

В.А. ПАЛАМАР, О.Р. МОКРОУСОВА
Київський національний торговельно-економічний університет
О.А. ОХМАТ
Київський національний університет технологій та дизайну

ТЕРМОСТІЙКІ ВЛАСТИВОСТІ ШКІР, ОТРИМАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ МОДИФІКОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ

У статті наведено результати досліджень термічних властивостей шкір, дублення яких виконано з використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту та зменшених витратах сполук хрому. Виявлено зміни температури початку термоокислювальної деструкції, втрати маси та енергії активації термодеструкційного процесу. Зменшення швидкості термодеструкції та підвищення енергетичних витрат свідчить про високий рівень стабілізуючої та структуруючої дії мінеральних дисперсій на колаген дерми. Використання для дублення шкір модифікованих дисперсій монтморилоніту дозволяє підвищити термостійкість шкір на 9–14 % при зменшенні витрат сполук хрому для дублення на 17–20 %.

Ключові слова: дублення, дисперсія, модифікація, монтморилоніт, хромовий дубитель, термостійкість, властивості шкір.

V. A. PALAMAR, O. R. MOKROUSOVA
Kiev National University of Trade and Economic
O. A. OKHMAT
Kiev National University of Technology and Design

ТHERMAL STABILITY OF LEATHER PRODUCED USING MODIFIED MONTMORILLONITE

The purpose of paper was to analyse the thermal properties of the leather, the tanning of which was made with chromium compounds and using modified montmorillonite dispersions. To detect the thermal stability, the sample of leather was used, the tanning of which was made using chrome tanning agents and combined use of chrome tanning agents and modified montmorillonite dispersions. The thermal investigations showed different thermal resistance for chromium montmorillonite tanned leathers and for those tanned with chromium compounds only. The differences manifest in a different starting temperature of thermal oxidative degradation, weight loss rate and the level of activation of thermal destruction process at various stages. The decreased thermal destruction rate and increased energy consumption are observed for the leather tanning with modified dispersions of montmorillonite, which is the evidence of the high stabilizing and structuring action of mineral dispersions on derma collagen. It has been proven that the use of modified dispersions of montmorillonite for leather tanning allows to increase thermal resistance of leathers versus chromium tanning process by 9–14 % and the cumulative thermal effect by 6–9 % with the decreased consumption of chromium compounds for leather tanning by 17–20 %.

Keywords: the tanning, dispersion, modification, montmorillonite, chrome tanning agents, thermal stability, properties of leather.

Вступ

Отримання шкіри з високими експлуатаційними властивостями, стійкої до зовнішніх впливів, високої температури, дії хімічних матеріалів, намокання тощо є результатом стабілізуючої та структуруючої дії колагену дерми різнофункціональних матеріалів, в тому числі, дубильних речовин [1]. З метою отримання шкір з високою гідротермічною стійкістю, необхідність чого пов'язана з технологічними особливостями подальшого використання шкіряних матеріалів у виробництві, наприклад, взуття, одягу, меблів, в шкіряному виробництві широко використовують хромовий спосіб дублення. Враховуючи ефективність застосування для дублення основного сульфату хрому для досягнення високих хімічних та фізико-механічних показників готових шкір, основним недоліком даного способу є негативний вплив на навколишнє середовище. В зв'язку з цим сучасні технологічні розробки спрямовані на удосконалення хромового дублення та вирішення екологічних питань шляхом повної або часткової заміни сполук хрому дубителями іншої природи. Актуальне рішення досягнуто застосуванням хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту для дублення шкір, результатом якого є зменшення витрат хромового дубителя, ефективне використання дубильних речовин, зменшення кількості невідпрацьованих сполук хрому у стічних водах, вирішення екологічних проблем та питань ресурсозбереження [1]. При цьому слід вказати на ефективне формування структури дерми, підвищення фізико-механічних та деформаційних характеристик готових шкір.

Постановка завдання дослідження

Відомі наукові дослідження, які направлені на розширення асортименту хімічних матеріалів для шкіряного виробництва [2], підвищення його екологічності та ресурсощадності шляхом використання для дублення шкір хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту [3]. Позитивним щодо використання дисперсій монтморилоніту для дублення шкір є високий рівень формування та ефективний рівень стабілізації структури дерми. Дослідженнями показано, що модифікація дисперсій монтморилоніту лужними пептизаторами та основним сульфатом хрому, дозволяє ефективно використовувати отриману композицію для дублення голени. При цьому суміщення використання для дублення сполук хрому та хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту дозволяє покращити на 14 % ступінь поглинання сполук хрому і на 30 % зменшити їх концентрацію у відпрацьованих дубильних рідинах. В результаті запропонованого способу дублення досягається якісне формування структури дерми зі збільшенням площі шкір на 4,2–4,7 %, товщини на 0,9–3,5 %, об'ємного виходу на 17,0–18,0 % та температурі зварювання до рівня 103 °С. При цьому шкіри отримані з використанням хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту за показниками хімічного складу та фізико-механічних випробувань відповідають вимогам нормативних документів, характеризуються показниками відносного видовження та межі міцності при розтягування на рівні

показників шкір, отриманих за традиційною технологією, що свідчить про необхідний ступінь структуривання дерми шкір [2].

Враховуючи, що ефективність стабілізації та формування структури шкір є результатом виникнення хімічних зв'язків між активними групами колагену дерми та дубильними речовинами, доцільним є вивчення стійкості фіксованої структури дерми до високих температур та оцінки рівня фізико-хімічного перетворення методом термічного аналізу, який, в першу чергу, дає уявлення про термостійкість речовин. Термостійкість обумовлює здатність речовини зберігати незмінною при високих температурах хімічну структуру. Термічну стійкість оцінюють температурою, з якої починається зміна хімічної структури речовини, що обумовлено її властивостями. Початок термодеструкції характеризується температурою, при якій руйнуються найбільш слабкі хімічно зв'язані макромолекули. На практиці, як правило, для оцінки термостійкості аналізують температуру, при якій речовина втрачає 5, 10 або 15 % від початкової маси, яка визначається константою швидкості нагрівання за термогравіметричними кривими залежності втрати маси від температури [4]. Безперечно, ця температура має умовний характер, але вона описує термостійкість різнофункціонального матеріалу та якість стабілізації і формування його структури [5].

Об'єкти та методи дослідження

Метою дослідження є аналіз термостійких властивостей шкір, дублення яких здійснено з використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні перетворення структури колагену дерми під дією температури.

Предмет дослідження – показники термодеструкції шкір, дублення яких здійснено з використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту.

Методи термічного аналізу служать для дослідження хімічних реакцій, фазових та інших фізико-хімічних перетворень, що відбуваються під впливом тепла в хімічних сполуках або (у разі багатокомпонентних систем) між окремими сполуками, а також у матеріалах на їх основі [6]. Термічні процеси, а саме, хімічні реакції, зміна стану або перетворення фази, супроводжуються завжди значною зміною внутрішньої теплоємності системи. Перетворення супроводжується поглинанням тепла, що вказує на ендотермічне перетворення, або виділенням тепла – екзотермічне перетворення.

Такі теплові ефекти можуть бути виявлені методами диференційно-термічного аналізу (DTA) та термогравіметричного аналізу (TGA), сутність якого полягає в оцінці зміни маси зразка залежно від температури. Крива залежності зміни маси від температури називається термогравіметричною кривою або кривою TG. По кривій TG можна визначити термічну стійкість дубленої шкіри. Вказаний показник оцінюється за температурою початку розкладання шкіри T_n , при якій починається втрата маси і крива TG відхиляється від вихідного нульового значення, а також температурою, при якій відбувається втрата маси в одних й тих самих умовах експерименту (швидкість нагріву, середовища тощо). Температура, при якій відбувається повне розкладання зразка, називається кінцевою температурою розкладання T_k . За кривою TG також визначають коксовий залишок досліджуваного зразка.

Деривативна термогравіметрія (DTG) реєструє швидкість зміни маси речовини в часі. Крива DTG записується у вигляді ряду піків, положення яких збігається за температурною шкалою зі стадіями кривої TG. За допомогою кривих DTG визначають температурні стадії реакції і температуру, яка характеризує максимальну швидкість реакції. Математичною обробкою кривих TG і DTG розраховують кінетичні параметри процесу деструкції речовини, енергію активації E_a і порядок реакції n .

Початок плавлення зразків шкіри визначають за початком різкого відхилення кривої DTA від базової лінії, а за температуру плавлення приймають температуру, яка характерна для максимуму піку. Для багатьох речовин (полімерів) характерна наявність на кривій DTA в області плавлення не тільки одного, а двох або декількох піків. Це пояснюється наявністю в полімерах кристалітів різного ступеня досконалості, а також поліморфізмом полімеру, тобто його здатністю існувати в декількох кристалічних модифікаціях. За площами піків плавлення визначають питомі теплоти плавлення.

В даній роботі зразки шкіри аналізували у динамічному режимі в середовищі повітря при безперервному нагріванні з певною швидкістю.

Динамічний TGA аналіз зразків шкіри виконували з використанням дериватографа Паулік-Ердеї в інтервалі температур від 20 до 800 °C в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції при швидкості підвищення температури 10 град/хв. Вага зразків становила 100 мг. Температурні інтервали стадій деструкції оцінювали з диференційних кривих втрати маси (DTG), враховуючи той факт, що площа піка кривої пропорційна втраті маси на відповідній стадії.

В якості термічних характеристик досліджуваних зразків використовували температуру початку (T_n), кінця (T_k) та максимальної швидкості процесу деструкції (DTG_{max}). Також визначали поетапну втрату маси зразка при температурі максимальної швидкості процесу деструкції ($\Delta m_{T_{max}}$).

Для розділених стадій деструкції та стадій, що лише частково перекриваються, розраховували енергію активації з використанням інтегрального методу Бройдо [7] шляхом лінеаризації залежності – $\ln \ln [W_0/W_0 - W]$ від $100/T$ для кожної конкретної стадії:

$$(- \ln \ln [W_0/W_0 - W]) = E(1000/T) + A,$$

де $[W_0/W_0 - W]$ – миттєва концентрація реагенту, що витрачається; T – відповідна їй температура, К; E – енергія активації процесу, кДж/моль; A – константа, пов'язана з передекспоненційним множником Арреніусівської залежності процесу.

Теплові ефекти розраховували за формулою:

$$K = m \times \Delta H / S \quad [8],$$

де K – калібрувальний коефіцієнт в методі DTA дериватографу, m – маса зразка, що розклалася за

даний момент часу, S – площа під піком кривої DTA, яка визначена за допомогою програми Origin 7.5 за формулою Гауса.

Для виявлення термостійкості шкіри було сформовано наступні варіанти обробок зразків.

Варіант № 1 вважали контрольним. Для контрольної групи дублення зразка голини виконували за типовою технологією [9]. Використовували хромовий дубитель, витрата якого становила 1,5 % Cr_2O_3 від маси голини. Загальна витрата Cr_2O_3 на дублення складала 1,5 % від маси голини.

Варіант № 2 вважали дослідним. Дублення виконували шляхом суміщеного застосування обробки хромовим дубителем та хром-модифікованою дисперсією монтморилоніту (Cr -ММТ₁₀), яку отримували модифікацією натрій-монтморилоніту основним сульфатом хрому у кількості 10 % Cr_2O_3 від маси сухого мінералу. На першій стадії обробки використовували хромовий дубитель з витратою 1,0 % Cr_2O_3 від маси голини. Тривалість перемішування становила 60 хв. На другій стадії до дубильного розчину додавали Cr -ММТ₁₀ з витратою 2,5 % від маси сухого мінералу. Загальна витрата Cr_2O_3 на дублення складала 1,25 % від маси голини;

Варіант № 3 вважали дослідним. Аналогічно варіанту обробки 2 дублення виконували суміщено. Для обробки голини на першій стадії дублення використовували хромовий дубитель з витратою 0,25 % Cr_2O_3 від маси голини. Тривалість перемішування становила 60 хв. На другій стадії використовували дисперсію Cr -ММТ₂₀, яку отримано модифікацією натрій-монтморилоніту основним сульфатом хрому у кількості 20 % Cr_2O_3 від маси сухого мінералу. Витрата Cr -ММТ₂₀ становила 3,0 % від маси сухого мінералу. Загальна витрата Cr_2O_3 на дублення складала 0,85 % від маси голини.

Після процесу дублення, всі зразки були прожировані, висушені у вільному стані, а після зволоження до вологості 26 % та обробки на тянучо-м'якшильній машині, досушені у вільному стані. Далі після кондиціонування виконували дослідження показників фізико-механічних, хімічних властивостей готових шкір за відповідними методиками [10] та термічний аналіз.

Результати та їх обговорення

Результати аналізу хімічного складу зразків та їх фізико-механічних властивостей, що представлено в таблицях 1 та 2, вказує на відповідність всіх зразків вимогам стандарту ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття» як за вмістом вологи, окису хрому, рН хлоркалієвої витяжки, так і за показником межі міцності при розтягненні. Враховуючи, що дублення дослідних зразків (варіант 2 та 3) виконано з використанням хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту та при зменшених загальних витратах хромового дубителя на рівні 1,25 % та 0,85 % відповідно, слід вказати на суттєве збільшення вмісту Cr_2O_3 в дослідних шкірах. Якщо для шкір варіанту обробки 2 вміст оксиду хрому на 2,3 % більше порівняно з контролем, то для зразків варіанту 3 зазначене збільшення становить на рівні 20,7 %. При цьому гідротермічна стійкість характеризується в 103–105 °С.

Таблиця 1

Показники хімічного складу зразків шкір

Варіант обробки	Вміст, %				рН хлоркалієвої витяжки
	Волога	Мінеральні речовини*	Голинна речовина*	Cr_2O_3 *	
1	13,4	11,6	72,5	4,2	4,1
2	13,9	12,2	67,4	4,3	4,5
3	14,6	11,2	62,3	5,3	4,5
Вимоги стандарту	10-16	–	–	4,3	–

* в перерахунку на абсолютну суху речовину

Таблиця 2

Показники фізико-механічних випробувань шкір

Варіант	Межа міцності при розтягненні, ×9,8 МПа	Відносне видовження, %				Умовний модуль пружності, Н/м ²	Гідротермічна стійкість, °С	Жорсткість, Н ²
		при навантаженні і 9,8 МПа	при розриві	залишкове	пружне			
1	2,1	59,5	89,5	63,8	75,8	0,19	103	22,0
2	2,2	57,2	86,5	62,8	73,8	0,19	105	20,1
3	2,0	51,5	83,2	61,0	72,0	0,22	103	22,5
Вимоги стандарту	> 1,8	15-35	–	–	–	–	–	–

Виявлені особливості хімічного складу вказують на ефективність використання сполук хрому при суміщеному способі дублення та можливість отримання шкір з необхідними показниками якості при зменшених витратах оксиду хрому. Можна передбачити, що використання модифікованих дисперсій монтморилоніту змінює механізм хімічних взаємодій сполук хрому з колагеном дерми через появу додаткових активних центрів у вигляді частинок мінералу з високою поверхневою адсорбційною здатністю.

Особливості хімічних взаємодій підтверджені і термогравіметричним аналізом зразків.

Відомі результати застосування диференційно-термічного аналізу для досліджень змін ступеня кристалічності структури дерми при різній інтенсивності дублення [11, 12].

З хімічних перетворень, що відбуваються в речовинах під впливом підвищеної температури, найбільш суттєвими є різного роду реакції деструкції (деполімеризація, розрив основного ланцюга, розклад бічних радикалів), структування та окислення. Всі вони відображаються відповідними піками на кривих DTA і DTG. Наприклад, окислення речовини пов'язано з виділенням тепла (екзопік на кривій DTA) і збільшеною втратою маси (максимуми на кривих TG і DTG) [13–15].

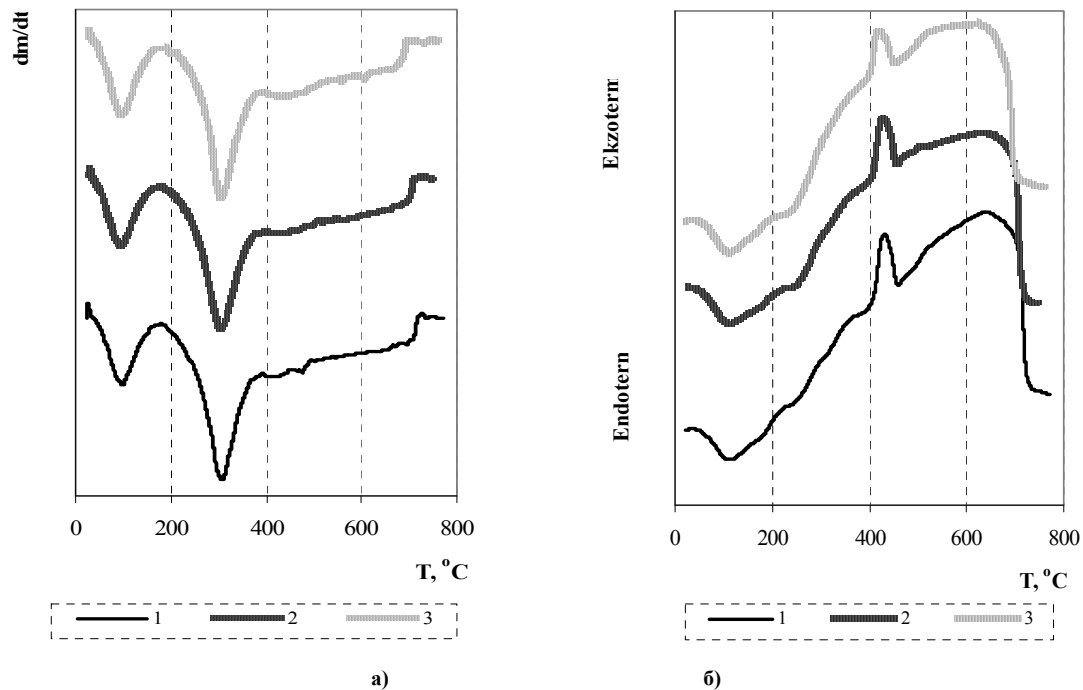


Рис. 1. Диференціальна термогравіметрична (а) та диференціальна термічна (б) криві зразків видубленої шкіри

Таблиця 3

Стадійна енергія активації, втрата маси зразками, швидкість розкладу зразків та константа швидкості реакції

№	Перша стадія				Друга стадія				Третя стадія			
	$T_{п}-T_{к}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	$E, \text{кДж/моль}$	$\frac{dm}{dt} \text{ мг/хв}$ $k, \text{хв}^{-1}$	$T_{п}-T_{к}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	$E, \text{кДж/моль}$	$\frac{dm}{dt} \text{ мг/хв}$ $k, \text{хв}^{-1}$	$T_{п}-T_{к}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	$E, \text{кДж/моль}$	$\frac{dm}{dt} \text{ мг/хв}$ $k, \text{хв}^{-1}$
1	39-93-134	11,1	113,6	$\frac{1,67}{5,94}$	134-215	3,2	10,8	$\frac{0,3}{0,57}$	215-306-384	39,6	67,6	$\frac{3,9}{3,54}$
2	39-90-125	10,8	113,7	$\frac{1,72}{5,94}$	125-233	5,2	12,4	$\frac{0,4}{0,65}$	233-301-384	36,6	73,0	$\frac{3,6}{3,81}$
3	39-90-120	11,4	115,4	$\frac{1,91}{6,04}$	120-233	5,6	11,8	$\frac{0,4}{0,62}$	233-304-346	28,8	69,6	$\frac{3,7}{3,64}$
№	Четверта стадія				П'ята стадія							
	$T_{п}-T_{к}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	$E, \text{кДж/моль}$	$\frac{dm}{dt} \text{ мг/хв}$ $k, \text{хв}^{-1}$	$T_{п}-T_{к}, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	$E, \text{кДж/моль}$	$\frac{dm}{dt} \text{ мг/хв}$ $k, \text{хв}^{-1}$				
1	384-445-532	21,4	41,5	$\frac{1,5}{2,17}$	532-552-720	16,4	49,4	$\frac{1,0}{2,58}$				
2	384-440-536	24,3	40,0	$\frac{1,4}{2,09}$	536-550-710	16,0	48,7	$\frac{1,0}{2,55}$				
3	346-437-536	29,4	41,0	$\frac{1,5}{2,14}$	536-594-700	15,2	50,0	$\frac{1,0}{2,62}$				

За результатами проведених досліджень та отриманих даних термогравіметрії (рис. 1, табл. 3), у ході нагрівання зразків видубленої шкіри в інтервалі температур до 800 °C відбуваються такі зміни: випаровування абсорбційної води від 39 до 134 °C, процес плавлення білкової складової зразка в межах 122–233 °C, втрата кристалізаційної води простежується в межах 215–384 °C, що супроводжується піком на кривій DTG (рис. 1 а) та відповідними ендотермічними піками на кривій DTA (рис. 1 б). При температурі 384–536 °C починається процес термоокислення і в повністю закінчується процес розкладу руйнуванням вуглецевого каркасу та видаленням коксової маси.

Термодеструкція контрольного зразка 1 (табл. 4), який вміщує 4,2 % хрому (табл. 1), закінчується при 772 °C і представляє собою багатостадійний процес перетворень: спочатку колагенату хрому, а після 400 °C – хромового комплексу з остаточним окисленням проміжних продуктів до оксиду хрому. Як видно,

термодеструкцію зразка 1 можна розділити на чотири основні стадії (рис. 1 а, табл. 3).

Таблиця 4

Показники теплових ендо- та екзотермічних ефектів при деструкції шкіри

№ зразка	Температурний інтервал розділених стадій, °С				ΔH , кДж/кг	ΔH , кДж/кг	ΔH , кДж/кг	ΔH , кДж/кг	Коксовий залишок, %
1	39-119-191	-	192-477-772	192-648-772	267,6	-	-476,8	-166,5	6,8
2	45-103-246	45-165-246	246-477-747	246-647-747	191,1	84,7	-526,3	-134,4	9,5
3	45-113-245	45-182-245	246-458-751	246-624-751	231,5	97,3	-515,9	-154,9	9,3

Аналіз залежностей TG, DTG, DTA для зразка 1 та результати їх обробки (табл. 3, 4) вказують, що перша стадія розпаду зразка в температурному інтервалі 39–134°C пояснюється випаровуванням механічно і адсорбційно зв'язаної води в процесі нагрівання. При цьому зразок втрачає майже 11,0 % маси при максимумі піку 93 °С (табл. 3). На цьому етапі можливі перегрупування хромових комплексів і видалення молекул води з внутрішньої координаційної сфери комплексу металу з утворенням додаткових зв'язків між білком і дубителем. Це припущення підтверджується значною $E_{\text{акт}}$ на даній стадії, яка складає 113,6 кДж/моль, а також значним тепловим ендоефектом з поглинанням тепла 267,6 кДж/кг з максимумом піку 119 °С (рис. 1, б, табл. 4). В області температур 134–215 °С не спостерігається значного падіння маси зразка, що вказує на протікання фізичних процесів плавлення аморфних, а потім і кристалічних зон білка та його перехід у в'язкотекучий стан.

Третя стадія термічного процесу для зразка 1 характеризується інтенсивним розпадом в області температур 215–384 °С (табл. 3). Ця стадія відповідає термічним перетворенням поліпептидного ланцюга, руйнуванням координаційних і електровалентних зв'язків основного сульфату хрому з білком. Підтвердженням є $E_{\text{акт}}$ розпаду на рівні 67,6 кДж/моль, найбільшою втратою маси за стадію в 39,6 % зі швидкістю 3,9 мг/хв та піком 306 °С.

Деяко менша енергія розриву зв'язків на рівні 41,5 кДж/моль (табл. 3, зразок 1) на четвертій стадії процесу в інтервалі температур 384–532 °С з втратою близько 21,4 % маси та значним тепловим екзоефектом – 476,8 кДж/кг при піку 477 °С, дозволяє припустити, що на цій стадії відбуваються інтенсивні термоокислювальні процеси з виділенням тепла і газоподібних продуктів, термодеструкція полімерного ланцюга з переходом хромового комплексу в більш просту сполуку, наприклад сульфат хрому.

Заключна стадія термоокислювальної деструкції з широким піком 532–720 °С протікає зі значною $E_{\text{акт}}$ – 49,4 кДж/моль, втратою маси 16,4 %, з незначною швидкістю та тепловим екзоефектом в 166,5 кДж/кг при температурі піку 648 °С. Це може свідчити про остаточне перетворення проміжних сполук хрому з відповідним газовиділенням, а також руйнуванням і повним згоранням вуглецевого каркасу. Коксовий залишок зразка 1 становить 6,8 % (табл. 4).

Для зразка 2 з вмістом Cr_2O_3 в видубленій шкірі на рівні 4,3 % (табл. 1) термодеструкція закінчується на 25 °С нижче, ніж для зразка 1 (табл. 4), при температурі 747 °С. В своєму складі цей зразок містить менше голиної речовини і більше мінеральних речовин (табл. 1). Його коксовий залишок становить 9,5 %. Як видно із результатів обробки кривих TG, DTG, DTA (табл. 3, 4), в інтервалі температур 39–125 °С перша стадія розпаду ідентична зразку 1, за виключенням втрати маси за стадію, яка зменшується на 2,7 % та теплового ендопіку, який становить 191,1 кДж/кг за стадію.

Друга стадія термічних перетворень для зразка 2 має більш широкий температурний інтервал на рівні 125–233 °С, характеризує процес плавлення аморфних та кристалічних зон білка, а також видалення структурної води, яка міститься в міжпакетному просторі монтморилоніту. Це припущення підтверджується ендопіком при максимумі 165 °С на кривій DTA (рис. 1 б) з поглинанням тепла 84,7 кДж/кг, а також більшою енергією активації цієї стадії (табл. 3).

У порівнянні із контрольним зразком, для шкіри видубленої складом із вмістом монтморилоніту, на третій стадії термодеструкції в інтервалі 233–356 °С, спостерігається збільшення енергії активації на 7 %, зменшення швидкості розкладу зразка та падіння маси за стадію майже на 8 %. Як і у контрольному зразку, в видубленій шкірі зразка 2 на цій стадії проходить деструкція поліпептидного ланцюга і інтенсивне окислення проміжних продуктів. Вище значення $E_{\text{акт}}$ (73 кДж/моль) в порівнянні зі зразком 1 свідчить про деяку внутрішню пластифікацію структури колагену монтморилонітом, в результаті чого формується більш пориста структура шкіри.

На четвертій стадії процесу, в інтервалі температур 384–536 °С, спостерігається процес фазоутворення аналогічний контрольному зразку 1 з втратою близько 24,3 % маси та найбільшим тепловим екзоефектом в 526,3 кДж/кг при максимумі піку 477 °С. Ймовірно, на цій стадії можливе виділення «структурованої» води, яка координаційно і хімічно зв'язана з кристалічною ґраткою мінералу й утворює аквакомплекси з катіонами металів, які входять у структуру монтморилоніту [16, 17].

Остання, п'ята стадія термоокислювальної деструкції зразка 2 в інтервалі 536–710 °С проходить за подібним зразку 1 механізмом, але з деяко меншою енергією розриву зв'язків (48,7 кДж/моль) та меншим тепловим ефектом 134,4 кДж/кг (табл. 3, 4). На цій стадії іде руйнування вуглецевого каркасу та видалення продуктів термодеструкції.

Для зразка 3 аналіз кривих DTG (рис. 1 а, табл. 12) та DTA (рис. 1 б, табл. 4) свідчить, що в температурному інтервалі першої стадії 39–120 °С шкіра втрачає фізично зв'язану воду, а в межах 233–346 °С третьої стадії процесу втрачається хімічно зв'язана кристалізаційна вода з найбільшою швидкістю і втратою маси. В інтервалі температур четвертої стадії 346–536 °С спостерігається зменшення маси зразка,

ймовірно, через видалення низькомолекулярних продуктів окислення шкіри, а при 536–700 °С на кривій DTG (рис. 1 а) спостерігається пік, який можна віднести до втрати маси зразка внаслідок деструкції шкіри.

Криві розпаду для зразка 3 майже не відрізняються від результатів для зразка 2, за виключенням невеликих відмінностей в кількісному відношенні енергії активації першої стадії, яка збільшується до 115,4 кДж/моль із швидкістю 1,91 мг/хв (табл. 3). Теплові ефекти стадій з піками при температурі 113, 182 та 624 °С дещо вищі порівняно зі зразком 2. Тому і сумарний тепловий ефект цього зразка найбільший і складає 1000 кДж/кг (табл. 5), що на 6 % перевищує сумарний тепловий ефект зразка 2, і майже на 9 % – зразка 1. Закінчується процес деструкції зразка 3 при температурі 761 °С з коксовим залишком 9,3 %.

Таблиця 5

Кінетичні параметри та площа під піками при максимальній швидкості деструкції

№ зразка	T _n -T _к , °С	ΣЕ, кДж/моль	Σ ΔН, кДж/кг	k*dm/dt при Δm _{Tмак}	T°С, при Δm _{Tмак}	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{PI/2}))*\exp(-2*((x-x_c)/w)^2)$, R ² = 0,99552
						S, мм ²
1	39-772	282,9	910,9	13,806	309	1970
2	39-747	287,8	936,5	13,716	318	2088
3	39-761	287,8	1000,0	13,468	323	2151

Загальна швидкість втрати маси і швидкість виділення летких продуктів деструкції описують сумарний процес, тому що сума різних хімічних реакцій, це власне і є процес термічної деструкції. Різні хімічні реакції залежать, як правило, від температури, середовища та хімічної будови досліджуваної речовини. Отже, параметри, які необхідні для кількісного опису термічної деструкції, такі як, константа швидкості та порядок реакції, в цьому випадку будуть представляти характеристики, що обумовлені як ефективні параметри і, які відображають суму різних хімічних перетворень [16].

Критерієм оцінки термічної стабільності зразків обрано температури піків DTG кривої (рис. 1 а) та початок зламу TG кривої в інтервалі температур, що відповідають деструкції при 330±10 °С. Враховуючи, що сума константи швидкості реакції прямо залежить від енергії розриву зв'язків та швидкості втрати маси від температури, визначено інтервали, в яких знаходяться піки деструкції та площі під піками за формулою Гауса за допомогою програми Origin 7.5 (табл. 5). Як видно з табл. 5 деструкція контрольного зразка 1 розпочинається при 310 °С. Введення монтморилоніту на стадії дублення підвищують температуру розкладу шкіри, чим обумовлюють підвищення її термостійкості (рис. 2, табл. 5).

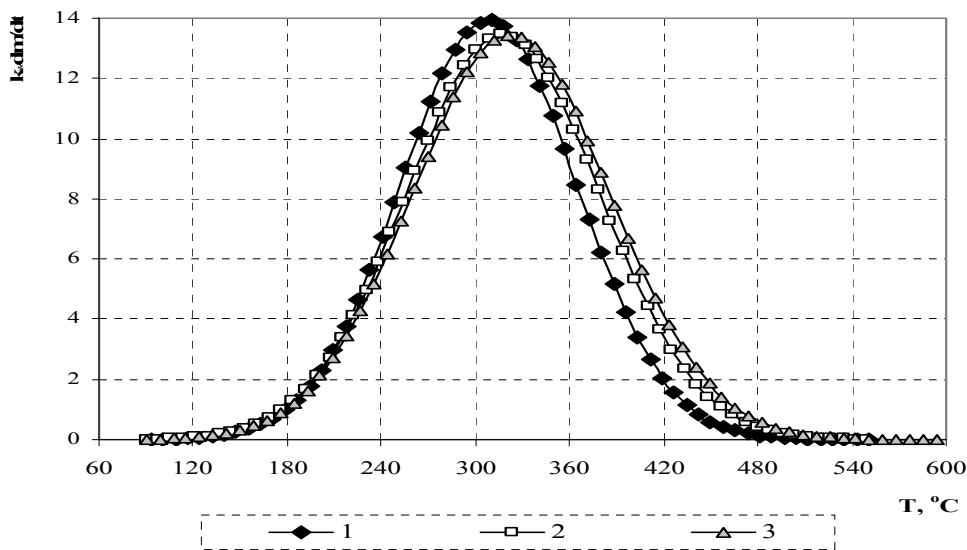


Рис. 2. Залежність хімічних перетворень в структурі шкіри від температури при максимальній швидкості розпаду

Термоаналіз вказує, що для зразка 2, обробка якого включала використання хром-модифікованого монтморилоніту, характерним є підвищення термостійкості шкіри на 9 °С порівняно з контрольним зразком 1, а для зразка 3, обробка якого здійснена найменшою кількістю Cr₂O₃ та з використанням модифікованого монтморилоніту, термостійкість вища на 14 °С. Як видно із площі під піками (рис. 2) сума різних хімічних перетворень для зразків 2 і 3 проходить більш інтенсивно з більшим рівнем енергії, а значить їх структура є більш термостійкою. Показники термоокислювальної деструкції корелюються із фізико-механічними показниками та гідротермічною стійкістю видубленої шкіри (табл. 2). В цілому, можна стверджувати, що використання хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту при зменшенні витрат хромового дубителя покращують термічні властивості видубленої шкіри і підвищують температуру початку її деструкції, що є результатом ефективної стабілізуючої дії та якісного формування структури дерми.

Висновки

Робота присвячена дослідженню термостійких властивостей шкір, дублення яких виконано з

використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту та зменшених витратах сполук хрому.

Визначено, що використання модифікованих дисперсій монтморилоніту змінює механізм хімічних взаємодій сполук хрому з колагеном дерми через появу додаткових активних центрів частинки мінералу з високою поверхневою адсорбційною здатністю та утриманням зв'язаної води каркасом мінералу.

Підтверджено, що в результаті дії температур відбувається ряд змін, які включають випаровування абсорбційної води, процес плавлення білкової складової, втрату кристалізаційної води та термоокислення, яке закінчується процесом розкладу вуглецевого каркасу та видаленням коксової маси.

Термічні дослідження показали відмінності у рівні термостійкості шкір, дублення яких виконано з використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту та традиційного застосування сполук хрому. Зміни проявляються у температурі початку термоокислювальної деструкції, рівні втрати маси та енергії активації термодеструкційного процесу на різних стадіях.

В результаті дублення шкір з використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту спостерігається зменшення швидкості термодеструкції та підвищення енергетичних витрат, що свідчить про високий рівень стабілізуючої та структуруючої дії мінеральних дисперсій на колаген дерми. Доведено, що використання для дублення шкір модифікованих дисперсій монтморилоніту дозволяє підвищити термостійкості шкір порівняно з хромоводубленими на 9–14 % при зменшенні витрат сполук хрому на 17–20 %.

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. Mokrousova O. Resources-saving Chromium Tanning of Leather with the Use of Modified Montmorillonite / O. Mokrousova, V. Palamar, A. Danylkovych // Romania, Revista de Chimie. – Vol. 66. – № 3. – P. 353–357.
4. Михайлик В. А. Дослідження стану води в кислотноактивованих глинистих мінералах методами низькотемпературної ДСК та термогравіметрії / В. А. Михайлик, Ю. Ф. Снежкін, М. І. Лебовка, І. І. Марцін, Л. Л. Шпак // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2005. – Т. 3, № 4. – С. 1105–1112.
5. Михайлик В.А. Теплофизические характеристики бентонитовой глины и её Na-замещенной формы (Черкасское месторождение) / В. А. Михайлик, Ю. Ф. Снежкин, Н. В. Дмитренко, Л. И. Воробьев, Т. А. Михайлик, Л. Г. Надел // Промышленная теплотехника. – 2008. – Т. 30, № 4. – С. 72–77.
6. Бабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров / Бабек Я. – М. : Мир, 1983. – Т. 2. – 479 с.
7. Broido A. A simple sensitive graphical method of treating thermogravimetry analyse data / A. Broido // J. Polym. Sci. Part A. – 1969. – Vol. 7, № 2. – P. 1761–1773.
8. Кутянин Г. И. Об уменьшении степени кристалличности структуры коллагена в результате дубления / Г. И. Кутянин, Л. С. Остащенко, Р. С. Уруджев, А. Т. Голубятникова // Изв. ВУЗов. Технол. лёгкой пром. – 1974. – № 2. – С. 60–64.
9. 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.
10. Данилкович А. Г. Практикум по химии и технологи кожи и меха / А. Г. Данилкович, В. И. Чурсин. – М. : ЦНИИКП, 2002. – 413 с.
11. Кутянин Г. И. Исследование термостойкости коллагена дифференциальным термическим и термогравиметрическим методами / Г. И. Кутянин, А. С. Остащенко // Доклады АН СССР. – 1971. – № 4 (200). – С. 912.
12. Топор Н. Д. Термический анализ минералов и неорганических соединений / Н. Д. Топор, Л. П. Огородова, Л. В. Мельчакова. – М. : Из-во МГУ, 1987. – 190 с.
13. Павлова С. А. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений (Методы аналитической химии) / С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Ю. И. Толчинский. – М. : Химия, 1983. – 120 с.
14. Коршак В. В. Термостойкие полимеры / В. В. Коршак. – М. : Наука, 1969. – 408 с.
15. Коршак В. В. Технология пластичных масс / В. В. Коршак. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М. : Химия, 1976. – 608 с.
16. Мокроусова О. Р. Формування експлуатаційних властивостей шкіряних матеріалів мінеральними наповнювачами / О. Р. Мокроусова, С. А. Карван, О. П. Козарь // Вісник Хмельницького національного університету. – 2014. – № 2. – С. 82–89.
17. Marukhlenko M. Stabilizing derma collagen structure with modified dispersions of montmorillonite [Електронний ресурс] / М. О. Marukhlenko, V. A. Palamar, O. R. Mokrousova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 111. – № 1. – P. 1–8. – Режим доступу : <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/111/1/012023/meta>.

Рецензія/Peer review : 10.5.2016 р.

Надрукована/Printed : 7.6.2016 р.
Рецензент: д.т.н., проф. Андреева О. А.