників (3.10) – 1, 2 і (3.11) – 3, 4 від часу контакту

Рисунок 3.29 – Залежність сорбції (1, 4) на ГП і рН розчинів (2,3) барвників (3.10) – 1, 2 і (3.11)

сорбції барвників, що очевидно, зумовлено частковим блокуванням активних функціональних груп внаслідок їх взаємодії з комплексними сполуками титану. При підвищенні температури спостерігається зниження швидкості сорбції барвника (3.10), тоді як сорбція барвника (3.11) різко зростає. Одночасно з прискоренням процесу і за абсолютною величиною сорбція барвника (3.11) перебільшує сорбцію барвника (3.10) з ТОК. Подібний ефект, але меншою мірою спостерігається і за наявності КТОК.

Активізація процесу взаємодії барвника (3.11) зі структурованим ГП за наявності ТОК при температурі 60 °C зумовлена підвищенням гідратації вуглеводневої частини молекули барвника і зростанням ефективної концентрації аміногруп та їх участі в утворенні зв'язків іонного типу з щавлевої кислоти ТОК. Оскільки гідрофільні ділянки молекул барвника (3.11) на відміну від барвника (3.10) менш екрановані полярними групами, то в цьому разі

очікується підсилення ван-дер-ваальсових взаємодій комплексу барвник (3.11)–титан з гідрофобними ділянками мікрофібрил структурованого колагену, причому гідрофобні взаємодії будуть зростати з підвищенням чи зниженням рН середовища відносно ізоелектричної точки білка. Очевидно, підвищення температури призводить до часткового руйнування менш міцних хелатних зв'язків барвника (3.11) з ТОК і виникнення нових ковалентних зв'язків координаційного типу між гідроксильними групами барвника, що звільнились, і зв'язаними з колагеном комплексами хрому (III), взаємодія між якими з температурою зростає [1, 36]. Утворення комплексів барвника з ТОК (КТОК) і структурованим колагеном відбувається і у разі використання барвника (3.10), але в цьому разі зв'язки з ним є менш міцними, оскільки вони, в основному, іонного типу.

Зниження рН суспензії барвник (3.10)–ТОК (КТОК)–колаген, очевидно, викликано впровадженням вільних фенольних гідроксильних груп барвника комплексу барвник (3.10)–ТОК (КТОК) у першу сферу комплексів ТОК чи КТОК, внаслідок якого виділяються протони. Незважаючи на деяке зниження абсолютних величин сорбції досліджених барвників за наявності ТОК і КТОК, незворотно сорбована їх кількість збільшується на 30 і 50 % відповідно для барвників (3.10) і (3.11).

Зважаючи на активну взаємодію сполук титану з азобарвниками, становить великим інтерес вивчити послідовність їх взаємодії в сорбційно-десорбційних процесах на хромованому ГП. Тим більше, що використання СТА, який має стабілізаційні властивості, але при порівняно низьких значеннях рН проявлятиме не тільки хемосорбційний вплив на азобарвники, а й сприятиме подальшій стабілізації структури напівфабрикату.

Результати дослідження сорбції хромованим ГП барвника (3.12), аналогічного барвнику (3.11) (рис. 3.25), з таким же розташуванням аміно- і гідроксильної груп по відношенню до азогрупи, наведені в табл. 3.17. З метою встановлення ступеня фіксації барвника білковою структурою СТА додавали за 30 хв. до завершення процесу взаємодії.

Таблиця 3.17 – Сорбція на ГП барвника (3.12) при додаванні 20 % (10 г/дм³) СТА від його маси

Варі- ант	Стадія додавання СТА	Сорбція барвника, %	Незворотно сорбований барвник, %	pH	Термостій- кість, °C
1	Без СТА	81,0	36,0	5,1	78,0
2	Наприкінці фарбування	97,0	52,0	3,8	81,0
3	Після наповню- вання	99,0	79,0	3,6	83,0

Як видно з отриманих експериментальних даних, сорбція барвника (3.12) чи відносне зниження його концентрації у технологічному розчині помітно зростає з 81,0 до 97,0-99,0 % при використанні СТА. Більші розбіжності спостерігаються у величинах незворотно сорбованого барвника, що визначає в кінцевому результаті якість забарвлення залежно від стадії додавання СТА. Найбільша кількість хемосорбованого барвника спостерігається при додаванні СТА після наповнювання напівфабрикату 6 % СДП, пластифікованого 4 % АКЕА НК. У цьому разі кількість незворотно зв'язаного барвника в 1,5 рази більше порівняно з додаванням СТА наприкінці фарбування. Однак, і в цьому разі досягається значний хемосорбційний ефект порівняно з базовим варіантом фарбування.

Явища, що спостерігаються, можна пояснити активною взаємодією СТА з барвником за поданою схемою (3.13), з одного боку, і подальшою стабілізацією СТА структури ГП, з іншого боку, що виражається в підвищенні температури зварювання. Причому в найефективнішому третьому варіанті обробки основна маса барвника, завдяки впливу наповнювального реагента, що моделює реальний, суміщений з наповнюванням процес фарбування напівфабрикату дифундує в більшому ступені. При цьому стабілізаційні зміни структури напівфабрикату внаслідок додаткового комплексоутворювання через ковалентні зв'язки з СТА, як відомо [1], насамперед з групами основного типу білка, що сприяє міцнішому зв'язуванню барвника з колагеном. При цьому

утворюються координаційні сполуки барвник–СТА–колаген. У другому варіанті порівняно з третім додавання СТА призводить до часткового осадження барвника у нехемосорбованому вигляді на поверхні колагенових волокон ГП.

Таким чином, характер залежності оптичної густини від співвідношення барвника і татанілоксалової кислоти та її калієвої солі свідчить про їх взаємодію з утворенням комплексних сполук. Введення титанілоксалової кислоти та її солі в розчин барвника супроводжується суттєвим збільшенням кількості незворотно сорбованого азобарвника на хромованому голинному порошку та напівфабрикаті. Такий характер взаємодії може свідчити про утворення комплексів барвник-титанілат та їх взаємодію з колагеном шляхом утворення ковалентних зв'язків катіона титану з білковими аміногрупами. У разі віддаленого розташування аміно- і гідроксильних груп, відокремлених значною довжиною гідрофобного радикала, вклад ковалентних зв'язків знижується, при цьому переважають зв'язки фізичного та іонного типу між сульфогрупою барвника та аміногрупою колагену. Відповідно до цього відбувається додаткова стабілізація структури напівфабрикату. Процес стабілізації структури колагену суттєво підсилюється при одночасному наповнюванні аніонними акриловими дисперсіями полімерів, що стабілізовані АКЕА, за рахунок значного зростання ефективної адсорбційної поверхні взаємодії компонентів.

Стабілізуючий вплив сполук титану на деякі естетичні показники напівфабрикату після фарбування азобарвником аніонного типу (3.12), що визначаються цим процесом, вивчено на прикладі впливу концентрації сульфатотитанілату амонію, насамперед, на насиченість забарвлення його поверхні. Результати фарбування напівфабрикату відповідно до варіанту 3 (табл. 3.17) наведені в табл. 3.18. Оскільки при фарбуванні в темні кольори, особливо в чорний, спостерігається сірість поверхні, то насиченість забарвлення поверхні напівфабрикату характеризувалась чорнотою.

Із табл. 3.18 видно, що напівфабрикат, отриманий з витратою СТА 0,6 % його віджатої маси, яка при використаному РК відповідає концентрації 40 г/дм³, має максимальне значення чорноти,

**Таблиця 3.18 – Насиченість забарвлення поверхні
напівфабрикату, стабілізованого СТА**

Вид обробки	Бік напівфабрикату	Витрата СТА, % маси напівфабрикату				Контрольний варіант (технологія АО «ВОЗКО»)
		0,4	0,6	1,0	1,6	
Лабора- торний	сосочковий	96,5	97,2	96,9	96,2	96,0
	бахтарм'яний	96,1	97,8	96,8	95,8	95,5
Вироб- ничий	сосочковий	—	97,7	96,3	—	94,8
	бахтарм'яний	—	97,2	96,9	—	95,1

тобто найкращі забарвлення. Зі збільшенням витрати СТА спостерігається зменшення чорноти та рівномірності забарвлення внаслідок інтенсивної взаємодії сполук титану з барвниками і нерівномірного розподілу продуктів реакції на поверхні сосочкового та бахтарм'яного боків напівфабрикату. При цьому внаслідок додаткової стабілізації структури напівфабрикату спостерігається зростання до 20 % межі міцності при появі тріщини його сосочкового шару.

Таким чином, використання сполук титану (IV) у вигляді сульфатотитанілату амонію на заключній стадії фарбування уможливорює повну заміну дефіцитних сполук хрому (III), що використовуються в кількості 4 % на заключній стадії фарбування з метою надання напівфабрикату хромового дублення достатньо глибокого забарвлення при фарбуванні в чорний колір, та скорочення на 20 % витрат азобарвників при загальній їх витраті 5 % віджатої маси напівфабрикату. Крім того, одночасно скорочується тривалість процесу жирування–наповнювання–фарбування на 11 %, а так звана стадія заключного фарбування – на 40 %.

Оскільки просторова конформація металомістких барвників близька до сферичної, що зменшує сили міжмолекулярної взаємодії при однойменному заряді й сприяє їх дифузії, то в зв'язку з цим вирішено підвищити показники забарвлення напівфабрикату шляхом комплексоутворення при спільному використанні досліджуваних азобарвників з сіллю титанілату в процесі фарбування. Це

досягається після стабілізації самих сполук титану, причому у разі ТОК – гідроксидом калію, а у разі СТА – лимонною кислотою. Використання СТА навіть наприкінці фарбування для завершення суміщених процесів викликає інколи замаслювання як сосочкового, так і бахтарм'яного боку напівфабрикату внаслідок повнішого розшарування вже відпрацьованої жирувальної емульсії, що містить наприкінці процесу дещо збільшені частинки при зниженій концентрації ПАР, яку витрачено для забезпечення дифузії жирополімерної суміші. Це відбувається під впливом надто кислого середовища сполук титану.

Стабілізація СТА дає йому можливість взаємодіяти з аніонними барвниками при вищих рН середовища, що сприяє підсиленню їх кольору. Тим самим підвищується ефективна концентрація барвника. Фарбування напівфабрикату з використанням стабілізованого СТА сприятиме не тільки отриманню глибшого забарвлення за тоном, а й підвищенню стійкості забарвлення напівфабрикату до тертя та його світлостійкості, що має особливе значення для ворсової поверхні. Результати таких експериментальних даних при витраті барвника 1,6 % маси напівфабрикату наведені в табл. 3.19.

**Таблиця 3.19 – Фізико-хімічні показники
фарбованого напівфабрикату**

Показник	Витрата СТА, % маси барвника				
	0	5	10	20	25
Співвідношення СТА/(3.12), моль/моль	—	1/10	1/5	1,0/2,5	1/2
Дифузія в 4 % гель желатину, мм, при концентрації барвника, г/дм ³ : 16	9,0	12,0	13,0	13,0	11,0
80	16,0	21,0	25,0	23,0	20,0
Стійкість забарвлення до тертя, бали:					
сухого	3	4	5	5	5
мокрого	2	3	4-5	5	5
Світлостійкість, бали	3	3	4	5	5

Як видно з табл. 3.19, дифузія в гель желатину, що проводилась при рН 4,2, спочатку прискорюється зі зростанням мольного

співвідношення СТА/барвник, а потім сповільнюється, але все ж залишається вищою на 25 % при концентрації барвника 80 г/дм³ порівняно з нестабілізованим барвником. Разом з тим, при цьому забезпечуються досить високі показники стійкості забарвлення до тертя та його світлостійкість, що підтверджує взаємодію аніонного азобарвника з титанілатом і наочно демонструє підсилення взаємодії між барвником і напівфабрикатом як у разі додавання сполук титану для завершення процесу фарбування–жирування–наповнювання [30].

Таким чином, на основі сорбційних досліджень встановлено хемосорбційний характер взаємодії азобарвників з напівфабрикатом за наявності сполук титану, причому взаємодія аніонних азобарвників з сполуками титану у водних розчинах відбувається з утворенням іонних і ковалентних зв'язків координаційного типу, причому другий вид взаємодії є домінуючим для солей титанілату. Барвники, що містять аміно- і гідроксильні групи в орто, орто'-розташуванні утворюють хелатні сполуки зі сполуками титану. Металокомплекси азобарвника з утвореними сполуками титану взаємодіють з функціональними групами основного характеру і гідроксильними групами напівфабрикату внаслідок їх впровадження в першу сферу катіона титанілу з відповідним витісненням менш активної ліганди, тим самим додатково стабілізуватимуть фібрилярно-волокнисту структуру напівфабрикату. Крім того, при неповному використанні карбоксильними групами колагену координаційних місць першої сфери уже зв'язаних комплексів хрому з білком відбуватиметься взаємодія між гідроксильними групами азобарвника, особливо при зростанні рН середовища, і відповідним атомом хрому (III) з утворенням ковалентних зв'язків, що сприяє подальшому формуванню структури шкіряного матеріалу.

Зважаючи на матеріалоемність шкіряного та хутрового виробництва, скорочення витрат не тільки хімічних матеріалів і сировини, а й води має важливе значення для розвитку технології в цілому та поліпшення екологічних показників. Використання в практичній роботі теоретичних розробок механізму стабілізації мікрофібрил колагену при його структуруванні (підрозділ 3.1) з одночасним формуванням мікропористої структури шкіри та хутра і створення на

їх основі ресурсозберігаючих маловідхідних технологій, особливо внаслідок розробки нових процесів, стабілізуючих структуру підготовленої відповідним чином нативної колагено-кератинової сировини, робить важливий внесок у розробку сучасних екологічно орієнтованих технологій. Враховуючи результати досліджень структури колагену (розділ 1) і зважаючи на зміну її міжмолекулярних відстаней у процесі гідратації, з одного боку, та зміну складу і розмірів найбільш хімічно активного структуруючого агента, основою якого є гідроксосульфатокomплекси хрому (III), з другого боку, стає можливою розробка ефективних технологій процесу перетворення дерми голини й хутрових шкур кисло-сольової обробки у відповідний матеріал.

Ефективність формування структури шкіри та шкірної тканини хутра із дерми шкур тварин залежить від наявності реагентів пластифікаційного та наповнювального типів (пункт 3.1.2), що здатні зменшувати агрегацію елементів колагенової структури в процесі видалення вологи. У цьому разі завдяки використанню таких систем без попереднього пікелювання з'являється можливість не тільки інтенсифікувати процес дублення дерми, а й сприяти проведенню пластифікаційно-структуруючих процесів, що будуть супроводжуватись зростанням виходу площі напівфабрикату внаслідок послаблення тимчасових зв'язків під впливом фізичних взаємодій, які утворюються при видаленні з напівфабрикату вологи в процесі його сушіння.

Деяке зменшення при цьому еластичних властивостей шкіряного напівфабрикату усуватиметься при виробництві хутра внаслідок одночасного, досить тривалого, проведення кисло-сольової обробки, суміщеної не тільки з структуруючою дією основних сполук хрому (III), а й з пластифікаційним впливом жирних речовин (ЖР), які можуть використовуватись до процесу дублення. У цьому разі, незважаючи на низьку концентрацію реагентів внаслідок високого співвідношення об'єму води і маси шкур у процесі обробки хутрової сировини, порівняно з формуванням структури шкіри в процесі дублення голини, використання

змішаних діетилен- і діпропіленгліколевих естерів, навіть нессульфованих продуктів, уможливить суттєво скоротити витрату основного сульфату хрому і жирувальних реагентів завдяки утворенню емульсії достатньої стійкості.

Ефективність використання дефіцитної сировини підвищиться внаслідок структуруючої обробки недвоєної дерми комплексами хрому (III) аніонної початкової форми (підрозділи 3.1), які здатні легко дифундувати завдяки наявності негативно заряджених іонів переважно діадерних ГСХК після слабкого пікелювання голини при використанні основного сульфату хрому в порошкоподібному стані. Для проведення процесу дублення цього разу буде достатньо тієї кількості води, котра імобілізована голиною дерми після зливання кислотного-сольового розчину. Оскільки цього разу дерма має досить низьке значення рН (у межах 2,5-2,7), то одночасне використання пластифікаційних реагентів ускладнено, однак можливе застосування електролітостійкого сульфованого діпропіленгліколевого естеру похідних аліфатичних і нафтових кислот, який самоемульгується, запобігає підвищеній агрегації колагенових волокон при видаленні вологи в процесі сушіння і тим самим сприятиме зростанню виходу площі шкіри.

Від виду сировини та її цільового призначення, виробничих умов та асортименту хімічних матеріалів процес формування структури шкіряного чи то хутрового напівфабрикату із відповідним чином підготовленої сировини може здійснюватись різними способами, які забезпечуватимуть потрібний ступінь структурування дерми та економію технологічних ресурсів.

Передбачуване спільне використання жирних реагентів діетилен- чи діпропіленгліколевого нессульфованого або сульфованого естеру на відповідних стадіях, які дестабілізують, формують та стабілізують мікропористу структуру напівфабрикату, дасть можливість проводити оздоблювальні процеси наповнювання і жирування з використанням більш розвиненої пористої структури дерми. При цьому зростатиме тривалість взаємодії частинок жирувальної емульсії з волокнистою структурою, що дасть можливість реагентам глибше проникати в попередньо підготовлену структуру і рівномірніше

розподіляться на її волокнах. Подальше формування структури шкіри з використанням дисперсій суміші модифікованих акрилових полімерів аніонного типу (підпункт 3.1.2.2) полягатиме у вибіркового заповнюванні більш пористих топографічних ділянок шкіри і здатності відкладатись здебільшого у великих порах менш щільних ділянок та сосочковому шарі, що сприятиме підвищенню його фізико-механічних показників. Завершенням оздоблювальних процесів формування шкіри буде стабілізаційне фарбування аніонними азобарвниками напівфабрикату, призначеного переважно для шкіри на верх взуття з використанням похідних титанілоксалової кислоти (підпункт 3.1.2.3), що уможливають підсилити забарвлення при суттєвому зменшенні витрати барвників та покривної апретури. При цьому зросте ефективність використання жирувальних матеріалів, рівномірність забарвлення поверхні при зміцненні сосочкового шару шкіряного матеріалу внаслідок його піддублювання сполуками титану.

3.2 Розробка ресурсозберігаючих екологічно орієнтованих технологій формування шкіри та хутра

Технології, що передбачають застосування відносно шкідливих хімічних матеріалів, повинні постійно замінюватись сучасними, у яких з метою досягнення екологічної безпеки ефективно використовується їх оптимальна кількість. При цьому шкідливість відпрацьованих розчинів суттєво зменшується чи взагалі її немає для навколишнього середовища після скидання у міську каналізацію та відкрите водоймище. Разом з тим розробки сучасних технологій спрямовані на об'єднання окремих технологічних процесів, що сприяє зменшенню витрати матеріалів та підвищенню ефективності їх використання (у тому числі води) та навантаження на технологічне обладнання. Крім того, нові технології повинні забезпечувати зниження собівартості продукції, що сприятиме зростанню конкурентоспроможності шкіри та хутра на внутрішньому і зовнішньому ринках.

Порушена проблема частково вирішується розробкою конкурентноспроможних технологій переробки шкіряної та хутрової сировини з використанням найпоширенішого хромового дубителя

для отримання, в першу чергу, еластичних шкір для верху взуття та хутрового матеріалу, що користуються широким попитом. У зв'язку з цим розроблені технології орієнтовані, в основному, на виготовлення шкір для верху взуття з великої сировини та хутрової продукції з поширеної сировини домашніх тварин. Причому використана сировина характеризується значною відмінністю структури в різних топографічних ділянках і вимагає підвищених витрат для отримання якісної та конкурентноспроможної продукції. При цьому розробки технологій проводились з використанням однакових хімічних матеріалів для обробки шкіряного та хутрового матеріалу з урахуванням особливостей його білкового складу та структури.

3.2.1 Аніонно-катионне дублення голини

Експериментальними дослідженнями встановлено прискорення процесу дублення при використанні алкілкарбоксиетаноламінів для попередньої обробки двоєної голини при безпикельному способі дублення [37, 38]. Одночасно показана перспективність використання діетилен- і діпропіленгліколевого естерів нафтових і аліфатичних кислот для двостадійного жирування [39], яке дає можливість отримувати високоякісні еластичні шкіри. Жирувальні композиції, що використовуються, містять дефіцитний сульфований риб'ячий жир і тому в подальших дослідженнях такий жир було замінено алкілкарбоксиетаноламінами та синтетичним продуктом сульфування діпропіленгліколевого естеру [40].

3.2.1.1 Ресурсозберігаюча технологія дублення двоєної голини

Раніше було розроблено й оптимізовано технологію безпикельного дублення голини [41] з використанням основного сульфату хрому в розчиненому вигляді катіонної форми і водорозчинних продуктів переробки нафти, якими є АКЕА. В основі цієї технології лежить процес взаємодії колагену з комплексами хрому (III) катіонної форми за схемою:

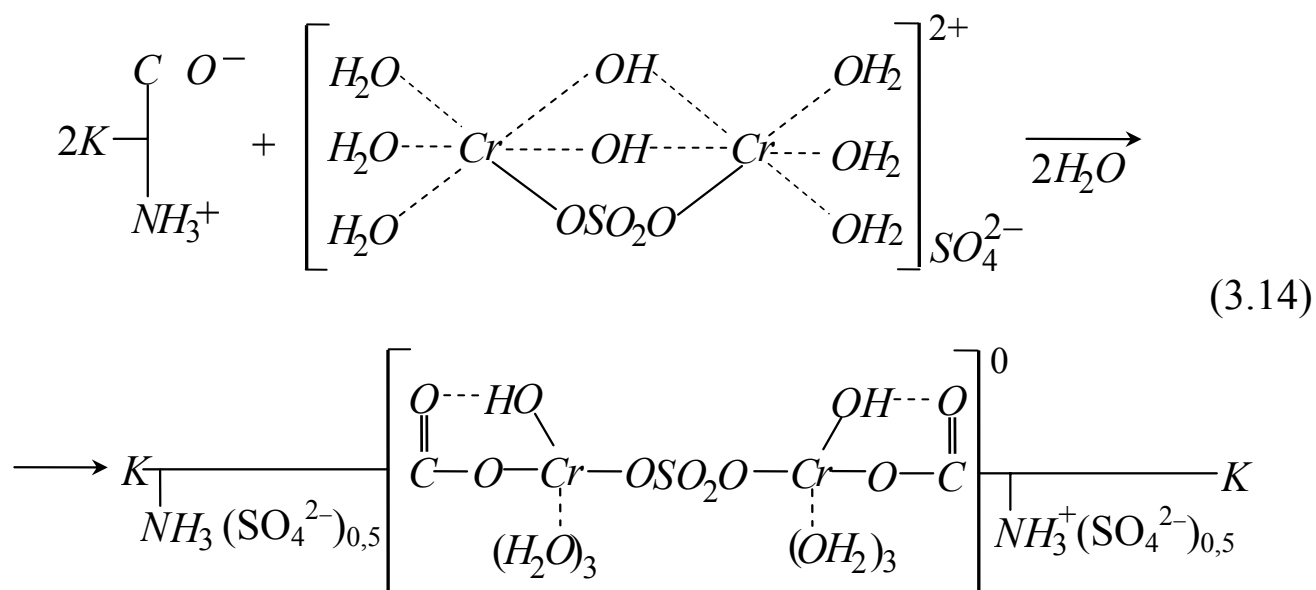


Рисунок 3.30 – Схема взаємодії колагену (K) з ОСХ

Зі схеми (3.14) видно, що взаємодія іонізованих карбоксильних груп колагену з катіонними ГСХК відбувається з одночасним їх сполученням за реакцією солеутворення між катіоном діядерного комплексу хрому (III) та іонізованими карбоксильними групами білка. При розташуванні двох іонізованих карбоксильних груп у тріадах поліпептидних ланцюгів сусідніх макромолекул можлива також їх взаємодія за участю двох діядерних комплексів хрому (III) з утворенням подвійних просторових зв'язків. На другій стадії дублення при підвищенні основності технологічного розчину відбувається об'єднання діядерних комплексів у тетраядерні за схемою:

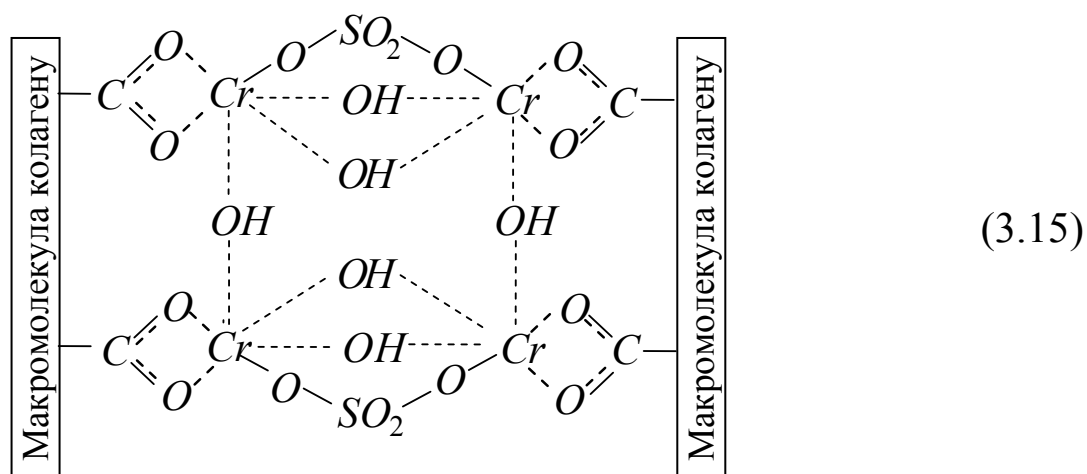


Рисунок 3.31 – Схема взаємодії з колагеном подвійного просторового комплексу гідроксосульфатохрому

Такий механізм взаємодії підтверджується підвищенням термостійкості напівфабрикату при його нейтралізації.

Таким чином, колаген взаємодіє з основним сульфатом хрому за принципом ступеневого входження його іонізованих карбоксильних груп у внутрішню сферу комплексів гідроксосульфатохрому. При цьому на першій стадії іонізовані карбоксильні групи колагену, насамперед, входять у ближню сферу діядерних комплексів, які, в основному, існують на цій стадії хромового дублення. При підвищенні основності на другій стадії дублення відбувається взаємодія його карбоксильних груп, що розташовані на більших відстанях одна від одної з подальшим підвищенням температури зварювання. Внаслідок цього стає неминучим перетворення комплексів хрому (III) з лінійних діядерних у поліядерні об'ємні структури з додатковим утворенням між ними гідроксозв'язків.

Однак, раніше розроблена технологія вимагає значної витрати хімічних матеріалів, зокрема основного сульфату хрому – 2,0 % Cr_2O_3 і алкілкарбоксиетаноламіну – 0,9-1,8 % маси голини. У результаті проведених досліджень будови комплексів хрому (III) та механізму процесу хромового дублення встановлено можливість подальшого скорочення витрат цих реагентів внаслідок використання їх в аніонній початковій формі та концентрованому стані на першій стадії дублення.

Технологія аніонно-катіонного дублення голини базується на здатності сульфат-іону ГСХК мігрувати у зовнішню сферу комплексів хрому (III) при розчиненні ОСХ в імобілізованому голиною технологічному розчині [3], що підтверджується теоретичними дослідженнями (підрозділ 3.1). Технологія передбачає попередню обробку голини розчином АКЕА, який завдяки високій поверхневій активності легко дифундує в міжструктурні проміжки дерми, тимчасово блокує карбоксильні групи колагену, що в свою чергу прискорює дифузію комплексів хрому. Цьому також сприяє взаємодія комплексів ОСХ з АКЕА, які не провзаємодіяли з колагеном. На початку дублення аквагрупи внутрішньої сфери ГСХК поступають місцем АКЕА.

У процесі аніонно-катіонного дублення комплексоутворення відбувається внаслідок часткового заміщення стабілізуючим агентом, яким є АКЕА, рухливіших сульфат-іонів. Це сприяє прискоренню процесу дублення внаслідок активнішої взаємодії стабілізованих діядерних комплексів хрому з іонізованими карбоксильними групами колагену, які заміщуватимуть рухливіші аденди внутрішньої сфери ГСХК.

У результаті проведених теоретичних та експериментальних досліджень запропоновано технологію безпикельного дублення [42], за якою двоєна голина на товщину 2,4-2,8 мм обробляється емульсією АКЕА. При цьому додається хлорид натрію в кількості 2,5 % маси голини з метою запобігання появі бубняви при використанні хромового дубителя низької основності. Емульсійна обробка проводиться при $PK=0,2$ і початковій температурі 18-20 °С та постійному обертанні барабана протягом 0,5 год. з частотою 8-9 $хв^{-1}$. Дублення виконується на відпрацьованому технологічному розчині з використанням відповідної кількості ОСХ при кінцевій температурі 28-30 °С.

При розробці технології безпикельного дублення двоєної голини використано симплексно-послідовний метод з центральною початковою орієнтацією симплекса [43]. Внаслідок апріорного ранжування факторів, що впливають на процес дублення, за ступенем значущості провідні спеціалісти галузі встановили суттєві фактори процесу дублення: витрата ОСХ – x_1 , % Cr_2O_3 маси голини; основність ОСХ – x_2 , % і витрата реагента переддубильної обробки – x_3 , % маси голини з сумами рангів відповідно 26,0, 44,5 і 56,0. Узгодженість думок експертів підтверджено критерієм Пірсона, розрахункове значення якого набагато перевищує табличне: $\chi_p^2 = 66,7463 > \chi_m^2 = 12,582$ при заданому рівні значущості $q = 0,05$ і ступені вільності 6.

Як вихідну змінну $\bar{y}$, що визначає ефект дублення, використано гідротермічну стійкість дерми, визначену через 2,5 год. від початку дублення, яка характеризує її продубленість на відповідний момент часу і є досить чутливим показником щодо вмісту і рівномірності розподілу комплексів хрому (III), що провзаємодіяли з колагеном.

При центральній початковій орієнтації симплекса і довжині ребра, що дорівнює одиниці, радіуси вписаної r_j і описаної R_j сфер

k -мірного й менших розмірностей симплекса при ($j \leq k$), що утворюють цей симплекс, визначаються за формулами:

$$r_j = \sqrt{2j(j+1)}^{-1}; \quad R_j = \sqrt{\frac{j}{2(j+1)}}, \quad (3.16)$$

де j – номер стовпця матриці.

Числову матрицю (табл. 3.20) отримано з кодової на основі залежностей (3.16) для тримірного симплекса з чотирма вершинами, перетворену – шляхом ділення всіх елементів числової матриці на максимальне значення її елемента. Переходом до фізичних величин визначались елементи робочої матриці за формулою:

$$X_i = X_{i_0} + \Delta X_i \cdot x_i \quad (i = 1, 2, \dots, k), \quad (3.17)$$

де X_i – фізичне значення фактора; X_{i_0} – значення фактора нульового рівня; ΔX_i – величина інтервалу варіювання фактора; x_i – закодоване значення фактора перетвореної матриці планування.

Таблиця 3.20 – План експерименту вихідного симплекса в кодованих змінних

Дос- лід	Матриця								
	кодована			числова			перетворена		
	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	x_1^n	x_2^n	x_3^n
1	$-r_1$	$-r_2$	$-r_3$	–0,5	–0,289	–0,204	–0,817	–0,472	–0,333
2	R_1	$-r_2$	$-r_3$	0,5	–0,289	–0,204	0,817	–0,472	–0,333
3	0	R_2	$-r_3$	0,0	0,578	–0,240	0,0	0,944	–0,333
4	0	0	R_3	0,0	0,0	0,612	0,0	0,0	1,0

Після постановки дослідів у відповідності з робочою матрицею вихідного симплекса приймається рішення щодо вилучення з нього однієї вершини і розраховуються координати нової експериментальної точки, що є дзеркальним відображенням вилученої вершини за формулою:

$$X_{j,i}^{k+1} = \frac{2}{k} \sum_{i \neq i_0}^k X_{j,i} - X_{j,i_0}, \quad (3.18)$$

де $X_{j,i}^{k+1}$ – координати нової вершини симплекса; $\sum_{i \neq i_0}^k$ – сума значень координат усіх точок, крім вилученої; X_{j,i_0} – координати вершини, що вилучається.

Умови, потрібні для постановки експерименту згідно з планом початкового симплекса (табл. 3.20) розраховані на основі співвідношення (3.17) та значень суттєвих параметрів x_1 , x_2 , x_3 на нульовому рівні факторного простору, відповідно дорівнюють 1,3, 33,0 і 0,3 чи 0,5 для АКЕА нафтових чи аліфатичних кислот з інтервалами варіювання, що дорівнюють 0,15, 7,0 і 0,1.

Результати оптимізації технології безпикельного дублення голини наведені в табл. 3.21 [42]. Перевірка відтворюваності дослідів проведена за даними експериментальних точок 2-4 початкового симплекса для АКЕА нафтових кислот. Оскільки розрахункове зна-

Таблиця 3.21 – Реалізація симплексного методу оптимізації процесу дублення голини

Дослід	Робоча матриця			Гідротермічна стійкість, °С			
	X_1	X_2	X_3	y_{11}	y_{12}	$\overline{y}_1$	$\overline{y}_2$
Початковий симплекс							
1	1,18	29,7	0,27/0,47	—	—	100,0	101,0
2	1,42	29,7	0,27/0,47	105,0	106,0	105,5	104,0
3	1,30	39,6	0,27/0,47	97,0	94,0	95,5	94,0
4	1,30	33,0	0,40/0,60	103,0	101,0	102,0	103,0
Рух симплексу до оптимуму							
5	1,30	22,0	0,36/0,56	—	—	99,0	101,0
6	1,10	26,7	0,42/0,62	107,0	105,0	106,0	105,0
7	1,09	19,3	0,30/0,50	—	—	98,0	99,0
8	0,95	28,5	0,30/0,50	—	—	95,0	96,0
9	0,91	20,0	0,41/0,61	—	—	94,0	93,0

Примітки:

1. Дані X_3 відповідають АКЕА в числівнику НК, знаменнику АК
2. Вихідна $\overline{y}_1$ відповідає експериментальним даним з використанням АКЕА НК, а $\overline{y}_2$ – АКЕА АК

чення критерію Кохрена менше табличного: $G_P = 0,643 < G_T = 0,967$ при $q = 0,05$, то гіпотеза про однорідність дисперсій правочинна, а досліді є відтворюваними.

Рух симплекса до оптимуму здійснюється після реалізації робочої матриці початкового його стану відповідно з рекурентним співвідношенням (3.18) і програмою розрахунку координат нової вершини на ЕОМ [43]. Із чотирьох його вершин виключається та, що має мінімальне значення гідротермічної стійкості (дослід 3). Після постановки досліді 5 знову визначається вершина, яку потрібно виключити. Такою вершиною вважається друга, хоча в ній отримані вищі значення гідротермічної стійкості ніж у координатах першої, четвертої чи п'ятої вершин симплекса. При цьому береться до уваги мінімальна витрата ОСХ і отримання дерми з гідротермічною стійкістю вище 100 °С, що відповідає вимогам ТУ-У 003023-91-03-98.

Аналогічно здійснюється подальший рух симплекса. Після постановки досліді за умовами дев'ятої експериментальної точки рух закінчено, оскільки зменшення витрати ОСХ супроводжується зниженням гідротермічної стійкості дерми, що є недоцільним. Прийнятним результатом є отримані дані шостого досліді.

Таким чином, на основі наукових розробок отримано результати застосування алкілкарбоксиетаноламінів у процесі дублення голини, які вперше показали можливість значної економії хімічних матеріалів. При цьому витрата основного сульфату хрому зменшується порівняно з попередньо розробленою технологією [44- 46] на 45 % і алкілкарбоксиетаноламіну відповідно нафтових чи аліфатичних кислот у два та три рази.

Для виявлення ефективності розробленої технології аніонно-катіонного дублення двоєної голини перед іншими її порівняно з раніше розробленою, але удосконаленою технологією безпикельного дублення голини (базовою) і раніше існуючою у виробництві шкір для верху взуття (табл. 3.22). При цьому використано зразки голини після двоїння на товщину $2,6 \pm 0,2$ мм розміром 0,5 x 0,5 м, отримані зі шкур бичка. Як і під час розробки та оптимізації технології аніонно-катіонного дублення зразки всіх варіантів знезолувались,

пом'якшувались і промивались водою одночасно та зберігались в умовах порівняно низької позитивної температури ($\cong 4^\circ\text{C}$) до проведення відповідного варіанту дублення.

Потрібно зазначити, що в базовій технології використовується ОСХ 33 % основності катіонної форми [42], яка отримується шляхом розчинення дубителя при температурі $70-80^\circ\text{C}$ і витримуванні не менш як 4 год. При цьому РК, на відміну від дослідної технології, дорівнює 0,5.

Аналіз даних табл. 3.22 показує, що завдяки використанню АКЕА і ОСХ аніонної форми отриманий за розробленою технологією напівфабрикат має більший вихід об'єму та площі, достатню гідротермічну стійкість при суттєво меншій витраті сполук хрому (III) і високому ступені їх поглинання порівняно з раніше існуючою технологією. Незважаючи на переваги розробленої ресурсоенергозберігаючої технології, її використання обмежується переробкою двоєної голини.

Таблиця 3.22 – Основні технологічні показники процесу дублення двоєної голини

Показник	Технологія				
	дослідна		базова		раніше
	1	2	1	2	існуюча
Витрата, % маси голини: води	20	20	50	50	70
АКЕА	0,4	0,6	0,7	1,5	—
хлориду натрію	2,5	2,5	—	—	6,0
кислоти мурашиної 85 %	—	—	—	—	0,3
– сірчаної 100 %	—	—	—	—	0,7
ОСХ, % Cr_2O_3	1,1	1,1	1,7	1,7	2,0
Поглинання ОСХ голиною, % Cr_2O_3 початкової кількості	99,7	99,0	94,0	95,0	75,8
Температура зварювання, $^\circ\text{C}$	106	107	109	107	105
Об'ємний вихід, $\text{cm}^3/100\text{ г}$	256	259	231	234	207
Вихід площі, % площі голини	91,7	91,3	89,8	89,5	87,0

Примітка. Варіанти технологій з використанням АКЕА: 1 – реагент АКЕА НК, 2 – АКЕА АК

Таким чином, встановлено, що розроблена технологія безпикельного дублення двоєної голини завдяки використанню основного сульфату хрому аніонної форми і АКЕА дає можливість знизити витрати води, хлориду натрію і хромового дубителя відповідно в 3,5, 2,4 і 1,8 рази, скоротити тривалість технологічного процесу більш як у 4 рази порівняно з раніше існуючою типовою технологією. При цьому поглинання оксиду хрому (III) збільшується на 30 %, а вихід площі хромового напівфабрикату на 4,3 %.

3.2.1.2 Дублення недвоєної голини

У зв'язку з попитом на недвоєний напівфабрикат Wet-blue з метою отримання з нього шкіряних матеріалів різних товщин виникає об'єктивна потреба розробки нових ресурсозберігаючих екологічно орієнтованих технологій. Великою мірою це зумовлено неоднорідністю структури при обробці сировини різної товщини, відповідно тривалістю і трудоемністю дублення.

Розроблена технологія дублення недвоєної голини з високим ступенем поглинання екологічно шкідливого Cr_2O_3 передбачає використання голини зі шкур ВРХ товщиною понад 3,2 мм, отриманої за діючою технологією АТ «Чинбар». Зразки недвоєної голини площею 25 дм^2 після її міздріння, знезолювання і м'якшення обробляються розчином хлориду натрію концентрацією 250 г/дм^3 з розрахунку 4 % солі від маси голини протягом 10 хв. у барабані об'ємом 10 дм^3 при температурі 24-25 °С і обертанні з швидкістю 10 хв^{-1} . Потім заливають мурашину і сірчану кислоти з розрахунку відповідно на 85 % в кількості 0,25 і 100 % – 0,5 % маси голини, розбавлені водою в співвідношенні 1/10, з інтервалом 10 хв. Після пропикелювання зовнішніх шарів зрізу голини не менш як 60 % її товщини вміст кислот у перерахунку на сірчану у відпрацьованому пікельному розчині становить не більш як $0,2 \text{ г/дм}^3$, а її питома густина – не менш як $1,035 \text{ кг/м}^3$.

Відпрацьований кислотно-сольовий розчин зливається і для підвищення рівномірності розподілу комплексів хрому (III) в товщі дерми поряд з пікелюванням використовується АКЕА чи електроліто-

стійка емульсія ДПГЕС з метою блокування іонізованих карбоксильних груп колагену, що містяться на поверхні мікрофібрил, а потім дозується ОСХ відповідної основності. Після однієї години обертання барабана голина перевіряється на глибину дифузії ОСХ за забарвленням зрізу. При повному її профарбуванні в барабан додається оксид магнію в два прийоми з інтервалом 0,5 год. У кінці дублення визначається температура зварювання, при цьому рН відпрацьованого технологічного розчину становить 3,9-4,2. Тривалість процесів пікелювання і дублення становить 9-11 год.

Для оптимізації режиму дублення недвоєної голини поставлено досліди за ЦКРП другого порядку [47], план якого в кодованій формі наведено в табл. 2.25. Математичні моделі виду (2.2) розраховуються за програмою сайту <http://mnk-online.narod.ru>.

Для отримання математичних залежностей процесу дублення недвоєної голини спочатку реалізовано повний факторний експеримент типу 2^3 , в якому за фактори, що суттєво впливають на процес дублення, прийнято раніше визначені [41]: витрата ОСХ в розрахунку на Cr_2O_3 і електролітостійкої емульсії ДПГЕС відповідно X_1 і X_3 , % маси голини, та основність ОСХ – X_2 , %. При цьому на основі попередніх експериментів значення X_1 , X_2 , X_3 змінюються на двох рівнях з відповідним інтервалом: 0,3, 8,0, 0,3 і положенням центра плану в точці факторного простору – 1,2; 34,0; 0,5.

За вихідні змінні з екологічних і технологічних міркувань прийнято поглинання комплексів хрому (III) голиною при дубленні – y_1 , % Cr_2O_3 початкової кількості; температуру зварювання – y_2 , °С; об'ємний вихід напівфабрикату – y_3 , см³/100 г голинної речовини; зменшення площі дубленого та висушеного Wet-blue відносно площі голини – y_4 , %.

Після реалізації такого факторного експерименту отримано лінійні математичні моделі для кожної вихідної змінної, які виявились неадекватними, тому для подальшого дослідження аніонно-катіонного процесу дублення вирішено перейти до ЦКРП. При цьому досягається однакова передбачувана здатність моделі у всіх точках, що рівновіддалені від центра плану колами одного радіуса. За планом експерименту в натуральних значеннях отримано вихідні

змінні в експериментальних точках 1-20 (табл. 3.23). Після статистичного аналізу отримано математичні рівняння (3.19)-(3.22), які адекватно описують процес дублення недвоєної голини:

$$\hat{y}_1 = 98.40497 - 6.557516x_1 + 1.410355x_2 + 2.080501x_3 - 4.213231x_1^2 - 1.538193x_2^2 - 1.8925x_3^2; \quad (3.19)$$

$$\hat{y}_2 = 106.2637 + 7.548662x_1 + 1.591814x_3 - 4.039975x_1^2 - 1.914109x_2^2 - 1.028337x_3^2; \quad (3.20)$$

$$\hat{y}_3 = 235.8863 + 22.5815x_1 + 10.91991x_3 - 12.36966x_1^2 - 7.409307x_2^2 - 6.877843x_3^2; \quad (3.21)$$

$$\hat{y}_4 = -4.093616 + 1.612336x_1 - 0.738743x_2 + 1.26114x_3 - 2.182103x_1^2 - 1.774649x_2^2 - 1.402626x_3^2. \quad (3.22)$$

Таблиця 3.23 – Результат дослідження процесу дублення недвоєної голини за ЦКРП

Вихідна змінна	Експериментальна точка									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
y_1	85,6	98,9	83,0	97,6	81,5	95,2	79,0	92,1	78,5	99,2
y_2	109	91	107	93	103	88	104	90	109	84
y_3	247	182	229	193	224	172	223	167	237	178
y_4	-10,2	-11,7	-6,9	-7,8	-12,1	-12,8	-8,7	-10,8	-4,3	-14,3

Продовження таблиці 3.23

Вихідна змінна	Експериментальна точка									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
y_1	99,3	93,5	98,7	92,1	97,4	98,9	98,7	97,1	99,3	98,2
y_2	102	103	107	103	106	107	106	105	106	107
y_3	226	217	248	198	232	239	238	236	231	237
y_4	-7,4	-8,9	-4,3	-9,9	-3,7	-5,1	-3,9	-3,5	-3,8	-4,9

З метою визначення ступеня впливу кожного з факторів на вихідну змінну проведено ранжування факторів у зонах мінімуму та максимуму. Оскільки математичні моделі (3.19)-(3.22) отримано внаслідок обробки рототабельного плану 2 порядку, то в діапазоні зміни факторів $-1,68 \leq x_i \leq +1,68$ визначаються координати y_{min} та y_{max} методом сканування. У розрахункових точках мінімального та максимального значень вихідної

змінної послідовно табулюються однофакторні залежності $y = f(x_i)$ при фіксуванні інших факторів на відповідних експериментальних рівнях. Отримані результати представлено графічно в координатах y - x_i , які для y_1 наведено на рис. 3.32.

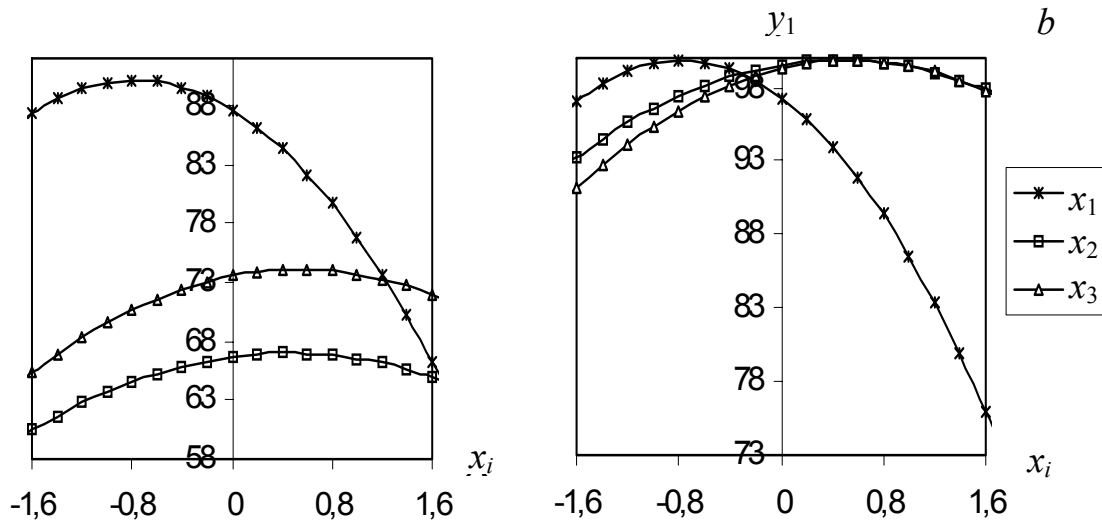


Рисунок 3.32 – Ранжування факторів за ступенем впливу на вихідну змінну y_1 в зонах мінімуму (a) і максимуму (b)

Як видно з рис. 3.32, на всі вихідні змінні найбільше впливає як у зоні мінімуму, так і в зоні максимуму початкова витрата ОСХ. Разом з тим в цих зонах по-різному проявляється вплив факторів на поглинання хромового дубителя голиною і температуру зварювання. Так, витрата ОСХ в зоні мінімуму перевищує вплив на його поглинання голиною основності комплексів хрому (III) та витрату електролітостійкої жирувальної емульсії відповідно в 3,8 і 3,0 рази, а в зоні максимуму – в 3,0 і 2,5 рази. Так само вирішальний вплив справляє витрата ОСХ на температуру зварювання, але перевищення інших факторів, що аналізуються, при переході від зони мінімуму до зони максимуму зростає від 4 до 5 разів, що відповідає підвищенню концентрації діадерних комплексів хрому (III) в міжструктурних проміжках на першій стадії дублення з подальшим утворенням більшої кількості тривірневих зв'язків на другій стадії дублення.

На формування об'ємного виходу та зменшення площі дубленого напівфабрикату після сушіння відносно площі зеленої голини, як і варто очікувати, більший вплив справляє витрата електролітостійкої жирувальної емульсії. Так, цей фактор за впливом на об'єм-

ний вихід тільки вдвічі менше щодо витрати дубителя хромового як у зоні мінімуму, так і в зоні максимуму. На зменшення ж площі однаково впливають як основність ОСХ, так і витрата жирувальної емульсії, які в 1,3 рази поступаються витраті хромового дубителя.

Для опису впливу кожного фактора на вихідні змінні отримані квазіоднофакторні залежності загального виду:

$$W_i = (b_i + b_{ij}x_j)x_i + b_{ii}x_i^2, \quad (3.23)$$

які показують вплив i фактора на вихідну змінну. Так, для оцінки впливу факторів x_1 , x_2 , x_3 на вихідну змінну y_1 залежність (3.23) набуває відповідного вигляду:

$$W_1 = -6,557516 \cdot x_1 - 4,213231 \cdot x_1^2; \quad (3.24)$$

$$W_2 = 1,410355 \cdot x_2 - 1,538193 \cdot x_2^2; \quad (3.25)$$

$$W_3 = 2,080501 \cdot x_3 - 1,8925 \cdot x_3^2. \quad (3.26)$$

Для отримання на основі рівнянь (3.24)-(3.26) графічних залежностей, за якими інтерпретуються результати досліджень, усі фактори, крім x_i , що розглядається, фіксуються відповідно на рівнях $-1,68$, 0 , $+1,68$, а x_i табулюється в цьому інтервалі з кроком квантування $\Delta x_i = 0,2$. Отримані результати для y_1 наведено на рис. 3.33.

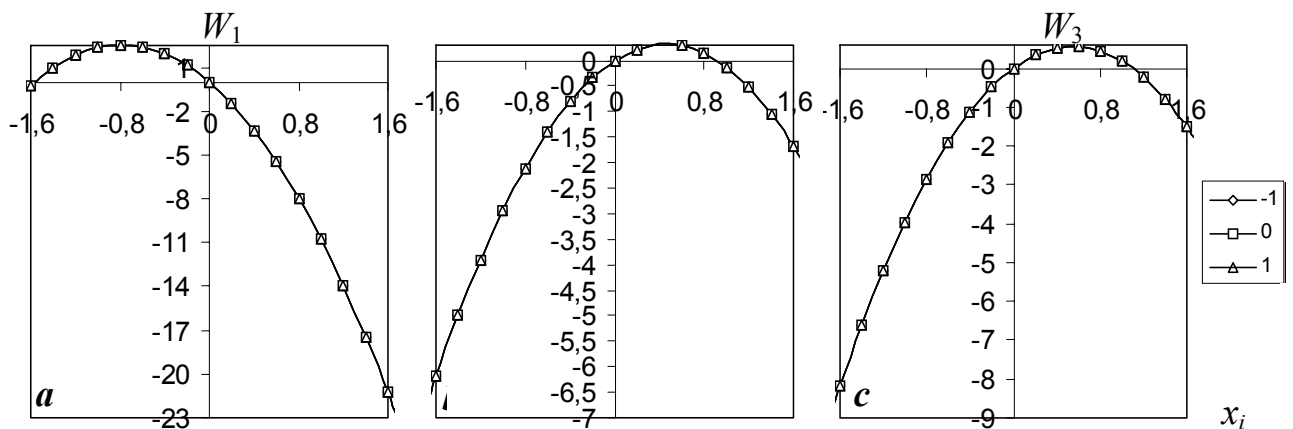


Рисунок 3.33 – Ступінь впливу на вихідну змінну y_1 факторів x_1 (a), x_2 (b), x_3 (c)

Аналіз інформації, поданої на рис. 3.33 та інших залежностей, дає підстави зробити такі висновки про досліджуваний процес. Кожен із факторів впливає на вихідну змінну незалежно від інших, тому що на всіх рисунках вплив на нижньому, нульовому і верхньому

рівнях відображається лише однією кривою. Перегин кривих свідчить про неоднозначність впливу факторів, що аналізуються, на вихідну змінну. Для отримання максимального поглинання ОСХ його початкову концентрацію x_1 необхідно зменшувати, що входить у суперечність щодо інших вихідних змінних. На поліпшення значення вихідної змінної, крім y_1 , фактор x_2 потрібно розташовувати в центрі плану, що підтверджується нижче поданими результатами проведеної багатокритеріальної оптимізації з використанням функції бажаності. При цьому фактору x_3 потрібно надавати значення в позитивній зоні.

Таким чином, з фізико-хімічного аналізу графічних залежностей, отриманих на основі математичних рівнянь, випливає, що всі аналізовані фактори мають важливе значення для формування пористої структури шкіри і для досягнення ефективного використання хромового дубителя та електролітостійкого сульфованого діпропіленгліколевого естеру. З метою раціонального впливу на формування структури шкіри та використання сировини потрібно процес дублення недвоєної голини оптимізувати.

Оскільки отримані моделі адекватно описують процес дублення, то проведений оптимізаційний пошук з використанням багатокритеріальної оптимізації за отриманими математичними моделями дає можливість виявити оптимальні параметри процесу з урахуванням вимог до всіх вихідних змінних. Узагальнений критерій оптимізації розраховано на основі функції Харингтона. За найкращі значення вихідних змінних щодо використаного підходу прийнято відповідно для y_1 - y_4 такі дані: ОСХ – 99,3 % Cr_2O_3 , 106 °C, 240 см³/100 г, –3.7 %. Аналогічно найгірші значення дорівнюють: 98,0, 103, 229, –7,4 у тих же одиницях. Пошук компромісної точки проведено з урахуванням обмежень у кодованій формі для всіх факторів: $-1 \leq x_i \leq +1$, $i = 1, 2, 3$ чи в натуральних величинах: X_1 розміщується в інтервалі 0,9-1,5 % Cr_2O_3 , X_2 – 26,0-42,0 %, X_3 – 0,2-0,8 %. Оптимізацію проведено скануванням з уточненням координат точки оптимуму методом Гауса-Зейделя.

Отримано таке розміщення точки оптимуму у факторному просторі: $X_1 = 1,2$ % Cr_2O_3 , $X_2 = 34,17$ %, $X_3 = 0,68$ % ДПГЕС. Значення вихідних змінних, розраховані в точці оптимуму по

моделях, мають такі значення: $y_1 = 99.27 \% Cr_2O_3$, $y_2 = 106.6 ^\circ C$, $y_3 = 239.6 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, $y_4 = -4.05 \%$.

Для порівняння визначено вихідні змінні контрольного процесу дублення голини, проведеного за раніше діючою технологією при $X_1 = 2,2 \%$, $X_2 = 40,5$, $X_3 = 0$, оскільки в ній не передбачено використання жирових речовин. Витрати хлориду натрію і сірчаної кислоти становлять 6,0 і 1,0 % маси голини. Тривалість пікелювання–дублення становить 16-19 год. При цьому отримано: $y_1 = 74,3 \% Cr_2O_3$, $y_2 = 104,0 ^\circ C$, $y_3 = 203,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, $y_4 = -11,6 \%$. Перевага розробленої технології виражається в суттєвому скороченні витрат хімічних матеріалів, на 25 % вищому поглинанні дубителя і меншій на 7,55 % втраті площі щодо напівфабрикату, отриманого за контрольною обробкою.

На рис. 3.34 представлено компромісну ділянку при $x_2 = 0$, отриману в кодованій формі. Визначення ділянки допустимих параметрів процесу дублення недвоєної голини проводиться при фіксованому факторі x_2 на рівнях, близьких до оптимального в інтервалі 30-35 %. За таких умов розміщення і розміри ділянки компромісу суттєво не змінюються. При витратах ОСХ – % Cr_2O_3 : $1,15 < X_1 < 1,23$ і ДПГЕС, % $0,4 < X_3 < 0,68$ поглинання дубителя розміщена в межах 98-99 %, температура зварювання – $103-107 ^\circ C$, об'ємний вихід – $228-240 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, зменшення площі щодо голини –

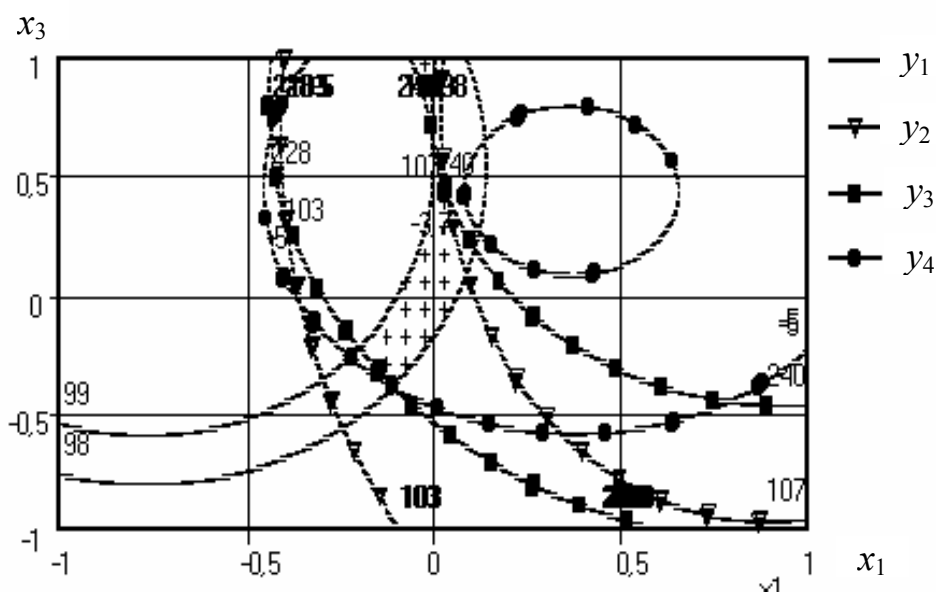


Рисунок 3.34 – Компромісна ділянка дублення недвоєної голини в кодованих координатах

5,0-3,7 %. Оскільки на цій стадії технологічного процесу розрахунок хімічних матеріалів здійснюється від маси голини і перевищує масу струганого напівфабрикату в 2,5-3,5 рази, що залежить від товщини готової шкіри, то з економічних міркувань віддається перевага мінімальному значенню фактора X_3 .

Таким чином, розроблена маловідхідна технологія дублення недвоєної голини з використанням основного сульфату хрому дає можливість зменшити його витрату порівняно з діючою технологією на 45 % при зменшенні витрати води в 5 разів, кислоти в 2 рази і маси сполук хрому у відпрацьованих розчинах більш як у 30 разів при значному збільшенні ефективності його використання і скороченні на 40-60 % тривалості процесу. Застосування математичного планування експерименту з метою дослідження процесу дублення голини, багатокритеріальної оптимізації та побудова компромісної ділянки дає можливість визначати практичні інтервали варіювання суттєвих технологічних параметрів і отримувати напівфабрикат Wet-blue зі збільшеним виходом об'єму і площі щодо голини з температурою зварювання, яка відповідає вимогам стандарту.

3.2.2 Дублення–жирування хутрових шкур

Особливістю технологій переробки хутрових шкур порівняно з технологіями отримання різних видів шкір є використання значного питомого об'єму розчинів, зменшення яких обмежується специфікою структури окремих видів хутрової сировини (насамперед наявністю волосяного покриву) та об'єктивними технологічними особливостями її обробки. Це вимагає розробки різноманітних технологій для окремих видів шкур з урахуванням їх властивостей та призначення. Основним недоробком ряду технологій, які використовуються для вичинки найпоширеніших видів шкур, таких як овчина та шкурки кроля, є велика витрата сполук хрому. Це ж стосується і процесу додублювання для отримання підвищеної гідротермічної стійкості шкірної тканини хутрових шкур з метою їх підготовки до фарбування кислотними барвниками, що ускладнює технологічний процес і дуже забруднює природне середовище.

Існуючі технології обробки хутрових шкур передбачають проведення процесу дублення разом з жируванням. При цьому доступність і вартість хімічних реагентів розглядались здебільшого як вирішальні фактори для їх використання в технологічному процесі, тому набуло поширення індустриальне масло І-12А, яке використовується у вигляді жирової емульсії з додаванням значної кількості ПАР, що зумовлено його хімічною інертністю. Для підвищення ефективності пластифікаційного впливу на шкірну тканину жирових композицій в їх склад додатково вводяться синтетичні та натуральні жири з активними функціональними групами. Незважаючи на це, індустриальне масло І-12А, що порівняно легко у вигляді емульсії поглинається структурою напівфабрикату, не фіксується нею і з часом виділяється на поверхні, замаслюючи волосяний покрив.

3.2.2.1 Маловідхідна технологія дублення–жирування хутрових овчин

Раніше було розроблено багатокомпонентну жирувальну композицію для використання в суміщеному процесі пікелювання–дублення–жирування хутрових шкур [48-50]. Розроблена композиція, крім основного інгредієнта – естеру, містить додаткові інгредієнти, у тому числі неіоногенну ПАР. Як показали попередні дослідження [51, 52], ПАР неіоногенна в 4,5-2,5 рази перевищує вплив на видовження повне при напруженні 4,9 МПа та межу міцності при розтягуванні порівняно з жировими компонентами – індустриальним маслом І-12А і алкільними нессульфованими естерами. У зв'язку з цим на основі теоретичних досліджень проведено подальші дослідження суміщеного процесу пікелювання–дублення–жирування для детальнішого вивчення впливу інгредієнтів жирувальної композиції на основі естеру при витраті 7 г/дм^2 на її поглинання хутровими шкурами кроля – y_1 , %, що мають щільнішу шкірну тканину порівняно з овчинами, а також на пластичність шкірної тканини, яка оцінюється видовженням при напруженні 4,9 МПа – y_2 ,

%, та питому масу шкірної тканини вичищеного кроля товщиною в прісно-сухому стані 1,20-1,25 мм – y_3 , кг/м³. При цьому накладено обмеження на вміст інгредієнтів у жирувальній композиції, мас. %: індустриального масла І-12А x_1 – 0-50, діетиленгліколевого естеру x_2 – 40-94, ПАР неіоногенного x_3 – 6-10.

З метою розробки жирувальної композиції в роботі використано симплексно-решітчастий план для неповної кубічної моделі Шефе. Як модель вибрано приведенний поліном неповного 3 порядку:

$$\hat{y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3, \quad (3.27)$$

де $\beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ijk}$ – шукані коефіцієнти полінома, причому $i \neq j \neq k = 1, 2, 3$.

У зв'язку з порушенням умови $0 \leq x_i \leq 1$ досліджувана ділянка трансформується в нову систему координат $(z_1, z_2, \dots, z_q)$. При цьому вершини симплекса приймаються за самостійні інгредієнти суміші, так звані псевдокомпоненти. Для досліджуваної ділянки маємо:

$$0 \leq z_i \leq 1, \quad (i = 1, 2, \dots, q), \quad z_1^{(u)} + z_2^{(u)} + \dots + z_q^{(u)} = 1, \quad (3.28)$$

де u – будь-яка точка досліджуваної ділянки.

Залежність між координатними системами $(x_1, x_2, \dots, x_q)$ і $(z_1, z_2, \dots, z_q)$, що забезпечує умови (3.28), задається матричним рівнянням $X = AZ$:

$$\begin{vmatrix} x_1^{(u)} \\ x_2^{(u)} \\ \vdots \\ x_q^{(u)} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x_1^{(1)} & x_1^{(2)} & \dots & x_1^{(q)} \\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} & \dots & x_2^{(q)} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ x_q^{(1)} & x_q^{(2)} & \dots & x_q^{(q)} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} z_1^{(u)} \\ z_2^{(u)} \\ \vdots \\ z_q^{(u)} \end{vmatrix}. \quad (3.29)$$

У цьому рівнянні елементи матриці A – координати вершин симплекса, а $x_i^{(u)}$ і $z_i^{(u)}$ ($i = 1, 2, \dots, q$) – вихідні та нові координати u трансформованої точки.

Для отримання моделі неповного 3 порядку $\{3, 3\}$ реалізуються досліди за робочим планом табл. 3.24. Результати відповідних експериментів наведено в табл. 3.25. Оптимальний склад реагентів визначається методом сканування.

Таблиця 3.24 – Симплексно-решітчастий план

Дос- лід	План у псевдо- компонентах			Робочий план			Вихідна змінна
	z_1	z_2	z_3	x_1	x_2	x_3	
1	1	0	0	0	0,94	0,06	$\bar{y}_1$
2	0	1	0	0	0,9	0,1	$\bar{y}_2$
3	0	0	1	0,5	0,42	0,08	$\bar{y}_3$
4	0,5	0,5	0	0	0,92	0,08	$\bar{y}_{12}$
5	0,5	0	0,5	0,95	0,68	0,07	$\bar{y}_{13}$
6	0	0,5	0,5	0,25	0,66	0,09	$\bar{y}_{23}$
7	0,33	0,33	0,33	0,167	0,753	0,08	$\bar{y}_{123}$

Таблиця 3.25 – Результати дослідження жирувальної композиції

Вихідна змінна	Експериментальна точка						
	1	2	3	4	5	6	7
y_1	98,7	89,1	73,0	92,1	81,0	77,0	84,0
y_2	47,0	41,0	26,0	44,0	34,0	29,0	37,0
y_3	0,551	0,575	0,660	0,564	0,642	0,632	0,591

Після статистичного аналізу отриманих експериментальних даних за допомогою програми сайту <http://mnk-online.narod.ru> маємо адекватні математичні моделі в псевдокоординатах:

$$\hat{y}_1 = 98,69997z_1 + 89,09999z_2 + 72,99999z_3 - 7,199989z_1z_2 - 19,39999z_1z_3 - 16,19998z_2z_3 + 51,44444z_1z_2z_3; \quad (3.30)$$

$$\hat{y}_2 = 46,99999z_1 + 41z_2 + 25,99999z_3 - 2,275856 \cdot 10^{-6}z_1z_2 - 10,00001z_1z_3 - 17,99999z_2z_3 + 58,03191z_1z_2z_3; \quad (3.31)$$

$$\hat{y}_3 = 0,5509998z_1 + 0,5749999z_2 + 0,66z_3 + 4,000405 \cdot 10^{-3}z_1z_2 + 0,1460001z_1z_3 + 5,800007 \cdot 10^{-2}z_2z_3 - 0,7258554z_1z_2z_3. \quad (3.32)$$

Адекватності моделей перевіряються за додатково поставленими дослідями в контрольних точках 8 і 9 (табл. 3.26).

Отримані моделі використані для пошуку оптимального складу жирувальної композиції за допомогою узагальненої функції бажаності, яку складено за цими моделями при обмеженнях на вихідні

змінні, що відповідають найкращому і найгіршому їх значенню: y_1 – 99,5 і 40,0, y_2 – 50 і 30, y_3 – 0,55 і 0,7. За методом сканування з кроком 0,01 отримано оптимальний склад жирувальної композиції в псевдокомпонентах: $z_1 = 1$, $z_2 = 0$, $z_3 = 0$. Після їх приведення до відносного складу вихідних компонентів за формулою (3.29) отримано такий склад, мас. часток: $x_1 = 0$, $x_2 = 0,94$, $x_3 = 0,06$. При цьому вихідні змінні мають такі значення: $y_1 = 98,7\%$, $y_2 = 47,0\%$, $y_3 = 0,551 \text{ кг/м}^3$, а значення функції бажаності $D = 0,7782$.

Таблиця 3.26 – Значення вихідних змінних у контрольних точках

Експериментальна точка	Робочий план			Вихідна змінна					
	x_1	x_2	x_3	y_1		y_2		y_3	
8	0,08	0,84	0,08	89,6	89,1	41,5	42,0	0,573	0,577
9	0,08	0,82	0,1	84,2	84,5	35,0	36,0	0,604	0,599

Отже встановлено, що композиція діетиленгліколевого естеру без додавання індустріального масла I-12A ефективніше поглинається в процесі жирування хутрових шкур і рівномірніше розподіляється в структурі шкірної тканини, при цьому підсилюється її формування в процесі дублення та зростає пластичність. Використання розробленої композиції з оптимальним вмістом поверхнево-активної речовини дає можливість збільшити видовження шкірної тканини при напруженні 4,9 МПа та зменшити її питому масу.

З метою розширення асортименту нових жирувальних матеріалів та вивчення особливостей їх використання в процесі пікелювання–дублення–жирування разом з технологічними властивостями емульсії діетаноламінового естеру досліджено також властивості емульсій ДПГЕ та ДПГЕС, які є активними жирувальними матеріалами, але вміст жиру у волосяному покриві при використанні їх емульсій порівняно з емульсією індустріального масла I-12A зменшується в 2,5-3,3 рази. Крім того, в процесі фарбування хутрових шкур методом занурювання та хімічного чищення хутрових виробів в органічних розчинниках видаляється велика кількість жирових речовин із товщі шкірної тканини, що призводить до втрати її пластичності, м'якості, наповненості, виникнення сухості й усадки виробів.

Для дослідження зразки хутрової напівтонкорунної овчини сухо-соленого методу консервування, вичиненої за типовою методикою, знежирювали дихлоретаном до вмісту ЖР в шкірній тканині 1,6 % в апараті «Bove» (Німеччина). Потім овчини жирували емульсіями естерів при РК = 8, температурі 35-37 °С і рН 6,2-7,4 за наявності хлориду натрію концентрацією 30 г/дм³ для попередження додаткового обводнення шкірної тканини.

Для випробовування шкірної тканини хутрової овчини [53] після відповідного жирування відбирались зразки з ідентичних симетричних ділянок, що розташовуються на рівних відстанях від хребтової лінії. Контрольними були знежирені й повторно жировані овчини емульсією індустриального масла I-12A концентрацією 10 г/дм³. Ефективність використаних жирувальних композицій шкірної тканини хутрових овчин визначається фізико-механічними дослідженнями (табл. 3.27).

Таблиця 3.27 – Фізико-механічні властивості шкірної тканини хутрових овчин при сферичному деформуванні

Показник	Овчини, повторно жировані емульсією			
	ДЕГЕ	ДПГЕ	ДПГЕС	I-12A
Межа міцності при розтягуванні, 10 Н, шкіри лицьового шару	31,0/29,0 23,0/21,0	31,0/30,0 23,0/20,0	32,0/31,0 24,0/22,0	30,0/24,0 19,0/14,0
Меридіанне видовження, %, при появі тріщини лицьового шару при прориванні шкіри	34,0/32,0 61,0/60,0	34,0/32,0 63,0/60,0	37,0/35,0 66,0/63,0	31,0/21,0 59,0/42,0
Опір шкірної тканини при фіксованому розтягуванні, 10 Н	8,3/8,5	10,7/10,9	9,8/8,9	9,2/11,7

Примітка. Показники числівника і знаменника отримано відповідно при витраті ЖР концентрацією 10 і 4 г/дм³

Як видно з табл. 3.27, при використанні для жирування емульсії естеру з витратою 10 і 4 г/дм³ отримуються практично однакові значення опору шкірної тканини заданій деформації і підвищується її

міцність та міцність лицьового шару при витраті 4 г/дм³ порівняно з емульсією індустриального масла І-12А. При цьому абсолютні значення отриманих величин міцності лицьового шару і навантаження при прориванні шкірної тканини перевищують показники відповідних контрольних зразків на 18,0 %. Найеластичнішою є шкірна тканина овчини, жирована емульсією сульфованого діпропіленгліколевого естеру. Зниження ж витрати індустриального масла І-12А до 4 г/дм³ суттєво підвищує опір шкірної тканини до розтягування. Механічні показники знижуються при сферичному розтягуванні шкірної тканини овчин, особливо це стосується міцності лицьового шару.

Про високу жирувальну ефективність емульсій естерів свідчать результати фізико-механічних випробувань шкірної тканини хутрових овчин після їх знежирювання органічними розчинниками з подальшим жируванням (табл. 3.28). Знежирювання хутрових овчин супроводжується зниженням межі міцності при розтягуванні та деформаційних властивостей шкірної тканини. При подальшому жируванні емульсією естерного типу фізико-механічні показники шкірної тканини не тільки відновлюються, а й помітно підвищуються.

Таблиця 3.28 – Фізико-механічні властивості шкірної тканини хутрової овчини при одновісному деформуванні

Показник	Овчини, повторно жировані емульсією			
	ДЕГЕ	ДПГЕ	ДПГЕС	І-12А
Межа міцності при розтягуванні, МПа	84,0/ 116,0	86,0/ 114,0	78,0/ 156,0	84,0/ 105,0
Видовження, %, при 4,9 МПа	74,0/ 113,0	79,0/ 116,0	88,0/ 134,0	74,0/ 104,0
при розриванні	92,0/ 108,0	91,0/ 108,0	82,0/ 123,0	92,0/ 105,0

Примітка. Показники числівника і знаменника наведено в % початкової величини відповідно після випробування знежирених та повторно жированих овчин

Менше це стосується деформаційних характеристик. Найбільше зміцнення шкірної тканини овчин та поліпшення її еластичних

властивостей спостерігається при використанні емульсії сульфованого естеру після знежирювання.

Отже, використання досліджених діетилен- та діпропіленгліколевих естерів для жирування шкірної тканини хутрових овчин після знежирювання дає можливість не тільки відновити її фізико-механічні показники, а й зміцнити структуру при зменшенні в 2,5 рази витрати жирових речовин. Цей ефект підсилюється при використанні сульфованого діпропіленгліколевого естеру, який уможлиблює підвищення не тільки межі міцності при розтягуванні шкірної тканини на 40-50 %, а й її еластичність і, відповідно, запобігти сухості та усадці шкірної тканини хутрових шкур, особливо тих, які мають схильність до розтріскування лицьового шару, тому емульсії досліджених естерів рекомендуються для подальшого дослідження в суміщених процесах пікелювання–дублення–жирування хутрової сировини.

З метою розробки більш досконалої ресурсоенергозберігаючої технології дублення–жирування овчини хутрової запропоновано замість багатокomпонентних жирових композицій використовувати електролітостійкий сульфований діпропіленгліколевий естер [54]. Основними параметрами досліджуваного процесу є концентрації хлориду натрію, суміші органічної та мінеральної кислот, хромового дубителя з початковою основністю 35-40 %, жирової речовини в емульсії при постійному РК та рН середовища. Оскільки кислотнo-сольова обробка готує структуру хутрової овчини до дублення, розпушуючи її, і в подальшому впливає на основність ОСХ, то ці параметри зафіксуються на рівні технологічних вимог. У процесі розробки такої технології використано математичне моделювання досліджуваного процесу і багатокритеріальну оптимізацію [55].

Відповідно факторами, що суттєво впливають на процес дублення–жирування, прийнято концентрації хромового дубителя зазначеної початкової основності – X_1 , г/дм³ Cr_2O_3 і ДПГАС – X_2 , г/дм³ ЖР, а також рН середовища на другій стадії дублення – X_3 , оскільки його значення суттєво впливає на фізико-механічні властивості хутрової овчини.

Попередні дослідження емульсійного жирування гліколевыми естерами в процесі пікелювання–дублення [55-57] дають можливість значення факторів X_1 , X_2 , X_3 варіювати на двох рівнях з відповідним інтервалом 0,5, 1,0, 0,25, а центр плану розташувати в факторному просторі з координатами 1,0, 4,0, 3,5. Потреба зниження початкової концентрації ОСХ і ДПГЕС в технології, що розробляється, зумовлена неповним поглинанням реагентів при використанні типової технології, коли у відпрацьованому технологічному розчині залишається понад 50 % Cr_2O_3 і близько 60 % жирів.

У розробленому способі дублення–жирування сполуки хрому (III) використані в аніонній початковій формі. Оскільки конкурентоспроможність технології та її екологічна чистота залежать не тільки від витрати хімічних матеріалів при відповідній виробничій якості хутра, а й від ефективності їх використання, то за вихідні змінні прийнято: температуру зварювання напівфабрикату – y_1 , °C; концентрацію у відпрацьованому технологічному розчині відповідно ОСХ і ДПГЕС – y_2 , г/дм³ Cr_2O_3 і y_3 , г/дм³ ЖР; межу міцності при розтягуванні – y_4 , МПа та видовження повне при напруженості 4,9 МПа – y_5 , %.

Вивчення кінетики поглинання (II) жирових речовин при рН 6,8-7,4 і температурі близько 40 °C дубленою шкірною тканиною напівтонкорунних овчин з емульсій ДПГЕС і ДПГЕ порівняно з емульсією індустриального масла І-12А (табл. 3.29) з використанням F -відношення [55] дало можливість отримати математичні моделі процесу жирування:

$$П_1 = 79,1 \tau_1 + 50,59 \tau_1^2 - 36,69 \tau_1^3; \quad (3.33)$$

$$П_2 = 50,3 \tau_2 + 20,56 \tau_2^2 - 17,2 \tau_2^3 + 2,58 \tau_2^4; \quad (3.34)$$

$$П_3 = 50,88 \tau_3 - 10,44 \tau_3^2 + 0,69 \tau_3^3. \quad (3.35)$$

Отримані аналітичні залежності за максимальним значенням F -відношення при мінімальному значенні залишкових дисперсій вказують на високий ступінь їх адекватності реальному процесу поглинання жирових речовин. Наведені значення поглинання ЖР овчинами вказують на потребу різної тривалості їх контакту τ з відповідними емульсіями і свідчать про активніше поглинання

шкірною тканиною овчин ЖР діпропіленгліколевих естерів порівняно з індустріальним маслом I-12A.

Таблиця 3.29 – Кінетика поглинання жирових речовин дубленою шкірною тканиною овчин у процесі емульсійного жирування

Показник	Тривалість поглинання жирових речовин, год.		
	τ_1	τ_2	τ_3
Поглинання, %: 25,1	0,85	0,45	0,55
49,9	0,5	0,85	1,3
75,2	0,72	1,45	2,7
81,0	0,76	1,65	4,0
87,5	0,83	2,0	—
92,5	0,92	3,0	—
96,4	1,2	—	—
<i>F</i> -відношення	1031	6473	469847
Залишкова дисперсія	0,75	0,308	0,035

Примітка. Індеси 1–3 відповідно вказують на емульсії ДПГЕС, ДПГЕ, I-12A

Як видно з наведених рівнянь (3.33)-(3.35), шкірна тканина овчин найефективніше поглинає жирові речовини з емульсії ДПГЕС, повільніше з ДПГЕ і найменше з емульсії індустріального масла I-12A. За допомогою моделей процесу жирування розраховується кількість аналізованих поглинутих ЖР протягом визначеного часу. Так, якщо τ прийняти рівним 1 год., то сульфований і нессульфований діпропіленгліколеві естери відповідно будуть сорбуватись мікропористою шкірною тканиною дублених овчин в 2,30 і 1,65 разів в більшій кількості щодо індустріального масла I-12A, причому з часом ця різниця збільшується. Такі залежності поглинання від його тривалості підтверджуються природою використовуваних матеріалів, стійкістю жирових емульсій та характером їх взаємодії з дубленою шкірною тканиною. Насамперед вищий ступінь дисперсності та електролітостійких естерів сприяє їх дифузії в міжультраструктурні проміжки і рівномірному розподілу, а наявність полярних груп – їх фіксуванню з утворенням водневих та іонних зв'язків на відміну від тільки дисперсійних зв'язків індустріального масла I-12A. Варто

зазначити, що діпропіленгліколеві естери відпрацьовуються набагато глибше і поглинаються дубленою шкірною тканиною овчин при рН 6,8-7,4 і температурі близько 40 °С в 2,0-3,3 рази швидше порівняно з емульсією індустріального масла І-12А, яка навіть у разі попередньо сформованої мікропористої структури шкірної тканини поглинається тільки на 80 %.

Отже, завдяки прискореному втричі та ефективнішому поглинанню з відпрацюванням понад 96,0 % дигліколеві естери змішаних аліфатичних і нафтових кислот доцільно використовувати в процесі дублення–жирування хутрових овчин, при цьому їх початкова концентрація може бути зниженою вдвічі порівняно з емульсією індустріального масла І-12А.

Для отримання математичного опису процесу дублення–жирування хутрової овчини використано ЦКРП Бокса-Хантера, який наведено в підпункті 2.2.2.4 (табл. 2.25). Експериментальні дані, представлені в табл. 3.30, оброблені на ЕОМ за програмою сайту

Таблиця 3.30 – Результати дослідження процесу дублення–жирування хутрової овчини

Вихідна змінна	Експериментальна точка									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
y_1	82,0	67,0	80,0	66,0	73,0	62,0	74,0	63,0	84,0	53,0
y_2	0,23	0,07	0,18	0,05	0,32	0,10	0,39	0,07	0,38	0,01
y_3	0,31	0,39	0,07	0,11	0,22	0,34	0,06	0,09	0,13	0,38
y_4	13,3	15,0	13,9	14,1	14,4	14,6	13,0	12,4	12,1	11,0
y_5	32,0	28,0	25,0	23,0	42,0	29,0	34,0	26,0	24,0	18,0

Продовження таблиці 3.30

Вихідна змінна	Експериментальна точка									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
y_1	76,0	74,0	78,0	65,0	75,0	76,0	76,0	75,0	76,0	74,0
y_2	0,07	0,09	0,04	0,26	0,08	0,06	0,07	0,08	0,06	0,05
y_3	0,47	0,02	0,10	0,02	0,06	0,04	0,05	0,05	0,04	0,06
y_4	15,0	13,1	14,0	11,7	14,5	14,7	14,8	14,6	13,9	14,3
y_5	49,0	27,0	40,0	47,0	45,0	44,0	43,0	43,0	45,0	42,0

<http://mnk-online.narod.ru> і отримано адекватні нелінійні математичні моделі:

$$\hat{y}_1 = 75,15868 + 7,554527x_1 + 3,286234x_3 - 2,516605x_1^2 - 1,453674x_3^2; \quad (3.36)$$

$$\hat{y}_2 = 6,899538 \cdot 10^{-2} + 0,1063848x_1 - 5,273804 \cdot 10^{-2}x_3 - 0,03125x_1x_3 + 5,065681 \cdot 10^{-2}x_1^2 + 9,911359 \cdot 10^{-3}x_2^2 + 3,471295 \cdot 10^{-2}x_3^2; \quad (3.37)$$

$$\hat{y}_3 = 4,489408 \cdot 10^{-2} - 5,056871 \cdot 10^{-2}x_1 + 0,1235635x_2 + 2,230887 \cdot 10^{-2}x_3 + 7,507578 \cdot 10^{-2}x_1^2 + 7,153273 \cdot 10^{-2}x_2^2 + 5,985676 \cdot 10^{-3}x_3^2; \quad (3.38)$$

$$\hat{y}_4 = 14,503 + 0,5197583x_2 + 0,4224321x_3 - 0,8041492x_1^2 - 0,3435463x_3^2; \quad (3.39)$$

$$\hat{y}_5 = 44,289 + 2,717519x_1 + 4,394348x_2 - 2,547491x_3 - 8,983685x_1^2 - 2,960438x_2^2 - 1,011742x_3^2. \quad (3.40)$$

Визначення ступеню впливу факторів на вихідні змінні, що характеризують процес дублення–жирування хутрових овчин, проводилося аналогічно рівнянням (2.1)-(2.3). На основі рівнянь (3.36)-(3.40) отримано графічні залежності, зокрема ступінь впливу факторів на концентрацію Cr_2O_3 у відпрацьованому технологічному розчині в зоні мінімуму і максимуму, наведені на рис. 3.35. Як видно з аналізу рисунка та інших аналогічних залежностей, на вихідні змінні за винятком y_3 в обох зонах найбільше впливає концентрація ОСХ з початковою основністю 35-40 %, а на вміст ЖР у відпрацьованому розчині цей вплив в 1,5-1,6 рази слабший

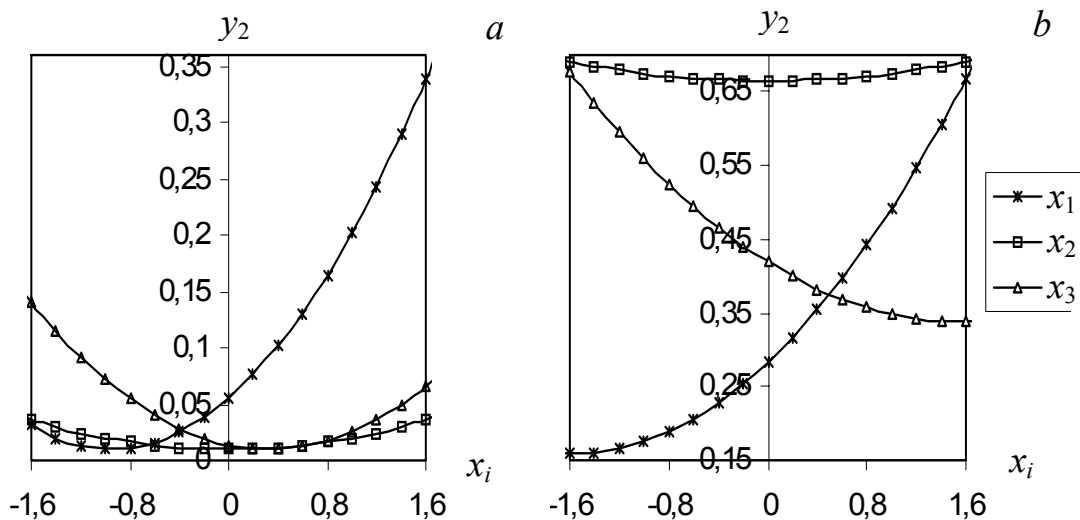


Рисунок 3.35 – Ранжування факторів за ступенем впливу на вихідну змінну y_2 в зоні мінімуму (a) і максимуму (b)

порівняно з початковою концентрацією діпропіленгліколевого сульфованого естеру. Концентрація ж Cr_2O_3 у відпрацьованому розчині залежить від його початкової концентрації і значення рН середовища на другій стадії дублення, причому вплив концентрації Cr_2O_3 в зоні максимуму по відношенню до значення рН середовища зменшується в 1,6 рази порівняно з впливом у зоні мінімуму, а початкова концентрація ДПГЕС майже не впливає. Аналогічним чином, але в протилежному напрямку, фактори впливають на температуру зварювання.

На фізико-механічні властивості шкірної тканини суттєво впливають усі фактори, що аналізуються, причому вплив концентрації Cr_2O_3 на межу міцності при розтягуванні шкірної тканини тільки в 1,25 рази перебільшує вплив в обох зонах і однаковою мірою як концентрації ДПГЕС, так і рН середовища на другій стадії дублення. Видовження повне шкірної тканини при напруженості 4,9 МПа дуже залежить від початкової концентрації Cr_2O_3 , яка за впливом на видовження шкірної тканини в 1,6 рази перевищує вплив початкової концентрації жиру і в 3,0 рази вплив показника рН на другій стадії дублення. Значне перевищення впливу початкової концентрації Cr_2O_3 на видовження порівняно з фактором рН середовища другої стадії вказує на близьке значення рН до оптимуму, що узгоджується з механізмом стабілізації колагену. Підвищення початкової концентрації Cr_2O_3 та рН середовища на другій стадії дублення сприятиме надлишковому утворенню зв'язків третього типу, тобто відкладанню хромового дубителя на поверхні ультраструктурних елементів шкірної тканини і перетворенню їх на жорсткіші волокна структури, що може знижувати виробничі та споживчі властивості хутра.

Після табулювання квазіоднофакторних залежностей загального виду (2.6) для кожного з факторів при фіксуванні інших змінних на рівнях $\pm 1,68$ і в центрі плану з рівнянь (3.36)-(3.40) отримані графічні інтерпретації результатів дослідження, які, зокрема для концентрації Cr_2O_3 у відпрацьованому технологічному розчині, наведені на рис. 3.36. Як видно з рисунка, зниження початкової концентрації хромового дубителя з початковою основністю 35-40 % при $x_2 = x_3 = -1,68$ приводить до зменшення концентрації Cr_2O_3 у

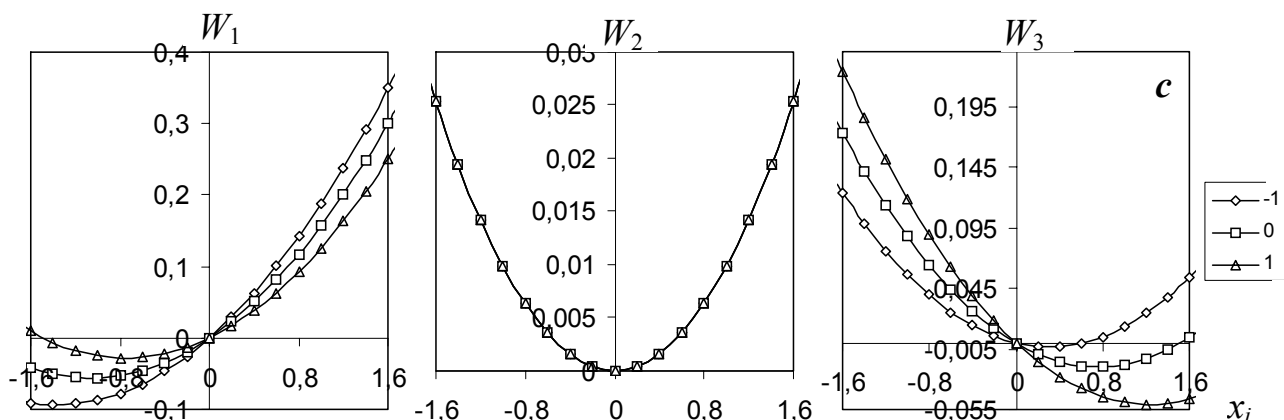


Рисунок 3.36 – Ступінь впливу на вихідну змінну y_2
факторів x_1 (a), x_2 (b), x_3 (c)

відпрацьованому розчині. Фактор x_1 вимагає проведення експерименту в негативній зоні. У цьому разі під його впливом досягається максимальне поглинання хромового дубителя. Перегин цієї кривої вказує на неоднозначність впливу аналізованих факторів на y_2 .

Повною протилежністю фактора x_1 є фактор x_3 – значення рН на другій стадії дублення, який при фіксуванні інших факторів на рівні $-1,68$ справляє найменший вплив на залишкову концентрацію Cr_2O_3 , а його зменшення супроводжується збільшенням його вмісту у відпрацьованому технологічному розчині. Для фактора x_3 бажано, щоб процес дублення овчин завершувався в позитивній зоні експерименту і найбільший вплив на вихідну змінну він буде справляти при фіксуванні інших факторів на рівні $+1,68$. З цього випливає, що процес потрібно проводити в умовах, що будуть враховувати оптимальний вплив кожного із факторів x_1 і x_3 на y_2 .

Однозначний вплив на концентрацію Cr_2O_3 у відпрацьованому розчині виявляє початкова концентрація ДПГЕС, незалежно від впливу факторів x_1 і x_3 , оптимальний вплив якого досягається в центрі плану. Про це свідчить проведений нижче оптимізаційний пошук (рис. 3.37).

Підвищення початкової концентрації Cr_2O_3 і рН другої стадії дублення приводить до зростання температури зварювання шкірної тканини, причому процес потрібно проводити в позитивній зоні експерименту. Для зменшення концентрації жиру у відпрацьованому розчині експеримент навпаки потрібно проводити в негативній його

програмою, наведеною в додатку Б. При цьому вектор управління технологічним процесом міститься в точці з координатами: $X_1 = 1,01$ г/дм³, $X_2 = 3,91$ г/дм³ і $X_3 = 3,55$, а вихідні змінні мають такі значення: $y_1 = 75,8$ °С, $y_2 = 0,064$ г/дм³, $y_3 = 0,041$ г/дм³, $y_4 = 14,5$ МПа, $y_5 = 43,0$ %. Компромісну ділянку при $x_3 = 0$, отриману в кодованій формі, представлено на рис. 3.37. Для порівняння визначено вихідні змінні після проведення процесу за діючою технологією і отримано такі експериментальні дані: $y_1 = 76,0$ °С, $y_2 = 0,48$ г/дм³, $y_3 = 6,2$ г/дм³, $y_4 = 13,0$ МПа, $y_5 = 35,0$ %.

Таким чином, розроблено маловідхідну, екологічно безпечну технологію дублення–жирування хутрових овчин з використанням сульфованого діпропіленгліколевого естеру, яка внаслідок застосування аніонної початкової форми комплексів хрому (III) і вищої порівняно з індустріальним маслом І-12А дисперсності частинок емульсії дає можливість порівняно з діючою технологією зменшити витрату хромового дубителя на 33 %, а жирових речовин у 2,5 рази без використання поверхнево-активної речовини і скипидару. При цьому вироблені овчини відповідають Державному стандарту і досягається практично повне поглинання хромового дубителя та жирових речовин із технологічного розчину.

3.2.2.2 Дублення–жирування хутрового кроля

Результати розробки маловідхідної технології дублення–жирування хутрової овчини [55-57, 59] з використанням у процесі дублення діпропіленгліколевого сульфованого естеру сприяли розробці технології аніонно-катіонного дублення хутрової сировини зі щільною структурою – шкурок кроля, технологія обробки яких передбачає зміну концентрації хімічних реагентів у широких межах, залежно від товщини шкірної тканини. Використання в технології обробки шкурок кроля емульсії жирових матеріалів з активними групами і зміна режиму перетворення аніонного ОСХ в розчинний стан дає можливість суттєво скоротити витрату реагентів і тривалість обробки за розробленою маловідхідною технологією. При цьому шкурки кроля товщиною шкірної тканини до 0,7 мм обробляються за

суміщеним варіантом пікелювання—дублення—жирування без використання алюмінієво-калієвого галуну.

Електролітостійка жирова емульсія ДПГЕС додається на кислотнo-сольовий розчин через 1 годину від початку пікелювання. Тіосульфат натрію додається відповідно до вимог типової технології залежно від товщини шкірної тканини, мм: до 0,5 – через 4 год., 0,5-0,7 – 8 год. від початку пікелювання, а через 1 год. одноразово додається в технологічний розчин ОСХ. Через 2 год. після додавання хромового дубителя при повному профарбуванні шкірної тканини в ділянці огузка рН технологічної рідини коригується невеликими порціями розчину бікарбонату натрію до значення 3,6-3,8 і дублення триває ще 2 год. до температури зварювання шкірної тканини, що дорівнює технологічним вимогам (58-60 °С). Режим перемішування технологічного розчину відповідає вимогам типової технології.

Для шкурок товщиною більш, як 0,7 мм пікелювання проводиться відповідно до типової технології під час другого відмочування з подальшим пролежуванням протягом 80-90 год., розтрушуванням, розбиванням та струганням. Дублення проводиться за наявності 7 г/дм³ електролітостійкої жирової емульсії, інгредієнтами якої крім діпропіленгліколевого сульфованого естеру, може бути емульсія суміші естерів сульфованого і нессульфованого в співвідношенні 3/2. На початку процесу разом з хлоридом натрію додається тіосульфат натрію і жирувальна емульсія. Через 2 год. після завантажування шкур додається ОСХ. Через 5 год. від початку процесу після повного профарбування підвищується основність сполук хрому невеликими порціями 5 % водного розчину карбонату натрію (0,3-0,4 г/дм³) до рН 3,7-3,9. Через 2-3 год. після коригування рН жирувально-дубильного розчину перевіряється температура зварювання, яка має відповідати технологічним вимогам.

Результати дослідження відпрацьованих розчинів, хімічного складу шкірної тканини та стандартизованих властивостей вичинених шкурок хутрового кроля, отриманого за різними варіантами технології (табл. 3.31), вказують на значні відмінності відповідних показників від зразків хутрового кроля, отриманого при

**Таблиця 3.31 – Властивості шкурок кроля
аніонно-катіонного дублення**

Показник	Початкова концентрація Cr_2O_3 , г/дм ³			
	0,75	0,90	1,00	1,60
Товщина шкірної тканини, мм	0,47	0,64	$\frac{1,24}{0,47}$	1,24
Концентрація Cr_2O_3 після дублення, г/дм ³	0,23	0,31	$\frac{0,23}{0,52}$	$\frac{0,86}{0,98}$
Вміст у шкірній тканині, %, Cr_2O_3	1,48	1,45	$\frac{1,36}{1,27}$	$\frac{1,65}{1,47}$
незв'язаних жирових речовин	18,6	19,1	$\frac{17,9}{19,3}$	$\frac{17,3}{19,6}$
Температура зварювання шкірної тканини, °С, після дублення через 12 год.	61,0 73,0	59,0 72,0	$\frac{61,0}{63,0}$ $\frac{75,0}{67,0}$	$\frac{72,0}{62,0}$ $\frac{79,0}{66,0}$
Межа міцності при розтягуванні ремінців, МПа	13,9	14,6	$\frac{12,4}{11,8}$	$\frac{13,2}{12,0}$

Примітка. Експериментальні дані знаменника отримано за типовою технологією хутрового кроля

реалізації раніше існуючої технології. Особливі відмінності спостерігаються при використанні концентрації Cr_2O_3 1 г/дм³, що відповідає типовому варіанту обробки хутрового кроля з товщиною шкірної тканини до 0,5 мм. При дубленні–жируванні шкурок кроля з товщиною шкірної тканини 1,24 мм за дослідною технологією, розробленою для хутрових овчин, навіть при скороченні технологічного часу дублення–жирування вдвічі порівняно з типовою технологією отримано шкірну тканину з температурою зварювання (після пролежування шкурок кроля протягом 12 год.) на 8 °С вищою порівняно з контрольним варіантом технології.

Використання дубителя хромового в аніонній початковій формі з додаванням емульсії діпропіленгліколевого сульфованого естеру чи його

суміші з діпропіленгліколевим естером у співвідношенні 3/2 уможливорює ефективніше використовувати сполуки хрому (III) порівняно з типовою технологією внаслідок вищої дифузійної здатності з подальшою активною взаємодією з карбоксильними групами колагену. При дубленні зразків кроля однієї товщини шкірної тканини (1,24 мм) згідно з технологією дослідною і типовою концентрація Cr_2O_3 у відпрацьованих розчинах у першому разі втричі менше при меншій початковій витраті дубителя, а температура зварювання після пролежування на 9 °C вища навіть при меншому вмісті Cr_2O_3 в шкірній тканині. Показники межі міцності при розтягуванні ремінців шкірної тканини шкурок в обох випадках практично не відрізняються і відповідають вимогам стандарту.

Таким чином, використання емульсії діпропіленгліколевого сульфованого естеру та його суміші з діетиленгліколевим естером у співвідношенні 3/2 та аніонної початкової форми дубителя хромового дає можливість скоротити вдвічі тривалість процесу дублення, на 25-37 % зменшити початкову концентрацію сполук хрому в технологічних розчинах без використання сполук алюмінію та поверхнево-активної неіоногенної речовини чи вдвічі по відношенню до варіанту типової технології, який передбачає використання дубителя хромового двох основностей (5,0 і 35-40 %), зменшити вдвічі-втричі навантаження на навколишнє середовище внаслідок значного зменшення вмісту оксиду хрому (III) в стічних водах. Завдяки низці переваг розроблених маловідхідних технологій дублення–жирування хутрових овчин і шкурок кроля вони можуть бути перспективними для обробки інших видів хутрової сировини.

3.2.2.3 Отримання хутрових шкур з підвищеною гідротермічною стійкістю

Потреба отримання хутрових шкур підвищеної гідротермічної стійкості викликана умовами їх фарбування кислотними барвниками, які при порівняно простому та екологічно чистішому методі фарбування на практиці дають можливість отримувати яскравіші, світлостійкіші з насиченим забарвленням широкої гами кольорів і відтінків порівняно з фарбуванням окислювальними напівпродук-

тами, але в цьому разі процес фарбування проводиться при вищих температурах (55-65 °C). Для підвищення гідротермічної стійкості шкірної тканини хутрових шкур типова технологія передбачає проведення додаткового процесу – додублювання напівфабрикату. Так, хутрові овчини додублюються після віджимання, а шкури кроля – після отримання вичиненого напівфабрикату відповідно при РК 8 і 15 з витратою, г/дм³: ОСХ – 3,5 і 3,0 Cr_2O_3 , хлориду натрію – 40,0 і 20,0, карбонату натрію – до 0,5 і ПАР неіоногенного – 0,5.

Після фарбування напівфабрикату проводиться дво-триразове промивання, причому перше промивання – з використанням ПАР неіоногенної в кількості 1,0-2,0 г/дм³ (залежно від кольору). Фарбування закінчується солінням-жируванням з витратою, г/дм³: емульсії індустриального масла І-12А – 11,0, хлориду натрію – 20,0 і скипидару – 0,5. З метою зменшення витрат хімічних матеріалів, досягнення вищого їх поглинання і скорочення тривалості технологічного процесу розроблено технологію отримання шкірної тканини хутрових шкур з підвищеною гідротермічною стійкістю безносередньо в процесі дублення.

За розробленою технологією [60] напівтонкорунні овчини в процесі комбінованого пікелювання–жирування обробляються замість емульсії індустриального масла І-12А концентрацією 11 г/дм³ за типовою технологією за наявності скипидару, емульсією ДПГЕС чи ДПГЕ з відповідною витратою 5,0 чи 5,5 г/дм³, яка має диспергуючі властивості щодо природних жирних речовин, які залишаються в шкірній тканині. У подальшому дубленні в технологічний розчин додається АКЕА в кількості 0,5-1,0 г/дм³ для НК чи 1,0-2,0 г/дм³ для АК, а через 30 хв. – розрахована кількість ОСХ основністю 30-40 % (табл. 3.32). Після 1 год. обробки в робочий розчин додається тіосульфат натрію, як і в типовій технології в кількості 2 г/дм³, а через 1,5-2,0 год., після наскрізного профарбування щільної ділянки шкірної тканини, якою є огузок, додається невеликими порціями 5 % водний розчин карбонату натрію до рН 3,8. Через 1 год. дублення після додавання карбонату натрію гідротермічна стійкість шкірної тканини досягає технологічних вимог (90 °C).

Таблиця 3.32 – Властивості хутрових шкур аніонно-катіонного дублення

Показник	Початкова концентрація оксиду хрому (III), г/л							
	2,10	2,30	2,30	2,50	2,90	1,6+3,0*	2,50	1,5+3,5*
Вид сировини	шкури кроля						хутрова овчина	
Товщина шкірної тканини, мм	1,18	1,18	0,64	1,18	1,18	0,96	1,80	1,80
Основність хромового дубителя, %	27	30	37	35	42	35	35	35
Концентрація Cr_2O_3 , г/л, після дублення	1,24	1,17	1,13	1,29	1,58	2,60	1,21	2,63
Алкілкарбоксиетаноламін, г/дм ³	0,5	0,70	0,85	0,85	1,20	—	1,00	—
Вміст у шкірній тканині, мас. %, Cr_2O_3 незв'язаних жирових речовин	2,59 19,2	2,89 18,2	2,87 18,4	2,98 19,6	3,28 17,0	2,82 12,1	3,12 17,3	3,75 10,7
Температура зварювання, °С, після дублення через 12 год. пролежування	82,0 84,0	88,0 90,0	90,0 93,0	91,0 93,0	92,0 94,0	87,0 90,0	91,0 94,0	93,0 95,0
Межа міцності при розтягуванні, МПа	12,5	12,9	12,4	13,6	11,3	10,9	13,2	11,0
Видовження повне при 4,9 МПа, %	29,0	39,0	39,0	37,0	33,0	31,0	48,0	36,0
Вихід площі, % площі сирих шкур	79,9	86,7	86,3	87,1	81,1	80,1	85,2	79,0

Примітки:

1. Позначення * відповідають концентраціям Cr_2O_3 в двоетапному дубленні шкур за типовою технологією
2. Мас. % наведено в розрахунку на абсолютно суху речовину

Аналогічним чином обробляються шкури кроля, але в зв'язку зі значним коливанням товщини їх шкірної тканини тривалість процесу дублення змінюється відповідно до груп шкурок, рекомендованих типовою технологією. У зв'язку з цим розробка технології дублення шкурок кроля з підвищеною гідротермічною стійкістю шкірної тканини проводилась без її стругання після кислотно-сольової обробки. На відміну від технології дублення хутрових овчин обробка шкурок кроля суттєво залежить від тривалості пікелювання для різної товщини їх шкірної тканини, яке проводиться відповідно з типовою технологією. Після заданої тривалості технологічного пролежування і розбивання шкурок кроля їх обробляли при витраті 40 г/дм^3 хлориду натрію. Витрата тіосульфату натрію збільшується до 4 і 6 г/дм^3 відповідно для товщин до 0,7 мм і більше, а розчином карбонату натрію, як і передбачено типовою технологією, рН доводиться до 3,9. Емульсія ДПГЕС чи ДПГЕ витрачається в кількості 7 г/дм^3 замість емульсії індустріального масла I-12A чи однієї з жирових емульсій, що отримуються із імпортованих матеріалів Grassan A, Chromopol UFW фірми «Trumpler» (Німеччина), взятої відповідно в кількості 16,5 чи 10 г/дм^3 .

Результати випробування шкірної тканини кроля і хутрової овчини, оброблених за розробленою технологією [60], наведено в табл. 3.32. З експериментальних даних, отриманих з різною початковою концентрацією ОСХ, видно, що гідротермічна стійкість шкірної тканини шкурок кроля товщиною в сировині 1,15-1,20 мм зростає зі збільшенням концентрації ОСХ, але непропорційно його вмісту в технологічному розчині. Так, початкові концентрації ОСХ в кількості 2,5 і $2,9 \text{ г/дм}^3 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ дають можливість отримати одну й ту ж гідротермічну стійкість шкірної тканини через 12 год. після дублення – 93°C , що пов'язано з різною початковою основністю комплексів хрому (III), яка відповідає 35 і 42 %. При цьому зростає вміст Cr_2O_3 у відпрацьованому розчині. Це зумовлено деяким стеричним ускладненням при дифузії комплексів хрому (III) в щільну структуру шкірної тканини кроля. Очевидно, розмір стабілізованих АКЕА комплексів хрому (III) вже при основності 42 % є таким, що усклад-

нює їх розташування між макромолекулами колагену в товщі шкірної тканини.

Зниження початкової концентрації ОСХ основності 27 % в дубильному розчині до $2,1 \text{ г/дм}^3 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ унеможливилює досягнення потрібної гідротермічної стійкості. Підвищення ж концентрації ОСХ до $2,3 \text{ г/дм}^3 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ і основності до 30 % дає можливість отримати шкірну тканину кроля з потрібною гідротермічною стійкістю тільки через 12 год. пролежування після дублення. Концентрація ОСХ $2,5 \text{ г/дм}^3 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ і вище при основності 35 % дозволяє досягти бажаного результату, але при цьому ефективність використання хромового дубителя зменшується, на що вказує зростання його концентрації у відпрацьованому розчині та вмісту Cr_2O_3 в шкірній тканині (понад 3 %), що не передбачено Державним стандартом.

Напівтонкорунна хутрова овчина, з меншою щільністю структури шкірної тканини при більшій товщині (1,75-1,85 мм) здатна активніше сорбувати хромові комплекси, що виражається в досягненні нею достатньої гідротермічної стійкості при початковій концентрації ОСХ в технологічному розчині $2,5 \text{ г/дм}^3 \text{ Cr}_2\text{O}_3$.

Отже, за розробленою технологією при суттєвому скороченні витрат хімічних матеріалів і тривалості процесу дублення отримано шкіри кроля хутрового, що мають гідротермічну стійкість шкірної тканини, достатню для їх фарбування кислотними барвниками.

Поряд з гідротермічною стійкістю важливий вплив на фізико-механічні властивості шкірної тканини справляє хімічна природа жирових речовин [13]. Використання ДПГЕС у процесі пікелювання–жирування, який має високу сорбційну здатність, сприяє зростанню вмісту жирових речовин у шкірній тканині до верхньої межі (20 г/дм^3), передбаченої стандартом. У разі використання хімічно інертного індустриального масла І-12А, що передбачено типовими технологією, яке слабо утримується в шкірній тканині і в процесі додублювання, як показують наведені дані, легко десорбується і виділяється в технологічний розчин, а тому спостерігається зменшення вмісту незв'язаних жирових речовин у шкірній тканині на 38,0 %.

Характер взаємодії використаних жирувальних речовин з шкірною тканиною [13] впливає на зростання межі її міцності при розтягуванні та видовження повного при 4,9 МПа відповідно на 19,0-25,0 та 19,0-33,0 %. При цьому видовження повне при 4,9 МПа хутрових овчин перевищує цей показник для шкірної тканини кроля більш як на 20 %. У цьому разі при одноетапному дубленні отримуються міцніші та пластичніші хутрові шкури порівняно з двоетапним процесом при використанні емульсії індустріального масла І-12А. Поряд з цим досягається зростання виходу площі хутрових шкур, що пояснюється рівномірним розподілом жирових речовин у структурі та зменшенням її агломерації в процесі видалення вологи із товщі шкірної тканини. АКЕА, що вводиться в процесі дублення, частково екранує активні центри колагену та стабілізує діядерні комплекси хрому (III) [6], сприяючи оптимальному структуруванню шкірної тканини в процесі аніонно-катіонного дублення.

Таким чином, розроблена одноетапна ресурсоенергозберігаюча технологія дублення та жирування хутрових шкур з використанням хромового дубителя аніонного початкового типу та алкілкарбоксистаноламінів як стабілізаторів основного сульфату хрому і процесу дублення та пластифікаторів шкірної тканини, а також діпропіленгліколевих естерів як пластифікаційно-жирувальних реагентів, характеризується значним зменшенням витрат хімічних матеріалів, зокрема, виключенням із технологічного процесу алюмінієво-калієвого галуноу і скороченням витрат основного сульфату хрому та жирувальних речовин відповідно в 1,8 і більш як удвічі при скороченні майже втричі тривалості процесу порівняно з типовою технологією двоетапного дублення–жирування. Хутрові шкури, отримані за розробленою технологією при витраті ОСХ $2,5 \text{ г/дм}^3 \text{ Cr}_2\text{O}_3$, мають на 7,8-8,7 % більший вихід площі порівняно з типовою технологією, відповідають технологічним вимогам щодо гідротермічної стійкості для фарбування кислотними барвниками і вимогам відповідних стандартів за показниками міцності та пластичності.

3.2.2.4 Жирування–фарбування напівфабрикату хромового дублення

Для підвищення ефективності існуючих та розробки нових жирувально-фарбувальних процесів виробництва шкіряних та хутрових матеріалів з метою отримання конкурентноспроможної продукції однією з основних умов є застосування нових хімічних матеріалів. При цьому бажано, щоб ці матеріали порівняно з використовуваними зменшували екологічне навантаження на навколишнє середовище. Використання в покривному фарбуванні шкір для верху взуття АКЕА [18] суттєво підвищує адгезію покриття до сухої та мокрої шкіри та його стійкість до мокрого тертя і багаторазового вигинання у разі попереднього ґрунтування шліфованого напівфабрикату [19]. Формуванню тонкої покривної плівки на шкірі часто перешкоджає нерівномірне забарвлення поверхні напівфабрикату з проявом сірості при фарбуванні в темні кольори внаслідок зміни його спектральних характеристик під впливом матеріалів, що використовуються в наповнювальних і жирувальних процесах. У цьому відношенні перспективними матеріалами, що сприяють суттєвому підсиленню тону забарвлення, є сполуки титану [33], які активно взаємодіють як з кислотними барвниками, так і з напівфабрикатом хромового дублення.

Переробка великої сировини, що відрізняється значною неоднорідністю структури по топографічних ділянках, а також схильністю до пухкості, відмину та пухлинуватості вимагає використання додублювально-наповнювальних матеріалів, серед яких частіше за все рекомендуються синтетичні полімерні матеріали та рослинні дубителі [1, 61]. У зв'язку з цим поставлено завдання, розробити суміщену технологію наповнювання–жирування–фарбування з використанням алкілкарбоксиетаноламінів аліфатичних чи нафтових кислот та сульфатотитанілату амонію.

Залежно від технології отримано напівфабрикат еластичної шкіри для верху взуття з наскрізним профарбуванням та шкіри звичайного фарбування. Отримані фарбовані зразки віджимались, розводились і підлягали обробці в сушильно-зволожувальних процесах та покривному

фарбуванні за технологією АТ «Чинбар». Подальша обробка проводилась за п'ятьма варіантами (табл. 3.33).

Відповідно до варіанту технології АО «ВОЗКО» напівфабрикат спочатку промивається розчином неіоногенної ПАР, взятої в кількості 0,3 %¹ на 200 % води протягом 20 хв. при температурі 40 °С, попередньо нейтралізується форміатом натрію – 1,5 % на 150 % води, а через 15 хв. додається бікарбонат натрію (0,5 %) та форміат натрію (0,8 %) і процес нейтралізації триває ще 60 хв. при тій же температурі. Потім на нейтралізуючий розчин у барабан для попереднього жирування додається електролітостійкий жирувальний матеріал аніонного типу Truponol OSE (3 %) фірми «Trumpler» (Німеччина), емульгований у воді в співвідношенні 1/6, а через 20 хв. для попереднього наповнювання – водна дисперсія полімеру Icatan 38 (3 %), розбавлена водою 1/4. Через 30 хв. обробки напівфабрикату відпрацьований розчин зливається, а зразки промиваються 300 % води при температурі 20 °С протягом 10 хв.

Перед фарбуванням напівфабрикат обробляється розчином диспергатора – барвника Dermagen PR – 1 % у співвідношенні з водою 1/5, який додається до 50 % води температурою 20 °С. Через 10 хв. у барабан засипається аніонний барвник (4 %) і обробка триває 60 хв. Потім у барабан заливається вода температурою 60 °С до 150 %, додається 8 % суміші аніонних жирувальних матеріалів, %: Truponol OSE – 4, Niviol 337 – 2, Eulinol NK – 2 фірми «Trumpler» (Німеччина) після розбавлення водою в співвідношенні 1/6, а через 40 хв. обробки з метою наповнювання структури напівфабрикату хромового дублення – суміш рослинних і синтетичних дубителів Kortan QMS – 2 %, Trupotan G – 3 %. Ще через 40 хв. обробки відпрацьований розчин зливається і в барабан заливається 150 % води температурою 40 °С і проводиться заключне фарбування 1 % аніонного барвника. Через 20 хв. у барабан додається ОСХ – 4 %, а ще через 30 хв. напівфабрикат промивається водою температурою 20 °С – 300 % протягом 10 хв.

Варто зазначити, що в представленій технології використовуються переважно імпорتنі хімічні матеріали з невідомим складом, дозування яких проводиться з розрахунку на технічний продукт. Ця технологія

¹ Відсотки реагентів наведені від маси напівфабрикату.

передбачає додаткове використання на заключній стадії обробки ще 1 % аніонного барвника і 4 % хромового дубителя, які не повністю поглинаються напівфабрикатом у зв'язку з кінетичними особливостями процесу. З відпрацьованим технологічним розчином близько 40 % Cr_2O_3 потрапляє в природне середовище.

З метою більш ефективного використання барвників і дубильних сполук хрому та зменшення екологічного навантаження на природне середовище запропоновано замінити їх сульфатотитанілатом амонію, що зумовлено властивостями сполук перехідних металів, зокрема титану (IV), підсилювати глибину тону забарвлення азобарвниками поверхні шкіри завдяки утворенню металоорганічних комплексів [33] з вищими оптичними показниками порівняно з використовуваним барвником. Зниження рН середовища при цьому сприяє також сорбції азобарвників на волокнистій структурі шкіри [30]. У цьому варіанті технології [62] після обробки напівфабрикату жирувальними і наповнювальними матеріалами в барабан дозується невеликими порціями розчин СТА в кількості 2 % концентрацією 250 г/дм³. Після 30 хв. обертання відпрацьований розчин зливається і проводиться промивання аналогічно п'ятому варіанту.

Порівняння властивостей шкір (табл. 3.33), отриманих за промисловою технологією (варіант 5) і розробленими (варіанти 1-4), показує зменшення вмісту Cr_2O_3 в зразках, отриманих за новими технологіями, збільшення стійкості забарвлення до сирого і мокрого тертя та глибини тону забарвлення при меншій товщині покриття. Це стало можливим внаслідок зменшення витрат покривної фарби і пігментованого закріплювача завдяки отриманню в завершальній стадії фарбування більш насиченого кольору сосочкового шару шкіри та рівномірного забарвлення її поверхні. Незначне зниження межі міцності при розтягуванні зразків промислових шкір по відношенню до дослідних, а також міцності лицьового шару пов'язано з більшим відкладанням хромового дубителя в поверхневих шарах шкіри. Деяке зниження адгезії покриття дослідних зразків до сухої та мокрої шкіри, особливо після динамічних впливів, зумовлено дещо більшим вмістом жирових речовин у лицьовому її шарі.

Таблиця 3.33 – Властивості шкіри, отриманої при застосуванні комплексного жирувально-фарбувального процесу

Показник	Варіант технології				
	1	2	3	4	5
Масова частка, %, оксиду хрому (III)	4,83	3,86	3,90	3,68	5,92
– речовин, що вимиваються органічними розчинниками	9,28	9,90	9,83	9,57	9,35
Товщина покриття, мг/дм ²	167	158	161	185	270
Адгезія покриття, Н/м, до шкіри:					
сухої	490	880	940	870	515
мокрої	270	450	480	430	390
Адгезія після динамічних впливів, Н/м, до шкіри: сухої	290	690	750	660	340
мокрої	220	370	385	320	270
Межа міцності, МПа:					
шкіри	19,3	22,7	21,6	19,8	17,4
лицьового шару шкіри	18,0	19,3	18,9	16,5	15,5
Видовження при 10 МПа, %	35,0	34,0	38,0	31,0	28,0
Жорсткість на ПЖУ–12М, сН	32,0	22,0	25,0	30,0	34,0
Глибина тону забарвлення, %	96,9	97,1	96,8	96,2	91,8
Світлостійкість, бали	4	5	5	5	3
Стійкість забарвлення напівфабрикату, бали, до тертя, сухого	4	4	4	4	3
мокрого	4	4	4	4	2-3
Стійкість покриття до:					
багаторазового вигинання, тис. вигинів	45	46	48	44	36
мокрого тертя, оберти	260	320	360	330	250

Примітка. Технології: заключного фарбування – 1; АО «ВОЗКО» – 5; розроблені відповідно з використанням АКЕА АК – 2, 4 і НК – 3 та квебрахо 3 % – 2, 3 і 5 % – 4

На відміну від розробленої технології жирувально-фарбувального процесу отримання шкір наскрізного профарбування з використанням СТА на завершальній стадії обробки технологія виготовлення шкір зі звичайним фарбуванням та високими фізико-хімічними показниками

передбачає суттєве зменшення витрат барвника завдяки попередній його модифікації та використання після полімерно-танідного наповнювання [62] при скороченні тривалості процесу. При цьому використовується розчин аніонного барвника в співвідношенні з водою 1/20, суміщений з розчином СТА концентрацією 250 г/дм³, стабілізованим лимонною кислотою в співвідношенні 1/8 і витриманий протягом однієї години при температурі 48-52 °С. Стабілізований розчин СТА додається до розчину барвника в співвідношенні 1/2 по сухому залишку.

Оптимальність співвідношень барвника і стабілізованого СТА встановлена внаслідок вивчення залежності оптичної густини D суміші їх розчинів від молярного співвідношення при $\lambda = 670$ нм (рис. 3.38).

Експериментальні дані свідчать про існування двох екстремальних значень D на наведених кривих, що відповідають співвідношенням барвник/СТА 0,95 рівним 0,05 та 1/1. Суттєве підвищення оптичної густини першого екстремуму порівняно з оптичною густиною початкового розчину барвника зі зростанням вмісту ЛК/СТА і зменшенням концентрації барвника в системах зумовлено активною взаємодією стабілізованого СТА з барвником, що зумовлено дезагрегацією частинок барвника і збільшенням ефективної його концентрації в об'ємі. Наявність другого екстремуму може свідчити про подальшу дезагрегацію та утворення металоорганічних комплексів.

Підвищення оптичної густини розчинів при зростанні вмісту ЛК/СТА в розчині барвника до 40 моль % відповідає особливо значне, майже лінійне зниження рН. Необхідно зауважити, що навіть при зниженні рН розчину барвника до 2,0 його оптична густина зменшується не більш як 15 %. Це дає підстави зробити висновок про активну

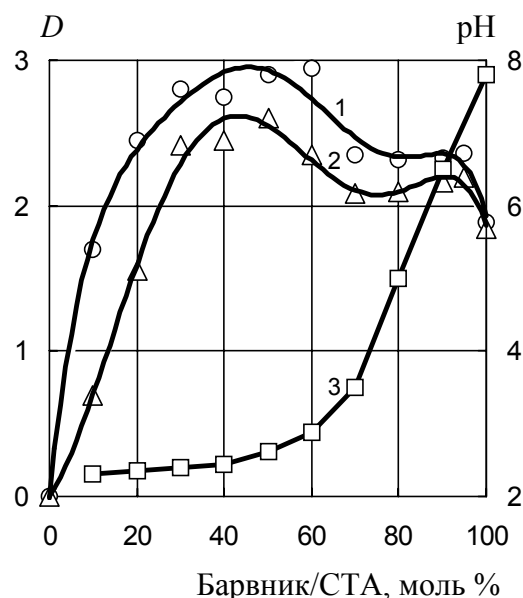


Рисунок 3.38 – Залежність оптичної густини (1, 2) і рН (3) від молярного співвідношення барвник/СТА та тривалості зберігання, год: 1 (1), 20 (2)

взаємодію СТА, стабілізованого лимонною кислотою, з аніонним барвником, внаслідок якої суттєво підвищується оптична густина суміші їх розчинів, яка в екстремальній точці при співвідношенні 1/1 зростає на 50 % по відношенню до оптичної густини початкового розчину барвника. Такий же характер залежності зберігають стабілізовані розчини барвника через 20 год., хоча їх оптична густина знижується на 16 %. Отримані експериментальні дані дали підставу для використання розчину аніонного чорного азобарвника, стабілізованого ЛК/СТА, при мольному їх співвідношенні 1/1 у варіантах 2-4 технології комплексного жирування–фарбування.

За варіантами технології 2-4 комплексного жирування–фарбування напівфабрикату хромового дублення він нейтралізується при температурі 35 °С послідовним додаванням 5 % розчинів форміату і бікарбонату натрію, кожен з яких дозується за два прийоми з інтервалом 5-7 хв. на 150 % води. Через 60 хв. від початку процесу після наскрізної нейтралізації напівфабрикат промивається 250 % води протягом 20 хв. Подальша обробка проводиться при РК = 0,5 і тій же температурі, на відміну від розглянутих раніше варіантів, пластифікованою 6 % АКЕА сумішшю акрилових полімерів за сухою масою 2 %: барвакрил А, МБМ-3, МХ-30, взятих у рівних співвідношеннях. Через 15 хв. обробки додається рослинний дубитель – квебрахо в кількості 3 % для варіантів 2, 3 та 5 % для варіанту 4 в розрахунку на таніди, а через 30 хв. за два прийоми – розчин аніонного чорного барвника (1,5 %), стабілізованого ЛК/СТА. Значення рН під час фарбування становить близько 5,0. Потім, через 30 хв. фарбування температура середовища і РК доводяться, відповідно, до 50 °С і 1,5, додається жирувальна суміш ДЕГЕ і ДПГЕС у співвідношенні 2/3, емульгована з водою 1/5 у кількості 6 % в розрахунку на активну речовину. Через 50 хв. проводиться фіксувальна 10 хв. обробка оцтовою кислотою, розбавленою водою у співвідношенні 1/5. При завершенні жирування рН середовища близько 6,0; після фіксувальної обробки органічною кислотою – 5,3-5,7. Технологія жирування–фарбування завершається промиванням 200 % води при температурі 25 °С протягом 10 хв.

Видалення вологи із напівфабрикату проводиться на вакуумно-контактній сушарці при температурі поверхні 70-75 °С та глибині

вакууму 4-6 кПа до вмісту вологості 25-28 %. Такий режим сушіння напівфабрикату після наповнювання його структури жирополімерною сумішшю не сприяє агломерації мікрофібрил, при цьому не змінюється кількість адсорбційно-зв'язаної води і незначно змінюється об'єм мікропор. Досушування напівфабрикату проводиться у вільному стані при температурі 35-40 °С в камерній сушарці до вологості 12-16 %, що сприяє формуванню структури шкіри з високими гігієнічними та ергономічними властивостями.

При наведених у технологіях витратах АКЕА не відбувається підвищеного відкладання в сосочковому шарі шкіри акрилових полімерів [27]. Це спостерігається в експерименті при вивченні розподілу полімеру в шкірі хромового дублення після просочування її з лицьового чи бахтарм'яного боку сумішшю дисперсій акрилових полімерів з різним вмістом АКЕА (табл. 3.34).

Таблиця 3.34 – Розподіл акрилового полімеру СДП в шкірі

Витрата АКЕА, %	Вміст полімеру в шарах, %				
	1 (лицьовому)	2	3	4	5
НК 2	94,0	6,0	0,0	0,0	0,0
НК 4	49,0	43,0	7,0	1,0	0,0
НК 6	46,0	38,0	14,0	2,0	0,0
НК 8	42,0	37,0	17,0	4,0	0,0
НК 10	50,0	36,0	9,0	4,0	1,0
АК 2	91,0	9,0	0,0	0,0	0,0
АК 4	45,0	44,0	11,0	0,0	0,0
АК 6	40,0	39,0	19,0	2,0	0,0
АК 8	46,0	36,0	10,0	8,0	0,0
АК 10	55,0	31,0	8,0	4,0	2,0
	бахтарм'яному				
НК 6	34,0	30,0	27,0	9,0	0,0
НК 8	40,0	28,0	24,0	8,0	0,0
АК 6	32,0	31,0	29,0	8,0	0,0
АК 8	35,0	29,0	26,0	9,0	1,0
АК 10	42,0	28,0	20,0	7,0	3,0

При цьому використана безпідкладкова шкіра з підшліфованою лицьовою поверхнею товщиною 2,3-2,5 мм і суміш дисперсій полімерів концентрацією 7,2 %, механізм взаємодії якої з АКЕА, що має поверхнево-активні властивості, описано в роботі [24]. Розподіл полімеру по шарах визначено за методикою, що ґрунтується на хімічному руйнуванні шкіри 10 % розчином щавлевої кислоти і 33 % перексидом водню.

Як видно з табл. 3.34, полімер при просочуванні шкіри дисперсією СДП з вмістом АКЕА до 4 %, з одного боку, відкладається в основному у верхніх шарах. Підвищення вмісту АКЕА в суміші збільшує глибину просочування дисперсії полімеру і сприяє рівномірному його розподілу в товщі шкіри, причому витрата АКЕА 6 % є оптимальною для досягнення досить рівномірного розподілу акрилового полімеру в товщі шкіри. При більш високому вмісті АКЕА в СДП зростає вміст полімеру в лицьовому шарі.

Суміш дисперсій акрилових полімерів доцільно використовувати з рослинними дубителями, незважаючи на те, що рослинний дубитель призводить до деякого зниження еластичності шкіри. Завдяки акриловим полімерам за наявності АКЕА шкіра набуває потрібних пружно-пластичних властивостей, що сприяє ефективному формуванню її структури. Активна наповнювально-додублювальна дія рослинного дубителя типу квебрахо [63], який має найбільший показник незворотної сорбції та максимальну наповнювальну здатність серед поширених природних дубителів, проявляється при його взаємодії з функціональними групами напівфабрикату хромового дублення [64].

Аналіз шкір, оброблених за варіантами технології 2-4 (табл. 3.33), показує значне підвищення значень усіх фізико-механічних показників. Спостерігається, зокрема, зростання на два бали стійкості забарвлення до світла з рівномірним та глибоким тоном забарвлення поверхні, що дає можливість зменшити товщину покриття до 40 % порівняно з п'ятим варіантом технології. Разом з цим шкіри, отримані за технологією звичайного фарбування з використанням стабілізованого барвника, проявляють значне зростання адгезії покриття до сухої шкіри (в 1,7-1,8 рази), яка в окремих випадках може досягати 1100 Н/м [29], і навіть після динамічних впливів, що імітує її розтягування при виготовленні

взуттєвих виробів, залишається вищою до мокрої шкіри на 37-42 % (варіанти 2, 3) порівняно з адгезією покриття шкір контрольного варіанту. За показниками жорсткості й міцності лицьового шару при розтягуванні зразки четвертого варіанта поступаються зразкам другого і третього варіантів відповідно на 5-7 сН і близько 3 МПа, що пояснюється більшим вмістом рослинного дубителя в їх лицьовому шарі. Зростання фізико-механічних показників шкіри пов'язано з виникненням хімічних взаємодій АКЕА як зі складовими компонентами її структури, так і з акриловими полімерами.

Таким чином, використання в жирувально-фарбувальній технології алкілкарбоксиетаноламіну і аніонного азобарвника, стабілізованого сульфатотитанілатом амонію, дає можливість виключити із процесу низку хімічних матеріалів зарубіжних фірм, а також сполуки хрому на завершальній стадії обробки і зменшити на 20 % витрату дорогого барвника в технології наскрізного фарбування, розробити енергозберігаючу та екологічно орієнтовану технологію комплексного оздоблювання напівфабрикату хромового дублення. Використання алкілкарбоксиетаноламіну в процесі наповнювання шкіри акриловими полімерами уможлиблює суттєво підвищити адгезію покриття, товщину якого зменшено та досягнуто глибокого тону і рівномірності забарвлення поверхневих шарів шкіри завдяки введенню в жирувально-фарбувальну обробку азобарвника, попередньо стабілізованого маскованим лимонною кислотою сульфатотитанілату амонію. На відміну від технології з заключним фарбуванням і додатковим використанням сполук хрому (III) розроблено технології жирування-фарбування дають можливість виробляти еластичні шкіри зі зменшеним на 50 % вмістом сполук хрому, що гарантує повне їх зв'язування структурою напівфабрикату і отримання екологічно якісної шкіри хромового дублення.

Результати взаємодії колагену дерми з водою свідчать про досить високу гідрофільність і пористість отриманого напівфабрикату. Залежно від призначення шкіряний напівфабрикат повинен мати оптимальні співвідношення між гідрофільністю і пористістю. У зв'язку з цим стає потрібним у подальшому формувати структуру шкіри з певним співвідношенням між параметрами гідрофільності-гідрофобності. Регулювання ступеня гідрофільності відбувається

завдяки блокуванню гідрофільних груп при обробці дисперсіями гідрофобних композицій. З цією метою використовують реагенти різного хімічного складу, зокрема, наповнювачі залежно від гідрофільно-гідрофобного балансу поряд з відкладанням їх переважно у великих порах ($r > 100$ нм), вони дифундують і відкладаються на мікрофібрилах колагену дерми.

При формуванні напівфабрикату Краст з гідрофобними властивостями використовується аніон-активна композиція Dolagen HFN виробництва фірми «Zschimmer & Schwarz GmbH & Co» (Німеччина) [65, 66], а хутрового велюру, шубної овчини тощо – α -алкени C_{20} - C_{24} полімеризовані з малеїновим ангідридом (КНУТД) [67, 68].

Процес гідрофобізації шкіряного напівфабрикату проводиться при температурі 60-65 °C з витратою, мас. %; води – 70, композиція Dolagen HFN – 10 при тривалості обробки 60 хв. Потім додається ще 70 % води, 2 % мурашиної кислоти в співвідношенні з водою 1/10 і після 30-40 хв. обробки відпрацьований розчин зливається.

Про формування об'єму напівфабрикату свідчать експериментальні дані (табл. 3.35) його наповнення та гідрофобізації, під час яких підвищуються товщина і об'ємний вихід. При цьому об'ємний вихід наповненого напівфабрикату підвищується внаслідок заповнення переважно великих пор частинками синтетичних та природних наповнювачів гідрофільної природи, а у разі його гідрофобізації об'ємний вихід зростає більше, що зумовлено екрануванням активних груп структурних елементів колагену дерми внаслідок їх взаємодії з аніонною композицією Dolagen HFN.

Аналіз характеру залежності повітропроникності і паропроникності при порівнянні зразків ненаповнених, наповнених – жированих і гідрофобізованих свідчить про суттєвий вплив модифікаторів на особливості їх пористої структури. При цьому підвищення повітропроникності жированого і гідрофобізованого напівфабрикату може бути зумовлене зміною кількості й розміру мікро-, мезо- і макропор. Менші абсолютні значення повітропроникності не наповненого напівфабрикату зумовлені значною взаємодією між стінками мікро-, мезопор та їх стисканням під час зневоднювання.

**Таблиця 3.35 – Сорбційно-дифузійні показники
напівфабрикату Краст**

Показник	Напівфабрикат Краст		
	ненаповнений	наповнений	
		жирований	гідрофобізований
Товщина, мм	1,9	2,1	2,3
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, мл/см ² ·год., з боку бахтарми	390,0	690,0	810,0
лицьового боку	340,0	570,0	680,0
Гігроскопічність, %	12,3	12,5	10,3
Вологовіддача, %	5,76	5,8	4,0
Водопромокання за динамічних умов, хв.	9,0	7,0	510,0
Намокання, %, через 1 год.	66,0	81,0	4,0
24 год.	76,0	87,0	25,0

При дифузії парів води через напівфабрикат паропроникність, крім його пористості, суттєво залежить від гідрофільності структури, яка сприяє дифузії водяної пари за механізмом конденсації та подальшої десорбції молекул води. Так, у разі гідрофобізованого напівфабрикату, гідрофільність якого є суттєво меншою, при значній пористості й відзначається меншою паропроникністю (більш 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 характеру пористої структури напівфабрикату по товщині, а саме інтегральне зростання розміру пор від поверхні лицьового до бахтарм'яного шару. У той час 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. Так, при використанні акрилової дисперсії і нітроцелюлозної фіксації плівки водною емульсією повітропроникність як ненаповнених, так і наповнених і гідрофобізованих зразків зменшується до $1,1-5,0 \text{ мл/см}^2 \cdot \text{год.}$ залежно від товщини покриття.

Суттєвий вплив має гідрофільність структури напівфабрикату на його гігроскопічність, водопомокання і намокання після жирування і гідрофобізації. Так, гідрофобізований напівфабрикат промокає за 8,5 год. і намокає за 24 год. лише на 25 %, тоді як негідрофобізовані зразки промокають за 7 хв. і намокають на 66-81 % за 1 год. Отримані значення вологовіддачі свідчать про значну гідрофільність колагенової структури.

Отже, жирування чи гідрофобізація хромового напівфабрикату супроводжується зміною його пористості, а також суттєвою зміною гідрофільності, що визначає характер зміни сорбційно-дифузійних показників сформованої шкіри. Ці зміни найбільш проявляються у разі гідрофобізації напівфабрикату.

Подальші дослідження кінетичних залежностей фізико-механічних властивостей обводненого напівфабрикату дають можливість виявити структурні зміни колагену дерми залежно від його попередньої обробки. З отриманих експериментальних даних (рис. 3.39) видно, що кінетичний характер зміни досліджених властивостей напівфабрикату суттєво залежить від виду технологічної обробки та тривалості попереднього обводнення. Специфічний характер залежностей фізико-механічних показників, що аналізуються, спостерігається через 1-3 год. Причому, якщо у разі ненаповненого напівфабрикату зменшення межі міцності від початкової (30-32 МПа) супроводжується зростанням деформованості, то жирований і гідрофобізований напівфабрикат характеризуються зростанням міцності при суттєво менших значеннях деформації. Це зумовлено легкою дифузією і значним водопоглинанням ненаповненим напівфабрикатом, яке практично не змінюється протягом 8 год., тоді як гідрофобізований напівфабрикат проявляє значно менше водопо-

глинання, що поступово збільшується до 20 % протягом 8 год. Можливо у разі гідрофобізації напівфабрикату невеликі кількості води (до 15 %) не проявляють розклинюючого ефекту у пучках волокон і внаслідок підсилення пластифікаційного ефекту води послаблюється взаємодія лише між пучками фібрил, полегшується їх орієнтація і деформованість зразка, відповідно, й міжфібрилярна взаємодія, що супроводжується підсиленням міцності. Цією причиною, можливо, зумовлене підвищення гідротермічної стійкості гідрофобізованого напівфабрикату до 107 % після його перебування в атмосфері 100 % вологості при температурі 60 °С, тоді як ненаповнений і жиrowаний напівфабрикат проявляють деяке зниження цього показника. Через 3 год. обводнення ненаповнених зразків спостерігається незначне зростання міцності після значного її зниження, що може бути зумовлено додатковим структуруванням дерми внаслідок підвищення основності ГСХК на волокні та впливом зміщен-

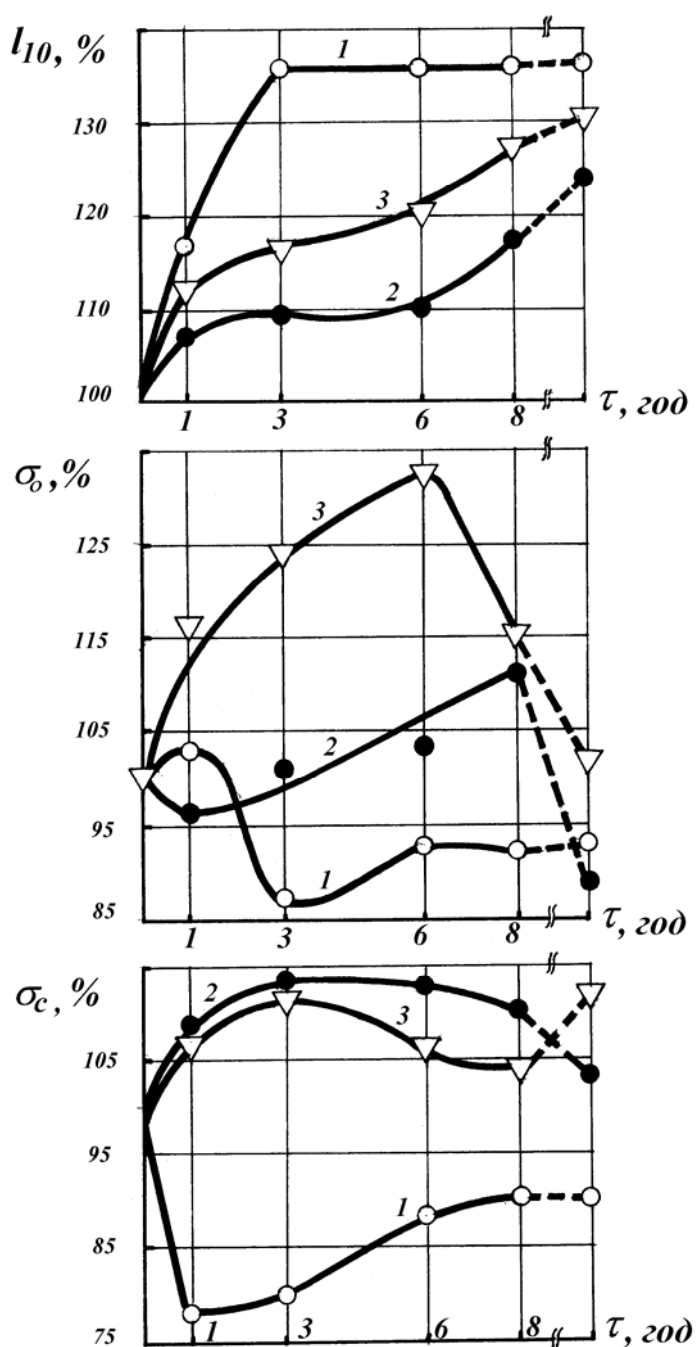


Рисунок 3.39 – Кінетика зміни фізико-механічних показників напівфабрикату після обводнення ненаповненого (1), наповнення–жирування (2) і наповнення–гідрофобізації (3):

видовження за 10 МПа l_{10} , межа міцності відповідно за одновісним σ_0 і сферичном σ_c розтягуванням

ня рН дерми в бік нейтрального значення.

Отже, з голини, що сформована під час зневолошування—зоління за розробленою технологією і подальшого аніонно-катіонного дублення основним сульфатом хрому, отримується високо-еластичний напівфабрикат з потрібними властивостями. За комплексом досліджених фізико-механічних властивостей отриманий матеріал має високу міцність і еластичність, що дає підстави використовувати його на шкіри для верху взуття.

Сформований напівфабрикат Краст з досить високими фізико-механічними показниками за технологією зневолошування—зоління—хромове дублення, що діє на АТ «Чинбар», дає можливість перетворювати його на шкіри для верху взуття з високими санітарно-гігієнічними характеристиками. Гідрофобізований напівфабрикат стійкий до дії води з водопромоканням 8-9 год. при високій пористості (48-53 %) і повітропроникності (680-800 мл/см²·год.) та зберігає високу міцність у гігротермічних умовах. Напівфабрикат Краст з гідрофобним ефектом використовується у виробництві шкіри Водограй, яка застосовується для виготовлення робочого і військового взуття, що експлуатується в умовах підвищеної вологості.

При гідрофобізації шкірної тканини шубної овчини та велюру [67-69] використовується алкен-малеїнова композиція, яка наноситься методом розпилення. Завдяки гідрофільному характеру поверхні волокнистої структури шкірна тканина хутрових виробів відносно швидко поглинає вологу, при цьому погіршуються санітарно-гігієнічні, теплозахисні та інші споживчі властивості, а також формостійкість. Такі вироби після висушування дають усадку, зростає жорсткість шкірної тканини, знижуються фізико-механічні показники.

Як свідчать отримані дані (табл. 3.36), пористість шкірної тканини шубної овчини змінюється екстремально залежно від витрати алкен-малеїнової композиції, досягаючи при цьому 74 %, що на 30 % перевищує відповідний показник шкірної тканини хутра, отриманого за типовою технологією. Таким чином, дослідна шубна овчина зберігає загальну (відкриту і закриту) високорозвинену пористість зі значними дифузійними і сорбційними властивостями. Підвищення пористості, що спостерігається після гідрофобізації, зумовлено частковим зниженням

взаємодії між гідрофільними ділянками, що модифіковані молекулами гідрофобізатора, під час видалення вологи і збільшенням внаслідок цього міжструктурних відстаней. Надмірна витрата алкен-малеїнової композиції спричиняє відкладання її в порах, внаслідок чого зменшується цей показник.

Таблиця 3.36 – Фізико-хімічні показники шубної овчини

Показник	Витрата, г/дм ²						
	алкен-малеїнової композиції						емульсії масла I-12A
	0,15	0,3	0,6	1,0	1,5	2,0	2,0
Пористість, %	59	71	74	70	66	60	57
Повітропроникність відносна, мл/см ² ·год.	78,0	110	124	98,0	70,0	48,0	53,0
	абсолютна, хв.	7,7	5,4	4,9	6,7	8,6	12,6
Всмоктування краплі води, хв.	54	90	94	90	54	53	0,5
Крайовий кут змочування, град., через хв.: 1	140	142	140	139	139	137	—
	30	119	123	130	120	—	—
Паропроникність абсолютна, мг/см ² ·год.	2,84	2,42	2,76	2,51	2,23	2,31	1,90
	відносна, %	49,0	41,0	47,0	42,5	37,0	40,0
Водопромокання в динамічних умовах, хв.	5,9	18	28	22	20	22	1,0
Намокання, %, через год.: 2	195	135	130	135	140	140	248
	24	240	180	160	180	180	270
Пористість, %	67	71	74	70	66	60	57

Повітропроникність, що визначає відкриту пористість, також змінюється аналогічно пористості, тобто алкен-малеїнова композиція дає можливість забезпечити отримання шубної овчини з максимальним об'ємом відкритих пор.

Про високий ступінь гідрофобізації поверхні шкірної тканини, отриманої розробленим способом, можуть свідчити досить високі значення крайового кута її змочування. Характер зміни тривалості всмоктування краплі води зі збільшенням витрати алкен-малеїнової композиції можна пояснити особливістю гідрофобізації поверхні напівфабрикату. Колагенові волокна укриваються гідрофобізатором і знижу-

ється їх здатність до поглинання води внаслідок підвищеного поверхневого натягу. Зниження гідрофобних властивостей ворсової поверхні може бути зумовлена переорієнтацією молекул гідрофобізатора.

У результаті підвищення ступеня гідрофобізації ефект поглинання води шкірною тканиною овчини зменшується до витрати алкен-малеїнової композиції 0,3-0,6 г/дм², а потім залишається практично незмінним. Під час дії механічних деформацій на зразок шубної овчини тривалість водопомокання при цьому зростає до певної межі, що вказує на підвищення опору дифузії води в структуру зразка.

Характер зміни паропроникності корелює із пористістю, що відповідає механізму проходження вологи через товщу шкірної тканини зразка шубної овчини шляхом сорбції-десорбції молекул води під дією градієнта тиску. Отже, паропроникність, з одного боку, характеризує гідрофільність і особливості пористої структури шкірної тканини, а з іншого – максимальне поєднання цих показників можна розглядати як один із найважливіших експлуатаційних та санітарно-гігієнічних показників.

Гідрофобізація виявляє пластифікаційну дію алкено-малеїнової композиції на фізико-механічні властивості шкірної тканини хутра (табл. 3.37). При збільшенні концентрації гідрофобізуючої композиції спостерігається підсилюючий і орієнтаційний вплив сорбованих молекул модифікатора на структуру, що виявляється в підвищенні межі міцності та зростанні видовження, але при витраті композиції понад 0,6 г/дм² домінуючим є суттєве ослаблення міжфібрилярних взаємодій над орієнтаційним впливом, що супроводжується зниженням цих показників. При цьому відносне залишкове видовження виявляє подібну залежність.

Порівняльний аналіз фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей дослідної шубної овчини і отриманої за типовою технологією вказує на суттєву перевагу розробленої технології завдяки використанню синтезованої композиції на основі α -алкенів, полімеризованих з малеїновим ангідридом. На відміну від типової технології, що передбачає використання інертного жирувального матеріалу з поверхнево-активною неіоногенною речовиною Prevocel W-OFP-100 фірми «BASF» (Німеччина), розроблена композиція проявляє активну взаємодію з волокнами дерми, що забезпечує пластифікаційну дію на структуру і оптимальне

поєднання гідрофільності колагену шкірної тканини, її пористості з наданням водовідштовхувального ефекту.

Таблиця 3.37 – **Фізико-механічні показники шубної овчини**

Показник	Витрата, г/дм ²							За стан- дартом
	алкен-малеїнової композиції						емульсії масла I-12A	
	0,15	0,3	0,6	1,0	1,5	2,0	2,0	
Межа міцності при розриві, МПа	9,5	11,2	12,6	11,5	9,2	8,6	8,2	не < 7,8
Видовження при напруженні 4,9 МПа, %	36,0	38,0	52,0	50,0	56,0	45,0	37,0	не > 30
Видовження відносно, %, при розриві залишкове	62,0	74,0	86,0	82,0	79,0	70,0	58,0	—
	15,0	18,0	19,0	19,0	21,0	23,0	16,0	—

Отже, суттєво підвищені споживчі властивості шубної овчини дають підстави виключити формування плівкового покриття на поверхні шкірної тканини для виготовлення нагольних виробів. Використання розробленої композиції для гідрофобізації ворсової шкіри, хутрового велюру, шубної овчини і виробів з них, яка включає полімеризат α -алкенів з малеїновим ангідридом, дає можливість отримувати хутровий матеріал, що має на 30 % вищу пористість, в 1,5-1,8 рази більшу паропроникність і більш як у 20 разів менше водопомокання в динамічних умовах порівняно з матеріалом, отриманим за типовою технологією обробки шубної овчини. Розроблена технологія обробки шубної овчини дає можливість ефективно використовувати технологію гідрофобізації замість трудо- і матеріаломісткого напаланового покриття та експлуатувати вироби у жорстких атмосферних умовах без замаслювання поверхні.

Таким чином, зважаючи на матеріалоемність шкіряного та хутрового виробництва, скорочення витрат не тільки хімічних матеріалів і сировини, а й води має важливе значення для розвитку технології в цілому та поліпшення екологічних показників. Використання в практичній роботі теоретичних розробок механізму стабілізації мікрофібрил колагену при його перетворенні на напівфабрикат з одночасним формуванням мікропористої структури шкіри

та хутра і створення на їх основі маловідхідних ресурсоенергозберігаючих технологій, особливо внаслідок розробки нових процесів, стабілізуючих структуру підготовленої відповідним чином нативної колагенової та кератинової сировини, робить важливий внесок у розробку сучасних екологічно орієнтованих технологій. Враховуючи результати досліджень структури колагену і зважаючи на зміну її міжмолекулярних відстаней у процесі гідратації, з одного боку, та зміну складу і розмірів найбільш хімічно активного структуруючого агента, основу якого становлять комплекси гідроксосульфатохрому, з другого боку, стає можливою розробка ефективних технологій процесу перетворення дерми голини й хутрових шкур кисло-сольової обробки на високоякісні шкіряні та хутрові матеріали.

Ефективність формування структури шкіри та шкірної тканини хутра із дерми шкур тварин залежить від наявності реагентів пластифікаційного та наповнювального типів, що здатні зменшувати агрегацію елементів колагенової структури в процесі видалення вологи. У цьому разі завдяки використанню таких систем без попереднього пікелювання з'являється можливість не тільки інтенсифікувати процес дублення дерми, а й сприяти проведенню пластифікаційно-структуруючих процесів, що будуть супроводжуватись зростанням виходу площі напівфабрикату внаслідок послаблення тимчасових зв'язків під впливом фізичних взаємодій, які утворюються при видаленні з напівфабрикату вологи в процесі його сушіння.

Деяке зменшення при цьому еластичних властивостей шкіряного напівфабрикату усуватиметься при виробництві хутра внаслідок одночасного, досить тривалого проведення кисло-сольової обробки, суміщеної не тільки зі структуруючою дією основних сполук хрому (III), а й з пластифікаційним впливом жирних речовин, які можуть використовуватись до дублення. Незважаючи на низьку концентрацію реагентів внаслідок високого співвідношення об'єму води і маси шкур у процесі обробки хутрової сировини порівняно з формуванням структури шкіри в процесі дублення голини, використання змішаних діетилен- і діпропіленгліколевих естерів, навіть несольованих продуктів, дасть можливість суттєво скоротити витрати основного сульфату хрому і жирних реагентів завдяки утворенню емульсій достатньої стійкості.

Ефективність використання дефіцитної сировини підвищиться внаслідок структуруючої обробки недвоєної дерми комплексами хрому (III) аніонної початкової форми, які здатні легко дифундувати завдяки наявності негативно заряджених іонів переважно діядерних комплексів гідроксосульфатохрому після слабкого пікелювання голини при використанні основного сульфату хрому. Для проведення процесу дублення цього разу буде достатньо тієї кількості води, котра імобілізована голиною дерми після зливання кислотного розчину. Оскільки в цьому разі дерма має досить низьке значення рН (близько 2,5-2,7), то одночасне використання пластифікаційних реагентів ускладнено, однак можливе застосування електролітостійкого сульфованого діпропіленгліколевого ефіру похідних карбонових кислот, який самоемульгується, запобігає підвищенню агрегації колагенових волокон при видаленні вологи в процесі сушіння і тим самим сприяє зростанню виходу площі шкіри.

З наведеного вище матеріалу випливає, що від виду сировини та її цільового призначення, виробничих умов і асортименту хімічних матеріалів процес формування структури шкіряного чи то хутрового напівфабрикату із відповідним чином підготовленої сировини може здійснюватись різними способами, які забезпечуватимуть потрібний ступінь структурування дерми та економію технічних ресурсів.

Передбачуване суміщене використання жирувальних реагентів діетилен- чи діпропіленгліколевого нессульфованого чи сульфованого естеру на відповідних стадіях, які тимчасово дестабілізують, формують та стабілізують мікропористу структуру напівфабрикату, дасть можливість проводити його наповнювання і жирування з використанням більш розвиненої пористої структури, при цьому збільшуватиметься тривалість взаємодії частинок жирової емульсії з волокнистою структурою, що дасть можливість реагентам глибше проникати в попередньо підготовлену структуру напівфабрикату і рівномірніше розподілятися на її волокнах. Подальше формування структури шкіри з використанням дисперсій суміші модифікованих акрилових полімерів аніонного типу полягає у вибіркового заповнюванні більш пористих топографічних ділянок шкіри і здатності відкладатись здебільшого у великих порах менш щільних

ділянок та сосочковому шарі, що сприятиме підвищенню його фізико-механічних показників. Завершенням формування шкіри є стабілізаційне фарбування аніонними азобарвниками шкіри, переважно для верху взуття, з використанням похідних титанілоксалової кислоти, що підсилює забарвлення при суттєвому зменшенні витрат барвників та покривної апретури. При цьому зростає ефективність використання жирувальних матеріалів, рівномірність забарвлення поверхні при зміцненні сосочкового шару напівфабрикату внаслідок його піддублювання сполуками титану.

Реалізація розробленого комплексу ресурсоенергозберігаючих, маловідхідних та екологічно орієнтованих дубильно-жирувально-фарбувальних технологій у промисловості дає можливість виробляти з сировини великої рогатої худоби підвищеної маси напівфабрикат Wet-blue, що доробляється до готової шкіри різного призначення та із сировини хутрової овчини і кроля високоякісні хутрові матеріали для товарів широкого вжитку. Розроблені технології на відміну від типових відзначаються ефективнішим використанням хімічних матеріалів, глибоким відпрацюванням технологічних розчинів, суттєво зменшеним вмістом шкідливих речовин у промислових стоках, що поліпшує екологічність шкіряного та хутрового виробництва.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Журавський В. А. Технологія шкіри та хутра : [підручник] / В. А. Журавський, Е. Є. Касьян, А. Г. Данилкович. – К. : ДАЛПУ, 1996. – 743, [1] с.
2. Данилкович А. Г. Особливості формування шкіри в зольно-дубильних процесах / А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2007. – № 6. – С. 80-84.
3. Данилкович А. Г. Перетворення гідроксосульфатокмплєксів хрому (III) при дубленні / А. Г. Данилкович, П. Г. Нагорний // Украинский химический журнал. – 2002. – Т. 68. – № 8. – С. 78-80.
4. Данилкович А. Г. Технологія і обладнання шкіряно-хутрового виробництва : [навч. посіб.] / А. Г. Данилкович, В. І. Лішук. – К. : Вища школа, 1995. – 186, [2] с.
5. Данилкович А. Г. Применение маскирующего вещества "Bascal S" в процессе выделки кож / А. Г. Данилкович, И. Т. Шкаранда, Ю. В. Колодій // Известия ВУЗов. Технол. лёгкой пром-сти. – 1985. – № 4. – С. 55-59.
6. Данилкович А. Г. Взаємодія алкілкарбоксиетаноламінів з колагеном в присутності сполук хрому (III) / А. Г. Данилкович // Вісник Технол. унів.

- «Поділля». – 2000. – № 1. – С. 62-65.
7. Касьян Э. Е. Отечественные полифункциональные ускорители пропитки для грунтования кож / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, В. И. Стадник // Кожев.-обув. пром-сть. – 1987. – № 2. – С. 41-44.
 8. Касьян Э. Е. Спектроскопическое исследование взаимодействия алкилкарбокситаноламинов с коллагеном / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, А. А. Цимбаленко // Кожев.-обув. пром-сть. – 1988. – № 3. – С. 53-55.
 9. Данилкович А. Г. Применение водорастворимых продуктов переработки нефти в процессе дубления дермы / А. Г. Данилкович, И. Т. Шкаранда, Б. С. Григорьев // Известия ВУЗов. Технол. лёгкой пром-сти. – 1983. – № 2. – С. 76-79.
 10. Данилкович А. Г. Взаимодействие водорастворимых продуктов переработки нефти с коллагеном и соединениями хрома / А. Г. Данилкович, В. И. Бехарский, И. Т. Шкаранда // Известия ВУЗов. Технол. лёгкой пром-сти. – 1983. – № 2. – С. 79-82.
 11. Термографические исследования модифицированного гольевого порошка / [А. Г. Данилкович, О. Г. Жигецкий, Т. С. Шостак, И. Т. Шкаранда] // Технол. лёгкой пром-сти. – 1984. – № 2. – С. 57-60.
 12. Данилкович А. Г. Оптимизация режима процесса дубления дермы с применением водорастворимых продуктов переработки нефти / А. Г. Данилкович, И. Т. Шкаранда // Известия ВУЗов. Технол. лёгкой пром-сти. – 1983. – № 1. – С. 47-50.
 13. Данилкович А. Г. Взаємодія складних змішаних естерів аліфатичних і нафтових кислот з колагеном та кератином / Данилкович А. Г. // Сб. тр. Всеукраїнської науково-технічної конференції «Проблеми легкої і текстильної пром-сти на порозі нового века». – Херсон : ХГТУ, 1999. – С. 38-40.
 14. Данилкович А. Г. Изучение взаимодействия в системе желатин-хром-жир / А. Г. Данилкович, Т. Э. Гаджиев // Известия ВУЗов. Технол. лёгкой пром-сти. – 1990. – № 5. – С. 86-89.
 15. Данилкович А. Г. Взаимодействие водорастворимых продуктов переработки нефти с коллагеном и соединениями хрома / А. Г. Данилкович, В. И. Бехарский, И. Т. Шкаранда // Известия ВУЗов. Технол. лёгкой пром-сти. – 1983. – № 2. – С. 79-82.
 16. Гаджиев Т. Э. Обработка меховых овчин этиленгликолем эфиром в процессе пикелевания / Т. Э. Гаджиев, А. Г. Данилкович, Б. С. Григорьев // Известия ВУЗов. Технол. лёгкой пром-сти. – 1986. – № 3. – С. 52-54.
 17. Влияние состава жировой композиции на свойства волосяного покрова овчин / [А. Г. Данилкович, Т. Э. Гаджиев, Б. С. Григорьев, А. Н. Беседин] // Известия ВУЗов. Технол. лёгкой пром-сти. – 1991. – № 2. – С. 38-42.
 18. Касьян Э. Е. Использование алкилкарбокситаноламинов в покрывном крашении кож / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович // Кожев.-обув. пром-сть. – 1990. – № 9. – С. 29-32.

19. Касьян Э. Е. Влияние алкилкарбоксиэтаноламинов на старение акриловых покрытий / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович // Кожев.-обув. пром-сть. – 1990. – № 2. – С. 54-58.
20. Касьян Э. Е. Модификация полиакрилатов алкилкарбоксиэтаноламинами / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, А. А. Цимбаленко // Известия ВУЗов. Технол. лёгкой пром-сти. – 1987. – № 6. – С. 78-80.
21. Kasyan E. E. Modification of polyacrylates with alkylcarboxyethanolamines / E. E. Kasyan, A. G. Danilkevich, A.A. Tsimbalenko // International Polymer Science and Technology – 1988. – Vol. 15. – № 4. – P. 33-34.
22. Оптимизация состава плёнообразователя с помощью микроЭВМ / [Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, А. А. Цимбаленко, А. И. Плетнёв] // Известия ВУЗов. Технол. лёгкой пром-сти. – 1987. – № 1. – С. 58-62.
23. Касьян Э. Е. Оптимизация процесса пропитывающего грунтования кож / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, А. А. Цимбаленко // Кожев.-обув. пром-сть. – 1987. – № 4. – С. 27-29.
24. Касьян Э. Е. Взаимодействие алкилкарбоксиэтаноламинов с полиакрилатами / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, П. Л. Клименко // Известия ВУЗов. Технол. лёгкой пром-сти. – 1988. – № 3. – С. 49-53.
25. Касьян Э. Е. Колориметрические исследования модифицированных полиакрилатов / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, В. А. Виленский // ИВ ТЛП. – 1989. – № 4. – С. 59-62.
26. Касьян Э. Е. Термографические исследования модифицированных полиакрилатов / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович, Т. С. Шостак // Кожев.-обув. пром-сть. – 1989. – № 11. – С. 46-48.
27. Касьян Э. Е. Влияние алкилкарбоксиэтаноламинов на распределение полимера в коже при грунтовании / Э. Е. Касьян, А. Г. Данилкович // Кожев.-обув. пром-сть. – 1991. – № 11. – С. 32-34.
28. А.с. № 1307859. Состав для пропитки кожи / Данилкович А. Г., Касьян Э. Е., Бехарский В. И., Шкаранда И. Т., Лищук В. И. [и др.] ; заявл. 19.02.85 ; зарегист. 03.01.87.
29. А.с. № 1233485. Состав пропитывающего грунта для кожи / Данилкович А. Г., Касьян Э. Е., Бехарский В. И., Шкаранда И. Т., Лищук В. И. [и др.] ; заявл. 06.07.84 ; зарегист. 22.01.86.
30. Пат. № 17476 А Україна. Спосіб фарбування шкір / Данилкович А. Г., Аверкова В. І., Горбачов А. А. [и др.] ; заявл. 15.11.96 ; опубл. 06.05.97, Бюл. № 5.
31. Пат. № 30967 А Україна. Спосіб фарбування шкір / Данилкович А. Г. ; заявл. 24.06.98 ; опубл. 15.12.2000, Бюл. № 7.
32. Адсорбция кислотных азокрасителей на гольевом порошке / [Аверкова В. И., Данилкович А. Г., Горбачов А. А., Жиготский А. Г.] // Сб. тр. по техн. химии. – К. : Українське хімічне товариство. – 1997. – С. 3-6.
33. Взаимодействие анионных азокрасителей с коллагеном в присутствии соединений титана / [Данилкович А. Г., Жиготский А. Г., Горбачов А. А., Аверкова В. И.] // Украинский химический журнал. – 1998. – № 11. – С. 40-45.

34. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра : навчальний посібник / А. Г. Данилкович. – К. : КДУТД, 1999. – 427, [1] с.
35. Данилкович А. Г. Практикум по химии и технологии кожи и меха : [учеб. пособие для вузов] / А. Г. Данилкович, В. И. Чурсин. – М. : ЦНИИКП, 2006. – 412, [2] с.
36. Данилкович А. Г. Технологія і обладнання шкіряно-хутрового виробництва : [навч. посіб.] / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук. – [2 видан.]. – К. : Фенікс, 2007. – 310, [1] с.
37. А.с. № 1070169. Способ выделки кожи / Данилкович А. Г., Бехарский В. И., Шкаранда И. Т. [и др.] ; заявл. 24.06. 82 ; опубл. 30.01.84, Бюл. № 4.
38. А.с. № 1074906. Способ выделки кожи / Данилкович А. Г., Бехарский В. И., Шкаранда И. Т. [и др.] ; заявл. 23.06.1982 ; опубл. 1984, Бюл. № 7.
39. Андреева О. А. Использование этиленгликолевых эфиров для выработки кож хромового дубления / О. А. Андреева, А. Г. Данилкович, И. М. Заика // Известия ВУЗов. Технол. лёгкой пром-сти. – 1987. – № 5. – С. 68-75.
40. Данилкович А. Г. Оптимизация состава жирующей композиции с применением микроЭВМ // А. Г. Данилкович, А. И. Плетнёв // Известия ВУЗов. Технол. лёгкой пром-сти. – 1984. – № 4. – С. 84-86.
41. Данилкович А. Г. Интенсификация процесса хромового дубления водорастворимыми продуктами переработки азербайджанских нефтей : дис. ... к.т.н. : 05.19.05 / Данилкович Анатолий Григорьевич. – К., 1983. – 162 с.
42. Данилкович А. Г. Розробка технології аніонно-катіонного дублення дерми шкур / А. Г. Данилкович // Вісник Херсон. держ. техніч. унів. – 2001. – № 4. – С. 343-344.
43. Данилкович А. Г. Применение микрокалькуляторов при оптимальном планировании процесса дубления дермы / А. Г. Данилкович, А. И. Плетнёв // Известия ВУЗов. Технол. лёгкой пром-сти. – 1983. – № 3. – С. 79-84.
44. Данилкович А. Г. Оптимизация режима процесса дубления дермы с применением водорастворимых продуктов переработки нефти / А. Г. Данилкович, И. Т. Шкаранда // Известия ВУЗов. Технол. лёгкой пром-сти. – 1983. – № 1. – С. 47-50.
45. Данилкович А. Г. Применение водорастворимых продуктов переработки нефти при беспикельном дублении / А. Г. Данилкович // Кожев. и меховая пром-сть. – 1983. – № 3. – С. 4-5.
46. Данилкович А. Г. Изучение свойств кожи, полученной с применением водорастворимых продуктов переработки нефти / А. Г. Данилкович, И. Т. Шкаранда, В. И. Бехарский // Известия ВУЗов. Технология лёгкой пром-сти. – 1984. – № 3. – С. 67-69.
47. Данилкович А. Г. Розробка технології сухого дублення недвоєної голини та її багатокритеріальна оптимізація / А. Г. Данилкович, А. Г. Петрань // Вісник Державної акад. легкої пром-ті України. – 1999. – № 2. – С. 170-173.

48. А. с. № 1289884. Состав для жирования меховых шкур / Гаджиев Т. Э., Бехарский В. И., Данилкович А. Г. [и др.] ; заявл. 29.04.85 ; опубл. 15.02.87, Бюл. № 6.
49. А.с. № 1507800. Состав для жирования меховых шкур / Гаджиев Т. Э., Данилкович А. Г., Григорьев Б. С. [и др.] ; заявл. 30.12.87 ; опубл. 15.09.89, Бюл. № 34.
50. Гаджиев Т. Э. Оптимизация состава и режима процесса жирования меховых овчин / Т. Э. Гаджиев, А. Г. Данилкович // XIV Международный конгресс специалистов меховой промышленности, г. Алма-Ата, 4-7 сентября 1990 г. : сб. тезисов и докладов. – М. : ЦНИИТЭИлегпром, 1990. – С. 81-86.
51. Гаджиев Т. Э. Влияние состава жирующей композиции на качество меховых овчин // Т. Э. Гаджиев, А. Г. Данилкович, А. И. Плетнев // Кожев.-обув. пром-сть. – 1990. – № 7. – С. 53-56.
52. Гаджиев Т. Э. Оптимизация состава и режима процесса жирования меховых овчин / Т. Э. Гаджиев, А. Г. Данилкович // Кожев.-обув. пром-сть. – 1991. – № 4. – С. 19-22.
53. Гаджиев Т. Э. Применение жирующих веществ сложноэфирного типа для обработки меховой овчины / Т. Э. Гаджиев, А. Г. Данилкович, Б. С. Григорьев // Известия ВУЗов. Технол. легкой пром-сти. – 1988. – № 2. – С. 64-67.
54. Данилкович А. Г. Взаємодія складних змішаних ефірів аліфатичних і нафтонових кислот з колагеном та кератином / А. Г. Данилкович // Проблеми легкої і текстильної пром-сти України. – 1999. – № 2. – С. 59-63.
55. Данилкович А. Г. Розробка технології дублення–жирування хутрової овчини та її багатокритеріальна оптимізація / А. Г. Данилкович, О. В. Василюк // Проблеми легкої і текст. пром-сти України. – 2000. – № 3. – С. 82-84.
56. Гаджиев Т. Э. Совершенствование жирования меховых овчин / Т. Э. Гаджиев, А. Г. Данилкович, А. В. Брус // Кожев.-обув. пром-сть. – 1989. – № 11. – С. 50-53.
57. Пат. № 36805А Україна. Спосіб дублення хутрових шкур / Данилкович А. Г., Сідляр Ю. Р. ; заявл. 10.02.2000; опубл. 16.04.01, Бюл. № 3.
58. Данилкович А. Г. Основи наукових досліджень у вищому навчальному закладі : навчальний посібник / А. Г. Данилкович. – К. : Фенікс, 2010. – 294, [2] с.
59. А.с. № 1511278. Способ обработки меховых овчин / Гаджиев Т. Э., Данилкович А. Г., Григорьев Б. С. [и др.] ; заявл. 30.12.87 ; опубл. 30.09.89, Бюл. № 36.
60. Пат. № 36806 А Україна. Спосіб обробки хутрових шкур / Данилкович А. Г., Сідляр Ю. Р. ; заявл. 10.02.2000; опубл. 16.04.01, Бюл. № 3.
61. Данилкович А. Г. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посібник / Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. ; під ред А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2009. – 578, [2] с.
62. Данилкович А. Г. Розробка технології комплексного рідинного оздоблювання напівфабрикату хромового дублення / А. Г. Данилкович, Р. В. Луцик, О. Г. Жигонський // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 3. – С. 55 – 60.

63. Ндикумана Д. Применение экстракта чернодревесной акации Валлис для наполнения и додубливания кож хромового дубления / Д. Ндикумана, А. Г. Данилкович, Б. И. Меньшиков // Известия ВУЗов. Технол. лёгкой пром-сти. – 1989. – № 1. – С. 48-52.
64. Ндикумана Д. Взаимодействие таннидов коры чёрнодревесной акации Валлис с коллагеном / Д. Ндикумана, А. Г. Данилкович // Известия ВУЗов. Технол. лёгкой пром-сти. – 1988. – № 5. – С. 66-69.
65. Ліщук В. І. Структурні перетворення колагену дерми під час формування голини та шкіри / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, О. Г. Жигоцький // Легка пром-сть. – 2005. – № 4. – С. 51-54.
66. Lischuk V. I. The study of corium collagen physical-chemical transformations in hide and leather marking up / V. I. Lischuk, A. G. Danilkovich, A. G. Zhygotsky // III International Scientific Conference : Light industry- fibrous materials. 17-18.11.2005 Radom, 2005. – P. 187-194.
67. Пат. на КМ № 38472 Україна. Композиція для гідрофобізації ворсової шкіри, хутрового велюру, шубної овчини і виробів з них / [Данилкович А. Г., Хлебнікова Н. Б., Мокроусова О. Р., Петко К. І.] ; заявл. 08.08.08 ; опубл. 12.01.09, Бюл. № 1.
68. Данилкович А. Г. Визначення показників споживних властивостей водостійкої шубної овчини / А. Г. Данилкович, Н. В. Омельченко, Н. Б. Хлебнікова // Зб. наук. праць «Товарознавчий вісник», Луцький нац.техн. ун-т. – 2011. – Вип. 3. – С. 73-78.
69. Данилкович А. Г. Проблема поліпшення гідрофобних властивостей ворсового шкіряного і хутрового матеріалів / А. Г. Данилкович, Н. Б. Хлебнікова, В. І. Ліщук // Легка промисловість. – 2011. – № 3. – С. 27-29.

4 НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОРГАНІЧНО-МІНЕРАЛЬНОГО ДУБЛЕННЯ ШКУР ТВАРИН

У технологіях виробництва шкіряних і хутрових матеріалів для стабілізації структури колагену дерми широко використовуються сполуки тривалентного хрому, які надають шкірі високої термостійкості, зносостійкості і відмінних пружно-пластичних характеристик. Крім того вони відзначаються доступністю, ефективністю та універсальністю серед існуючих дубильних речовин [1]. Разом з тим потрібно зазначити, що сполуки хрому (III) характеризуються високою токсичністю, а шкіри хромового методу дублення не мають стійкості до дії поту, прання чи окиснення.

У традиційних технологіях до 20 % сполук хрому, які використовуються при дубленні, залишаються у відпрацьованих розчинах. На практиці підприємства не можуть забезпечити потрібний ступінь очистки відпрацьованих розчинів, тому велика кількість сполук хрому потрапляє в стічні води, що вимагає додаткових засобів для їх очищення. Крім того, нераціонально використовуються білки шкіри. Зокрема, при переробці сировини великої рогатої худоби в шкіру переходить тільки 49,3 % білків парної сировини [2]. Однак, оскільки колагенвмісні продукти є цінним матеріалом не тільки для шкіряної, а й для багатьох інших галузей промисловості, то виникає об'єктивна потреба розробки нових технологій з використанням ефективних дубителів, що піддаються біологічній деструкції.

Для зменшення екологічного навантаження на довкілля пропонуються три базові підходи до вирішення цієї проблеми [3]. Перший стосується удосконалення існуючих технологій хромового методу дублення, що уможливить зменшити витрати сполук хрому в процесі дублення, однак, основним огріхом таких технологій є утворення великої кількості напівтвердих відходів. Другий підхід стосується використання хромзберігаючих технологій комбінованого дублення, які передбачають часткову заміну сполук хрому

альтернативними дубителями, наприклад сполуками алюмінію (III), цирконію (IV). Третій підхід полягає у розробці і впровадженні технологій безхромового дублення. Будь-яке альтернативне дублення, щоб замінити хромове, має забезпечувати високу гідротермічну стійкість шкіри; універсальність використання для шкір різних типів, можливість отримання білої або кольорової світлостійкої шкіри зі стабільними властивостями.

4.1 Наукове підґрунтя для розробки нових, альтернативних хромовим, технологій дублення

Альтернативою хромовому методу дублення можна вважати комбіноване дублення з використанням солей інших металів, наприклад, алюмінію, кремнію, титану, цирконію, заліза та органічних дубителів на основі рослинних поліфенолів, альдегідів та їх похідних, фосформістких сполук та похідних полісахаридів [4]. Застосування в процесі комбінованого дублення хімічних речовин, які поряд з дубильними мають інші властивості, у тому числі антибактеріальні, дає можливість розширити комплекс експлуатаційних характеристик шкіри чи хутра, у тому числі тривалої експлуатації чи зберігання, а також сприятиме інтенсифікації процесу дублення, забезпечить зниження загальних витрат хімічних матеріалів, що робить технології комбінованого дублення економічно та екологічно привабливими.

Одним з напрямів підвищення екологічності процесу дублення може бути використання алюмосилікатів замість токсичних сполук хрому [5]. Наявність кремнієвих сполук в стічних водах шкіряного виробництва не викликає таких труднощів з їх очищення, як, наприклад, наявність сполук хрому чи фенолмістких синтетичних дубителів. Крім того, сполуки кремнію здатні надавати шкірі наповненості, гідрофобності, нейтрального кольору, світлостійкості. Істотне значення має також доступність і менша вартість сполук кремнію порівняно з іншими мінеральними та органічними дубителями чи водними дисперсіями полімерів.

Відповідно до сучасного уявлення про механізм кремнієвого дублення взаємодія сполук кремнію з функціональними групами білка відбувається через водневі зв'язки між азотом аміно- чи пептидної групи білка і воднем гідроксильних груп полімерів кремнієвої кислоти. Полімеризація сполук кремнію зменшує рухливість структурних елементів дерми і стає причиною появи ламкості і жорсткості шкіри. Зменшити масу зафіксованих колагеном сполук кремнію можна за рахунок попередньої обробки голини іншими речовинами, які забезпечують ефект дублення. Попередня обробка голини глутаровим альдегідом, який взаємодіє з колагеном за тими ж функціональними групами, що й сполуки кремнію, виключає надмірну фіксацію сполук кремнію колагеном дерми і уможливорює уникнення появи ламкості шкіри [6]. Послідовна обробка голини сполуками кремнію та алюмінію в одному розчині призводить до того, що вміст у шкірі сполук алюмінію і кремнію збільшується майже вдвічі за однакової їх витрати. Застосування сполук алюмінію для обробки шкіри після сполук кремнію забезпечує їх ефективну взаємодію з колагеном дерми в результаті утворення додаткових зв'язків $Si-O-Al$ (рис. 4.1), що підтверджується результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень [7] і сприяє отриманню шкіри з

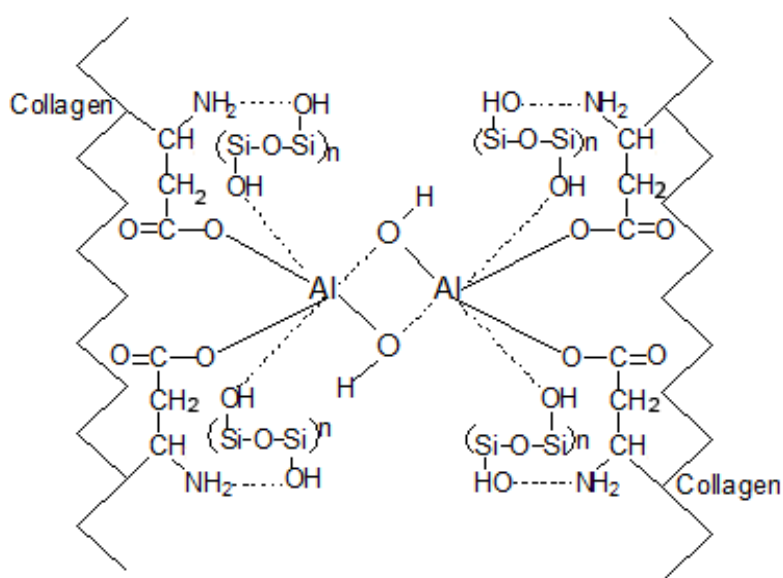


Рисунок 4.1 – Схема ймовірної взаємодії сполук кремнію і алюмінію з колагеном

комплексом необхідних фізико-хімічних властивостей.

Враховуючи підвищені вимоги до повторного використання та утилізації відходів шкіри, ставимо завдання виробництва шкіри, вільної від мінеральних солей. І в цьому разі спосіб органічного дублення з використанням глутарового альдегіду може виявитися найбільш придатною альтернативою. До

того ж глутаровий альдегід має ще й високі антимікробні властивості. Шкіри після обробки глутаровим альдегідом набувають стійкості до прання, дії поту і мікроорганізмів, причому фізико-хімічні властивості шкір, видублених глутаровим альдегідом, суттєво не змінюються з часом.

Встановлено [8], що у взаємодії з глутаровим альдегідом можуть брати участь 38 % амінокислотних залишків колагену. За результатами досліджень взаємодії різних альдегідів з такими амінокислотами, як лізин, тирозин, триптофан, фенілаланін, гістидин, цистеїн, пролін, серин, гліцин, аргінін, ці амінокислоти в порядку зниження реакційної здатності їх функціональних груп розташовуються в ряд:

ε -амінокислоти (лізин) > α -амінокислоти > гуанідиніл (аргінін) > вторинні аміни > гідроксильні групи.

Найбільш реакційно здатними є 7,4 % амінокислотних залишків лізину, які локалізовані на поверхні структурних елементів білка внаслідок значної полярності аміногруп і можуть взаємодіяти з глутаровим альдегідом різними способами залежно від форми глутарового альдегіду у розчині (рис. 4.2).

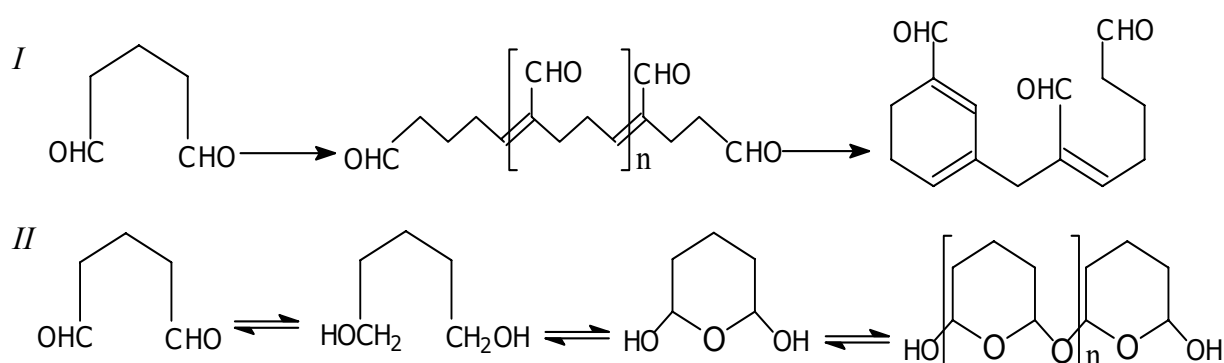


Рисунок 4.2 – **Форми існування глутарового альдегіду у розчинах**

У водному розчині глутарового альдегіду можуть існувати прості мономерні частки, а також димери, тримери чи полімери глутарового альдегіду у вигляді лінійних чи/або циклічних структур. В слабкокислом середовищі частина аміногруп колагену бере участь

у взаємодії з мономерною циклічною формою глутарового альдегіду або його полімерною формою (рис. 4.3), що унеможливорює надмірну фіксацію як сполук кремнію, так і рослинних дубителів, які також взаємодіють з колагеном дерми за аміногрупами. З підвищенням рН в подальшому процесі дублення поступово відбувається остаточна фіксація як глутарового альдегіду, так і рослинних дубителів чи сполук кремнію.

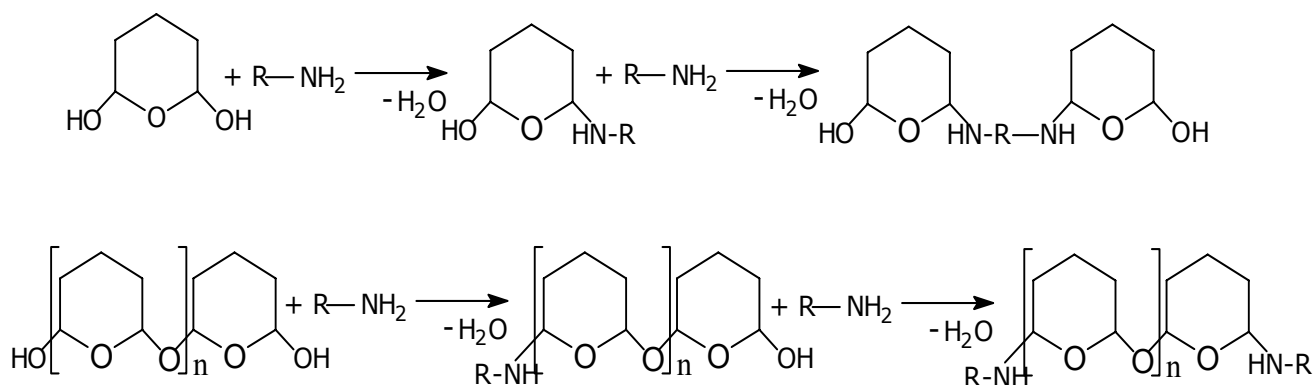


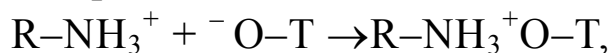
Рисунок 4.3 – Схема взаємодії глутарового альдегіду з протеїнами у кислому середовищі

Особливості взаємодії глутарового альдегіду з аміногрупами колагену враховано під час розробки технологій комбінованого дублення, які передбачають застосування глутарового альдегіду в слабокислому середовищі для підготовки голини до дублення. Це забезпечує підвищення гідротермічної стійкості і формування комплексу нових експлуатаційних властивостей шкіри.

Більшість безхромових технологій виробництва шкір різного призначення для основного дублення передбачають застосування рослинних поліфенолів різних класів самотійно або в комбінації, як з мінеральними дубильними сполуками (солями алюмінію, кремнію тощо), так і з органічними (синтетичними дубителями, полімерами, альдегідами або сполуками фосфонію) [9]. Незважаючи на деякі похибки рослинного дублення, які перешкоджають застосуванню його для всіх видів шкір, насамперед надання шкірам надмірної жорсткості, широке використання рослинних поліфенолів обумовлено, в першу чергу, меншою їх токсичністю для довкілля порівняно зі сполуками хрому.

Для квантово-хімічного розрахунку геометричних параметрів та електронної будови молекул мінеральних і органічних дубильних реагентів використали метод молекулярних орбіталей (МО), де кожна з них представляється як лінійна комбінація атомних орбіталей (ЛКАО). За допомогою напівемпіричного методу МО ЛКАО в наближенні РМ3 з використанням комп'ютерної програми «МОРАС» визначалися геометричні параметри, особливості хімічної та електронної будови танідів конденсованих і тих, що гідролізуються [10,11], з метою моделювання їхньої взаємодії з колагеном дерми при комбінованому дубленні.

Квантово-хімічні розрахунки показали, що нерівномірний розподіл електронної щільності в молекулах танідів через наявність у них атомів, які помітно відрізняються за електронегативністю, призводить до дестабілізації ароматичних кілець танідів, що зумовлює їх високу хімічну активність в утворенні зв'язків різних типів. Зв'язування танідів з колагеном може відбуватися за рахунок електростатичної взаємодії між іонізованими аміногрупами колагену дерми і фенольними гідроксилами



причому під час сушіння шкіри можливий перехід електростатичного зв'язку у ковалентний



Крім того, коли частка танідів набуває негативного заряду, то можуть утворюватись координаційні зв'язки з позитивно зарядженими атомами металів, що має місце при комбінованому дубленні.

За результатами ІЧ-спектроскопії зроблено висновок про те, що взаємодія конденсованих танідів відбувається за допомогою водневих зв'язків між гідроксильними групами фенольного характеру танідів і аміно- чи пептидними групами колагену дерми [12]. Взаємодія танідів, що гідролізуються, відбувається як за допомогою водневих зв'язків між гідроксильними групами фенольного характеру танідів і аміно- чи пептидними групами колагену дерми, так і шляхом встановлення координаційних зв'язків за участю карбонільних груп танідів. Такий характер взаємодії зумовлює утворення свого роду матриці поперечних зв'язків, які

фіксують структуру дерми, чим забезпечується формування комплексу необхідних споживчих властивостей шкіри.

Для підвищення гідротермічної стійкості колагену дерми танідного дублення застосували обробку похідними гетероциклічних сполук класу оксазолідинів (5-етил-1-азо-3,7-діоксибіцикло-3,3,0-октан). При нагріванні в кислому середовищі відбувається розкриття кільця оксазолідину з утворенням проміжної високо-реакційної сполуки (рис.4.4), яка може миттєво

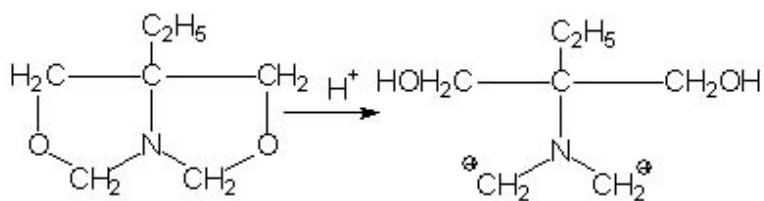


Рисунок 4.4 – Схема перетворення оксазолідину на високореакційну сполуку

вступати у взаємодію з функціональними групами колагену або дубильних реагентів, наявних у системі [13]. Залежно від величини рН така взаємодія може відбуватися шляхом утворення ковалентних зв'язків з аміногрупами колагену дерми і/або з конденсованими танідами (рис. 4.5).

У разі застосування оксазолідину після обробки голини танідами більшість аміногруп колагену буде вже заблоковано, тому переважатиме взаємодія з молекулами танідів, уже зв'язаних з колагеном. Термообробка шкіряного напівфабрикату після рос-

линного дублення інтенсифікує взаємодію між танідами і оксазолідином. Це зміцнить поперечний зв'язок між молекулами колагену і сприятиме підвищенню гідротермічної стійкості шкіри.

У результаті попередніх досліджень впливу витрат танідів і оксазолідину на температуру зварювання шкіряного напівфабрикату

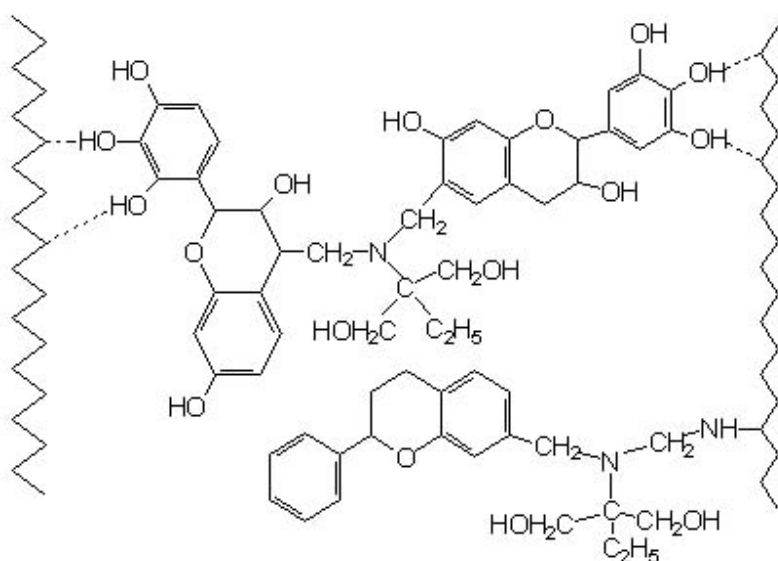


Рисунок 4.5 – Схема ймовірної взаємодії конденсованих танідів з оксазолідином

У результаті попередніх досліджень впливу витрат танідів і оксазолідину на температуру зварювання шкіряного напівфабрикату

визначено, що за витрати 1 частини оксазолідину на 3-5 частин танідів досягається підвищення температури зварювання шкіри. Вищу температуру зварювання має шкіряний напівфабрикат, оброблений танідами мімози. Наявність ще однієї гідроксильної групи в молекулі мімози на відміну від молекули квебрахо робить молекулу мімози більш поляризованою, що справляє дестабілізуючий вплив на міжатомні зв'язки і робить її більш реакційноздатною [14].

Суттєве підвищення температури зварювання шкіряного напівфабрикату спостерігається при застосуванні оксазолідину після обробки голини конденсованими танідами на відміну від тих, які гідролізуються (рис. 4.6) при витраті 15 % маси голини, що пояснюється синергетичним ефектом. За наявності такого ефекту фактичне підвищення $T_{зв}$ вище, ніж за сумою внесків кожного з компонентів дубильної системи, тобто має місце рівняння $\Delta T_{зв_{факт}} > \sum \Delta T_{зв_i}$ [15]. Синергетичний ефект виникає в результаті утворення нової дубильної системи внаслідок взаємодії одного реагента з іншим за допомогою додаткових ковалентних зв'язків поряд із водневими зв'язками, що призводить до додаткового зшивання структурних елементів колагену.

Комбіноване дублення за участю рослинних дубителів і сполук алюмінію може відбуватися за кількома напрямками:

- колаген – Al – танід – Al – колаген;
- колаген – танід – Al – танід – колаген;
- колаген – танід – Al – колаген.

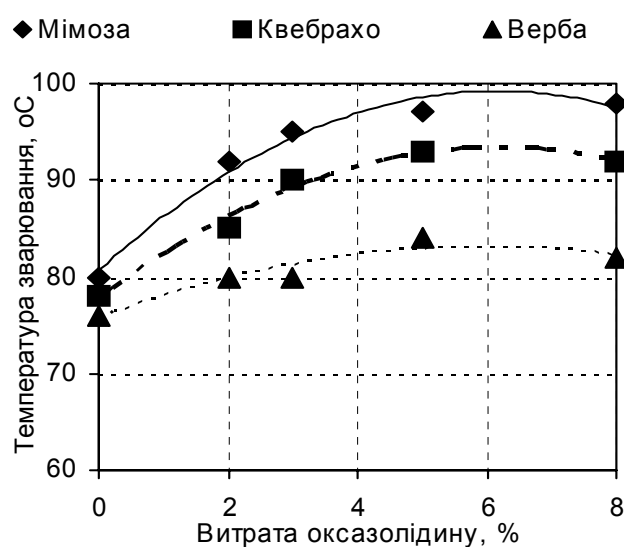


Рисунок 4.6 – Вплив витрат оксазолідину на температуру зварювання шкіри

Взаємодія за першим напрямом має місце при основному дубленні сполуками алюмінію з подальшою обробкою рослинними дубителями, що не супроводжується суттєвим підвищенням температури зварювання напівфабрикату. У разі обробки напівфабрикату сполуками алюмінію після рослинного дублення взаємодія може відбуватися за іншими напрямками, що забезпечує значне підвищення температури зварювання шкіри. Комбіноване дублення з використанням рослинних дубителів і солей металів, а саме алюмінію, забезпечує утворення множинних зв'язків різних типів, у тому числі у складі п'ятичленних циклів за участю атомів алюмінію [16]. Це збільшує ступінь структурування колагену шляхом фіксації танідів нерухливими ковалентними зв'язками, що сприяє підвищенню його гідротермічної стійкості.

Взаємодія танідів тари з колагеном при тара-алюмінієвому дубленні ймовірно відбувається внаслідок утворення поперечного зв'язку за участю алюмінію між кислотними групами бічних ланцюгів колагену і гідроксильними групами молекул уже зв'язаних танідів, аналогічно танідам мімози та/або завдяки утворенню алюмінієвого містка між раніше зв'язаними молекулами танідів. Саме така взаємодія завдяки утворенню координаційних зв'язків за участю карбоксильних груп танідів та іонів алюмінію забезпечує високу стійкість шкір тара-*Al* дублення до окиснення при старінні. Завдяки спільному застосуванню танідів тари і сполук алюмінію також може мати місце синергетичний ефект, підтвердженням чого є результати визначення температури зварювання напівфабрикату тара-алюмінієвого дублення на різних стадіях обробки (табл. 4.1). Як видно з наведених даних, синергетичний ефект від застосування танідів тари і сполук алюмінію становить $42 - (12+19)=11$ °C або $64,6 - (18,4+29,2) = 17\%$.

Одним з важливих молекулярних параметрів, що може характеризувати здатність дубителя до взаємодії з колагеном, є дипольний момент молекули дубителя μ . Встановлено [17], що величина дипольного моменту комплексу *Al*-мімоза на порядок перевершує значення μ окремих дубителів. Дипольний момент комплексу *Al*-тара хоча і вищий ніж дипольний момент окремо тари

майже на 60 %, але набагато нижчий ніж дипольний момент відповідного комплексу з мімозою.

Таблиця 4. 1 – Внесок складових дубильної системи в гідротермічну стабільність колагену дерми

Дубильний реагент	$T_{зв}$, °C	Зміна температури зварювання, °C (%)
Сполуки Al (III), 1 % Al_2O_3	75	12 (18,4)
Тара (15 % танідів)	82	19 (29,2)
Тара + сполуки Al (III)	105	42 (64,6)

Примітка. Температура зварювання голини 63 °C

У зв'язку з тим, що підвищення температури зварювання колагену дерми є результатом утворення поперечних зв'язків за участю дубильних сполук або речовин які їх утворюють, виникло таке поняття як взаємодіюча ланка. Розмір взаємодіючої ланки зумовлює ступінь залучення структурних елементів колагену до утворення поперечних зв'язків, тобто ступінь структурування колагену в результаті процесу дублення. Ступінь структурування колагену визначається міцністю поперечних зв'язків дубильних речовин з колагеном та/або міцністю самої взаємодіючої ланки. Тобто для ефективного дублення потрібне утворення короткого і міцного поперечного зв'язку. Довжина зв'язку зумовлена геометричними параметрами дубильної частки, тобто природою дубильних речовин. Міцність зв'язування з колагеном визначається хімічною та електронною будовою поперечного зв'язку, який може утворитися за допомогою ковалентного зв'язку та/або численних водневих зв'язків. Хоча водневі зв'язки порівняно із ковалентними утворюються за рахунок сил слабшої взаємодії, проте кооперативний ефект між цими силами сприяє надійній стабілізації структури колагену під час дублення і забезпечує формування характерних властивостей.

Встановлено, що для забезпечення температури зварювання щонайменше 100 °C на одну макромолекулу колагену має утворитися щонайменше 4,8 поперечних зв'язків за участю атомів хрому, що еквівалентно 288 водневим зв'язкам. Така кількість водневих зв'язків

може утворитися за участю 72 молекул танідів. Якщо допустити, що всі поперечні зв'язки розташовані вздовж молекули колагену рівномірно, то один поперечний зв'язок від іншого має розташовуватися на відстані 14 амінокислотних залишків. Така щільність розташування молекул танідів вздовж колагенового ланцюга ускладнена з просторової точки зору, оскільки функціональні групи колагену, які здатні взаємодіями з танідами, розташовані не регулярно, а певними блоками. Тобто частина доступної поверхні потрійної спіралі не зможе брати участь у створенні матриці водневих зв'язків, що зменшить розміри взаємодіючої ланки. Звідси постає потреба застосування дубильних речовин, які здатні взаємодіяти з колагеном дерми в інший спосіб, наприклад через молекули вже зв'язаних танідів. Це збільшить розміри взаємодіючої ланки і сприятиме більшому структуруванню колагену, що забезпечить вищу гідротермічну стійкість дерми.

Таким чином, можна сформулювати такі принципи ефективного комбінованого дублення, перш за все безхромового. Для ефективної взаємодії між колагеном і органічними сполуками потрібно:

- утворення ковалентних зв'язків або численних водневих зв'язків з якомога вищою часткою ковалентності, які формують своєрідну матрицю, що збільшує розміри взаємодіючої ланки і підвищує міцність поперечного зв'язку (танідно-алюмінієве, альдегідкремнійалюмінієве дублення);

- збільшити кількість потенційних первинних взаємодій шляхом зменшення розміру дубильних часток або через застосування органічних сполук з невеликим розміром молекул (обробка голини глутаровим альдегідом, сполуками фосфонію);

- підвищити ступінь структурування колагену дерми за допомогою органічних речовин з нерухомими ковалентними зв'язками (хітозан) з високою спорідненістю як до дубильних речовин, так і до поліпептидних ланцюгів.

Висунуті закономірності покладено в основу розробки технологій комбінованого органічно-мінерального дублення шкіри. Застосування для підготовки голини до рослинного дублення глутарового альдегіду або сполук фосфонію, тобто речовин з

невеликим розміром молекул, уможливить збільшення розмірів взаємодіючої ланки через збільшення кількості потенційних первинних взаємодій, що сприятиме зміцненню поперечних зв'язків дубителів з колагеном. Застосування хітозану, тобто речовини з нерухомими ковалентними зв'язками, під час хромового дублення зі зменшеною витратою сполук хрому, дасть можливість підвищити ступінь структурування колагену дерми і тим самим сприятиме ефективнішій взаємодії сполук хрому з колагеном дерми.

4.2 Екологічно орієнтовані технології дублення шкіряного напівфабрикату

Існує кілька основних напрямків рішення екологічної та економічної проблеми хромового дублення: очистка стічних вод, повторне використання сполук хрому, оптимізація параметрів технології з метою забезпечення максимального відпрацювання сполук хрому з дубильних розчинів, часткова і навіть повна заміна сполук хрому дубителями іншої природи [18]. Однак не всі ці технічні рішення можуть бути реалізовані в промисловому масштабі. Впровадження тієї або іншої технології залежить від конкретних умов: наявності обладнання і можливості його модернізації, забезпечення достатньою кількістю хімічних матеріалів, стану очисних споруд.

4.2.1 Мінімізація витрат сполук хрому в процесі дублення

Відомо, що при дубленні сполуками хрому для отримання шкір високої якості 1 % Cr_2O_3 цілком достатньо для максимальної стабілізації структури колагену. Тому зменшення витрат дубильних сполук хрому не тільки цілком можливе, а й доцільне за умов забезпечення ефективного їх використання.

Зменшення витрат сполук хрому в процесі дублення без погіршення експлуатаційних властивостей і гідротермічної стійкості шкір можна забезпечити за рахунок більш повного поглинання сполук хрому з дубильних розчинів або шляхом часткової заміни

сполук хрому солями інших металів, у тому числі алюмінію, кремнію, цирконію в комбінації з органічними сполуками [19]. Крім того, така комбінація дубильних речовин забезпечить утворення зв'язків різної природи, що сприятиме підвищенню стійкості поперечного зв'язку і, відповідно, гідротермічної стійкості колагену дерми.

Для зменшення витрат сполук хрому під час хромового дублення застосовується хітозан – похідна сполука від природного полісахариду хітину, широке застосування якого пов'язане зі значними сорбційними властивостями. Сировиною для отримання хітину є комахи, гриби, ракоподібні. Виділення хітину проводиться хімічним способом. Отриманий хітин переходить у хітозан (рис. 4.7) за

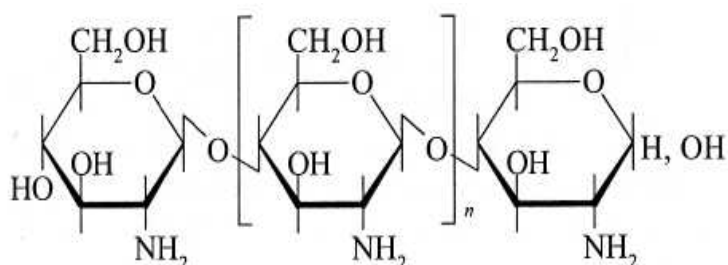


Рисунок 4.7 – Структура хітозану

допомогою реакції деацетилювання, що здійснюється концентрованим розчином лугу при підвищеній температурі [20].

Велика кількість водневих зв'язків між молекулами хітозану призводить до його

низької розчинності у воді, оскільки зв'язки між молекулами хітозану міцніші ніж між молекулами хітозану і води. Разом з тим хітозан бубнявіє і розчиняється в органічних кислотах – оцтовій, лимонній, щавлевій, янтарній, причому при бубнявінні молекули хітозану здатні міцно утримувати в своїй структурі розчинник, а також розчинені в ньому речовини.

З метою моделювання взаємодії хітозану з колагеном дерми в процесі дублення за допомогою квантово-хімічних розрахунків визначалися геометричні параметри, особливості його хімічної та електронної будови [20]. Встановлено, що наявність у молекулі хітозану атомів, які відрізняються за електронегативністю, зумовлює нерівномірний розподіл електронної щільності між його функціональними групами. Значної величини заряди на атомах кисню гідроксильних груп утворюють електростатичні поля високої напруженості, що сприяє виникненню інтенсивної диполь-

дипольної взаємодії й призводить до утворення міцних водневих зв'язків.

При визначенні геометричних параметрів хітозану встановлено, що величина однієї мономерної ланки становить близько 0,3 нм. Величина кластера, що складається із двох мономерних ланок, з'єднаних глікозидним зв'язком, становить близько 1 нм [21]. З урахуванням просторового фактора можна припустити, що ефективний поперечний зв'язок між молекулярними ланцюгами колагену за участю хітозану може відповідати двом-трьом мономерним ланкам. Надлишкова кількість хітозану може виконувати функцію наповнювача, який бере участь у взаємодії з колагеном з утворенням однобічного зв'язку.

Дослідження природи взаємодії хітозану з колагеном методом ІЧ-спектроскопії показали [22], що взаємодія хітозану з колагеном вірогідно відбувається за участю глікозидних груп $C-O-C$, гідроксильних та аміногруп хітозану і функціональних груп білка шляхом утворення зв'язків різних типів (водневих, координаційних).

Для дослідження можливості застосування хітозану в процесі хромового дублення використали його 2 % розчин у мурашиній кислоті [23]. Процес хромового дублення із використанням розчинів хітозану проводили для голини, отриманої зі шкур овець сухосоленого способу консервування. Процеси від відмочування до пікелювання проводили за типовою технологією обробки шкур овець для виробництва підкладкових шкір. Подальші процеси та операції проводились у підвісному барабані так (витрата матеріалів, % маси голини).

Процес *пікелювання* проводився при РК 1 і температурі 20-22 °С, у розчині хлориду натрію і мурашиної кислоти (відповідно 5 і 0,8 %) з додаванням 0,5-4 % хітозану у вигляді мурашинокислого розчину. Тривалість пікелювання становила 5-6 год.

Процес *дублення* проводився на відпрацьованому пікельному розчині при температурі 20-22 °С з використанням сухого хромового дубителя (0,5-1 % в перерахунку на Cr_2O_3). Після повної дифузії хромового дубителя в дерму здійснювали підвищення основності форміатом і бікарбонатом натрію (1,5-2 %) до рН 3,8-4,0. Тривалість

дублення становила 6-8 год. Контрольний варіант оброблявся аналогічно, але з витратою сполук хрому 1,5 % Cr_2O_3 без застосування хітозану. Після пролежування напівфабрикату проводили його нейтралізацію і жирування. Прожирований напівфабрикат висушували і визначали його фізико-хімічні характеристики (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Фізико-хімічні властивості шкіряного напівфабрикату, обробленого хітозаном

Показник	Варіант обробки								
	1	2	3	4	5	6	7	8	Контрольний
Витрата хітозану, %	0,5	0,5	1,0	1,0	2,0	2,0	4,0	4,0	—
$T_{зв}$, °C	88	87	89	88	92	92	93	93	87
Ступінь поглинання сполук хрому з розчину, %	74,5	65,3	74,8	65,8	75,2	66,1	75,3	66,2	63,3
Межа міцності при розтягуванні, МПа	25,9	28,9	15,5	15,0	19,6	11,7	10,9	10,8	17,4
Видовження при розриванні, %	97	102	86	131	109	97	112	136	84
Вміст у дермі, %:									
– мінеральних речовин	5,3	5,3	5,1	5,6	5,9	5,5	6,5	5,8	6,1
– сполук хрому, Cr_2O_3	1,5	1,7	1,2	1,4	1,5	1,8	1,9	1,7	1,6
– речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	12,9	11,8	13,2	11,7	13,1	11,6	12,8	11,5	8,6
рН хлоркалієвої витяжки	6,1	6,0	6,2	6,1	6,1	6,0	6,0	6,1	5,5

Примітка. Витрата сполук хрому 0,5 % Cr_2O_3 маси голини для варіантів 1, 3, 5, 7; 1 % Cr_2O_3 маси голини для інших варіантів

Визначили, що збільшення витрат хітозану мурашино-кислого сприяє підвищенню температури зварювання $T_{зв}$ напівфабрикату за умов однакової витрати сполук хрому. Застосування хітозану для обробки сприяє зниженню вмісту сполук хрому у відпрацьованих розчинах, хоча за вмістом сполук хрому шкіряний напівфабрикат

суттєво не відрізняється. Це можна пояснити тим, що дубильні частки сполук хрому взаємодіють із функціональними групами як колагену, так і хітозану, що забезпечує підвищення ефективності процесу хромового дублення.

Збільшення витрат хітозану мурашинокислого для обробки призводить до зменшення межі міцності напівфабрикату при розтягуванні. Це може бути пов'язано з тим, що внаслідок додаткового структурування дерми погіршується здатність волокон дерми до орієнтації у напрямку розтягування. Поряд з цим зниження міцності може бути зумовлено зменшенням склеювання між елементами структури колагену дерми внаслідок обробки хітозаном. Застосування хітозану для обробки напівфабрикату викликає збільшення вмісту в дермі речовин, що екстрагуються органічними розчинниками, порівняно з напівфабрикатом контрольного варіанту. При витраті хітозану мурашинокислого 2 % маси голини забезпечуються необхідні пружно-пластичні властивості напівфабрикату, а температура зварювання напівфабрикату на 5 °C вища від зменшеної в 2-3 рази витрати сполук хрому [24]. Ступінь відпрацювання дубильного розчину також на 12 % вищий, порівняно з контрольним варіантом обробки напівфабрикату.

Застосування хітозану в процесі хромового дублення не тільки дає можливість компенсувати зменшену кількість сполук хрому, а й зумовлює формування термостабільного дубильного комплексу в міжфазному просторі аморфно-кристалічної структури колагену дерми, що підтверджено результатами термогравіметричних досліджень [25]. Це забезпечує отримання термостійкого шкіряного матеріалу із добре сформованою структурою з необхідними пружно-пластичними властивостями.

Дослідження проводили з використанням деріватографа Q-1000 фірми «МОМ» (Угорщина) в інтервалі температур від 20 до 760 °C в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість підвищення температури становила 10 °C/хв., маса зразків –100 мг. При цьому визначали температуру початку дегідратації колагену T_n , температуру кінця T_k і максимальної швидкості процесу деструкції $T_{ми}$ та зміну маси зразків при

цьому $\Delta m_{T_{м.ш}}$, а також енергію активації E на кожній стадії термічних перетворень, яка тісно пов'язана з енергією розриву зв'язків при термоокисненні колагену дерми (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Основні параметри термічних перетворень дерми, обробленої хітозаном

Витрата хітозану, %	T_n , °C	T_k , °C	$T_{м.ш}$, °C	$\Delta m_{T_{м.ш}}$, %	Енергія активації, кДж/моль		
					E_1	E_2	E_3
0,5	51	793	314	41,4	77,4	18,2	61,6
1,0	54	740	317	39,6	99,5	16,8	62,9
2,0	56	770	321	42,3	124,3	14,9	68,2
4,0	59	742	327	40,0	128,5	14,6	70,6
Без хітозану (контрольний варіант)	35	730	315	40,8	91,2	9,8	63,7
Голина	30	755	321	45,2	101,3	8,7	60,2

З наведених даних спостерігається чітка залежність між основними параметрами термічних перетворень і способом обробки напівфабрикату. Зі збільшенням витрати хітозану для обробки температура початку дегідратації і температура максимальної швидкості деструкції підвищуються. На першій ендотермічній стадії термічних перетворень, яка відповідає процесу дегідратації колагену і відбувається в інтервалі температур 60-150 °C, розрахована енергія активації становить від 77,4 до 124,3 кДж/моль. Зростання E_1 з підвищенням витрати хітозану пов'язане зі збільшенням кількості вологи гідратації в структурі дерми в результаті утворення матриці водневих зв'язків за участю атомів кисню та азоту хітозану.

Наступні дві стадії є екзотермічними і полягають у піролітичній декомпозиції і термоокислювальній деструкції колагену дерми. Зниження енергії активації на другій стадії термічних перетворень, що спостерігається зі збільшенням витрати хітозану, пов'язане з перерозподілом

кристалічних та аморфних ділянок у структурі колагену дерми. Розрахована енергія активації на третій стадії термічних перетворень, яка відповідає процесу деструкції внаслідок відокремлення кінцевих груп, становить 60-70 кДж/моль. Напівфабрикат, видублений з витратою хітозану 2-4 %, характеризується максимальною температурою зварювання 92 °С і енергією активації $E_3 = 68,2-70,6$ кДж/моль, яка тісно пов'язана з енергією розриву зв'язків під час термічної деструкції зразка. Отже, за витрати хітозану щонайменше 2 % реалізуються його високі структуруючі властивості, чим забезпечується ефективність процесу хромового дублення.

З результатів проведених досліджень визначили, що зменшення витрат сполук хрому шляхом часткової їх заміни глутаровим альдегідом і сполуками алюмінію забезпечує отримання термостійких шкір з необхідними пружно-пластичними властивостями [26]. Найсуттєвіші вхідні фактори та вихідні змінні, які впливають як на хід процесу дублення, так і на його результат, визначили методом апріорного ранжування шляхом опитування провідних спеціалістів галузі. Для мінімізації витрат хромового дубителя за умов отримання шкіри з необхідними властивостями проведено оптимізацію технології альдегід-хром-алюмінієвого дублення за допомогою ЦКРП другого порядку [27].

Витрату сполук хрому X_1 , алюмінію X_2 і глутарового альдегіду X_3 змінювали в інтервалі $0,1 < X_1 < 5,9$; $0,1 < X_2 < 19,9$; $0,1 < X_3 < 15,9$ з положенням центра плану в точці 3,0; 10,0; 8,0. При цьому активність хромового дубителя 25 % Cr_2O_3 ; алюмокалієвих галунів 10 % Al_2O_3 ; глутарового альдегіду 25 % активної речовини. За вихідні змінні з екологічних та технологічних міркувань прийнято такі: y_1 – температура зварювання напівфабрикату, °С; y_2 – об'ємний вихід, см³/100г білка; y_3 – ступінь відпрацювання дубильного розчину, %; y_4 – межа міцності при розтягуванні, МПа; y_5 – відносне видовження при напруженні 9,8 МПа, %.

Отримані математичні моделі виду (2.2) адекватно описують процес альдегід-хром-алюмінієвого дублення недвоєної голини:

$$\hat{y}_1 = 88,85 + 4,36 x_1 - 0,88 x_2 + 2,15 x_3$$

$$\hat{y}_3 = 80,71 + 4,29 x_1 - 2,67 x_2 - 6,12 \cdot 10^{-2} x_3 + 9,86 x_2 x_3 - 6,00 x_1^2 - 4,58 x_2^2 - 3,33 x_3^2$$

$$\hat{y}_4 = 31,13 - 2,70x_1 + 1,45x_2 - 4,73x_3 + 3,12x_1^2 + 2,51x_2^2$$

$$\hat{y}_5 = 24,46 - 0,07x_1 + 1,41x_2 + 4,46x_3 - 2,68x_1x_2 + 1,37x_2x_3 + 0,56x_1^2 + 1,76x_2^2$$

Унаслідок проведеного статистичного аналізу встановлено, що об'ємний вихід шкіряного напівфабрикату не залежить від витрати дубителів у досліджуваних межах. Для визначення впливу кожного фактора на вихідні змінні отримані квазіоднофакторні залежності загального виду (2.6), які показують вплив i фактора на вихідну змінну. Отримані результати для y_1 наведено на рис. 4.8.

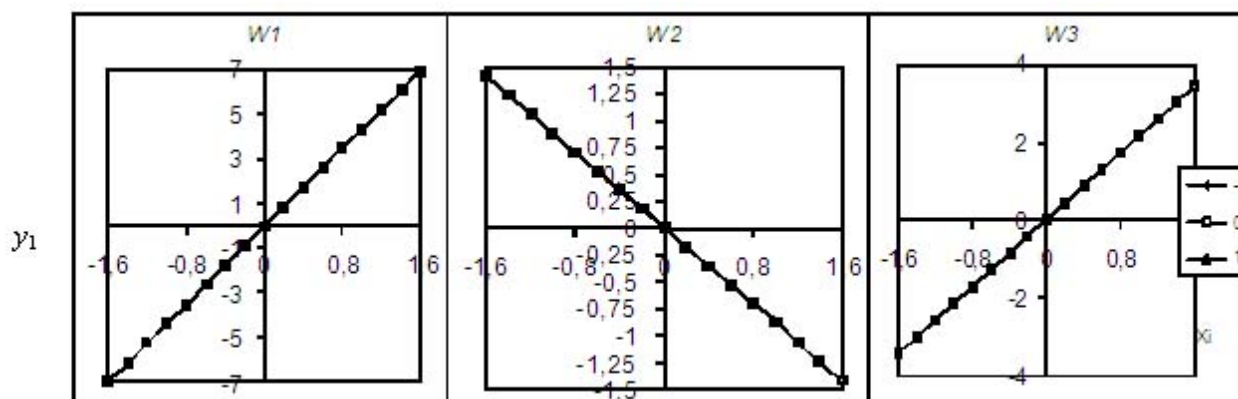


Рисунок 4.8 – Вплив факторів на вихідну змінну

З аналізу поданої інформації випливає висновок про те, що на температуру зварювання напівфабрикату y_1 кожен із факторів впливає незалежно від інших, тому що він на нижньому, нульовому і верхньому рівнях відображається лише однією лінією. Для отримання максимального значення температури зварювання зі збільшенням витрати сполук хрому x_1 витрата сполук алюмінію x_2 повинна зменшуватись. Це пов'язано з тим, що у взаємодії сполук хрому і алюмінію з колагеном беруть участь однакові функціональні групи, а тому має місце конкуренція між ними.

Для отримання напівфабрикату з підвищеною температурою зварювання, витрату сполук хрому зафіксували на мінімально доцільному рівні 0,75 % Cr_2O_3 , що відповідає значенню фактора x_1 у центрі плану та визначили витрату сполук алюмінію і глутарового альдегіду. Фактори x_2 і x_3 змінювали в інтервалі:

$$-1,68 \leq x_2 \leq 1,68; -1,68 \leq x_3 \leq 1,68.$$

В результаті оптимізації технології органічно-мінерального дублення виявлено, що оптимальна витрата дубильних сполук для

отримання термостійкого напівфабрикату з необхідними пружно-пластичними властивостями становить, %: 0,75 Cr_2O_3 – сполук хрому; 1,0 Al_2O_3 – сполук алюмінію; 6,2 – глутарового альдегіду.

Зразки шкіри, отримані з витратами дубителів на верхньому і нижньому рівнях, в центрі плану і з надмірними витратами дубителів у точках «зіркового плеча», використали для термогравіметричних досліджень з метою визначення ступеня структурування колагену дерми дубильними речовинами [28]. Параметри термоокиснювальної деструкції зразка з кращим комплексом фізико-хімічних властивостей свідчать про оптимальний ступінь структурування колагену дерми й високу ефективність дуб-

лення. Для цього зразка характерна максимальна температура початку процесу дегідратації колагену ($T_n = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) і мінімальна втрата маси за температури максимальної швидкості деструкції ($\Delta m_{T_{\text{ми}}} = 39,0\%$). З результатів визначення енергії активації E на 3 і 4 стадіях термічних перетворень (рис. 4.9), які пов'язуються з енергією розриву водневих і ковалентних зв'язків, зроблено висновок про участь глутарового альдегіду у комплексоутворенні з атомами хрому і алюмінію, що збільшує

кількість ковалентних зв'язків у структурі дерми [29]. За масової частки глутарового альдегіду в дубильній композиції від 32 до 35 % забезпечується утворення мінерально-органічних комплексів, що позначається на термічних характеристиках напівфабрикату під час окиснювальної деструкції. Відповідно до розробленої технології загальна витрата мінеральних дубильних сполук за оптимальним варіантом становить 1,75 % в перерахунку на оксиди, а витрата глутарового альдегіду – 4 %. Тобто співвідношення $Me_2O_3/Ald = 3/7$.

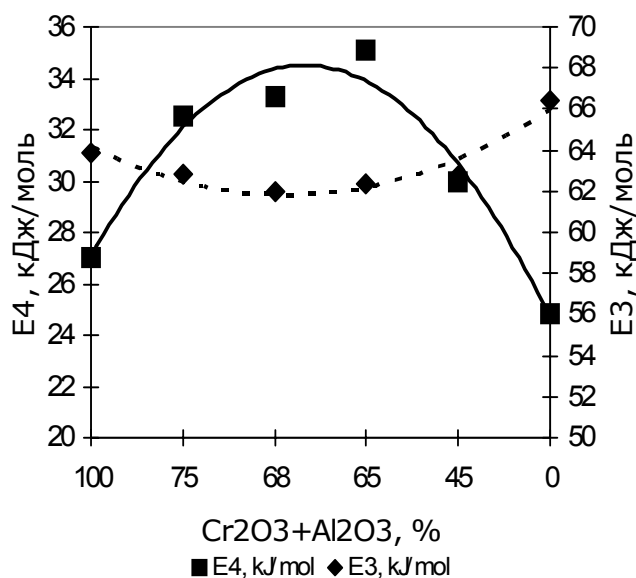


Рисунок 4.9 – Вплив витрати мінеральних дубителів на параметри термоокиснення дерми альдегід-хром-алюмінієвого дублення

Саме за такого співвідношення з мінімальною витратою сполук хрому забезпечується отримання шкіряного напівфабрикату з необхідними пружно-пластичними властивостями і температурою зварювання. Можливо, надлишкова кількість глутарового альдегіду в дубильній композиції не бере участі у комплексоутворенні з атомами хрому і алюмінію, а взаємодіє з колагеном самостійно за рахунок ковалентних чи водневих зв'язків.

Для перевірки результатів оптимізації технології альдегід-хром-алюмінієвого дублення за допомогою ЦКРП другого порядку у напіввиробничих умовах провели дублення недвоєної голини ВРХ за наведеною нижче методикою:

Попереднє дублення проводили у підвісному барабані у розчині хлориду натрію і сірчаної кислоти (відповідно 6 і 0,8 % маси голини) з використанням 0,3 % мурашиної кислоти при РК1, рН 2,8-2,9, обертали 20 хв. Далі до цього ж розчину додавали глутаровий альдегід і обертали 2 год.

Основне дублення проводили на відпрацьованому після попереднього дублення розчині з використанням хромового дубителя в кількості 0,75 % Cr_2O_3 , який додавали в сухому вигляді. Обертання тривало 6 год. Після цього додавали алюмокалієві галуни в кількості 1 % Al_2O_3 , обертали 2 год, підвищували рН до 3,8-4,0 оксазолідом (2-2,5 %) у кілька прийомів через 15 хв. кожен. Обертання тривало ще 2 год. Після закінчення процесу дублення визначали температуру зварювання напівфабрикату. Після дублення проводили нейтралізацію напівфабрикату з витратою бікарбонату натрію 2 %, жирування та сушку. Після цього визначали його хімічний склад та фізико-механічні властивості (табл. 4.4).

Як видно з наведених даних, показники хімічного складу та фізико-механічних властивостей шкіри лежать в межах допустимого і відповідають вимогам ГОСТ 3674-74 «Кожа хромовая для протезов». Враховуючи підвищену стійкість до дії поту шкір, які оброблялися глутаровим альдегідом або сполуками алюмінію [30], цей спосіб дублення може бути рекомендований для виробництва ортопедичних (протезних) шкір. Застосування технології альдегід-хром-алюмінієвого дублення у виробництві протезних шкір

уможливить зменшення витрат сполук хрому удвічі за умов збереження необхідних пружно-пластичних властивостей шкіри.

Таблиця 4.4 – Порівняльна характеристика технологій комбінованого дублення

Показник	Оптимальний варіант	ГОСТ 3674-74
Межа міцності при розтягуванні, МПа	36,5/37,2	не менше 12
Відносне видовження при навантаженні 9,8 МПа	72,0/46,5	не менше 45
Вміст, %:		
– сполук хрому, Cr_2O_3	1,36	не менше 3
– сполук алюмінію, Al_2O_3	0,57	—
– речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	6,3	не більше 8
– мінеральних речовин	5,7	не більше 7
Температура зварювання, °С	96/92	—
Ступінь відпрацювання дубильного розчину, %	74,0/72,9	—

Примітка. У чисельнику результати отримані експериментальним шляхом, у знаменнику – шляхом оптимізації

Для зменшення загальної витрати сполук хрому у виробництві протезних шкір при підготовці голини до хромового дублення застосовувався *тетракісгідроксиметилфосфонію сульфат* (THPS).

Це препарат на основі маскованих багатофункціональних сполук фосфонію (рис. 4.10), який має такі переваги: високі дубильні властивості, низька токсичність, висока здатність до біодеградації [31]. Менша реакційна здатність сполук фосфонію порівняно з глутаровим альдегідом знижує ризик утворення стяжки лицьового шару напівфабрикату.

Крім того, сполуки фосфонію виявляють сильні бактерицидні властивості, що сприятиме отриманню шкір, стійких до дії поту і мікроорганізмів.

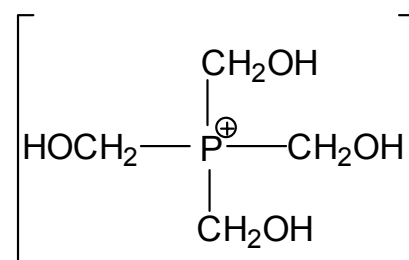


Рисунок 4.10 – Хімічна структура THPS

З метою моделювання взаємодії *тетракісгідроксиметилфосфонію сульфату* з колагеном дерми при комбінованому дубленні визначено його геометричні параметри, особливості хімічної та електронної будови [32]. Особливості просторового розташування ОН-груп в катіоні фосфонію, а саме відстань між сусідніми ОН-групами сполук фосфонію близько 0,6 нм, роблять можливим утворення кількох водневих зв'язків одночасно, що підвищує міцність зв'язків сполук фосфонію з колагеном [33]. Разом з тим, значне підвищення температури зварювання дерми після обробки сполуками фосфонію може відбуватись внаслідок утворення ковалентних зв'язків у результаті взаємодії сполук фосфонію з аміногрупами колагену шляхом реакції, подібної до конденсації [34].

За допомогою ІЧ-спектроскопії вдалося повністю підтвердити припущення щодо утворення матриці ковалентних і численних водневих зв'язків у результаті взаємодії між гідроксильними групами сполук фосфонію та аміно- і пептидними групами колагену дерми, як основної причини суттєвого підвищення температури зварювання дерми після обробки сполуками фосфонію [31].

Для розробки параметрів технології хромового дублення із застосуванням THPS у переддубильних процесах використали голину зі шкур овець товщиною 1,8-2,0 мм, отриману за загальноприйнятою методикою. Сполуки фосфонію додавали у відпрацьований пікельний розчин у кількості від 1 до 5 % маси голини. *Обробка сполуками фосфонію* тривала 2 год. за температури 20-22 °С. Наприкінці обробки додавали бікарбонат натрію (1,0-1,5 % маси голини) для підвищення рН до 5,2-5,5. Потім напівфабрикат піддавали короткочасній нейтралізації, жируванню й сушінню, визначали його фізико-хімічні властивості (табл. 4.5).

Результати фізико-механічних випробувань напівфабрикату фосфонієвого дублення свідчать про те, що збільшення до певної межі витрат сполук фосфонію призводить до зниження межі міцності напівфабрикату та його тягучості. Причиною цього може бути велика кількість поперечних зв'язків, які виникають у процесі дублення сполуками фосфонію, що може ускладнювати орієнтацію волокон дерми в напрямку розтягування і спричиняти зниження межі

міцності шкіри. При витраті сполук фосфонію 2 % маси голини забезпечуються оптимальні пружно-пластичні і гідротермічні властивості напівфабрикату.

Таблиця 4.5 – Характеристика напівфабрикату
фосфонієвого дублення

Витрата сполук фосфонію для обробки, %	$T_{зв}$, °C	Межа міцності при розтягуванні, МПа	Відносне видовження при розриванні, %
1	82	20,3	132,0
1,5	83	19,6	118,0
2	84	16,6	110,0
3	83	16,2	112,0
4	84	15,7	116,0
5	84	13,9	121,0

Параметри хромового дублення визначались при витраті сполук хрому 0,5 і 1,0 % Cr_2O_3 маси напівфабрикату. При цьому *обробка сполуками хрому* здійснювалась двома методами [34]:

– сполуки хрому додавали безпосередньо в дубильний розчин після обробки THPS, не підвищуючи рН (варіант 1-3), а потім в кінці дублення підвищували основність бікарбонатом натрію. Фінальне значення рН 3,8-4,0;

– обробку сполуками хрому і підвищення основності бікарбонатом натрію до рН 3,8-4,0 проводили в новому розчині після повного завершення фосфонієвого дублення при рН 5,2-5,5 (варіант 4-6). Потім напівфабрикат піддавався нейтралізації, жируванню і сушці, визначались його фізико-механічні характеристики (табл. 4.6).

З наведених даних випливає, що обробка напівфабрикату сполуками хрому після завершення THPS дублення (варіанти 4-6) виявляється ефективнішою, ніж суміщене фосфонійхромове дублення (перший варіант обробки). Температура зварювання напівфабрикату, обробленого за другим методом, на 3-5 °C вища ніж за першим. При цьому ступінь відпрацювання розчину по сполуках хрому також вища на 8-10 %. Зі збільшенням витрат сполук хрому для дублення підвищується вміст сполук хрому в напівфабрикаті, що

зумовлює підвищення температури зварювання і зміну фізико-хімічних властивостей шкіри. Деяке зниження межі міцності при розтягуванні може свідчити про збільшення ступеня структуризації дерми сполуками хрому, що ускладнює орієнтацію волокон у напрямку розтягування. Витрата сполук хрому 1 % Cr_2O_3 забезпечує отримання достатньо міцної шкіри з високою гідротермічною стійкістю.

Таблиця 4.6 – Характеристика напівфабрикату
фосфоніхромового дублення

Варіант	Витрата сполук хрому, % Cr_2O_3	$T_{зв}$, °C	Межа міцності при розтягуванні, МПа	Відносне видовження при розриві, %	Вміст у дермі, %		Ступінь відпрацювання дубильного розчину, %
					сполук хрому, Cr_2O_3	речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	
1	0,5	91	23,4	97	1,3	5,8	85,2
2	0,75	94	25,8	87	1,5	7,6	81,5
3	1,0	106	17,7	91	2,5	11,3	80,0
4	0,5	94	18,2	85	1,9	6,5	96,6
5	0,75	99	23,3	97	2,1	10,5	90,6
6	1,0	109	18,2	83	2,7	15,5	89,4

Таким чином, встановлено, що застосування сполук фосфонію для підготовки голини до хромового методу дублення забезпечує отримання напівфабрикату з підвищеною температурою зварювання і необхідними пружно-пластичними властивостями за зменшеної у 1,5-2 рази витрати сполук хрому. Причому ступінь відпрацювання сполук хрому із дубильного розчину становить близько 90 %, що набагато спрощує очищення стічних вод.

4.2.2 Безхромове дублення голини

Для вилучення сполук хрому з технології альдегід-хром-алюмінієвого дублення, за умов збереження властивостей шкіри мінерального дублення, витрату сполук хрому компенсували

сполуками кремнію. Для цього використали лужний метасилікат натрію після його попередньої нейтралізації сірчаною кислотою.

Для дослідження процесу дублення використали голину зі шкур великої рогатої худоби товщиною 2-3 мм, отриману за технологією АТ «Чинбар», скомплектовану у партії за методом пропорційних квадратів. Напівфабрикат контрольного варіанту оброблювався за типовою методикою виробництва шкір для верху взуття хромового методу дублення. Витрату сполук алюмінію змінювали від 1 до 5 % Al_2O_3 , сполук кремнію – від 1 до 3 % SiO_2 від маси голини. З аналізу результатів фізико-механічних випробувань отриманого напівфабрикату випливає, що збільшення витрат сполук алюмінію до 5 % Al_2O_3 і метасилікату натрію до 3 % SiO_2 не раціональне, оскільки не сприяє значному підвищенню температури зварювання напівфабрикату, а спричиняє погіршення пружно-пластичних властивостей шкіряного матеріалу. Свідченням є зниження показників пружного і залишкового видовження (рис. 4. 11).

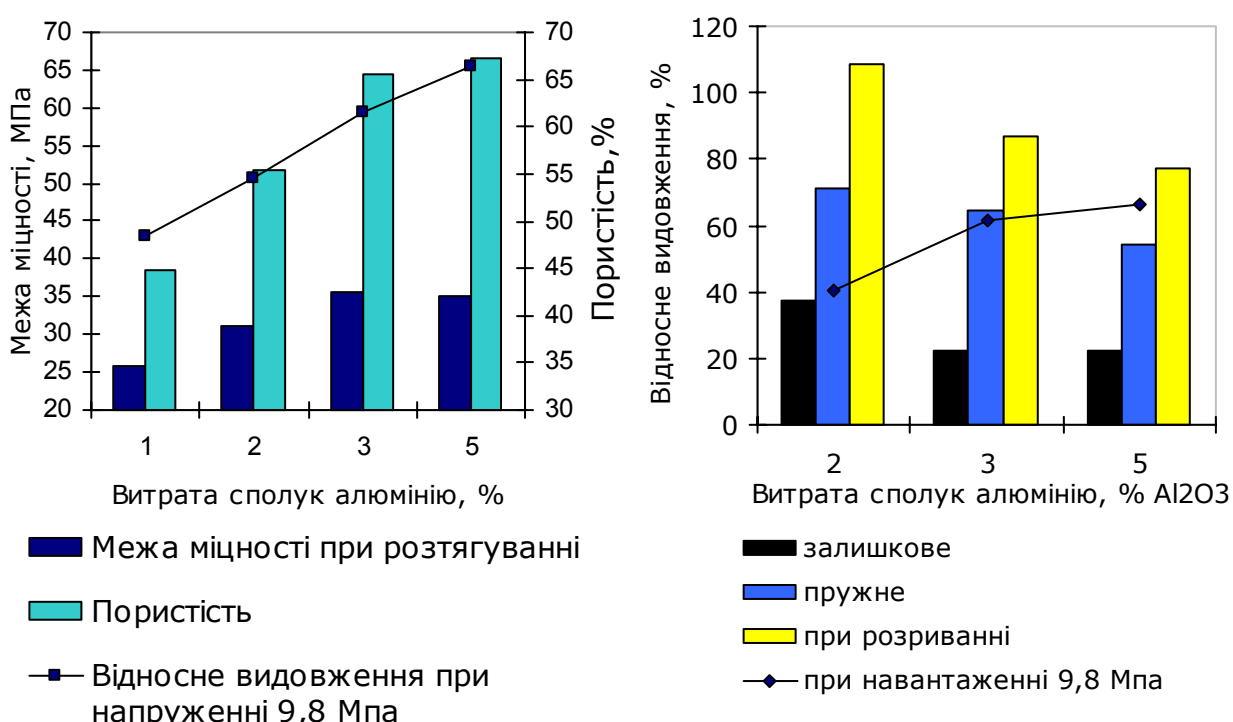


Рисунок 4.11 – Залежність фізико-механічних властивостей напівфабрикату від витрати сполук алюмінію

Показник залишкового видовження має велике значення для шкіри, що використовується у взуттєвому виробництві, особливо для

ортопедичних шкір, оскільки при виготовленні окремих деталей їм надається певна форма, що можливо лише за наявності пластичних властивостей шкіри. Крім того, певного мінімуму залишкової деформації потребують готові вироби зі шкіри, особливо на самому початку їх експлуатації. Абсолютно пружна шкіра викликати втомлюваність у споживача через зусилля, які він постійно витрачатиме під час експлуатації виробів.

Оптимальними можна вважати витрати метасилікату натрію 1 % SiO_2 і алюмокалієвих галунів 2 % Al_2O_3 від маси голини, оскільки саме за такої витрати мінеральних сполук у технології альдегід-кремнійалюмінієвого дублення забезпечується отримання напівфабрикату з необхідними пружно-пластичними властивостями. Ця технологія забезпечує температуру зварювання дерми 89-90 °C і може застосовуватись для отримання безхромового напівфабрикату, адже такої температури достатньо для подальших механічних операцій та рідинного оздоблення. У цьому разі забезпечується отримання безхромових твердих колагенмістких відходів, які можна переробляти без роздублювання, що розширює можливості їх повторного використання.

Технологія альдегідкремнійалюмінієвого дублення удосконалювалась у напрямі підвищення температури зварювання напівфабрикату шляхом введення в дубильну систему танідів [35]. У зв'язку з тим, що технологія передбачає використання в одному технологічному розчині глутарового альдегіду і рослинних дубителів, які взаємодіють з аміногрупами колагену, визначали мінімальні витрати дубителів, що забезпечують отримання напівфабрикату з необхідними пружно-пластичними властивостями.

На рис. 4.12 показано, що зі збільшенням витрати глутарового альдегіду ($B_{\text{глут}}$) від 0,5 до 2 % відбувається зниження міцності шкіри до певної межі, можливо внаслідок того, що в переддубильних процесах і при дубленні відбувається не тільки утворення нових зв'язків між функціональними групами білка і дубителів, а й перерозподіл або навіть часткове руйнування вже існуючих зв'язків [36]. При подальшому збільшенні витрат глутарового альдегіду до 4 %

відбувається підвищення міцності шкіри. Збільшення міцності дерми при дубленні пов'язано головним чином із утворенням нових, міцних поперечних зв'язків між поліпептидними ланцюгами колагену. Результатом посилення міжланцюгового скріплення із збільшенням витрати глутарового альдегіду до 4 % при однаковій витраті інших дубителів є підвищення T_{36} колагену на 10-12 °С. Отже, оптимальною можна вважати витрату глутарового альдегіду 4% маси голини. Зниження витрати танідів до 5 % можливе, але вимагає коригування інших технологічних параметрів.

Фізико-хімічні властивості шкіряного напівфабрикату, отриманого за технологією альдегідкремнійрослинноалюмінієвого дублення (рис. 4.13) з мінімізованою витратою органічних дубителів наведено у табл. 4.7. Як видно з наведених даних, показники хімічного складу і фізико-механічних властивостей отриманих шкір не суперечать вимогам стандарту до протезних шкір хромового методу дублення. Отже, технологія альдегідкремнійрослинноалюмінієвого дублення може використовуватись для виробництва протезних шкір натомість технології хромового дублення [37].

Утворення міцних поперечних зв'язків у структурі колагену при дубленні призводить до різких змін характеру деформації колагену дерми, а саме до зміни ролі релаксаційних процесів. Найбільш чітко це виявляється в змінах товщини зразків дерми при випробуванні на стискання [38]. Відмінності в пружних властивостях шкір різних видів дублення зумовлені різним ступенем «зшивання» макромолекул колагену.

◆ Витрата танідів 10% ■ Витрата танідів 5%

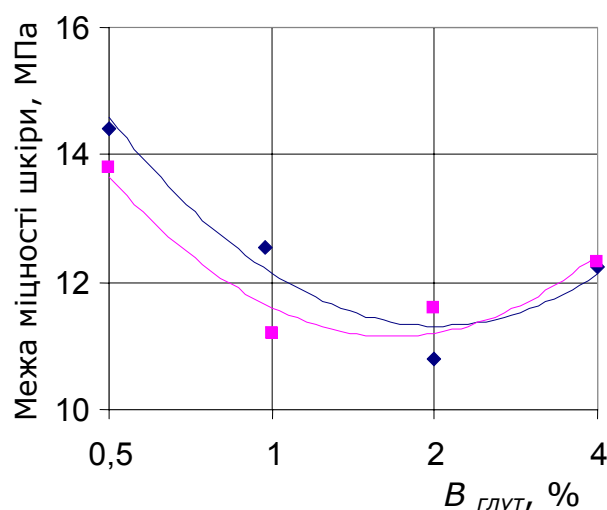


Рисунок 4.12 – Залежність міцності напівфабрикату від витрати органічних дубителів

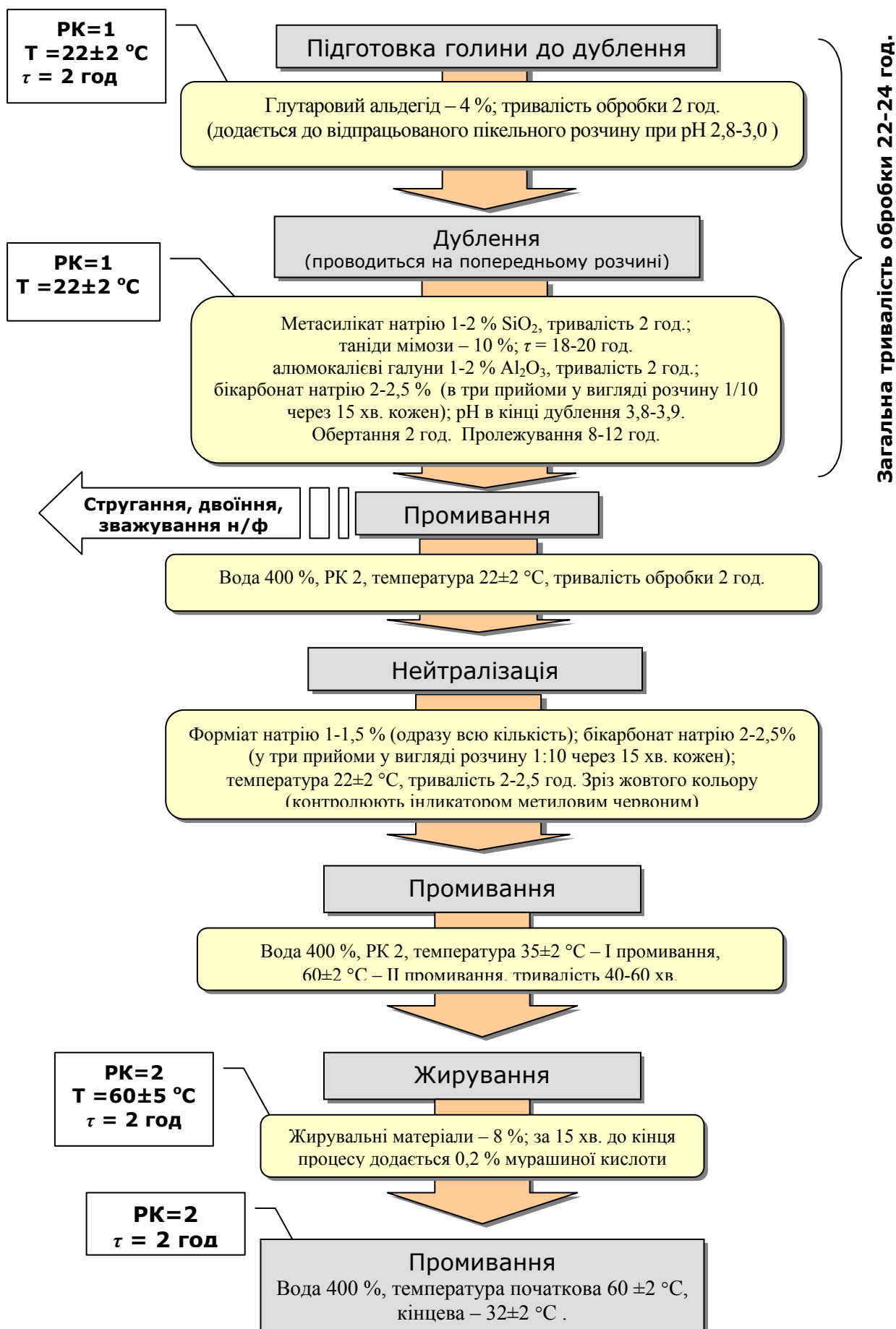


Рисунок 4.13 – Технологічна схема альдегідкремнійрослинноалюмінієвого дублення напівфабрикату

**Таблиця 4.7 – Фізико-хімічні властивості напівфабрикату,
отриманого за оптимізованою технологією
альдегідкремнійрослинноалюмінієвого дублення**

Спосіб обробки		Межа міцності при розтягуванні, МПа	Відносне видовження при напрузі 9,8 МПа, %	Масова частка, %				$T_{36}, ^\circ\text{C}$
Органічні дубильні речовини, %	Al_2O_3 , %			мінеральних речовин	речовин, що екстрагуються органічними розчинниками	сполук кремнію, SiO_2	сполук алюмінію, Al_2O_3	
Мімоза, 10	1	14,1	50,0	3,6	4,3	0,24	0,49	120
Мімоза, 5 Синтан, 5	1	13,5	54,0	3,7	4,4	0,26	0,48	112
Мімоза, 10	2	18,4	51,0	4,1	4,8	0,28	0,52	106
Тара, 10	2	12,4	58,0	3,9	4,4	0,31	0,50	111
Тара, 5 Синтан, 5	2	13,2	52,0	4,4	5,1	0,28	0,48	108
ОСХ, 2% Cr_2O_3		30,0	55,0	4,1	6,4	—	—	110
ГОСТ 3674-74		≥ 12	≥ 60	$\leq 7,0$	$\leq 8,0$	—	—	≥ 105

Примітка. Витрата, %: метасилікату натрію, SiO_2 – 1; глутарового альдегіду – 4; танідів – 10; вміст Cr_2O_3 в напівфабрикаті, який оброблявся ОСХ – 2,8 %

Дослідження впливу глутарового альдегіду на деформаційні властивості напівфабрикату (табл. 4.8) показали, що із збільшенням його витрати спостерігається зменшення величини загальної деформації при стисканні і зростання величини «миттєвої» еластичної деформації порівняно з аналогічними результатами для напівфабрикату, отриманого за типовою технологією. Це свідчить про збільшення кількості міцних поперечних зв'язків при

комбінованому дубленні, утворених за участю глютарового альдегіду.

Таблиця 4.8 – Деформаційні властивості напівфабрикату різних видів дублення

Показник		Голина	Танідне дублення	Витрата глютарового альдегіду при дубленні, %			
				альдегід-танідному		альдегід-хром-алюмінієвому	
				2	4	2	4
Загальна деформація при стискуванні, % початкової товщини		50,6	12,1	6,1	4,0	8,5	7,4
% загальної деформації при стискуванні	Миттєва еластична деформація	42,5	52,1	3,9	62,7	56,2	73,2
	Пружна післядія	55,7	28,1	93,3	23,9	34,7	12,7
	Залишкова деформація	1,8	19,8	2,7	13,3	9,06	14,09
Відносне видовження при напруженні 9,8 МПа, %		60,0	9,3	18,0	25,0	44	41
Межа міцності при розтягуванні, МПа		21,8	32,2	33,9	30,6	32,0	34,7
T_{36} , °C		60	88	95	96	91	93

Поряд з глютаровим альдегідом у технології безхромового дублення ортопедичних шкір для підготовки голини до обробки танідами замість сполук хрому використано сполуки фосфонію (THPS). Для розробки параметрів технології безхромового дублення із застосуванням сполук фосфонію у переддубильних процесах використали голину зі шкур овець товщиною 1,8-2,0 мм, отриману за типовою методикою для виробництва юхти лимарно-сідельної. Для основного дублення використали конденсовані таніди пірокатехінового (мімоза) або пірогалолового (тара) класів у кількості 5 % чи

ті, що гідролізуються (сумах) у кількості 10 % маси голини. Для підвищення гідротермічної стійкості шкір ТНПС-рослинного дублення проводили додаткову обробку сполуками алюмінію. Контрольний варіант передбачав попереднє хромування голини 0,5-0,7 % Cr_2O_3 , обробку хромованого напівфабрикату емульсіями жирів і основне дублення танідами мімози (10 %).

З результатів фізико-хімічних випробувань напівфабрикату ТНПС-рослинноалюмінієвого дублення (табл. 4.9) випливає, що у разі застосування танідів мімози доцільно використати 1 % Al_2O_3 для додаткової обробки, а у разі застосування танідів тари витрату сполук алюмінію доцільно збільшити до 2 % Al_2O_3 . Порівняно з контрольним варіантом напівфабрикат, оброблений ТНПС, має вище значення рН хлоркалієвої витяжки, що свідчить про менший вміст кислоти в структурі дерми. Це позитивно впливатиме на довговічність таких шкір при експлуатації та зберіганні.

Таблиця 4.9 – Властивості напівфабрикату фосфонійрослинно-алюмінієвого дублення

Дубильні матеріали			T_{36} , °C	Межа міцності при розтягуванні, МПа	Відносне видовження при розриванні, %	Вміст речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	рН хлоркалієвої витяжки
таніди, %	Al_2O_3 , %	Cr_2O_3 , %					
Мімоза, 5	1	—	115	12,4	86	7,9	6,3
	2	—	105	9,2	75	3,4	6,1
Тара, 5	1	—	106	5,6	80	9,8	5,8
	2	—	100	12,7	86	5,4	5,8
Мімоза, 10 (контрольний)	—	0,5	94	12,8	65	7,7	3,2
ГОСТ 1904-81			—	≥ 14	15-30	9-15	4,0-5,5

Результати досліджень фізико-механічних і гідротермічних характеристик напівфабрикату після штучного старіння показують, що застосування танідів сумаху для основного дублення після

обробки голини сполуками фосфонію забезпечує його стійкість до старіння (табл. 4.10). Стійкість до старіння визначали методом окиснення в системі іон міді – пероксид водню. Зразки шкір оброблялись протягом 10 діб 3 % розчином пероксиду водню, що містив $5 \cdot 10^{-4}$ М мідного купоросу.

Таблиця 4.10 – **Фізико-механічні властивості напівфабрикату, видубленого сумахом**

Дубильні матеріали		$T_{зв}, ^\circ\text{C}$	Межа міцності при розтягуванні, МПа	Відносне видовження при розриванні, %	Вміст речовин, що екстрагуються органічними розчинниками, %	рН хлоркалієвої витяжки
таніди, %	сполуки алюмінію, % Al_2O_3					
Сумах, 10	1,0	<u>84</u>	<u>13,4</u>	<u>68,5</u>	6,9	4,0
		51	6,7	100,0		
	2,0	<u>87</u>	<u>13,7</u>	<u>75,0</u>	6,0	3,8
		53	10,7	90,0		
	3,0	<u>96</u>	<u>13,7</u>	<u>78,5</u>	7,5	3,7
		50	—	—		
	5,0	<u>106</u>	<u>13,1</u>	<u>71,0</u>	7,3	3,6
		48	2,1	10,0		
	Контрольний: мімоза – 10; Cr_2O_3 – 0,7		<u>17,9</u>	<u>94,5</u>	8,9	4,3
			—	—		

Примітка: у чисельнику значення показника до штучного старіння, у знаменнику після нього

Зниження температури зварювання і межі міцності напівфабрикату після окиснення свідчить про часткове його роздублювання [39]. Температура зварювання дослідного напівфабрикату, для обробки якого використовували таніди сумаху, зменшилася в середньому на 45,2 %, що менше порівняно з напівфабрикатом контрольного варіанту обробки (67,9 %), на відміну від напівфабрикату, який оброблявся танідами мімози, де зниження температури зварювання становило 66,8 %. Вочевидь, це

пояснюється механізмом процесу дублення [40]. Збільшення кількості сполук алюмінію для обробки сприяє підвищенню температури зварювання напівфабрикату. Разом з тим його міцність після окиснення дещо знижується. Напевне це пояснюється збільшенням кількості вільної кислоти в структурі дерми, про що свідчить також зниження рН хлоркалієвої витяжки з 4,0 до 3,6. Напівфабрикат, для дублення якого використовувались таніди сумаху у кількості 10 % і сполуки алюмінію у кількості 2 % Al_2O_3 , після окиснення мав вищу межу міцності, порівняно з напівфабрикатом контрольного варіанту, що свідчить про вищу стійкість до окиснення.

Таким чином, спосіб обробки, який передбачає використання 2 % THPS для підготовки голини до дублення замість сполук хрому і основне дублення танідами мімози з витратою 5 % маси голини з додатковою обробкою сполуками алюмінію у кількості 1 % Al_2O_3 маси напівфабрикату, забезпечує отримання шкір з температурою зварювання 115 °C і пружно-пластичними властивостями, які не суперечать вимогам нормативно-технічної документації до лимарно-сідельних і протезних шкір. Застосування танідів сумаху дає можливість підвищити стійкість шкіри до старіння, хоча і вимагає додаткового коригування технологічних параметрів.

Технологія фосфонійрослинноалюмінієвого дублення успішно пройшла виробничі випробування в умовах дослідного цеху АТ «Чинбар» і впроваджена у виробництво. Для випробувань використали голину ялівки важкої товщиною 5-6 мм, отриману за діючою на підприємстві методикою. Температура зварювання голини становила 52 °C. Всі рідинні обробки здійснювались у підвісному барабані фірми «VALERO» (Італія) об'ємом 1 м³ при постійному його обертанні зі швидкістю 8-10 хв⁻¹.

Промивання виконується в два етапи по 20 хв. кожен при температурі 25 і 35-37 °C з витратою води по 150 % і сульфату амонію 0,3 і 0,5 % відповідно.

Знезолювання-м'якшення триває 1,5 год. при температурі 35 °C з витратою, %: води 80-100, сульфату амонію 4,0, препарату BIOCAL LN – 1. Контроль знезолювання органолептичний: залишається чіткий відбиток пальця на лицевій поверхні шкіри. Потім додається

ферментний препарат ENZIM VT-10 0,05 %, тривалість обробки 30 хв. Контроль м'якшення органолептичний: по відсутності ущільнення в місці згину голини.

Промивання проводиться при температурі 22 °С і РК 2. Загальна витрата води становить 600 %. Вода змінюється тричі через кожні 15 хв. обробки. рН води в кінці промивання становить 7,8.

Пікелювання здійснюється за дослідною технологією, яка на відміну від заводської передбачає використання тільки органічних кислот. Витрата матеріалів становить, %: води – 50, хлориду натрію – 5, мурашиної кислоти (техн.) – 1,8. Спочатку протягом 10 хв. голина обробляється сольовим розчином з густиною 1,055, потім додається 50 % кислоти, через 30 хв. – решта. Тривалість постійного обертання 4 год. Голина залишається на ніч у барабані з режимом обертання 5 хв. кожної години. рН відпрацьованого пікельного розчину 3,2-3,5. Пропікельованість голини повна при контролі зрізу індикатором бромкрезоловим зеленим.

Підготовка голини до рослинного дублення як за типовою, так і за методикою підприємства передбачає проведення хромування та емульсійної обробки. За розробленою технологією голини обробляється сполуками фосфонію.

Підготовка голини до дублення проводиться у відпрацьованому пікельному розчині протягом 2,5 год. Витрата сполук фосфонію становить 3,3 % технічного продукту. Дифузію сполук фосфонію в товщу дерми контролюють селеновим індикатором по жовтому забарвленню зрізу голини. Після цього підвищують рН робочого розчину до 5,2-5,5 бікарбонатом натрію у кількості 3,0 %, розведеним у воді 1/10 в три прийоми через 15 хв. кожен. Обертання 40 хв. Температура зварювання фосфонієвого напівфабрикату становить 72-76 °С. Далі здійснюється *віджимання* одержаного напівфабрикату до вмісту вологи 60 % і *стругання* на товщину готової шкіри 2,0-2,2 мм.

Рослинне дублення здійснюється при температурі 25 °С і РК 2 з витратою, %: води 200, рослинного дубителя мімоза 25 (спочатку додається 15 %, через 2 год. – решта). Тривалість обробки 24 год., з них 8 год. при постійному обертанні, решта часу обертання 5 хв.

кожної години обробки. Відпрацювання дубильного розчину 100 %. рН в кінці рослинного дублення 4,1.

Обробка алюмокалієвими галунами тривалістю 2 год. проводиться на новому розчині при температурі 22 °С з витратою води 200 і алюмокалієвих галунів 20 %. Після цього підвищується рН форміатом натрію 0,5 % до 4,0-4,1. Обертання триває ще 30 хв.

Після *пролежування* напівфабрикату проводиться його *жирування* за типовою методикою виробництва юхти лимарно-сідельної.

Оздоблення напівфабрикату передбачає сушіння на рамах до вмісту вологи 20-22 %, обробку на витягально-м'якшильній машині «Молліса» і підсушування у вільному стані. Отриманий напівфабрикат наповнений і м'який на дотик при збільшенні товщини до 2,8-3,0 мм, з приємним грифом і пришитим лицем, без відмину і пухлинуватості.

Після обрізання країв і вимірювання площі, проводились фізико-механічні випробування і хімічний аналіз напівфабрикату (табл. 4.11). З наведених даних випливає, що шкіри, отримані за дослідною технологією, за показниками пружно-пластичних властивостей і хімічного складу відповідають вимогам держстандарту. Однак вміст речовин, які екстрагуються органічними розчинниками, є дещо нижчим, хоча це не призвело до погіршення фізико-механічних властивостей шкіри.

Відпрацьовані розчини після обробки голини сполуками фосфонію і рослинноалюмінієвого дублення аналізували для визначення показників БСК-20 і ХСК, мг О₂/л. Відношення $БСК / ХСК \geq 0,35$ свідчить про високу здатність до біодеградації, $БСК / ХСК < 0,2$ – про нездатність речовин до біодеградації, а відношення $БСК / ХСК \geq 0,6$ – про можливість очищення стічних вод природнім шляхом, тобто шляхом самоочищення [41]. Для відпрацьованого фосфоніймісткого розчину відношення БСК / ХСК становить 0,49; а для дубильного рослинноалюмінієвого розчину 0,58 мг О₂/л. Такі високі значення цих показників для відпрацьованих розчинів свідчать про високу здатність використаних реагентів до біодеградації.

Таблиця 4.11 – Результати виробничих випробувань технології фосфонійрослинноалюмінієвого дублення для отримання протезних шкір

Показник	Технологія		ГОСТ 1904-82
	розроблена	діюча	
$T_{зв}$ напівфабрикату, °С	92	98	—
Товщина шкіри, мм	2,8–3,0	2,8	2,2-2,8
Межа міцності при розтягуванні, МПа	18,2	20,0	не менше 16,0
Відносне видовження, %:			
– при навантаженні 9,8 МПа	42,0	25,0	15,0-30,0
– при розриванні	69,0	—	—
Вміст, %:			
– вологи	15,8±0,5	12,2	11,0-17,0
– мінеральних речовин	2,4±0,2	—	—
– сполук хрому, Cr_2O_3	—	0,9	0,8-1,6
– речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	8,5±0,3	10,0	9,0-15,0
– загальних водовимивних речовин	3,4±0,3	4,0	не більше 5,0
Число продубу	40,9	50,0	30,0-50,0
pH хлоркалієвої витяжки	5,0	4,5	4,0-5,5
Гідротермічна стійкість, %	70,8	75,0	не менше 70

Примітка. Діюча технологія розроблена АТ «Чинбар» для виробництва юхти лимарно-сідельної

Упровадження у виробництво безхромової технології із застосуванням сполук фосфонію для підготовки голини до дублення дасть можливість не тільки виключити сполуки хрому з виробничого процесу, а й відмовитись від емульсійної обробки перед рослинним дубленням. Це сприятиме зменшенню витрати дорогих жирувальних матеріалів у виробництві шкіри на 2,5-3,0 %. Застосування органічних кислот для пікелювання замість сірчаної сприятиме зменшенню вмісту сульфатів у стічних водах, що разом із

відсутністю сполук хрому і меншою витратою жирувальних матеріалів підвищить ефективність біологічної очистки стічних вод [42]. Отримання шкіряної стружки в якій є сполуки фосфонію, але яка не містить сполук хрому, створить нові можливості для переробки колагенмістких відходів.

4.3 Порівняльний аналіз новітніх технологій комбінованого дублення шкіряного напівфабрикату

Розроблені технології органічно-мінерального дублення передбачають використання структуруючих реагентів, які взаємодіють на різних ієрархічних рівнях будови колагену шляхом утворення зв'язків різних типів, що суттєво впливає на фізико-хімічні характеристики шкіряних і хутрових матеріалів. Впровадження розроблених технологій забезпечить формування широкого асортименту шкіряних матеріалів з комплексом нових властивостей.

Підґрунтям для порівняльного аналізу розроблених технологій стали дослідження структурно-фазових перетворень колагену дерми при взаємодії з хімічними реагентами різної природи. Для дослідження зміни структури колагену на мезоскопічному рівні застосовано методи термогравіметрії (ТГА) та диференціально-скануючої калориметрії (ДСК), а на мікроскопічному рівні – скануючої електронної мікроскопії (СЕМ).

Для визначення ступеня структурування колагену дерми дубильними речовинами різної природи за допомогою методу ТГА досліджували процес термоокиснювальної деструкції напівфабрикату, який оброблявся сполуками фосфонію або глутаровим альдегідом чи солями хрому, рослинними дубителями та солями алюмінію і кремнію. Дослідження проводили з використанням деріватографа Q-1000 фірми «МОМ» (Угорщина) в інтервалі температур від 20 до 760 °С в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість підвищення температури становила 10 °С/хв., маса зразків –100 мг. ДСК-криві отримали в інтервалі температур від 0 до 250 °С при її лінійному

підвищенні зі швидкістю 2 °С/хв. на скануючому мікрокалориметрі ДСК-Д. Для мікроскопічних досліджень перетворень волокнистої структури колагену дерми при органічно-мінеральному дубленні використали скануючий растровий електронний мікроскоп SEM-106I, АТ «СЕЛМІ» (м. Суми, Україна).

Для досліджень використали дві групи зразків шкіри [43]. У першій групі підготовка до дублення здійснювалась сполуками фосфонію (THPS 2 %), після чого проводилось основне дублення:

- 1 – сполуками хрому (1 % Cr_2O_3);
- 2 – рослинноалюмінієве дублення (10 % танідів мімози, 1 % Al_2O_3);
- 3 – рослинне дублення (10 % танідів мімози) після хромування голини 0,5 % Cr_2O_3 – контрольний зразок (без THPS);
- 4 – рослинноалюмінієве дублення (10 % танідів тари і 2 % Al_2O_3);

У другій групі підготовка до дублення здійснювалась глутаровим альдегідом з витратою 4 %, основне дублення танідами і сполуками кремнію та алюмінію:

- 5 – танідів мімози 10 %, метасилікату натрію 1 % SiO_2 , алюмокалієвих галунів 1% Al_2O_3 ;
- 6 – танідів тари 10 %, метасилікату натрію 1% SiO_2 , алюмокалієвих галунів 2 % Al_2O_3 ;
- 7 – танідів мімози 5 %, синтану БНС 5 %, метасилікату натрію 1 % SiO_2 , алюмокалієвих галунів 1 % Al_2O_3 ;
- 8 – танідів тари 5 %, синтану БНС 5 %, метасилікату натрію 1 % SiO_2 , алюмокалієвих галунів 2 % Al_2O_3 .

З результатів досліджень напівфабрикату різних способів комбінованого дублення випливає, що способи органічно-мінерального дублення забезпечують формування термостабільної системи дубильних речовин в структурі колагену дерми, про що свідчить висока температура максимальної швидкості деструкції $T_{ми}$. При цьому вищу термостабільність має напівфабрикат, який оброблявся глутаровим альдегідом (табл. 4.12), порівняно з напівфабрикатом фосфонієвої обробки.

Найвище значення $T_{ми}$ має напівфабрикат, який оброблявся глутаровим альдегідом і танідами тари, що свідчить про більшу стійкість до термодеструкції. Вище T_n спостерігається для напівфабрикату, який оброблявся глутаровим альдегідом і танідами мімози ($T_n = 70$ °C). Для цього ж варіанта характерна досить низька втрата маси зразка за температури максимальної швидкості деструкції ($\Delta m_{T_{ми}} = 34,8$ %). Однак, очікуваної кореляції між отриманими термічними характеристиками колагену й $T_{зв}$ напівфабрикату не спостерігається. Так, зразок № 3 контрольного варіанта обробки має значення $T_{ми}$ 317 °C, при цьому температура зварювання напівфабрикату 94 °C. А напівфабрикат альдегід-танідно-алюмінієвого дублення має набагато вищу температуру зварювання 120 °C при $T_{ми}$ 316 °C. Це ймовірно вказує на термічну стабільність системи дубильних речовин. Застосування як глутарового альдегіду, так і сполук фосфонію замість сполук хрому для підготовки голини до рослинноалюмінієвого дублення забезпечує отримання більш упорядкованої структури колагену дерми в результаті формування сітки поперечних, насамперед ковалентних, зв'язків у міжфазному просторі [44].

Таблиця 4.12 – Основні параметри термічних перетворень видубленого напівфабрикату

Варіант	T_n , °C	T_k , °C	$T_{ми}$, °C	$\Delta m_{T_{ми}}$, %
1	48	638	295	42,8
2	58	680	313	38,1
3	62	680	317	32,3
4	55	719	306	34,4
5	70	730	316	34,8
6	55	655	321	38,7
7	60	647	311	35,9
8	55	667	320	38,3

Дублення танідами мімози після обробки голини глутаровим альдегідом забезпечує формування менш гетерогенної, тобто більш однорідної, структури колагену дерми внаслідок утворення просторових ді-, три-, полімерних структур в результаті взаємодії глутарового альдегіду з колагеном дерми. Наявність гнучких рухомих зв'язків, які утворились в результаті дублення глутаровим

альдегідом і танідами тари може зумовлювати нижчу температуру і водночас вищу ентальпію плавлення колагену дерми (табл. 4.13).

Обробка напівфабрикату як глутаровим альдегідом, так і сполуками фосфонію для підготовки голини до рослинного дублення забезпечує формування мікроструктури з рівномірним, помірно щільним розташуванням достатньо повних пучків колагенових волокон (рис. 4.14), зі щільно «пришитим» сосочковим шаром і лицевою поверхнею завдяки рівномірній дифузії танідів у товщу дерми.

Таблиця 4.13 – Термодинамічні характеристики процесу плавлення колагену дерми

Варіант	$T_{\max}, ^\circ\text{K}$	$C_{p_{\max}}, \text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$	$\Delta H, \text{кДж/кг}$
1	403	9,26	586,9
2	393...403	7,14...7,28	352,8
3	403	6,77	281,3
4	393...398	10,83...10,75	508,8
5	403	8,27	469,8
6	398	11,26	583,1
7	398	10,01	461,3
8	398	10,77	606,1

Порівняльний аналіз розроблених технологій проводився з урахуванням таких експлуатаційних властивостей шкіряного напівфабрикату, як стійкість до дії поту та окиснення, які є одними з найважливіших характеристик якості взуттєвих матеріалів, передусім шкір ортопедичних, підкладкових, підошовних та устілкових.

У процесі експлуатації взуття його внутрішні деталі (устілка та підкладка) підлягають комплексу механічних навантажень з одночасною дією поту, тепла, вологи і мікроорганізмів [45]. Велика частина речовин, які входять до складу поту, є поживним середовищем для бактерій, що призводить до мікробіологічної деструкції матеріалів. Найбільш суттєвими пошкодженнями, що виникають здебільшого під дією поту, є тріщини і усадка шкіри за площею, оскільки вони можуть викликати повне її руйнування. Одночасна дія поту, тепла, вологи, мікроорганізмів і деформації стискування, а також багаторазового зволоження і висушування

викликає старіння шкіри, що при тривалому зберіганні зумовлено передусім дією кисню повітря [46].

Порівнювальний аналіз технологій органічно-мінерального дублення щодо визначення стійкості напівфабрикату до зовнішніх впливів показав, що шкіряні матеріали комбінованого дублення, отримані із застосуванням глутарового альдегіду чи сполук фосфонію [47] у підготовчих процесах, мають високу стійкість до дії поту та старіння.

Для визначення потостійкості напівфабрикату дослідні та контрольні зразки обробляли штучним потом такого складу, г/л: хлорид натрію – 20; карбонат амонію – 0,8; гідрофосфат натрію – 0,2; сечовина – 24; молочна кислота (50 %) або гідроксид натрію до рН=7,6-7,8. Витрати штучного поту становили близько 100 мл на 100 см² напівфабрикату. Дослідні та контрольні зразки обробляли штучним потом 24 год. (з них 8 год. – в сушильній шафі при температурі 40 °С, 16 год. – за нормальних умов). Потім зразки виймали з розчину і сушили 24 год. (з яких 8 год. – в сушильній шафі при температурі 40 °С, 16 год. – за нормальних умов). Обробку дослідних та контрольних зразків проводили таким чином п'ять разів. Після кожного періоду обробки вимірювали площу, товщину в п'яти точках, визначались фізико-механічні та хімічні показники, а також визначили T_{ze} напівфабрикату після третього періоду та в кінці обробки. Для кожного зразка визначався комплекс

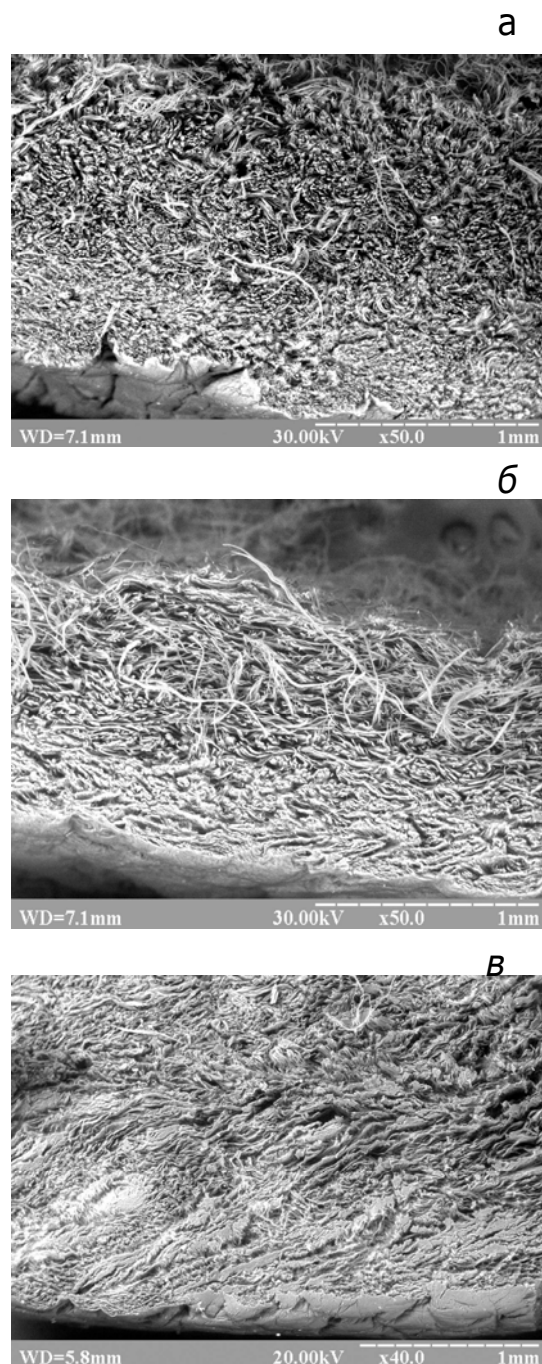


Рисунок 4.14 – Мікроструктура дерми після обробки танідами мімози та: а) глутаровим альдегідом; б) сполуками фосфонію; в) сполуками хрому

фізико-механічних властивостей (табл. 4.14). Стійкість до дії поту і окиснення визначалась за відношенням умовного модуля пружності, кг/см², зразка після обробки штучним потом, до умовного модуля пружності, кг/см², зразка шкіри після обробки дистильованою водою, %, а стійкість до окиснення за зміною термостійкості зразків напівфабрикату.

Таблиця 4.14 – Властивості напівфабрикату після обробки штучним потом і окиснення

Показники	Варіант							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$T_{36}, ^\circ\text{C}$	<u>106</u> 95	<u>94</u> 87	<u>96</u> 85	<u>90</u> 85	<u>105</u> 88	<u>111</u> 85	<u>112</u> 90	<u>108</u> 90
$\Delta T_{36} \%$, після: дії поту	10,1	7,4	11,4	5,5	16,1	23,4	19,6	16,6
окиснення	—	47,9	47,1	40,4	54,3	47,7	55,3	47,2
Межа міцності при розтягуванні, МПа	<u>10,1</u> 7,7	<u>12,4</u> 8,0	<u>9,8</u> 8,2	<u>10,3</u> 7,6	<u>9,9</u> 6,6	<u>9,8</u> 6,7	<u>10,0</u> 6,2	<u>10,9</u> 8,2
Видовження при розриванні, %	<u>85</u> 80	<u>101</u> 64	<u>97</u> 61	<u>94</u> 89	<u>101</u> 82	<u>82</u> 95	<u>13,5</u> 7,5	<u>13,2</u> 9,8
Потостійкість, %	51,5	95,8	62,7	66,6	71,5	68,3	102,4	69,7
Стійкість до окиснення, %	—	13,7	33,6	38,8	13,1	55,1	15,0	54,1

Примітки:

1. У чисельнику значення показника до обробки, у знаменнику – після обробки;
2. Підготовка голини до рослинного дублення здійснювалась для варіантів 2, 4 сполуками фосфонію (2 %); для варіантів 5- 8 – глутаровим альдегідом (4 %);
3. Варіанти 2, 5, 7 обробляли із залученням танідів мімози, інші – танідів тари

Встановлено [48], що при окисненні напівфабрикату знижується його температура зварювання і межа міцності, що свідчить про часткове роздублювання. Після обробки шкір штучним потом помітно знижується температура зварювання напівфабрикату. Якщо для напівфабрикату, обробленого глутаровим альдегідом, зниження температури зварювання становить у середньому 18 %, то для

напівфабрикату, який оброблявся сполуками фосфонію, зниження температури зварювання становить усього 8 %, що набагато менше ніж для традиційних варіантів обробки ($\Delta T_{зв} = 10-11$ %). До того ж після обробки штучним потом напівфабрикат стає жорстким, що підтверджується зниженням його відносного видовження при розриванні.

Напівфабрикат дослідних варіантів обробки не залежно від способу підготовки голини до дублення після обробки штучним потом мав меншу усадку за площею або не мав її взагалі, ніж напівфабрикат контрольного варіанта обробки. Подібна картина спостерігається і при визначенні товщини дослідних і контрольних зразків. Потостійкість усіх дослідних зразків напівфабрикату вища ніж контрольного зразка.

Наявність процесу роздублювання внаслідок обробки штучним потом підтверджується результатами визначення вмісту сполук хрому в напівфабрикаті традиційної обробки (варіанти 1, 3). Для напівфабрикату хромового методу дублення зменшення вмісту Cr_2O_3 становить 38 %, а для юхти лимарно-сідельної ця величина значно менша і становить 33 %. Зразок напівфабрикату хромового методу дублення після перебування протягом 1 доби в розчині перекису водню майже повністю деструктував, через це температуру зварювання зразка не визначили.

Стабільніші властивості у часі показує напівфабрикат, для дублення якого було використано таніди тари і сполуки кремнію та алюмінію. Після окиснення цей напівфабрикат мав межу міцності вищу (у середньому 4,3 МПа), ніж контрольного варіанта обробки (3,3 МПа). Вочевидь, це пояснюється механізмом процесу дублення. Органічне дублення за участю рослинних дубителів, у тому числі мімози, відбувається за рахунок утворення водневих зв'язків з позитивно зарядженими функціональними групами білка, переважно з аміногрупами бокових ланцюгів лізину та аргініну і частково за участю пептидних груп. Такі зв'язки виявляються нестійкими до окиснювального руйнування. У процесі комбінованого органічно-мінерального дублення за участю танідів тари утворюються зв'язки різних типів – водневі, ковалентні, які здатні краще протидіяти

окисненню, що позначається на стабільності властивостей шкір у процесі зберігання.

Вплив окиснення на зміну структури колагену дерми визначали за допомогою термогравіметричного аналізу [49]. З отриманих результатів зробили висновок про те, що природне старіння шкіри є результатом спільної дії двох процесів, один з яких пов'язаний з руйнуванням зв'язків між структурними елементами колагену дерми,

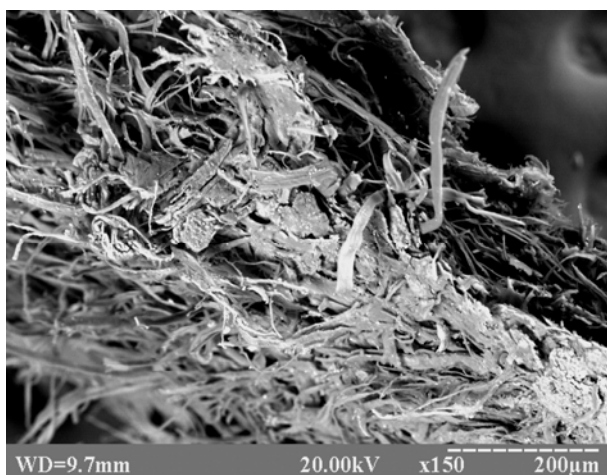
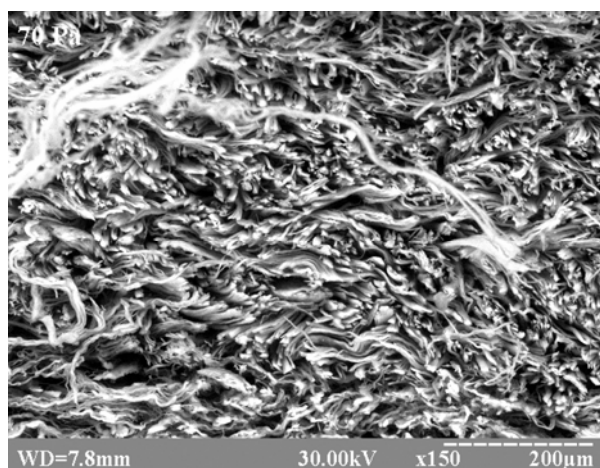


Рисунок 4.15 – Шкіра альдегід-кремнійрослинноалюмінієвого дублення до (а) та після (б) окиснення

що утворились в результаті процесу дублення, а другий – з розщепленням макромолекул колагену в результаті гідролітичних процесів з подальшим окисненням новоутворених низькомолекулярних сполук. Зниження температури зварювання може бути наслідком як роздублювання шкір у результаті окиснення органічних дубильних речовин, так і в результаті часткового гідролізу колагену.

Зміни у структурі колагену дерми на мезоскопічному рівні після окиснення позначились на мікроструктурі дерми (рис. 4.15). Вона стала щільнішою, пучки колагенових волокон втратили чіткі контури, проміжки між пучками колагенових волокон зменшилися, а подекуди і зовсім зникли, з'явилися ознаки процесу желатинізації, пов'язаного з утворенням низь-

комолекулярних сполук внаслідок пошкодження шкіри.

Таким чином, розроблені безхромові технології альдегідкремнійтанідноалюмінієвого і фосфонійтанідноалюмінієвого дублення порівняно з технологією хромового чи хромрослинного дублення не

тільки забезпечують необхідні фізико-хімічні характеристики напівфабрикату, але й широкий комплекс його експлуатаційних властивостей, зокрема гідротермічну стійкість, опір до дії поту і окислювачів, завдяки використанню танідів, які гідролізуються з попередньою підготовкою як глутаровим альдегідом, так і сполуками фосфонію.

4.4 Технології та властивості хутрових матеріалів спеціального призначення

Розробка технологій безхромового дублення або зі зменшеною витратою сполук хрому досить актуальна і в хутровому виробництві. На споживчому ринку сьогодні користуються підвищеним попитом хутрові вироби побутового та медичного призначення. До них належать килими, ковдри, чохли для сидінь автомобілів, а також комплекти для новонароджених, постільна білизна для лежачих хворих, підстилки для домашніх тварин. Хутрова овчина медичного призначення може використовуватись у двох напрямках:

- вироби з хутрової овчини для людей з обмеженими можливостями руху та лежачих хворих [50] з метою зменшення ризику виникнення пролежнів;
- пов'язки з хутрової овчини для лікування хвороб суглобів, зокрема при лікуванні хвороб колін, ліктів, щиколоток. При цьому терапевтичний ефект досягається завдяки фіксації суглобів, їх захисту від зовнішніх впливів та збереженню постійної температури тіла.

Використання системного підходу до проблеми формування комплексу необхідних споживчих властивостей хутрової овчини медичного призначення дає можливість виділити ряд аспектів при розробці новітніх технологій переробки хутрових шкур. По-перше, ретельний відбір сировини за типом, довжиною і тониною шерсті та способом її механічного оздоблення, які є важливою складовою терапевтичного ефекту овчини. По-друге, медичні хутрові вироби мають відповідати підвищеним вимогам до властивостей, які забезпечують високі експлуатаційні характеристики волосяного

покриву, його стійкість до дії деяких агресивних середовищ та мікроорганізмів, а також гігієнічність, екологічність виробів та зручність догляду за ними. По-третє, при виборі хімічних матеріалів для обробки хутрового напівфабрикату медичного призначення важливо врахувати їх екологічну безпеку для здоров'я споживача.

Типовою методикою обробки хутрової овчини передбачається проводити процес дублення з витратою сполук хрому 1,5 г/л Cr_2O_3 . При цьому температура зварювання повинна досягати щонайменше 73 °С. У разі фарбування овчини кислотними барвниками передбачається збільшення витрати сполук хрому до 3,5 г/л Cr_2O_3 для досягнення температури зварювання 90 °С, що недостатньо для хутрової овчини, призначеної для медичних підстилок. Крім того, не забезпечується формування достатньої стійкості шкірної тканини та волосяного покриву до зовнішніх впливів. Отже, обробляти овчини медичного та побутового призначення за типовою технологією недоцільно.

У зв'язку з цим створено нові технологічні моделі в технології виробництва хутрового напівфабрикату, які забезпечують отримання заданих властивостей хутрових виробів.

Для розробки технології комбінованого дублення овчин підвищеної термостійкості використовували шкури овець напів-грубошерстних порід мокросоленого способу консервування. Гістологічна будова шкірної тканини напівгрубошерстної овчини характеризується відсутністю чіткої межі між сосочковим і сітчастим шарами, оскільки у зоні розташування цибулин і коренів волосу відбувається поступове зменшення товщини пучків колагенових волокон, що забезпечує достатньо міцний зв'язок між сосочковим і сітчастим шарами дерми.

Для формування споживчих властивостей хутрових овчин медичного призначення з урахуванням технологічних, економічних та екологічних вимог передбачається застосування способів дублення зі зниженою витратою сполук хрому або без хромових, при цьому сполуки хрому частково можна замінити сполуками алюмінію чи кремнію [51], а для надання овчинам стійкості до дії поту та прання застосувати попереднє дублення глутаровим альдегідом.

Витрата глютарового альдегіду становила від 2 до 4 г/л в розрахунку на чистий продукт при РК 8 за температури 38-40 °С. Дублення проводили мінеральними дубителями при витраті, г/л: сполук хрому – 0,75-7,5 Cr_2O_3 ; сполук алюмінію – 1-2 Al_2O_3 . Загальна тривалість обробки становила 22-24 год.

Відповідно до ГОСТ 4661-76 «Овчина меховая выделанная» межа міцності хутрової овчини має бути не менше 9,8 МПа, а відносне видовження при такому навантаженні не менше 30 %. Тобто за витрати хромового дубителя ($B_{Cr_2O_3}$) щонайменше 2,5 г/л можна отримати овчини, які задовольняють вимогам стандарту за пружно-пластичними властивостями і температурою зварювання (рис. 4.16, табл. 4.15).

Встановлено, що суттєве підвищення температури зварювання і формування необхідних пружно-пластичних властивостей хутрової овчини пояснюється оптимальним співвідношенням солей хрому і алюмінію 1,25/1,0, як це пропонується за розробленою технологією.

Для отримання хутрової овчини з високою температурою зварювання та враховуючи підвищені експлуатаційні вимоги до виробів медичного призначення сполуки хрому частково замінили сполуками кремнію, обробка якими підвищує стійкість волосу до звалювання і тертя, сприяє збереженню виробами привабливого зовнішнього вигляду при експлуатації в несприятливих умовах. Подібні зміни відбуваються в результаті активної взаємодії кератину шерсті з хімічними реагентами різної природи, внаслідок якої можуть утворюватись складні хімічні комплекси зі сполуками металів.

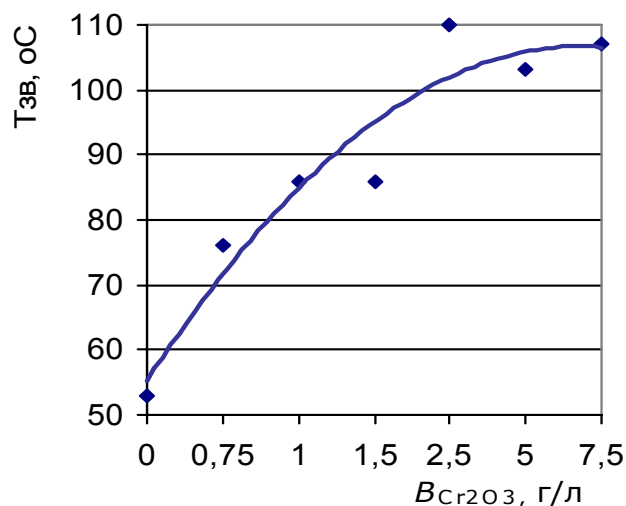


Рисунок 4.16 – Залежність температури зварювання овчини від витрати сполук хрому

Таблиця 4.15 – Фізико-хімічні властивості хутрової овчини

Показник	Варіант					
	1	2	3	4	5	6
Витрата сполук хрому, г/л Cr_2O_3	0,75	1,0	1,5	2,5	5,0	7,5
Температура зварювання, °C	80	86	89	110	103	107
Межа міцності при розтягуванні, МПа	11,6	7,8	9,7	12,5	10,5	12,3
Відносне видовження, %:						
– при напруженні 4,9 МПа	86,0	68,0	73,0	106	98	64
– при розриванні	109	70	77	125	114	76
Вміст, %:						
– мінеральних речовин	2,2	4,1	4,5	5,1	5,5	6,6
– сполук хрому, Cr_2O_3	0,3	0,4	0,8	2,8	2,4	2,4
– речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	7,9	8,6	9,7	14,3	13,6	15,2
– загальних водовимивних речовин	1,5	6,4	8,8	9,6	6,5	10,9
pH водної витяжки	3,8	4,0	3,7	3,7	3,9	3,8

Примітка. У всіх варіантах витрата алюмокалієвих галунів 2 г/л Al_2O_3 , глутарового альдегіду – 4,0 г/л

Оскільки кератин волосу під дією різних хімічних реагентів може окиснюватись, відновлюватись чи гідролізуватись, кислотна і лужна ємності кератину волосу на різних стадіях технологічних процесів будуть змінюватись. Кислотну і лужну ємності волосу визначали за кількістю поглинутого волосом 0,1 н розчину кислоти чи лугу, як різницю між титруванням аліквотної частини початкового розчину і розчину після обробки наважки волосу протягом відповідно 48 і 24 год. при звичайній температурі (табл. 4.16).

Збільшення як кислотної, так і лужної ємності кератину волосу видубленого хутрового напівфабрикату, може пояснюватись тим, що під час тривалого процесу пікелювання-дублення в кислому середовищі зменшується щільність коркового шару волосу внаслідок часткової деструкції міжволоконних речовин, що протікає одночасно з процесом структурування кератину. Це призводить до підвищення проникності волосу для хімічних реагентів, і, як наслідок, до збільшення кислотної і лужної ємності. Наведені дані свідчать про те, що в процесі пікелювання збільшується кислотність волосу в результаті взаємодії кислоти з вільними аміногрупами макромолекул

білка. При цьому кислотна ємність зменшується до 2,4-2,8 мекв/г, а лужна збільшується до 5,0-8,8 мекв/г. Під час дублення при взаємодії з глутаровим альдегідом відбувається процес структурування кератину, через що кислотна і лужна ємність кератину зменшуються.

Таблиця 4.16 – Кислотна і лужна ємність волосу овчини комбінованого дублення

Вид обробки	Ємність волосу овчини після дублення, мекв/г			
	альдегідхром-алюмінієвого		Альдегідкремнійхром-алюмінієвого	
	кислотна	лужна	кислотна	лужна
До / після пікелювання	3,2 / 2,4	1,6 / 5,0	3,2 / 2,8	1,6 / 8,8
Дублення:				
глутаровим альдегідом	0,9	3,1	2,4	6,0
сполуками:				
кремнію	—	—	5,8	6,4
хрому	0,4	2,1	5,2	10,7
алюмінію	6,5	5,3	4,5	10,6

Після обробки овчини сполуками хрому внаслідок взаємодії з поліпептидами кератину структура останнього збагачується функціональними групами кислотного характеру, що зумовлює підвищення його лужної ємності. Збільшення кислотної ємності кератину після дублення сполуками кремнію можна пояснити тим, що в результаті такої взаємодії кератин збагачується функціональними групами лужного характеру, наприклад ОН. Тобто внаслідок органічно-мінерального дублення хутрової овчини частина дубильних сполук поглинається і зв'язується кератином волосу з утворенням хімічних зв'язків різних типів, що позитивно впливає на міцність волосу, стійкість до звалювання і тертя.

Для поліпшення фізико-хімічних властивостей хутрового напівфабрикату та інтенсифікації процесу дублення поряд з алюмокалієвими галунами як сполуки алюмінію використали алюмінієвий дубитель *Lutan* (BASF, Німеччина), який має основність 50 %, містить 16 % Al_2O_3 , а для маскування застосували препарат *Bascal S* (BASF, Німеччина), що являє собою суміш аліфатичних дікарбонових кислот. Встановлено [52], що застосування препарату

Bascal S як маскувальних речовин в кінці процесу пікелювання або на початку дублення поліпшує зв'язування сполук хрому і сприяє підвищенню T_{36} напівфабрикату.

Попереднє дублення хутрової овчини проводили в баркасі на відпрацьованому пікельному розчині з додаванням мурашиної кислоти, поверхнево-активних речовин, жирової емульсії аніон-активних матеріалів і глутарового альдегіду 4 г/л в розрахунку на технічний продукт при РК 8 за температури 38-40 °С. Через 2 год. проводили *основне дублення-жирування*. Для цього додавали попередньо нейтралізований метасилікат натрію 2 г/л SiO_2 , через 2 год. – хромовий дубитель 1,5-2,5 г/л Cr_2O_3 , ПАР і жирову емульсію аніон-активних матеріалів, а ще через 2 год. – сполуки алюмінію 2-2,5 г/л Al_2O_3 . Тривалість обертання 2 год. Для підвищення основності додавався форміат і бікарбонат натрію (розведений водою 1/10 в три прийоми), відповідно 2 і 1 г/л. Загальна тривалість обробки 22-24 год. рН дубильного розчину в кінці дублення – 3,8-4,0. Як контрольний варіант використали хутрову овчину, оброблену за типовою методикою.

Овчини для підстилок повинні мати не тільки підвищену термостійкість, а й стійкість до дії поту, сечі і прання. Оскільки за температури 70 °С гине більшість бактерій, патогенних мікроорганізмів, вірусів, для дезінфекції овчин достатньо 6 хв. прання за температури 80 °С та 9 хв. прання за температури 60 °С із застосуванням спеціальних бактерицидних засобів [53]. Якщо овчини використовуються у лікуванні інфекційних хворих, їх потрібно прати окремо від інших. Стійкість хутрової овчини до прання визначали за зміною температури зварювання і фізико-хімічних характеристик напівфабрикату після п'ятикратного прання впродовж 10 хв. за температури 60 °С із застосуванням неіоногенних ПАР, ретельного промивання водою і висушування (табл. 4.17).

Під час прання відбувається вилучення зі шкірної тканини овчини мінеральних речовин, у тому числі дубителів, речовин, які екстрагуються органічними розчинниками тощо. Це призводить до

зміни температури зварювання та фізико-механічних характеристик хутрової овчини.

Таблиця 4.17 – Вплив прання на властивості хутрової овчини

Показник	Варіант обробки				
	1	2	3	4	Конт- рольний
Сполуки хрому, г/л Cr_2O_3	2,5	2,5	1,5	1,5	1,5
Lutan, г/л Al_2O_3	2,0	—	2,5	—	—
Алюмокалієві галуни, г/л Al_2O_3	—	2,0	—	2,5	—
Bascal S, г/л	0,5	—	0,5	—	—
Метасилікат натрію, г/л SiO_2	—	—	2,0	2,0	—
Температура зварювання, °C	<u>107</u>	<u>105</u>	<u>112</u>	<u>110</u>	<u>90</u>
	97	95	105	106	78
Межа міцності при розтягуванні, МПа	<u>13,7</u>	<u>12,5</u>	14,1	<u>10,8</u>	<u>11,6</u>
	15,7	15,4	15,7	14,3	8,5
Видовження при навантаженні 4,9 МПа, %	<u>86,0</u>	<u>106</u>	72,0	<u>110,0</u>	<u>46,0</u>
	75,0	112	64,0	73,0	32,0
Видовження при розриванні, %	<u>111,0</u>	<u>125</u>	<u>102,0</u>	<u>132,0</u>	<u>81,0</u>
	97,0	125	91,0	116,0	75,0
Стійкість до прання, %	114,5	123,2	111,3	132,4	73,2
Вміст, %	<u>6,8</u>	<u>5,1</u>	6,1	<u>6,7</u>	<u>3,6</u>
	5,0	3,8	4,7	3,3	2,2
– сполук хрому, Cr_2O_3	<u>2,7</u>	<u>2,6</u>	<u>1,8</u>	<u>1,2</u>	<u>0,54</u>
	2,0	1,4	0,8	0,7	0,38
– сполук алюмінію, Al_2O_3	<u>3,2</u>	<u>2,2</u>	<u>2,6</u>	<u>3,9</u>	—
	2,5	1,7	1,3	1,8	—
– сполук кремнію, SiO_2	—	—	<u>1,09</u>	<u>0,82</u>	—
	—	—	0,52	0,47	—
– речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	<u>9,9</u>	<u>12,3</u>	<u>12,4</u>	<u>12,8</u>	<u>11,7</u>
	6,6	9,7	10,3	7,9	7,4
pH водної витяжки	<u>4,5</u>	<u>4,2</u>	<u>4,2</u>	<u>4,0</u>	<u>3,8</u>
	4,2	3,5	3,8	3,6	3,6

Примітка. У числівнику значення показника до прання, у знаменнику – після

Після прання спостерігається зменшення еластичності шкірної тканини, збільшується її жорсткість, що позначається на межі міцності при розтягуванні. Однак, овчина всіх дослідних варіантів

обробки має вищу стійкість до прання ніж овчина контрольного варіанта. Та якщо зміни фізико-механічних характеристик хутрової овчини не виходять за межі допустимих за нормативно-технічною документацією, то зниження температури зварювання хутрової овчини, призначеної для медичних виробів, більш як на 5 °C недопустиме. Цьому критерію відповідає технологія альдегід-кремнійхромалюмінієвого дублення із застосуванням алюмокалієвих галунів як сполук алюмінію, і метасилікату натрію, як сполук кремнію (рис. 4.17). Враховуючи значення температури зварювання, фізико-хімічні характеристики овчини, її стійкість до прання та екологічні вимоги, як оптимальний вибраний спосіб обробки, що передбачає витрату, г/л: глутарового альдегіду – 4, сполук кремнію – 2,0 SiO_2 , сполук хрому – 1,5 Cr_2O_3 , алюмокалієвих галунів – 2,5 Al_2O_3 г/л [54].

Розроблену технологію можна зарахувати до екологічно орієнтованих, оскільки витрата сполук хрому зменшується вдвічі порівняно з типовою технологією отримання хутрових овчин підвищеної термостійкості. При цьому температура зварювання хутрової овчини на 25 °C вища.

На відміну від хутрової овчини, призначеної для виготовлення підстилок, до хутрової овчини для виготовлення пов'язок на колінні та ліктьові суглоби висуваються дещо інші вимоги. Оскільки експлуатація пов'язок на суглоби не передбачає прання, то до термостійкості такої хутрової овчини підвищені вимоги не висуваються. Насамперед, хутрові овчини для виготовлення пов'язок повинні мати високі формоутворюючі властивості, бути достатньо міцними, м'якими, але не тягучими. Для надання хутровому напівфабрикату формоутворюючих властивостей застосували рослинне дублення [55], а стійкість до дії поту забезпечувалась глутаровим альдегідом при основному дубленні рослинними дубителями окремо чи разом зі сполуками алюмінію. Найвищу температуру зварювання 85 °C має напівфабрикат хутрової овчини, оброблений сполуками алюмінію у кількості 2 г/л Al_2O_3 при витраті танідів 15 і глутарового альдегіду 4 г/л відповідно.

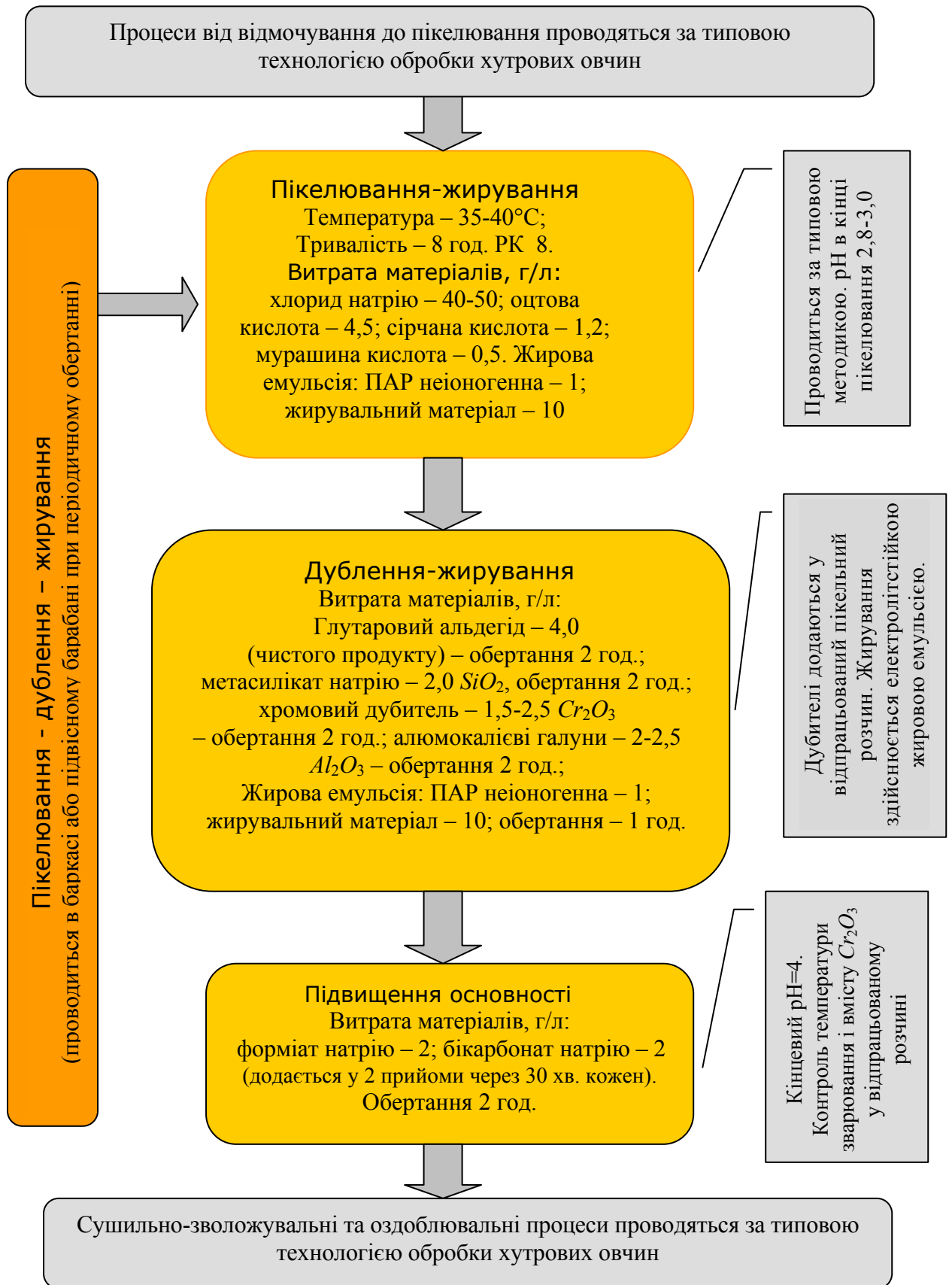


Рисунок 4.17 – Технологічна схема альдегід-кремній-хром-алюмінієвого дублення хутрової овчини для підстилок

Порівняльну характеристику розроблених технологій для хутрової овчини медичного призначення наведено в табл. 4.18. З наведених даних випливає, що фізико-хімічні характеристики отриманого напівфабрикату, за винятком вмісту сполук хрому, відповідають вимогам нормативно-технічної документації до овчини хутрової. Згідно з вимогами держстандарту, вміст сполук хрому в шкірній тканині хутрової овчини повинен бути не більше 1,8 % за витрати сполук хрому 1,5 г/л Cr_2O_3 , що передбачається за типовою технологією для досягнення температури зварювання щонайменше 70 °С. Вищий вміст сполук хрому, ніж вимагається за держстандартом, пояснюється потребою досягнення температури зварювання щонайменше 110 °С.

Таблиця 4. 18 – Порівняльна характеристика технологій виробництва хутрової овчини медичного призначення

Показник	Технологія дублення		ГОСТ 4661-76
	альдегід-кремнійхром-алюмінієвого	альдегідтанідно-алюмінієвого	
T_{36} , °С	110	85	≥ 70
Межа міцності при розтягуванні, МПа	12,5	9,8	$\geq 9,8$
Відносне видовження, % – при навантаженні 4,9 МПа	106	81	≥ 30
– при розриванні	125	86	—
Вміст, %:			
– вологи	13,0	11,5	≤ 14
– мінеральних речовин	5,1	5,1	$\leq 8,0$
– сполук хрому, Cr_2O_3	2,8	—	0,8-1,8
– речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	14,3	5,3	10-20
– вміст загальних водовимивних речовин	9,6	3,6	—
рН водної витяжки	4,0	4,0	4,0-7,5

Отже, кожна з розроблених технологій може бути використано для виробництва хутрових овчин різного медичного призначення [56]. Упровадження розроблених технологій у виробництво забезпечить отримання продукції нового асортименту, що розширить можливості вітчизняної медицини у лікуванні та реабілітації хворих.

Таким чином, розроблені на підставі уточнених механізмів взаємодії колагену дерми з дубителями різної природи сучасні ресурсозберігаючі технології переробки шкур тварин на хутро та шкіру дають можливість ефективно використовувати шкіряно-хутрову сировину та розширити асортимент готових шкір та хутра. Встановлені механізми формування та стабілізації властивостей шкірної тканини та волосяного покриву під час різних обробок забезпечують отримання хутрового і шкіряного напівфабрикату із заданими властивостями, а також надають можливість коригувати споживчі властивості шкіри та хутра залежно від кон'юнктури ринку.

Обробка голини глютаровим альдегідом чи сполуками фосфонію для підготовки до рослинного дублення забезпечує:

- формування стійкості шкіри до дії поту, прання і окиснення під час старіння у разі застосування для основного дублення танідів, що гідролізуються;
- підвищення гідротермічної стійкості колагену дерми у разі застосування для основного дублення танідів, що конденсуються.

За масової частки глютарового альдегіду в дубильній композиції від 32 до 35 % забезпечується формування термостабільних мінерально-органічних дубильних комплексів у міжфазному просторі колагену дерми, що зумовлює ефективне зв'язування дубильних сполук з колагеном і сприяє формуванню комплексу поліпшених властивостей шкіри та хутра (стійкості до дії поту, прання і окиснення).

Дублення голини сполуками кремнію після попередньої обробки глютаровим альдегідом запобігає їх надлишковій фіксації, що забезпечує отримання шкіри та хутра з необхідними пружно-пластичними властивостями.

Застосування під час хромового дублення хітозану забезпечує ефективну взаємодію сполук хрому з колагеном дерми через підвищення ступеня структурування останнього, що сприяє отриманню шкіри з вищою температурою зварювання, з необхідними пружно-пластичними властивостями, зі зменшеною в 1,5-2 рази витратою сполук хрому.

Зменшення вдвічі витрати хромового дубителя в результаті застосування глутарового альдегіду, сполук алюмінію і кремнію забезпечить отримання хутрового напівфабрикату з високою гідротермічною стійкістю порівняно з типовою технологією. При цьому температура зварювання овчини на 25 °C вища.

Розроблені технології комбінованого органічно-мінерального дублення мають такі переваги [57]:

- застосування органічних речовин для підготовки голини до дублення сприяє зменшенню вмісту твердих речовин у стічних водах порівняно з традиційними хромовими технологіями. При цьому тверді і напівтверді відходи не містять сполук хрому, що суттєво спрощує їх переробку і розширює можливості повторного використання;
- застосування сполук фосфонію для підготовки голини до дублення серед екологічних переваг має низьку акватоксичність трисгідроксиметилфосфін оксиду, що утворюється при окисненні сполук фосфонію при потраплянні останніх у навколишнє середовище;
- використання сполук кремнію замість токсичних сполук хрому сприятиме зниженню екологічного навантаження на довкілля завдяки тому, що наявність кремнієвих сполук в 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 та поліпшенню економічної ситуації на підприємствах галузі.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Екологічні аспекти застосування у шкіряній промисловості сполук хрому та летких розчинників / В. І. Ліщук, В. П. Плаван, С. Л. Івашкевич, О. Р. Мокроусова // Легка промисловість. – 2002. – № 2. – С. 54-55.
2. Журавський В. А. Технологія шкіри та хутра : підручник / В. А. Журавський, Е. Є. Касьян, А. Г. Данилкович. – К. : ДАЛПУ, 1996. – 743, [1] с.
3. Плаван В. П. Поиск техногеннобезопасных способов дубления, альтернативных хромовому / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович, С. Брейтар // Тези доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра». 10-11 березня 2005. – К. : КНУТД. – с. 80.
4. Плаван В. П. Пути повышения экологичности процесса дубления кож / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович, М. С. Павлова // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2007. – № 3. – С. 52-56.
5. Плаван В. П. Удосконалення безхромової технології комбінованого дублення протезних шкір / В. П. Плаван // Вісник КНУТД. – 2008. – № 1. – С. 360-364.
6. Плаван В. П. Застосування сполук кремнію для процесу дублення шкір / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович // Тези доповідей XII Міжнародної науково-практичної конференції «XXI століття : Наука. Технологія. Освіта», (Мукачеве, 31 травня-1 червня 2007 р.) / Мукачівський технологічний інститут. – Мукачеве, 2007. – С. 44-45.
7. Плаван В. П. Дослідження взаємодії сполук кремнію і алюмінію з колагеном дерми / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович, О. В. Ковтуненко // Технології і дизайн. – 2011. – № 1.
8. Плаван В. П. Застосування глутарового альдегіду для надання шкірі високих експлуатаційних характеристик / В. П. Плаван // Технології і дизайн. – 2011. – № 2.
9. Plavan V. P. The evaluation of ecological compatibility for the combined tanning process / V. P. Plavan, M. S. Pawlowa, A. G. Danilkovich // Proc. 9th International Conference on innovative materials and ecology in shoe and leather industry [MAT-ECO-SHOES-2006], (Krakow, 23 – 24 Nov. 2006) / Centralne Laboratorium Przemyslu Obuwniczego [CLPO]. – Krakow : CLPO, 2006. – P. 31-35.
10. Плаван В. П. Застосування квантово-хімічного моделювання для дослідження хімічної будови танідів / В. П. Плаван, А. С. Каташинський // Вісник КНУТД. – 2006. – № 6. – С. 77-83.

11. Plavan V. The Quantum-Chemical Modelling Application for Investigation of Sumac Chemical Structure and Properties / V. Plavan, A. Katashinsky, V. Barsukov // Proceedings of the 3rd International conference on advanced materials and systems, (Bucharest, Romania, 16th-18th Sept. 2010) / National R&D Institute for Textile & Leather, Division Leather& Footwear Research Institute. – Bucharest : ICPI, 2010. – P. 107-112.
12. Плаван В. П. Рослинне дублення. Взаємодія танідів з колагеном дерми / В. П. Плаван // Вісник КНУТД. – 2010. – № 2. – С. 65-71.
13. Plavan V. P. Application of derived heterocyclic compounds for increasing the hydrothermal resistance of hide / V. P. Plavan, A. G. Danilovich // Light industry – fibrous materials, Radom, 17-18 nov. 2005, p. 23-25.
14. Plavan V. P. Quantum-chemical modeling for interaction of collagen with structure-forming agents / V. P. Plavan, A. G. Danilovich, A. Katashinsky // Programme and proceeding of Baltic Polymer Symposium 2006, (Birini Castle, Latvia, 20-22 sep. 2006) / Riga Technical University. – Riga, 2006. – P. 48.
15. Плаван В. П. Наукові основи технологій органічно-мінерального дублення для виробництва шкіри та хутра з поліпшеними властивостями : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора техн. наук : спец. 05.18.18 «Технологія взуття, шкіряних виробів і хутра» / В. П. Плаван. – К., 2011. – 42 с.
16. Плаван В. П. Наукові основи технологій органічно-мінерального дублення для виробництва шкіри та хутра з поліпшеними властивостями : дис. доктора техн. наук : 05.18.18 / Вікторія Петрівна Плаван. – К., 2011. – 357 с.
17. Плаван В. П. Рослинне дублення. Структурні особливості танідів та їх здатність до взаємодії з колагеном дерми / В. П. Плаван, А. С. Каташинський, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2010. – № 1. – С. 216-223.
18. Плаван В. П. Сучасний стан та перспективи розвитку виробництва хромових дубителів / В. П. Плаван, О. О. Цимбаленко, В. А. Журавський // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 3. – С. 69-72.
19. Плаван В. П. Поиск техногеннобезопасных способов дубления, альтернативных хромовому / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович, С. Брейтар // Тези доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра» (Київ, 10-11 березня 2005) / Київський національний університет технологій та дизайну. – К. : КНУТД. – С. 80.
20. Застосування хітозану у виробництві шкір. Механізм взаємодії хітозану з колагеном / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович, А. С. Каташинський, О. В. Ковтуненко // Вісник КНУТД. – № 4. – 2009. – С. 67-74.
21. Plavan V. Chitosan as crosslinking agent of collagen for chrome tanning improvement / V. Plavan, O. Kovtunencko, A. Katashinsky // Program and

- proceeding of Baltic Polymer Symposium-2009, (Ventspils, Latvia, 22-25 Sept. 2009) / Riga Technical University. – Ventspils, 2009. – P. 84.
22. Chitosan as crosslinking agent of collagen for tanning improvement / V. Plavan, V. Barsukov, O. Kovtunenکو, A. Katashinsky // Proceeding of 4 th Freiberg Collagen Symposium, (Freiberg (Germany), 11-12 Sept. 2008) / Research Institute of Leather and Plastic Sheeting. – Freiberg, 2008. – Paper A IX.
 23. Плаван В. П. Использование хитозана для подготовки голя к хромовому дублению / В. П. Плаван // Труды VI Международной научно-практической конференции «Кожа и мех в XXI веке : технология, качество, экология, образование», (Улан-Уде (Россия), 26-28 августа 2010) / Восточно-Сибирский государственный университет. – Улан-Уде : Изд-во ВСГТУ, 2010. – С. 61-67.
 24. Пат. № 44044 Україна. МПК⁷ С 14 С 3/00, 3/04, 3/10. Спосіб обробки шкіри/ Плаван В. П. ; Заявник і патентовласник Київський національний університет технологій і дизайну. – № u200905148 ; заявл. 25.05.2009 ; опубл. 10.09.2009, Бюл. № 17.
 25. Плаван В. П. Застосування хітозану у виробництві шкір. Удосконалення процесу хромового дублення / В. П. Плаван, О. В. Ковтуненко, А. С. Каташинський // Вісник КНУТД. – 2009. – №3. – С. 53-59.
 26. Плаван В. П. Комбинированное дубление как альтернатива для экологически более безопасных технологий производства кож / В. П. Плаван // Межвузовская научно-практическая конференция «Инновационные и наукоемкие технологии в легкой промышленности», (Москва, 23-25 апреля 2008) / Московский государственный университет дизайна и технологий. – Москва : МГУДТ, 2008. – С. 46-50.
 27. Плаван В. П. Застосування методів математичного моделювання та оптимізації для дослідження процесу дублення шкір / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович // Вісник ХНУ. – 2005. – № 6. – С. 134-139.
 28. Plavan V. Thermogravimetric studies of tanned derma collagen / V. Plavan // Proceeding of Baltic Polymer Symposium 2007 (Druskininkai, Lithuania, 20-22 sep. 2007) / Vilnius University, Kaunas University of Technology. – Vilnius, 2007. – P. 133-137.
 29. Плаван В. П. Термогравіметричні дослідження колагену, модифікованого органічними і мінеральними сполуками / В. П. Плаван // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 5. – 7 с.
 30. Плаван В. П. Дослідження потостійкості шкір різних методів дублення / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович, О. П. Цимбаленко // Вісник ХНУ. – 2006. – № 5. – С. 82-87.
 31. Плаван В. П. Застосування сполук фосфонію для комбінованого дублення

- шкір / В. П. Плаван, О. В. Ковтуненко, А. С. Каташинський // Вісник КНУТД. – 2008. – № 6. – С. 41-47.
32. Плаван В. П. Исследование взаимодействия между соединениями фосфо-ния и коллагеном методами квантовой химии / В. П. Плаван, А. С. Каташинский // Abstracts of the International Symposium on Advanced Science in Organic Chemistry ASOC-2010, Miskhor, Crimea, June 21-25, 2010. – С. 170.
 33. Plavan V. The Quantum-chemical modeling for interaction of collagen with phosphonium compounds / V. Plavan, A. Katashinsky, K. Beleska // Program and abstracts Baltic Polymer Symposium 2010, 8th-11th September, 2010, Palanga, Lithuania [Kaunas University of Technology, Vilnius University]. – Kaunas : Technoligija. – С. 87.
 34. THPS Pretreatment before tanning (Chrome or Non-Chrome) / V. Plavan, V. Valeika, O. Kovtunenکو, J. Shirvaityte // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. – 2009. – Vol. 93. – № 5. – P. 186-192.
 35. Плаван В. П. Застосування сполук кремнію для процесу дублення шкір / В. П. Плаван // Науковий вісник Мукачівського технологічного інституту. – 2007. – № 3. – С. 110-116.
 36. Данилкович А. Г. Наукові основи ресурсоенергозберігаючих технологій формування структури шкіри та хутра в дубильно-оздоблювальних процесах : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. техн. Наук : спец. 05.19.05 «Технологія шкіри та хутра» / А. Г. Данилкович. – К. : КНУТД, 2000. – 40 с.
 37. Пат. № 92259 Україна. МПК⁷ С 14 С 3/00. Спосіб обробки шкіри / Плаван В. П., Данилкович А. Г. ; заявник і патентовласник Київський національний університет технологій і дизайну. – № а200902548 ; заявл. 23.03.2009 ; опубл. 11.10.2010. Бюл. № 19. – 6 с.
 38. Lischuk V. Transformation of the collagen structure during beam-house processes and combined tanning / V. Lischuk, V. Plavan, A. Danilkovich // Proc. Estonian Acad. Sciences Engineering. – 2006. – № 3-1. – Vol. 12. – P. 188-198.
 39. Плаван В. П. Застосування танідів сумаху для поліпшення експлуатаційних властивостей шкір / В. П. Плаван // Вісник КНУТД, – 2010. – № 5. – С. 79-85.
 40. Plavan V. Sumac application for vegetable tanning improvement / Plavan V., Barsukov V., Kovtunenکو O. // Proceedings of the 3rd International conference on advanced materials and systems (Bucharest, Romania, 16th-18th Sept. 2010) / National R&D Institute for Textile & Leather, Division Leather& Footwear Research Institute. – Bucharest : ICPI, 2010. – P. 101-106.
 41. Плаван В. П. Пути повышения экологичности процесса дубления кож / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович, М. С. Павлова // Экотехнологии и ресурсозбережение. – 2007. – № 3. – С. 52-56.

42. Plavan V. Development of combined tanning technologies with increased waste water biodegradation / V. Plavan // Abstracts of International Symposium «Chemistry, Technology and Innovation for Greater Safety and Economic Growth» [CHEMTECH-2007], (Colombo (Sri-Lanka), 20-23 June 2007) / Institute of Chemistry Ceylon. – Colombo, 2007. – P. 77.
43. Плаван В. П., Данилкович А. Г., Ковтуненко О. В. Структурно-фазові перетворення колагену дерми, модифікованого органічними сполуками // Вісник КНУТД. – 2011. – № 4. – С. 60-67.
44. Plavan V. P. Structured-phase transformations of derma collagen after modification by organic compounds // Program and proceeding of Baltic Polymer Symposium-2011 (Parnu, Estonia, 21-24 September 2011) / Tallinn University of Technology. – Tallinn, 2011. – P. 66.
45. Плаван В. П. Технологии комбинированного дубления для получения кожевенно-мехового полуфабриката с высокими эксплуатационными свойствами / В. П. Плаван // Тези доповідей III Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра», (Київ, 27-28 квітня 2010) / Київський національний університет технологій і дизайну. – К. : КНУТД, 2010. – С. 96-100.
46. Plavan V. P. Increase of durability of textile and leather / V. P. Plavan // Innovative materials & technologies in made-up textile articles and footwear / I. Frydrych, M. Pawlowa. – Lodz : Wydawnictwo Politechniki Lodzkiej, 2008. – P. 104-108.
47. Плаван В. П. Исследование стойкости кож комбинированного дубления к действию пота и к окислению / В. П. Плаван, А. Г. Данилович // Труды V Международной научно-практической конференции «Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование» (Байкал (Россия), 14-18 сентября 2009) / Восточно-Сибирский государственный университет. – Улан-Уде : Издательство ВСГТУ, 2009. – С. 112-117.
48. Плаван В. П. Дослідження впливу підготовки голини до безхромового дублення на формування стійкості шкіри до старіння / В. П. Плаван, Л. Міу // Вісник КНУТД. – № 5. – 2009. – С. 161-168.
49. Plavan V. Oxidation by hydrogen peroxide as method for investigation of leather ageing resistance for culture heritage objects recovering / V. Plavan // Innovations in Clothes and Footwear / M. Pawlowa, I. Frydrych. – Radom : Wydawnictwo Institutu Technologii Eksploatacji, 2010. – P. 57-62.
50. Хутрова овчина медичного призначення як продукт екологічно чистих технологій / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович, О.Р. Мокроусова, Кармен Гайдо // Легка промисловість. – 2006. – № 2. – С. 41-43.

51. Плаван В. П. Хутрова овчина підвищеної термостійкості. Розробка технології органо-мінерального дублення / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович, Кармен Гайдо // Вісник КНУТД. – 2006. – № 4. – С. 79-84.
52. Данилкович А. Г. Применение маскирующего вещества «Bascal S» в процессе выделки кож / А. Г. Данилкович, И. Т. Шкаранда, Ю. В. Колодий // Изв. вузов. Технол. легкой пром-сти. – 1984. – № 5. – С. 55-59.
53. New approach in Realization and Application of Natural Sheepskin for Medical Use / C. Gaidau, V. Plavan, D. Antonescu [та ін.] // Proceeding of the International Conference on Biomaterials & Medical Devices [BIOMMEDD-2006], (Iasi, Romania, 9-11th Nov. 2006) / Romanian Society for Biomaterials, University of Medicine and Pharmacy «Grigore T. Popa» of Iasi. – Iasi, 2006. – P. 32.
54. Патент України на корисну модель № 43603, МПК С 14 С 3/00. Спосіб обробки овчини / Плаван В. П., Данилкович А. Г. ; заявник і патентовласник Київський національний університет технологій і дизайну. – № u200902546 ; заявл. 23.03.2009 ; опубл. 28.08.2009. Бюл. № 16. – 6 с.
55. Хутрова овчина підвищеної термостійкості. Удосконалення технології органо-мінерального дублення // В.П. Плаван, А. Г. Данилкович, А. Богач, К. Гайдо // Вісник КНУТД. – № 4. – 2007. – С. 55-60.
56. Plavan V. The improvement of technology for producing of medical sheepskin fur / V. Plavan, C. Gaidau, A. Bogach // Proceeding the Ist International Symposium «Advanced Materials and Processes for Ecological Manufacturing of Leather», (Bucharest, Romania, 2 Nov. 2007) / National R&D Institute for Textile& Leather, Division Leather& Footwear Research Institute. – Bucharest: Performatica, 2007. – P. 29-33.
57. Plavan V. Physical-chemical properties of sheepskin fur produced by combined methods of tanning / V. Plavan, A. Danilkovich // New Materials and Innovative Technologies of Manufacturing Clothing and Footwear / M. Pawlowa. – Radom : Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji, 2006. – P. 150-155.

Е. Є. Касьян

5 ЕФЕКТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОЗДОБЛЕННЯ ШКІРЯНОГО НАПІВФАБРИКАТУ

Узагальнення досвіду шкіряного виробництва з оздоблення шкіряного напівфабрикату свідчить про недостатню ефективність існуючих технологій оздоблення, і насамперед, покривного фарбування, які не завжди забезпечують отримання покриття високої якості, показники якого задовольняють технологічні та експлуатаційні вимоги. Крім того, використання існуючих технологій оздоблення пов'язано із застосуванням великої кількості різноманітних оздоблювальних матеріалів, складністю приготування покривних композицій і трудомісткістю багаторазового нанесення покривних фарб.

Важливу роль у процесі оздоблення шкіряного напівфабрикату і під час експлуатації шкіряних виробів відіграє явище адгезії, оскільки адгезійна міцність полімерного покриття до шкіри істотно впливає на його експлуатаційні характеристики, надійність і довговічність використання виробу. Застосування в процесі оздоблення традиційних оздоблювальних матеріалів, особливо плівкоутворювачів, унеможлиблює отримання стабільно високих показників адгезії покриття до шкіри, незалежно від виду плівкоутворювача і лицьової поверхні шкіряного напівфабрикату.

У зв'язку з цим, для посилення адгезійної взаємодії покриття зі шкірою слід розробити й застосовувати полімерні адгезиви, здатні забезпечити покривній плівці підвищені адгезійні властивості. Такі матеріали можна отримувати шляхом синтезу нових полімерів із заданими прогнозованими властивостями або ж шляхом хімічного модифікування відомих полімерів та отриманням на їх основі нових матеріалів з високою адгезійною здатністю.

Порівняльним аналізом результатів дослідження експлуатаційних властивостей покриттів на основі полімерів різної природи встановлено, що найперспективнішими композиціями є водні системи акрилових і поліуретанових плівкоутворювачів та їх сумішей при оптимальному співвідношенні компонентів [1]. Тому створення нових плівкоутворювачів, здатних надати покриттю підвищених адгезійних властивостей, має відбуватися на основі акрилових та уретанових складових.

5.1 Створення уретанових та акрилоуретанових полімерів для оздоблення шкіряних матеріалів

Перспективним шляхом отримання полімерів з підвищеними адгезійними властивостями є введення до їх складу різних реакційноздатних функціональних груп під час синтезу полімерів або в процесі приготування покривних композицій.

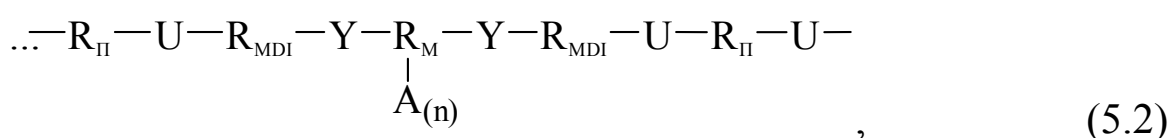
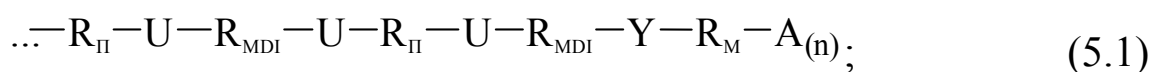
При синтезі поліуретанів (ПУ) потрібно використовувати реагенти з численними функціональними групами різної природи, певна частина яких після синтезу полімеру залишається вільною і здатною до взаємодії з активними центрами шкіряного напівфабрикату та іншими неколагеновими складовими.

Для підвищення реакційної здатності акрилових полімерів необхідне проведення їх хімічної модифікації з метою стабілізації їх структури і збільшення кількості реакційноздатних функціональних груп. Хімічна модифікація акрилових полімерів дасть можливість регулювати їхні фізико-механічних властивості, розширити температурний інтервал еластичності полімерів та підвищити термостійкість.

5.1.1 Отримання структурно зафарбованих поліуретанів

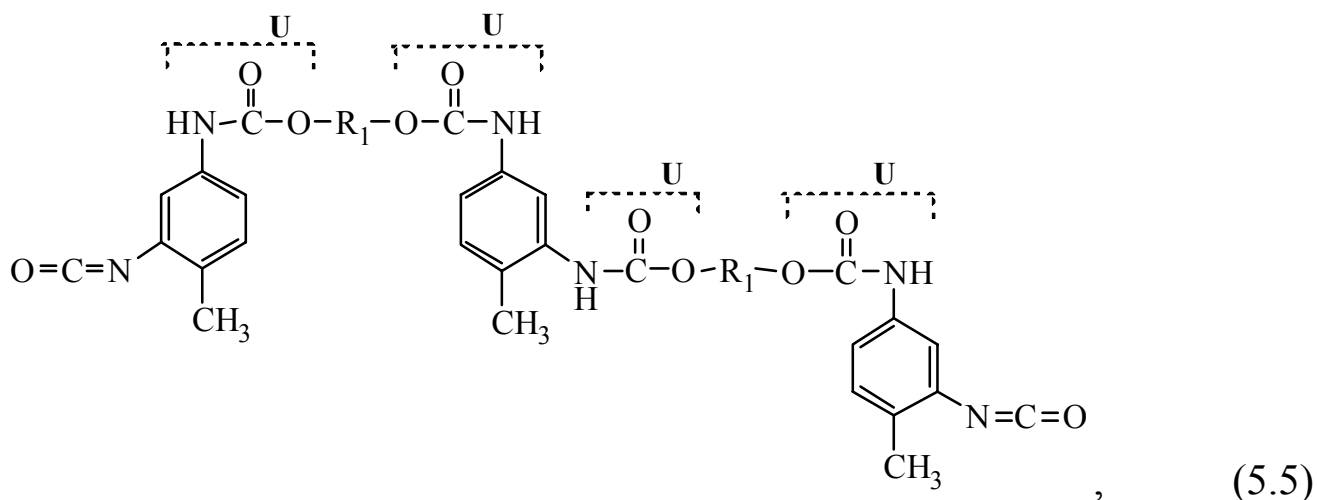
При оздобленні шкіряного напівфабрикату для надання забарвлення покривній плівці традиційно використовують пігментні концентрати. Суттєвим їх недоліком є недостатньо висока сумісність з компонентами плівкоутворювальної композиції, велика товщина покриття та недостатні й нестабільні його адгезійні й експлуатаційні показники.

У зв'язку з цим перспективним можна вважати синтез структурно зафарбованих поліуретанів (СЗП), в яких барвникова складова хімічно зв'язана з основною уретановою складовою. Схематично будову СЗП можна подати так:



Завдяки дослідженню механізму взаємодії реагентів при синтезі можна цілеспрямовано отримувати СЗП із заданими властивостями.

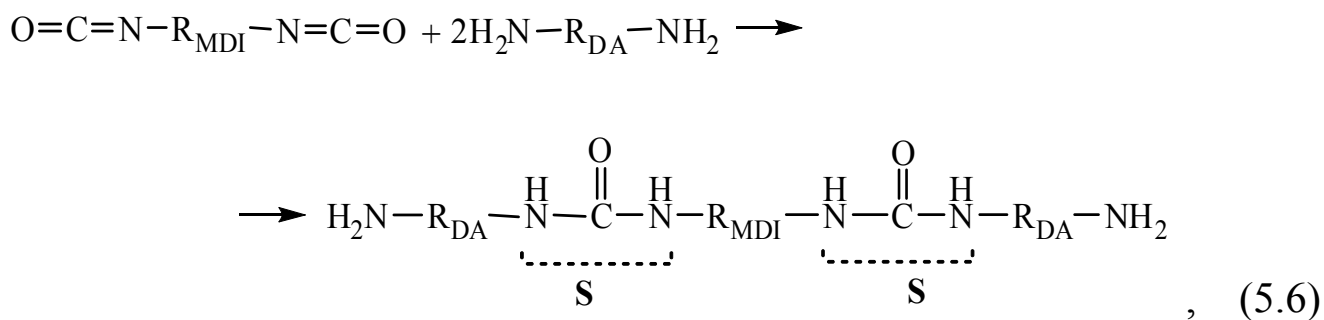
Структурно зафарбовані поліуретани, які раніше називалися забарвленими поліуретанами ЗПУ, отримують у дві стадії шляхом заміни в процесі синтезу частини подовжувача діаміну азобарвниками, кількість яких підібрана в еквімолярному співвідношенні з передполімером MDI [2]



де R_1 – радикал олігоетеру.

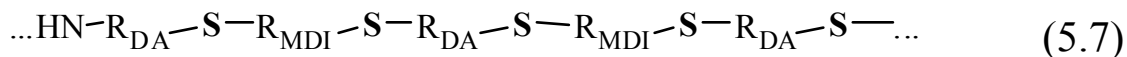
На першій стадії синтезу отримують ізоціанатний компонент шляхом взаємодії подовженого діізоціанатом олігоокситетраметилен-гліколя до молекулярної маси (м.м.) 2180 з двома молекулами толуїлендіізоціанату (ТДІ) при температурі 80-85 °С і перемішуванні в реакторі. Спочатку відбувається подовження олігоетеру (ОЕ) м.м. 1000 за допомогою ТДІ та подальша його взаємодія з ТДІ у загальному співвідношенні $\text{ОЕ}/\text{ТДІ}=2/3$, у результаті чого отримують передполімер за схемою 5.1.

Для синтезу незафарбованого поліуретану макродіізоціанат MDI, що містить на кінцях ланцюга активні ізоціанатні групи, подовжують за допомогою діаміну (DA):



де R_{MDI} – радикал макродіізоціанату, R_{DA} – радикал діаміну.

Отже, з урахуванням природи компонентів у процесі синтезу в структурі полімеру утворюються уретанові (U) та сечовинні (S) зв'язки, тому такі поліуретани часто називають поліуретансечовинами. Загальну схему будови такого полімеру можна показати так:



Для отримання зафарбованих поліуретанів на другій стадії синтезу виконують подовження ланцюга ізоціанатного компонента діамінодихлордифенілметаном спільно з азобарвником, кількість якого становить 1-10 % маси одержаного забарвленого поліуретансечовинного полімеру [3]. Подовження ланцюга проводиться в диметилформаміді при температурі 60-80 °C.

З метою виявлення характеру взаємодії олігомерних компонентів та азобарвників у процесі синтезу СЗП проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження вихідних речовин та продуктів їх взаємодії на спектрофотометрі «SPECTRUM 1000» фірми «PERKIN ELMER» в межах 4000...400 см⁻¹ на призмах LiF, NaCl та KBr. Швидкість сканування у вказаному діапазоні складала 64 см⁻¹/хв.

Спектральними дослідженнями встановлено, що в процесі отримання СЗП відбувається хімічна взаємодія MDI з азобарвниками, внаслідок чого утворюються численні амідні, уретанові й сечовинні зв'язки. Про це свідчить зміна оптичної густини характеристичних смуг поглинання СЗП порівняно з вихідним поліуретаном, що вказує на численні перегрупування карбонільних та аміногруп в амідних, уретанових і сечовинних угрупованнях, перерозподіл їх концентрацій та відповідних взаємодій, у результаті чого утворюються нові міцні хімічні зв'язки (рис. 5.1) [4].

Хімічна взаємодія макромолекул передполімеру з азобарвником також підтверджується тим, що в спектрах СЗП немає адитивного накладання смуг поглинання, наявних у вихідному полімері та в барвниках. Встановлено, що хімічна взаємодія азобарвників з MDI спричиняє конформаційні перетворення в структурі отриманих СЗП, що проявляються змінами в структурно чутливих смугах полімерів, збільшенням частки фази кристалічності та помітним зменшенням аморфної фази, що призводить, відповідно, до зміцнення структури

полімерів. Зі збільшенням молекулярної маси барвника і, відповідно, кількості наявних у ньому функціональних груп зростає ймовірність утворення додаткових зв'язків у синтезованих полімерах [5-7].

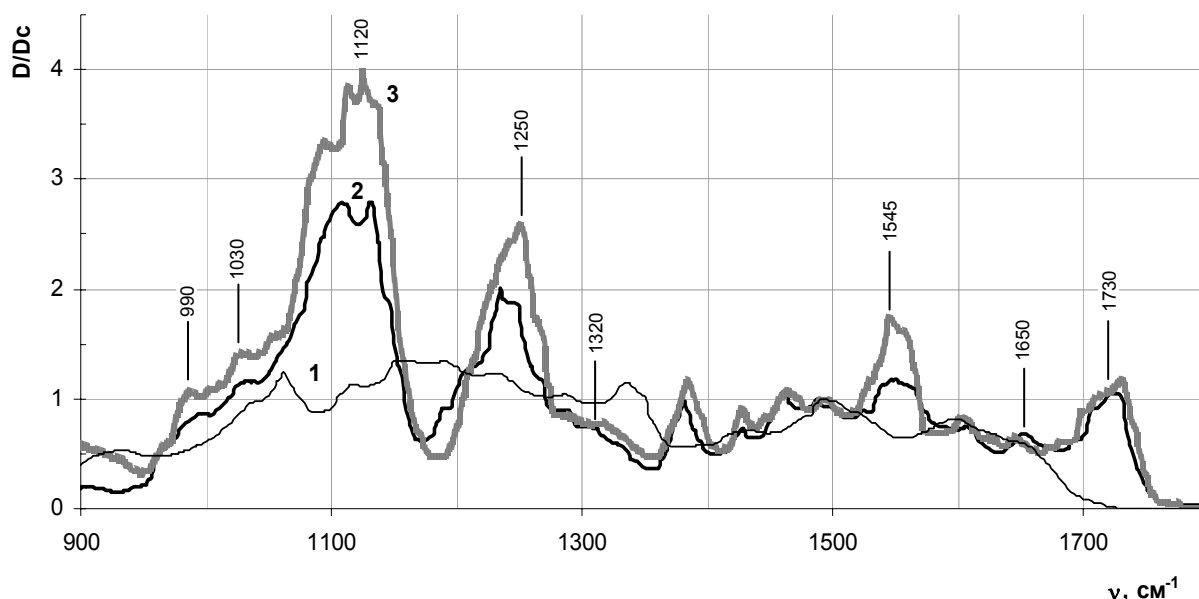


Рисунок 5.1 – ІЧ-спектри барвника АТЗ (1), поліуретану (2), ЗПУ-1АТЗ (3)

На спектрах СЗП спостерігається збільшення в 1,2-1,4 рази фази кристалічності, і в той же час помітне зменшення аморфної фази (табл. 5.1). При цьому помітно збільшується оптична густина *транс*-конформаційних смуг, що також відповідають за кристалічність досліджуваних полімерів [5, 7].

Таблиця 5.1 – Структурно чутливі смуги поліуретанів

Частота, см ⁻¹	Характеристика смуги	Оптична густина, D/D_c			
		вихідний поліуретан	ЗПУ- БКЖ	ЗПУ- АТЗ	ЗПУ- БКЧ
680-678	Упорядкована зона	0,47	0,57	0,70	0,50
712-707	Аморфна зона	0,5	0,4	0,36	0,30
725-720	Аморфна зона	0,47	0,30	0,32	0,21
780-775	<i>Гош</i> -конформація	0,46	0,35	0,40	0,24
845-840	Аморфна зона	0,42	0,31	0,35	0,27
886-880	<i>Транс</i> -конформація	0,14	0,43	0,49	0,28
995-990	Кристалічна зона	0,87	0,94	1,07	0,97
1035-1030	Кристалічна зона	1,16	1,34	1,41	1,28
1120	<i>Транс</i> -конформація	2,6	3,7	3,8	3,3

При синтезі СЗП барвники взаємодіють з MDI з утворенням різноманітних зв'язків залежно від їх природи та кількості функціональних груп. Так, карбоксильні групи барвників з MDI здатні утворювати амідний А зв'язок, гідроксильні – уретановий U, а аміногрупи – сечовинний S.

Отже, при синтезі структурно зафарбованих поліуретанів частина сечовинних зв'язків полімерного ланцюга (5.7) повинна замінюватись на амідні чи уретанові зв'язки залежно від природи використовуваного барвника. Такі зміни в структурі зафарбованих поліуретанів мають вплинути на характер та інтенсивність характеристичних смуг їх спектральних кривих.

Дослідження СЗП з різним вмістом барвникової складової підтвердили вплив природи і кількості останньої на хімічні взаємодії в СЗП (табл. 5.2). У таблиці наведено варіанти синтезу СЗП залежно від природи функціональних груп азобарвників. Так, при взаємодії з MDI барвника барвахрому коричневого Ж частина сечовинних груп замінюється на уретанові та амідні групи, що підтверджується зміною оптичної густини смуг поглинання модифікованих поліуретанів, насамперед 1650 і 1120 см^{-1} , а також 1230 ; 1550 і 1720 см^{-1} .

Смуга сечовинного зв'язку 1650 см^{-1} при цьому зміщується до 1630 см^{-1} і поступово зникає зовсім, а інтенсивність смуги $1080\text{-}1140\text{ см}^{-1}$ зростає зі збільшенням частки барвникової складової в СЗП. На це вказує розширення смуги до $1060\text{-}1170\text{ см}^{-1}$ і зміщення її піку з 1230 см^{-1} до 1250 см^{-1} . Смуга Амід І також зміщується вліво на 20 см^{-1} .

Помітно зростає інтенсивність смуг 990 ; 1120 ; 1550 і 1730 см^{-1} , що характеризують прості етерні, амінні та карбонільні групи, притаманні уретановим зв'язкам (табл. 5.2) [3]. Таке зростання інтенсивності цих смуг, окрім 1120 см^{-1} , можна зарахувати також і до збільшення частки амідних зв'язків, які поступово заміщують сечовинні зв'язки в полімері.

За участі у процесі синтезу СЗП барвника аніонного темно-зеленого зміни на спектрах пов'язані з утворенням лише частини уретанових зв'язків замість сечовинних. При цьому оптична густина характеристичної смуги 1120 см^{-1} змінюється менш інтенсивно (рис. 5.2), хоча цього разу спостерігається зростання інтенсивності смуг 1230 і 1550 см^{-1} , характерних для аміногруп, та утворення більшої кількості водневих зв'язків (смуги 3320 і 3450 см^{-1}) [3].

**Таблиця 5.2 – Оптична густина характеристичних смуг
структурно зафарбованих поліуретанів**

№ пп	Варіант синтезу	Смуги поглинання, см^{-1} , та їх віднесення										
		780	900	990	1120	1230	1320	1550	1650	1730	3320	3450
		C=O	NH	C-O-C	C-O-C	NH-CO	NH	C-N-H	NH-CO	C=O	NH, H	HO...HO
1	ПУ	0,43	0,15	0,86	3,30	2,06	0,82	1,37	0,78	1,04	0,73	0,45
І. Барвахром коричневий Ж												
2	ЗПУ-1	0,33	0,12	0,98	4,07	2,11	0,85	1,74	0,32	1,31	0,73	0,47
3	ЗПУ-5	0,27	0,18	1,04	4,28	2,25	0,78	1,89	—	1,35	0,77	0,56
4	ЗПУ-7	0,30	0,19	1,06	4,38	2,35	0,84	1,82	—	1,42	0,86	0,59
5	ЗПУ-10	0,28	0,18	1,17	4,69	2,47	0,80	2,02	—	1,61	0,92	0,64
ІІ. Аніонний темно-зелений												
6	ЗПУ-1	0,30	0,15	0,88	3,97	2,16	0,85	1,87	0,56	1,22	0,79	0,5
7	ЗПУ-5	0,25	0,21	0,94	4,16	2,41	0,89	2,05	0,26	1,28	0,88	0,61
8	ЗПУ-7	0,28	0,26	0,96	4,28	2,67	0,93	2,16	0,13	1,36	0,98	0,64
9	ЗПУ-10	0,24	0,28	1,03	4,44	2,88	0,97	2,27	0,11	1,52	1,07	0,68
ІІІ. Аніонний коричневий 5Ж												
10	ЗПУ-1	0,48	0,10	1,10	4,21	1,99	0,72	1,18	0,12	1,42	0,79	0,53
11	ЗПУ-5	0,54	0,11	1,24	4,57	1,94	0,59	1,09	—	1,65	0,85	0,59
12	ЗПУ-10	0,62	0,04	1,39	5,18	1,78	0,46	0,98	—	2,10	0,98	0,77

Використання для синтезу СЗП барвника аніонного коричневого 5Ж, що містить лише потенційно реакційноздатні гідроксильні групи, призводить до утворення в структурі полімеру більшої частки уретанових зв'язків замість сечовинних, що помітніше впливає на характер спектральних кривих та зміну оптичної густини характеристичних смуг [3]. При цьому помітно зростає інтенсивність смуг, що характеризують карбонільні та прості етерні групи, зменшується інтенсивність смуг, характерних для аміногруп, а смуга 1650 см^{-1} , як і в першому варіанті синтезу, також поступово зникає.

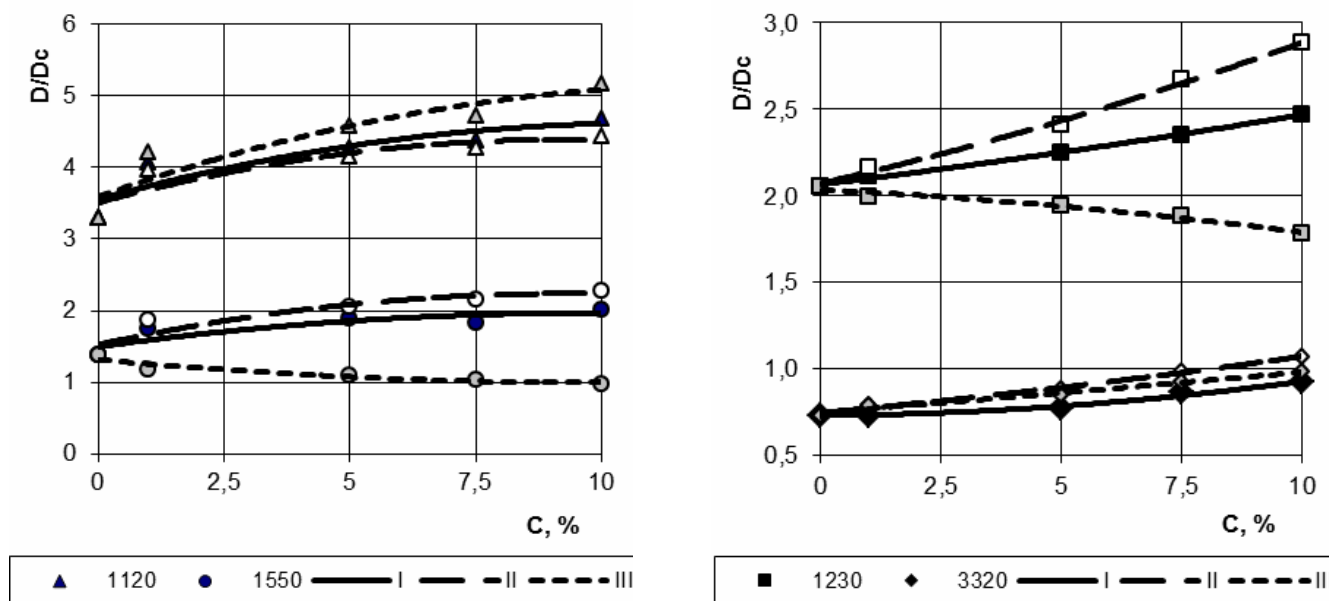
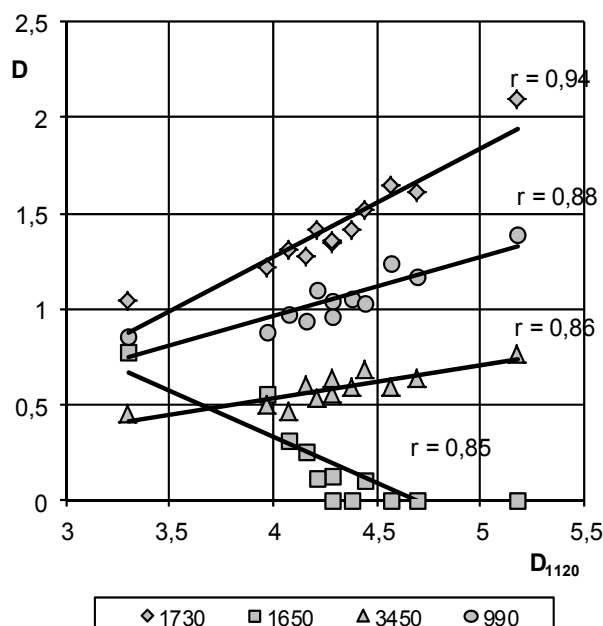


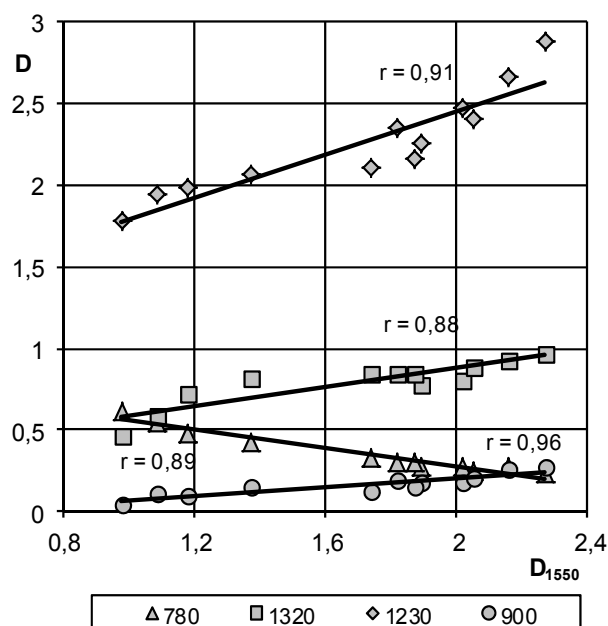
Рисунок 5.2 – Залежність оптичної густини смуг поглинання від частки барвникової складової в полімері при різних варіантах синтезу:
 $a - 1120; 1550 \text{ cm}^{-1}$; $b - 1230; 3320 \text{ cm}^{-1}$

Математична обробка результатів спектрального аналізу дала можливість отримати кореляційні залежності для пар характеристичних смуг і порівняти відповідні коефіцієнти кореляції. Слід зауважити, що за ступенем зміни оптичної густини характеристичні смуги досліджуваних спектрів можна розділити на три групи: 1550; 780; 1230; 1320 cm^{-1} , що характеризують, головним чином, коливання аміногруп та аміновмісних угруповань; 1120; 1730; 1650; 990; 3450 cm^{-1} , що відповідають переважно за коливання простих етерних і складних етерних груп, а також асоційованих ОН-груп; 3450 і 3320 cm^{-1} за участю водневих зв'язків ОН- і NH-групами та 1120; 1730 і 1650 cm^{-1} , що мають високу ймовірність участі в утворенні цих зв'язків (рис. 5.3).

Порівняння цих кореляційних залежностей r , а також значень тангенса кута нахилу (ТКН) прямих залежності оптичної густини характеристичних груп рядів ЗПУ-1...ЗПУ-10 з різною барвниковою складовою від оптичної густини найбільш активної простої етерної групи (табл. 5.3) свідчить про максимальну активність у I варіанті синтезу угруповань Аміду II, Аміду I і Аміду III, що призводить до утворення амідних і уретанових зв'язків [3, 8].



а



б

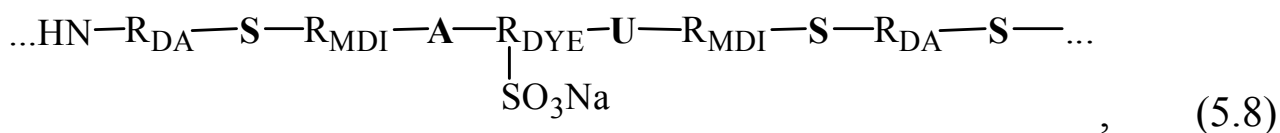
Рисунок 5.3 – Кореляційні залежності оптичної густини характеристичних смуг і смуги:

а – 1120 см^{-1} ; б – 1550 см^{-1}

Таблиця 5.3 – Значення тангенса кута нахилу прямих залежності оптичної густини

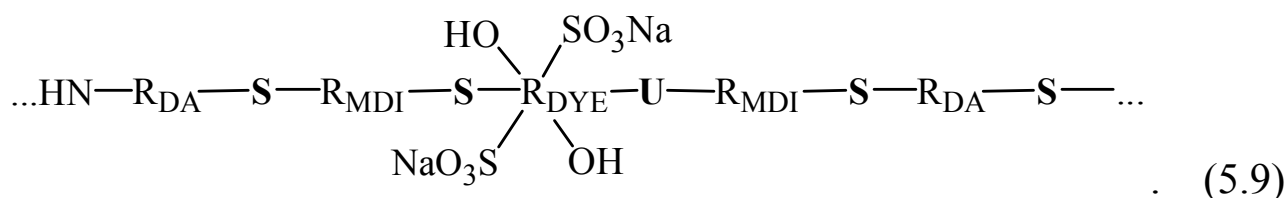
Частота, см^{-1}	Характеристична група	Варіант синтезу		
		I	II	III
780	C=O	-0,1164	-0,1670	0,1060
900	NH	0,0303	0,1158	-0,0519
990	C-O-C (в уретані)	0,2110	0,1339	0,3951
1230	CO-NH (Амід III)	0,2912	0,6769	-0,1414
1320	NH	-0,0120	0,1229	-0,2033
1550	C-N-H (Амід II)	0,4625	0,7966	-0,2159
1730	C=O (Амід I)	0,3881	0,3788	0,5626
3320	NH+H	0,1282	0,2776	0,1344
3450	OH...OH	0,1376	0,2034	0,1667

Отже, у результаті синтезу СЗП за участю барвахрому коричневого Ж чи інших, що містять лише гідроксильні та карбоксильні групи, можна отримати сполуку, що міститиме такий фрагмент полімерного ланцюга:



де R_{DYE} – радикал азобарвника.

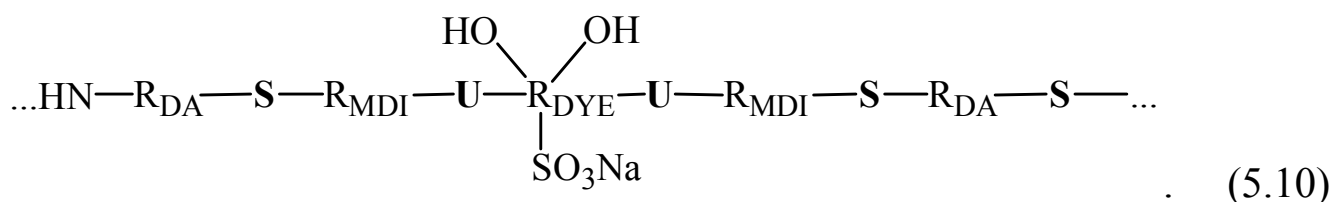
У II варіанті синтезу за участю аніонного темно-зеленого найбільшу активність проявляють угруповання Амід II, Амід III і Амід I при деякому зниженні активності зв'язку $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, що підтверджує утворення в полімері переважно сечовинних та дещо меншою мірою уретанових угруповань. Тому застосування для синтезу ЗПУ барвників, що містять гідроксильні та аміногрупи, дає можливість отримати полімерний ланцюг з таким фрагментом:



Слід зауважити, що у цьому варіанті синтезу спостерігається найбільша активність смуг, що характеризують утворення водневих зв'язків між NH - і OH -групами та карбонілами і простими етерними групами. Однак, якщо активність смуги 3450 cm^{-1} має високу кореляцію зі смугами 3320 і 1120 cm^{-1} ($r = 0,86-0,89$) та помітну ($r = 0,81-0,83$) – із 1650 і 1730 cm^{-1} , то смуга 3320 cm^{-1} зі смугами Амідів має помірну ($r = 0,71-0,72$) залежність, а з іншими, за винятком 3450 cm^{-1} – слабку. Тобто, утворення численних водневих зв'язків у структурі СЗП (табл. 5.2, 5.3) відбувається не лише завдяки можливості зв'язування протонодонорної групи NH в амідному, уретановому чи сечовинному угрупованнях із протоноакцепторним атомом кисню у простому етерному зв'язку чи у карбонільній групі, а й може бути пов'язане з наявністю великої кількості активних функціональних груп у структурі СЗП, зокрема гідроксильних і сульфогруп, здатних утворювати водневі зв'язки.

У разі використання для синтезу барвника аніонного коричневого 5Ж (схема 5.10) найбільшу активність мають групи $\text{C}-\text{O}$ та $\text{C}=\text{O}$ уретанового зв'язку, а ТКН прямих, що характеризують зміну оптичної густини аміногруп та аміновмісних угруповань, має від'ємні значення, що свідчить про зменшення їх активності порівняно з вихідним поліуретаном

(табл. 5.3). Такі прояви характерні при утворенні уретанових зв'язків у процесі синтезу, зниженні частки сечовинних угруповань у полімері та утворенні СЗП із наявними фрагментами:



Збільшення частки барвникової складової в СЗП призводить до помітніших змін оптичної густини характеристичних смуг на спектрах СЗП, що вказує на сильнішу взаємодію азобарвників з передполімером із утворенням хімічних зв'язків за їх участю та на зростання кількості таких зв'язків у синтезованих полімерах.

Отже, у процесі синтезу структурно зафарбованих поліуретанів відбувається хімічна взаємодія передполімеру з азобарвниками, внаслідок чого утворюються численні амідні, уретанові й сечовинні зв'язки. Хімічна взаємодія азобарвників з передполімером призводить до конформаційних перетворень у структурі модифікованих поліуретанів і, як наслідок, до зміцнення їх структури.

Фізико-хімічні та фізико-механічні дослідження показали, що використання аніонних азобарвників різних молекулярних мас і кольорів дає можливість отримати структурно зафарбовані плівкоутворювачі, що утворюють м'які еластичні полімерні плівки з невисоким розривним напруженням та великою деформаційною здатністю. Формування плівок СЗП потрібно завершувати при температурі 60 °С, що суттєво прискорює процес і підвищує їх міцність. СЗП мають хорошу стійкість до дії води і низьких температур [9].

Результати досліджень фізико-хімічних властивостей отриманих полімерних матеріалів наведено в табл. 5.4, з якої видно, що СЗП відрізняються молекулярною масою та в'язкістю.

Властивості азобарвника, використовуваного при синтезі, зокрема його молекулярна маса та природа й кількість функціональних груп, помітно впливають на фізико-механічні характеристики отриманих плівок (табл. 5.5) [9]. При зростанні молекулярної маси барвника подовжується його ланцюг та відповідно збільшується кількість активних функціо-

нальних груп у ньому, що загалом дає можливість отримати дещо міцніші плівки, з більшим напруженням при розтягуванні та меншою деформаційною здатністю.

Таблиця 5.4 – Характеристика розчинів структурно зафарбованих поліуретанів

№ п/п	Полімер–барвник	Характеристична в'язкість	м.м.	Сухий залишок, %
1	ЗПУ-1АТЗ	0,56	30800	41,3
2	ЗПУ-1БКЧ	0,45	21 400	36,4
3	ЗПУ-1БО	0,44	21 900	34,5
4	ЗПУ-1БКЖ	0,47	24 100	30,3
5	ЗПУ-5БКЖ	0,42	20 500	37,4
6	ЗПУ-7БКЖ	0,43	23 300	34,7
7	ЗПУ-10БКЖ	0,45	22 700	37,6

Таблиця 5.5 – Вплив умов формування на властивості полімерних плівок

Барвник		σ_{100} , МПа		σ_p , МПа		ε_p , %	
Технічна назва	м.м.	20 °С	60 °С	20 °С	60 °С	20 °С	60 °С
Поліуретан без барвника	—	0,85	0,97	1,85	2,12	990	890
Барвахром коричневий 2Ч	352	0,52	0,62	1,30	1,56	1190	1110
Барвахром жовтий 5Ч	393	0,54	0,65	1,32	1,58	1180	1080
Барвахром коричневий Ж	463	0,57	0,68	1,36	1,63	1170	1070
Аніонний синій	637	0,66	0,83	1,40	1,67	1130	1040
Аніонний жовтий Ч	710	0,7	0,84	1,42	1,70	1120	1030
Аніонний темно-зелений	863	0,73	0,88	1,50	1,80	1090	1010

Природа і вміст барвникової складової помітно впливають на фізико-механічні показники отриманих СЗП. При цьому відбувається конформаційне зміцнення структури отриманих полімерів в інтервалі від 0,5-1 до 6-7 % вмісту барвникової складової за рахунок утворення міцних компактних зшивок за участю активних функціональних груп MDI й азобарвника (рис. 5.4). Також спостерігається взаємозв'язок між молекулярними масами отриманих полімерів та азобарвників, однак вміст барвникової складової в полімері істотно не впливає на його молекулярну масу.

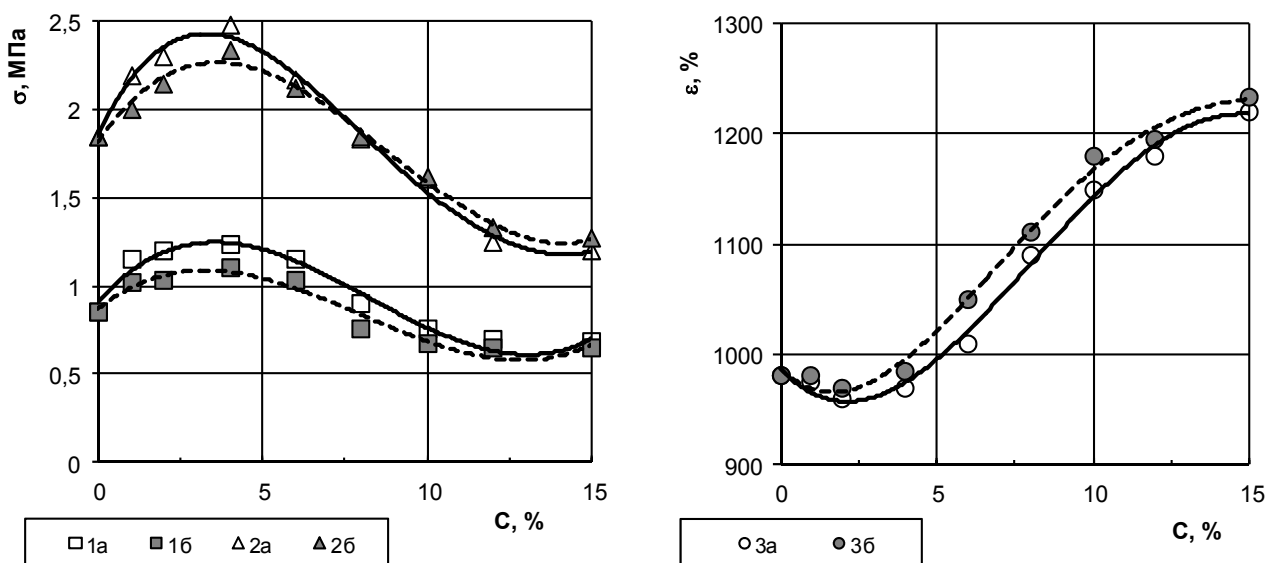


Рисунок 5.4 – Вплив барвникової складової на властивості полімерних плівок:
 а – АТЗ, б – БКЖ; 1 – σ_{100} , МПа; 2 – σ_p , МПа; 3 – ϵ_p , %

У досліджуваних СЗП утворення міцних зв'язків між барвником і полімером також підтверджується водостійкістю досліджуваних матеріалів, що полягає в стійкості отриманих полімерних плівок до промивання у воді в динамічних умовах протягом 8 год. при температурі 20 та 60 °С. При цьому вода не змінювала свого забарвлення. При цьому, набухання плівок СЗП у воді через дві години становить 5,8 %, а через добу – 9,6 %.

Морозостійкість СЗП визначається зміною фізико-механічних властивостей плівок після їх витримки при -20 °С протягом 24 год. (табл. 5.6). Як видно з наведених даних, зафарбовані поліуретани характеризуються високою морозостійкістю. Тривала витримка плівок СЗП при температурі -20 °С істотно не впливає на їх фізико-механічні показники. Плівки чистого поліуретану є найменш стійкими до дії низьких температур. Властивості ж плівок СЗП, особливо показники міцності та тягучості, майже не змінюються. Зі збільшенням молекулярної маси їх барвникової складової морозостійкість СЗП зростає несуттєво.

Отже, азобарвник, впроваджуючись у макромолекулярний ланцюг структурно зафарбованого поліуретану, сприяє формуванню високо-еластичної і рухомої структури полімеру, не звужуючи при цьому його інтервалу високоеластичності.

**Таблиця 5.6 – Морозостійкість плівок
структурно зафарбованих поліуретанів**

№	σ_{100} , МПа		σ_{300} , МПа		σ_p , МПа		ε_p , %	
	–20 °С	Δ , %	–20 °С	Δ , %	–20 °С	Δ , %	–20 °С	Δ , %
1	0,78	8,2	—	—	1,74	5,9	920	7,1
2	0,5	3,8	0,7	4,1	1,27	2,3	1070	10,1
3	0,51	5,6	0,72	5,3	1,28	3,0	1050	11,0
4	0,55	3,5	0,75	3,8	1,33	2,2	1050	10,3
5	0,68	–3,0	0,93	–2,2	1,43	–2,9	1060	6,2
6	0,72	–2,9	0,91	–1,1	1,45	–2,1	1050	6,3
7	0,75	–2,7	1,0	–2,1	1,54	–2,7	1030	5,5

Примітка. Δ – відсоток зміни показника до і після заморожування

Диспергуванням розчинів досліджуваних полімерів із застосуванням емульгатора ОС-20 і стабілізатора казеїну отримано дисперсії СЗП з високою кінетичною стійкістю. Збільшення частки барвникової складової в полімері сприяє суттєвому зростанню стабільності дисперсії. Особливо помітно цей показник зростає при вмісті барвникової складової в полімері понад 5 %.

Витрати емульгаторів різної природи до 1 % від маси полімеру не забезпечують необхідної стабільності дисперсних частинок. При цьому виявилось, що аніонні ПАР (Е-30, сульфонат Т), а також моноетаноламід і стеарокс-920 мають недостатньо високу емульгуючу здатність. Найкращі емульгуючі властивості мають препарати ОС-20, синтанол ДС-10 і савенол NWP.

Звичайно, поступове збільшення концентрації емульгатора в дисперсії призводить до зростання її стійкості (рис. 5.5). Особливо ефективно зростає стійкість до розшарування при використанні емульгаторів, що містять у своїй структурі спиртові гідроксильні групи, зокрема полігліколевий етер октадецилового спирту [10].

Отже, найефективнішими емульгаторами є продукти конденсації вищих спиртів з етиленоксидом, особливо препарат ОС-20. Вміст препарату в дисперсії близько 5 % підвищує її стабільність у 2,0-2,5 рази, порівняно з такою ж кількістю савенолу чи синтанолу, а вміст ОС-20 у межах 7-10 %

підвищує стійкість дисперсії у 3-4 рази порівняно з іншими використаними ПАР (рис. 5.5).

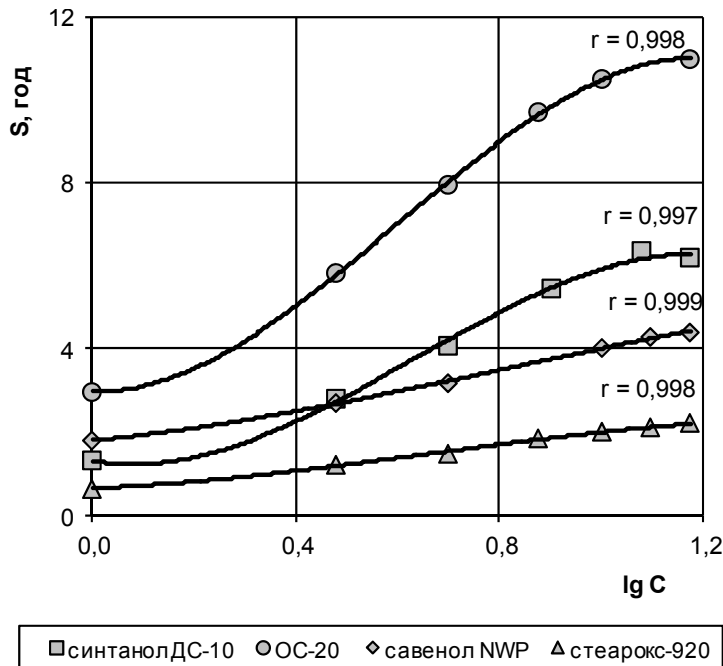


Рисунок 5.5 – Вплив концентрації емульгатора на стійкість дисперсії

а також численні білкові продукти, а саме гідролізати ФКП і ОФКП, желатин (Ж) та казеїн (Кз).

Найбільш ефективно на стабілізацію дисперсій впливають казеїн, желатин і полівініловий спирт [10]. При додаванні цих стабілізаторів у кількості 5-10 % від маси емульгатора стійкість дисперсії збільшується в 1,4-1,6 рази порівняно з початковою, а при витраті казеїну близько 15 % від маси емульгатора стійкість дисперсії зростає майже утричі, а в подальшому зростає менш інтенсивно.

На стабільність дисперсій істотно впливає тривалість процесу диспергування. Максимальне значення стійкості до розшарування досягається при диспергуванні протягом 60-90 хв., після чого відбувається невелике зниження стійкості дисперсії до розшарування, що пов'язано з початком руйнування стабільних адсорбційних шарів на поверхні частинок дисперсійної фази внаслідок надмірних механічних впливів. При тривалості диспергування до 30-40 хв. неповною мірою відбувається утворення міцних і кінетично стійких глобул дисперсій. Додавання казеїну як стабілізатора до 15 % маси емульгатора прискорює утворення стабільних дисперсій СЗП і суттєво підвищує сам показник їх стабільності [11, 12].

Однак, при надмірному вмісті емульгатора знижуються фізико-механічні властивості полімерних покриттів і підвищується їх гідрофільність. Тому для подальших досліджень взято витрату емульгатора 5 % від маси полімеру.

При отриманні стабільних дисперсій, окрім емульгаторів, застосовують також допоміжні речовини або захисні колоїди. Попередні дослідження дали можливість обрати такі допоміжні речовини: полівініловий спирт (ПВС) та алізаринову олію (АО),

а саме гідролізати ФКП і ОФКП,

Зміна рН дисперсійного середовища також помітно впливає на стабільність дисперсій. Максимальна стійкість до розшарування досягається при рН 5,5-6,0, а за наявності казеїну як стабілізатора в кількості 15 % маси емульгатора найбільш стабільні дисперсії отримуються при рН 6,0-6,5. Цей інтервал оптимальної стабільності дисперсій пов'язаний з наявністю у складі СЗП аніонних барвників і, зокрема, завдяки наявності у структурі останніх активних сульфогруп $-SO_3Na$, що створюють у дисперсійній фазі слабкокислотне середовище [10].

Збільшення частки барвникової складової в полімері сприяє суттєвому зростанню стабільності дисперсії СЗП (рис. 5.6). Особливо помітно цей показник зростає при вмісті барвникової складової в полімері понад 5 %. Найкраща стабільність дисперсії (понад 30 діб) досягається при використанні емульгатора ОС-20 в кількості 5 % маси полімеру та стабілізатора казеїну – 0,15 % маси емульгатора чи 0,75 % маси полімеру. Зростання частки барвникової складової у забарвленому поліуретані сприяє також підвищенню його гідрофільності.

Отже, при диспергуванні розчинів структурно зафарбованих поліуретанів наявність у їх складі вищезазначених факторів дає можливість забезпечити необхідний бар'єр флокуляції і, відповідно, високу стабільність утворених дисперсій при набагато менших витратах емульгатора.

При тривалому (протягом року) зберіганні новостворених дисперсій СЗП спостерігається лише ледь помітне розділення фаз, і аж ніяк не коагуляція дисперсій полімерів. Інтенсивне механічне перемішування дисперсій протягом кількох хвилин дає можливість поновити їх стабільність до 15-20 діб.

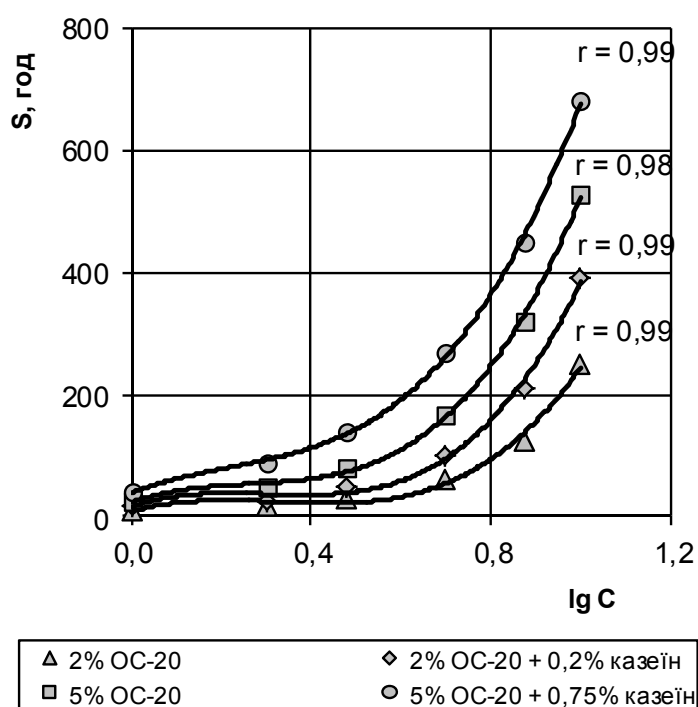


Рисунок 5.6 – Вплив частки барвникової складової в СЗП на стійкість дисперсії

Помітне розділення фаз при зберіганні дисперсій свідчить про поступове зростання сил взаємного притягання глобул дисперсій, зниження їх електростатичного бар'єра флокуляції, і, як наслідок, часткове ослаблення структурно-механічної міцності адсорбційних шарів емульгатора, значення якої у результаті подальших механічних впливів при перемішуванні поновлюється до початкового рівня [11, 12].

Очевидно, при зберіганні досліджуваних дисперсій полімерів змінюється їх електрокінетичний потенціал та відбувається частковий перерозподіл і перегрупування ліофільних груп емульгатора, внаслідок чого й спостерігається певне зниження колоїдної стійкості дисперсій СЗП.

Проведено оптимізацію процесу диспергування та визначено параметри, що забезпечують отримання дисперсій СЗП з високою стабільністю. Найвищі показники стійкості дисперсій до розшарування отримано за таких умов: витрата емульгатора – 5,8-6,2 %; тривалість диспергування – 1,40-1,45 год.; частка барвникової складової в полімері – 9,4-9,6 %; рН дисперсійного середовища – 5,5-6,5.

Оскільки усі параметри процесу диспергування взаємопов'язані [10, 13], то за потреби в режим процесу можна вносити зміни, враховуючи взаємну залежність параметрів. Так, з метою забезпечення необхідних фізико-механічних властивостей полімерних плівок можна знижувати витрату емульгатора, але для утримання на високому рівні показника стійкості необхідно коригувати тривалість диспергування та частку барвникової складової в поліуретані.

За допомогою реологічних досліджень за допомогою ротаційного віскозиметру «Rheotest-2» встановлено, що дисперсії СЗП є псевдопластичними рідинами, характер течії яких при високих швидкостях зсуву наближається до квазіньютонівських рідин (рис. 5.7). В'язкість дослідних дисперсій істотно знижується при малих швидкостях зсуву, стабілізуючись при швидкостях понад $250\text{--}300\text{ с}^{-1}$. Зміна в'язкості має тиксотропний характер. Вміст барвникової складової в СЗП помітно впливає на реологічні властивості дисперсій шляхом зміцнення адсорбційних шарів навколо глобул полімерів та утворення міцного структурно-механічного бар'єра коагуляції [11, 12].

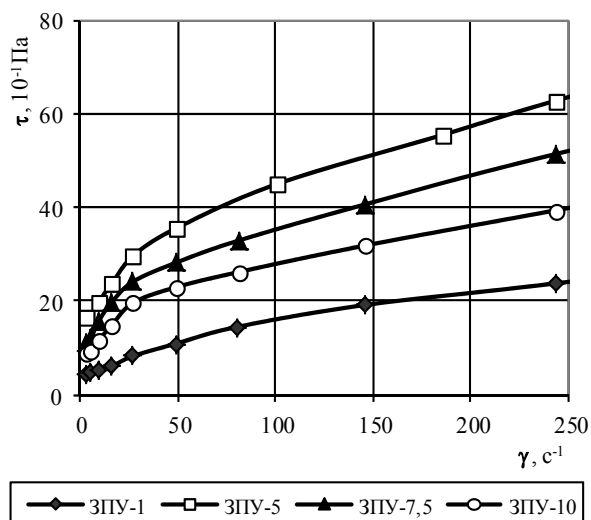


Рисунок 5.7 – Криві течії свіжо-приготовлених дисперсій СЗП

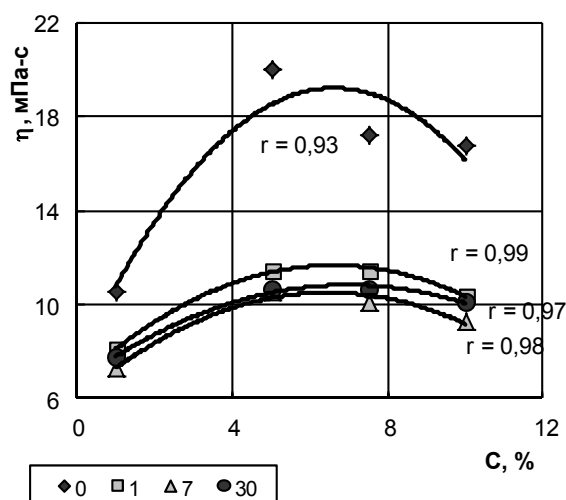


Рисунок 5.8 – Вплив частки барвникової складової в СЗП на кінетику в'язкості дисперсій

Дисперсії СЗП набувають регулярної структури та гомогенізуються протягом 24 год. При подальшому зберіганні вони не змінюють структурно-механічних властивостей, що має важливе практичне значення для приготування покривних фарб та формування покриття на шкірі (рис. 5.8). Високий вміст азобарвника у структурі СЗП додатково підвищує гідрофільність глобул дисперсій за рахунок наявних сульфатних груп та додаткових активних функціональних груп, що здатні утворювати поверхнево-активні олігомери.

Ефект стабілізації досліджуваних дисперсій також підтверджується істотним зменшенням у часі показників динамічної в'язкості, як абсолютних, так і самого діапазону в'язкості. Залежно від вмісту барвника в ЗПУ стабілізація спостерігається при значеннях в'язкості 40-185 мПа·с для свіжоприготовлених та 12-33 мПа·с після місячного зберігання, тобто в процесі зберігання дисперсії гомогенізуються [11, 12]. Однак, для дисперсій з різним вмістом азобарвника зберігається загальний характер залежностей напруження–швидкість, тобто максимальні напруження і в'язкість проявляються у дисперсій ЗПУ-5 і ЗПУ-7,5, а у дисперсії ЗПУ-1 ці показники є мінімальними.

Такі властивості досліджуваних дисперсій забезпечуються за рахунок утворення щільних і компактних адсорбційних шарів навколо глобул дисперсій полімерів за участю сульфогруп та активних груп зв'язаного з полімером барвника, а також активних груп емульгатора і стабілізатора.

Більш стабільне й міцне міцелоутворення сприятиме зниженню ймовірних взаємодій між глобулами полімерів за рахунок зростання енергії відштовхування заряджених частинок.

Термічні дослідження за допомогою дериватографа марки «Q-1000» фірми «МОМ» в інтервалі температур 20-800 °С при швидкості нагрівання 10 град./хв. засвідчили високу термостійкість СЗП, що проявляється вищими значеннями температур початку T_n та максимальної швидкості $T_{ми}$ термодеструкції, меншою втратою маси при цьому та суттєво вищою енергією активації E_a термодеструкційного процесу порівняно з вихідним поліуретаном (табл. 5.7) [14].

Таблиця 5.7 – Термогравіметричні показники термоокиснювальної деструкції

Вид зразка	Температура, °C		Δm при $T_{ми}$, %	E_a , кДж/моль			
	T_n	$T_{ми}$		стадія			сумарна
				II	III	II+III	
ПУ	150	395	57	148	205	353	477
ЗПУ-1АТЗ	230	409	60	199	150	349	609
ЗПУ-1БКЧ	237	417	60	163	185	348	668
ЗПУ-1БО	240	413	58	182	168	350	651
БКЖ	48	512	40	20	67	87	187
ЗПУ-1БКЖ	225	407	58	175	183	358	545
ЗПУ-5БКЖ	253	414	58	203	193	396	706
ЗПУ-10БКЖ	256	413	58	194	190	384	689

Показано, що показники $T_{ми}$ і сумарної E_a термічного розпаду СЗП ряду ЗПУ-1 з різною барвниковою складовою тісно корелюють ($r = 0,89-0,96$) з питомою енергією когезії E'_{koges} молекул відповідних барвників, розрахованою як сумарна енергія когезії усіх функціональних груп, що припадає на одне ароматичне кільце молекули барвника (рис. 5.9). Сумарна енергія активації II і III стадій розпаду $E_a(II+III)$ майже однакова (348-358 кДж/моль) для всіх ЗПУ-1 і залежить від вмісту барвникової складової. Тобто, хімічна активність і вміст барвникової складової позитивно впливають на ентальпію системи і термостійкість полімерів.

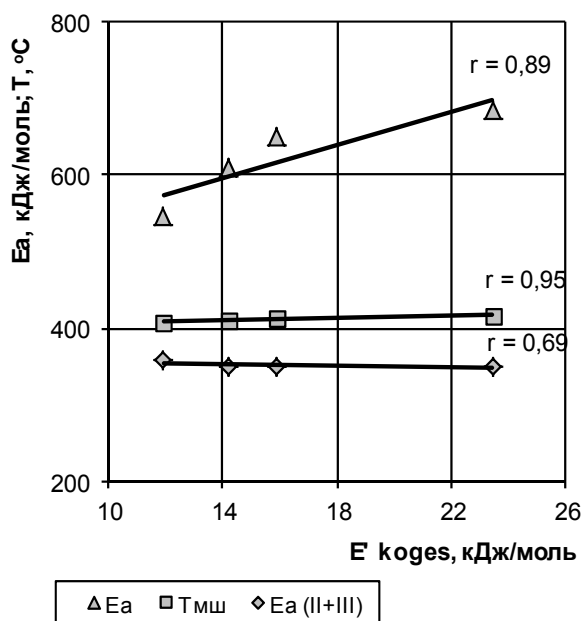


Рисунок 5.9 – Залежність показників термодеструкції полімеру від природи барвникової складової

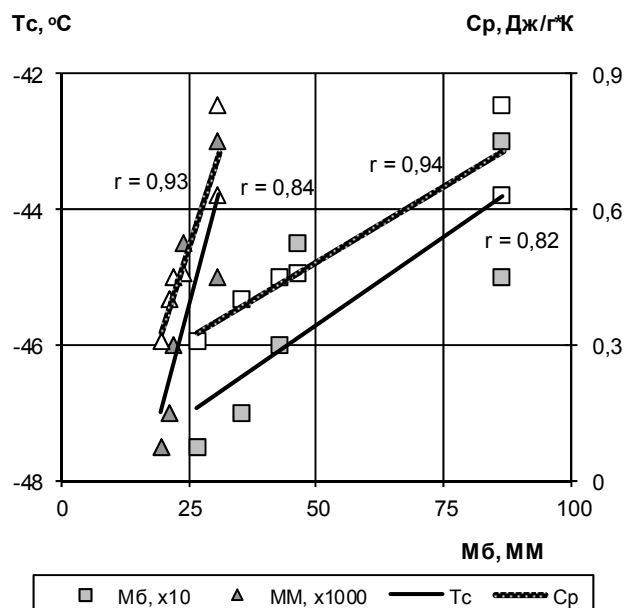


Рисунок 5.10 – Залежність T_c і C_p зразків ряду ЗПУ-1 від м.м. барвника М6 і полімеру ММ

Калориметричними дослідженнями за допомогою калориметра ДСК-Д в інтервалі температур 150...400 К, зі швидкістю нагрівання 2 град/хв. встановлено вплив природи і вмісту барвникової складової в полімерах на їх теплоємність C_p і температуру склування T_c (табл. 5.8). Зростання частки барвникової складової посилює нерегулярність структури СЗП, що викликає зміну характеру розподілу міжмолекулярних зв'язків, сприяє розширенню інтервалу релаксації та зниженню температури склування полімерів, а також позитивно впливає на підвищення температури текучості T_m , зростання термостійкості та розширення температурного інтервалу еластичності (ТІЕ) СЗП [15, 16].

Встановлено залежність теплофізичних показників від молекулярних мас полімеру й азобарвника (рис. 5.10) [15, 16], частки барвникової складової в полімері та природи й числа функціональних груп у структурі барвника, а також визначено взаємозв'язок між цими показниками.

Таким чином, отримано та досліджено новостворені структурно зафарбовані поліуретани. Комплексом незалежних інструментальних методів встановлено хімічну взаємодію між уретановою і барвниковою складовими структурно зафарбованих поліуретанів.

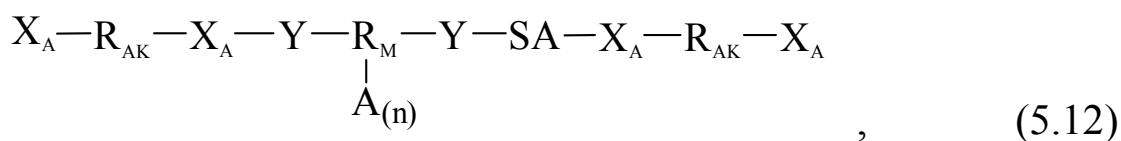
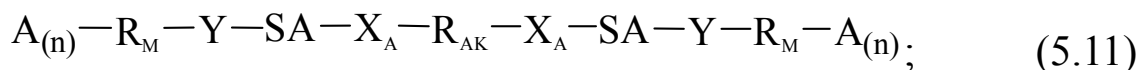
Таблиця 5.8 – Теплофізичні властивості полімерних плівок

Полімер – барвник	Молекулярна маса		ΔC_p , (Дж/г·град)	T_c , °C, початкова	T_c , °C, кінцева	T_c , °C	T_m , °C
	ЗПУ	барв- ника					
ПУ	19600	—	0,31	–53	–30	–47,5	155
ЗПУ-1АТЗ	30800	863	0,83	–54	–32	–43,0	160
ЗПУ-1БО	21900	426	0,45	–64	–28	–46,0	152
ЗПУ-1БКЧ	21400	352	0,40	–62	–32	–47,0	157
ЗПУ-1БКЖ	24100	463	0,46	–56	–33	–44,5	160
ЗПУ-5БКЖ	20500	463	0,38	–60	–33	–46,5	165
ЗПУ-7БКЖ	23300	463	0,46	–61	–35	–48,0	160
ЗПУ-10БКЖ	22700	463	0,44	–64	–40	–52,0	158

5.1.2 Отримання полімерних композицій на основі модифікованих акрилатів і акрилоуретанів

Хімічна модифікація акрилових полімерів шляхом введення в структуру макромолекули певної кількості активних груп дасть можливість змінювати фізико-механічні характеристики поліакрилатів та розширити їх температурний інтервал еластичності.

У наведених нижче структурних схемах (5.11), (5.12) акрилових полімерних матеріалів з підвищеними адгезійними властивостями радикали R_{AK} , що являють собою співполімерні сегменти, забезпечують достатню рухливість полімерних ланцюгів при утворенні адгезійного контакту. Групи X_A акрилату, розташовані по всій довжині полімерного ланцюга, створюють умови, необхідні для взаємодії з модифікатором R_M та структуруючим агентом SA. Кінцеві групи A забезпечують підвищення реакційної здатності макромолекул, тобто збільшення щільності міжфазних хімічних зв'язків. Структуруючий агент має подвійну функцію: для регулювання фізико-механічних характеристик покривної плівки; а також може розглядатись як проміжна ланка для забезпечення міцного хімічного зв'язку між поліакрилатом і модифікатором.



де R_{AK} – радикал співполімеру акрилату; X_A – функціональна група акрилату; SA – структуруючий агент; R_M – модифікатор з n активними групами; Y_M – функціональна група модифікатора, що бере участь у взаємодії; A_M – активна група модифікатора.

При цьому модифікатор зі своїми активними групами A може розташовуватись або всередині полімерного ланцюга адгезійного матеріалу, або ж приєднуватись на його кінцях. У другому варіанті на кінцях полімеру можуть бути розміщені також реакційноздатні групи акрилату.

Згідно зі структурними моделями (5.11), (5.12) для модифікації вибрано полімери, що містять активні карбоксильні групи, зокрема поліакрилат МБМ-3 і поліакрилоуретан Німавел-26 (Росія), структуруючі агенти комплексні сполуки хрому ОСХ і титану СТА, колагенові продукти й азобарвники. Модифікація акрилових плівкоутворювачів колагеновими продуктами спільно з ОСХ і СТА забезпечує отриманим полімерам високі показники міцності, еластичності й водостійкості [17] завдяки взаємодії між функціональними групами колагенових продуктів, структуруючих агентів і полімерних ланцюгів.

Дослідження реологічних властивостей полімерних композицій різного складу (рис. 5.11) свідчить про помітну взаємодію колагенових продуктів з полімером, внаслідок чого блокується частина його активних груп і макромолекулярні ланцюги при певному вмісті КП зберігають свою рухливість, яка надалі поступово зменшується. Кращий ефект модифікації проявляється при застосуванні структуруючого агента ОСХ – 1-1,5 % та продукту ФКП – 10-15 %.

Модифікація поліакрилоуретанів продуктами ОСХ й СТА разом з азобарвниками дає можливість отримати плівкоутворювачі з активними функціональними групами, здатними до взаємодії при формуванні покриття на шкірі (рис. 5.12) [18]. Кінетичні залежності колоїдно-хімічних властивостей модифікованих композицій свідчать про структур-

ні зміни в модифікованих плівкоутворювачах, викликані взаємодією між полімером, структуруючим агентом і азобарвником.

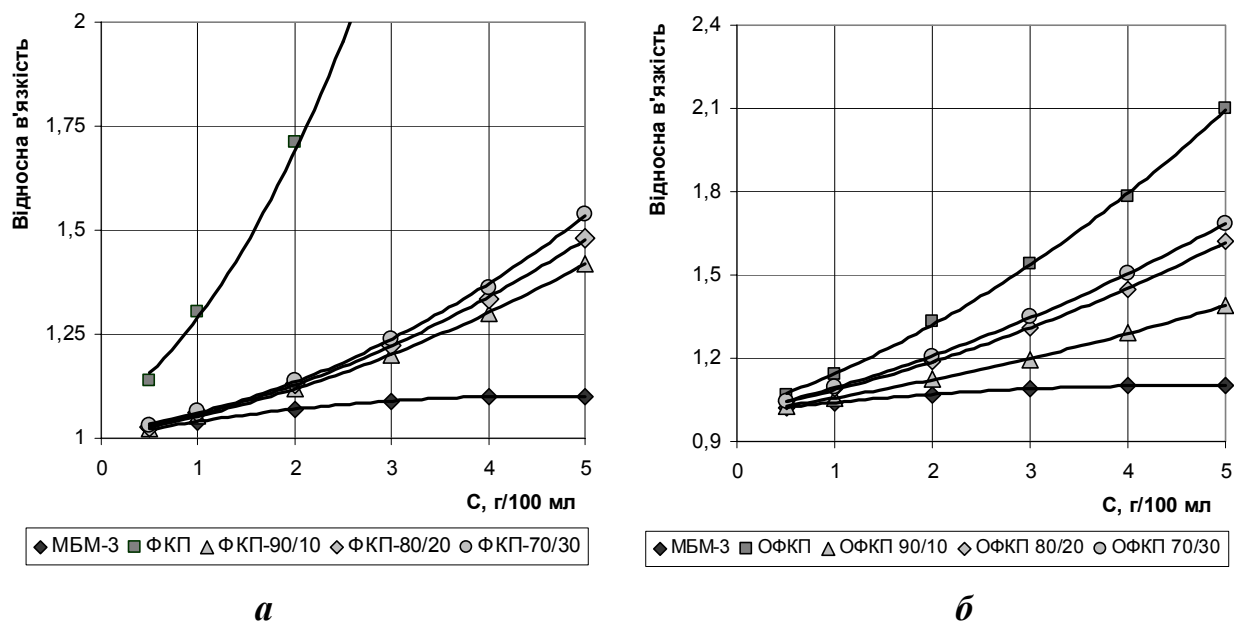


Рисунок 5.11 – Вплив колагенового продукту на відносну в'язкість композицій з МБМ-3:
а – ФКП і б – ОФКП

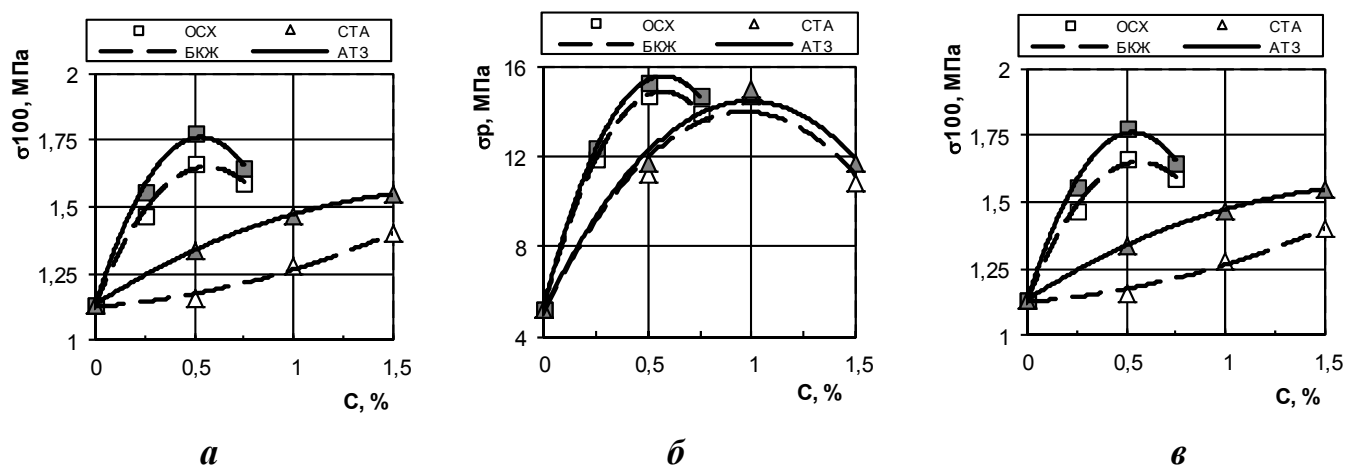


Рисунок 5.12 – Вплив природи структуруючого агента та азобарвника на властивості поліакрилоуретанів:
а – σ_{100} , МПа; б – σ_p , МПа; в – ε_p , %

Структурування акрилових і акрилоуретанових плівкоутворювачів дає можливість регулювати фізико-механічні та фізико-хімічні властивості полімерів, що забезпечує отримання покриття на шкірі з необхідними експлуатаційними характеристиками.

За допомогою ІЧ-спектрального аналізу показано, що модифікація поліакрилатів структуруючими агентами і колагеновими продуктами створює умови для виникнення амідних зв'язків між карбоксильними групами полімеру і аміногрупами КП та численних водневих зв'язків і зв'язків за рахунок сил Ван-дер-Ваальса за участю іонізованих карбоксильних, аміно-, етерних і пептидних груп колагенових продуктів, активних груп СА та карбоксильних і карбонільних груп МБМ-3 (табл. 5.9). Продукт ОФКП сприяє утворенню набагато більшої кількості водневих зв'язків за рахунок кращого вивільнення кисневмісних і водневмісних груп, здатних утворювати водневі зв'язки різної конфігурації.

Таблиця 5.9 – Оптична густина смуг поглинання ІЧ-спектрів продуктів дослідження

Частота, см ⁻¹	Група, зв'язок	Оптична густина, D/D_c				
		МБМ-3	ФКП	ОФКП	МБМ: ФКП/ 90:10	МБМ: ОФКП/ 80:20
3600-3460	ОН вал.	0,15	—	—	0,27	0,46
3380-3280	NH вал.	—	2,81	2,63	0,27	0,48
1740	C=O вал.	4,69	—	—	5,99	6,81
1680-1650	C=O вал. Амід I	—	10,55	11,88	1,25	1,63
1570-1550	NH деф. Амід II	—	5,77	6,13	0,59	0,62
1420-1400	C=O (COO ⁻)	—	2,7	2,64	1,39	1,27
1285	C-O-C вал.	3,27	—	—	—	—
1270	CN вал., NH деф. Амід III	—	2,56	2,26	3,08	3,66
1220-1180	C-O-C вал.	5,05	1,56	1,33	3,63	5,99
1150-1140	C-O-C вал.	1,41	—	—	1,49	1,56
1000-990	ОН деф.	0,57	—	—	0,54	0,44
880-850	NH	—	0,17	0,23	0,65	0,6

Примітка. Вал. – валентні, деф. – деформаційні

У процесі модифікації поліакрилоуретанів структуруючими агентами й азобарвниками утворюються координаційні та водневі зв'язки за рахунок взаємодії їх функціональних груп з активними групами модифікаторів (рис. 5.13) [19]. Запропонований тип взаємодії в системі

полімер–структуруючий агент–барвник дає можливість здійснювати регульовану модифікацію з метою отримання плівкоутворювальних матеріалів і покриттів на їх основі з прогнозованими експлуатаційними властивостями.

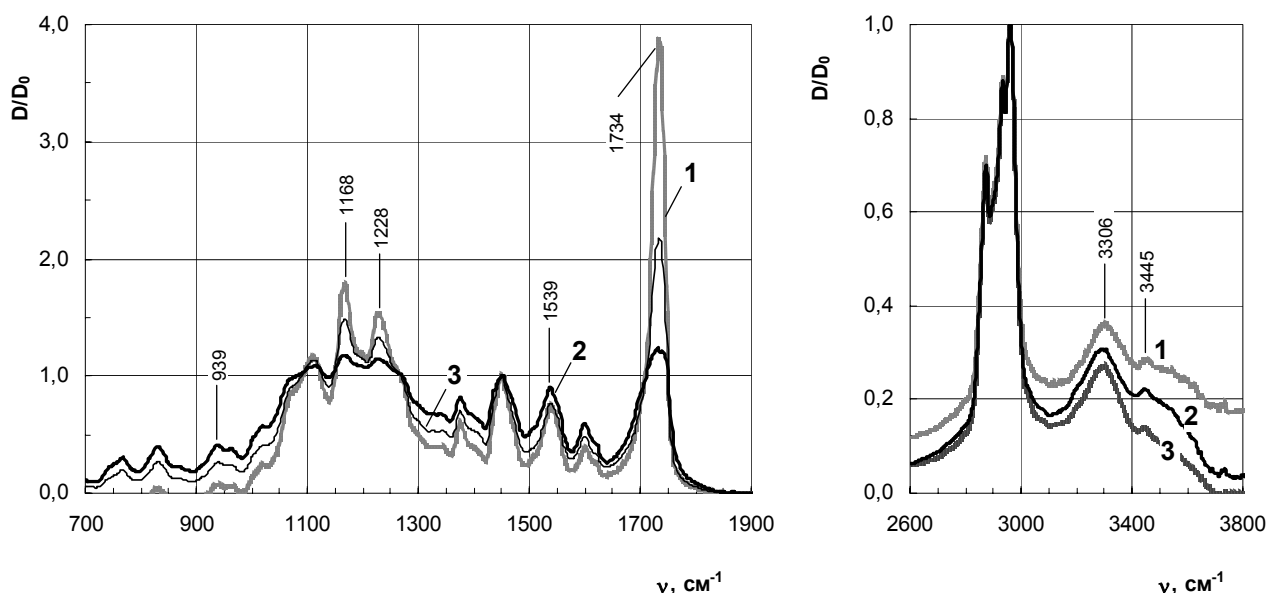
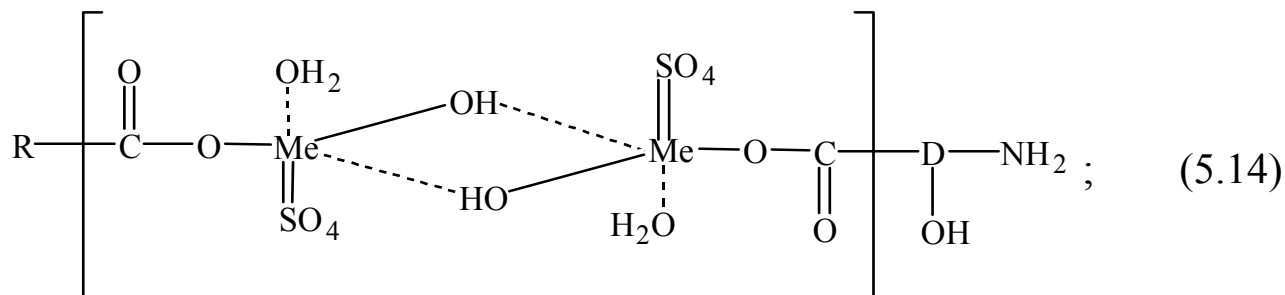


Рисунок 5.13 – Оптична густина смуг поглинання ІЧ-спектрів полімерних матеріалів:

1 – Німавел-26, 2 – Німавел-26+ОСХ+БКЖ, 3 – Німавел-26+СТА+БКЖ

Отже, взаємодію барвників зі структуруючим агентом і полімером можна подати у вигляді такої схеми:



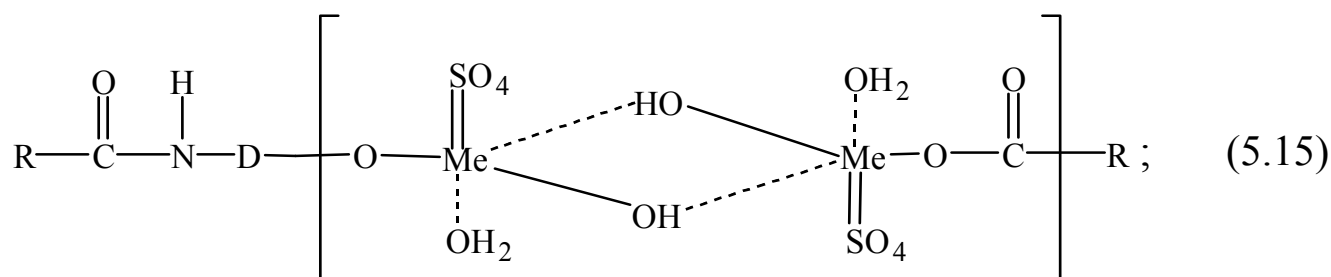
де R – полімерна складова; D – барвникова складова; Me – іон металу-комплексоутворювача.

Відповідно до схеми (5.14) карбоксильні групи азобарвника та полімерного плівкоутворювача впроваджуються у внутрішню координаційну сферу структуруючого агента, утворюючи координаційні зв'язки з атомами комплексоутворювача.

Також, азобарвники, що містять гідроксильні та аміногрупи, можуть одночасно взаємодіяти з комплексоутворювачем структуруючого агента та

карбоксильними групами плівкоутворювача, додатково структуруючи полімер. При цьому частина карбонільних груп не входить до внутрішньої координаційної сфери СА і активні C=O та NH-групи взаємодіють з утворенням зв'язку R-(C=O)-NH-(-D-).

Цього разу взаємодія можлива за такою схемою:



Ймовірність міжмолекулярної взаємодії за схемою (5.15) підтверджується [20, 21] більшою оптичною густиною смуги 1734-1738 cm^{-1} у спектрах продуктів взаємодії з барвником АТЗ порівняно з БКЖ, а також менш помітним зменшенням значень оптичної густини смуг, що відповідають за коливання C—O та OH-груп.

Термодеструкція модифікованих поліакрилатів і поліакрилоуретанів відбувається повільніше, з набагато більшими енергетичними витратами, що також свідчить про фізико-хімічну модифікацію полімерів за рахунок утворення додаткових зв'язків між активними групами полімерів і модифікаторів (рис. 5.14). Це передбачає виникнення такої ж взаємодії в структурі дерми при покривному фарбуванні шкір модифікованими композиціями.

Підвищення температури склування на 3-6 $^{\circ}\text{C}$ і температури текучості на 6-12 $^{\circ}\text{C}$ модифікованих полімерних і композиційних плівок порівняно з поліакрилатом також свідчить про їх зміцнення за рахунок утворення додаткових зв'язків у системі полімер-колагеновий продукт [22, 23], а зниження їх теплоємності при цьому підтверджує формування більш пористої структури покриття (рис. 5.15). Модифікація поліакрилату колагеновими продуктами й структуруючими агентами дає можливість розширити ТІЕ композиційних плівок, головним чином, за рахунок підвищення їх термостійкості, і тим самим поліпшує показники якості покриття на шкірі.

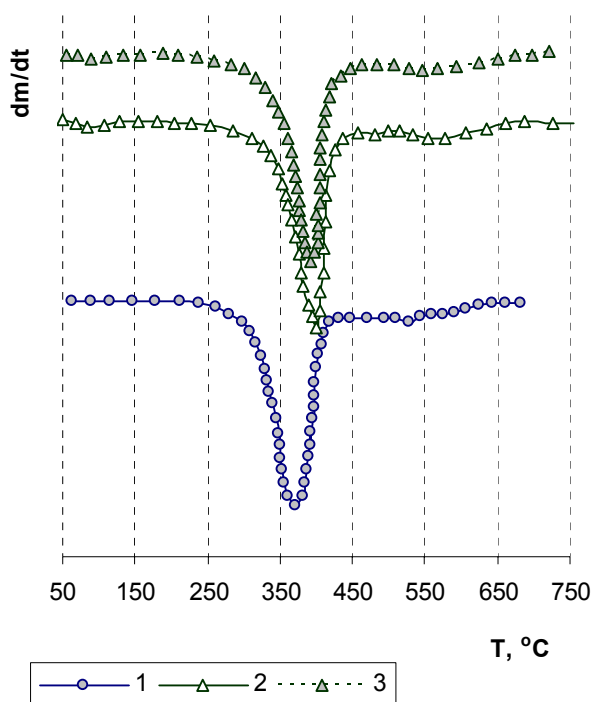


Рисунок 5.14 – Диференційні термогравіметричні криві поліакрилату (1) та модифікованого продуктами ФКП (2) і ОФКП (3)

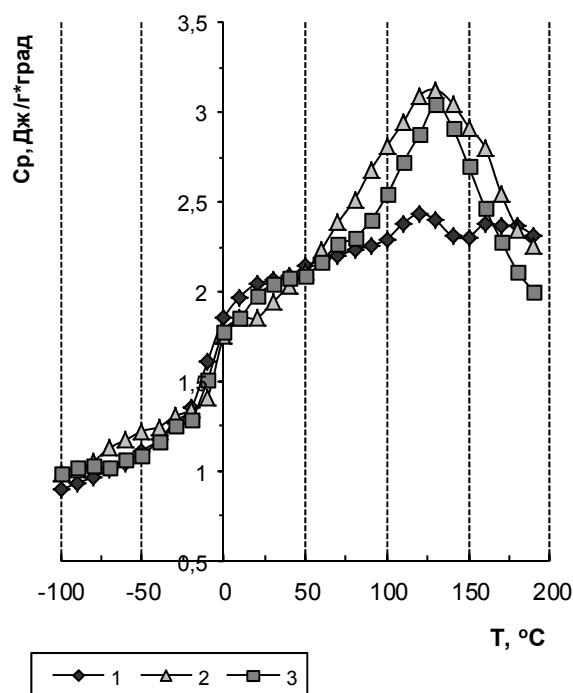


Рисунок 5.15 – Температурна залежність теплоємності поліакрилату (1) та модифікованого продуктами ФКП (2) і ОФКП (3)

Досліджувані модифіковані полімери, як засвідчили результати динамічного механічно-термічного аналізу, характеризуються вищими показниками модуля пружності, порівняно з немодифікованим у температурній ділянці нижче температури склування [18, 24]. Це пояснюється суттєво вищим рівнем міжмолекулярної взаємодії, зумовленої зростанням у структурі білкових матеріалів внаслідок ферментування, кількості вільних функціональних груп, здатних до утворення міжмолекулярних зв'язків. Важливу роль у цій взаємодії мають відігравати численні водневі зв'язки, виникнення яких підтверджено спектральними дослідженнями.

Отже, термічні дослідження підтверджують висновок спектрального аналізу щодо виникнення хімічної та фізико-хімічної взаємодії в структурі модифікованих полімерів. Проведена модифікація сприяє зростанню реакційної здатності у полімерних плівкоутворювачів, що, безумовно, позитивно впливатиме на збільшення адгезійної міцності покриття до шкіри.

З метою забезпечення покриттю необхідних експлуатаційних показників у заключному шарі розроблено акрилонітроцелюлозну (АНЦ) композицію на основі м'якого і твердого поліакрилатів та нітрату

целюлози та вивчено вплив компонентів АНЦ-системи на властивості полімерних плівок (рис. 5.16, 5.17).

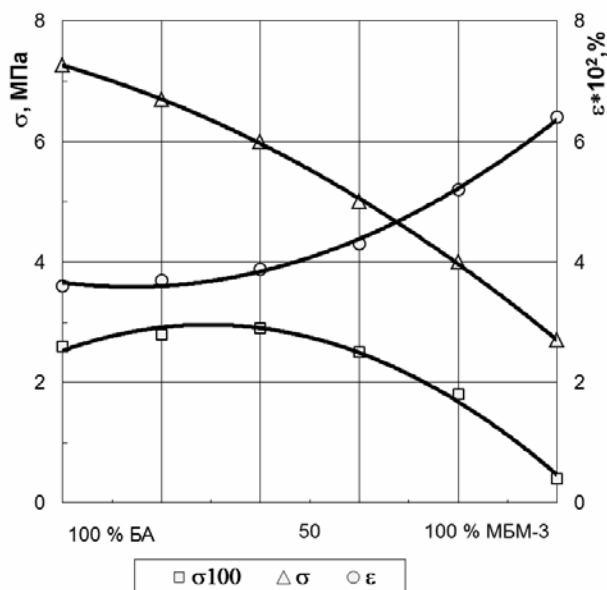


Рисунок 5.16 – Залежність фізико-механічних властивостей плівок від співвідношення компонентів композиції БА–МБМ-3

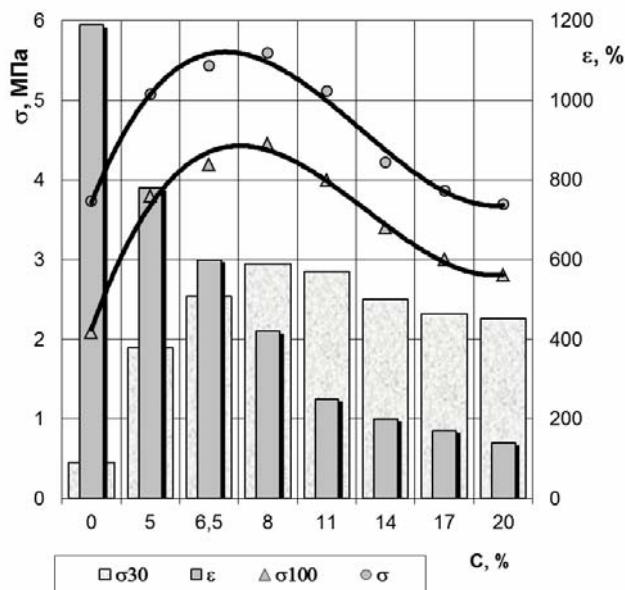


Рисунок 5.17 – Вплив вмісту НЦ в композиції НЦ–БА–МБМ-3 на властивості полімерних плівок

АНЦ-композицію створено шляхом суміщення в процесі емульгування акрилового і нітроцелюлозного плівкоутворювачів, а саме дисперсій акрилових полімерів БА і МБМ-3, широко застосовуваних у покривному фарбуванні, нітрату целюлози марки ВВ та емульгатора ОС-20.

Нітроцелюлозна емульсія отримана [25] шляхом розчинення нітрату целюлози в суміші органічних розчинників та подальшого емульгування компонентів відповідного складу, %:

- нітрат целюлози (на суху речовину) – 7,9;
- суміш органічних розчинників – 70,8;
- емульгатор ОС-20 – 2,4;
- вода – решта.

Результати досліджень свідчать [26], що в АНЦ-композиції спостерігається певний пластифікаційний ефект м'якого полімеру на нітрат целюлози та ефект орієнтаційного зміцнення полімерних плівок за рахунок твердого поліакрилату, що й призводить до помітного зростання показників їх міцності та еластичності. Використання препарату Савенол NWP як емульгатора забезпечує отримання АНЦ-композицій з високою агрега-

тивною і кінетичною стійкістю до розшарування та полімерних плівок з високими показниками міцності, еластичності й видовження.

Реологічні дослідження АНЦ-композицій при використанні емульгатора савенолу NWP свідчать про формування на поверхні частинок полімерів адсорбційних шарів, міцність яких зростає пропорційно збільшенню вмісту емульгатора в системах. В усіх досліджених АНЦ-композиціях спостерігається поступове зростання в'язкості відповідно до зростання в них вмісту емульгатора.

Багатокритеріальна оптимізація складу АНЦ-композиції [27, 28] показала (рис. 5.18), що для

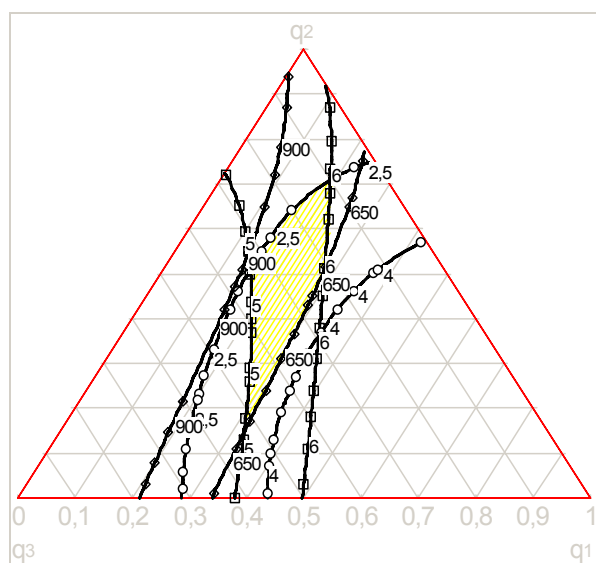


Рисунок 5.18 – Діаграма оптимальної ділянки складу і показників АНЦ-композиції

забезпечення необхідних фізико-механічних характеристик покриття вміст нітроцелюлози в композиції має бути в межах 4,0-5,2 %, а співвідношення поліакрилатів твердого Барвакрилу і м'якого МБМ-3 – 1,0/(0,5-0,7). При використанні АНЦ-композицій для оздоблення групи еластичних шкір, покриття на яких формується більш еластичним і з більшим видовженням, оптимальну ділянку слід зміщувати у напрямку зростання в композиції вмісту м'якого компонента МБМ-3.

Отже, модифікація поліакрилатів і поліакрилоуретанів ефективними модифікаторами і структуруючими агентами дає можливість отримати плівкоутворювачі й покривні композиції з необхідними фізико-хімічними та фізико-механічними характеристиками, здатні до адгезійної взаємодії при формуванні покриття на шкірі.

5.2 Механізм взаємодії структурних елементів шкіри з уретановими й акрилоуретановими полімерами

Якість покриття на шкірі, а особливо ті її складові, що визначають надійність і довговічність експлуатації шкіряного матеріалу, стійкість

покриття до різноманітних механічних і температурних впливів багато в чому визначаються характером і інтенсивністю взаємодії між полімерним плівкоутворювачем і структурними елементами шкіри. Зрозуміло, що за наявності в структурі дерми великої кількості реакційноздатних груп, привнесених під час виконання дубильних та післядубильних процесів, ефективність взаємодії буде залежати від природи й структури полімерних оздоблювальних матеріалів.

Звичайно, найбільшу здатність до взаємодії виявляють полімери, що містять велику кількість активних функціональних груп, зокрема поліуретани, їх похідні та співполімери. Використанні для структурно-хімічної модифікації полімерів хімічних речовин з набором різноманітних функціональних груп збільшує ймовірність утворення такої взаємодії.

Розроблені з цією метою полімери та полімерні композиції, до яких належать структурно зафарбовані поліуретани та модифіковані акрилові й акрилоуретанові композиції, характеризуються наявністю у своїй структурі численних функціональних груп і типів хімічних зв'язків, що відкриває широкі можливості для виникнення міжмолекулярної взаємодії різної енергії та хімічної природи.

5.2.1 Передумови виникнення взаємодії лицьової поверхні напівфабрикату з полімерними композиціями

Формування полімерного покриття на шкіряному напівфабрикаті відбувається в результаті затвердіння шару рідкої покривної композиції на лицьовій поверхні напівфабрикату, який утворюється при розтіканні й злитті крапель композиції з подальшим формуванням суцільної рідкої плівки. Розтіканню передуює змочування поверхні напівфабрикату краплями покривної композиції. Лицьова поверхня напівфабрикату є шорстким матеріалом, що містить заглиблення у вигляді рисунку мереживки та велику кількість пор. Тому необхідно намагатися досягати більшої гідрофільності лицьової поверхні, що сприятиме кращому її змочуванню.

Особливістю взаємодії між полімерним покриттям і шкірою є те, що шкіряний субстрат слід сприймати як волокнистий матеріал складної структури, що містить велику кількість пор різної форми та розміру.

Тому рідкий адгезив більшою чи меншою мірою проникатиме в товщу дерми, контактуючи і взаємодіючи з нею [29]. У той же час для досягнення максимальної міцності адгезійного зв'язку необхідний тісний контакт між поверхнями адгезиву та субстрату, що досягається при повному змочуванні поверхні напівфабрикату покривними композиціями.

Різноманітність сил взаємодії полімерного адгезиву з білковим субстратом викликана, в першу чергу, високою активністю структурних елементів дерми за рахунок реакційноздатних центрів білка та функціональних груп, привнесених у дерму хімічними реагентами на певних технологічних процесах. Роль цих сил залежить від природи реагентів (дубителів, барвників, жирувальних речовин тощо), а також від результату їх взаємодії з білком дерми та між собою. Другою важливою складовою є властивості полімерного адгезиву (поверхневий натяг, дзета-потенціал), його хімічна природа і наявність активних функціональних груп, здатних реагувати з активними центрами шкіряного напівфабрикату.

Адгезійна взаємодія покриття до шкіряного напівфабрикату завжди в сухому стані має механічну складову (A_{meh}), пов'язану з роботою механічного заклинювання полімеру в пористій структурі дерми та специфічну хімічну (A_{him}), що залежить від інтенсивності зв'язків на молекулярному рівні між покриттям і поверхнею капілярів лицьового шару.

Специфічність визначення адгезії покриття до шкіри в мокрому стані (A_m) дає можливість виділити з хімічної складової адгезії ту її частину, яку забезпечують міцні гідротермостійкі іонні та координаційні зв'язки між полімером і структурними елементами дерми. Решта зв'язків, що виникають при адгезійній взаємодії – водневі, Ван-дер-Ваальса, дисперсійні та інші (складова A_{vodn}), є суттєво слабшими і не гідротермостійкими, тому їх практично немає у мокрій шкірі і вони не фігурують при визначенні так званої мокрої адгезії.

Аналізуючи вплив природи плівкоутворювачів на величину адгезії, слід зазначити, що найбільш помітно на адгезію напівфабрикату Краст впливають поліуретанові полімери, особливо СЗП, і слабше – поліакрилати (Акр) (табл. 5.10, рис. 5.19). Так, карбоксильна група МБМ-3 є активною щодо дубленого напівфабрикату, а у випадку

привнесення в напівфабрикат аналогічних груп під час наповнювання і фарбування величина адгезії зменшується внаслідок сил електростатичного відштовхування.

Таблиця 5.10 – Адгезія покриття до сухого і мокрого напівфабрикату

Напівфабрикат	ξ - потен- ціал, мВ	Акр		Акр-Кз		ПУ		ПУ-Бк		ЗПУ	
		С	М	С	М	С	М	С	М	С	М
Голина	-0,3	250	75	235	65	240	85	215	80	265	90
Хромований	7,3	815	360	770	355	795	375	755	370	950	380
Нейтралізований	3,4	690	305	605	235	700	315	580	295	860	320
Наповнений	-3,8	770	335	760	305	730	330	665	345	905	385
Фарбований	-5,3	750	325	685	295	680	335	620	305	825	355
Жирований	-7,7	585	290	555	265	645	300	530	280	750	335
Краст	-6,2	545	225	515	210	580	260	535	225	645	270

Примітка. С і М – відповідно сухий і мокрий напівфабрикат; Акр-Кз – суміш акрилату і казеїну; ПУ-Бк – суміш поліуретану і барвника

Казеїн, у цьому разі, всупереч наявним даним літератури, не сприяє підвищенню адгезії за рахунок так званої спорідненості до колагену. Це можна пояснити можливою взаємодією казеїну з МБМ-3, внаслідок чого знижується активність карбоксильних груп останнього. До того ж казеїн підвищує гідрофільність покривної плівки, що помітно знижує адгезію до мокрої шкіри (рис. 5.19, 5.20).

Поліуретанові плівкоутворювачі поступаються МБМ-3 за величиною адгезії до хромованого напівфабрикату, однак міцність зв'язування полімеру з наповненням, фарбованим чи жированим напівфабрикатом у поліуретанів набагато вища, так само як і адгезія до напівфабрикату Краст.

Особливий технічний інтерес становлять СЗП плівкоутворювачі, котрі містять у своїй структурі азобарвники, зокрема ЗПУ-5АТЗ з аніонним темно-зеленим, що містить функціональні групи $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$ та $-SO_3Na$. Завдяки наявним активним групам і максимальному значенню електрокінетичного потенціалу ці плівкоутворювачі створюють

на напівфабрикаті максимальну адгезію покриття. Так, максимальне значення адгезії спостерігається для дубленого та наповненого напівфабрикату, що можливо за рахунок утворення хімічних зв'язків та електростатичних сил притягання. Після жирування та висушування значення адгезії зменшується, як і для всіх зразків, однак СЗП мають максимальну адгезію покриття до готової шкіри. Слід також зазначити, що для всіх видів плівкоутворювачів існує тісний взаємозв'язок ($r = 0,93-0,99$) адгезією до сухої та мокрої шкіри (рис. 5.19).

У поліуретанових плівкоутворювачах превалює хімічна складова адгезії, однак, на відміну від СЗП, в системах ПУ та ПУ-Бк складова A_m зростає до певної межі, що пов'язано з повним блокуванням обмеженої кількості активних центрів поліуретану Аквапол. Наявність великої кількості різних реакційноздатних груп у структурно зафарбованому поліуретані ЗПУ-5АТЗ сприяє зростанню хімічної складової протягом усього технологічного циклу (рис. 5.20).

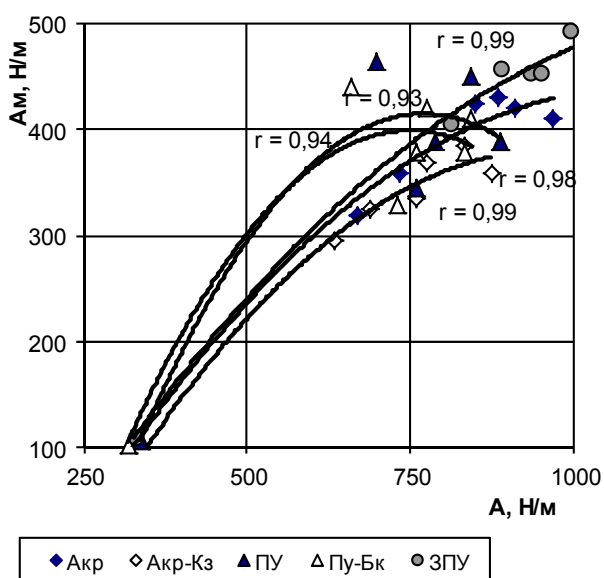


Рисунок 5.19 – Вплив природи полімеру на адгезію до сухої та мокрої шкіри



Рисунок 5.20 – Взаємозв'язок адгезії до сухої та мокрої шкіри на процесах обробки

Кожна технологічна обробка по-різному впливає на адгезію покриття (табл. 5.10) [30]. Адгезія покриття до м'якшеної голини практично не залежить від природи плівкоутворювача і обумовлена насамперед силами, що виникають внаслідок механічного заклинювання полімеру та силами когезії полімеру і пучків колагенових волокон (складова A_{meh}). Незначні відмінності показників пов'язані також з особливостями лицьової

поверхні напівфабрикату, його пористістю, яка залежить від топографічних особливостей зразка.

Природа полімеру впливає на адгезію дубленого та нейтралізованого напівфабрикату, особливо в сухому стані. Очевидно, що дубильні сполуки хрому утворюють різноманітні хімічні зв'язки з активними функціональними групами плівкоутворювачів, що й відображається на показниках адгезії. На загальну адгезію впливають численні зв'язки, серед яких можуть бути водневі, Ван-дер-Ваальсові та міцніші зв'язки типу координаційних і електровалентних. У них можуть брати участь іони хрому, кислотні залишки та інші угруповання. Зниження адгезії полімеру до нейтралізованого напівфабрикату порівняно з дубленим викликана як зміною заряду поверхні, так і тим, що при нейтралізації відбувається координування функціональних груп, зв'язаних з хромом, насамперед аміногруп, у внутрішню координаційну сферу хромового комплексу та зменшенням кількості активних центрів ймовірної взаємодії в системі полімер–дерма (рис. 5.21).

Одночасно зі зменшенням хімічного зв'язування за рахунок водневих зв'язків та Ван-дер-Ваальсових у мокрій шкірі відбувається підсилення впливу електрокінетичного фактора (різниці дзета-потенціалів), що залежить від природи й структурних особливостей міцелоутворення досліджуваних плівкоутворювачів (рис. 5.22). Так, з усіх досліджуваних плівкоутворювачів СЗП характеризуються найвищим

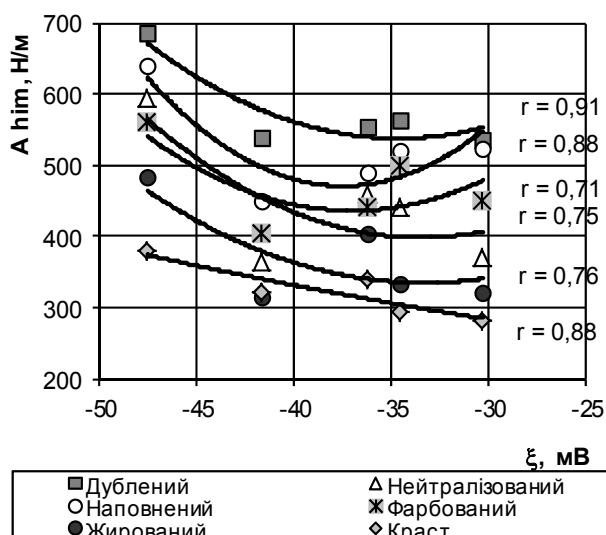


Рисунок 5.21 – Вплив дзета-потенціалу композиції на A_m та A_{him} складову адгезії на процесах обробки

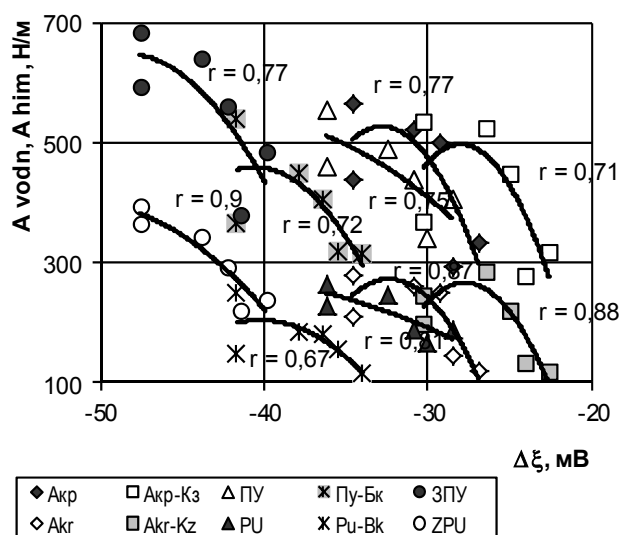


Рисунок 5.22 – Залежність складових адгезії A_{him} і A_{vodn} (верхні і нижні криві) від різниці дзета-потенціалів у системі

($-67,6$ мВ) дзета-потенціалом, що зумовлює максимальну адгезійну міцність при формуванні покриття (рис. 5.22) [30]. Адгезійна здатність дисперсій поліуретанів і особливо СЗП зростає зі збільшенням різниці дзета-потенціалів, тоді як у поліакрилатів цей показник має оптимум у ділянці, близькій до значень дзета-потенціалу композиції.

Процеси наповнення і додублювання рослинними дубителями і синтанами, як і фарбування, привносять у структуру напівфабрикату нові активні групи та змінюють його заряд [30]. Так, мімоза, квебрахо й синтани збільшують кількість ОН-груп, а фарбування додає карбоксильні, гідроксильні та аміногрупи. Ці процеси істотно не впливають на адгезію покриття до шкіри в мокрому стані і сприяють її зростанню для шкіри в сухому стані, що свідчить про збільшення кількості зв'язків Ван-дер-Ваальсових та водневих у сухій шкірі між функціональними групами барвників, наповнювачів і дубителів з одного боку та групами полімеру – з іншого.

Наявність жирувальних речовин, як і очікувалось, спонукає до зниження адгезії завдяки підвищенню гідрофобності поверхні напівфабрикату і зростання абсолютного значення негативного електрокінетичного потенціалу дерми (рис. 5.21).

Напівфабрикат Краст, що виготовлений за стандартною технологією і містить усі компоненти рідинного оздоблення (наповнювачі, барвники, жири тощо), характеризується набагато нижчою адгезією, ніж зразки напівфабрикату попередніх обробок. Це може свідчити про зменшення в напівфабрикаті Краст кількості активних функціональних груп, здатних до взаємодії з полімерами, оскільки в процесі сушіння відбувається додаткова взаємодія між структурними елементами дерми і матеріалами рідинного оздоблення, що й призводить до зменшення кількості реакційноздатних центрів шкіри й покриття.

Підтвердженням цього є поступове зменшення питомої частки A_{him} складової адгезії на одиницю заряду особливо для напівфабрикату після процесів рідинного оздоблення та Красту (рис. 5.23).

Зменшення кількості активних центрів взаємодії в напівфабрикаті перед покривним фарбуванням призводить також до помітного, майже удвічі, зменшення A_{vodn} складової адгезії, тобто щільності гідротермонестійких зв'язків внаслідок блокування ймовірних центрів утворення

водневих зв'язків (рис. 5.24) [30]. Однак, СЗП завдяки наявності численних функціональних груп здатні утворювати набагато більше водневих зв'язків порівняно з іншими покривними композиціями.

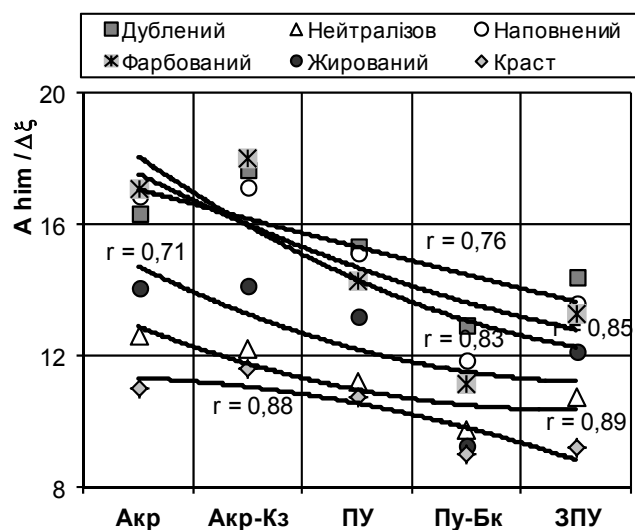


Рисунок 5.23 – Пітома частка A_{him} складової адгезійної взаємодії

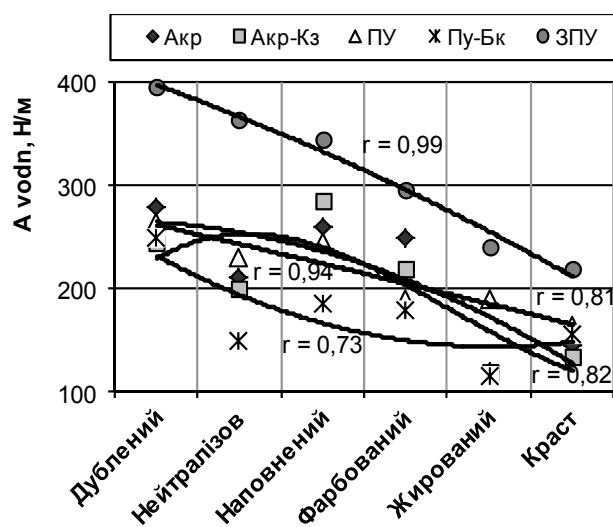


Рисунок 5.24 – Зміна складової A_{vodn} адгезії на процесах обробки напівфабрикату

Виникнення додаткових зв'язків між СЗП та структурними елементами дерми має позитивно вплинути на фізико-механічні та експлуатаційні показники покриття, зокрема на його адгезію до шкіри, стійкість до механічних впливів та довговічність, а також на загальну якість готових шкір.

Явище адгезійної взаємодії можна розглядати як вирішення завдань у двох напрямках: утворення адгезійного контакту між полімером і лицьовою поверхнею шкіри та взаємодія контактуючих поверхонь. Отримані експериментальні дані свідчать про залежність адгезії покриття до шкіри від комплексного показника, що виражає зв'язок між поверхневим натягом, змочуванням і в'язкістю композиції, тобто відображають суттєвий вплив природи покривної композиції та характеру лицьової поверхні шкіри на утворення адгезійного контакту (рис. 5.25). Цей вплив завершується або ж повною відсутністю проходження хімічних процесів і прискоренням глибокої дифузії композиції в товщу дерми, або проходженням процесів нейтралізації зарядів полімерних частинок на поверхні капілярів шкіри.

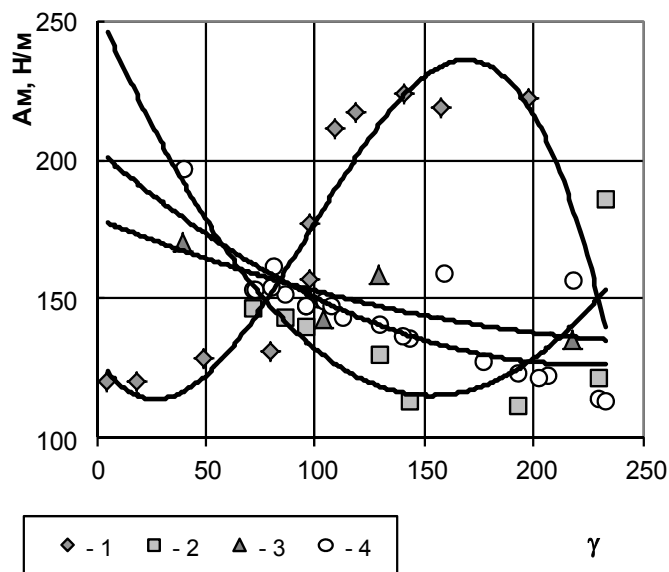


Рисунок 5.25 – Залежність адгезії покриття до мокрої шкіри від комплексного показника

За умови забезпечення повного адгезійного контакту результат виникнення і величина адгезії залежатимуть від розміру контактуючих поверхонь, обумовлених природою і кількістю наявних функціональних груп, тобто кількістю і площею їх можливих контактів [29, 31, 32]. Виявлено, що важливу роль в утворенні адгезійного зв'язку відіграють заряди частинок полімерної композиції та структурних елементів дерми, точніше її поверхневого шару, а також поверхневі енергії контак-

туючих поверхонь шкіри та полімеру.

Отже, передумовами утворення міцного адгезійного контакту є стан поверхні напівфабрикату після попередніх обробок, залишкова хімічна активність неколагенових компонентів шкіри, висока реакційна здатність полімерного плівкоутворювача та сприятливі умови утворення адгезійного контакту.

5.2.2 Механізм взаємодії покривних композицій з компонентами шкіри

Для визначення характеру та інтенсивності взаємодії між структурно зафарбованими поліуретанами, модифікованими композиціями та дермою шкіри проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження плівок, отриманих з дисперсій забарвлених поліуретанів, композицій МАК і МАУК та розчину хромованого желатину, а також продуктів їх взаємодії. Для спектральних досліджень використано СЗП зі вмістом барвникової складової БКЖ – 1; 5; 10 % та АТЗ – зі вмістом 1 % маси полімеру, а також композиція МАК, що містить ОФКП, та МАУК зі структуруючим агентом ОСХ та барвником АТЗ.

Оцінку ефективності хімічної взаємодії СЗП і хромованого желатину проводили шляхом порівняльного аналізу оптичних густин смуг

поглинання ЗПУ, хромованого желатину ЖХ і продуктів їх взаємодії ЖХ–ЗПУ (рис. 5.26, табл. 5.11) за допомогою методу внутрішнього стандарту. Стандартними смугами вибрані такі, що характеризують валентні і деформаційні коливання СН-груп ланцюга CH_2 : смуга 2950 cm^{-1} для частот $4000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ і смуга 1490 cm^{-1} – для $1900\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ [33].

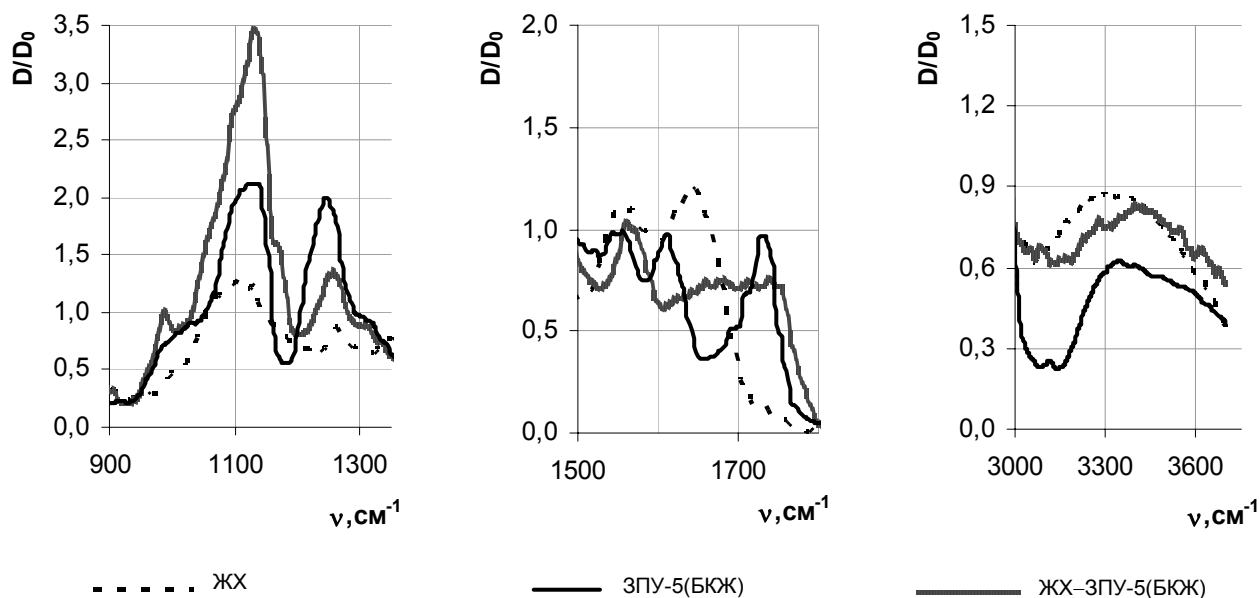


Рисунок 5.26 – Фрагменти ІЧ-спектрів у ділянці характеристичних груп ЖХ, ЗПУ-5-БКЖ і продукту взаємодії ЖХ–ЗПУ-5-БКЖ

Аналізуючи зміни на спектрах продуктів ЖХ–ЗПУ порівняно зі спектрами чистих ЖХ і ЗПУ, а також враховуючи структурні особливості будови макромолекул ЖХ і ЗПУ та реакційну здатність їх функціональних груп, слід висловити певні припущення про ймовірні перетворення в структурі хромованого желатину і СЗП та про ймовірний характер можливої взаємодії компонентів досліджуваної полімерної системи.

Водневі зв'язки типу $\text{C=O}\dots\text{N}\text{--}\text{N}$ можуть утворюватися за рахунок взаємодії незв'язаних карбонільних груп СЗП з NH -групами желатину, що підтверджується збільшенням оптичної густини смуг 960 cm^{-1} і $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, характерних для зв'язаних NH -груп (рис. 5.26).

Карбонільні групи, що містяться у хромованому желатині, здатні аналогічно взаємодіяти з NH -групами полімеру СЗП, про що свідчить зменшення оптичної густини смуги $1610\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ у продукті взаємодії ЖХ–ЗПУ. Вільні карбоніли структурно зафарбованих поліуретанів здатні також утворювати водневі зв'язки типу $\text{C=O}\dots\text{N}\text{--}\text{O}$ внаслідок взаємодії з гідроксильними групами хромового комплексу та колагенової структури дерми.

Таблиця 5.11 – Зміна оптичної густини характеристичних смуг

Частота, см ⁻¹	Група	Оптична густина, D/D_c							
		ЖХ	ЗПУ-1АТЗ	ЖХ- ПУ-1АТЗ	ЗПУ-1БКЖ	ЖХ- ЗПУ-1БКЖ	ЗПУ-5БКЖ	ЖХ- ЗПУ-5БКЖ	ЖХ- ЗПУ-10БКЖ
3570-3620	ОН	0,59	0,59	0,68	0,47	0,54	0,51	0,65	0,73
3490-3550	ОН-ОН	0,71	0,63	0,72	0,5	0,57	0,56	0,74	0,85
3445-3460	ОН-ОН	0,82	0,68	0,64	0,54	0,43	0,57	0,81	0,88
3345-3400	NH зв.	0,86	0,66	0,71	0,55	0,56	0,61	0,83	0,90
3300-3320	NH+H зв.	—	0,64	0,72	0,52	0,59	0,60	0,75	0,82
3230-3280	NH зв.	0,88	0,61	0,66	0,48	0,52	0,57	0,78	0,8
3145	NH зв.	0,72	0,49	0,49	0,32	0,41	0,23	0,63	0,67
3080	NH зв.	0,63	0,51	—	—	—	0,27	0,67	0,64
1730-1740	C=O незв.	0,13	1,23	0,63	1,01	0,49	0,79	0,71	0,79
1710-1685	C=O зв.	0,23	1,14	0,56	0,66	0,42	0,69	0,69	0,76
1645	C=O	1,22	0,55	1,16	0,61	1,03	0,54	0,70	0,72
1610-1620	R-NH-R'	1,09	0,82	0,80	0,84	0,79	0,98	0,64	0,65
1530-1570	NH+CN	—	1,52	1,17	1,01	0,93	0,98	1,02	1,12
1310-1350	CN+NH	0,77	0,78	0,62	0,91	0,49	0,93	0,86	0,83
1240-1265	CN+NH	0,88	2,58	1,5	1,71	1,21	2,00	1,34	1,50
1220	C-O-C	—	1,84	1,18	1,3	0,92	1,45	0,93	1,15
1150-1170	SO ₄ ²⁻	0,86	—	1,21	—	1,11	—	1,56	1,48
1115-1140	C-O-C	1,21	4,21	3,12	1,75	2,44	2,12	3,45	3,85
1105	NH ₃ ⁺ ; C-O-C	1,30	3,81	2,91	1,65	2,31	1,96	2,73	3,37
1080	R-SO ₃ H	—	2,0	—	0,67	—	1,61	2,67	3,11
1060-1085	SO ₄ ²⁻ ; S=O	1,16	1,37	2,17	—	1,67	1,13	1,71	2,10
1030-1040	C-O; C-C	—	1,34	1,0	0,78	0,83	0,91	0,98	1,32
980-990	C-O; C-N	—	0,87	0,91	0,65	0,74	0,71	1,00	1,03
960	NH	0,32	0,53	—	—	—	0,41	0,46	0,64

Примітка. Незв. – незв'язані, зв. – зв'язані

Водневі зв'язки типу N–H...O–H можуть виникати у результаті взаємодії гідроксильних і карбоксильних груп СЗП, привнесеними у його структуру за рахунок азобарвників, з іміногрупами хромованого желатину. Така взаємодія підтверджується збільшенням оптичної густини характеристичних смуг поглинання $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ і $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (табл. 5.11). Виникнення водневих зв'язків усіх трьох типів підтверджується характером кривих залежності оптичної густини характеристичних смуг від смуги 1645 см^{-1} у спектрах продуктів, що містять ЗПУ-БКЖ (рис. 5.27).

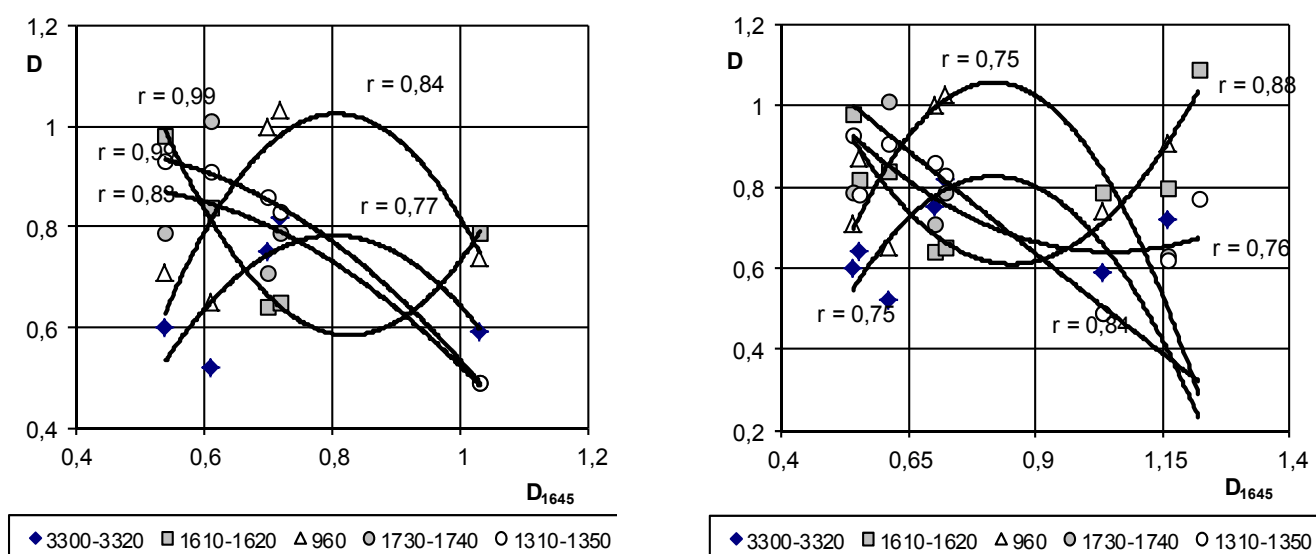


Рисунок 5.27 – Залежності оптичної густини характеристичних смуг і смуги 1120 см^{-1} спектрів продуктів, що вміщують:
а – ЗПУ БКЖ ; *б* – спектрів загального ряду

Характерно, що зміна інтенсивності карбонільної групи взаємопов'язана зі зміною інтенсивності NH-групи, причому існує також взаємозв'язок і між характеристичними смугами $3300\text{--}3320$ і 960 см^{-1} , що вказують на зв'язані NH-групи ЗПУ, та $1310\text{--}1350\text{ см}^{-1}$, які характеризують зв'язок R–NH–R' у полімерному ланцюгу. Також спостерігається тісний взаємозв'язок зміни оптичної густини такої пари смуг $1730\text{--}1740$ і $1310\text{--}1350\text{ см}^{-1}$, характерних, відповідно, для незв'язаних карбонільних груп та CN і NH груп, зменшення інтенсивності яких також свідчить про утворення амідних зв'язків.

Ця закономірність зміни оптичної густини характеристичних смуг аналогічна для всього загального ряду спектрів, при цьому лише дещо зменшується ймовірність залежності (рис. 5.27, б).

Координаційні зв'язки груп $\text{C}=\text{O}$ з іонами Cr^{3+} можуть утворюватися внаслідок упродовження незв'язаних карбонільних груп СЗП у внутрішню координаційну сферу хромового комплексу замість сульфогруп, витісняючи останні, про що свідчить суттєве збільшення оптичної густини смуг поглинання при $1060\text{--}1085\text{ см}^{-1}$ та $1150\text{--}1170\text{ см}^{-1}$, характерних для сульфогруп. Вивільнені при цьому сульфогрупи здатні утворювати водневі зв'язки з водневмісними функціональними групами хромованого желатину.

Зменшення інтенсивності смуги 1740 см^{-1} , що характеризує незв'язані карбоніли СЗП, взаємозв'язана зі зростанням інтенсивності смуг, які зумовлюють коливання сульфогруп як для ряду БКЖ, так і для всього ряду спектрів (рис. 5.28). Це підтверджує висловлені припущення про координування вільних карбонільних груп у внутрішню координаційну сферу хромового комплексу.

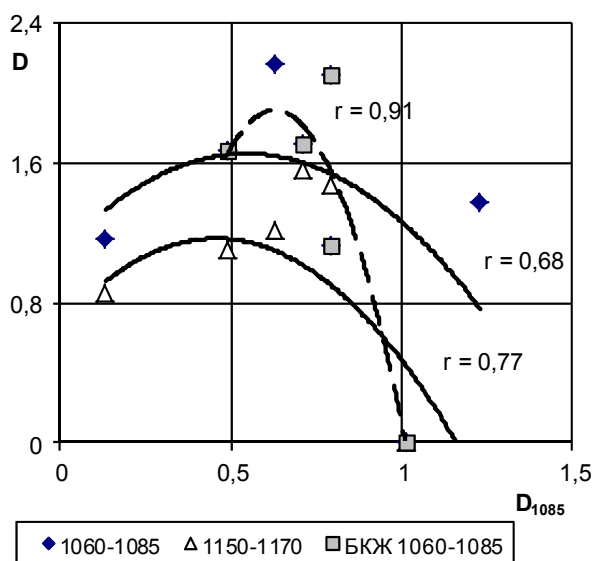


Рисунок 5.28 – Взаємозв'язок оптичної густини характеристичних смуг карбонільних та сульфогруп

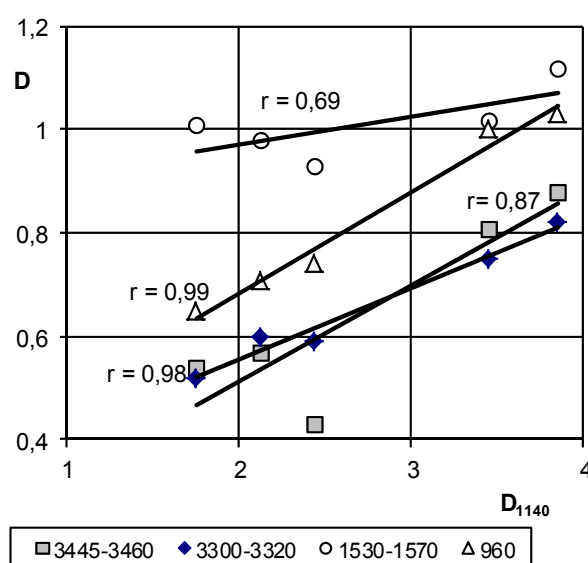


Рисунок 5.29 – Кореляційна залежність оптичної густини характеристичних смуг від смуги 1140 см^{-1}

Етерні групи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ СЗП можуть взаємодіяти з гідроксильними та аміногрупами колагенової структури дерми з утворенням водневих зв'язків типу $\text{C}-\text{O}\dots\text{H}-\text{O}$ або $\text{C}-\text{O}\dots\text{H}-\text{N}$, на що вказує зростання

оптичної густини смуг в інтервалах 3400-3600, 3200-3400 см^{-1} та значне зростання – смуги 1140 см^{-1} .

Загалом, смуга 1140 см^{-1} має тісну кореляційну залежність зі смугами, що характеризують коливання гідроксильних, аміно- та сульфогруп [33, 34]. Зростання її інтенсивності пов'язане із збільшенням інтенсивності смуг 3445-3460, 3300-3320, 960 см^{-1} та смуги Амід II, що безумовно, свідчить про існуючу взаємодію в системі ЖХ–ЗПУ (рис. 5.29).

Отже, з точки зору підвищення адгезійної міцності між шкіряним субстратом і полімерним адгезивом найважливішими є такі прояви хімічної взаємодії в системі ЖХ–ЗПУ: виникнення численних водневих зв'язків різних типів між функціональними групами хромованого желатину і структурно зафарбованих поліуретанів; утворення міцних координаційних зв'язків унаслідок координування карбонільних груп у хромовий комплекс і витіснення звідти сульфогруп; а також взаємодія етерних груп із водневмісними групами білка, здатними до утворення водневих зв'язків (рис. 5.30).

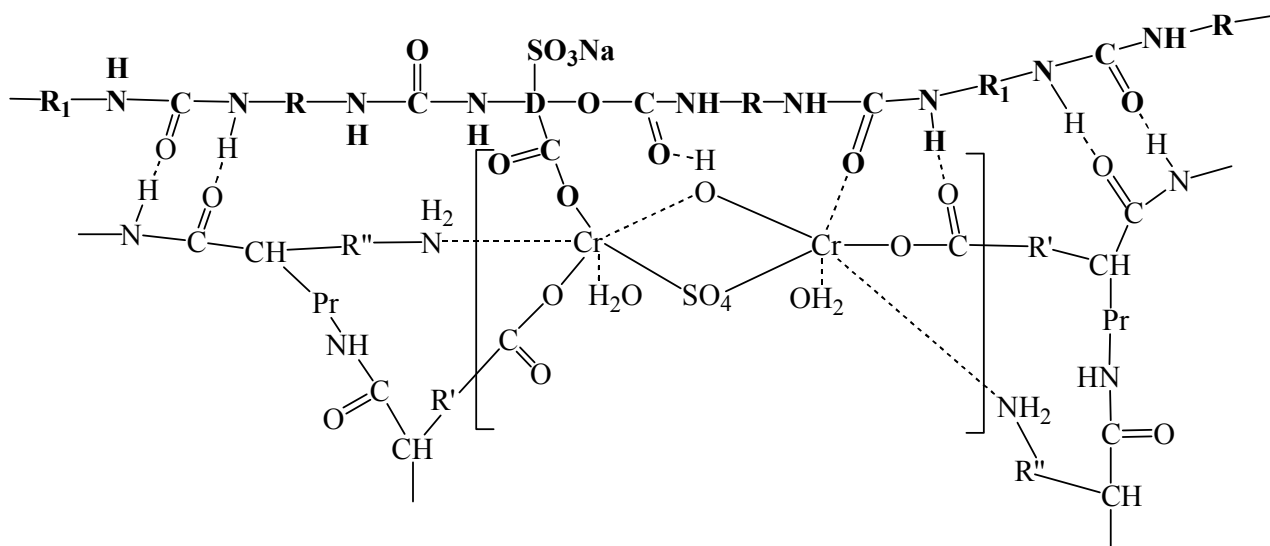


Рисунок 5.30 – Схема ймовірної взаємодії структурно зафарбованих поліуретанів зі структурними елементами лицьової поверхні шкіри: R – передполімер; R₁ – подовжувач діамін; D – азобарвник; R', R'', Pr – поліпептидні фрагменти колагенового ланцюга

Запропонована схема ймовірної взаємодії СЗП зі структурними елементами лицьової поверхні дерми цілком узгоджується з теоретичними основами адгезійної взаємодії в системі полімер–шкіра,

розкриває її механізм та окреслює шляхи підвищення адгезійної міцності покриття до шкіри в процесі оздоблення напівфабрикату.

Для дослідження взаємодії хромованого желатину з компонентами модифікованих композицій використано модифіковану акрилову композицію МАК на основі акрилової емульсії МБМ-3, продукту ОФКП і структуруючого агента ОСХ та модифіковану акрилоуретанову композицію МАУК, що включає плівкоутворювач Німавел-26, модифікований продуктом ОСХ і барвником АТЗ. На спектрах досліджуваних продуктів взаємодії спостерігається зміна оптичної густини характеристичних смуг ЖХ та полімерних і білкового матеріалів, що свідчить про подальші перетворення у системах ЖХ–МАК та ЖХ–МАУК (табл. 5.12).

Таблиця 5.12 – Оптична густина смуг поглинання у спектрах продуктів взаємодії

Частота, см ⁻¹	Група, зв'язок	Оптична густина, D/D_c				
		ЖХ	МАК	ЖХ– МАК	МАУК	ЖХ– МАУК
3600-3460	ОН вал.	0,67	0,46	1,33	0,13	1,46
3380-3280	НН вал.	0,86	0,48	1,23	0,26	1,78
1740	С=О вал.	0,13	6,81	3,78	3,15	2,64
1680-1650	С=О вал. Амід I	0,23	1,63	0,93	—	0, 11
1570-1550	НН деф. Амід II	—	0,62	0,17	0,79	0,47
1420-1400	С=О (COO ⁻)	—	1,27	0,63	—	—
1270	CN вал., НН деф. Амід III	0,88	3,66	0,84	—	0,09
1220-1180	С-О-С вал.	—	5,99	—	1,29	1,49
1150-1140	С-О-С вал.	1,21	1,56	1,87	1,23	1,63
1120	SO ₄ ²⁻	0,86	—	1,27	—	1,13
1080	SO ₄ ²⁻	1,16	—	2,09	—	1,57
1000-990	ОН деф.	—	0,44	0,84	0,25	0,44
880-850	НН деф.	0,32	0,6	0,73	—	0,42

Примітка. Вал. – валентні, деф. – деформаційні

Ці перетворення можуть характеризувати як і у варіантах із ЖХ–ЗПУ зменшення активності карбонільних і карбоксильних груп, здатних утворювати додаткові зв'язки за рахунок взаємодії з іоном

металу-комплексоутворювача, витісняючи з внутрішньої координаційної сфери сульфат-іони. Причому ці перетворення характерні для комплексних сполук, що містяться як у хромованому желатині, так і в модифікованих композиціях.

Отже, міжмолекулярна взаємодія хромованого желатину з модифікованими поліакриловими та поліакрилоуретановими композиціями полягає в утворенні численних водневих зв'язків за рахунок активних груп хромованого желатину, колагенових продуктів і полімеру, а також координаційних зв'язків унаслідок заміщення сульфогруп внутрішньої координаційної сфери металу-комплексоутворювача вільними карбонілами та карбоксильними групами.

Вплив структурно зафарбованих поліуретанів на фізичні й хімічні перетворення структури поверхневого шару дерми досліджено за допомогою термогравіметричного аналізу [35], що дав можливість визначити термічну стійкість цього шару та кінетичні закономірності процесів його термодеструкції. Аналіз характеру кривих ТГ та показників термодеструкції свідчить, що з усіх зразків найбільш термостійкими є ЗПУ, а найменше – хромований желатин (рис. 5.31). Перебіг термодеструкції плівок хромованого желатину можна розділити на 5 стадій, а на кривих ДТА виділити чіткі ендо- та екзопіки, що певною мірою відрізняються від термічного розпаду нативного білка (рис. 5.32).

У нативному сухому колагені чітко виділяються три ендотермічні зони терморозпаду (плавлення, перехід у в'язкотекучий стан і термодеструкція з відповідними піками при температурі 130, 230 і 270 °С), що завершуються в інтервалі 300-330 °С. У хромованому желатині, як і в хромованому колагені напівфабрикату, завдяки структуруючому ефекту дубильних

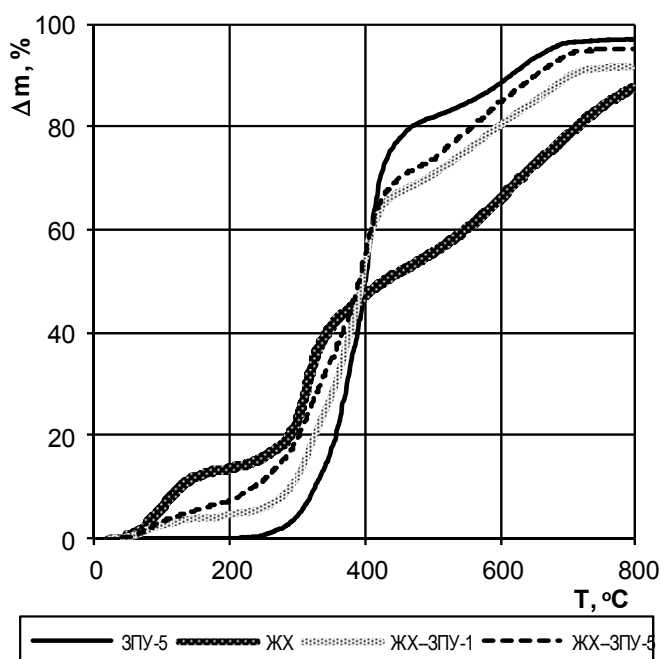


Рисунок 5.31 – Втрата маси зразками ЗПУ, ЖХ та ЖХ-ЗПУ при термодеструкції

сполук хрому, ці ендотермічні піки зміщені вправо і термодеструкція хромованого білка триває до 350-370 °С.

Наявність у модифікованих желатинових плівках СЗП з різним вмістом барвникової складової помітно змінює їх термічні властивості, що й відображає характер ДТГ- і ДТА-кривих. Криві термодеструкції зразків ЖХ–ЗПУ більш подібні до кривих ЗПУ, ніж до ЖХ. Термодеструкція модифікованих зразків поділяється на більшу кількість стадій порівняно з плівкою ЖХ та має набагато більшу (майже на третину) сумарну енергію активації (рис. 5.32, табл. 5.13) [15].

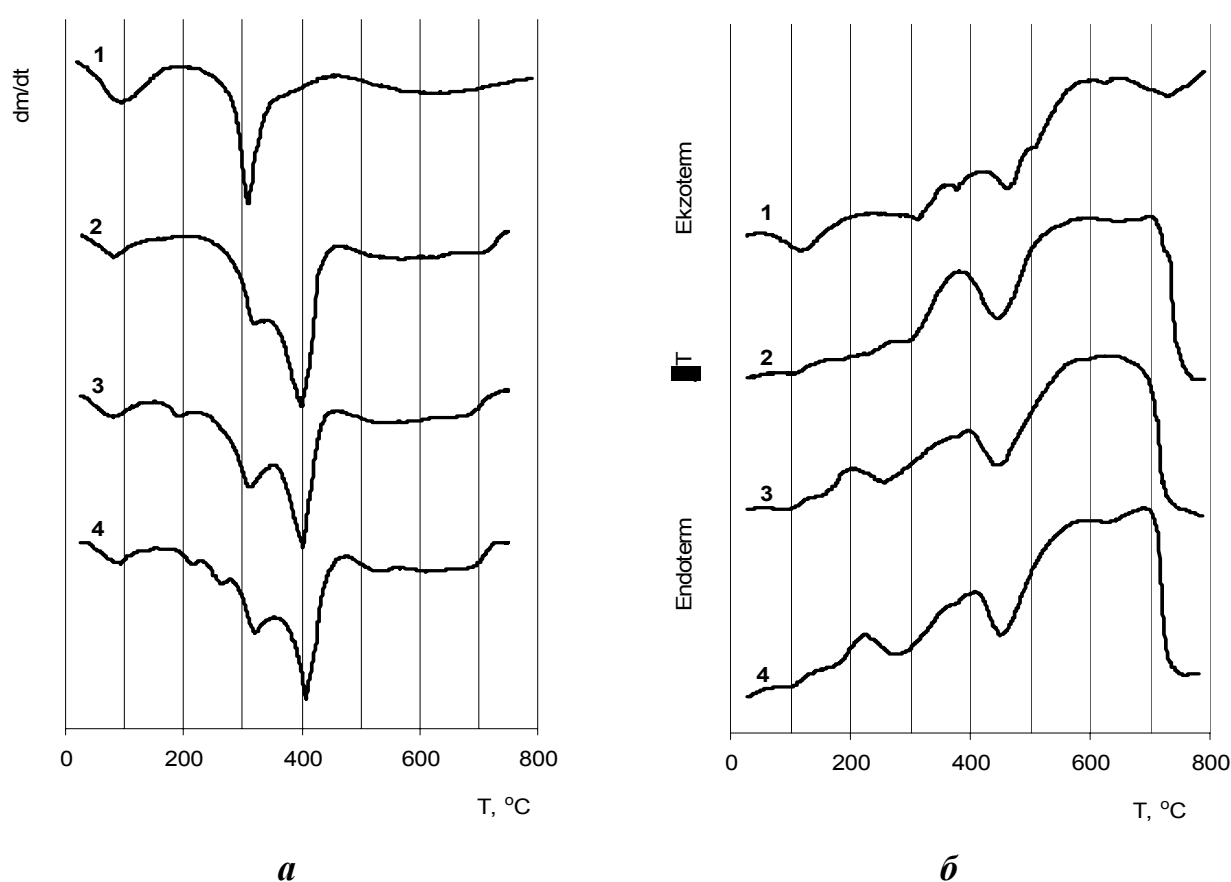


Рисунок 5.32 – Диференційні термогравіметрична (а) і термічна (б) криві зразків:

1 – ЖХ; 2 – ЖХ–ЗПУ-1; 3 – ЖХ–ЗПУ-5; 4 – ЖХ–ЗПУ-10

Дегідратація модифікованих плівок відбувається набагато легше, з меншими витратами енергії завдяки наявному у їх структурі емульгатору, привнесеному СЗП, що сприяє формуванню більш пористої структури плівок, полегшуючи тим самим видалення з них вологи.

Поступове зростання E_a зразків відповідно до збільшення частки барвникової складової може свідчити про відповідне посилення взаємодії

активних центрів хромованого желатину і СЗП, а також про розширення зон кристалічності в модифікованих плівках. Збільшення вмісту барвникової складової в модифікованих системах призводить до появи та зміщення екзотермічних піків у напрямку вищої температури (криві 3, 4), що може свідчити про поліморфні перетворення монотропного характеру в системі ЖХ–ЗПУ, в результаті чого виникає стійка кристалічна структура, набагато міцніша ніж хромований желатин.

Таблиця 5.13 – Термічні й теплофізичні показники модифікованих желатинових плівок

Назва полімеру і барвника	T_n , °C	$T_{ми}$, °C	Δm при $T_{ми}$, %	E_a , кДж/моль	ΔC_p , (Дж/г·град)	T_c , °C
ЖХ	60	310	29,0	322	—	—
ЖХ–ЗПУ-1БКЖ	60	400	52,5	431	0,24	–51,5
ЖХ–ЗПУ-5БКЖ	59	400	56,3	430	0,17	–52,0
ЖХ–ЗПУ-10БКЖ	58	403	55,0	480	0,20	–51,0

Очевидно, що в процесі модифікації відбувається перерозподіл частини електровалентних і координаційних зв'язків $\text{COO}-\text{Cr}-\text{OOC}-$ –Білок, утворюючи з вільними активними центрами СЗП подібні зв'язки з барвниковою чи поліуретановою складовими замість білка, що призводить до формування кристалічної структури ЖХ–ЗПУ з вищою термостійкістю.

Отже, модифікація хромованого желатину структурно зафарбованими поліуретанами дає можливість підвищити його термостійкість, що проявляється в поступовому зростанні температури його термодеструкції та зменшенні втрати маси при термічному розпаді. При цьому термодеструкція модифікованих плівок відбувається повільніше та з більшими енергетичними витратами, що свідчить про хімічну взаємодію в системі ЖХ–ЗПУ та утворення міцних хімічних термостійких зв'язків між її компонентами. Зростання в структурно зафарбованих поліуретанах частки барвникової складової підсилює ефект модифікації та підвищує термостійкість модифікованих систем.

Методом ДСК досліджено залежність температури склування та зміну теплоємності плівок структурно зафарбованих поліуретанів у високоеластичній та еластов'язкій ділянках від природи та вмісту їх барвникової складової [9]. Структурно зафарбовані поліуретани мають достатню морозостійкість, яка залежить від властивостей полімеру, а також від частки барвникової складової та природи азобарвника і впливають на колагенову складову поверхневого шару шкіряного напівфабрикату.

Оскільки колаген є відносно зв'язаною й організованою системою з обмеженою сегментальною рухливістю, то для плівки хромованого желатину немає стрибка теплоємності, зумовленого його склуванням. Крива теплоємності плівки ЖХ монотонно зростає, проявляючи невеликий ендотермічний пік при 85-95 °С, пов'язаний з розм'якшенням аморфних зон білкової структури (рис. 5.33, а).

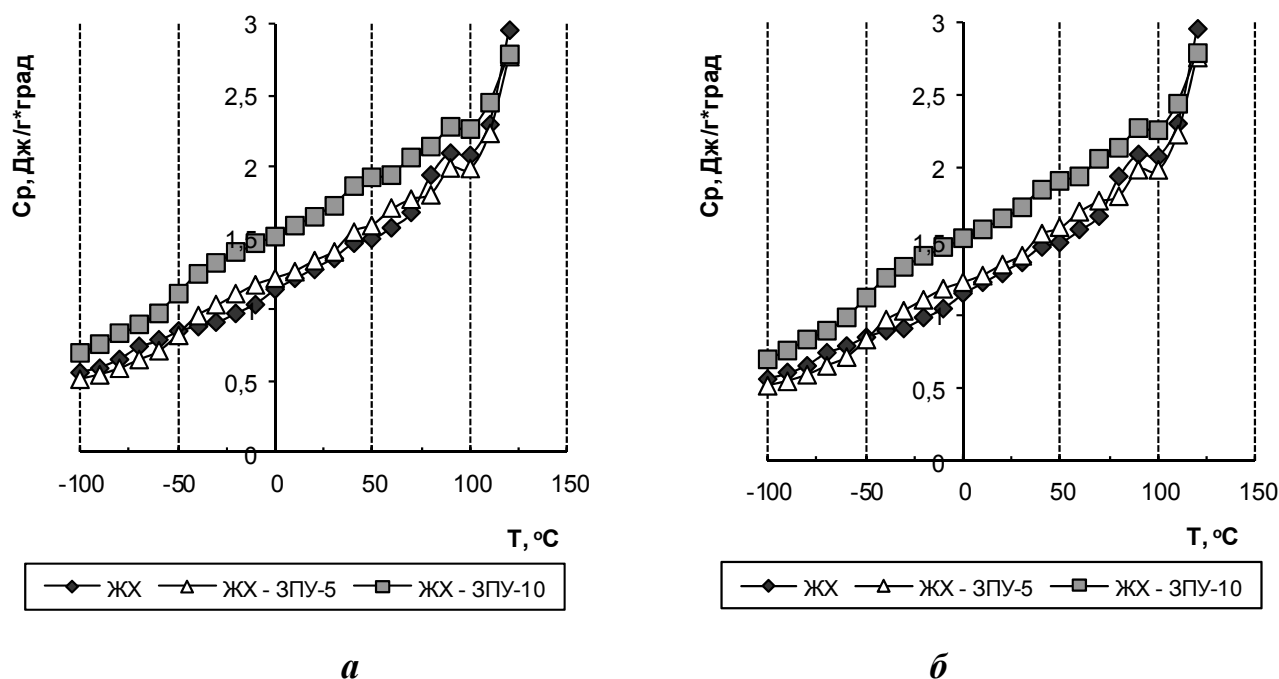


Рисунок 5.33 – Температурна залежність теплоємності плівок:
 а – ЖХ, ЗПУ-1-БКЖ і ЖХ–ЗПУ-1-БКЖ, б – ЖХ і ЖХ–ЗПУ-БКЖ

Структурно зафарбовані поліуретани проявляють структуруючий вплив на хромований желатин, на що вказує поява характерного для T_c перегину на кривих теплоємності модифікованих плівок хромованого желатину (ЖХ–ЗПУ) (рис. 5.33, б). Це свідчить про появу в системі олігоетерної складової, що головним чином відповідає за температуру склування.

Одночасно ЖХ як аморфний матеріал здійснює частковий пластифікуючий вплив на СЗП, зменшуючи тим самим загальну теплоємність системи майже вдвічі й знижуючи T_c модифікованих плівок СЗП (табл. 5.13) [15]. При цьому T_c усіх досліджуваних зразків ЖХ–ЗПУ залишається практично незмінною ($-51...-52$ °С), а теплоємність цих систем змінюється немонотонно зі збільшенням частки барвникової складової в структурно зафарбованому поліуретані.

Порівняно зі структурно зафарбованими поліуретанами ЗПУ-1... ЗПУ-10 модифіковані плівки ЖХ–ЗПУ характеризуються набагато меншою зміною теплоємності, що фактично залежить від вмісту в них уретанової компоненти.

Отже, в ділянці низьких температур у структурі модифікованих желатинових плівок відбуваються теплофізичні перетворення, що поєднують структуруючий вплив структурно зафарбованих поліуретанів на білкову структуру плівок і зворотний пластифікуючий вплив аморфного білкового матеріалу на структурно зафарбовані поліуретани. Сумарним результатом цієї взаємодії є отримання поверхневого шару шкіри з необхідними еластичними властивостями і температурою склування.

Таким чином, при взаємодії зі структурними елементами дерми і безпосередньо з колагеном структурно зафарбовані поліуретани знижують температуру склування контактуючого шару дерма–покриття, тим самим розширюючи температурний інтервал еластичності покриття на шкірі.

5.2.3 Оцінка ефективності адгезійної взаємодії в системі покриття–шкіра

Посилення адгезійної взаємодії можливе за участю зв'язків будь-якого типу, оскільки природа зв'язку не накладає принципових обмежень на можливість їх участі в процесах адгезійної взаємодії. Ймовірним є також виникнення змішаних чи комбінованих типів зв'язку, коли, наприклад, внутрішньомолекулярні взаємодії виникають за рахунок ковалентних сил, а міжмолекулярні – за рахунок Ван-дер-Ваальсових. Виникнення сил чи зв'язків різних типів багато в чому зумовлюється природою контактуючих поверхонь. Для повного енергетичного аналізу

утворених адгезійних з'єднань необхідно розглядати можливу участь у взаємодії всіх типів сил, що здатні виникати в поверхневому шарі при формуванні покриття на шкірі.

Розглянуті основи адгезійної взаємодії в поверхневому шарі в процесі оздоблення [29, 32] показали, що залежно від середовища, тобто від наявності в контактуючому шарі вологи, у формуванні адгезійної взаємодії беруть участь різні за природою чинники, насамперед, відношення поверхневої енергії поверхонь полімеру й шкіряного напівфабрикату з урахуванням площі контактуючої поверхні та різниці поверхневих зарядів шкіри й полімеру.

Для оцінки взаємодії в системі покриття–шкіра найбільш прийнятним і ймовірним є підхід, який базується на вивченні міцнісних характеристик адгезійних з'єднань, за умови, що при руйнуванні системи вивільнюється така ж кількість енергії, яку було витрачено на її утворення [36]. Також цілком прийнятним цього разу є сольватичний метод оцінки ефективності адгезійного з'єднання, заснований на вивченні закономірностей поведінки відповідних систем у рідких середовищах – інертних і активних. Найчастіше такий вплив призводить до зменшення міцності адгезійних з'єднань.

В основу цього ефекту покладено дві причини – зниження когезійних характеристик перехідних шарів внаслідок впливу адсорбційно-активних середовищ або ж внаслідок пластифікуючої дії молекул дифузантив, а також ослаблення міжфазних зв'язків завдяки розклинюючому впливу шару рідини і встановленню адсорбційно-десорбційної рівноваги на межі розділу фаз. Перша група факторів визначає вплив органічних рідин, а друга – води. Очевидно, що загальною причиною цього разу є зниження міжфазної поверхневої енергії.

Найважливішою під практичним кутом зору для оздобленої шкіри та виробів з неї є взаємодія адгезійних з'єднань з водою. Вплив води і водних розчинів мінеральних речовин у поєднанні з механічними впливами, зокрема в процесі експлуатації шкіряних матеріалів, може істотно знизити адгезійну міцність покриття зі шкірою, що у деяких випадках призводить до майже повного відокремлення адгезиву від субстрату навіть тоді, коли полярні розчинники не впливають на міцність покриття.

Процес оздоблення, що полягає у стадійному нанесенні водних покривних композицій на гідрофільну лицьову поверхню напівфабрикату та подальшому обов'язковому підсушуванні, створює умови, за яких формування покриття відбувається при вологості дерми 10-20 %, тобто виникнення адгезійної взаємодії в системі полімер–шкіра відбувається у вологому середовищі. Оскільки шкіра є гідрофільним матеріалом, то в процесі експлуатації та під час зберігання шкіряних матеріалів у нормальних умовах шкіра містить близько 16-18 % вологи. Піт, що виділяється в процесі експлуатації виробу, дифундує крізь товщу дерми до поверхневого шару, а далі через покриття назовні. Висока паропроникність покриття, що є необхідною умовою його якісного формування, лише сприяє постійному зволоженню шкіри та полімерної плівки.

Отже, формування покриття та експлуатація шкіряного матеріалу відбувається за наявності більшої чи меншої кількості вологи, певним чином зв'язаної з напівфабрикатом чи полімерною плівкою.

При надмірному обводненні шкіри, у тому числі й контактуючого шару, вода різко знижує адгезійну міцність покриття з дермою. Цей ефект залежить від тривалості обробки систем водою (рис. 5.34). Найбільше зниження адгезійної міцності відбувається протягом перших 18-24 год. обводнення, після чого швидкість зниження зменшується і показники адгезійної міцності стабілізуються на мінімальних значеннях.

Водостійкість досліджуваних адгезійних з'єднань також суттєво залежить від природи полімеру. Поліуретани забезпечують отримання більш водостійких адгезійних з'єднань порівняно з поліакрилатами. Зі збільшенням молекулярної маси полімеру помітно зменшується не лише водостійкість адгезійного з'єднання, а й адгезійна міцність, що зумовлено, ймовірно, зниженням концентрації функціональних груп в адгезиві. Ці закономірності можуть бути також пов'язані зі зміною надмолекулярної організації полімеру – збільшенням глобулярних утворень у процесі водопоглинання і відновленням їх первісного стану після висушування (рис. 5.35).

Найбільшу міцність адгезійного з'єднання при формуванні покриття забезпечують розчини структурно зафарбованих поліуретанів (ЗПУ) та їх дисперсії (Д-ЗПУ) (рис. 5.34), очевидно, за рахунок утворення міцних валентних зв'язків між активними групами СЗП та структурних елементів

дерми. Вищі показники адгезійної міцності у розчинах ЗПУ забезпечуються додатковою взаємодією вільних надлишкових ізоціанатних груп поліуретанового лаку з вільними гідроксильними та аміногрупами білка шкіри (табл. 5.11) з утворенням міцних амідних та сечовинних зв'язків.

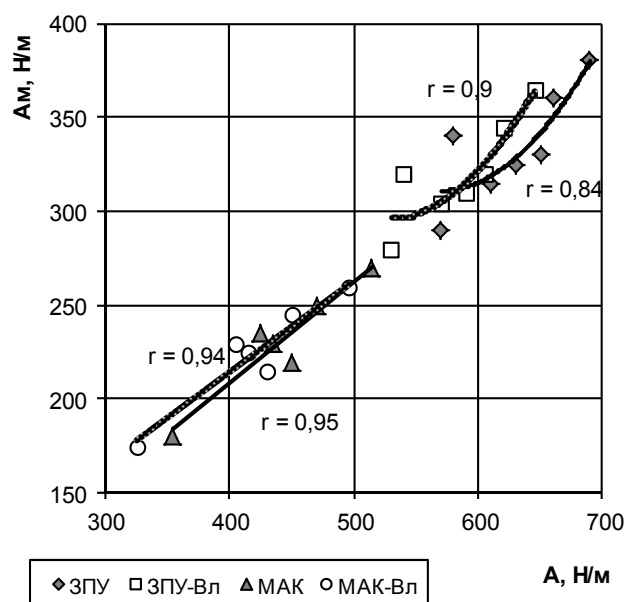
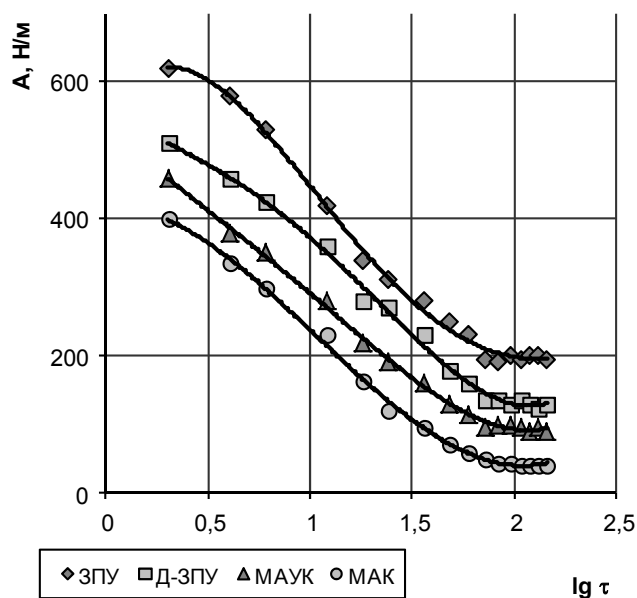


Рисунок 5.34 – Залежність адгезії покриття від тривалості намокання у воді

Рисунок 5.35 – Відновлення адгезійної міцності покриття після висушування

Важливу роль у підвищенні адгезійної міцності покриття до шкіри відіграє барвникова складова поліуретану, зростання частки якої в полімері від 1 до 10 % дає можливість збільшити адгезію до мокрої шкіри на 28-46 %, а загальну адгезію, тобто до сухої шкіри, на 18-20 % (рис. 5.36). Очевидно, що складова A_{him} адгезійної взаємодії поступово зростає внаслідок зростання кількості реакційноздатних функціональних груп у полімерному покритті, особливо при використанні розчинів СЗП (рис. 5.36, криві ЗПУ). Дисперсії Д-ЗПУ забезпечують дещо нижчі показники адгезії внаслідок остаточного блокування водою надлишкових ізоціанатних груп. Надмірне обводнення адгезійних з'єднань (протягом 48 год.) та подальше висушування істотно не впливає на показник адгезії, особливо до мокрої шкіри (рис. 5.36, криві ЗПУ-Вл).

Отже, наявність міжфазної сітки валентних зв'язків найчастіше суттєво зменшує можливість зниження міцності адгезійних з'єднань під дією водяного середовища.

Низьку водостійкість адгезійних з'єднань можна пояснити, насамперед, адсорбційним заміщенням макромолекул полімеру молекулами води на поверхні шкіри. Зворотні явища в адгезійній міцності будуть зумовлені зміною товщини шару води на границі розділу полімер–шкіра. Слід зазначити, що властивості тонких шарів води на поверхні шкіри відрізняються від такої води в об'ємі.

Тонкі шари полярних рідин, у тому числі й води, на гідрофільних поверхнях мають аномально високу зрушувальну пружність. Зменшення адгезії покриття до шкіри у воді або у вологій атмосфері пояснюється, під цим кутом зору, збільшенням товщини шару води на межі розділення полімер–субстрат. Якщо властивості води в шарі наближаються до нормальних властивостей води, міцність адгезійного з'єднання знижується практично до нуля (рис. 5.34). Зменшення товщини шару на межі розділення при висушуванні адгезійного з'єднання призводить до збільшення міцності останнього, тобто до відновлення адгезії (рис. 5.35).

Проникнення води по межі полімерне покриття–шкіряний субстрат і через товщу дерми відбувається набагато швидше, ніж через покриття. Це зумовлено, очевидно, підвищеною гідрофільністю, капілярністю надмолекулярної структури полімеру в поверхні субстрату, а також великою пористістю дерми. Саме тому волога досить швидко проникає через товщу напівфабрикату.

Отже, зниження міцності адгезійних з'єднань при їх експлуатації у вологих умовах пояснюється головним чином дифузією води до межі полімер–субстрат. Це викликано, очевидно, як адсорбційним, так і дифузійним механізмами впливу води. Зазначені фактори діють одночасно і результируючий ефект є не просто сумою окремих складових, а підсумком

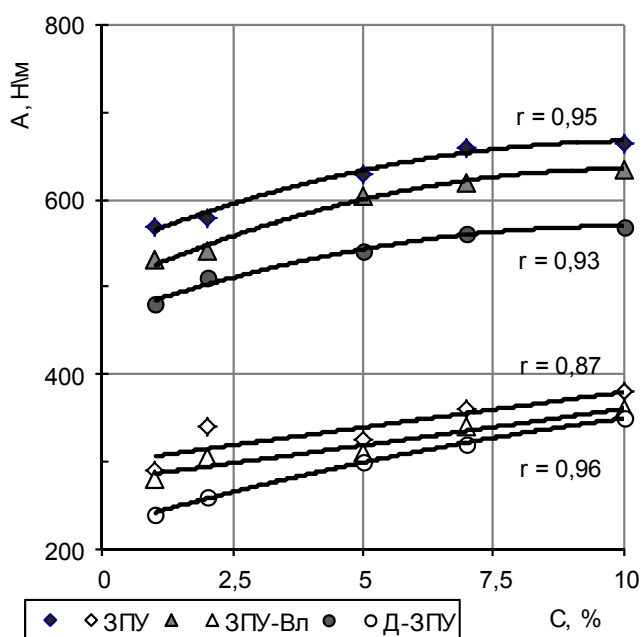


Рисунок 5.36 – Вплив частки барвникової складової в СЗП на адгезію покриття до шкіри

їх взаємодії. Відповідно, мінімізація міжфазного натягу полімер–субстрат є необхідною умовою отримання міцних і стійких у вологих умовах адгезійних з'єднань.

Вода, проникаючи у капіляри шкіри, може сприяти руйнуванню міжмолекулярних зв'язків полімеру з її структурними елементами, і послабленню зв'язків шкіра–рідина–полімер, полегшуючи конформаційні переміщення полімерних ланцюжків. Тому в мікрооб'ємі капіляра орієнтація сегментів полімерних ланцюгів при деформуванні субстрату в рідині відбувається інтенсивніше ніж на повітрі.

Отже, у загальному разі адгезійна міцність полімерних матеріалів до шкіри у воді закономірно знижується за рахунок адсорбції асоціатів води й утворення слабших зв'язків у товщі контактуючого шару. Формування адгезійного з'єднання з міцними хімічними гідротермостійкими зв'язками дасть можливість забезпечити підвищену адгезію покриття до шкіри.

Існує взаємозв'язок показників адгезії до сухої та мокрої шкіри, що полягає у посиленні адгезійної взаємодії у вологому стані за умови загального її зростання (рис. 5.37). Ця закономірність пояснюється появою додаткових центрів хімічної та фізико-хімічної взаємодії в білковому субстраті, що зумовлює зростання адгезії до мокрої шкіри за умови збільшення площі контактуючої поверхні напівфабрикату, що водночас посилює механічну A_{meh} та водневу A_{vodn} складові адгезійної взаємодії і підвищує показник адгезії в цілому. Так, для розчинів та дисперсій структурно зафарбованих поліуретанів характерне більш інтенсивне зростання хімічної A_{him} складової порівняно з поліакрилатами за рахунок наявності у їх структурі більшої кількості реакційноздатних функціональних груп.

Взаємозв'язок показників хімічної та загальної адгезії, тобто адгезії до мокрої та сухої шкіри, зберігається також після динамічних впливів на досліджувані покриття (рис. 5.28). Багатоосьові деформації оздобленої шкіри призводять до порушення механічних і частково фізико-хімічних зв'язків покривної плівки з поверхнею напівфабрикату. Величина залишкової адгезії характеризує здебільшого хімічну складову адгезії та незначною мірою сили механічного заклинювання. Особливо це характерно для шкір зі шліфованою лицьовою поверхнею, для яких частка механічної складової в загальній величині адгезії значно більша ніж у лицьових шкірах.

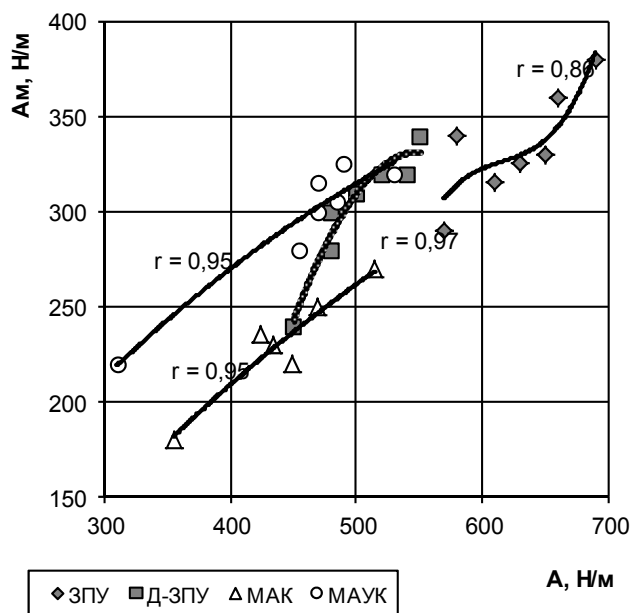


Рисунок 5.37 – Взаємозв'язок адгезії покриття до сухої та мокрої шкіри

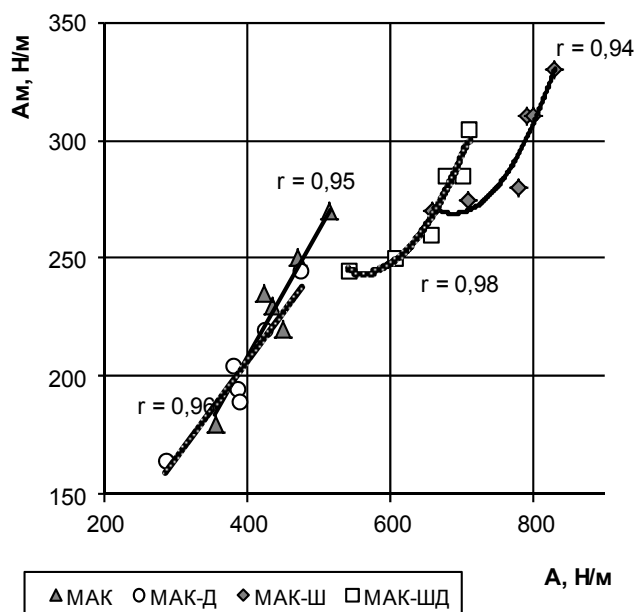


Рисунок 5.38 – Взаємозв'язок адгезії після динамічних впливів на покриття

Так, покриття, сформовані на лицьовій поверхні напівфабрикату з використанням МАК характеризується незначним (8-9 %) зменшенням адгезії внаслідок механічних впливів (крива МАК-Д) (рис. 5.38). Ті ж самі покриття, сформовані на шліфованих шкірах (МАК-Ш), втрачають внаслідок механічних впливів значно більшу частку (до 20 %) адгезійної міцності, причому в основному за рахунок механічної складової, тобто сил механічного заклинювання, а також складової A_{vodyn} . Однак, абсолютні значення показника адгезії до сухої та мокрої шкіри у шліфованого напівфабрикату залишаються вищими ніж показники адгезії того ж покриття до лицьових шкір.

Отже, ефективність адгезійної взаємодії полімерного покриття з білковим субстратом визначається насамперед її хімічною складовою, тобто здатністю лицьової поверхні шкіри та покриття утворювати додаткові міцні гідротермостійкі зв'язки різноманітного типу. Досліджені структурно зафарбовані поліуретани та модифіковані полімерні композиції, що характеризуються підвищеними адгезійними властивостями, здатні утворювати в товщі контактуючого шару велику кількість таких зв'язків, що призводить до підвищення адгезії покриття до сухої та мокрої шкіри на 47-58 і 38-47 %, відповідно, і, безумовно, сприятиме підвищенню якості готових шкір.

5.3 Ресурсозберігаючі технології формування покриття

Розглянуті передумови виникнення і теоретичні основи адгезійно-когезійних взаємодій у системі полімер-шкіра дали можливість визначити шляхи посилення адгезійної взаємодії між покриттям і шкірою. Виявлення залежності утворення та безпосереднього визначення роботи адгезії від поверхневої енергії, дзета-потенціалу та кількості зв'язків, що виникають при плівкоутворенні, дало можливість запропонувати схеми створення полімерних матеріалів і композицій, що забезпечують високу адгезійну міцність покриття до шкіри за рахунок утворення в адгезиві й субстраті численних реакційноздатних центрів.

Результати проведених досліджень стали основою для теоретичного обґрунтування та розробки ефективних технологій оздоблення, що базуються на використанні нових адгезійних матеріалів і композицій, здатних забезпечити формування високоякісного покриття на шкірі та виготовлення конкурентоспроможної шкіряної продукції.

Розроблені технології оздоблення шкір покривними композиціями з високими адгезійними властивостями дають можливість формувати високоякісні полімерні покриття на шкірах різноманітного асортименту з використанням низки адгезійних полімерних матеріалів: розчинів структурно зафарбованих поліуретанів для лакового оздоблення; дисперсій СЗП для анілінового та напіванілінового оздоблення; модифікованих акрилових та акрилоуретанових композицій для емульсійного оздоблення лицьових та облагороджених шкір.

Запропоновані технології оздоблення можна застосовувати індивідуально чи поєднувати з типовими, забезпечуючи тим самим високі експлуатаційні характеристики покриття на шкірі.

5.3.1. Формування лакового покриття

Технологія лакового оздоблення дотепер передбачає використання органічних розчинників, які, на відміну від водних оздоблювальних композицій, дають можливість отримати лакові покриття з притаманними лише їм специфічними властивостями, такими, як значний блиск, оптичний ефект тощо. Останнім часом, сучасні тенденції розвитку моди

спонукають до розширення асортименту готових шкір, заміни традиційних стандартних оздоблень новими нетрадиційними, дещо незвичними за способом виконання та колорування, включаючи забарвлення лакової плівки, створення фантазійних ефектів, рельєфної та специфічної поверхні шкіри [37].

Для формування лакового покриття цілком придатні розчини СЗП, що є продуктами синтезу на основі толуїлендіізоціанату, олігоєфіру та подовжувачів діаміну спільно з азобарвниками [2]. Із розчинів СЗП формуються нежорсткі еластичні плівки з необхідними технологічними властивостями і термостійкістю [9, 35].

Для визначення оптимальних параметрів формування лакового покриття та розробки відповідної технології проведено дослідження впливу параметрів процесу лакування на характеристики лакової покривної плівки (табл. 5.1). З метою формування лакового покриття на шкіряний напівфабрикат попередньо наносять просочувальний ґрунт, підсушують, а потім наносять розчин структурно зафарбованого поліуретану ЗПУ-5 як основне лакове покриття і знову підсушують при 60 °С [9].

Експлуатаційні характеристики, зокрема адгезія покриття до шкіри (табл. 5.14), стійкість до багаторазового вигину та тертя, набувають максимуму при загальній витраті СЗП 150-200 мг/дм². Міцність адгезійного зв'язку має обернено пропорційну залежність від товщини адгезивної плівки. При цьому проявляються орієнтуючий вплив поверхні субстрату, більш значний для тонких плівок, та напруження, що виникають у плівках адгезиву внаслідок усадки при формуванні.

При меншій витраті плівкоутворювача (до 75 мг/дм²) і відповідно меншій товщині покриття покривна плівка характеризується недостатньою міцністю і зниженням адгезії та інших показників. Збільшення товщини покриття понад 200-250 мг/дм² призводить до зростання у його товщі внутрішніх наростаючих напружень і, як наслідок, також до зменшення адгезійної міцності.

Слід зауважити, що за умови однакової товщини кращі показники адгезії та стійкості до вигину матимуть покриття, що нанесені у декілька стадій, оскільки у цьому разі відбувається утворення більш компактної та упорядкованої структури внаслідок швидшого і легшого випаровування розчинника та виникнення суттєво менших внутрішніх напружень при

формуванні покриття. При цьому покривна плівка у тонкому шарі набуває кращої орієнтації під впливом лицьового шару шкіри.

Таблиця 5.14 – Характеристика оздоблених лакових шкір

Показник	Варіант						
	1	2	3	4	5	6	7
Загальна витрата лаку, мг/дм ²	75	150	150	200	250	240	300
Кількість шарів покриття	1	1	2	2	2	3	3
Адгезія покриття до шкіри, Н/м: сухої	580	660	690	650	610	630	570
мокрої	340	360	380	330	315	325	290
Стійкість покриття до: багаторазового вигину, 10 ³ вигинів	63	80	77	70	58	61	53
мокрого тертя, оберти	190	210	210	200	210	200	200
Липкість покриття, 10 ³ Па	35,0	40,0	45,0	45,0	45,0	50,0	50,0
Блиск покриття, %	38	45	47	49	53	55	55
Паропроникність відносна, %	19,3	17,0	17,4	16,3	15,2	15,7	14,1
Повітропроникність, см ³ /(см ² ·год.)	29,2	26,2	26,7	24,6	22,7	23,1	21,4
Рівномірність забарвлення покриття, бали	2	3	4	5	5	5	5

Збільшення товщини покриття також негативно впливає на його гігієнічні властивості, паро- та повітропроникність, особливо при товщині покриття понад 150-200 мг/дм². Швидке випаровування органічного розчинника з тонкого шару плівкоутворювача дає можливість сформувати більш пористу решітчасту структуру покриття. При зростанні товщини полімерного шару у ньому більше проявляються сольобілізуючі властивості розчинника, який, розчиняючись у полімері, утворює при формуванні менш пористу і більш монолітну структуру покривної плівки.

Наявність і зростання у структурі СЗП кількості гідрофільних груп, що належать барвниковій складовій полімеру, сприяє повільнішому зменшенню паропроникності порівняно з повітропроникністю. Цим також пояснюється помітне зростання липкості покриття при поступовому зростанні його товщини в процесі формування.

Формування лакового покриття є досить тривалим процесом, особливо при низькій температурі (табл. 5.15). Підвищення температури сушіння до 60 °С дає можливість повністю видалити органічний розчинник і сформувати лакове покриття протягом 8 год. [9]. Однак, така тривалість процесу висушування також є значною, що гальмує виробничий цикл і потребує додаткових енергетичних витрат.

Таблиця 5.15 – Вплив нітроцелюлози на процес формування лакового покриття

Вміст НЦ в лаку	Тривалість висушування, год., при температурі, °С					
	ЗПУ БКЖ			ЗПУ АТЗ		
	20	40	60	20	40	60
0	61,3	21,4	7,8	68,6	25,5	9,5
5	22,5	11,5	3,4	28,4	13,5	4,3
10	12,2	5,25	0,85	14,5	6,7	1,25
15	7,6	3,3	0,25	9,2	3,5	0,35
20	5,0	1,75	0,15	6,3	2,3	0,18
25	4,1	1,5	0,08	4,7	1,8	0,12

З метою інтенсифікації формування лакового покриття запропоновано використовувати як каталізатор нітроцелюлозу, яка завдяки своїм властивостям має поліпшувати експлуатаційні й гігієнічні характеристики лакової покривної плівки. Так, нітроцелюлозні плівкоутворювачі діють як зміцнюючий фактор в акрило-нітроцелюлозних композиціях [25]. При цьому зростають фізико-механічні характеристики акрилонітроцелюлозних плівок, їх стійкість до сухого і мокрого тертя тощо.

Наявність нітроцелюлози в розчинах СЗП помітно прискорює сушіння лакового покриття, особливо при його поступовому нагріванні до температури 60 °С (табл. 5. 15). При вмісті нітроцелюлози 10-15 % маси СЗП та витраті лаку 200 мг/дм² тривалість сушіння скорочується майже у 6-8 разів і при температурі 60 °С становить усього 0,5-1,5 год., а при 40 °С – 3-4 год.

Суттєве скорочення тривалості висушування лакових плівок відбувається завдяки конкуруванню вільних гідроксильних груп

нітроцелюлози з групами органічних розчинників лаку, завдяки чому їх видалення з полімеру суттєво прискорюється.

Наявність нітроцелюлози в лакових композиціях разом з СЗП, особливо при вмісті НЦ в полімері понад 12-15 % його маси, сприяє помітному зміцненню лакових плівок, що проявляється у зростанні умовного модуля еластичності (σ_{100}) і межі міцності при розтягу (σ_p) та зменшенні відносного видовження при розриві (ε_p) (рис. 5.39). Природа азобарвника не спричиняє істотного впливу на міцність і тягучість ЗПУ-НЦ композицій.

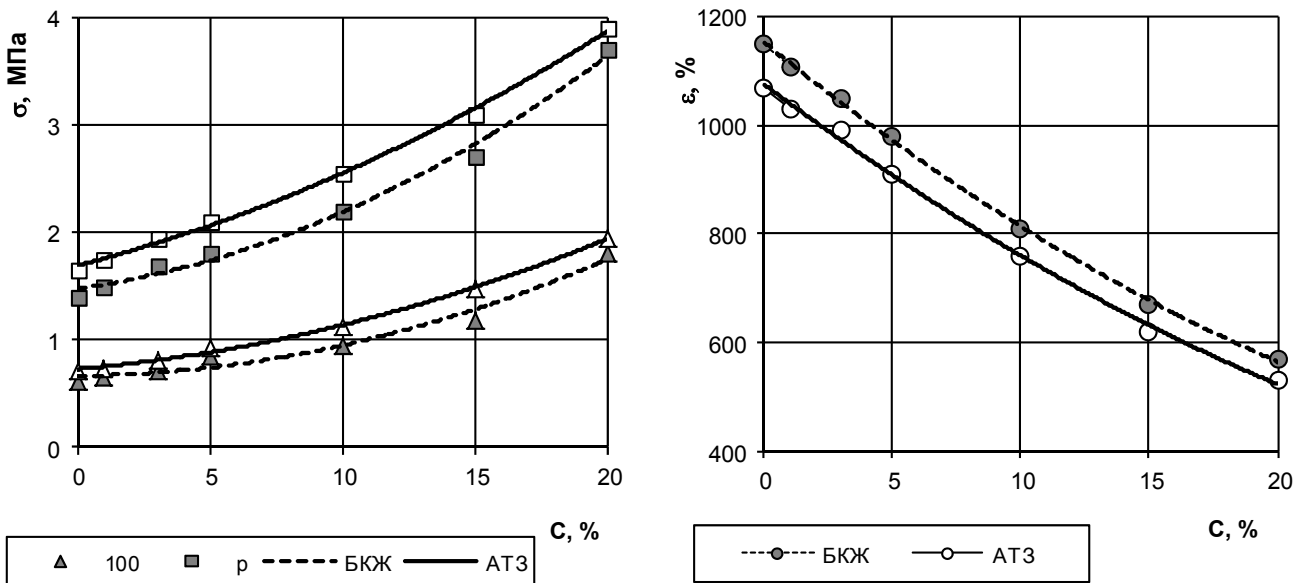


Рисунок 5.39 – Вплив нітроцелюлози та природи барвникової складової СЗП на фізико-механічні показники покриттєвих плівок:

100 – σ_{100} , МПа; p – σ_p , МПа; ε – ε_p , %

Додавання нітроцелюлози до складу лаку сприяє формуванню лакових покриттів більш стійкими до тертя, зі зменшеною липкістю та підвищеним блиском навіть при температурі, значно нижчій за 60 °С (табл. 5.16). Особливо цей вплив нітроцелюлози на характеристики покриття проявляється при її вмісті в межах 5-15 %, що збігається з її позитивним впливом на фізико-механічні характеристики покриттєвих плівок та умовами формування покриття.

Оптимізацію параметрів процесу лакування та вивчення їх впливу на показники якості лакових шкір проведено за допомогою ЦКРП Бокса-Хантера другого порядку з використанням математичної моделі

загального виду (2.2). Факторами впливу вибрано параметри, наведені в табл. 5.17: витрата лаку (X_1); вміст нітроцелюлози в лаку (X_2); температура формування лакового покриття (X_3).

Таблиця 5.16 – Вплив вмісту нітроцелюлози на властивості лакового покриття

Показник	Вміст нітроцелюлози в композиції, %						
	0	1	3	5	10	15	20
Адгезія до шкіри, Н/м: сухої	<u>615</u>	<u>620</u>	<u>600</u>	<u>590</u>	<u>575</u>	<u>540</u>	<u>505</u>
	600	600	590	580	560	525	520
мокрої	<u>335</u>	<u>335</u>	<u>325</u>	<u>320</u>	<u>315</u>	<u>305</u>	<u>290</u>
	320	325	320	310	300	285	270
Стійкість до: багаторазового вигину, 10^3 вигинів	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>73</u>	<u>69</u>	<u>66</u>	<u>57</u>	<u>53</u>
	68	71	76	74	72	61	55
мокрого тертя, оберти	<u>180</u>	<u>200</u>	<u>220</u>	<u>240</u>	<u>270</u>	<u>320</u>	<u>350</u>
	200	230	240	260	290	340	360
Липкість, 10^3 Па	<u>52</u>	<u>38</u>	<u>29</u>	<u>22</u>	<u>15</u>	<u>11</u>	<u>8</u>
	45	33	26	19	14	10	7
Блиск, %	<u>46</u>	<u>46</u>	<u>47</u>	<u>48</u>	<u>53</u>	<u>58</u>	<u>63</u>
	50	51	50	49	55	63	68
Паропроникність, %	<u>17,1</u>	<u>17,2</u>	<u>17,4</u>	<u>18,2</u>	<u>19,3</u>	<u>20,0</u>	<u>21,2</u>
	16,8	16,8	17,4	18,4	19,2	19,6	19,8

Примітка. Чисельник – барвник АТЗ, знаменник – барвник БКЖ

Вихідними змінними в математичних моделях процесу лакового оздоблення вибрано показники якості лакового покриття: y_1 – адгезія до мокрої шкіри, Н/м; y_2 – стійкість до багаторазового вигину, 10^3 вигинів; y_3 – стійкість до мокрого тертя, оберти; y_4 – липкість, 10^4 Па.

Після математичної обробки вихідних змінних з використанням програми *Statistica* 6.1 отримано математичні моделі, які адекватно описують процес лакування шкіряного напівфабрикату:

$$\hat{y}_1 = 349,40 - 45,84 x_1 - 14,91 x_2 + 43,85 x_3 + 13,75 x_1 x_2 - 43,01 x_1^2 - 18,32 x_2^2 - 28,90 x_3^2; \quad (5.16)$$

$$\hat{y}_2 = 72,33 - 4,51 x_1 - 3,87 x_2 + 5,06 x_3 - 4,26 x_1^2 - 7,44 x_2^2 - 3,21 x_3^2; \quad (5.17)$$

$$\hat{y}_3 = 313,90 - 6,49 x_1 + 50,57 x_2 + 22,77 x_3 + 14,38 x_1 x_3 + 6,88 x_2 x_3 - 12,01 x_1^2 - 22,59 x_2^2 - 25,24 x_3^2; \quad (5.18)$$

$$\hat{y}_4 = 1,048 - 0,642 x_2 - 0,366 x_3 + 0,350 x_2^2. \quad (5.19)$$

Таблиця 5.17 – Параметри плану експерименту

Найменування	X_1 , мг/дм ²	X_2 , %	X_3 , °C
Основний рівень	225	10	40
Інтервал варіювання	75	5	20

На основі аналізу даних математичних моделей (5.16)-(5.19) отримано значення параметрів процесу лакування у кодованих і натуральних величинах, при яких кожна вихідна змінна набуває максимальних (чи мінімального – для липкості покриття) значень $\hat{y}_{max}$ (табл. 5.18).

Таблиця 5.18 – Оптимальні фактори та показники покриття

Показник	Кодовані			Натуральні			$\hat{y}_{max}$	$\hat{y}_{opt}$	y_{exp}
	x_1	x_2	x_3	X_1 , мг/дм ²	X_2 , %	X_3 , °C			
Адгезія до мокрої шкіри, Н/м	-0,64	-0,49	0,81	176,75	10,1	56,1	384,2	374,7	370
Стійкість до: багаторазового вигину, 10 ³ вигинів	-0,63	-0,35	-0,85	177,65	11,5	57,0	76,65	74,8	75
мокрого тертя, оберти	-0,071	1,22	0,60	219,65	27,2	51,9	351,6	320,1	310
Липкість, 10 ³ Па	0,014	0,78	0,98	226,07	22,8	59,6	6,2	7,5	7,8
Оптимальний варіант	-0,35	0,24	0,7	198,75	11,2	54,0	—	—	—
Експериментальні значення	-0,33	0,2	0,75	200,0	11,0	55,0	—	—	—

Вирішення задачі мінімуму чи максимуму окремо для кожного показника лакового покриття показало, що оптимальним значенням

кожної функції відгуку відповідають різні значення параметрів процесу лакування. При цьому, значущість кожного з показників процесу лакування є майже однаковою, що не дає можливості провести оптимізацію за якимось одним найважливішим параметром, наприклад за показником адгезії покриття до мокрої шкіри.

При оптимізації процесу лакового оздоблення обмежено мінімальну витрату лакової композиції ($<150-200 \text{ мг/дм}^2$), оскільки недостатня товщина лакової плівки негативно впливає на її блиск і рівномірність забарвлення покриття. Температуру формування лакового покриття і вміст нітроцелюлози у лаку слід обмежити значеннями верхнього рівня плану експерименту, оскільки зростання температури сушіння понад 60°C не є раціональним під кутом зору енергетичних витрат і режимів роботи існуючого технологічного обладнання, а надмірне зростання вмісту нітроцелюлози в лаку понад 15-20 % маси полімеру погіршує властивості покривної плівки, особливо її фізико-механічні характеристики.

На основі отриманих математичних моделей проведено багатокритеріальну оптимізацію процесу лакового оздоблення з використанням програми *Statistica 6.1* та визначено його параметри, що задовольняють вимогам усіх

Параметри лакування

вибраних функцій відгуку. Представлена на рис. 5.40 оптимальна ділянка параметрів лакування охоплює досить широкий інтервал зміни цих параметрів, у межах якого забезпечуються стабільно високі показники якості лакового покриття при використанні розробленої технології.

Оптимальні значення $\hat{y}_{opt}$ показників лакового покриття досить тісно корелюють з їх експериментальними значеннями y_{exp} (табл. 5.18).

Отже, оптимізованими пара-

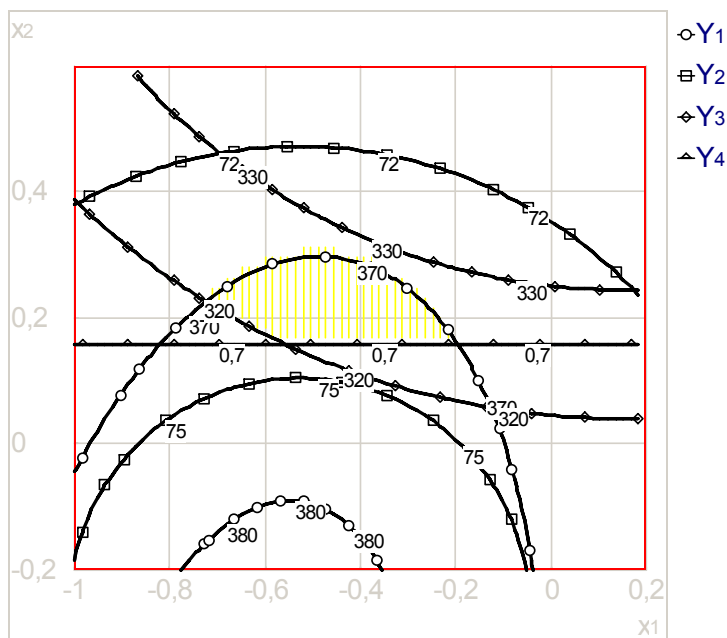


Рисунок 5. 40 – Оптимальна ділянка параметрів лакового оздоблення та показників покриття

метрами процесу лакового оздоблення шкір композиціями на основі розчинів структурно зафарбованих поліуретанів є: витрата лаку – 195-200 мг/дм²; вміст нітроцелюлози в лаку – 11,0-11,5 % маси полімеру; температура формування лакового покриття – 53-57 °С. Такі параметри формування лакового покриття дають можливість отримувати шкіри лакового оздоблення, що мають естетичний зовнішній вигляд, високі експлуатаційні та достатні гігієнічні характеристики.

Отримані оптимальні параметри процесу лакування покладено в основу технології лакового оздоблення шкір з використанням лаків на основі розчинів СЗП [38, 39] .

Лакові композиції готують так. Розчини СЗП розводять до концентрації 30 % у сухому і чистому змішувачі, потім додають розчин нітроцелюлози в кількості 10 % від маси полімеру при постійному перемішуванні протягом 30 хв. та розведенні лакової композиції до концентрації 20 % і в'язкості 21-25 с по віскозиметру ВЗ-4 (табл. 5.19).

Таблиця 5.19 – Склад лакової композиції

№ пп	Компонент лаку, концентрація	Витрата, %
1	Полімер ЗПУ-5 чи ЗПУ-7, 30 %	60
2	Нітроцелюлоза, 30 %	6,6
3	Бутилацетат	33,4

Технологія лакового оздоблення шкір композиціями на основі СЗП полягає у нанесенні просочувального ґрунту, підсушуванні, пресуванні, знепилюванні та нанесенні лакової покривної композиції, що включає розчини СЗП і нітроцелюлози (табл. 5.19), у дві стадії з проміжним підсушуванням шарів покриття (рис. 5.41). Сформована таким чином на лицьовій поверхні шкіряного напівфабрикату забарвлена полімерна плівка має хороший естетичний вигляд, підвищений блиск і високі експлуатаційні характеристики.

При нанесенні лаку способом поливу його в'язкість має бути 21-25 с, а при розпилюванні значно менша – 3-5 с. Відповідно, розчин лаку при нанесенні способом розпилювання буде мати значно меншу концентрацію і більшу кількість органічного розчинника.

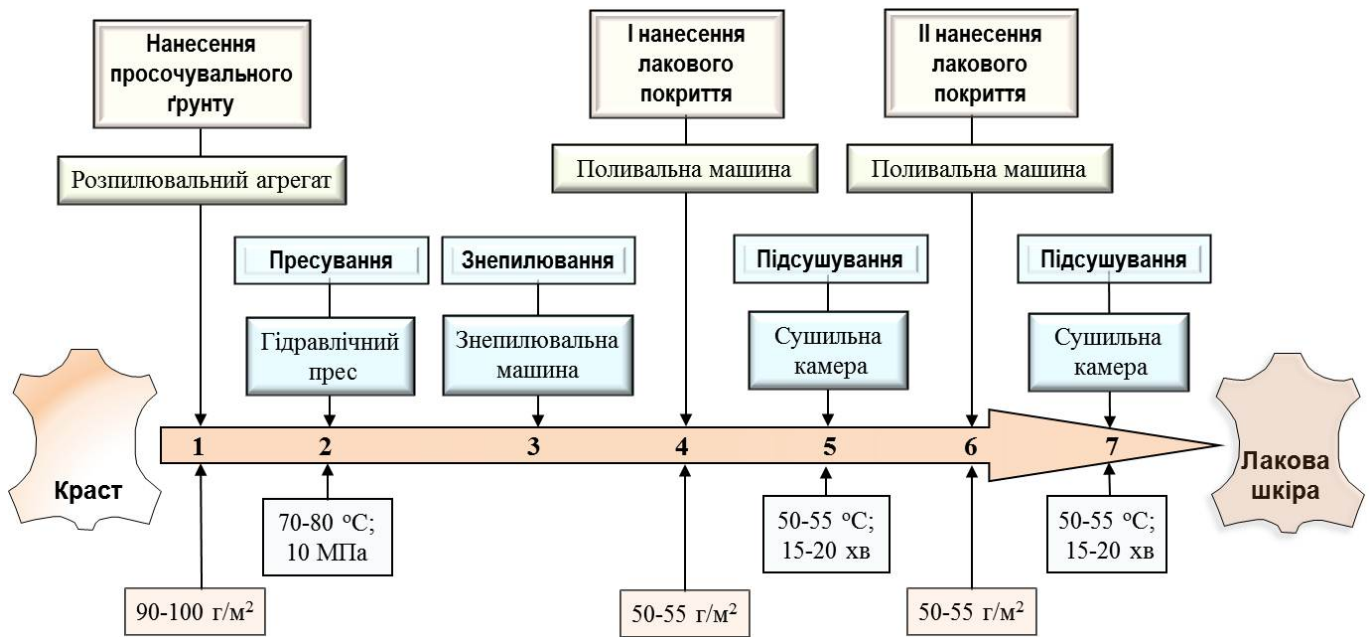


Рисунок 5.41 – Технологічна схема формування лакового покриття на шкірі розчинами структурно зафарбованих поліуретанів

При зазначеній в'язкості 21-25 с вміст нелетких речовин у лаку становитиме близько 20 %, що майже вдвічі більше ніж при в'язкості 3-5 с. Тому спосіб поливу є більш раціональним як під кутом зору економії органічних розчинників (тобто є більш екологічно чистим), так і під кутом зору мінімізації втрат розчину лаку в процесі нанесення порівняно зі способом розпилення, де втрати матеріалів досягають 30 %. Також, використання більш концентрованої лакової композиції сприяє скороченню тривалості формування лакового покриття і, відповідно, зменшенню енергетичних витрат.

За умови використання лакової композиції з концентрацією 20 % її витрата при лаковому оздобленні становитиме 95-100 г/м², що дасть можливість сформувати лакове покриття товщиною близько 200 мг/дм². При лаковому закріпленні використовують спосіб розпилення, коли розчин лаку з концентрацією 10 % наносять з витратою близько 70-80 г/м², у результаті чого формується покриття з товщиною закріплюючого шару 70-80 мг/дм².

Після попереднього пресування, шліфування та закріплення бахтарми на лицьову поверхню напівфабрикату наносять непігментований просочувальний ґрунт на розпилювальному агрегаті МАП з витратою 90-100 г/м². Потім шкіри просушують і пресують на

гідравлічному пресі. Після пресування на лицьову поверхню шкір наносять покривні композиції, що містять розчини ЗПУ-5 коричневого і темно-зеленого кольорів і розчин нітроцелюлози у кількості 10 % від маси полімеру [40].

Процес лакового оздоблення виконують на поливальній машині у дві стадії з подальшим підсушуванням шарів покриття після кожної стадії, що дає можливість зменшити тривалість технологічного процесу, знизити його трудомісткість та заощадити на витраті плівкоутворювальних матеріалів. Загальна витрата лакових композицій при цьому становить 100-110 г/м².

Застосування розробленої технології лакового оздоблення шкіряного напівфабрикату не потребує додаткового устаткування і дає можливість скоротити тривалість процесу лакування та витрату дорогих оздоблювальних матеріалів, у тому числі й екологічно небезпечних органічних розчинників.

Ефективність лакового оздоблення шкір з використанням лакових композицій на основі СПЗ підтверджується тим, що показники якості отриманих шкір відповідають вимогам ДСТ 9705-78. При цьому за своїми фізико-механічними, експлуатаційними і гігієнічними характеристиками вони не поступаються покриттям, сформованим за раніше діючою технологією (табл. 5.20).

Отримані за розробленою технологією шкіри характеризуються більшим видовженням і меншою жорсткістю при майже однаковій міцності, очевидно, завдяки використанню більш м'яких плівкоутворювачів у лаковій композиції та відсутності в розроблених покриттях пігментованого ґрунту, здатного помітно знижувати еластичність як покривної плівки, так і загалом готової шкіри. Сортність цих шкір на 0,3 % перевищує сортність лакових шкір, отриманих за раніше діючою технологією, за рахунок меншої кількості дефектів, що проявляються на лицьовій поверхні готової шкіри [40].

Використання СЗП дає можливість сформувати лакові покриття зі суттєво вищими експлуатаційними характеристиками порівняно з покриттями, отриманими за раніше діючою технологією. Зокрема, адгезія покриття підвищується на 47-58 %, а його стійкість до багаторазового вигину – на 17-22 %.

**Таблиця 5.20 – Властивості напівфабрикату і покриття
лакового оздоблення**

Показник	Технологія		
	Розроблена для шкір		раніше діюча
	темно-зелених	коричневих	
Межа міцності напівфабрикату при розтягуванні, МПа	23,0	23,6	23,3
Напруження при появі тріщин лицьового шару, МПа	22,6	23,1	22,0
Видовження при напруженні 9,81 МПа, %	25,3	26,4	22,3
Відносна жорсткість, Н/мм	0,37	0,35	0,39
Адгезія покриття до шкіри, Н/м:			
сухої	560	540	360
мокрої	300	280	190
Стійкість покриття:			
до багаторазового вигину, 10 ³ вигинів	62,4	65,0	53,3
до мокрого тертя, оберти	260	270	210
Стійкість забарвлення покриття до мокрого тертя, бали	5	5	—
Рівномірність забарвлення, бали	5	5	5
Липкість покриття, 10 ³ Па	14	13	37
Блиск покриття, %	52	55	42
Паропроникність відносна, %	17,2	17,8	11,2
Повітропроникність, см ³ /(см ² ·год.)	20,8	22,3	12,6
Сортність шкіри, %	97,9	97,9	97,6

Зростання цих показників, безумовно, відбувається за рахунок виникнення додаткової взаємодії функціональних груп СЗП і шкіряного напівфабрикату. Цим також пояснюється висока стійкість забарвлення покривної плівки до мокрого тертя.

Завдяки наявності у складі лакової композиції нітроцелюлози стійкість покриття до мокрого тертя і його блиск зростають на 25-30 %. Липкість покриття знижується на 60-65 % внаслідок додаткової взаємодії і

остаточного блокування гідроксильними групами нітроцелюлози вільних ізоціанатних груп СЗП.

Гігієнічні властивості дослідних лакових покриттів поліпшуються у 1,5-1,6 рази порівняно зі зразками раніше діючої технології внаслідок формування пористої більш упорядкованої структури покривних плівок завдяки наявності в них нітроцелюлози та барвникової складової, що також сприяє підвищенню гідрофільності покриття.

Отже, розроблена технологія лакового оздоблення шкір з використанням розчинів структурно зафарбованих поліуретанів забезпечує формування на шкірах високоякісного забарвленого лакового покриття з рівномірним забарвленням, гарним блиском і високими адгезійними та експлуатаційними показниками, що відповідають вимогам Держстандарту ДСТ 9705-78. Нова технологія дає можливість спростити процес лакового оздоблення і суттєво скоротити витрати екологічно шкідливих органічних розчинників.

5.3.2 Розробка технології анілінового оздоблення напівфабрикату

Останнім часом замість барабанного фарбування рекомендується фарбування сухої лицьової поверхні шкір розпиленням або на поливальній машині. Однак водяні розчини барвників, нанесені на суху поверхню шкіри, не забезпечують водостійкого фарбування. Проте, наявні барвники з часом мігрують на поверхню покривної плівки, спричиняючи такі дефекти покриття, як мазкість, бронзуватість і липкість. При використанні барвників, розчинних в органічних розчинниках, фарбування нестійке до дії цих розчинників.

Вирішенням цієї проблеми може стати застосування забарвлених плівкоутворювачів, що містять хімічно зв'язані барвники, не здатні до міграції на поверхню покриття та погіршення таким чином показників їх якості. Однак, існуючі забарвлені поліакрилати не знайшли широкого застосування через низку вад, притаманних цьому класу плівкоутворювачів (низьку стійкість до тертя і водостійкість, старіння тощо).

Використання структурно зафарбованих поліуретанів у складі покривних композицій дає можливість сформувати високоеластичні, з насиченим кольором, однотонно забарвлені покривні плівки, які можуть

бути використані для оздоблення різних видів шкір сучасного асортименту і, особливо, для анілінового оздоблення [41, 42].

Для визначення впливу інгредієнтів покривних композицій на властивості покриття застосовано симплексно-решітковий метод математичного планування експерименту, зокрема *D*-оптимальний план Кіфера. Як модель вибрано поліном третього порядку Шеффе загального вигляду:

$$\hat{y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (5.20)$$

де x_i – концентрація компонентів; $\beta_i, \beta_{ij}, \gamma_{ij}, \beta_{ijk}$ – відповідні коефіцієнти математичної моделі, причому $1 \leq (i, j, k) \leq 3; i \neq j \neq k$.

До складу покривних композицій для анілінового оздоблення, окрім забарвлених поліуретанових плівкоутворювачів, мають входити казеїн та воскова емульсія [43]. За наявності казеїну спостерігається помітне зміцнення плівок СЗП, що виражається в зростанні їх σ_{100} , σ_p та зниженні ε_p . Так, при додаванні казеїну в кількості 10 % від маси полімеру фізико-механічні показники СЗП змінюються майже на половину, а за наявності 15 % казеїну – більше, ніж удвічі (рис. 5.42).

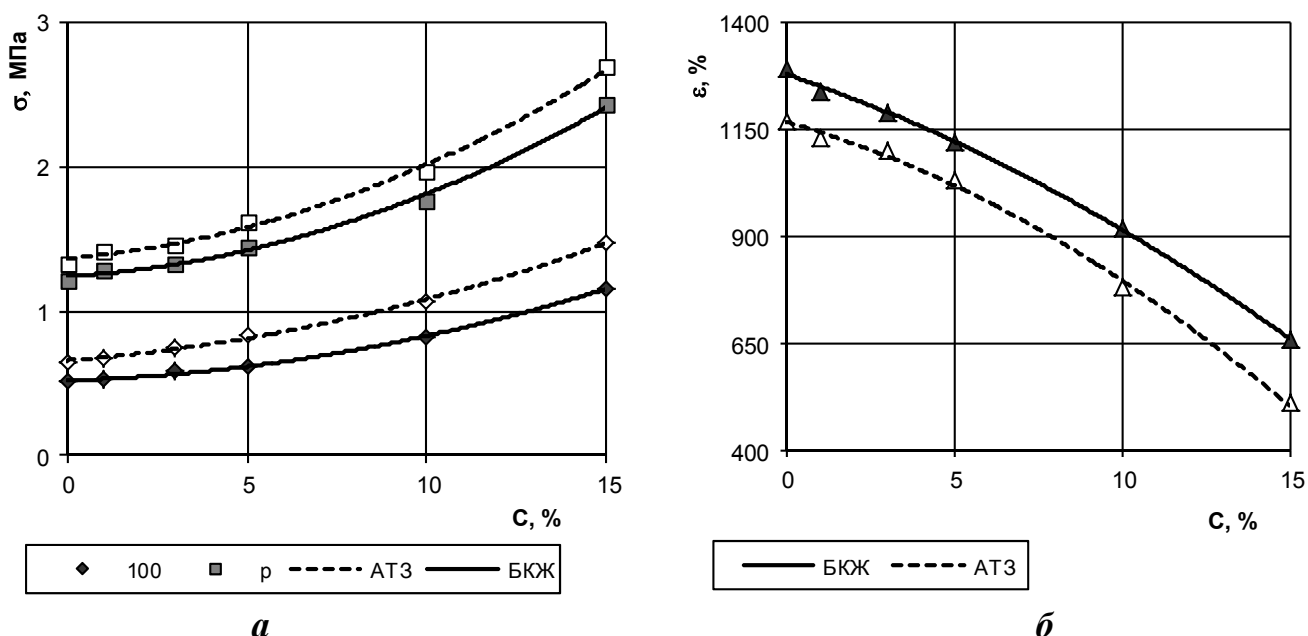


Рисунок 5.42 – Вплив казеїну та природи барвникової складової ЗПУ на фізико-механічні показники покривних плівок:

100 – σ_{100} , МПа; p – σ_p , МПа; ε – ε_p , %

Помітно, що із ЗПУ (АТЗ) за наявності казеїну формуються дещо міцніші полімерні плівки, ніж із ЗПУ (БКЖ). Це може бути пов'язане,

насамперед, з вищими показниками міцності самого ЗПУ (АТЗ) та з наявністю у структурі останнього більшої кількості функціональних груп, здатних утворювати додаткові зв'язки різної природи, у тому числі й з казеїном.

Якщо властивості сумішей залежать лише від співвідношення їх інгредієнтів, то факторний простір при вивченні їх властивостей являє собою правильний симплекс. У таких системах сума відносних концентрацій усіх інгредієнтів суміші дорівнюватиме одиниці, а відносна концентрація кожного інгредієнта в суміші буде змінюватись від 0 до 1 чи у відсотках – 0-100.

Оскільки казеїн сприяє зміцненню полімерних плівок, то надмірний його вміст у композиції буде спричиняти зростання жорсткості покриття. Воскова емульсія внаслідок своєї гідрофобності може негативно впливати на адгезію покриття до шкіри. Тому в покривних композиціях ці складові мають невеликий вміст і досліджувати зміну їх концентрацій у покритті від 0 до 100 % нераціонально.

З урахуванням накладених обмежень на вміст казеїну і воскової емульсії інгредієнти досліджуваної покривної композиції будуть змінювати відносні концентрації у межах, %: казеїн x_1 – 0-10, воскова емульсія x_2 – 0-5, СЗП x_3 – 0-100. Вихідними змінними визначені такі якісні показники покриття: y_1 – межа міцності при розтягуванні, МПа; y_2 – відносне видовження при розриві, %; y_3 – адгезія покриття на основі ЗПУ-5 до мокрої шкіри, Н/м [44].

Якщо один чи декілька інгредієнтів суміші мають певні обмеження в зміні концентрацій, то локальна ділянка на діаграмі являє собою неправильний симплекс. Для дотримання умови, за якої сума відносних концентрацій усіх інгредієнтів суміші дорівнюватиме одиниці, виконують перенормування компонентів і склади в вершинах локального симплекса приймають за псевдокомпоненти (z_1, z_2, z_3).

Розробку плану експерименту і розрахунок його математичної моделі проводять у системі координат псевдокомпонентів. Для практичного виконання експерименту здійснюють перехід від псевдокомпонентів z_i до початкових компонентів x_i (табл. 5.21).

Отримані адекватні математичні моделі у псевдокомпонентах мають такий вигляд:

$$\hat{y}_1 = 2,20 z_1 + 1,53 z_2 + 1,21 z_3 - 0,83 z_1 z_2 - 0,78 z_1 z_3 + 0,78 z_2 z_3 - 3,02 z_1 z_2 (z_1 - z_2) - 1,69 z_1 z_3 (z_1 - z_3) + 0,60 z_2 z_3 (z_2 - z_3) + 5,54 z_1 z_2 z_3; \quad (5.21)$$

$$\hat{y}_2 = 750 z_1 + 1320 z_2 + 1280 z_3 + 225 z_1 z_2 - 25 z_1 z_3 + 125 z_2 z_3 - 28,4 z_1 z_2 (z_1 - z_2) + 318,8 z_1 z_3 (z_1 - z_3) + 179,5 z_2 z_3 (z_2 - z_3) - 75 z_1 z_2 z_3; \quad (5.22)$$

$$\hat{y}_3 = 357 z_1 + 260 z_2 + 320 z_3 + 185 z_1 z_2 + 85 z_1 z_3 + 70 z_2 z_3 - 13,3 z_1 z_2 (z_1 - z_2) + 47,3 z_1 z_3 (z_1 - z_3) + 27 z_2 z_3 (z_2 - z_3) - 273 z_1 z_2 z_3. \quad (5.23)$$

Таблиця 5.21 – План і результати експерименту

Експериментальні точки	План						y_1	y_2	y_3
	z_1	z_2	z_3	x_1	x_2	x_3			
1	1	0	0	10	0	90	2,2	750	357
2	0	1	0	0	5	95	1,53	1320	260
3	0	0	1	0	0	100	1,21	1280	325
4	0,7236	0,2764	0	7,236	1,382	91,382	1,58	950	366
5	0,2764	0,7236	0	2,764	3,618	93,618	1,82	1210	325
6	0,7236	0	0,2764	7,236	0	92,764	1,62	920	368
7	0,2764	0	0,7236	2,764	0	97,236	1,48	1100	343
8	0	0,7236	0,2764	0	3,618	96,382	1,65	1350	293
9	0	0,2764	0,7236	0	1,382	98,618	1,4	1300	315
10	0,333	0,333	0,333	3,333	1,667	95,00	1,76	1150	340
11	0,22	0,22	0,56	2,2	1,1	96,7	1,26	1230	335
12	0,22	0,56	0,22	2,2	2,8	95	1,21	1260	327
13	0,56	0,22	0,22	5,6	1,1	93,3	1,62	1020	365
14	0,44	0,12	0,44	4,4	0,6	95	1,43	1190	348
15	0,44	0,44	0,12	4,4	2,2	93,4	1,37	1150	342

Криві рівних значень показників покриття на площині правильного симплекса в системі координат псевдокомпонентів дають можливість визначити вплив складу покривної композиції на вибрані показники якості анілінового покриття (рис. 5.43).

За допомогою розрахункових формул зв'язку між координатами z_i і x_i

$$x_1 = 0,1 z_1; \quad x_2 = 0,05 z_2; \quad x_3 = 1 - 0,1 z_1 - 0,05 z_2 = 1 - x_1 - x_2$$

визначено співвідношення компонентів покривної композиції в натуральних координатах, яким відповідають максимальні значення кожної функції відгуку $\hat{y}_{max}$ (табл. 5.22).

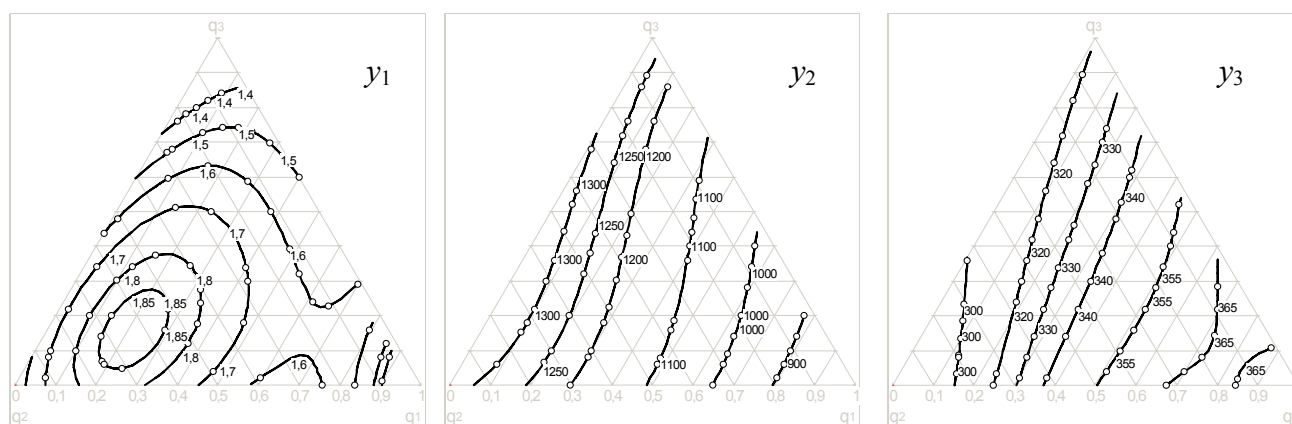


Рисунок 5.43 – Криві рівних значень показників анілінового покриття

Таблиця 5.22 – Оптимальні співвідношення компонентів

Вихідна змінна	Псевдокомпоненти			Компоненти			y_{max}	y_{opt}
	z_1	z_2	z_3	x_1	x_2	x_3		
y_1	0,2	0,65	0,15	2	3,25	94,75	1,87	1,70
y_2	0	0,75	0,25	0	3,75	96,25	1350	1095
y_3	0,7	0	0,3	7	0	93,0	367,7	350,1
Оптимальна ділянка	0,4-0,45	0,3-0,35	0,25	4,0-4,5	1,5-1,75	94,0-94,25	—	—

Для практичного застосування результатів аналізу регресійних моделей необхідно здійснити перехід від псевдокоординат до натуральних змінних за допомогою формул переведення координат із однієї системи в іншу.

Аналіз максимальних значень показників якості анілінового покриття свідчить, що на міцність покривної плівки впливають усі компоненти покривної композиції, однак найбільш значимими є вміст СЗП та казеїну. Воскова емульсія несуттєво сприяє збільшенню тягучості покриття, проявляючи певний пластифікуючий вплив на полімери. Також, відносна концентрація СЗП і деякою мірою казеїну сприяє зростанню адгезії покриття до шкіри [45].

З використанням моделей (5.23) і (5.24) розроблено загальну математичну модель залежності адгезії покриттів, сформованих на основі ЗПУ-5 і ЗПУ-10 за однакових умов, що відрізняються лише вмістом барвника БКЖ, від складу композиції:

$$\hat{y}_3^1 = 380 z_1 + 268 z_2 + 350 z_3 + 137,5 z_1 z_2 + 47,5 z_1 z_3 + 7,5 z_2 z_3 + \\ + 27,46 z_1 z_2 (z_1 - z_2) + 75,93 z_1 z_3 (z_1 - z_3) + 54,07 z_2 z_3 (z_2 - z_3) - 1,5 z_1 z_2 z_3. \quad (5.24)$$

У табл. 5.23 наведено коефіцієнти залежності адгезії від вмісту барвникової складової C в структурно зафарбованому поліуретані.

Таблиця 5.23 – Коефіцієнти моделі адгезії

$C, \%$	c	β_1	β_2	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	γ_{12}	γ_{13}	γ_{23}	β_{123}
5	-1	357	260	320	185	85	70	-13,30	47,25	27,02	-273
10	+1	380	268	350	137,5	47,5	7,5	27,46	75,93	54,07	-1,5
β_j		4,60	1,60	6,00	-9,50	-7,50	-13,5	8,16	5,74	5,40	54,30

Математичну модель (5.25), отримано у результаті обробки коефіцієнтів табл. 5.23 за формулою лінійної залежності адгезії:

$$\beta_j = \beta_j^5 + \frac{\beta_j^{10} - \beta_j^5}{2\Delta c} c,$$

де β_j^5 , β_j^{10} – відповідно коефіцієнти у моделях (5.23) і (5.24), що описують вплив співвідношення компонентів покривної композиції та вмісту барвникової складової в забарвленому поліуретані на адгезійну міцність покриття з лицьовою поверхнею шкіряного напівфабрикату:

$$\hat{y}_3 = (357+4,6c) z_1 + (260+1,6c) z_2 + (320+6,0c) z_3 + (185-9,5c) z_1 z_2 + (85-7,5c) z_1 z_3 + \\ + (70-13,5c) z_2 z_3 - (13,30+8,16c) z_1 z_2 (z_1 - z_2) + (47,25+5,74c) z_1 z_3 (z_1 - z_3) + \\ + (27,02+5,4c) z_2 z_3 (z_2 - z_3) - (273+54,3c) z_1 z_2 z_3. \quad (5.25)$$

Усі коефіцієнти при лінійних складових моделі (5.25) свідчать про позитивний вплив барвникової складової на адгезійну міцність покриття, особливо при зростанні в покривній композиції вмісту СЗП. Рівняння (5.25) дає можливість розрахувати показник адгезії при застосуванні в оздоблювальних композиціях СЗП з різною часткою барвникової складової [44].

Оптимізацію складу покривної композиції для анілінового фарбування виконували за критерієм Харингтона або узагальненою функцією бажаності D .

На основі моделей (5.21) - (5.23) отримано оптимально ділянку вихідних змінних $\hat{y}_{opt}$, що забезпечується оптимальними відносними концентраціями інгредієнтів покривної композиції, яка характеризує високу якість покриття на шкірі (табл. 5.10). Оптимальний склад покривної анілінової композиції, %: казеїну 4,0-4,5, воскової емульсії – 1,5-1,75, СЗП – 94,0-94,25. За умови наближення до показника адгезії оптимальне значення узагальненої функції бажаності D у цьому варіанті оптимізації становить 0,88-0,9 (рис. 5.44).

Заміна у верхньому шарі покриття казеїну нітроцелюлозою забезпечить досягнення високих показників стійкості покриття до дії вологи. З цією метою розроблено оптимальний склад покривної композиції для зовнішнього шару покриття, що містить замість казеїну нітроцелюлозу і складається з таких інгредієнтів, %: нітроцелюлоза 6,5-7,5, воскова емульсія – 1,1-1,3, СЗП – 91,2-92,4. Вихідними змінними при оптимізації були фізико-механічні характеристики покриття та його стійкість до мокрого тертя [36, 44].

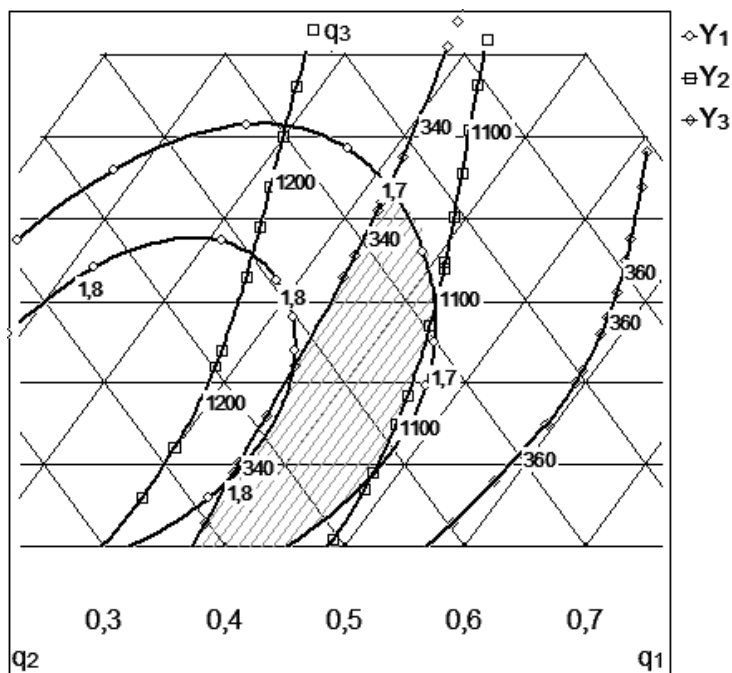


Рисунок 5.44 – Діаграма оптимальної ділянки складу покривної композиції і показників анілінового покриття

воскову емульсію (табл. 5.24). У варіантах 2, 3 і 6, 7 відносні концентрації компонентів покривних композицій містяться в межах визначених раніше оптимальних ділянок, а у решті варіантів – за їх межами. Для вивчення комплексного впливу на якість покриття його товщини і складу композиції у варіантах формування покривної плівки змінювали витрату покривної фарби і її концентрацію (табл. 5.25).

Таблиця 5.24 – Характеристика складів анілінового покриття

Компонент, концентрація	Варіант							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Дисперсія СЗП, 20 %	30	42	48	60	30	42	48	60
Казеїн, 10 %	2	3,5	4,5	6	—	—	—	—
Воскова емульсія, 20 %	0,5	0,7	0,8	1	0,3	0,5	0,7	1
Емульсія НЦ, 20 %	—	—	—	—	1,5	3	4	6
Вода	67,5	53,8	46,7	33	68,2	54,5	47,3	33
Витрата композиції, г/м ²	110	120	140	140	90	120	130	130

Таблиця 5.25 – Властивості анілінового покриття

Показник	Варіант							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Товщина, мкм	6,7	10,4	14,7	19,2	6,3	11,2	14,2	17,6
Адгезія до шкіри, Н/м:								
сухої	500	540	550	480	480	520	500	450
мокрої	310	320	340	280	300	320	310	240
Адгезія до шкіри після динамічних впливів, Н/м:								
сухої	460	490	510	440	450	470	450	410
мокрої	280	300	320	250	270	290	290	220
Стійкість до:								
багаторазового вигину, 10 ³ вигинів	90,2	95,1	92,4	84,3	83,5	91,3	87,3	79,4
мокрого тертя, оберти	300	290	270	240	340	360	370	380
Термостійкість, °С	142	138	132	128	148	154	151	152
Липкість, 10 ³ Па	11,0	10,0	8,0	5,0	8,0	6,0	5,0	3,0
Паропроникність відносна, %	26,7	24,9	22,4	19,2	25,1	23,3	21,0	17,3
Повітропроникність, см ³ /(см ² ·год.)	59,2	52,1	46,7	38,6	55,7	48,3	44,6	35,4

Покриття, сформовані з використанням казеїну, характеризуються більшою величиною адгезії як у статичному стані, так і після динамічних впливів, порівняно з покриттями з нітроцелюлозою, очевидно, за рахунок більшої спорідненості білка казеїну до колагену дерми. Ймовірно, що в

цій системі утворюються додаткові зв'язки між СЗП, казеїном та компонентами шкіри.

Найвищі показники адгезії проявляються у варіантах з товщиною покриття близько 10-15 мкм, подальше її зростання спричиняє поступове зниження адгезійної міцності покривної плівки до шкіри. Незначне погіршення адгезії відбувається також після динамічних впливів на покриття, що імітують процес формування взуття на колодці. Слід зазначити, що внаслідок динамічних впливів адгезія у сухому і мокрому стані зменшується майже однаково (на 6-10 %), причому різниця в показниках більше залежить від зміни варіанта оздоблення. Це свідчить про те, що в процесі формування адгезійної взаємодії даних варіантів покриття зі шкірою переважаючу роль відіграє хімічна складова з утворенням міцних гідростійких зв'язків між реакційноздатними групами СЗП і структурних елементів дерми, зокрема за участю хромових комплексів, а роль механічної складової за рахунок зв'язків механічного заклинювання є незначною й істотно не впливає на зниження показника адгезії покриття до шкіри.

Стійкість до багаторазового вигину поліуретано-казеїнових покриттів на 4-8 % вища ніж поліуретано-нітроцелюлозних внаслідок вищої адгезії та меншої жорсткості. Зростання жорсткості полімеру підсилює міжмолекулярну взаємодію в його структурі, зменшує рухливість молекулярних ланцюгів і можливість їх конформаційної перебудови.

Адгезія досліджуваних варіантів покриття тісно пов'язана з його стійкістю до багаторазового вигину (рис. 5.45). Оскільки у процесі формування покриття поряд з адгезійними явищами в структурі полімеру відбуваються когезійні явища, спрямовані на підсилення внутрішньо- і міжмолекулярної взаємодії полімерних ланцюгів, результатом цього і є зміцнення покривної плівки. Інтенсивність адгезійно-когезійних взаємодій у структурі полімерної плівки, сформованої на основі СЗП, зростатиме завдяки збільшенню кількості реакційноздатних функціональних груп, здатних утворювати точки потенційних контактів.

Таким чином, для формування анілінового покриття на шкіряному напівфабрикаті запропоновано двошарове нанесення композиції товщиною 10-15 мкм, що складається з нижнього більш м'якого поліуретано-казеїнового і верхнього твердішого поліуретано-

нітроцелюлозного шарів. Нижній шар більшої товщини (близько 10 мкм) має забезпечити високу адгезійну міцність і необхідні фізико-механічні та гігієнічні властивості. Нанесення верхнього шару дає можливість отримувати покриття з високими показниками термостійкості, стійкості до сухого та мокрого тертя, багаторазового вигину та забезпечує необхідні естетичні властивості.

Отримані оптимальні склади покривних композицій та параметри процесу формування покриття покладено в основу технології анілінового оздоблення шкір з використанням дисперсій СЗП як основного плівкоутворювача [46], яка передбачає формування на лицьовій поверхні шкіряного напівфабрикату прозорого забарвленого покриття, здатного надавати готовій шкірі естетичного зовнішнього вигляду, підкреслювати природну мережівку та забезпечувати необхідні експлуатаційні характеристики.

Забарвлені анілінові композиції (табл. 5.26) готують так. Дисперсії ЗПУ-7 розводять до концентрації 20 % у змішувачі, потім послідовно при постійному перемішуванні протягом 30 хв. додають необхідну кількість попередньо розведених розчину казеїну і воскової емульсії. Далі покривну композицію доводять водою до необхідної густини (1,020-1,022 г/см³). У закріплюючу забарвлену композицію замість казеїну додають нітроцелюлозну емульсію при постійному перемішуванні.

Технологія анілінового оздоблення напівфабрикату дисперсіями СЗП полягає у нанесенні після сушильно-зволожувальних процесів забарвленої покривної композиції шляхом розпилення на агрегаті МАП з витратою 70-80 г/м² і з подальшим підсушуванням на тому ж агрегаті, подальшому пресуванні на валковому пресі, нанесенні забарвленої

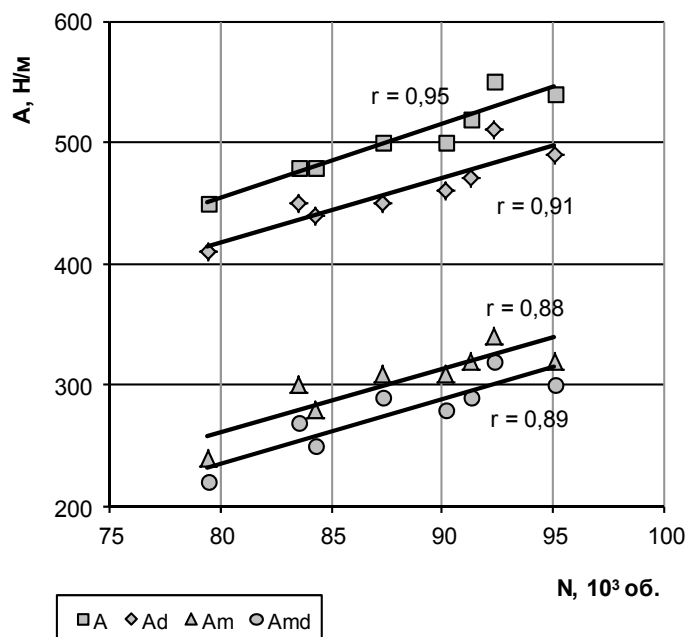


Рисунок 5.45 – Взаємозв'язок адгезії покриття зі стійкістю до багаторазового вигину:

A - загальна; *Ad* - динамічна; *Am* – мокра; *Amd* – мокра динамічна

закріплювальної композиції з витратою 60-70 г/м² з підсушуванням також на агрегаті МАП і повторному пресуванні на валковому пресі (табл. 5.27).

Таблиця 5.26 – Склад анілінових оздоблювальних композицій

Компонент	Витрата, %, композиції	
	покривної	закріплювальної
Дисперсія ЗПУ-5 чи ЗПУ-7, 20 %	42-48	42-48
Казеїн, 10 %	3,0-5,0	—
Воскова емульсія, 20 %	0,75-1,5	0,75-1,5
Нітроцелюлозна емульсія, 20 %	—	4,2-4,8
Вода до густини, г/см ³	1,020-1,022	1,020-1,022

Таблиця 5.27 – Технологічні параметри анілінового оздоблення

Операція	Обладнання	Витрата, г/м ²
Нанесення покривної композиції з подальшим підсушуванням	Розпилювальний агрегат МАП-Р «Шарво» (Франція)	70-80
Пресування: 60-70 °С; 7-9 МПа	Валковий прес FAMOSA Universal «STROJOSVIT» (Чехія)	—
Нанесення закріплювальної композиції з підсушуванням	Розпилювальний агрегат МАП-Р «Шарво» (Франція)	50-60
Пресування: 60-70 °С; 7-9 МПа	Валковий прес FAMOSA Universal «STROJOSVIT» (Чехія)	—

Після попередніх сушильно-зволожувальних процесів і операцій на шкіряний напівфабрикат наносять забарвлену покривну композицію шляхом розпилення на агрегаті МАП з витратою 70-80 г/м². Потім шкіри просушують і пресують. Після пресування на лицьову поверхню шкір також розпиленням на тому ж обладнанні наносять забарвлену закріплюючу композицію з витратою 50-60 г/м² з подальшим підсушуванням і пресуванням.

Ефективність анілінового оздоблення шкір з використанням покривних композицій на основі дисперсій СЗП підтверджується тим, що показники якості даних шкір відповідають вимогам ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття», а дослідні анілінові покриття за своїми фізико-

механічними, експлуатаційними і гігієнічними характеристиками не поступаються покриттям, отриманим за діючою технологією (табл. 5.28).

Таблиця 5.28 – Показники напівфабрикату і анілінового покриття

Показник	Технологія		
	розроблена для шкір		раніше діюча
	чорних	коричневих	
Межа міцності при розтягуванні, МПа	22,6	21,8	22,5
Напруження при появі тріщин лицьового шару, МПа	21,0	20,5	20,8
Видовження при напруженні 9,81 МПа, %	28,8	33,2	30,5
Відносна жорсткість, Н/мм	0,24	0,22	0,27
Адгезія покриття до шкіри, Н/м:			
сухої	590	560	390
мокрої	370	350	260
Стійкість покриття до:			
багаторазового вигину, тис. вигинів	92,7	90,4	70,7
мокрого тертя, оберти	370	380	320
Рівномірність забарвлення, бали	5	5	5
Стійкість забарвлення до мокрого тертя, бали	5	5	—
Повітропроникність, см ³ /(см ² ·год.)	42,8	43,6	36,4
Паропроникність відносна, %	22,2	21,3	18,7
Сортність шкіри, %	98,8	98,7	98,4

Сортність отриманих за розробленою технологією шкір на 0,3-0,4 % перевищує сортність шкір анілінового оздоблення, отриманих за раніше діючою технологією, за рахунок меншої кількості дефектів, що проявляються на лицьовій поверхні готової шкіри.

Шкіри, отримані за новою та типовою технологіями, мають майже однакові фізико-механічні показники. Дещо менша на 11-18 % відносна жорсткість шкір нової технології пов'язана, очевидно, з меншою товщиною покриття і тим фактом, що СЗП є м'якшим плівкоутворювачем.

Використання в покривних композиціях дисперсій СЗП дає можливість сформувати анілінові покриття із набагато вищими експлуатаційними характеристиками порівняно з покриттями, отриманими за типовою технологією. Зокрема, адгезія покриття до сухої

шкіри підвищується на 44-51 %, а до мокрої – на 35-42 %. Підвищення адгезійної міцності, безумовно, пояснюється зростанням кількості контактів взаємодії функціональних груп СЗП і компонентів шкіри та утворенням набагато міцніших адгезійних зв'язків хімічної та фізико-хімічної природи. Позитивну роль у цьому також відіграє поліпшення спорідненості покриття до колагену дерми за рахунок наявного у його складі казеїну. Фактом підвищення взаємодії пояснюється також висока стійкість забарвлення покривної плівки до мокрого тертя.

Значне зростання показника стійкості до багаторазового вигину забезпечується, як було показано, більшим проявом адгезійно-когезійних взаємодій у товщі покривної плівки, використанням більш еластичних плівкоутворювачів, а також наявністю в оздоблювальному складі нітроцелюлози, що сприяє зміцненню закріплювального шару покриття.

Розроблені покриття мають хороші гігієнічні властивості, зокрема, їх паропроникність зростає на 14-19 %, а повітропроникність – на 18-20 %. Поліпшення цих показників відбувається за рахунок зменшення товщини покривних плівок, зростання їх гідрофільності і формування більш пористої й проникної структури завдяки наявності барвникової складової, що здатна знижувати ступінь упорядкованості структури полімеру, підвищувати лабільність його ланцюгів і зменшувати щільність зшивання макромолекул СЗП.

Таким чином, розроблена технологія анілінового оздоблення шкір з використанням дисперсій структурно зафарбованих поліуретанів забезпечує формування на шкірах високоеластичного забарвленого покриття з рівномірним забарвленням, гарним грифом і високими адгезією, експлуатаційними та гігієнічними показниками. Ця технологія дає можливість суттєво зменшити витрати оздоблювальних матеріалів і повністю відмовитись від використання шкідливих органічних розчинників.

5.3.3 Формування емульсійного покриття, модифікованого похідними колагену

Покривна фарба є багатокомпонентною композицією, до складу якої входять різноманітні плівкоутворювачі, пігменти, барвники та різні допоміжні речовини, що забезпечують покриттю необхідні технологічні та експлуатаційні властивості.

Акрилові плівкоутворювачі, що широко використовуються для емульсійного оздоблення, належать до термопластичних полімерів. Вони створюють м'які, еластичні покриття, однак їх властивості зберігаються у певному температурному інтервалі. При низьких температурах різко знижується еластичність плівок, а при високих – плівки розм'якшуються і стають термонестабільними.

Запропонований спосіб модифікації акрилових плівкоутворювачів шляхом їх структурування полягає у введенні до покривних складів структуруючих агентів та інших модифікаторів, що дає можливість збільшити кількість реакційноздатних функціональних груп та отримати полімерне покриття сітчастої структури, і таким чином суттєво покращити його експлуатаційні характеристики.

З метою підвищення адгезійної міцності покриття зі шкіряним напівфабрикатом до складу покривних композицій введено колагенові продукти ФКП і ОФКП. Колагенові продукти завдяки своїй спорідненості з білками дерми мають підсилювати адгезійну взаємодію при формуванні покриття, а наявність у їх структурі активних функціональних груп сприятиме утворенню нових хімічних зв'язків як між компонентами покривної композиції, так і між лицьовим шаром напівфабрикату і поверхневим шаром полімерного покриття.

Вплив колагенових продуктів на адгезію покриття залежить від їх структури і фізико-хімічних властивостей (рис. 5.46). Так, чисті продукти ФКП і ОФКП дещо збільшують адгезію до сухої шкіри, але це проявляється у вузькому інтервалі (лише при їх вмісті до 10-15 % від маси полімеру). Однак, у вологих умовах наявність колагенових продуктів негативно впливає на адгезію, очевидно, внаслідок їх значної гідрофільності.

Завдяки додаванню структуруючого агента ОСХ можна досягти зростання адгезії на 25-30 %, причому найбільш помітно цей показник підвищується при вмісті колагенових продуктів до 20 % і структуруючого агента до 2 %. Збільшення вмісту структуруючого агента в полімері, звичайно, сприяє взаємодії активних груп колагену й полімеру (насамперед, гідроксильних), однак не безпосередньо, а шляхом утворення місточка взаємодії у вигляді структуруючого агента.

Комплексний вплив колагенового продукту і ОСХ помітніше проявляється у парі ФКП–ОСХ, що обумовлено більшою молекулярною масою білкового продукту і кращою здатністю до взаємодії.

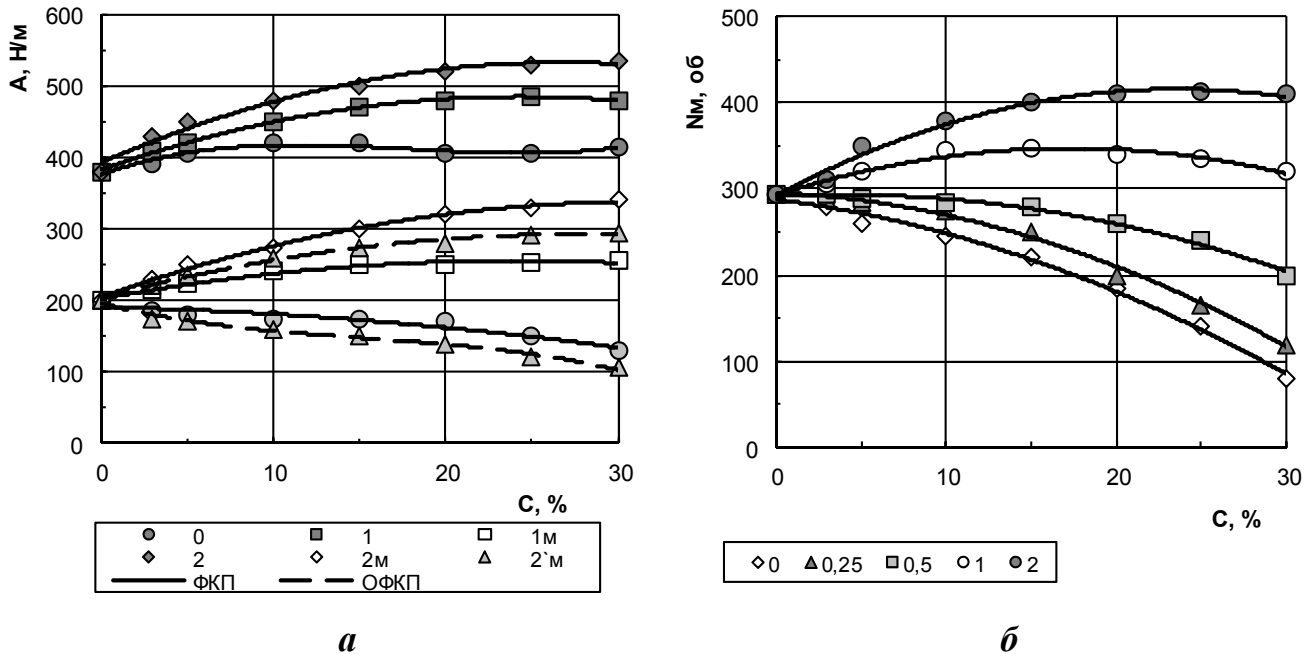


Рисунок 5.46 – Вплив колагенових продуктів і структуруючого агента на адгезію (а) покриття (0; 1; 2 – в сухому; 1м; 2м; 2'м – у мокрому стані) та ФКП на стійкість покриття до мокрого тертя (б)

Висока гідрофільність продукту ОФКП унеможливилює отримання покриття з високою стійкістю до мокрого тертя (рис. 5.46, б). Помітне зростання цього показника спостерігається при витраті структуруючих агентів понад 1 % для ОСХ та понад 3 % для СТА.

З метою визначення складу покривної композиції проведено її оптимізацію з використанням ЦКРП Бокса-Хантера другого порядку. Факторами впливу прийнято такі змінні (відсоток маси полімеру): витрата пігментної пасти – X_1 ; витрата колагенового продукту – X_2 ; витрата структуруючого агента – X_3 (табл. 5.29).

Таблиця 5.29 – Параметри плану експерименту

Найменування	Витрата, %		
	X_1	X_2	X_3
Основний рівень	30	10	1
Інтервал варіювання	10	5	1

Вихідні змінні обирались згідно з результатами попередніх досліджень: y_1 – адгезія до мокрої шкіри, Н/м; y_2 – стійкість до мокрого тертя, оберти; y_3 – відносна паропроникність покриття, %.

Аналіз отриманих адекватних моделей свідчить, що зміна кожного з трьох факторів процесу оздоблення безпосередньо впливає на якість емульсійного покриття:

$$\hat{y}_1 = 243,3 - 7,51 x_1 + 5,98 x_2 + 10,67 x_3 + 0,89 x_1 x_2 + 0,89 x_1 x_3 - 4,43 x_2 x_3 - 8,89 x_1^2 - 10,14 x_2^2 - 5,14 x_3^2; \quad (5.26)$$

$$\hat{y}_2 = 335,7 - 6,75 x_1 - 12,09 x_2 + 13,98 x_3 - 2,21 x_1 x_2 + 1,33 x_1 x_3 - 3,97 x_2 x_3 - 21,93 x_1^2 - 23,17 x_2^2 - 9,49 x_3^2; \quad (5.27)$$

$$\hat{y}_3 = 23,38 + 0,88 x_1 + 0,53 x_2 - 0,93 x_3 - 0,19 x_1 x_2 - 0,24 x_1 x_3 + 0,038 x_2 x_3 + 1,07 x_1^2 + 0,91 x_2^2 + 0,49 x_3^2. \quad (5.28)$$

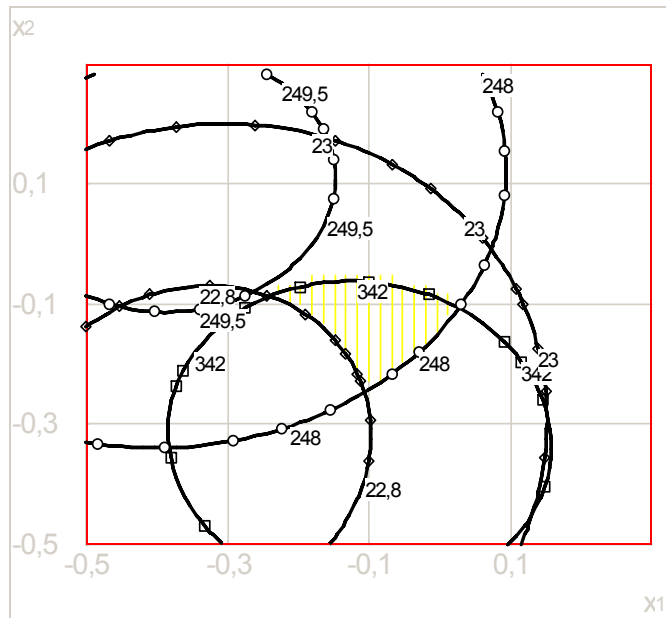
На основі обробки математичних моделей (5.26) - (5.28) за програмою *Statistica 6.1* отримано оптимальні співвідношення компонентів покривного складу у кодованих одиницях і натуральних величинах та визначено максимальні значення окремо кожного з показників емульсійного покриття $\hat{y}_{max}$ (табл. 5.30).

Таблиця 5.30 – **Оптимальні фактори та показники покриття**

Показник	Кодовані			Натуральні, %			$\hat{y}_{max}$	$\hat{y}_{opt}$	y_{exp}
	x_1	x_2	x_3	X_1	X_2	X_3			
y_1 , Н/м	-0,37	0,065	0,98	26,3	10,3	2,0	250,1	248,5	255
y_2 , оберти	-0,11	-0,32	0,79	28,9	8,4	2,0	343,6	342,7	350
y_3 , %	0,99	0,99	-0,99	39,9	15,0	0,0	28,2	22,9	22,1
Оптимальний варіант	-0,067	-0,13	0,81	29,3	9,35	1,8	—	—	—
Експериментальні значення	-0,067	-0,2	1,0	30,0	9,0	2,0	—	—	—

Для визначення оптимального складу покривної композиції емульсійного оздоблення на основі моделей (5.26) - (5.28) проведено багатокритеріальну оптимізацію з використанням узагальненої функції бажаності за Харингтоном. Графічне відображення оптимальної ділянки співвідношення компонентів покривної фарби для факторів x_1 і x_2 при фіксованому факторі $x_3 = 0,81$ та

оптимальні значення $\hat{y}_{opt}$ для всіх показників відповідно до результатів оптимізації наведено на рис. 5.47. Цього разу значення узагальненої



○ Y_1
 □ Y_2
 ◆ Y_3

функції бажаності D становить 0,78. Експериментальні значення вихідних змінних, отриманих за оптимальним варіантом складу покривної фарби, цілком корелюють з розрахунковими значеннями (табл. 5.30).

Таким чином, розроблено оптимальний склад покривної фарби для емульсійного оздоблення шкір модифікованими акриловими композиціями (% маси полімеру): пігментної пасти – 28-30; колагенового продукту – 9,0-9,5; структуруючого агента – 1,5-2,0; що має забезпечити виробництво шкір

Рисунок 5.47 – Діаграма оптимальної ділянки параметрів емульсійного оздоблення і показників покриття

емульсійного оздоблення високої якості з естетичним зовнішнім виглядом, необхідними експлуатаційними та гігієнічними властивостями.

Отримані оптимальні параметри емульсійного оздоблення покладено в основу технології емульсійного оздоблення шкір з використанням модифікованих акрилових композицій [47, 48]. Параметри оздоблення підбирали для середніх тонів забарвлень: коричневого, червоного та бордо.

Емульсійне оздоблення шкір з природною лицьовою поверхнею полягає у формуванні двошарового покриття (середнього і заключного), кожен з яких відрізняється за складом і має індивідуальне призначення. У середньому шарі покриття при оздоблюванні шкір хромового дублення зі шкур ВРХ використовують покривні композиції, що включають усі наведені в табл. 5.31 компоненти, окрім структуруючих агентів. Для заключного шару застосовують аналогічні склади фарб зі структуруючими агентами. Витрата покривного складу для обробки шкіри за один прохід становить 80 г/м^2 для коричневого кольору та 100 г/м^2 – для бордо.

Таблиця 5.31 – Співвідношення компонентів покривних фарб

Компонент, концентрація	Вміст, %, за варіантом					
	1	2	3	4	5	6К
Пігментна паста, 40 %	7,0	7,25	7,5	7,0	7,5	10,0
Воскова емульсія, 20 %	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Акрилова емульсія МБМ-3, 20 %	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Колагеновий продукт ФКП, 10 %	9,0	9,25	9,5	—	—	—
Колагеновий продукт ОФКП, 10 %	—	—	—	12,0	15,0	—
Казеїн, 10 %	—	—	—	—	—	10,0
Основний сульфат хрому ОСХ	0,15	0,18	0,2	—	—	—
Сульфатотитанілат амонію СТА	—	—	—	0,25	0,5	—
Вода	32,35	31,8	31,3	29,25	25,5	28,5

Покривне фарбування шліфованих шкір передбачає попереднє нанесення просочувального непігментованого ґрунту, що забезпечує створення основи для таких шарів покриття та підвищує адгезійний зв'язок покриття зі шкірою, і таке двошарове оздоблення за схемою лицьових шкір (рис. 5.48).

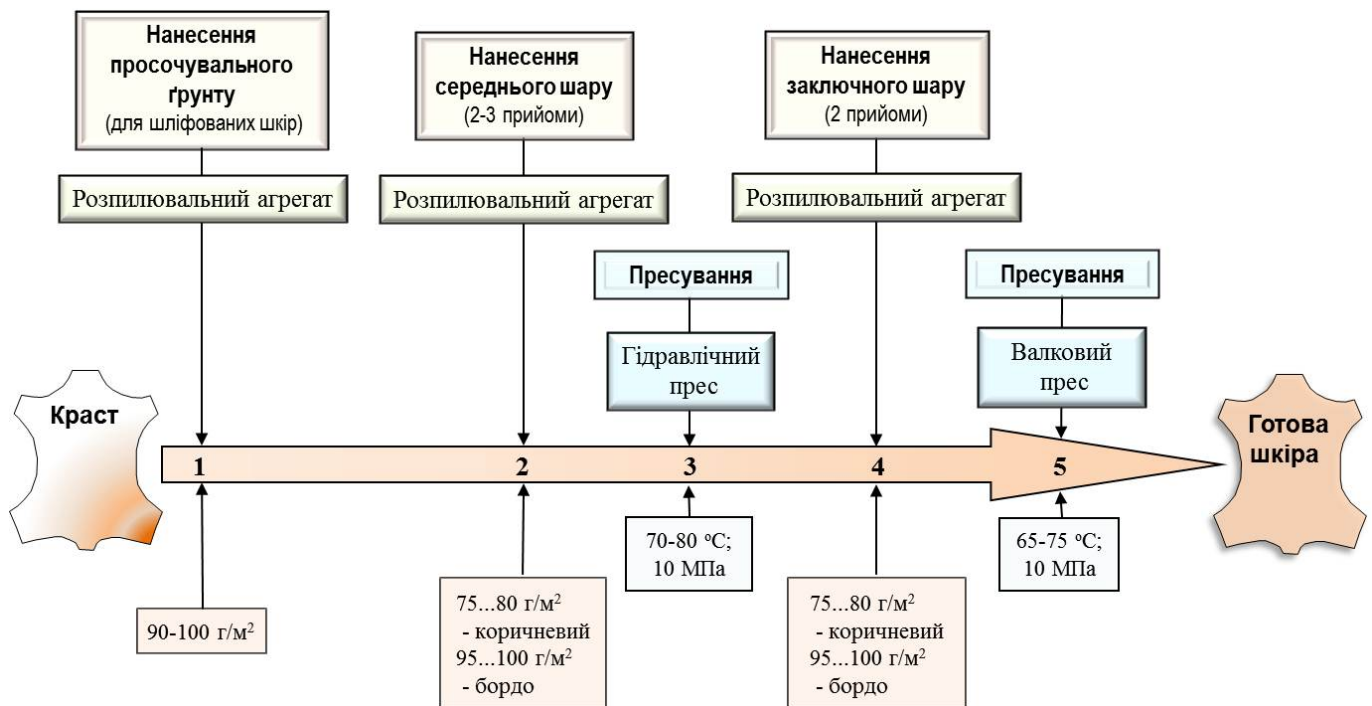


Рисунок 5.48 – Технологічна схема формування емульсійного покриття композиціями МАК

Модифіковані акрилові композиції готують у ємності при послідовному завантаженні необхідної кількості пігментного концентрату, колагенового продукту ФКП чи ОФКП, воскової емульсії, половини необхідної кількості води при температурі 30-40 °С і ретельному перемішуванні. До отриманої суміші додають розведену до концентрації 20 % емульсію поліакрилату і при перемішуванні решту води до робочої густини покривної композиції 1,050-1,060 г/см³. Структуруючі агенти додають в останню чергу, перед використанням покривної композиції.

Оздоблювання виконують після попередніх сушильно-зволожувальних процесів і операцій. На шкіри наносять модифіковану акрилову композицію шляхом розпилення на агрегаті МАП у кілька прийомів з проміжним підсушуванням. Потім шкіри пресують, після чого на лицьову поверхню також розпиленням на тому ж обладнанні наносять заключну композицію у два прийоми з проміжними підсушуваннями і завершальним пресуванням.

Для порівняння використано покривну композицію (6К) типової технології емульсійного оздоблення, що містить замість колагенових продуктів розчин казеїну без структуруючих агентів (табл. 5.31).

Ефективність емульсійного оздоблення шкір з використанням покривних композицій на основі модифікованих акрилових композицій підтверджується тим, що показники якості цих шкір відповідають вимогам ДСТУ 2726-94 Шкіра для верху взуття. Фізико-механічні, експлуатаційні та гігієнічні показники дослідних емульсійних покриттів не поступаються показникам покриття, отриманого за стандартною технологією (табл. 5.32).

Використання у складі оздоблювальних композицій колагенових продуктів дає можливість суттєво збільшити адгезію покриття до сухої та мокрої шкіри, стійкість до багаторазового вигину та мокрого тертя, не погіршуючи при цьому його жорсткості [48]. Збільшення адгезії можливе за рахунок зростання спорідненості компонентів покривної плівки до колагену дерми, утворення додаткових зв'язків між спорідненими структурами колагену дерми та колагенових продуктів, а також за рахунок проникання покривної композиції у товщу лицьового шару шкіри.

Таблиця 5.32 – Показники емульсійного покриття на лицьовій шкірі

Показник	Варіант					
	1	2	3	4	5	6К
Адгезія покриття до шкіри, Н/м:						
у сухому стані	435	470	515	450	425	355
у мокрому стані	230	250	270	220	235	180
Адгезія покриття до шкіри після динамічних впливів, Н/м:						
у сухому стані	385	425	475	390	380	285
у мокрому стані	195	220	245	190	205	165
Відносна жорсткість на ПЖУ-12М, Н/мм	0,16	0,19	0,21	0,18	0,20	0,18
Стійкість покриття:						
до багаторазового вигину, 10^3 балів	51	49	47	47	45	35
до мокрого тертя, оберти	310	330	350	310	305	210
Повітропроникність, $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{год.})$	44,7	43,5	42,2	39,0	37,4	43,0
Паропроникність відносна, %	26,1	24,3	22,4	24,4	21,5	23,1

Наявність у складі покривних композицій продукту ФКП порівняно з ОФКП дає можливість отримати дещо вищу адгезію покриття та стійкість до багаторазового вигину. Це пояснюється, відповідно, зростанням спорідненості покриття до шкіри, збільшенням вмісту жорсткого компонента в покритті та формуванням більш пористої структури покривної плівки за рахунок впливу КП.

Структурування покривної плівки поліпшує стійкість покриття до мокрого тертя, однак зменшує його стійкість до багаторазового вигину за рахунок поступового зростання жорсткості полімеру внаслідок додаткового зміцнення його структури. Гігієнічні властивості покриттів на основі модифікованих акрилових композицій не погіршуються порівняно з типовою технологією завдяки формуванню більш пористої та гідрофільної структури полімерної плівки.

Найбільш прийнятним для оздоблення шкір є варіант 3 (табл. 5.32), що включає як структуруючий агент ОСХ в кількості 0,2 % маси полімеру. Введення у покривний склад структуруючого агента СТА також забезпечує отримання покриттів з високими показниками якості, хоча їх абсолютні значення дещо поступаються покриттям, що містять ОСХ.

Зі зростанням у покривному складі вмісту більш гідрофільного ОФКП показники стійкості покривної плівки до багаторазового вигину та мокрого тертя проявляють тенденцію до зниження, однак в усіх дослідних варіантах покриття фізико-механічні та гігієнічні властивості дещо перевищують або не поступаються властивостям контрольного варіанту покриття, де використовується казеїн.

Для формування заключного шару емульсійного покриття на напівфабрикаті зі шліфованою лицьовою поверхнею, а також для шкір з підвищеною стійкістю до мокрого тертя пропонується використовувати акрилонітроцелюлозну композицію АНЦ. Схема оздоблення шкір залишається без змін, лише заключний шар покриття наносять у два прийоми з використанням АНЦ-композиції при витраті 80 г/м² (табл. 5.31, 5.33).

Шліфування лицьової поверхні кардинально змінює мікроструктуру поверхневого шару шкіряного напівфабрикату, робить його більш розпушеним і проникним для компонентів покривної композиції. Плівкоутворювач значно глибше проникає в товщу дерми, міцніше фіксується в міжволоконному просторі, обволікаючи колагенові пучки, що сприяє зміцненню лицьового шару шкіри за рахунок механічної та хімічної складових адгезійно-когезійних взаємодій поверхневих шарів полімерного покриття та білкового субстрату.

Таблиця 5.33 – Склади покривних фарб

Компонент, концентрація	Вміст, %, за варіантом				
	1	2	3	4	5К
Пігментна паста, 40 %	7,25	7,5	7,0	7,5	10,0
Воскова емульсія, 20 %	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Акрилова емульсія МБМ-3, 20 %	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Колагеновий продукт ФКП, 10 %	9,25	9,5	—	—	—
Колагеновий продукт ОФКП, 10 %	—	—	12,0	15,0	—
Казеїн, 10 %	—	—	—	—	10,0
Вода	32,0	31,5	29,5	26,0	28,5
Емульсія АНЦ, 20 %	100	100	100	100	—

Характер взаємодії в системі шкіра–покриття у разі оздоблення шкір зі шліфованою лицьовою поверхнею набагато ширший, оскільки охоплює

взаємодію не лише поверхневих шарів на рівні контакту шкіра–покриття, а й включає сюди додаткові напрямні взаємодії, пов’язані з контактами на рівні полімер–волокно чи полімер–пучок волокон, що, безумовно, розширює спектр сил взаємодії покриття зі шкірою і звичайно сприятиме збільшенню кількості точок контактів між поверхнями полімеру та структурних елементів дерми, а, отже, й зміцненню зв’язків, що виникають між компонентами полімерної композиції та структурними елементами дерми.

Оздоблення шкір зі шліфованою лицьовою поверхнею покривними композиціями модифікованих поліакрилатів дає можливість суттєво підвищити адгезійну міцність між поверхневими шарами дерми та полімерного покриття як за рахунок активації лицьової поверхні шкіряного напівфабрикату шляхом шліфування, так і за рахунок поліпшення адгезійної взаємодії внаслідок використання колагенових продуктів у складі покриття, що дає можливість зміцнити розпушений лицьовий шар шкіряного напівфабрикату та створити в його товщі майже монолітну «дермоподібну» структуру, яка включає пучки колагенових волокон дерми та компактно розташовані між ними агломерати колагенових продуктів. Окрім того, надати цій структурі додаткову кількість реакційноздатних центрів, здатних забезпечити міцний довгостроковий контакт поверхонь покриття і шкіри, що конче потрібно для забезпечення ефекту якісного покривного фарбування.

Усе сказане вище підтверджується фактом зростання адгезії шліфованих шкір порівняно з натуральними при використанні для оздоблення обох видів шкір однакового складу покривної композиції у середньому шарі покриття (табл. 5.32, 5.34).

Наявність у заключному шарі емульсійного покриття нітроцелюлози дає можливість сформувати покривну плівку з високими показниками термостійкості та стійкості до мокрого тертя. Водночас середній шар покриття забезпечує йому необхідні експлуатаційні та гігієнічні показники, зокрема високу адгезію до шкіри в сухому і мокрому стані, особливо після динамічних впливів, та стійкість до вигину.

Слід зазначити, що оздоблені шліфовані шкіри набувають більшої жорсткості внаслідок просочувального ґрунтування, в процесі якого відбувається ущільнення структури дерми і, насамперед, фіксація пучків

колагенових волокон сосочкового шару. Зростання жорсткості як шкіри в цілому, так і безпосередньо покривної плівки, призводить також до певного зниження стійкості покриття до багаторазового вигину. Однак, значення цього показника у дослідних варіантах покриття набагато більші, ніж у покриття, отриманого за типовою технологією оздоблення.

Таблиця 5.34 – Показники емульсійного покриття на шліфованій шкірі

Показник	Варіант				
	1	2	3	4	5К
Адгезія покриття до шкіри, Н/м:					
у сухому стані	790	830	780	800	660
у мокрому стані	310	330	280	310	270
Адгезія покриття до шкіри після динамічних впливів, Н/м:					
у сухому стані	635	665	630	645	530
у мокрому стані	275	285	245	280	235
Стійкість покриття до багаторазового вигину, 10^3 балів	45	42	39	37	33
Відносна жорсткість шкір по ПЖУ-12М, Н/мм	0,29	0,34	0,38	0,40	0,38
Термомеханічна стійкість, °С	155	158	150	153	138
Стійкість покриття до мокрого тертя, оберти	410	420	400	410	225
Повітропроникність, $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{год.})$	34,3	33,6	29,6	32,2	33,6
Паропроникність відносна, %	23,8	25,3	21,5	24,3	20,1

Забезпечення формування якісного покриття на шліфованих та спилкових шкірах можливе також за рахунок використання у складі пігментних паст шкіряного пилу з розміром частинок 0,3-3,0 мкм. Шкіряний пил, що має колагенову природу і містить у своєму складі хімічно зв'язаний хромовий дубитель, тобто той же структуруючий агент ОСХ, є основою для створення ефективних пігментних паст, що містять також у своєму складі захисний колоїд ПВС та пластифікатор і диспергатор [49]. Завдяки використанню цієї пігментної пасти у складі

покривної композиції можна отримати покривну фарбу, придатну для об'ємного оздоблення валковим методом.

Процес оздоблення шліфованих шкір та спилку полягає у послідовному двостадійному нанесенні з проміжним підсушуванням на шліфований та пресований напівфабрикат акрилової покривної композиції, що містить, окрім емульсії МБМ-3, також розроблений склад пігментної пасти і загусник [50]. Нанесення цієї покривної композиції на шліфовану поверхню напівфабрикату з витратою 250-300 г/м² забезпечує формування рівномірно забарвленого покриття з гарним грифом та високими адгезією і фізико-механічними показниками.

Таким чином, запропонована технологія емульсійного оздоблення шкіряного напівфабрикату з використанням модифікованих акрилових композицій, що включають колагенові продукти і структуруючі комплексні агенти, дає можливість отримати покриття на готових шкірах з високими показниками адгезії, термостійкості та стійкості до багаторазового вигину і мокрого тертя. Гігієнічні характеристики цих шкір не поступаються кращим промисловим зразкам.

Розроблена технологія пройшла виробничі випробування і впроваджена в промисловість. Порівняння нової технології емульсійного оздоблення із типовою технологією оздоблення шкір та з нормативно-технічною документацією на цей вид шкір підтвердило її високу ефективність, що полягає у формуванні на шкірах емульсійного покриття високої якості, зменшенні витрат на оздоблювальні матеріали за рахунок використання колагенових вторинних ресурсів та поліпшенні екологічного стану виробництва.

5.3.4 Розробка технології емульсійного оздоблення напівфабрикату модифікованими поліакрилоуретанами

Застосування акрилоуретанових композицій для емульсійного оздоблення шкіряного напівфабрикату дає можливість поєднати позитивні властивості кожної складової і завдяки унікальним властивостям поліуретанів отримати необхідні для оздоблення шкіряного напівфабрикату плівкоутворювальні матеріали, які б мали переваги окремих складових, тобто формували покриття з високими, як у

поліуретанів, фізико-механічними та термодинамічними характеристиками та задовольняли, як поліакрилати, гарним гігієнічним властивостям покривних плівок [51].

Проведені дослідження показали [21], що модифікація акрилоуретанів структуруючими агентами і барвниками також впливає на адгезію і термостійкість покриттів (рис. 5.49). Структуруючий агент СТА і азобарвник сприяють підвищенню адгезії до мокрої шкіри на 18-24 % для плівкоутворювачів МБМ-3Е та Німавел-26. ОСХ впливає на адгезію дещо слабше – на 13-19 %, що пояснюється його сильнішою взаємодією з барвником порівняно з СТА. Тому ОСХ блокує більшу кількість активних груп, залишаючи меншу можливість активним групам барвника взаємодіяти зі структурними елементами дерми.

Обидві модифікуючі системи підвищують термостійкість покриття, однак акриловий полімер піддається сильнішій модифікації завдяки більшій мольній концентрації карбоксильних груп порівняно з акрилоуретаном. У наслідок цього термостійкість модифікованого акрилового полімеру зростає на 15-18 °С порівняно з немодифікованим МБМ-3Е.

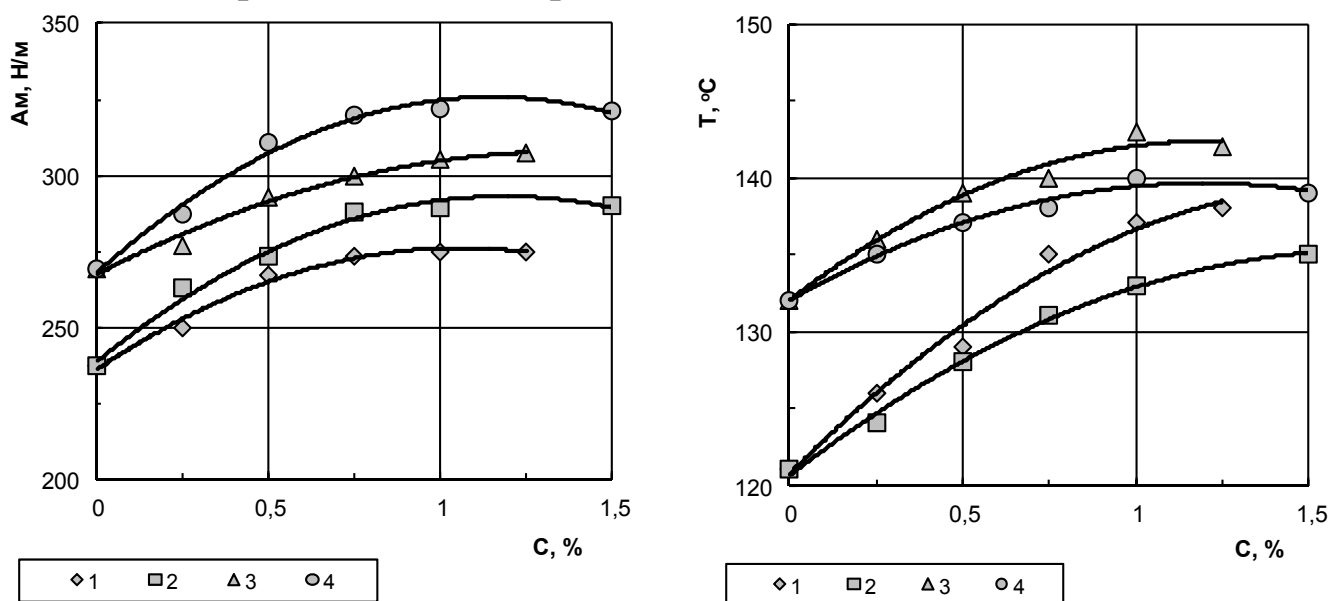


Рисунок 5.49 – Вплив структуруючих агентів ОСХ (1, 3) і СТА (2, 4) на адгезію (а) і термостійкість (б) акрилового (1, 2) та акрилоуретанового (3, 4) покриття

Поліакрилоуретан має набагато вищу термостійкість за рахунок уретанової складової, тому модифікатори діють менш інтенсивно порівняно

з поліакрилатом, хоча за абсолютними значеннями термостійкість акрилоуретанового покриття значно вища ніж акрилатного (рис. 5.49, б).

Отже, при розробці складу покривної композиції вміст структуруючих агентів у ній вибирають у межах 0,25-1,0 % для ОСХ та 1,0-1,5 % для СТА. Вміст казеїну вибирають за результатами попередніх досліджень у межах 0-10 %, а витрату покривної композиції – 150-250 мг/дм².

З метою визначення оптимальних параметрів покривного фарбування проведено його оптимізацію з використанням ЦКРП другого порядку. Факторами впливу вибрано: загальну витрату покривної композиції – X_1 , мг/дм²; вміст казеїну – X_2 , % маси полімеру; вміст структуруючого агента – X_3 , % маси полімеру (табл. 5.35).

Таблиця 5.35 – Параметри плану експерименту

Найменування	Фактор		
	X_1	X_2	X_3
Основний рівень	200	5	0,5
Інтервал варіювання	50	5	0,25

Вихідними змінними в математичних моделях процесу емульсійного оздоблення прийнято такі якісні показники покриття: y_1 – адгезія до мокрої шкіри, Н/м; y_2 – стійкість до багаторазового вигину, 10³ вигинів; y_3 – стійкість до мокрого тертя, оберти; y_4 – термостійкість покриття, °С.

У результаті реалізації плану експерименту отримано такі математичні моделі (5.29) - (5.32) складу покривної композиції та її витрати на властивості емульсійного покриття:

$$\hat{y}_1 = 289,3 - 4,87 x_1 + 8,08 x_2 + 15,93 x_3 + 3,75 x_1 x_2 - 5,73 x_1^2 - 8,38 x_2^2 - 3,08 x_3^2; \quad (5.29)$$

$$\hat{y}_2 = 68,66 - 1,91 x_1 - 4,01 x_2 + 4,16 x_3 - 1,67 x_1^2; \quad (5.30)$$

$$\hat{y}_3 = 169,6 + 0,91 x_1 - 4,16 x_2 + 7,35 x_3 - 2,5 x_2 x_3 - 5,58 x_2^2 - 1,48 x_3^2; \quad (5.31)$$

$$\hat{y}_4 = 141,6 + 0,95 x_1 - 1,86 x_2 + 3,24 x_3 - 1,3 x_1^2 - 1,66 x_2^2 - 1,28 x_3^2. \quad (5.32)$$

За математичними моделями (5.29) - (5.32) визначено параметри покривного фарбування у кодованих і натуральних одиницях, при яких досліджувані показники покриття $\hat{y}_1$ - $\hat{y}_4$ набувають максимальних

значень (табл. 5.36). Максимумам кожного з чотирьох показників покриття відповідають різні значення витрати покривної композиції та вмісту казеїну в ній, однак усі вони досягаються при максимальному вмісті структуруючого агента.

Таблиця 5.36 – **Оптимальні фактори та показники акрилоуретанового покриття**

Показник	Кодовані			Натуральні			$\hat{y}_{max}$	$\hat{y}_{opt}$	y_{exp}
	x_1	x_2	x_3	X_1 , мг/дм ²	X_2 , %	X_3 , %			
y_1 , Н/м	-0,2	0,36	1,0	190,0	6,8	0,75	303,75	301,5	305
y_2 , 10 ³ вигинів	-0,65	-1,0	1,0	167,5	0,0	0,75	76,6	73,7	72
y_3 , оберти	-0,14	-0,59	1,0	193,0	2,1	0,75	177,5	176,4	170
y_4 , °С	0,54	-0,62	1,0	227,0	1,9	0,75	144,5	143,1	142
Оптимальний варіант	-0,41	-0,12	1,0	179,5	4,4	0,75	—	—	—
Експериментальне значення	-0,4	-0,1	1,0	180,0	4,5	0,75	—	—	—

Подальше збільшення значення фактора X_3 вище верхнього рівня плану має сприяти зростанню показників покриття, однак при цьому знижуються фізико-механічні характеристики покривної плівки, що може негативно вплинути на його міцнісні характеристики. Тому при оптимізації параметрів процесу оздоблення слід накласти обмеження верхньої ділянки фактора X_3 на межі верхнього рівня.

Багатокритеріальною оптимізацією з використанням узагальненої функції бажаності за Харингтоном визначено оптимальні параметри процесу оздоблення і оптимальні $\hat{y}_{opt}$ показники акрилоуретанового покриття (табл. 5.36). При цьому значення узагальненої функції бажаності D становить 0,72-0,75 (рис. 5.50). Експериментальні значення вихідних змінних, отриманих за оптимальним варіантом оздоблення, цілком корелюють з розрахунковими значеннями цих показників (табл. 5.36).

Оптимальна ділянка пара-метрів покривного фарбування при фіксованому факторі $X_3 = 1,0$ (рис. 5.50) свідчить, що при використанні у покривній композиції поліакрилоуретану Німавел-26, модифікованого

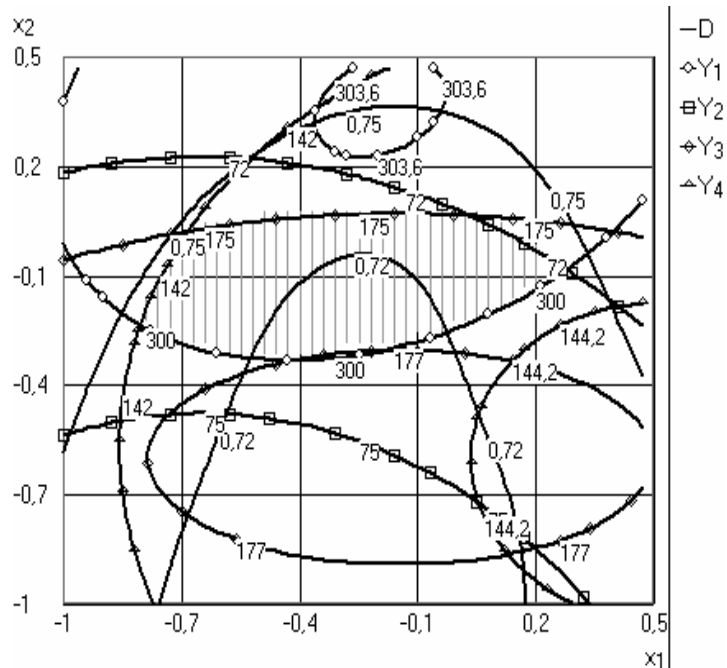


Рисунок 5.50 – Діаграма оптимальної ділянки параметрів емульсійного оздоблення і показників акрилоуретанового покриття

ділянці параметрів, що не призведе до помітного зниження оптимальних показників акрилоуретанового покриття.

Враховуючи результати фізико-хімічних та фізико-механічних досліджень полімерних плівок [21], що підтверджують хімічну модифікацію поліакрилату МБМ-3Е і поліакрилоуретану Німавел-26 комплексними сполуками та азобарвниками, а також результати оптимізації параметрів покривного фарбування, для визначення показників покриття на шкірі апробовані такі покривні композиції (табл. 5.37, 5.38).

Досліджувані покривні композиції відрізняються природою плівкоутворювача, видом СА і барвника і охоплюють варіанти з оптимальними фізико-механічними характеристиками покривних плівок. Для порівняння наведено варіант (7К) покривного складу за типовою технологією [44].

Модифікація акрилових і акрилоуретанових плівкоутворювачів шляхом їх структурування і хімічної взаємодії з азобарвниками помітно впливає на експлуатаційні та гігієнічні характеристики отриманих на їх основі покриттів (табл. 5.39, 5.40).

структуруючим агентом ОСХ і барвником БКЖ, оптимальними є такі параметри процесу емульсійного оздоблення: вміст казеїну – 4,5-4,75 %, ОСХ – 0,7-0,75 % при загальній витраті покривної композиції 175-180 мг/дм².

У зазначених межах досліджувані показники покриття набувають високих значень, що цілком задовольняє технологічним вимогам до оздоблення натуральних шкір. За потреби інтервал значень параметрів процесу оздоблення можна розширити до меж оптимальної

Таблиця 5.37 – Покривні композиції на основі МБМ-3Е

Компонент	Вміст (за сухою масою), мас. ч.					
	1	2	3	4	5	6
Акрилова емульсія МБМ-3Е	100	100	100	100	100	100
Казеїн	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
ОСХ	0,25	0,5	0,75	—	—	—
СТА	—	—	—	0,5	1,0	1,5
БКЖ	0,25	0,5	0,75	0,5	1,0	1,5

Таблиця 5.38 – Покривні композиції на основі акрилоуретану Німавел -26

Компонент	Вміст компонентів (за сухою масою), мас. ч.					
	7	8	9	10	11	12
Емульсія Німавел-26	100	100	100	100	100	100
Казеїн	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
ОСХ	0,25	0,5	0,75	0,25	0,5	0,75
БКЖ	0,25	0,5	0,75	—	—	—
АТЗ	—	—	—	0,5	1,0	1,5

Використання СТА дає можливість отримати покриття з вищою адгезією та стійкістю до мокрого тертя, що пов'язано з формуванням на шкірі міцнішої покривної плівки, здатної утворювати зі шкіряним напівфабрикатом більшу кількість зв'язків унаслідок більшого вмісту СА і барвника в полімері. Причиною дещо нижчої його стійкості до багаторазового вигину порівняно з ОСХ є зростання жорсткості покриття при використанні СТА.

Однак, усі ці показники досліджуваних покриттів набагато вищі за характеристики типового немодифікованого покриття, до складу якого входять ті ж плівкоутворювачі, але без структуруючих агентів і з використанням пігментних паст. Пігменти, не здатні до взаємодії з полімерами, відіграють роль наповнювачів, знижуючи тим самим міцність полімерних плівок та їх адгезію до шкіри.

Показники стійкості покриття без закріплення та його забарвлення до мокрого тертя набагато вищі у розроблених варіантах покриття, що також свідчить про модифікацію плівкоутворювачів, оскільки структурування дає можливість сформувати міцніші покривні плівки, в

яких барвник міцно утримується внаслідок взаємодії з полімером та структуруючим агентом [20].

**Таблиця 5.39 – Показники якості покриття на шкірі
з використанням емульсії МБМ-3Е**

Показник	Варіанти покривних складів						
	1	2	3	4	5	6	7 К
Адгезія покриття до шкіри, Н/м:							
сухої	440	445	460	450	465	485	310
мокрої	250	270	280	270	290	300	220
Стійкість покриття до багаторазового вигину, 10 ³ вигинів	62	65	67	60	63	63	47
Стійкість покриття до мокрого тертя, оберти:							
без закріплення	100	120	140	120	140	150	60
з закріпленням	280	290	280	270	280	280	260
Термостійкість незакріпленого покриття, °С	125	131	139	127	133	138	117
Стійкість забарвлення покриття до мокрого тертя, бали	4	5	5	4	5	5	3
Повітропроникність, см ³ /(см ² ·год.)	36,4	34,2	35,5	32,3	34,7	35,0	36,6
Паропроникність відносна, %	41,7	49,0	53,5	42,7	43,4	46,9	38,7

Термостійкість незакріпленого покриття є більш достовірною порівняно з термостійкістю готового покриття, оскільки характеризує цей показник покривної плівки без впливу на нього термостійкого закріплюючого шару. Термостійкість досліджуваних покриттів набагато вища, ніж у покриття контрольного варіанту, що також є наслідком більш інтенсивної взаємодії в системі та формування компактнішої просторової структури.

Завдяки застосуванню барвника АТЗ можна сформувати покриття з дещо вищими показниками якості порівняно з барвником БКЖ за рахунок наявності у ньому більшої кількості функціональних груп і, як наслідок, активнішої взаємодії з плівкоутворювачем та лицьовою поверхнею шкіряного напівфабрикату.

Отже, користуючись результатами досліджень модифікації акрилоуретанових полімерів та їх взаємодії зі структурними елементами дерми, а також на основі результатів оптимізації параметрів покривного фарбування розроблено технологію емульсійного оздоблення шкір із використанням модифікованих акрилоуретанових композицій, що мають високі адгезійні властивості.

Модифіковані акрилоуретанові композиції (табл. 5.41) готують у змішувачі. Емульсію Німавел-26 розводять до концентрації 20 %, потім додають послідовно з інтервалом 10-15 хв. при постійному перемішуванні протягом 30 хв. необхідну кількість попередньо розведених розчинів структуруючого агента і азобарвника. Потім додають розчин казеїну та воскову емульсію з концентраціями відповідно 10 і 20 %, і далі доводять покривну композицію водою до необхідної густини 1,050-1,056 г/см³.

Таблиця 5.41 – Склад акрилоуретанових оздоблювальних композицій

№ пп	Компонент	Вміст (за сухою масою), мас. ч.			
		1	2	3	4
1	Емульсія Німавел-26	100	100	100	100
2	Казеїн	4,5	4,5	5,0	5,0
3	Воскова емульсія	1,5	1,5	1,5	1,5
4	ОСХ	0,6	0,75	—	—
5	СТА	—	—	1,0	1,5
6	БКЖ	0,6	—	1,0	—
7	АТЗ	—	1,5	—	1,5

При формуванні покриття світлих тонів до складу покривних композицій бажано вводити безбарвний структуруючий агент СТА з метою запобігання впливу СА на ясність і чистоту забарвлення покривної плівки. ОСХ можна успішно застосовувати при покривному фарбуванні шкір у темні кольори.

Технологія емульсійного оздоблення шкір модифікованими акрилоуретановими композиціями (табл. 5.42) полягає у послідовному нанесенні шляхом розпилення на покривному агрегаті акрилоуретанової композиції із загальною витратою 180-190 г/м² у 2-3 прийоми з проміжним підсушуванням. Закріплення лицьової поверхні виконують

нітроцелюлозною емульсією з витратою 50-60 г/м² з подальшим легким пресуванням. Для шліфованих шкір формування покриття починається з нанесення непігментованого просочувального ґрунту, для чого використовують дисперсії СЗП чи композиції модифікованих поліакрилатів.

Таблиця 5.42 – Технологічні параметри емульсійного оздоблення композиціями МАУК

Найменування та параметри операції	Обладнання	Витрата, г/м ²
Нанесення просочувального непігментованого ґрунту (для шліфованих шкір)	Розпилювальний агрегат МАП-Р «Шарво» (Франція)	80-90
Пресування: 65-75 °С; 10 МПа (для шліфованих шкір)	Гідравлічний прес MP7RS «MOSTARDINI» (Італія)	—
Нанесення середнього шару покриття за 2-3 прийоми	Розпилювальний агрегат МАП-Р «Шарво» (Франція)	60-65
Пресування: 70-80 °С; 15 МПа	Гідравлічний прес MP7RS «MOSTARDINI» (Італія)	—
Нанесення закріплюючого шару	Розпилювальний агрегат МАП-Р «Шарво» (Франція)	50-60
Пресування: 65-75 °С; 10 МПа	Валковий прес FAMOSA Universal «STROJOSVIT» (Чехія)	—

Отже, розроблена технологія емульсійного оздоблення шкіряного напівфабрикату з використанням модифікованих акрилоуретанових композицій, що включають структуруючі комплексні сполуки хрому і титану та азобарвники, дає можливість отримувати на шкірах покриття високої якості, характеристики яких не поступаються кращим промисловим зразкам.

Розроблені технології лакового, анілінового й емульсійного оздоблення шкір реалізовані на існуючому промисловому обладнанні і сприяють зменшенню витрат оздоблювальних матеріалів і тривалості процесу. З огляду на це можна також відмовитись від використання екологічно шкідливих органічних розчинників.

Нові технології оздоблення пройшли виробничі випробування в умовах шкіряного підприємства АТ «Чинбар», де підтверджено їх ефективність. Показники якості оздоблених за новими технологіями шкір відповідають вимогам ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття», а розроблені покриття за своїми якісними показниками не поступаються покриттям, отриманим за діючою технологією.

Таким чином, на основі теоретичних і експериментальних досліджень отримано розчини і водні дисперсії структурно зафарбованих поліуретанів, молекули яких містять численні реакційноздатні функціональні групи. Розроблено спосіб модифікації поліакрилатів і поліакрилоуретанів похідними колагену. Це дало можливість отримати ефективні плівкоутворювачі з гідроксильними, карбоксильними й аміногрупами, здатними до адгезійної взаємодії при формуванні покриття на шкірі.

Встановлено характер взаємодії полімерних плівкоутворювачів зі структурними елементами дерми шляхом утворення додаткових координаційних і водневих зв'язків. Оптимізовано покривні композиції та параметри формування покриттів на шкіряному напівфабрикаті, що дало можливість розробити низку нових технологій оздоблення шкір сучасного асортименту.

Показано, що розроблені технології оздоблення напівфабрикату забезпечують формування різних видів покриття високої якості, а саме: підвищену адгезію до сухої і мокрої шкіри відповідно на 47-58 і 38-47 %, стійкість до багаторазового вигину і мокрого тертя на 30-60 і 19-27 %; термостійкість до 154-158 °C і морозостійкість до -48...-52 °C та фізико-механічні й гігієнічні показники в середньому в 1,3-1,6 рази порівняно з отриманими за типовими технологіями.

Розроблені технології забезпечують економію хімічних матеріалів за рахунок зменшення їх витрат у 1,65-3,6 рази, спрощення та скорочення тривалості процесу у 1,25-1,3 рази, підвищення сортності шкір на 0,3-0,4 %, а також випуск конкурентоспроможної продукції і поліпшення екологічної безпеки виробництва.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Данилкович А. Г. Акрилуретанові композиції у виробництві натуральної та синтетичної шкіри / А. Г. Данилкович, О. Г. Жигоцький, Е. Є. Касьян // Вісник КНУТД. – 2005. – №1. – С. 60-66.
2. Пат. 69804 А Україна. Спосіб отримання забарвленого поліуретану / Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. ; заявл. 08.12.03 ; опубл. 15.09.04, Бюл. № 9.
3. Касьян Е. Є. Механізм взаємодії барвників з полімером у процесі синтезу поліуретанбарвників / Е. Є. Касьян // Вісник Хмельницького національного університету. – 2008. – № 1. – Т. 2. Технічні науки. – С. 131-138.
4. Касьян Е. Є. ІЧ-спектроскопічні дослідження забарвлених поліуретанів / Е. Є. Касьян // Вісник КНУТД. – 2006. – № 1. – С. 58-65.
5. Касьян Е. Є. Конформаційні перетворення в структурі забарвлених поліуретанів / Е. Є. Касьян // Вісник Хмельницького національного університету. – 2006. – № 2. – Т. 2. Технічні науки. – С. 113-118.
6. Касьян Е. Є. Вплив хімічної взаємодії азобарвника на конформаційні зміни в поліуретансечовині / Е. Є. Касьян, К. В. Тюленєва // Тези доповідей II Міжнародної науково-практичної конференції : Сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра (Київ, 10–11 березня 2005 р.) / МОН України, КНУТД. – К. : КНУТД, 2005. – С. 61-62.
7. Kasyan E. Structural changes of ureapolyurethane at interaction with azo dye / E. Kasyan // Proceeding of International Symposium : Advanced materials and processes for ecological manufacturing of leathers (Bucharest, 2 November, 2007) / Ministry of education, research and youth, National R&D institute for textile&leather. – Bucharest, 2007. – P. 91-95.
8. Kasyan E. Creation of coloured polyurethanes for leather finishing / E. Kasyan : International Scientific Conference : Light Industry – Fibrous Materials (Radom, 17–18 November 2005). – Radom: Radomska Politechnika, 2005. – P. 168-173.
9. Сміла А. В. Формування та властивості полімерних плівок із забарвлених поліуретанів / А. В. Сміла, Е. Є. Касьян // Вісник Хмельницького національного університету. – 2005. – № 1. – Т.2. Технічні науки. – С. 161-165.
10. Сміла А. В. Отримання водних дисперсій забарвлених поліуретанів / А. В. Сміла, Е. Є. Касьян // Вісник КНУТД. – 2005. – № 5. – С. 123-130.
11. Сміла А. В. Реологічні властивості дисперсій забарвлених поліуретанів / А. В. Сміла, Е. Є. Касьян, О. В. Ковтуненко // Вісник КНУТД. – 2006. – № 2. – С. 61-70.
12. Сміла А. В. Дослідження реологічних властивостей дисперсій забарвлених поліуретанів / А. В. Сміла, Е. Є. Касьян : тези науково-практичної конфе-

- ренції «Проблемы легкой и текст. пром. Украины», 10–13 жовтня 2005 р. / М-во освіти і науки України, ХНТУ. – Херсон : ХНТУ. – 2005. – 298 с.
13. Пат. на КМ № 6439 Україна. Спосіб отримання поліуретанового латексу / Касьян Е. Є., Данилкович А. Г., Ліщук В. І. ; заявл. 12.08.04 ; опубл. 16.05.05, Бюл. № 5.
 14. Касьян Е. Є. Термічні дослідження плівок забарвлених поліуретанів / Е. Є. Касьян // Зб. наукових праць ювілейної міжнародної науково-технічної конференції : Сучасні екологічно безпечні тепломасообмінні процеси в технологіях легкої промисловості (Київ, 17–19 травня 2006 р.) / МОН України, КНУТД. – К. : КНУТД, 2006. – С. 116-119.
 15. Касьян Е. Є. Теплофізичні властивості поліуретанбарвників / Е. Є. Касьян // Вісник Хмельницького національного університету. – 2009. – № 1. – Т.2. – С. 154-160.
 16. Касьян Е. Є. Калориметричні дослідження забарвлених поліуретанів / Е. Є. Касьян // Зб. наукових праць Міжнародної науково-технічної конференції : впровадження сучасних інноваційних технологій в умовах інтеграції навчального простору України в Болонський процес (Київ, 18–22 лютого 2008 р.) / МОН України, КНУТД. – К. : КНУТД, 2008. – С. 346-348.
 17. Касьян Е. Є. Нові покривні композиції для оздоблення хромових шкір / Е. Є. Касьян, О. В. Ковтуненко, А. А. Горбачов // Проблемы легкой и текстильной пром-сти Украины. – 2005. – № 1. – С. 170–175.
 18. Касьян Е. Є. Властивості модифікованих полімерних плівок / Е. Є. Касьян, О. В. Ковтуненко : тези доповідей XI Української конференції з ВМС, (Дніпропетровськ, 1–5 жовтня 2007 р.) / М-во освіти і науки України, НАН України. – Дніпропетровськ, 2007. – С. 119.
 19. Ковтуненко О. В. ІЧ-спектральні дослідження модифікованого поліакрилату / О. В. Ковтуненко, Е. Є. Касьян, Т. В. Травінська // Материалы 28-й международной конференции : композиционные материалы в промышленности (Ялта, 26–30 мая 2008 г.) / Минпромполитики Украины, ИХВС НАН Украины. – К. : УИЦ «Наука. Техника. Технология», 2008. – С. 239-242.
 20. Касьян Е. Є. Вплив модифікації акрилоуретанів на властивості покриття на шкірі / Е. Є. Касьян // Вісник КНУТД. – 2007. – № 6. – С. 71-79.
 21. Касьян Е. Є. Дослідження властивостей модифікованих полімерних плівкоутворювачів для оздоблення шкір / Е. Є. Касьян, О. В. Ковтуненко // Вісник КНУТД. – 2007. – № 4. – С. 139-144.
 22. Касьян Е. Є. Термічні і теплофізичні властивості модифікованих колагеновмісних поліакрилатів / Е. Є. Касьян // Вісник КНУТД. – 2009. – № 3. – С. 45-52.

23. Ковтуненко О. В. Термічні та теплофізичні властивості колагенвмісних полімерних плівок / О. В. Ковтуненко, Е. Є. Касьян, Т. В. Травінська // Материалы 29-й международной конференции : композиционные материалы в промышленности (Ялта, 1–5 июня 2009 г.) / МОН Украины, ИХВС НАН Украины. – К. : УИЦ «Наука. Техника. Технология», 2009. – С. 271-274.
24. Касьян Е. Є. Термічні дослідження акрилатних покривних плівок, модифікованих колагеновими продуктами / Е. Є. Касьян, О. В. Ковтуненко // Журнал наукових праць за матеріалами XIV щорічної науково-практичної конференції : інноваційні технології у вищій освіті: теоретичні та практичні аспекти (Мукачево, 24 квітня 2009 р.) / МОН України, Мукачівський держ. унів-т. – Мукачево, МДУ, 2009. – С. 32-38.
25. Курышко Г. Г. Исследование свойств акрилонитроцеллюлозных пленок / Г. Г. Курышко, Э. Е. Касьян, А. А. Григоренко // Известия ВУЗов. Технол. легкой пром-сти. – 1989. – № 6. – С. 42-44.
26. Касьян Е. Є. Властивості акрилонітроцелюлозних композицій для оздоблення натуральних шкір / Е. Є. Касьян // Зб. наукових праць Ювілейної Міжнародної науково-технічної конференції «Матеріалознавство виробів легкої промисловості – 2008», (Київ, 04–06 листопада 2008 р.) / МОН України, КНУТД. Вісник КНУТД. – К. : КНУТД, 2008. – С. 209-212.
27. Касьян Е. Є. Властивості акрилонітроцелюлозних композицій / Е. Є. Касьян, Г. Г. Куришко, А. О. Григоренко // Вісник ДАЛПУ. – 2000. – № 3. – С. 61-64.
28. Касьян Э. Е. Влияние состава акрилонитроцеллюлозной композиции на свойства полимерных пленок / Э. Е. Касьян, Г. Г. Курышко, А. А. Григоренко // Известия ВУЗов. Технол. легкой пром-сти. – 1990. – № 3. – С. 31-34.
29. Касьян Е. Є. Адгезійно-когезійні взаємодії в системі шкіра–покриття / Е. Є. Касьян // Вісник Хмельницького націон. ун-ту. – 2009. – № 2. – Т. 2. – С. 136-142.
30. Касьян Е. Є. Вплив технологічних обробок на адгезію покриття до шкіри / Е. Є. Касьян // Вісник КНУТД. – 2009. – № 2. – С. 51-57.
31. Касьян Е. Є. Чинники адгезійної взаємодії при формуванні покриття на шкірі / Е. Є. Касьян // Вісник КНУТД. – 2009. – № 1. – С. 66-72.
32. Касьян Е. Є. Інтегральний ефект адгезійної взаємодії полімерного адгезиву та білкового субстрату при формуванні покриття на шкірі / Е. Є. Касьян // Вісник Хмельницького національного університету. – 2009. – № 4. – Т. 2. – С. 189-195.
33. Сміла А. В. Дослідження взаємодії забарвлених поліуретанів з дермою шкіри / А. В. Сміла, Е. Є. Касьян // Вісник КНУТД. – 2006. – № 3. – С. 72-80.

34. Касьян Е. Є. Механізм взаємодії поліуретанбарвників з дермою шкіри / Е. Є. Касьян // Науковий вісник Мукачівського технологічного інституту. – 2008. – № 5. – С. 51–55.
35. Сміла А. В. Термічні дослідження желатинових плівок, модифікованих забарвленими поліуретанами / А. В. Сміла, Е. Є. Касьян, О. В. Ковтуненко // Вісник Хмельницького національного університету. – 2006. – № 1. – Т. 2. Технічні науки. – С. 199-205.
36. Данилкович А. Г. Особливості обводнення колагену готової шкіри / А. Г. Данилкович, Е. Є. Касьян // 36. наукових праць III Міжнародної науково-практичної конференції : сучасні екологічно безпечні технології виробництва шкіри та хутра (Київ, 27-28 квітня 2010 р.) / МОН України, КНУТД. – К. : КНУТД, 2010. – С. 87-91.
37. Касьян Е. Є. Основи технології шкіри та хутра : навч. посібник / Е. Є. Касьян. – К. : КДУТД, 2001. – 251, [1] с.
38. Пат. на КМ № 6438 Україна. Спосіб оздоблювання натуральної шкіри / [Касьян Е. Є., Мостова А. В., Данилкович А. Г., Ліщук В. І.] ; заявл. 12.08.04 ; опубл. 16.05.05, Бюл. № 5.
39. Пат. на КМ № 18631 Україна. Спосіб оздоблювання натуральної шкіри / Касьян Е. Є., Сміла А. В., Данилкович А. Г. ; заявл. 19.05.06 ; опубл. 15.11.06, Бюл. № 11.
40. Касьян Е. Є. Лакування шкір забарвленими поліуретанами / Е. Є. Касьян, А. В. Сміла // Вісник Хмельницького національного університету. – 2007. – № 1. – Т. 2. Технічні науки. – С. 98-104.
41. Касьян Е. Є. Нові поліуретанові плівкоутворювачі для оздоблювання шкір / Е. Є. Касьян // Науковий вісник Мукачівського технолог. інституту. – 2006. – № 1. – С. 95–101.
42. Касьян Е. Є. Застосування забарвлених поліуретанів для оздоблення шкір / Е. Є. Касьян // 36. наукових праць ювілейної міжнародної конференції : інноваційні технології – майбутнє України (Київ, 4–9 жовтня 2005 р.) / МОН України, КНУТД, 2005. – К. : КНУТД, 2005. – С. 75-76.
43. Касьян Е. Є. Розрахунки у шкіряному та хутровому виробництві : [навч. посібник] / Е. Є. Касьян. – К. : КНУТД, 2002. – 307, [1] с.
44. Касьян Е. Є. Анілінове оздоблення шкір дисперсіями забарвлених поліуретанів / Е. Є. Касьян, А. В. Сміла // Вісник КНУТД. – 2007. – № 1. – С. 57-64.
45. Касьян Е. Є. Формування анілінового покриття на шкірі з використанням поліуретанобарвників / Е. Є. Касьян // Тези доповідей XII Міжнародної науково-практичної конференції «XXI століття : Наука. Технологія. Освіта»

- (Мукачево, 31 травня – 1 червня 2007 р.) / МОН України, Мукачівський технол. ін-т. – Мукачево : Мукачівський технол. ін-т, 2007. – С. 55-56.
46. Пат. на КМ № 19244 Україна. Спосіб анілінового оброблення натуральної шкіри / [Касьян Е. Є., Сміла А. В., Данилкович А. Г., Ліщук В. І.] ; заявл. 19.05.06 ; опубл. 15.12.06, Бюл. № 12.
47. Касьян Е. Є. Технологія емульсійного оздоблення шкір композиціями з підвищеними адгезійними властивостями на основі модифікованих поліакрилатів / Е. Є. Касьян // Вісник КНУТД. – 2010. – Т. 3. – № 5. – С. 67-72.
48. Пат. 69894 А Україна. Склад для оздоблювання натуральної шкіри / Ковткненко О. В., Журавський В. А., Касьян Е. Є., Горбачов А. А. ; заявл. 12.12.03 ; опубл. 15.09.04, Бюл. № 9.
49. Пат. на КМ № 8638 Україна. Склад пігментного концентрату [Данилкович А. Г., Оленко Л. М., Омельченко Н. В., Касьян Е. Є.] ; заявл. 28.01.05 ; опубл. 15.08.05, Бюл. № 8.
50. Пат. на КМ № 9353 Україна. Спосіб оздоблювання спилку [Оленко Л. М., Данилкович А. Г., Омельченко Н. В., Касьян Е. Є., Ліщук В. І.] ; заявл. 25.03.05 ; опубл. 15.09.05, Бюл. № 9.
51. Журавський В. А. Технологія шкіри та хутра : підручник / В. А. Журавський, Е. Є. Касьян, А. Г. Данилкович. – К. : ДАЛПУ, 1996. – 743, [1] с.

ПІСЛЯМОВА

Виробництву шкіри і хутра належить особливе місце в легкій промисловості й це пов'язано як зі специфікою натуральної сировини, ефективним функціонуванням підприємств, так з їх значенням для життєдіяльності людей у минулому, так і в майбутньому завдяки комплексу цінних споживчих властивостей отримуваних матеріалів. При цьому слід взяти до уваги, що зі зростанням населення попит на шкіряні та хутрові матеріали підвищується, однак задовольняти його стає все тяжче у зв'язку з залежністю цих виробництв від розвитку тваринницької галузі, що в свою чергу залежить від низки соціально-економічних факторів.

Проблема збільшення обсягів виробництва шкіри та хутра і товарів з них має низку аспектів, в основному, технологічного, економічного і маркетингового характеру. І якщо перші два безпосередньо пов'язані з процесами промислового виробництва, то маркетинг великою мірою сировини, матеріалів і виробів з них залежить від податкової політики держави, яка має сприяти розвитку вітчизняного виробництва шкіри та хутра. Безумовно, створення новітніх технологій, що характеризуються використанням нових високоефективних матеріалів, високопродуктивними технологічними процесами з максимальним відпрацюванням реагентів, сучасним обладнанням та відповідністю вимогам екологічного захисту довкілля, має першочергове значення. У цьому плані розроблено технології як окремих процесів, так і виробництва шкіри та хутра в цілому мають суттєві переваги перед типовими, що використовуються на підприємствах шкіряної і хутрової галузей легкої промисловості завдяки низці переваг і тому є перспективними для впровадження на підприємствах.

Зокрема, розроблені технології відмочувально-зольних і дубильно-фарбувальних процесів відзначаються мінімізацією витрат води, хімічних матеріалів, особливо екологічно небезпечних, таких як сульфід натрію, основний сульфат хрому тощо. Разом з тим запропоновані технології відмочувально-зольних процесів передбачають утилізацію волосу як вторинної сировини, економні витрати шкіряної сировини завдяки створенню сприятливих умов при лужній

обробці для отримання зеленого напівфабрикату помірної бубняви з бездефектною лицьовою поверхнею.

Значною інтенсифікацією характеризуються технології хромового дублення недвоєної шкіряної сировини, дублення-жирування хутрової овчини, шкурок кроля, а також їх обробки по прямому ходу до підвищеної гідротермічної стійкості та жирування-фарбування напівфабрикату хромового методу дублення. Розроблені технології передбачають використання ефективних модифікаторів основного сульфату хрому, стабілізаторів кольору азобарвників та заміну традиційних жирувальних композицій на біологічно деструкуючі. Ці технології дають можливість виготовляти гідрофобізовані шкіри спеціального призначення, придатні для експлуатації в екстремальних умовах, зокрема, виготовляти з них військове, робоче і спеціальне взуття для металургійних підприємств. Гідрофобізований велюр як шкіряний, так і хутровий зі стійким ворсом до зминання використовується для одягу.

Безхромові технології фосфонітанідноалюмінієвого і альдегід-кремнітанідноалюмінієвого дублення дають можливість отримувати шкіряні й хутрові матеріали зі спеціальними властивостями. Зокрема, це стосується підвищеної стійкості до окиснення, дії поту та прання, що уможлиблює їх ефективне використання у медичній практиці, особливо хутрових овчин з антимікробними властивостями для лежачих хворих. Такі овчини піддаються багаторазовій дезінфекції при термообробці під час прання. Крім того, з хутрових овчин виробляються формостійкі пов'язки для хворих суглобів.

Оздоблення напівфабрикату модифікованими акриловими, уретановими і акрилоуретановими структурно зафарбованими композиціями забезпечує отримання шкіряних матеріалів високої якості й широкого асортименту для виготовлення різноманітних виробів. Розвиток шкіряного виробництва спрямовано на ефективне використання сировини завдяки зменшенню товщини шкіри для взуття з 1,4-1,2 до 0,8-0,9 мм, одягово-галантерейних виробів зі свинячої сировини до 0,5 мм як з полімерним оздобленням поверхні, так і оздобленням під велюр. При цьому для збереження пружно-пластичних властивостей матеріалів використовується дублювання з тканиною основою чи ворсовим лицьовим шаром. Це дало можливість

збільшити вихід шкіряних матеріалів з важких мас сировини на 30 %, а спилкового матеріалу удвічі.

Розроблені технології розширюють асортимент шкіряних і хутрових матеріалів, які використовуються їх як у побуті, так і в техніці. Зокрема, шкіри АТ «Чинбар» застосовуються у виробництві взуття різного призначення і широкого асортименту, меблів, в оздобленні салонів автомобілів, літаків тощо. За розробленими технологіями АО «Чинбар» виробляє шкіряний матеріал Wet-blue і Краст, які експортуються в Чехію, Німеччину, Іспанію, Польщу, Росію тощо.

При використанні розроблених технологій виробництва шкіряних і хутрових матеріалів як зі зменшеною витратою сполук хрому, так і безхромового дублення, а також інших небезпечних для довкілля матеріалів дає можливість суттєво зменшити екологічне навантаження на довкілля. Завдяки ефективному використанню хімічних матеріалів, а особливо, завдяки зменшенню витрат матеріалів II класу небезпеки, скороченню тривалості технологічних обробок та вищому ступеню відпрацювання робочих розчинів. Перспективи розвитку шкіряного і хутрового виробництва полягають передусім у використанні нових ефективних матеріалів, які б сприяли рівномірному перебігу технологічних процесів на всіх топографічних ділянках сировини, особливо важких мас, та ефективній утилізації волосу і зниженню екологічного навантаження на довкілля.

Наукове видання

Данилкович Анатолій Григорович, доктор технічних наук
Ліщук Віктор Іванович, доктор технічних наук
Плаван Вікторія Петрівна, доктор технічних наук
Касьян Едуард Євгенович, доктор технічних наук
Жигоцький Олександр Григорович, кандидат хімічних наук

**ЕКОЛОГІЧНО ОРІЄНТОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ
ВИРОБНИЦТВА ШКІРЯНИХ ТА ХУТРОВИХ МАТЕРІАЛІВ
ДЛЯ СТВОРЕННЯ КОНКУРЕНТОСПРОМОЖНИХ ТОВАРІВ**

**Ч. I ЕКОЛОГІЧНО ОРІЄНТОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ
ВИРОБНИЦТВА ШКІРЯНИХ
ТА ХУТРОВИХ МАТЕРІАЛІВ**

Монографія

Комп'ютерна верстка авторів

Літературний
редактор: Алла Іванівна Рольянова

Підп. до друку 15.02.2011 р. Формат 60х84 1/16. Папір офс. Гарнітура Times
Друк офсетний. Умовн. др. арк. 25,57. Облік.-вид. арк. 24,83.

Тираж 300. Зам. 11-192. Ціна договірна.

Віддруковано в друкарні "Видавництво «Фенікс»"

03680, м. Київ, вул. Шутова, 13б, т. 501-93-01

Св-во ДК 271 від 07.12.2000 р.