

**РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ
ХРОМЗБЕРЕЖНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ДУБЛЕННЯ ШКІР**

Стаття присвячена розробці технологічних параметрів процесу дублення шкір зі зменшеними витратами сполук хрому шляхом застосування нових дубильних матеріалів на основі модифікованої дисперсії монтморилоніту. Застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту для дублення сприяє підвищенню якості готових шкір, зменшенню навантаження на навколишнє середовище та скороченню витрат хромового дубителя.

Ключові слова: дублення, дисперсія, модифікація, монтморилоніт, хромовий дубитель, алюмосилікат, виробництво шкір.

M.O. MARUKHLENKO, O.R. MOKROUSOVA, O.A. OKHMAT
Kiev National University of Technologies and Design

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF CHROMIUM-SAVING TANNING FOR LEATHER

Abstract - The article is dedicated to developing technological parameters of tanning leathers with reduced expenses of chromium compounds, through the use of new tanning material, based on modified montmorillonite dispersion. The montmorillonite modification was performed with sequential processing of aqueous dispersion of the mineral sodium carbonate and basic chromium sulfate. To investigate the tanning process, using modified montmorillonite dispersion the research groups of samples and control were formed. Tanning pelts prototypes were performed with modified montmorillonite dispersion with different content of chromium oxide. The analysis of the samples after tanning showed that the optimal amount of chromium compounds for tanning is Cr₂O₃ 1,0-1,25 % and 2,0-2,5 % of the modified dispersion from weight of pelts. The processing of pelts at the optimal amount contributes to receiving a soft leather with hydrothermal stability at 105 °C, increased by 6-7 % yield area, high physical and mechanical performance, reduced rigidity, resistance to wet leather. The use of modified montmorillonite dispersions for tanning improves the quality of finished leather, reduce the burden on the environment and reduce of the chromium tanning agents.

Keywords: the tanning, dispersion, modification, montmorillonite, chrome tanning agents, aluminium silicate, production of leather.

Вступ

Шкіра є одним із найбільш функціональних матеріалів для виготовлення найрізноманітніших виробів. Враховуючи, що на сьогоднішній день є велика потреба у шкірах для верху взуття, шкіряна промисловість приділяє достатню увагу виробництву шкір даного цільового призначення. Для верху взуття використовують широкий асортимент шкір із різної сировини, різних методів дублення та способів обробки лицьової поверхні. В Україні найбільшу частку становлять шкіри виготовлені із шкур великої рогатої худоби (ВРХ), а у виробництві найчастіше застосовують хромовий метод дублення (частка становить 80-90 % від загального обсягу виробництва) [1]. Це пов'язано з можливістю досягнення необхідних хімічних та фізико-механічних показників якості готових шкір, однак застосування хромових сполук в технологіях виробництва шкір має негативний вплив на навколишнє середовище. В зв'язку з цим шкіряна промисловість останніми роками приділяє багато уваги удосконаленню хромового методу дублення та вирішенню проблем очищення стічних вод, утилізації та повторного використання твердих хромвмістних відходів.

Повністю замінити сполуки хрому дубителями іншої природи в промисловості поки не вдається через неможливість отримання шкір належного рівня функціональних властивостей. Тому в даний час все більшої актуальності набувають дослідження з частковою заміною сполук хрому дубильними сполуками іншої природи, що мають дубильні властивості [2, 3]. Така заміна може бути здійснена поєднанням сполук хрому з іншими неорганічними дубильними речовинами або комбіноване дублення з органічними дубителями [4].

За останні роки перспективним напрямком є виробництво шкіри з використання для дублення високодисперсних мінералів природного походження, в тому числі, монтморилоніту [2, 5], що сприяє скороченню витрат сполук хрому, під час дублення з подальшим зменшенням їх кількості в стічних водах, оскільки за традиційною технологією дублення близько 40 % хромових сполук залишаються у відпрацьованих робочих рідинах. Тому дуже актуальним також є напрям розробки та застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту (МДМ) в технологічних процесах виготовлення шкір з метою зменшення витрат хромового дубителя, вирішення екологічних проблем та питань ресурсозбереження.

Постановка завдання дослідження

Враховуючи сучасні наукові дослідження, що направлені на розширення асортименту хімічних матеріалів для шкіряного виробництва та підвищення його екологічності [1-7], виявлена доцільність використання для дублення шкір композицій на основі МДМ [2, 5, 6]. Позитивним є використання дисперсій монтморилоніту для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату у поєднанні з акриловими наповнювачами, що призводить до зменшення витрат рослинних дубителів та синтанів, покращує

ефективність формування структури дерми та фізико-механічних показників готових шкір [7].

Також відомо ефективний спосіб дублення голини на відпрацьованій пікельній рідині в два прийоми з використанням хромового дубителя та алюмосилікату [8]. Згідно способу спочатку в пікельний розчин для обробки голини додають 0,35 % хромового дубителя від маси голини в перерахунку на Cr_2O_3 та дубильні сполуки алюмінію в кількості 0,15–0,20 % Al_2O_3 від маси голини. Через 2 години від початку дублення в робочу рідину вводять 0,2–0,4 % алюмосилікату від маси голини та 0,1–0,15 % карбонату натрію для підвищення основності сполук хрому. Після стругання напівфабрикату проводять другу стадію дублення з витратами хромового дубителя 1,55 % Cr_2O_3 від маси струганого напівфабрикату, а ще через 2 години в робочу рідину вводять карбонат натрію у кількості 1,2 % та алюмосилікат в кількості 1,15–1,25 % від маси напівфабрикату. Такий спосіб дублення дозволяє скоротити витрату хрому та отримати шкіряні відходи з меншим вмістом сполук хрому, однак слід вказати на складність виконання, багатостадійність введення різних матеріалів та використання дубильних сполук алюмінію.

Попередніми дослідженнями колоїдно-хімічних властивостей дисперсій МДМ, як алюмосилікату, показано, що модифікація дисперсій монтморилоніту сполуками хрому змінює заряд поверхні частинок мінералу, зменшує розмірність частинок та в'язкість дисперсії [9]. При цьому адсорбція сполук хрому на поверхні мінеральних частинок є стійкою до зміни рН середовища. Відповідно до технологічних процесів виробництва шкіри зазначені колоїдно-хімічні властивості модифікованих дисперсій монтморилоніту сприяють ефективній дифузії частинок в структуру дерми, рівномірному їх розподіленню, взаємодії з активними центрами колагену і, в цілому, ефективному процесу дубленням голини. В даному випадку характерним є зміна умов виконання технологічних операцій, що призводить до прискорення процесу виробництва та покращення якості готових шкір [2].

Відомі розробки формування структури шкіри шляхом часткової заміни хромового дубителя за рахунок застосування МДМ, що дозволяє зменшити використання хромового дубителя та забезпечує вирішення екологічних питань [2, 10]. Однак недостатньо вивченим є питання оптимальних параметрів технологічного процесу хромового дублення шкір з використанням МДМ. В зв'язку з цим є актуальним встановлення оптимальних параметрів хромощадної технології дублення шкір з використанням МДМ.

Об'єкти та методи дослідження

Метою дослідження є розробка оптимальних технологічних параметрів процесу хромового дублення шкір з використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту.

Об'єкт дослідження – технологічні параметри процесу хромового дублення шкір з використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту.

Предмет дослідження – властивості шкір, отриманих з використанням для дублення модифікованих дисперсій монтморилоніту.

Для досліджень та розробки оптимальних технологічних параметрів хромозбережного процесу дублення голини з використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту було сформовано з пікельованої голини ВРХ методом асиметричної бахтарми 6 груп по 8 зразків в кожній розміром 5×15 см. Групи зразків 1 – 5 вважали дослідними, 6 група була контрольна. Обробку зразків всіх груп здійснювали за традиційною технологією дублення, що є діючою на ПАТ «Чинбар» (м. Київ) [11]. Для цього у відпрацьованій пікельній рідині для обробки голини додавали хромовий дубитель (основність 38–40 %) в перерахунку на Cr_2O_3 від маси голини з витратами відповідно груп обробки (табл. 1). Для дослідних груп через 1 год обробки та після досягнення повного пофарбування голини дубителем (наскрізний зелений колір в найтовщій ділянці дерми) в робочу рідину вводили модифіковану дисперсію монтморилоніту згідно розроблених витрат (табл. 1). Через 3 години обертання (4 години для обробки недвоєної голини) для всіх груп здійснювали підвищення основності сполук хрому додаванням карбонату натрію у вигляді 10 % розчину у 3 прийоми з інтервалом 30 хвилин при безперервному обертанні барабану. Дублення завершували при досягненні значення рН робочої рідини на рівні 4,0–4,5 та отримання напівфабрикату стійкого до проби на «КІП».

Для дублення голини дослідних груп використовували модифіковану дисперсію монтморилоніту, яку отримували наступним шляхом: до реактору, що оснащений механічною мішалкою, вводили розрахункову кількість бентонітової глини з вмістом основного мінералу монтморилоніту 85 %, 3-кратну кількість води температурою 50–65°C та карбонат натрію з витратою 6,0 % від маси сухого монтморилоніту у вигляді 10-відсоткового розчину, далі при перемішуванні протягом 2 годин підтримували температуру на рівні 50–60 °C (рН дисперсії складала 7,0–7,5). Після отримання стійкої та рівномірної дисперсії монтморилоніту виконували катіонування поверхні частинок мінералу, для чого в дисперсію монтморилоніту вводили розчин основного сульфату хрому в кількості 10,0 % від маси мінералу в перерахунку на Cr_2O_3 . Перемішування продовжували ще 2 години до отримання однорідної маси сіро-голубого кольору. рН дисперсії складала 3,5–4,0. Крім того, загальні витрати хромового дубителя для дублення голини становили 1,2–1,5 % Cr_2O_3 від маси голини.

Детальні параметри процесу дублення та витрати хімічних матеріалів наведені в таблиці 1.

Після процесу дублення, всі зразки були прожировані, висушені у вільному стані, а після зволоження до вологості 26 % та обробки на тянучно-м'якшильній машині, досушені у вільному стані. Далі після кондиціонування та потрібних вимірювань виконували дослідження показників фізико-механічних та

хімічних властивостей готових шкір за відповідними методиками [12].

Таблиця 1

Параметри дублення

Витрати хімічних матеріалів	Варіанти обробок груп					Контроль
	1	2	3	4	5	
Хромовий дубитель, % Cr_2O_3	1,75	1,5	1,25	1,0	0,75	1,9
Модифікована дисперсія монтморилоніту, % *	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	–
Алюмосилікат натрію, %	–	–	–	–	–	1,6
Карбонат натрію, %	1,0	0,75	0,5	0,25	0,2	1,35

*в перерахунку на абсолютно суху речовину

Результати та їх обговорення

В результаті обробки голини модифікованими дисперсіями монтморилоніту на стадії дублення встановлено, що, порівняно з традиційною технологією, за всіма дослідними варіантами хромзбережні обробки сприяють отриманню зразків шкір з більшим виходом площі, меншою жорсткістю та здатністю до намокання у воді, з більш високими показниками адгезії покривної плівки до шкіри (табл. 2). Також спостерігається деяке зростання вмісту зв'язаних сполук хрому та показника гідротермічної стійкості шкіри (температури зварювання) (табл. 3). Фізико-механічні показники та показники хімічного складу отриманих шкір задовольняють вимоги стандарту [13]. Запропоновані параметри дублення шкір дають можливість отримати шкіру з добре сформованою структурою, м'яку, з більш ніжною, гладкою, шовковистою лицьовою поверхнею, без пухливатості. За рахунок підвищення виходу площі шкір порівняно з контролем на 6,7 % для зразків варіантів 4 та 5 досягається покращення ефективності використання сировини. При цьому слід вказати, що запропоновані хромзбережні способи дублення шкір сприяють зменшенню витрат сполук хрому для дублення, що обумовлює підвищення екологічності хромового дублення та раціональності використання хімічних матеріалів (табл. 2).

Таблиця 2

Фізичні та фізико-механічні показники якості готових шкір

Показники готових шкір	Варіант обробки					Контроль	ДСТУ 2726-94
	1	2	3	4	5		
Вихід площі шкіри, %	102,8	104,6	106,6	106,7	106,7	100,0	-
Уявна питома вага, г/см^3	0,652	0,642	0,634	0,632	0,637	0,678	-
Жорсткість на ПЖУ-12 М, 10^{-2} Н	29,8	28,7	25,2	24,6	27,7	38,6	-
Напруга при появі тріщин лицьової поверхні, 10МПа	1,86	1,97	2,06	2,12	1,98	1,62	>1,3
Видовження при нарузі 10МПа, %	32,4	32,2	29,8	31,8	30,2	33,6	20-40
Намокання, % :							
- через 2 години	47,5	46,2	41,8	43,5	45,9	49,8	-
- через 24 години	79,8	80	80,2	80,9	80,4	88,5	-

Найбільш ефективно проявляється вплив модифікованих дисперсій монтморилоніту під час дублення на показники межі міцності при розтягуванні шкір, видовження при нарузі та адгезію до сухої та мокрої шкіри (рис. 1). Для даних показників характерним є зростання їх рівня відповідно до контрольних зразків (значення показників контрольних зразків прийнято за 100 %). Для шкір варіантів обробки 3, 4 та 5 відбувається збільшення межі міцності при розтягуванні на 13–16 % порівняно з контролем, видовження при розриві – на 6–9 %, адгезія покривної плівки до сухої та мокрої шкіри – на 28–36 % та 40–47 % відповідно (рис. 1).

Аналіз показників зразків шкір варіантів обробки 1 та 2 (табл. 2, 3) вказує, що зі зменшенням витрат модифікованої дисперсії монтморилоніту до 1,0 % сухого мінералу від маси голини та підвищенням витрати хромового дубителя до 1,75 % Cr_2O_3 від маси голини не відбувається суттєвого покращення показників готових шкір. Збільшення площі шкір дослідних вказаних варіантів обробки не перевищує 2,8–4,6 % порівняно з контролем, температура зварювання збільшується не в значній мірі (зростання в межах 1 – 2 °С), при цьому суттєво покращуються фізико-механічні властивості.

Збільшення витрат модифікованої дисперсії монтморилоніту до рівня 3,0 % сухого мінералу (табл. 1) та зменшення витрат хромового дубителя до рівня 0,75 % Cr_2O_3 від маси голини, що характерно для варіанту обробки 5, не сприяє подальшому збільшенню виходу шкіри по площі, а також суттєвому покращенню інших кількісних і якісних показників шкір (табл. 2).

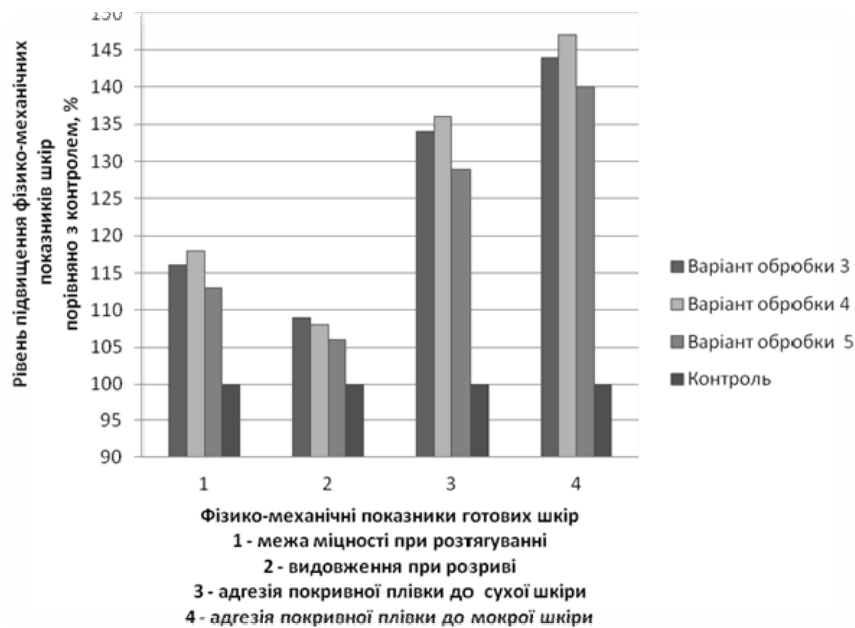


Рис. 1. Вплив МДМ на фізико-механічні показники готових шкір

Таблиця 3

Показники хімічного складу шкір

Показники готових шкір	Варіант обробки						ДСТУ 2726-94
	1	2	3	4	5	Контроль	
Вміст в шкірі, %							
- волога	12,0	12,0	12,0	12,1	12,0	11,3	10,0–16,0
- Cr ₂ O ₃ *	4,4	4,6	4,8	4,7	4,5	4,3	4,3
- мінеральних речовин*	6,6	6,6	6,4	6,4	6,5	7,2	–
- речовин, що екстрагуються органічними розчинниками*	7,2	7,4	8,0	8,1	8,5	6,4	3,7–10,0
Температура зварювання, °С	106	106	107	107	107	105	–

* - в перерахунку на абсолютно суху речовину

За результатами досліджень спостерігається зростання фізико-механічних показників шкір, зменшення жорсткості шкір, підвищення стійкості до намокання та гідротермічної стійкості (табл. 3). За даними хімічного аналізу підвищеним є вміст мінеральних речовин та вміст оксиду хрому. Останнє підтверджує більш ефективне відпрацювання робочих дубильних рідин та краще формування структури дерми порівняно з контролем.

Згідно аналізу представлених даних щодо показників якості готових шкір, оптимальними витратами хромового дубителя та модифікованої дисперсії монтморилоніту для дублення шкір можна вважати витрати 1,0–1,25 % Cr₂O₃ та 2,0–2,5 % сухого мінералу від маси голини (варіант обробки 3, 4). Дублення шкір за даними варіантами дозволяє отримати м'яку шкіру з підвищеним виходом за площею та фізико-механічними показниками.

В цілому, використання для дублення шкір модифікованої дисперсії монтморилоніту сприяє підвищенню ефективності використання сполук хрому, зменшенню їх витрат для дублення, якісному формуванню структури та об'єму дерми за рахунок фіксації та екранування її структурних елементів мінеральними частинками, покращенню якості готових шкір та екологічності при ресурсозбережному способі дублення.

Висновок

В роботі досліджено технологічні параметри ресурсозберігаючого способу дублення голини ВРХ з метою часткової заміни дубильних сполук хрому. Запропоновано використання для дублення голини модифікованої дисперсії монтморилоніту, отриманої послідовною модифікацією карбонатом натрію та основним сульфатом хрому. Встановлено оптимальні витрати сполук хрому для дублення на рівні 1,0–1,25 % Cr₂O₃ та 2,0–2,5 % модифікованої дисперсії монтморилоніту в перерахунку на сухий мінерал від маси голини. В результаті дублення голини за оптимальними витратами досягається отримання м'якої шкіри з підвищеним виходом за площею, зростання фізико-механічних показників, зменшення жорсткості, підвищення стійкості до намокання та гідротермічної стійкості шкір. Встановлено незначне підвищення вмісту мінеральних речовин та оксиду хрому в готових шкірах, що є результатом ефективного відпрацювання робочих дубильних рідин та формування структури дерми.

Література

1. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів : монографія / А.Г. Данилкович, І. М. Грищенко, В. І. Ліщук та ін. ; за ред. А. Г. Данилковича. — К. : Фенікс, 2012. — 344 с.
2. Паламар В. А. Застосування хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту для стабілізації колагенової структури дерми / В. А. Паламар, М. О. Марухленко, О. Р. Мокроусова // Східно-європейський журнал передових технологій. — 2015. — № 3. — С. 36–42.
3. Андреева О. А. Оптимізація процесу хромового дублення одягової шкіри з овчини з використанням полімерного матеріалу на основі малеїнової кислоти : монографія / Андреева О. А., Майстренко Л. А., Ніконова А. В. // Перспективні полімерні матеріали і технології / за заг. ред. В.П. Плавана. — К. : КНУТД. — 2015. — С. 319–323.
4. Плавана В. П. Вплив комбінованого дублення на перетворення структури колагену дерми / Плавана В. П., Данилкович А. Г. // Вісник КНУТД. — 2009. — № 2. — С. 58–64.
5. Mokrousova O. The organo-mineral composition for retanning –filling of leather semi-finished item / O. Mokrousova: Proceedings of the 3rd Internatioal conference on advanced materials and systems, (Bucharest, Romania, 16th–18th September 2010) / National R&D Institute for Textile & Leather, Division Leather & Footwear Research Institute. — Bucharest : ICPI, 2010. — P. 85–90.
6. Marukhlenko M. Stabilizing derma collagen structure with modified dispersions of montmorillonite / M. Marukhlenko, V. A. Palamar, O. R. Mokrousova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering – 2016. — Vol. 111. — № 1. — P. 1–8. URL: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/111/1/012023/meta>
7. Отрошко В. А. Вплив полімерно-мінеральної композиції та її складових та температуростійкість колагену / В. А. Отрошко, О. Р. Мокроусова, Н. В. Мережко // Вісник Хмельницького національного університету. — 2015. — № 1. — С. 225–232.
8. А. с. 1490163 СССР, кл. С14С3/06 / В. Ф. Сидорин, М. Л.-И. Дербаремдикер, А. В. Голубев, А. А. Горбачев, Р. Д. Люмкис, В. И. Харлашкин (СССР). — № 4679871/12 ; заявл. 18.04.89 ; опубл. 07.09.91, Бюл. № 33.
9. Марухленко М. О. Колоїдно-хімічні властивості модифікованих дисперсій монтморилоніту для дублення шкір / М. О. Марухленко, О. Р. Мокроусова // Вісник КНУТД. — 2015. — № 5(90). — С. 211–220.
10. Mokrousova O. Resources-saving Chromium Tanning of Leather with the Use of Modified Montmorillonite / Mokrousova O., Palamar V., Danylkovych A. // Romania, Revista de Chimie. — Vol. 66. — № 3. — P. 353–357.
11. ТМ-7.5-4 «Технологічна методика виробництва шкір різноманітного асортименту для верху взуття і підкладки взуття, галантерейних виробів із шкір великої рогатої худоби та кінських». — К. : ПАТ «Чинбар», 2009. — 11 с.
12. Данилкович А. Г. Практикум по химии и технологи кожи и меха / А. Г. Данилкович, В. И. Чурсин. — М. : ЦНИИКП, 2002. — 413 с.
13. ДСТУ 2726-94. Шкіра для верху взуття. Технічні умови / Чинний від 1996–01–01. — К. : Держспоживстандарт, 1995. — 14 с.

Рецензія/Peer review : 26.2.2016 р.

Надрукована/Printed : 19.4.2016 р.

Рецензент : д.т.н., проф. Андреева О. А.