

**ЕФЕКТИВНІ
ЕКОЛОГООРІЄНТОВАНІ
ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА
ХУТРОВИХ І ШКІРЯНИХ
МАТЕРІАЛІВ**

Монографія

Київ
«Світ Успіху»
2018

УДК 675.02.05-029:502.17

Г 85

*Рекомендовано до видання
Вченою радою КНУТД
Протокол № 8 від 25.04. 2018 р.*

Рецензенти:

Ніна Василівна Мережко — доктор технічних наук, професор, заслужений працівник освіти України, академік Української технологічної академії, завідувач кафедри товарознавства та митної справи Київського національного торговельно-економічного університету.

Лариса Андріївна Саблій — доктор технічних наук, професор, професор кафедри екобіотехнології та біоенергетики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Світлана Степанівна Гаркавенко — доктор технічних наук, професор, лауреат Державної премії в галузі науки і техніки, завідувач кафедри конструювання та технології виробів із шкіри Київського національного університету технологій та дизайну.

Ефективні екологоорієнтовані технології виробництва хутрових і шкіряних матеріалів / І. М. Грищенко, А. Г. Данилкович, І. Т. Зварич; Г 85 за заг. ред. докт. екон. наук, проф., акад. НАПН України І. М. Грищенка, докт. політ. наук, проф., президента Української асоціації хутровиків І. Т. Зварича. — К.: Світ успіху, 2018. — 352 с.

ISBN 978-617-7324-20-0

У монографії висвітлено теоретичне обґрунтування та практичне застосування результатів розроблення екологічно орієнтованих технологій виробництва хутрових і шкіряних матеріалів для створення конкурентоздатних товарів. Розглянуто структурні перетворення білкової сировини в колоїдно-хімічних процесах її багатостадійного оброблення. При цьому значну увагу приділено ресурсозбережним технологіям виготовлення натуральних еластичних матеріалів. Видання може бути використано для вдосконалення відомих та розроблення нових екологічно ефективних технологій хутрового і шкіряного виробництв.

Монографію розраховано на науковців, фахівців хутрової та шкіряної галузей промисловості. Вона прислужиться аспірантам і магістрам профільних вищих навчальних закладів.

ISBN 978-617-7324-20-0

© Грищенко І. М., Данилкович А. Г., Зварич І. Т., 2018
© КНУТД, 2018
© «Світ Успіху», 2018

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень.....	5
1. Білкова основа хутрових і шкіряних матеріалів	7
1.1. Фізико-хімічна структура колагену і кератину	8
1.2. Електроповерхневі властивості колагену дерми	20
1.3. Структурні перетворення сировини в технологічних процесах	43
Література	63
Питання для самоконтролю.....	69
2. Технології підготовки сировини до дублення напівфабрикату ...	71
2.1. Особливості взаємодії водних розчинів реагентів зі шкіряною сировиною	72
2.2. Одностадійне зневолошування-зоління	86
2.3. Двостадійне зневолошування-зоління з утилізацією волосу.....	100
2.3.1. Зневолошування-зоління з імунізацією стержня волосу	102
2.3.2. Безсульфідне зневолошування-зоління	122
2.3.3. Універсальне зневолошування-зоління	135
Література	150
Питання для самоконтролю.....	156
3. Технології дублення шкіряного напівфабрикату	158
3.1. Ефективність використання основного сульфату хрому аніонної форми.....	158
3.2. Аніонно-катіонне хромове дублення напівфабрикату ...	165
3.3. Модифікація монтморилоніту сполуками хрому.....	174
3.4. Хроммонтморилонітне дублення напівфабрикату	193
3.5. Додублювання-наповнювання напівфабрикату з використанням дисперсії монтморилоніту	198

3.6. Модифікація хромгидрохсокомплексного монтморилоніту лігносульфонатами.....	217
3.7. Органічно-мінеральне додублювання-наповнювання ...	222
Література	230
Питання для самоконтролю.....	236
4. Особливості технологій оброблення хутрової сировини... 239	
4.1. Відмочування прісно-сухої сировини з використанням активованої води.....	239
4.2. Дублення-жирування хутрового напівфабрикату	252
4.2.1. Дублення-жирування хутрових овчин.....	253
4.2.2. Дублення-жирування хутрового кроля	270
4.3. Виготовлення хутрового напівфабрикату підвищеної гідротермічної стійкості	274
4.4. Гідрофобізація шубної овчини.....	280
Література	285
Питання для самоконтролю.....	289
5. Еколого-економічна ефективність технологій виробництва хутра і шкіри..... 290	
5.1. Методологічні засади еколого-орієнтованого розвитку хутрового та шкіряного виробництва.....	291
5.2. Економіко-екологічне оцінювання інноваційних технологій.....	304
Література	313
Питання для самоконтролю.....	314
6. Технології сортування хутрової сировини і напівфабрикату. Кушнірські та пошивні роботи 316	
6.1. Асортимент хутрової сировини і визначення її якості ...	316
6.2. Особливості технологій перероблення хутрової сировини	328
6.3. Асортимент хутрового напівфабрикату	334
6.4. Особливості кушнірських і пошивних робіт.....	337
Література	343
Питання для самоконтролю.....	346

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- АКЕА – алкілкарбокситаноламін
АНЦ – акрилонітроцелюлоза
АТЗ – аніонний темно-зелений
БКЖ – барвакрил коричневий Ж
БЕТ – метод Брунауера-Еммета-Теллера
ВЗП – відмочувально-зольні процеси
ВРХ – велика рогата худоба
ГСХК – гідроксосульфатохромовий комплекс
ГР – голинна речовина
ІЕТ – ізоелектрична точка
ДЕГЕ – діетиленгліколевий естер
ДПГЕ – діпропіленгліколевий естер
ДПГЕС – діпропіленгліколевий естер сульфований
ДСЗ – двостадійне зоління
ЖР – жирувальна речовина
ЗПУ – забарвлений поліуретан
ЛСН – лігносульфонат натрію
МАК – модифікована акрилова композиція
МАУК – модифікована акрилуретанова композиція
МДМ – модифікована дисперсія монтморилоніту
ЕКП – метод еталонної контактної порометрії
ММТ – монтморилоніт
НПС – навколишнє природне середовище
ОМК – органічно-мінеральна композиція
ОСЗ – одностадійне зоління
ОСХ – основний сульфат хрому
ОФКП – окиснений ферментований колагеновий продукт

ПАР	– поверхнево-активна речовина
ПАТ	– публічне акціонерне товариство
ПЕШ	– подвійний електричний шар
РЕОР	– речовини, що екстрагуються органічними розчинниками
РК	– рідинний коефіцієнт
СЕК	– структурний елемент колагену
СЗП	– структурно забарвлений поліуретан
СТА	– сульфатотитанілат амонію
ТНЗ	– точка нульового заряду
ХГКМ	– хромгідроксокомплексний монтморилоніт
$T_{зв}$	– температура зварювання
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
ТОК	– титанілоксалова кислота
$T_{нд}$	– 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 розриванні
s_{100}	– модуль еластичності при 100% видовженні
s_p	– межа міцності при розтягуванні
$v_{ем}$	– швидкість втрати маси

1. БІЛКОВА ОСНОВА ХУТРОВИХ І ШКІРЯНИХ МАТЕРІАЛІВ

Обов'язковою передумовою ефективної роботи підприємств хутрової та шкіряної промисловості є наявність сировини, яка відповідала б сертифікованим вимогам з урахуванням асортименту готових матеріалів. Залежно від якості білкової сировини на підприємстві має бути широкий асортимент технологій для її перероблення на високоякісну продукцію певного призначення. Зокрема, зовнішній покрив шкур тварин можна застосувати для виготовлення натуральних виробів поліфункціонального призначення.

Промислові підприємства використовують шкіряну і хутрову сировину різних видів [1, 2]: великої рогатої худоби (ВРХ), свинячу, кінську та іншу як великих, так і малих розмірів. Одним із найбільш цінних і поширених видів шкіряної сировини є шкури ВРХ, зокрема слизок, опойок, виросток, півшкурки, бичок, ялівки. За масою їх поділяють на групи: легка, середня та важка; бичина і бугай — легкі та важкі. До сировини великої рогатої худоби належать також шкури буйволів і яків. Ці види шкур переробляють на матеріали широкого асортименту. Щодо хутрової сировини її класифікують в основному за видами тварин: норка, нутрія, песець, лисиця, кролик, хутровий опойок, овчина тонкорунна, напівтонкорунна, грубошерсна і напівгрубошерсна, хутровий козлик тощо. Основою хутрової і шкіряної сировини є білки колаген і кератин. До того ж, колаген більш чутливий до біологічної деструкції, тому парні шкури тварин протягом двох годин

підлягають консервуванню [2]. Необхідність цього процесу спричинена унеможливленням розмноження бактерій і мікроорганізмів та дії ферментів шкіри на її білкові компоненти.

1.1. Фізико-хімічна структура колагену і кератину

У хімічному відношенні колаген як біополімер амфотерної природи має аморфно-кристалічну структуру, яка синтезується в тканинах живих істот із певною послідовністю амінокислотних залишків [3, 4]. На молекулярному рівні поліпептидні ланцюги $\alpha 1(I)$ та $\alpha 2$ утворюють макромолекули (рис. 1.1), причому $\alpha 1(I)$ повторюється двічі [5–7]. Кожен поліпептидний ланцюг, розташований у макромолекулі на відстані між

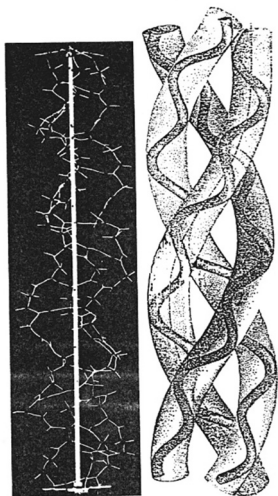


Рис. 1.1. Відрізок макромолекули колагену

центрами 0,6 нм, утворює спіраль, закручену вліво з трьома амінокислотними залишками на один виток (тріада) і радіанним кутом $2/3 \pi$ [8]. Усі тріади починаються з амінокислоти гліцину. Своєю чергою макромолекули скручені в протилежний бік із десятьма тріадами амінокислотних залишків на один виток. При цьому активні функціональні групи бічних радикалів амінокислотних залишків молекул мають віяльне розташування навколо своєї гвинтової лінії з кутом нахилу до площини поперечного перерізу 64° та діаметром приблизно 0,14 нанометрів.

Структура поліпептидних ланцюгів колагенової молекули $[\alpha 1(I)]_2\alpha 2$

має послідовності амінокислотних залишків у тріадах із частішою наявністю проліну і гідроксипроліну в кристалічних ділянках структури, які належать до гідрофобних. Гідрофільні ділянки у структурі колагену утворюють амінокислотні залишки з постійно відновлюваними зв'язками за участю груп кислотного та основного характеру — глютамінової кислоти і лізину чи аргініну тощо в амфотерних ділянках. При цьому амінокислотні залишки колагену мають як стабілізуючий вплив на спіраль, так і дестабілізуючий, який залежить від хімічної природи радикала молекули [9, 10].

Дестабілізуюча дія амінокислотних залишків кислотного та основного характеру на білкові молекули проявляється залежно від величини заряду бічних груп, коли сили відштовхування однойменних зарядів переважають стабілізуючі водневі зв'язки. У зв'язку з цим структура нативного колагену в звичайних умовах перебуває в лабільному стані. Про це свідчить планарна конфігурація пептидних зв'язків, зумовлена поворотом навколо осі C_{α} - N -зв'язку на кут ϕ і поворотом C_{α} - C -зв'язку на кут ψ за обертання за годинниковою стрілкою під час спостереження від C_{α} атома. При цьому кут повороту зв'язку атомів C - N дорівнює нулю. У результаті стеричних обмежень при взаємодії бічних радикалів амінокислотних залишків фактично реалізується тільки приблизно 15% можливих значень кутів ϕ та ψ , які визначають просторове розміщення поліпептидних ланцюгів. Слід зазначити, що за підвищення температури колагену відбувається його денатурація, яка виявляється в зменшенні кутів ϕ і ψ із відповідним збільшенням діаметрів мікрофібрил. У такому випадку натуральна сировина стає непридатною для оброблення. Тому в технологічних процесах для запобігання незворотних структурних перетворень необхідно контролювати температурний виробничий режим.

Згідно з сучасними уявленнями, колаген дерми має багаторівневу ієрархічну структуру [10–15]. Нижній структурний рівень утворено послідовним розташуванням амінокислотних залишків у поліпептидних ланцюгах білкових макромолекул, а верхній формує дерму шкіри тварини. Між ними існує низка інших рівнів структури (табл. 1.1). Так, просторове об'єднання трьох поліпептидних ланцюжків у спіраль є макромолекулою.

Таблиця 1.1

Структурні рівні колагену

Структура	Рівень структури	Елементи структури	Середній діаметр елементів, нм
Молекулярна	Поліпептидний	Поліпептидні ланцюжки молекулярною масою 100000	
	Макромолекулярний	Просторове розташування трьох поліпептидних спіралей у спіралі	~ 1,5
Надмолекулярна	Мікрофібрилярний	Конформація 5 макромолекул	~ 3–5
	Фібрилярний	Об'єднання 900–2000 мікрофібрил	~ 50–200
Надфібрилярна	Елементарне волокно	Утворення з 900–1000 фібрил	~ 5000
	Вторинне волокно (пучки волокон)	Агрегати з 30–300 елементарних волокон	~ 200000
	Дерма	Переплетення пучків елементарних волокон з орієнтацією у різних напрямках	

На надмолекулярному рівні структури п'ять макромолекул об'єднані в мікрофібрилу (пентаметр) і взаємодіють із сусідніми молекулами колагену за наявності електрично заряджених функціональних груп його молекул (табл. 1.2) [6, 16]. У таблиці наведено 8–16 тріад мікрофібрили з позначеннями стабільних ділянок лініями зліва, карбоксилостітких амінокислотних залишків — жирним шрифтом та амінокислотних залишків основного характеру — курсивом. Ці групи розташовуються в аморфних нестабільних ділянках колагенових молекул. Із табл. 1.2 видно також, що заряди розташовані нерівномірно вздовж мікрофібрил і утворюють структурно слабкі ділянки пентаметра. Вони виникають у центрах зосередження позитивних та негативних зарядів бічних радикалів амінокислотних залишків колагену, які асиметрично надбудовуються над поліпептидним ланцюгом унаслідок різної довжини бічних радикалів та створюють аморфні ділянки структури мікрофібрил. Як і в поліпептидному ланцюгу, так і між атомами бічних радикалів містяться позитивні та негативні носії зарядів, що постійно взаємодіють. Заряджені групи сприяють також зовнішній орієнтації бічних радикалів макромолекул колагену в процесі формування фібрил колагену. На надмолекулярному рівні мікрофібрили взаємодіють із сусідніми молекулами мікрофібрили колагену з утворенням ковалентних зв'язків зі зміщенням однієї молекули щодо сусідньої на відстань періоду D , яка відповідає 234 амінокислотним залишкам чи 67 нм.

У надфібрилярному рівні фібрили утворюють елементарні волокна та їх пучки. На цьому рівні паралельність волокон порушується з утворенням їх розгалужень і появою великої кількості пор (рис. 1.2) [3, 9], але хімічні зв'язки між волокнами зберігаються, що забезпечує зв'язність структури дерми.

Таблиця 1.2

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	

Примітка. Позначення амінокислотних залишків за IUPAC [17]: А – аланін, V – валін, L – лейцин, I – ізолейцин, M – метіонін, F – фенілаланін, Q – глютамін, P – пролін, N – аспарагін, G – гліцин, E – глютамінова кислота, D – аспарагінова кислота, R – аргінін, K – лізин, T – треонін, S – серин, K' – гідроксилізин, P' – гідроксипролін

Залежно від послідовності залишків амінокислот у поліпептидних ланцюгах та геометричної форми елементарних волокон в дермі шкір тварин існує сім типів колагену. При цьому до основних типів належать I, III, IV, V (табл. 1.3) [10].

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 в продукуючому шарі епідермісу, утворює сітчасту структуру й після видалення рогового шару зумовлює мереживку шкіри.

Розглянута структура колагенів характеризується численними міжланцюговими та міжвитковими зв'язками, які утворюються у результаті взаємодії функціональних груп бічних радикалів сусідніх білкових молекул. 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, що утримують їх у напруженому стані.

Гідрофільно-гідрофобна поверхня структурних елементів колагену вкрита глікозаміногліканами, протеогліканами, глікопротеїнами, які видаляють у процесі лужного оброблення внаслідок руйнування хімічних і фізичних зв'язків. Тобто мікроструктура волокнистого колагену характеризується



Рис. 1.2. Схема макроструктури дерми після лужного оброблення

чергуванням нестабільних і стабільних ділянок макромолекул, які визначають відповідно наявність чи відсутність електричних зарядів функціональних груп білка. Водночас розподіл позитивних та негативних зарядів уздовж мікрофібрил є нерівномірним.

Таблиця 1.3

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 із фібрилами якореподібної будови			
VII	$[\alpha_1(VII)]_3$	Багатошаровий лускатий епітелій	

Особливості будови колагену дають змогу цілеспрямовано змінювати та перетворювати його волокнисту структуру під час технологічних процесів і операцій та впливати на пористість, колоїдно-хімічні, фізико-механічні та структурні властивості з урахуванням цільового призначення шкіряного матеріалу [4]. При цьому кожний структурний рівень дерми має відповідну кількість капілярів і пор. З урахуванням цього дерма як пористий матеріал має пори різних розмірів, які змінюються в межах від 1 до 200×10^3 нм і формують мікро- ($r_{nop} \leq 1$ нм), мезо- ($1 \text{ нм} \leq r_{nop} \leq 200$ нм) та макропористу ($r_{nop} \geq 200$ нм) [18, 19] структуру. Відсотковий уміст пор різного діаметру змінюється в широких межах і залежить від фізико-хімічних оброблень, тобто технологічних впливів застосовуваних реагентів [20–23].

У процесі технологічних оброблень шкіряної та хутрової сировини під впливом хімічних реагентів відбуваються структурні перетворення біополімеру, важливим аспектом яких є реакційна здатність колагену [24]. Вона зумовлена наявністю в бічних ланцюгах макромолекул різнофункціональних груп: карбоксильних, аміно- та гідроксильних тощо. Через це в колагеновій структурі можуть утворюватися різні за природою і розташуванням зв'язки — поздовжні внутрішньоланцюжкові та внутрішньомолекулярні, поперечні міжланцюжкові та внутрішньомолекулярні, поперечні міжланцюжкові та міжмолекулярні [3, 12]. Наявність у структурі колагену дерми гідрофільно-гідрофобних ділянок значно впливає на ефективність її взаємодії з хімічними реагентами та їх дифузію відповідно з розмірами молекул і сумісністю з дермою [16, 25]. Структурні уявлення про будову колагену відіграють важливу роль у розумінні формування об'єму дерми, фіксування її структури та пористості [26].

Постадійне формування натуральних матеріалів забезпечує відповідні пористість, кількість білкової речовини в одиниці

об'єму, середній кут нахилу пучків до поверхні дерми, число міжмолекулярних місточків та міцність когезійних зв'язків суміжних елементів мікроструктури [27, 28]. Усі ці показники впливають на механічні властивості готового матеріалу. При цьому пористість визначають ступенем розділення структурних елементів колагену і формуванням об'єму дерми. У процесі перероблення шкір тварин відбуваються динамічні порушення різного виду зв'язків між структурними елементами дерми сировини та утвореними зв'язками під дією хімічних реагентів.

Нативна дерма шкір тварин містить до 75 % води від сухої маси, яка зв'язана з колагеном у результаті його гідратації, дифузійного набухання, змочування і капілярної конденсації [11, 12, 24, 29]. За набухання у воді елементи структури дерми збільшуються в об'ємі, а проміжки між ними зменшуються. Під час висушування нативної дерми в атмосфері повітря відбувається склеювання структурних елементів, що призводить до зникнення пор. Підтвердженням цьому слугує той факт, що питома маса колагену за результатами ртутної порометрії відповідає його дійсній питомій масі [24]. А використання органічних рідин дає змогу уникнути склеювання дерми, що попереджує зменшення розміру пор, але не запобігає зближенню макромолекул колагену [30]. Як свідчать дослідження шкіри волюмометричним методом [31], загальний об'єм пор після зневоднення етиловим спиртом нативної структури складає 43,7 %, що відповідає об'єму відкритих пор.

Порівняно з колагеном кератин менш гідрофільний, незважаючи на те що він має вищу концентрацію полярних груп (табл. 1.4) [9, 32]. Це можна пояснити наявністю в його молекулах великої кількості дисульфідних зв'язків, які утворюються вздовж поліпептидних ланцюгів та між ними і стабілізують білкові макромолекули; значно меншою доступністю функціональних груп до взаємодії з хімічними реагентами.

Таблиця 1.4

Амінокислотний склад колагену та кератину шерсті

Амінокислота	Уміст амінокислот, мол. %				
	молекула	шерсть	кути-кула	епікути-кула	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
Гідроксилізин	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

За амінокислотним складом кератин сильно відрізняється від колагену. Так, уміст дестабілізуючих амінокислот (аспарагінової та глютамінової кислот, серину, гліцину) більший у два-чотири рази відповідно. Однак стабілізуючих амінокислот (аланіну і лейцину) менше вдвічі-тричі. Наявність у кератині великої кількості цистину, якого немає в колагені, зумовлює вищу стабільність і меншу хімічну активність кератину.

У кератині, на відміну від колагену, у мікрофібрилу залежно від типу волосу об'єднується три, сім чи 11 макромолекул, які є його основним структурним елементом. Структура волосу відзначається нерівномірністю за поперечним перерізом і має найменшу щільність у корковому шарі, а найбільшу — у кутикулярному. Водночас пептидні зв'язки кератину достатньо стійкі до нетривалого впливу розчинів кислот, особливо за температур, нижчих за 40 °С.

Кінетика зневолошування визначається наявністю щільного рогового шару епідермісу [33, 34], який складається з ороговілих без'ядерних лускоподібних клітин — корнеоцитів. Вони утворені з кератинових мікрОВОЛОКОН та мають оболонку з протеїнів і ковалентно зв'язаних ліпідів, які гідрофобними ділянками взаємодіють із ліпідами міжклітинних проміжків. При цьому роговий шар епідермісу регенерується за рахунок клітин зернистого шару, у яких утворюються ламелярні тіла (ламели), що містять здебільшого полярні ліпіди і катаболічні ферменти [35], які забезпечують ліпідам ороговілий шар. Ламели переміщуються до найвищих клітин зернистого шару внаслідок клонування клітин продукуючого шару, потім зливаються з плазмолемою та виділяють свій вміст у міжклітинні проміжки. Утворені із них ліпіди поступово перетворюються на міжклітинні лусочки, які розташовані майже паралельно до поверхні клітин корнеоцитів. Вони є вільними жирними кислотами, холестерином і церамідами (рис. 1.3), які повні-

стю заповнюють міжклітинні проміжки рогового шару [36], утворюючи бар'єр для дифузії реагентів [37]. 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 [35]. У результаті таких структурних змін епідермісу підтримують дуже щільне упакування рогового шару.

Кератин-фосфоліпідний роговий шар становить велику перешкоду для дифузії хімічних реагентів до базальної мембрани. На початку видалення волосяного покриву дифузія хімічних реагентів може відбуватися переважно через потові залози і місця виходу стержнів волосу зі шкіри та зв'язані з ними сальні залози (рис. 1.4). Дифузія реагентів через епідерміс можлива також міжклітинним і трансклітинним шляхом (рис. 1.3). У цьому разі у зв'язку з практичною непроникністю рогового шару епідермісу дифузія хімічних реагентів може відбуватися звивистим шляхом між корнеоцитами. Їхнє транспортування значно полегшується за наявності дефектів рогового шару, які утворюються внаслідок механічних і хімічних впливів під час відповідних оброблень шкіри. Кератин має високу щільність поверхневого шару волосу та відповідно меншу доступність функціональних груп макромолекул до різного типу зовнішніх впливів.

Отже, дерма шкіряної та хутрової сировини характеризується складною волокнистою гідрофільно-гідрофобною ієрархічною структурою, утвореною поліпептидними молекулами біополімеру. У зв'язку з цим її технологічні оброблення є багатостадійними, і тільки за ефективного виконання всіх фізико-хімічних процесів із використанням широкого асортименту хімічних реагентів можна отримувати шкіряні та хутрові матеріали з необхідними експлуатаційними, гігієнічними і споживними властивостями [26, 38].

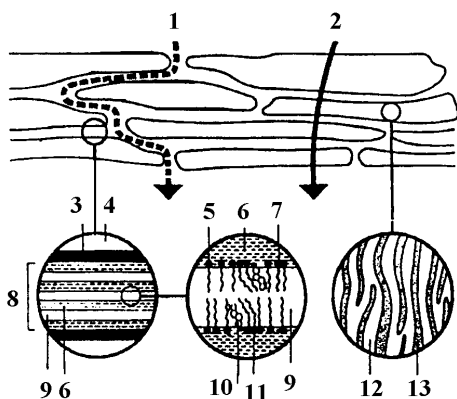


Рис. 1.3. Можливі мікрошляхи дифузії реагентів через епідерміс шкіри: 1 – міжклітинний, 2 – трансклітинний, 3 – плазматична оболонка, 4 – цитоплазма клітини, 5 – жирна кислота, 6 – вода, 7 – керамід, 8 – міжклітинний проміжок, 9 – ліпід, 10 – холестерин, 11 – трансгліцерид, 12 – мінімальний ліпід, 13 – кератин

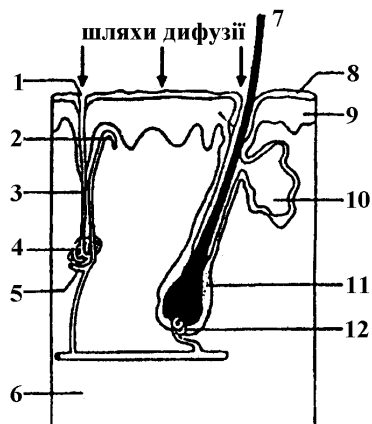


Рис. 1.4. Можливі шляхи дифузії реагентів до базальної мембрани: 1 – потова залоза, 2 – підепідермальний капіляр, 3 – екзокринна потова протока і 4 – залоза, 5 – судинне сплетення, 6 – дерма, 7 – стержень волосу, 8 – роговий шар, 9 – життєздатний епідерміс, 10 – сальна залоза, 11 – цибулина волосу, 12 – дермальний сосочок

1.2. Електроповерхневі властивості колагену дерми

У технологічних розчинах, які контактують із колагеном, взаємодія між частинками хімічних сполук призводять до їхнього злипання. Аналогічні процеси відбуваються між реагентами та структурними елементами колагену, які сорбують, фіксуючи хімічні сполуки. Механізм таких колоїдно-хіміч-

них явищ складний і залежить від дисперсності та стійкості хімічних систем.

Відповідно до сучасних уявлень щодо перебігу технологічних процесів [39–44] дію хімічних реагентів на структуру дерми слід розглядати як складний процес, який охоплює більш прості, узаємопов'язані, що відбуваються як поступово, так і одночасно. Так, будь-який технологічний процес починається з масоперенесення та дифузії частинок хімічної сполуки по капілярах до активних центрів безпосереднього контакту в дермі. Одночасно відбувається адсорбційна взаємодія й утворення хімічних зв'язків між функціональними групами колагену та хімічною сполукою. Взаємозв'язок таких явищ полягає у тому, що кожний етап процесу зумовлений попереднім і навпаки. При взаємодії активних груп колагену з хімічними сполуками важливу роль відіграють поверхневі сили, які регулюють дифузію частинок та залежать від природи взаємодіючих фаз.

Дифузія хімічних сполук у колаген дерми зумовлена електростатичними взаємодіями. Притягання між різнойменно зарядженими та відштовхування між однойменно зарядженими йонами (частинками) проявляється на відстані між ними до 10 нм і визначається поверхневими силами далекої дії [45]. Хімічна взаємодія виникає лише на відстані, меншій за 0,4 нм, та супроводжується утворенням ковалентних і водневих зв'язків. Вона впливає на дифузію хімічних реагентів у структуру дерми та забезпечує міцну фіксацію фібрил колагену.

Значну роль у забезпеченні ефективного масоперенесення і рівномірного розподілу частинок та молекул хімічних сполук щодо активних центрів колагену відіграють поверхневі сили. Переважною адсорбцією одного виду йонів (частинок) зумовлюється різна швидкість дифузії та зв'язування протилежно заряджених частинок із білковою структурою і виникнення

різниці потенціалів між колагеном та робочим розчином [20]. Установлення ролі електроповерхневих явищ у процесах дифузії частинок або молекул хімічної сполуки в структуру колагену дає можливість спрогнозувати ефективність виконання технологічних процесів, які супроводжують структурні перетворення. Більшість наукових робіт [46–52] присвячена певним стадіям хімічних чи фізичних змін колагенової структури, результатом яких є розкриття хімічних взаємодій речовин із функціональними групами колагену або їх фізична дифузія у капілярно-пористу структуру біополімеру дерми шкур тварин.

Дальнодіючі поверхневі сили впливають не тільки на моношар межі поділу фаз, але й діють на відстані десятків та сотень молекул, які прилягають до поверхневих шарів [45]. На відміну від однорідної об'ємної фази, у перехідній зоні між двома фазами існує поле електричних і молекулярних сил, яке згасає в міру того, як заглиблюється в кожную суміжну фазу. Поверхневі сили спричиняють виникнення і рівноважну величину міжфазного натягу та міжфазного стрибка потенціалу і охоплюють: міжмолекулярні, йон-електростатичні та структурні сили взаємодії. Для ліофільних систем, до яких можна зарахувати колагенову структуру дерми, характерним є утворення граничних шарів розчинника з особливою структурою, що зумовлює необхідність урахування в балансі сил структурної взаємодії. Таким чином, у колоїдних системах «колаген — хімічна частинка» між частинками реагенту і фібрилами колагену діють сили притягання міжмолекулярної природи та сили відштовхування електричного і структурного походження. Результат зіткнення частинок із поверхнею структурних елементів колагену залежить від співвідношення сил притягання та відштовхування.

При поясненні колоїдно-хімічних процесів дифузії та фіксації хімічних частинок поверхнею колагенової структури

слід ураховувати геометричний стан кожної поверхні. Через ієрархічну будову колагену його структурні елементи розглядають як циліндри, тоді контакт із частинками хімічних сполук може відбуватися на його пласкій поверхні. При цьому колоїдна частинка хімічної сполуки має переважно сферичну будову з радіусом r або ділянку, яка характеризує її розміри. Водночас баланс поверхневих сил за колоїдно-хімічних взаємодій поверхонь і частинок з урахуванням їх структурних та зарядних характеристик дає змогу сформулювати засади технологічних процесів структурних перетворень дерми з урахуванням електрохімічної поведінки колагену:

- формування структури дерми, яка є результатом поетапних, послідовно здійснюваних фізико-хімічних впливів хімічних речовин у водному середовищі, пов'язане з основними структурними і електрохімічними перетвореннями колагену дерми;
- вплив хімічних реагентів на властивості біополімеру полягає в їх дифузії та розподіленні в колагеновій структурі дерми на першому етапі оброблення і при подальшій хімічній взаємодії між функціональними групами колагену та хімічною сполукою;
- дифузійне масоперенесення хімічних частинок та їхня взаємодія з колагеном дерми регулюють поверхневі сили ближньої та дальньої дії, що охоплює співвідношення сил притягання і відштовхування між поверхнями, що контактують, колагенової структури та хімічної частинки;
- для ефективної дифузії хімічної сполуки в структуру дерми необхідно, щоб колоїдна система характеризувалась агрегативною стійкістю під впливом дальнодіючих поверхневих сил; сили відштовхування між поверхнею колагенової структури і частинками хімічної

сполуки переважали над силами їх притягання, мінімальну відстань між контактними поверхнями слід визначати потенціальним бар'єром [60] $\Delta U_1 = 5 \div 15 kT$, де ΔU_1 — потенціальний бар'єр, що запобігає зближенню частинок, k — постійна Больцмана, T — температура, К;

- для міцної фіксації та утворення зв'язків між функціональними групами колагену і хімічної частинки необхідно, щоб сили притягання між поверхнею колагенової структури та частинками хімічної сполуки, навпаки, переважали над силами їх відштовхування, дальнодіючі поверхневі сили перетворювалися на хімічні сили ближньої дії, а відстань між контактними поверхнями була меншою за відстань, яка відповідає потенціальному бар'єру $\Delta U_1 = 5 \div 15 kT$;
- дифузія і фіксація хімічних сполук у дермі зумовлені структурними та зарядними характеристиками як колагену, так і хімічної частинки, що охоплює розміри капілярно-пористої структури дерми, радіус частинки хімічної сполуки з урахуванням їхнього співвідношення та заряди і електрокінетичні потенціали поверхонь. Інтенсивність та радіус дії поверхневих сил визначають не тільки за їхніми розмірами, але і за величиною потенціалів частинки та структурного елемента поверхні.

У цілому ефективність цілеспрямованих змін фізико-хімічних властивостей колагену дерми, якими керують поверхневі сили як на стадії дифузії, так і під час взаємодії хімічних реагентів із колагеном, залежать від структурно-сорбційних та електрохімічних характеристик дерми. Наявність різних йоногенних груп у поліпептидних ланцюжках колагену відіграє важливу роль у стабілізації його структури і визначає

реакційну здатність щодо інших речовин. Завдяки одночасній присутності кислотних та основних груп дерма проявляється як типовий амфоліт, тобто залежно від pH -середовища може нести як позитивний, так і негативний електричний заряди. При цьому в нативному стані відбувається взаємокомпенсація позитивно та негативно заряджених груп біополімеру, що відповідає ізоелектричному стану, а значення pH — ізоелектричній точці колагену (ІЕТ). Для білків вже давно встановлено [53], що в ІЕТ існує відповідне співвідношення між концентрацією H^+ -йонів і константами електролітичної дисоціації води K_w , водневих розчинів основної $K_{осн}$ та кислотної K_k форм колагену:

$$[H^+] = \sqrt{K_k K_w / K_{осн}}.$$

У розчинах електролітів значення pH , яке характеризує ІЕТ амфоліта, зменшується чи зростає. Заряд дерми в цьому випадку визначають не тільки за наявністю H^+ і OH^- -іонів колагену, але і аніоном та катіоном електроліту. У разі поглинання амфолітом однакової кількості іонів H^+ і OH^- колаген дерми перебуває в ізойонному стані [54], що відповідає точці нульового заряду (ТНЗ). Тільки для нативного стану колагену ІЕТ та ТНЗ збігаються за значеннями pH .

ІЕТ і ТНЗ дерми відповідно до pH визначають структурну стабільність колагенової організації та зумовлюють її механічні властивості. Колаген дерми за pH ІЕТ і можливий одночасній електролітичній дисоціації карбоксильних та аміногруп може утворювати подвійний іон — цвіттеріон:



Це припущення підтверджує характером змін механічних властивостей дерми: міцності, твердості, опору до тертя тощо (рис. 1.5).

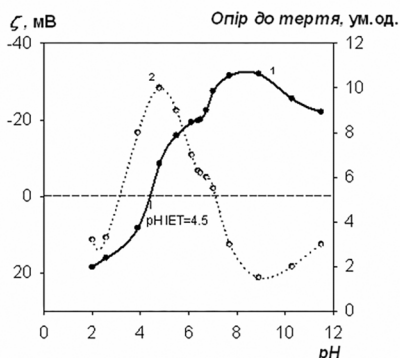


Рис. 1.5. Залежність електростатичних (1) і механічних (2) показників колагену дерми від pH -середовища

ускладнює розтирання-подрібнювання та дестабілізує стійкість дисперсії біополімеру. Безперечно, такі взаємодії зарядів супроводжують відповідні конформаційні зміни в ієрархічній будові колагену, що визначає механічні властивості дерми.

Значення IET і ТНЗ тісно взаємопов'язані з їхніми кислотно-основними властивостями, тому визначення та вивчення взаємозв'язку відповідно до основних технологічних процесів сприятиме не тільки розкриттю механізмів виробництва шкіри, а й оптимізуванню та регулюванню технологічних режимів оброблення колагену. Через ефективні хімічні впливи на колагенову структуру дерми під час основних технологічних етапів виробництва шкіри та відповідних хімічних взаємодій з основними групами білка постійно змінюються величина та вид заряду поверхні колагенового елемента. Такі перетворення призводять відповідно і до зміщень pH IET та ТНЗ білка, що значно змінює як його кислотно-основні властивості, так і електростатичну характеристику. Фізичний вплив таких змін пов'язано

Імовірно, що в кислих і лужних зонах pH існує взаємне електростатичне відштовхування однойменних зарядів, розташованих уздовж поліпептидного ланцюжка, що різко знижує міцність дерми. Це суттєво спрощує розтирання-подрібнювання дерми та отримання стійких дисперсій біополімеру. У зоні pH IET, навпаки, унаслідок взаємного притягання різнойменних зарядів міцність дерми максимальна, що значно гальмує й

ний зі структурними перетвореннями та відповідними змінами структурно-сорбційних властивостей колагенової організації, що своєю чергою визначає доступність дерми щодо дифузії, масоперенесення і фіксації хімічних речовин в її структурі.

У зв'язку з цим для аналізування електрохімічних та структурних характеристик колагену на основних технологічних стадіях виробництва шкіри постадійно були отримані зразки відповідного стану дерми за традиційною технологією виробництва еластичних шкір для верху взуття. Застосовуючи широкий спектр колоїдно-хімічних методів визначення адсорбційних параметрів дерми, можна оцінити питому поверхню колагенової структури дерми на різних стадіях її перетворення і формування (табл. 1.5).

Таблиця 1.5

Адсорбційні параметри колагенової структури дерми [55]

Адсорбент	Питома поверхня напівфабрикату, м ² /г, після					
	хромо- вого дуб- лення	ней- тралі- зації	органіч- ного до- дублю- вання	міне- рального напов- нювання	рідин- ного фарбу- вання	емуль- сійного жиру- вання
1. Метиле- новий бла- китний	—	14,6	24,7	58,5	—	—
2. Азот	12,1	21,4	19,6	25,6	21,4	8,2
3. Азот	16,7	29,5	26,5	35,7	28,9	11,3
4. Октан	216,0	—	197,0	195,0	—	—

Примітка. Використано метод: 1 — адсорбційний, 2 — БЕТ, 3 — Ленгмюра, 4 — ЕКП

Застосування методу адсорбції метиленового блакитного для досліджень адсорбційних параметрів напівфабрикату хромового дублення не можна вважати достовірним, оскільки однойменний заряд поверхні структурних елементів дерми та

катионів барвника зумовлює електростатичне відштовхування, яке гальмує дифузію в напівфабрикат та фіксацію в ньому катионів метиленового блакитного. Нейтралізація і зменшення позитивних зарядів поверхні відповідно до технологічного оброблення сприяє зростанню адсорбції барвника та питомої поверхні структури дерми. Аналогічна тенденція і різке зростання рівня адсорбції та, відповідно, питомої поверхні зразків відбувається на стадіях рідинного оздоблення, що передбачає виконання традиційного додублювання і мінерального наповнювання. При цьому важлива роль належить наповнюванню напівфабрикату модифікованою дисперсією ММТ. Завдяки дисперсності та високорозвиненій питомій поверхні з рівнем у $750 \text{ м}^2/\text{г}$ мінеральні частинки адсорбуються, екранують структурні елементи дерми і створюють антиадгезивний шар на їхніх поверхнях. У такий спосіб вони запобігають склеюванню та підвищують доступність структури щодо дифузії хімічних реагентів на подальших технологічних стадіях її оброблення.

За даними табл. 1.3 визначені значення питомої поверхні дерми різними методами мають значні відмінності. Так відбувається через різницю у природі адсорбатів та розмірах їхніх молекул, що застосовують для оцінювання адсорбційних параметрів. Отже, мікропори дерми менш доступні для адсорбції органічних катионів метиленового блакитного барвника ($\omega_0 = 135 \text{ \AA}^2$, де ω_0 — площадка, яку займає адсорбована молекула) порівняно з низькомолекулярним сорбатом. Слід зазначити, що адсорбція азоту малочутлива до природи поверхні дерми. Ураховуючи менші розміри молекули азоту ($\omega_0 = 13\text{--}14 \text{ \AA}^2$), слід було очікувати вищих значень питомої поверхні, ніж фактично отримані. Імовірно, низька температура рідкого азоту (-193 К) відповідно до методики досліджень методом БЕТ спричиняє ущільнення структури колагену, що призводить до значно нижчих значень. Це своєю чергою

впливає на отримання аномально високих значень щільності поверхневого заряду дерми. Набагато більші значення питомої поверхні 216,0–195,0 м²/г, отримані шляхом дослідження адсорбційних параметрів методом ЕКП, характеризують більшу доступність структури дерми після застосування відповідних технологій. Це дає змогу в подальшому оцінити щільність поверхневого заряду і відповідні електрохімічні властивості колагену з урахуванням технологічних оброблень.

Інформативним способом виявлення характеру змін кислотно-основних та електроповерхневих властивостей колагену дерми в технологічному процесі є суміщення кривих потенціометричного титрування дисперсій білків після технологічних процесів за наявності індиферентного електроліту 0,1 М. Результати потенціометричного титрування і дані питомої поверхні дерми (табл. 1.5) дали змогу оцінити кількість зв'язаної кислоти та луку залежно від *pH*-середовища і визначити відповідну щільність поверхневого заряду та ТНЗ дерми після основних технологічних процесів виробництва шкіри. Разом із параметрами електрокінетичного ζ -потенціалу дерми і відповідними значеннями залежності ІЕТ від *pH*-середовища ці дані необхідні для контролювання, оптимізування та прогнозування технологій виробництва шкіряних матеріалів.

Вплив основних технологічних процесів виробництва шкіри на зміну властивостей дерми чітко простежується під час аналізу залежностей $\Delta pH = f(pH_{\text{ривн}})$, де $\Delta pH = pH_0 - pH_p$ відповідає різниці між *pH* вихідного фонового розчину і *pH* рівноважної суспензії дерми (рис. 1.6). Відтак амплітуда змін ΔpH зменшується в напрямі від напівфабрикату, зневолошеного до хромового дублення. Якщо для нативної дерми сировини значення *pH* ІЕТ збігається з ТНЗ та відповідає 6,5 і кількісно підтверджує амфотерність колагену через рівновагу позитивного та негативного зарядів, то у стані голини

(зневолошеного напівфабрикату) кількість кислотних груп дерми переважає кількість основних. Лужна ємність голини за кількісним значенням вища за відповідний показник для нативної дерми, а кислотна — значно нижча за даними [14]. Це пояснює те, що справжній максимум зв'язування кислоти можна досягнути тільки за pH 1–2. Крім того, значення констант дисоціації pK для $-NH_2$ - та $-COOH$ -груп можуть значно змінюватись під впливом близького розташування полярних груп у структурі дерми [3, 29].

Згідно з аналізом кривих титрування всі подальші процеси призводять до зниження кількості поглинутого луку, тобто до зменшення кількості кислотних $-COOH$ -груп. Максимальне зниження лужної ємності колагену спостерігається після хромового дублення та наповнювання. Це пов'язано із входженням значної частини карбоксильних груп при дубленні у внутрішню сферу хромового

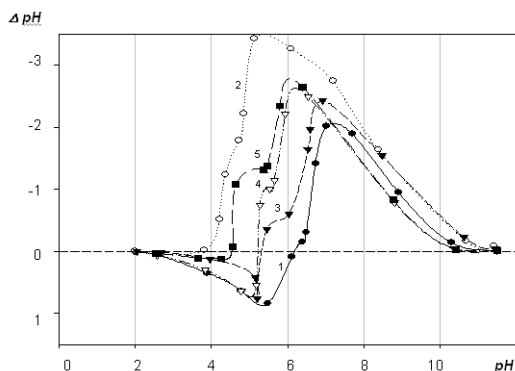


Рис. 1.6. Зміщення величин pH 0,01 M розчину KCl від рівноважного значення pH (ΔH) після його контакту з дермою на різних технологічних стадіях напівфабрикату: 1 — голини, 2 — хромового дублення, 3 — наповненого монтморилоном, 4 — фарбованого, 5 — жированого

сферу хромового комплексу і блокуванням її здатності до взаємодії з лугом.

Дані рис. 1.6 свідчать про порушення кислотно-основної рівноваги під впливом технологічних процесів. Перетинання залежностей $\Delta pH = f(pH_{pH_{\text{pH}}})$ з віссю pH_p відповідає ТНЗ щодо стану дерми. ТНЗ для зневолошеного напівфабрикату за $pH = 6,3$ після хро-

мового дублення сильно зміщується в кислу зону від ТНЗ на рівні pH 3,8–4,0, а подальші процеси рідинного оздоблення переміщують ТНЗ у більш нейтральну зону. Порівняння залежностей зарядових характеристик від pH на кожному технологічному етапі з урахуванням попереднього процесу уможливорює аналізування зміни заряду та потенціалу дерми.

Аналізування суміщених залежностей ζ -потенціалу і щільності поверхневого заряду σ_0 зневолошеного напівфабрикату лужного оброблення (голина) від pH -середовища за постійної йонної сили фонового розчину KCl дає змогу обґрунтувати такі уявлення:

- положення ІЕТ та ТНЗ голини вказує на те, що її кислотний характер проявляється сильніше за лужний;
- положення ІЕТ голини ($pH = 4,3$) і зони негативного та позитивного заряду поверхні дерми характеризують ступінь спорідненості дерми до аніонних або катіонних речовин;
- S -образний характер залежностей заряду і потенціалу дерми від pH -середовища свідчить про дисоціативний механізм походження електричного заряду дерми;
- межі зміни щільності заряду дерми σ_0 ($10\text{--}150 \mu\text{Кул}/\text{см}^2$) дають змогу зарахувати її до високозаряджених колоїдно-хімічних об'єктів у зоні pH від 2,0 до 12,0 та до слабозаряджених — у зоні pH від 3,5 до 7,0;
- зона «плато» з мінімальним зарядом у залежності $\sigma_0 = f(pH)$ ($pH = 3,5\text{--}7,0$) свідчить про область максимальної стійкості дерми до кислотних і лужних оброблень (рис. 1.7).

Хромове дублення різко змінює характер залежності ζ -потенціалу дерми від pH -середовища (рис. 1.8). Так відбувається у першу чергу через перезарядження поверхні структурних елементів колагену (СЕК) дерми, яка набуває позитивного

заряду в межах pH 2,0–7,5 та у зміщенні всієї залежності в лужну зону більш як на 3 одиниці pH .

Узаємодію дерми з хромсульфатним дубителем супроводжують сильні зарядові ефекти, і проявляється вона у зміщенні ТНЗ у кислу область від pH 6,0 до 4,0 та одночасному зсуві ІЕТ у протилежну позитивну зону pH від 4,3 до 7,5 (рис. 1.8 та 1.9). Порівняно з голиною щільність заряду дерми хромованого дублення у кислій та, зокрема, у лужній області pH зменшується (рис. 1.9), що підтверджує участь карбоксильних і аміногруп у взаємодії з поліоксікатоном хрому та їх входження у внутрішню координаційну сферу хромових комплексів.

Рівень зниження негативного заряду свідчить, що тільки на $\sim 1/10$ частину $COOH$ -групи зв'язуються з хромовими комплексами. Проте оскільки адсорбція катіонних комплексів часто досягає 50–60% від кількості амінокислотних залишків у структурі колагену [3, 18, 29], то паралельно з координаційними утворюються електровалентні зв'язки між йонізованими

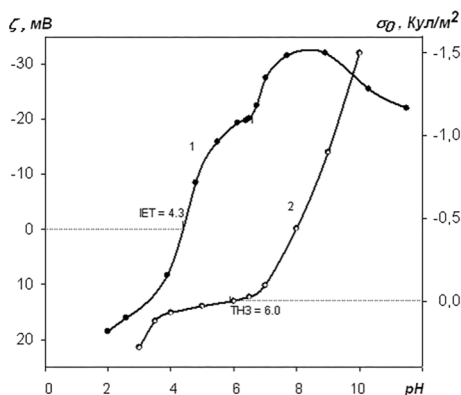


Рис. 1.7. Залежність ζ -потенціалу голини (1) та щільності її поверхневого заряду σ_0 (2) від pH -системи за сталої йонної сили KCl 0,01M

групами колагену і комплексними йонами хрому протилежного заряду, які доповнюють сили притягання Ван-дер-Ваальса. Відповідно до рис. 1.9 та 1.10 область стійкості напівфабрикату хромованого дублення обмежена значеннями pH 2,0–7,0. За цими межами відбувається роздублювання дерми.

Відповідно до [56] такі явища, як перезарядження поверхні та значні

зміщення ІЕТ і ТНЗ зумовлені специфічною адсорбцією йонів. Напрямок зсуву вказує на знак йону, який адсорбується переважно специфічно. Якщо це аніон, то $\Delta\text{ТНЗ}$ має позитивний знак, а $\Delta\text{ІЕТ}$ — негативний. За адсорбування катіону знаки змінюються. Відповідно до дерми, для якої потенціалвизначними йонами є H^+ і OH^- та які визначають величини її ІЕТ і ТНЗ в умовах відсутності специфічної адсорбції, ІЕТ та ТНЗ збігаються. Однак при дубленні голини гідроксохромові катіони адсорбуються специфічно, а аніони SO_4^{2-} — тільки неспецифічно за рахунок електростатичних сил. У такій ситуації комплексні катіони хрому накопичуються на поверхні доступних СЕК і сильно впливають на рівновагу йонів H^+ і OH^- при визначенні ТНЗ до адсорбції йонів хрому $\Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{OH}^-}$, а після адсорбції $\Gamma_{\text{H}^+} < \Gamma_{\text{OH}^-}$, тому що адсорбція гідроксилів OH^- збільшується, а протонів H^+ зменшується під впливом

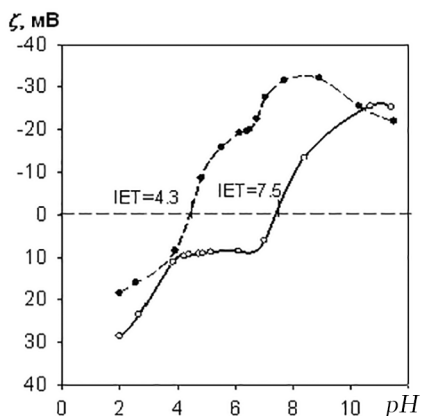


Рис. 1.8. Залежність ζ -потенціалу голини (1) і напівфабрикату хромового дублення (2) від pH -системи при сталій йонній силі фоновому розчину KCl 0,01М

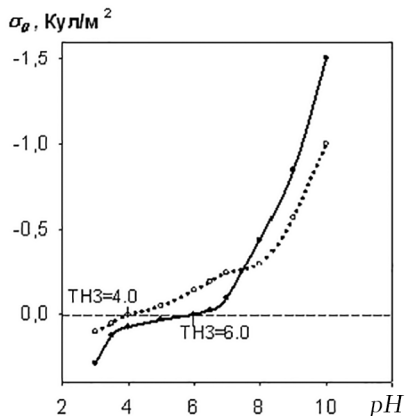


Рис. 1.9. Залежність щільності поверхневого заряду σ_0 голини (1) та напівфабрикату хромового дублення (2) від pH -системи

позитивного заряду катіону хрому. Для поновлення умови ТНЗ ($G_H^+ = G_{OH^-}$) необхідно підвищити концентрацію H^+ -іонів у відповідному об'ємі. Отже, після хромового дублення ТНЗ зміщується в кислу область (рис. 1.8 та 1.9).

У результаті специфічної адсорбції гідроксохромових катіонів ζ -потенціал стає більш електропозитивним, а ІЕТ дерми хромового дублення може бути досягнута завдяки адсорбції більшої кількості гідроксил OH^- -іонів. Отже, ІЕТ дерми після хромового дублення катіонними комплексами хрому зміщується в лужну зону (рис. 1.8). Подібна тенденція відтворюється і за специфічної адсорбції аніонів, що характерно для технологічних процесів рідинного оздоблення негативно зарядженими частинками — додублювання, наповнювання, фарбування та жирування напівфабрикату. У табл. 1.6 подано комплексне оцінювання змін кислотно-основних властивостей колагену дерми відповідно до виду її технологічного оброблення. Найбільші зарядові зміни спостерігаються для голини та хромового напівфабрикату.

Таблиця 1.6

Значення рН ізоелектричної точки і точки нульового заряду дерми на різних технологічних етапах

Дерма		Значення рН в	
		ТНЗ	ІЕТ
Сировина		6,5	
Напівфа- брикат	зневолошений	6,0	4,3
	хромового дублення	3,8	7,5
	нейтралізований	4,0	5,2
	додублений органічними сполуками	4,5	4,8
	мінерального наповнювання	5,0	4,3
	фарбований	5,0	3,3
	емульсійного жирування	4,5	3,8

Передбачена технологією виробництва шкіри нейтралізація напівфабрикату хромового дублення сприяє подальшому зміцненню зв'язків фіксованих хромових комплексів та їхньому видозмінюванню через витіснення із внутрішньої сфери кислотних залишків функціональними групами колагену і входження у комплекс аніонних залишків нейтралізувальних агентів, у тому числі гідроксильних груп. Саме додатковим входженням при нейтралізації $COOH$ -груп колагену у внутрішню сферу хромових комплексів і пояснюється ефект зміцнення ТНЗ нейтралізованого напівфабрикату до pH 4,0, а щільність дерми за підвищення $pH > 7$ зменшується (рис. 1.10). Ступінь нейтралізації має позитивне значення для подальших процесів рідинного оздоблення і визначає якість готової шкіри. На відміну від змін електроповерхневих характеристик голини, які призводять до структурних перетворень білка, причина

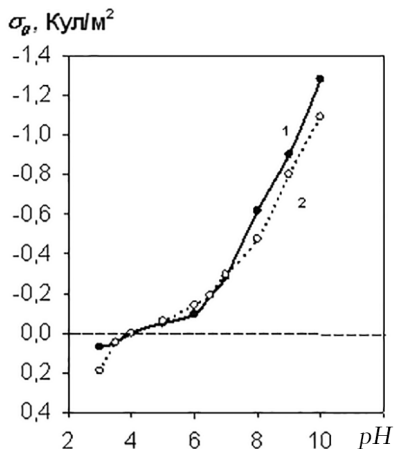


Рис. 1.10. Залежність щільності поверхневого заряду σ_0 напівфабрикату хромового дублення (1) та нейтралізованого (2) від pH -середовища

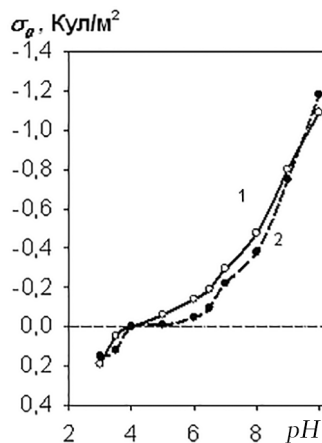


Рис. 1.11. Залежність щільності поверхневого заряду напівфабрикату σ_0 нейтралізованого (1) та дубленого органічними сполуками (2) від pH -середовища

зміщення ТНЗ напівфабрикату хромового дублення за подальших процесів рідинного оздоблення пов'язана зі специфічною адсорбцією аніонів у щільній частині подвійного електричного шару (шар Штерна).

Подальші процеси рідинного оздоблення напівфабрикату чинять менший вплив на зміну кислотно-основних властивостей колагену і його електрохімічний характер, але більшою мірою спрямовані на його об'ємне формування, тому передбачають використання таких хімічних матеріалів, які забезпечували б фіксацію пористості, наповнення структури, підвищення щільності лицьового шару. Вплив органічних дубителів аніонної природи на перетворення дерми під час традиційного органічного додублювання супроводжується зміщенням ТНЗ нейтралізованого напівфабрикату з pH від 4,0 до 4,5 (рис. 1.11). При цьому характерним є зниження практично в два рази щільності заряду дерми по всій області pH , що позитивно впливає на якість дифузії хімічних сполук за подальших процесів рідинного оздоблення.

Загальними завданнями наповнення напівфабрикату є: вирівнювання товщини і щільності шкіри за топографічними ділянками, підвищення стійкості матеріалу до зовнішніх впливів та формування об'ємної структури дерми. Через схожість ефектів, що досягають після дії органічними дубителями, на практиці для наповнювання застосовують рослинні та синтетичні дубителі. При цьому процес наповнювання виконують диференційовано залежно від цільового призначення шкіряного матеріалу.

Під час виробництва шкір із природною лицьовою поверхнею застосовують двофазне додублювання. На першій фазі використовують синтетичні дубителі, які надають поверхні ніжності, щільності та здатності рівномірно зафарбовуватися. Друга фаза пов'язана з використанням танідного дублення,

що якісно наповнює і підвищує об'ємний вихід готової шкіри. Відповідно до колоїдно-хімічних змін синтетичні дубителі знижують позитивний заряд дерми, що попереджає зв'язування танідів дермою на лицьовій та бахтарм'яній поверхнях і сприяє дифузії останніх в об'єм структури.

У сучасному шкіряному виробництві як наповнювачі широко використовують водорозчинні полімери. На відміну від водних дисперсій полімерів, які знижують гідрофільність шкіряного матеріалу, його гігієнічні властивості, вихід площі [56], водорозчинні полімери можуть хімічно взаємодіяти з колагеном, утворювати додаткові поперечні зшивки типу «білок-полімер-білок» чи «білок-полімер-дубитель-білок» і таким чином структурувати та наповнювати дерму. Серед найбільш поширених полімерних наповнювачів стійкість дерми до усадки за висушування підвищують акрилати, які при зберіганні матеріалу запобігають його пересиханню і зниженню міцності. Однак особливий вплив на формування структури дерми чинять мінеральні наповнювачі, якими є модифіковані дисперсії монтморилоніту. Саме їх застосування супроводжується одночасно багатьма позитивними ефектами, які проявляються в підвищенні об'ємного виходу дерми та полягають у:

- зворотному структуруванні в результаті наповнювання;
- запобіганні склеюванню мікроструктури дерми завдяки екрануванню активних центрів поверхні структурних елементів;
- демпферному ефекті фіксованих дермою частинок ММТ при деформації та висушуванні напівфабрикату, який забезпечує фіксацію, збереження пористості та оптимального кута нахилу колагенових пучків, що запобігає усадці структури.

Унаслідок наповнювання й екранування активних центрів структурних елементів дерми відбувається зменшення щільності поверхневого заряду дерми (рис. 1.12, 1.13) та вирівнювання електрохімічних властивостей напівфабрикату: $pH_{\text{ІЕТ}} \approx pH_{\text{ТНЗ}} \approx 4,3-5,0$ (табл. 1.6). Водночас органічне додублювання і наповнювання напівфабрикату хромового дублення негативно зарядженими частинками монтморилоніту супроводжуються зміною його позитивного заряду та ζ -потенціалу на негативний (рис. 1.14) у широкому інтервалі pH . При цьому зміщується ІЕТ хромового напівфабрикату від pH 7,5 до 4,3, що в подальшому сприяє якіснішому його фарбуванню і жируванню [57].

Отже, у процесах додублювання та наповнювання відбувається зміщення ІЕТ напівфабрикату в область більш низьких значень pH , що у подальшому призведе до зменшення ступеня зв'язування аніонних барвників структурою дерми і сприятиме

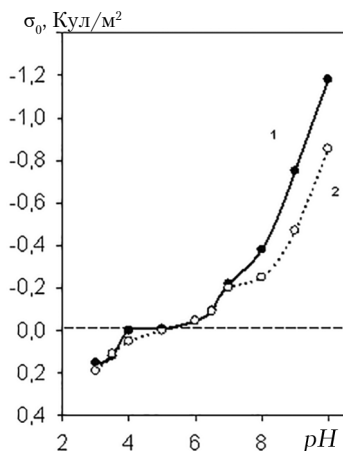


Рис. 1.12. Залежність щільності поверхневого заряду напівфабрикату органічного додублювання (1) і наповненого (2) від pH -середовища σ_0

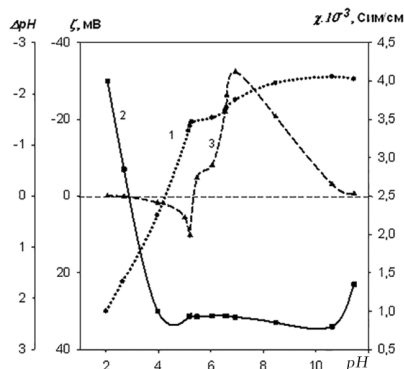


Рис. 1.13. Залежність ζ -потенціалу (1), питомої електропровідності (2) та щільності поверхневого заряду напівфабрикату σ_0 (3) наповненого при сталій іонній силі КСl 0,01М від pH -середовища

дифузії барвника в об'єм дерми. У зв'язку з цим фарбування напівфабрикату необхідно починати за pH розчину, близькому до pH ІЕТ, а для фіксації барвника знижувати pH до заданих електрохімічних характеристик колагену дерми. При фарбуванні напівфабрикату хромового дублення кислотними барвниками pH розчину підтримують у межах 4,5–5,0.

Під час традиційного фарбування аніонними барвниками, зокрема прямим чорним, сильно змінюються електрохімічні властивості колагену дерми (рис. 1.15). При цьому ІЕТ фарбованого напівфабрикату зміщується в кислу область до pH 3,25, а ТНЗ — до pH 5,0. Крім того, зростає величина негативного ζ -потенціалу. Усі зарядові ефекти зумовлені специфічною адсорбцією аніонів барвника на поверхні елементів колагенової структури.

На завершальній стадії традиційного рідинного оздоблення напівфабрикату — емульсійному жируванні частинки

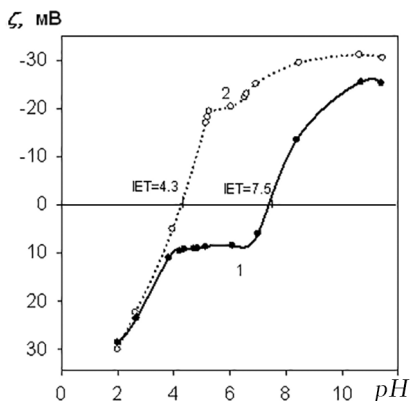


Рис. 1.14. Залежність ζ -потенціалу напівфабрикату хромового дублення (1) і наповненого монтморилонітом (2) від pH -середовища

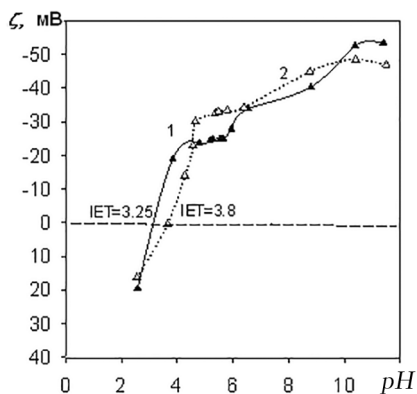


Рис. 1.15. Залежність ζ -потенціалу напівфабрикату хромового дублення (1) і наповненого монтморилонітом (2) від pH -середовища

жирувальної емульсії дифундують в об'єм дерми, а після її розшарування — адсорбуються структурними елементами. Поглинання жирувальних речовин напівфабрикатом та їх розподілення в об'ємі дерми залежить, як правило, від хімічної природи, електрохімічних властивостей та агрегативної стійкості жирувальної емульсії, способу дублення і характеру попередніх технологічних процесів [26]. Особливе значення при цьому має заряд та ζ -потенціал дерми, що спричинено її попереднім обробленням. Чим менша різниця ζ -потенціалу між поверхнею СЕК та частинками жирувальної емульсії, тим глибше в об'єм напівфабрикату здатні дифундувати жирувальні речовини.

Для глибокої дифузії та підвищення рівномірності розподілу жирувальних речовин у напівфабрикаті важливо виконувати його оброблення за pH , наближених до значень pH ІЕТ, який набула дерма в результаті попереднього оброблення. При цьому вплив жирування напівфабрикату на електроповерхневі властивості колагену (табл. 1.6, рис. 1.16) полягає в зміщенні ТНЗ у кислу область від

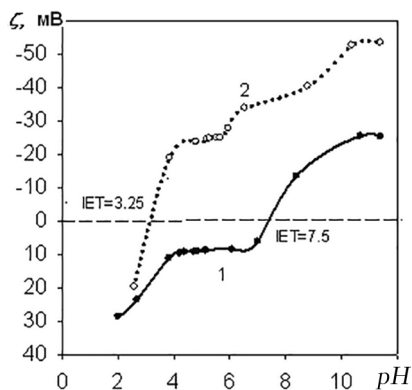


Рис. 1.16. Залежність ζ -потенціалу напівфабрикату фарбованого (1) та жированого (2) від pH -середовища

зміщенні ТНЗ у кислу область від pH 5,0 до 4,5, а ІЕТ — до pH 3,8, що зумовлено взаємодією сульфогруп жирувального матеріалу з дермою, відповідним зростанням лужної ємності колагену й посиленням негативного заряду і ζ -потенціалу напівфабрикату.

Порівнянням залежностей $\sigma_0 = f(pH)$ для сітчастого та сосочкового шарів дерми виявлено деякі відмінності в їхньому електрохімічному стані. Із рис. 1.17 видно, що

практично після всіх оброблень криві залежностей $\sigma_0 = f(pH)$ для сітчастого шару як у кислому, так і в лужному середовищах характеризуються більшою інтенсивністю порівняно з кривими для сосочкового шару. Такий стан дерми визначається різною доступністю структури для частинок хімічних сполук, що зумовлює різні швидкість і рівень ефективності того чи того технологічного процесу.

Загальні залежності електроповерхневих властивостей колагену, які наведені на pH -залежностях щільності заряду та ζ -потенціалу під час технологічних процесів (рис. 1.18, 1.19), дали змогу виявити закономірне зменшення щільності поверхневого заряду дерми як у кислому, так і в лужному середовищах, та поступове зміщення кривих у зону вищих pH . Отже, ураховуючи факт можливого роздублювання структури за $3 > pH > 7$ [3, 29], очевидно, що з кожним процесом рідинного оздоблення, зокрема після наповнення, відбувається поступове зростання стійкості структури напівфабрикату до впливів зовнішніх чинників.

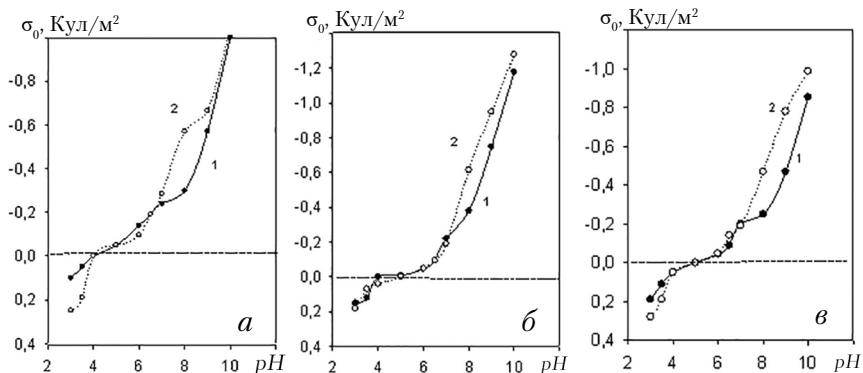


Рис. 1.17. Залежність щільності поверхневого заряду від pH -середовища напівфабрикату: хромового дублення (*а*), органічного додублювання (*б*), наповненого монтморилонітом (*в*) для шару дерми 1 — сосочкового, 2 — сітчастого

Виконані відповідно до основ електроповерхневих явищ та теорії стійкості колоїдних систем дослідження електрохімічних і структурно-сорбційних властивостей колагену дерми на основних технологічних етапах дають змогу визначати оптимальні параметри щодо ефективної дифузії та фіксації хімічних речовин у структурі колагену. Слабозаряджений стан колагенової структури і зони низької щільності поверхневого заряду для кожного виду напівфабрикату визначають межі pH для ефективної дифузії та розподілу частинок хімічних сполук в об'ємі дерми. Значення pH ІЕТ та зони позитивної та негативної зарядженості дерми вказують на спорідненість структури колагену до взаємодій із відповідними хімічними сполуками, чим прогнозують їхню ефективну дифузію або хімічну фіксацію. Ураховуючи встанов-

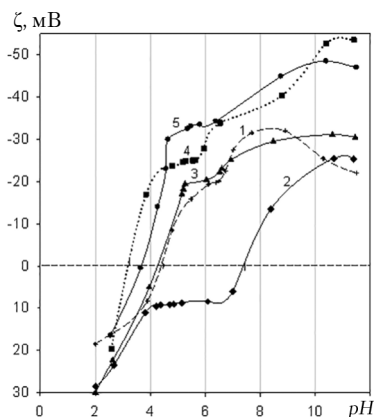


Рис. 1.18. Залежність ζ -потенціалу дерми від pH -середовища:
 1 — голина; напівфабрикат
 2 — хромового дублення;
 3 — наповнений монтморилонітом;
 4 — фарбований;
 5 — жирований

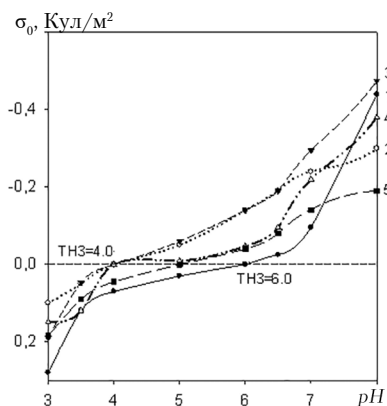


Рис. 1.19. Залежність щільності поверхневого заряду σ_0 дерми від pH -середовища напівфабрикату: 1 — зневолошеного; 2 — хромового дублення; 3 — нейтралізованого; 4 — додубленого органічними сполуками; 5 — наповненого монтморилонітом

лені зміни електрохімічних властивостей напівфабрикату, які визначають використанням відповідних хімічних матеріалів, можна прогнозувати і регулювати перебіг технологічних оброблень дерми при виробництві шкіряного матеріалу.

1.3. Структурні перетворення сировини в технологічних процесах

Протягом формування шкіряних і хутрових матеріалів колаген і кератин зазнають дії реагентів різної хімічної активності з різними розмірами молекул. Особлива роль у трансформації колагенової структури дерми належить процесам підготовки, які охоплюють її обводнення, розволокнення і видалення розчинних білків та інших неколагенових складових шкіри в результаті хімічної дії лужних реагентів, ферментів і кислот [58].

На першій стадії технологічного процесу консервована сировина підлягає обробленню водними розчинами електролітів. Водночас реагенти з мінімальними розмірами молекул легко дифундують у гідрофільну дерму, що містить як розчинні, так і нерозчинні у воді компоненти. У результаті початкового оброблення дерма шкір тварин за вмістом води наближається до парного стану, із неї видаляють спочатку розчинні білки, а потім під впливом лужного чи кислотного розчину — вуглеводневі, жирові речовини тощо. Одночасно лужний розчин здатний руйнувати кератин волосу, а у разі тривалої дії на нього кислотного-сольового розчину помітні зміни не спостерігаються.

Під час взаємодії колагену з водним розчином реагентів відбувається гідратація його макромолекул. При цьому значно та практично лінійно збільшуються міжмолекулярні відстані (рис. 1.20) [9, 12] в досліджуваному інтервалі обводнення

дерми. Збільшення вологи в її колагені супроводжується приростом площі поперечного перерізу фібрил за збереження площі поперечного перерізу молекул. Так, за незмінної довжини мікрофібрил і 60 % вологості площа перерізу фібрил зростає з $7,85 \times 10^3$ до $31,4 \times 10^3$ nm^2 , при цьому міжмолекулярні проміжки збільшуються до 0,6–0,8 нм, а міжмікрофібрилярні — до 2,74 нм. Тобто водні розчини реагентів активно впливають на структуру колагену, зокрема, на мікрофібрилярному рівні. У такий спосіб з'являються умови для дифузії та ефективної взаємодії реагентів більших розмірів молекул.

Збільшенню міжструктурних відстаней у колагені дерми сприяє кислотно-сольове оброблення, за якого відбувається часткова дегідратація поліпептидних ланцюгів макромолекул і зростання міжмолекулярних проміжків, що супроводжується підвищенням доступності функціональних груп колагену до взаємодії з реагентами. На відміну від колагену, тривале

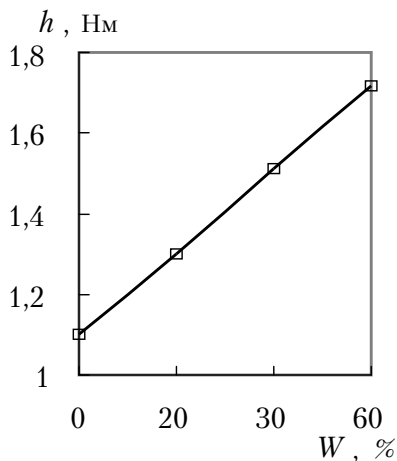


Рис. 1.20. Залежність відстані між молекулами від вмісту води в колагені

кислотно-сольове оброблення кератину, яке потрібне для видалення вуглеводневих сполук із дерми хутрової сировини, незначно змінює структуру волосяного покриву. У разі шкіряної сировини рафінація колагену дерми відбувається під час тривалого лужного оброблення.

Особливості структурних перетворень колагену дерми спостерігають на прикладі шкур бичини мокросоленого консервування, які мають найрівномірнішу структуру по топографічних ділянках.

Комплексні дослідження зміни мікроструктури і сорбційних характеристик як поглинання водяної пари, так і води напів-фабрикатом під час формування голини і шкіри [59] дають змогу виявити особливості звільнення структури колагену дерми від неколагенових утворень та їх заміну на кластерні водні розчини [58, 60] хімічних реагентів. Завдяки цьому сира шкура після відмочування має консолідовану волокнисту структуру, окремі волокна якої об'єднані в пучки, між якими є порожнини, заповнені технологічним розчином (рис. 1.21а) [27]. Це відображено в зміні величини сумарної капілярної вологості з 81,0 до 109 % (табл. 1.7). На першому технологічному

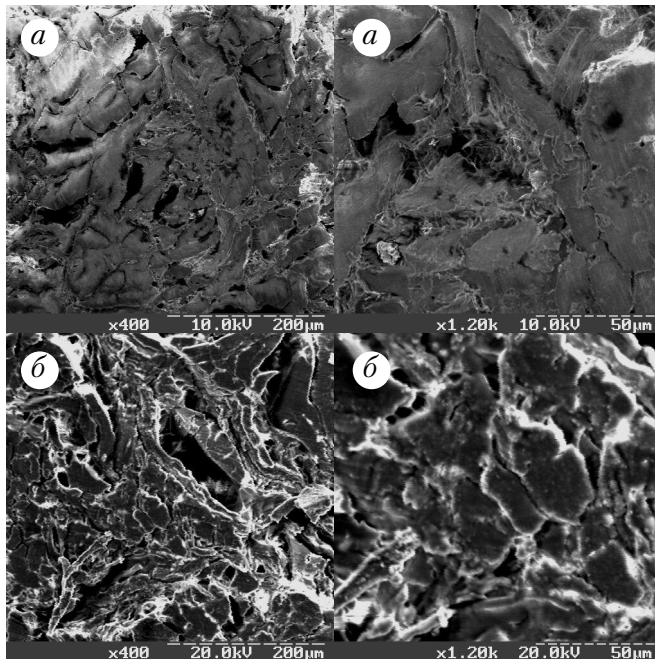


Рис. 1.21. Електронно-мікроскопічні зображення поперечного перерізу шкіри після відмочування (а) і лужного оброблення (б)

етапі формування шкіри кластерну воду витісняють відповідні хімічні реагенти. Унаслідок такого механізму формування голини і шкіри досягають високої швидкості дифузії та відповідного скорочення тривалості відмочувально-зольних процесів. Під дією зольного розчину структура дерми змінюється (рис. 1.21б) внаслідок тимчасового структурування і утворення кальцієво-колагенових комплексів, що виражено руйнуванням поліпептидних зв'язків між ланцюгами та утворенням нових поперечних зв'язків за участю йонів кальцію.

Таблиця 1.7

Сорбційні властивості напівфабрикату на різних технологічних етапах оброблення сировини

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

Під час подальшого знезолування-м'якшення зі структури дерми виділяються зольні реагенти, мукополісахариди і зменшується вміст води. Такі зміни показано на рис. 1.22а у вигляді чітко окреслених пучків волокон та збільшених проміжків між ними. Під дією кислотно-сольового оброблення відбувається подальше зневоднювання фібрилярної структури дерми, що зафіксовано при хімічному структуруванні ГСХК у процесі дублення (рис. 1.22б). У цьому разі добре виявляються елементарні волокна колагену дерми розмірами в межах двох мкм, які утворюють стабілізовану капілярно-пористу структуру.

Можливі утворення хімічних зв'язків за участю ГСХК за їх взаємодії з макромолекулами колагену в об'ємі 1D ділянки мікрофібрили наведені на рис. 1.23 [9], де пунктирними лініями показано можливі взаємодії між найбільш активними карбоксильними групами макромолекул колагену і гідроксо-сульфатохромовими комплексами (ГСХК) із розміром молекул 0,7 нм (рис. 1.24) [61]. При цьому можливі утворення зв'язків трьох типів, які містяться між:

- сусідніми поліпептидними спіралями, тріади амінокислотних залишків яких розташовані на одному чи сусідніх рівнях (першого);

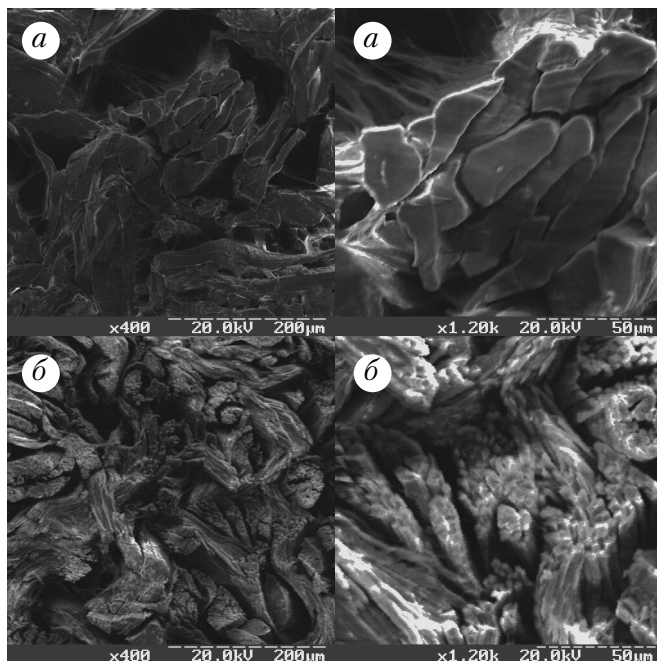


Рис. 1.22. Електронномікроскопічні зображення поперечного перерізу напівфабрикату після м'якшення (а) і дублення (б)

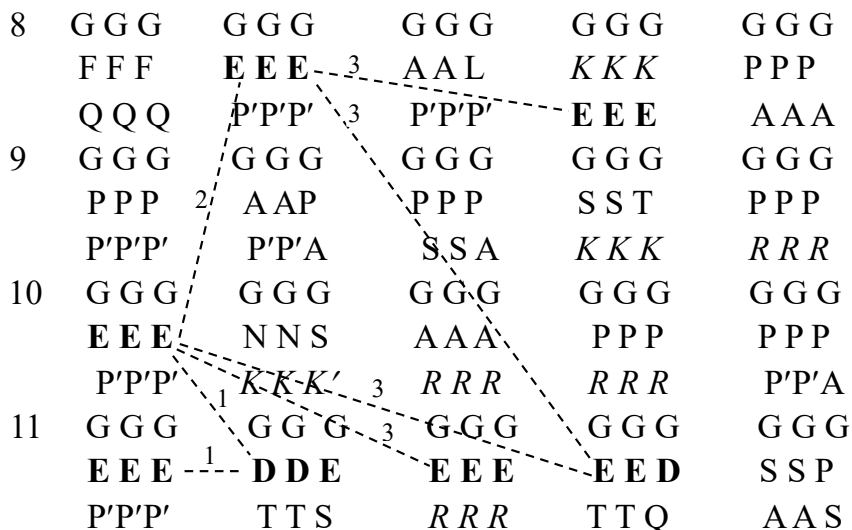


Рис. 1.23. Можливі взаємодії ГСХК з активними групами мікрофібрили

- амінокислотними залишками, що належать сусіднім поліпептидним спіралям, але знаходяться через одну-три тріади (другого);
- амінокислотними залишками, розташованими через поліпептидну спіраль на одному рівні та через одну чи дві тріади (третього).

Розраховані відстані між йонізованими карбоксильними групами макромолекул залежно від типів зв'язків та їхньої кількості в об'ємі 1D ділянки мікрофібрили наведено в табл. 1.8 [9].

Як видно з таблиці, кількість активних центрів макромолекул колагену, які доступні діядерним ГСХК, до взаємодії з карбоксильними групами на першій стадії стабілізації структури колагену в їхньому еквівалентному співвідношенні до атома хрому (III) дорівнює 61 % загальної кількості йонізо-

ваних карбоксильних груп у 1D-об'ємі мікрофібрили — 226, із якими можуть провзаємодіяти всього 113 комплексів хрому (III).

На другій стадії стабілізації структури колагену розміри ГСХК зростають унаслідок їхнього гідролізу за підлговування середовища. При цьому між катіонами хрому (III) утворюються гідроксомісточки та їм стають доступні карбоксильні групи, які розташовані на відстані трьох- і чотирьохядерних комплексів, що будуть взаємодіяти за допомогою утворення зв'язків другого типу. За таким типом зв'язку можуть почати взаємодіяти 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 та на поверхні мікрофібрил, сульфатогрупи продовжують відтіснятися з ближньої сфери хрому і заміщуватися гідроксозв'язками, що сприяє утворенню міжструктурних зв'язків третього типу. При цьому, як показують розрахунки, за умови 100 % участі

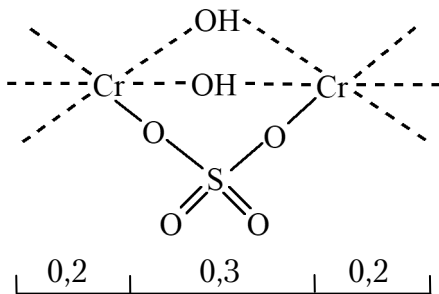


Рис. 1.24. Структура і розміри, нм, гідроксосульфатохромових комплексів

Таблиця 1.8

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

у взаємодії карбоксильних груп колагену та 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 збільшується.

Експериментальні дослідження гідротермічної стійкості недвоєної голини, обробленої ГСХК із додаванням після кислотно-сольового оброблення 0,4% електролітостійкої емульсії, свідчать (табл. 1.9), що вміст ОСХ у колагені в перерахунку на Cr_2O_3 –3,5% достатній для досягнення температури зварювання є вищим за 100 °С. В умовах експерименту в досліджених межах зі зниженням основності вміст ОСХ у 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.

Отже, аналізування взаємодії ОСХ із колагеном показує, що майже всі карбоксильні групи у структурі колагену дерми сприятливо розташовані для взаємодії з гідроксосульфохромовими комплексами. Причому їхня більша частина доступна

Таблиця 1.9

**Зміна гідротермічної стійкості колагену
під впливом ГСХК**

Витрата ГСХК		Уміст Cr_2O_3 , % сухого залишку	Гідротермічна стійкість колагену дерми, °С		
Cr_2O_3 , % маси голини	основні- стю, %		після стабілі- зації	через 12 год	після струган- ня
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

на першій стадії взаємодії з діядерними ГСХК. Решта карбоксильних груп макромолекул колагену можуть з'єднуватися комплексами хрому (III) вищої ядерності на другій стадії стабілізації його структури зв'язками другого і третього типів.

Таким чином, як колаген, так і кератин завдяки наявності функціональних груп кислотного та основного характеру мають потенційну здатність до взаємодії з різними реагентами. Однак для її реалізації потрібно створювати відповідні технологічні умови завдяки підготовці колагенової та кератинової структур сировини з метою доступності активних груп білків до відповідних реагентів для ефективного проведення подальших технологічних процесів. Оскільки у технологіях перероблення шкіряної та хутрової сировини колаген має більш мобільну структурну організацію, то він виявляє підвищену активність і варіювання комплексу експлуатаційних властивостей шкіряних матеріалів різного призначення. Розрахунки доступності функціональних груп макромолекул колагену після рафінізації дерми свідчать, що активні групи сприятливо розташовані та потенційно доступні для хімічних реагентів. Зокрема, відстані між групами кислотного і основного характеру в мікрофібрилах забезпечують доступність і ефективну взаємодію колагену з гідроксо-сульфатохромовими комплексами. Розробляючи нові технології з ефективним проведенням колоїдно-хімічних процесів, потрібно враховувати особливості структури колагену і кератину, доступність та активність функціональних груп макромолекул до хімічних реагентів, цілеспрямоване регулювання режимом технологічних процесів для їхнього прогнозування у виробництві шкіряних і хутрових матеріалів.

Ураховуючи переваги кожного виду дубителя, доцільно поєднати в технологіях кілька способів дублення, аби отримати шкіри високої якості [15]. Застосування хромового дублення надає шкірам високої зносостійкості, термостійкості;

танідів — пластичності, товщини; цирконієвих дубителів — щільності та міцності; альдегідів — м'якості та потостійкості [38]. У зв'язку з цим у практиці шкіряного виробництва розповсюджене хром-танідне, хром-синтан-танідне, хром-титан-синтанове дублення тощо [39]. За органічного і мінерального дублення загальна пористість напівфабрикату порівняно з сировиною підвищується [20, 40], що пов'язано з утворенням дрібних пор, а також із появою закритих пор. Застосування хромового дублення напівфабрикату супроводжується зростанням його пористості завдяки утворенню пор ширшого діапазону. Імовірно, сполукам хрому доступні дрібніші структурні елементи дерми [61], а структуруюча дія солей хрому зменшує також кількість пор крупних розмірів. При цьому сильний вплив на характер формування структури дубленого напівфабрикату мають вид та витрати дубителя [26, 62]. Основна частина пористої структури шкіри формується за його витрат у кількості 0,5% Cr_2O_3 . При цьому з'являються пори діаметром $(10-20)10^3$ нм, спостерігається значна кількість пор діаметром $(0,1-5)10^3$ нм. Остаточний стан пористої структури шкіри хромового дублення формується за витрат дубителя в 1,5–2,0% маси голини.

За використання дубителів органічної природи зі значно більшими розмірами частинок, які мають меншу дифундуючу здатність порівняно з ГСХК [59], процес структурування відбувається на мікрофібрилярному рівні та проявляються ефективні взаємодії з колагеном у порах більших розмірів (рис. 1.25) [63]. Безхромові способи дублення з витратами альдегідних сполук 9% маси голини забезпечують повне формування пористої структури дерми з основним об'ємом пор діаметрами $(5-20)\times 10^3$ нм і $(0,5-2)\times 10^3$ нм. Подальше збільшення витрат дубителя до 12% не супроводжують значні зміни пористої структури, за винятком зменшення доли пор

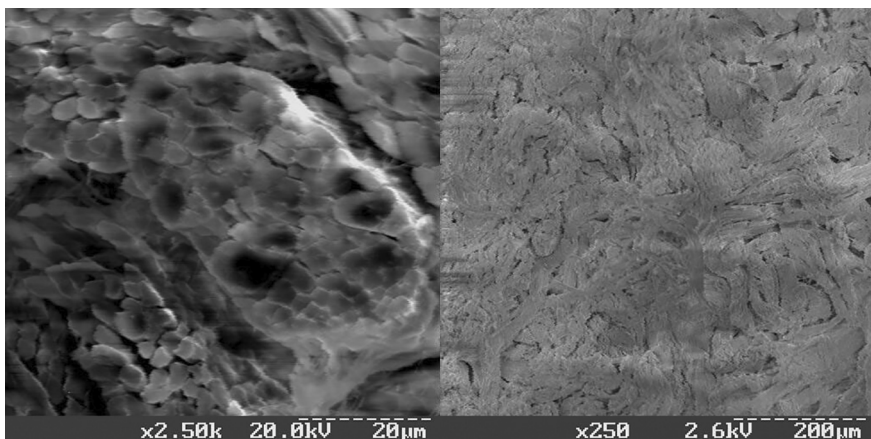


Рис. 1.25. Електронно-мікроскопічні зображення поперечного перерізу дерми шкіри після синтанно-танінного дублення

діаметром $(20-100) \times 10^3$ нм. Напівфабрикат безхромового дублення можна розглядати як крупнопористий. Із цим пов'язана поява об'ємних дефектів (пухлинуватості та пухкості) такого оброблення. Ураховуючи особливості пористої структури шкіри безхромового дублення, необхідно скоригувати наступні способи оздоблення напівфабрикату з метою отримання еластичних і м'яких шкір [46]. До того ж, шкіри альдегідного дублення характеризуються меншою товщиною. За фізико-механічними властивостями шкіри глутарового дублення мають високу потовстійкість, стійкість до дії лугів, м'якість та еластичність.

У шкірах танінного дублення капілярна конденсація парів вища, ніж у шкірах хромового дублення [30] завдяки більшій кількості вузьких пор. Наявність у капілярах значної кількості конденсованої води сильно впливає на механічні властивості напівфабрикату, оскільки вода, яка заповнює пори відповідних структурних елементів, відіграє роль пластифікатора дерми

[20]. Для танідів характерні не тільки хімічна взаємодія з активними групами колагену дерми, а й об'ємне відкладання в макропорах структури напівфабрикату [4]. У результаті цього ефекту шкіра набуває важливих властивостей — більшої товщини, пластичності тощо.

У випадку дублення збільшується середній кут нахилу пучків волокон повітряно-сухої шкіри до її поверхні, його збільшення на 4° викликає усадку близько 8% [23]. Зменшення довжини волокон на 5,9–6,4% при середньому куті нахилу 38° призводить до втрати площі напівфабрикату на 10%. Зміна мікроструктури зумовлює формування об'єму дерми, кількісною характеристикою якого є зміна пористості або співвідношення пор до загального об'єму шкіри.

Важливу роль у формуванні властивостей шкіри відіграє наповнювання-додублювання, завдяки якому фіксують пористу структуру готової шкіри [4]. При цьому спостерігається сильне зменшення кількості крупних пор. Якщо у процесі дублення фіксують пори меншого розміру з діаметром $(0,6-0,8)10^3$ нм, то при наповнюванні відбувається в першу чергу фіксація більших пор з $d > 1 \times 10^3$ нм [25, 65–67]. Водночас максимума розподілу пор за діаметрами зміщуються у сторону мікропор, що свідчить про вирівнювання пористості шкіри за топографічними ділянками. Такий розподіл пор центральної частини та її периферійних ділянок спостерігається у шкірах комбінованого способу дублення при застосуванні мінеральних і рослинних дубителів. Наступні процеси жирування та фарбування напівфабрикату супроводжує зменшення пористості колагенової структури, що сильно впливає на гігієнічні властивості готових шкір [27]. Закриття наскрізних пор покривними плівками за оздоблювання лицьової поверхні шкіри призводить до зниження їх повітро- і паропроникності.

Важливою характеристикою формування структури шкіри є об'ємний вихід, який визначають за хімічним складом, розміром частинок дубителя та способом дублення. При цьому рівень фіксації структури дерми відображено здебільшого у виході шкіри за площею. Широкий діапазон об'ємного виходу (143–400 см³/100 г колагену [68]) свідчить про значний вплив рівня структури дерми, на якому взаємодіють дубитель із колагеном. Показники пористості пов'язані також із фізико-хімічними властивостями шкіри [48, 49]. Для ділянки поли характерна більша пористість макроструктури порівняно з центральною (чепрачною). Це свідчить про меншу щільність упакування структурних елементів колагену поли і проявляється в зменшенні межі міцності та збільшенні видовження порівняно з чепраком. Співвідношення межі міцності та видовження у поздовжньому і поперечному напрямках має неоднакові значення, що підтверджує рівень орієнтації переплетених елементів волокнистої структури дерми. Це зумовлює менший приріст товщини периферійних ділянок шкіри, а нерівномірність товщини при цьому збільшується у міру того, як збільшується її площа.

Жирування напівфабрикату і наповнювання його дисперсіями полімерів сприяє підвищенню рівномірності товщини та фізико-механічних параметрів напівфабрикату. При цьому вирівнюються властивості по різних топографічним ділянкам шкіри [23]. Остаточне формування структури шкіри визначає її споживні властивості: жорсткість, пластичність, питому масу, гігієнічність і теплозахист — теплопровідність та сумарний тепловий опір [68]. На наступних стадіях дублення голини, додублювання і наповнювання напівфабрикату значно змінюється хімічний склад дерми, а також питома поверхня, пористість та розподіл об'єму пор за розмірами, взаємне розташування структурних елементів дерми.

Характер поетапних структурних перетворень колагену дерми, який спостерігають на електронно-мікроскопічних зображеннях відповідних зразків, корелює з особливостями зміни їхніх сорбційних характеристик (рис. 1.26 [69], табл. 1.8 [70]). Отримані ізотерми сорбції парів води на зразках залежно від попереднього оброблення напівфабрикату суттєво відрізняються, причому це стосується як їхньої форми, так і абсолютних величин вологовмісту. Водночас характер зміни форми кривих сорбції свідчить про широкий розподіл розмірів пор та порівняно високопористу структуру досліджуваних зразків, оскільки більша частина сорбованої води відповідає ділянці великих значень відносного тиску водяної пари, тобто капілярній конденсації.

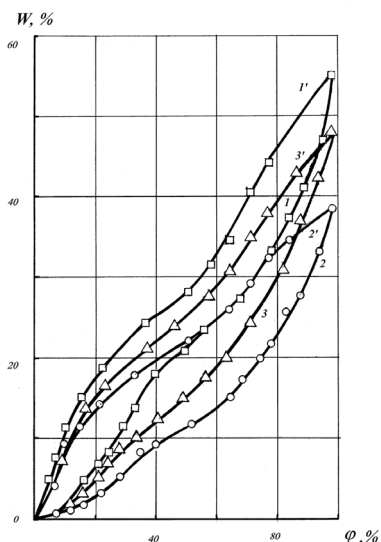


Рис. 1.26. Ізотерми сорбції (1–3) та десорбції (1'–3') водяної пари зразками напівфабрикату при 20 °С: після знезолування–м'якшення (1, 1'); хромового дублення і віджимання (2, 2'); лужного оброблення і міздріння (3, 3')

пор та порівняно високопористу структуру досліджуваних зразків, оскільки більша частина сорбованої води відповідає ділянці великих значень відносного тиску водяної пари, тобто капілярній конденсації.

На початку сорбції криві ізотерми мають лінійну залежність $W = f(\varphi)$ до $P/P_s = 0,1-0,2$. Криві десорбції утворюють гістерезис із 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 за десорбції їй відповідають набагато більші значення залишкової води (10,0–12,0%). Це може свідчити про високу гідрофільність внутрішньої структури колагену дерми на

різних стадіях технологічного оброблення, починаючи з відмоченої сировини.

Найбільші відмінності між зразками на ізотермах сорбції проявляються вже за низьких значень відносного тиску водяної пари і зберігаються до повного завершення процесу капілярної конденсації. Максимальна різниця в сорбції досягає 17,0 % між зразками дубленої дерми та знезоленої-м'якшеної голини, вологоємність якої становить 55,0 %. Це може зумовлювати зменшення концентрації гідрофільних груп унаслідок утворення сполук з участю діядерних ГСХК та йонізованих карбоксильних груп. Водночас отримані дані вологоємності дубленого напівфабрикату свідчать про високий ступінь гідрофільності досліджуваних зразків за відсутності жирових речовин, які залежно від їхнього хімічного складу могли б значно 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- та мікрофібрилярних зв'язків між аміно- і карбоксильними групами поліпептидних ланцюгів, що можуть спричинити зменшення сорбційної здатності напівфабрикату, а з іншого боку — утворюються комплексні сполуки кальцію з амінокислотними залишками макромолекул колагену, що супроводжує зменшення кількості адсорбованої води. Отримані дані свідчать про домінуючу роль другого процесу за лужного оброблення шкіряної сировини. Максимальне значення вологоємності знезоленого та м'якшеного напівфабрикату зумовлене зменшенням умісту хімічно зв'язаного кальцію у дермі внаслідок перетворення його комплексних сполук у розчинний стан під впливом надлишку знеболювального реагенту — сульфату амонію і частковим видаленням його зі структури. Крім того,

видалення залишків продуктів деструкції кератину із волосяних сумок, мукополісахаридів із міжфібрилярних проміжків через часткове руйнування порівняно слабких міжфібрилярних зв'язків також сприяє підвищенню гідрофільності та 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. 1.7), причому цей показник набуває максимального значення в разі знезоленого й м'якшеного напівфабрикату. За низького тиску водяної пари підвищена гідрофільність сировини не проявляється, проте вона спостерігається за його підвищення. Причиною цього можуть бути розклинювальні напруження в порах дерми, які зростають зі збільшенням сорбції водяної пари.

Отримані криві десорбції водяної пари зі зразків шкіряного напівфабрикату з використанням рівняння Кельвіна-Томсона уможливила визначення особливостей зміни пористої структури досліджуваного напівфабрикату в процесі його формування. Це виражено у формі та взаємному розташуванні інтегральних і диференціальних кривих розподілу пор за розмірами (рис. 1.27). Для всіх зразків напівфабрикату характерна наявність мікро-, супермікро- та мезопор із радіусами в інтервалі 0,25–8,0 нм, що вкорелюється з класифікацією, прийнятою ІУРАС, причому мікропори відповідають розмірам меншим, ніж 0,6–0,7 нм, супермікропори $0,7 < r < 1,5$ –1,6 нм та мезопори $1,6 < r < 50$ нм.

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

зменшується 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 технологічних стадіях його оброблення можуть свідчити результати термогравікалориметричних досліджень [59] десорбції води в критичних точках на кривій кінетики зміни температури зразка в ізотермічних умовах зневоднювання за 80 і 100 °С. Унаслідок проведених досліджень зразків напівфабрикату, відібраних на різних технологічних стадіях оброблення на відповідних кінетичних кривих у процесі послідовного зневоднювання, визначено наявність ділянок, які можуть відповідати різному стану води в напівфабрикаті та її зв'язку з колагеном (табл. 1.10). Обводнені зразки шкіряного

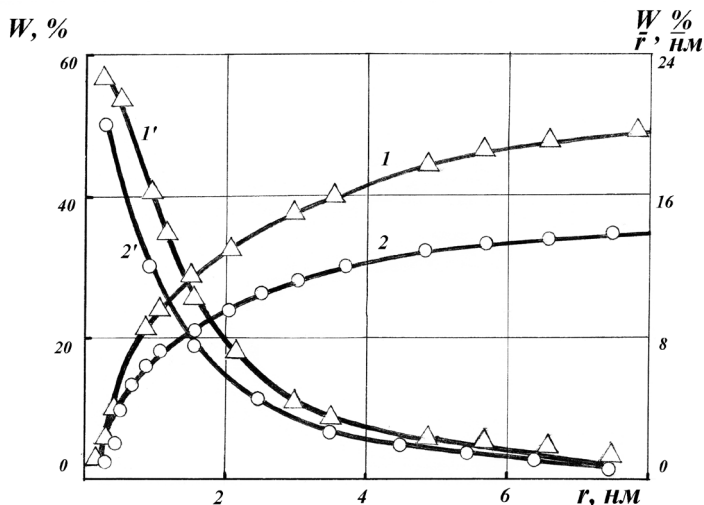


Рис. 1.27. Інтегральні (1, 2) й диференційні (1', 2') залежності десорбції водяної пари від радіуса капіляра шкіряного напівфабрикату: після знезолування-м'якшення (1); дублення-віджимання (2)

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

Як свідчать отримані експериментальні дані, характер змін в обводнених зразках напівфабрикату на послідовних стадіях його оброблення корелює з максимальними величинами сорбції водяної пари за значно більших значень для обводнених зразків. Відносне зростання об'єму води в мезо-, мікропорах для наповнених зразків зумовлене не тільки глибшим розпушенням фібрилярної структури колагену, а і можливим

Таблиця 1.10

Стан води в пористій структурі обводненого напівфабрикату на різних технологічних стадіях

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

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

утворенням щільнішого зовнішнього шару структури, через який видаляється вода. У цьому випадку і співвідношення капілярної води в макро- та мезо-, мікропорах є мінімальним (1,4 рази). У той час, як для зразків незолених і м'якшених таке співвідношення є максимальним та дорівнює 3,5/1,0. Це свідчить про надмірне обводнення голини при золінні, що супроводжує підвищене розпушування і відповідно потребує значної кількості наповнювальних матеріалів для попередження об'ємних дефектів готової шкіри. Адсорбційна вода, яка залишилась у структурі шкіряного напівфабрикату після видалення капілярної, має тенденцію до зниження її вмісту в його структурі у міру того, як він наближається до готової шкіри. Величини водопоглинання та сорбції ним водяної пари перебувають у кореляційній залежності для зразків напівфабрикату на різних стадіях технологічного процесу.

Таким чином, проведення низки технологічних процесів оброблення шкіряного напівфабрикату, спрямованих на розпушення фібрилярної структури дерми при золінні та її звільнення від неколагенових утворень, сприяє формуванню напівфабрикату і натурального матеріалу. При цьому об'єм мезопор колагену дерми зростає під час його зоління та подальшого 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 зменшується на 17%. У міру формування структури шкіряного матеріалу під час проведення технологічного процесу спостерігається спочатку зростання питомої поверхні та максимальної адсорбції водяної пари до постійного структурування дерми гідроксосульфатохромовими комплексами, а після дублення ці показники знижуються

відповідно на 26,0 і 31,0%. Ефект, який спостерігається, зумовлений двома процесами — розпушуванням структури колагену дерми при лужному обробленні шкіряної сировини та хімічним структуруванням напівфабрикату за домінуючої ролі першого процесу аж до дублення.

Криві розподілу пор за розмірами у шкіряному напівфабрикаті дали змогу визначити, 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 оброблення шкіряного напівфабрикату. При цьому співвідношення мезо- та 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%. Водночас дослідження десорбції води з напівфабрикату уможливило визначення її наявності в різних видах та їхнього співвідношення в капілярно-пористій структурі обводнених зразків. Під час формування шкіряного матеріалу співвідношення між капілярною водою в мезо- і мікропорах та вмістом води, які утворює полімолекулярний шар, зростає відповідно з 2,4/2,5/1,0 до 3,4–4,3/ 3,2–4,2/1,0 за зменшення 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 за максимального обводнення порівняно зі взаємодією з водяною парою. При цьому процес водопоглинання і віддавання води напівфабрикатом після дублення має зворотний характер. Абсолютні високі значення вологомісткості вказують на необхідні заміщення частини води макро- та мезопор хімічними матеріалами гідрофобної природи для отримання водостійкої структури матеріалу.

Література

1. Андреева О. А. Товарознавство шкіряно-хутрової сировини: навч. посіб. / О. А. Андреева, Г. В. Цеменко. — К.: Кондор, 2011. — 360, [1] с.

2. Хлудеев К. Д. Товароведение и экспертиза кожевенного сырья: Электронный ресурс / К. Д. Хлудеев, И. М. Гордиенко. — М.: КолосС, 2013. — 303 с. — Режим доступа: <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785953206204.html>

3. Михайлов А. Н. Химия и физика коллагена кожного покрова / А. Н. Михайлов. — М.: Легкая индустрия, 1980. — 232 с.

4. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів [у 2 ч.]: монографія, Ч. I / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук, В. П. Плаван та ін.; за ред. А. Г. Даниловича. — К.: Фенікс, 2011. — 437, [3] с.

5. Ramachandran G. N., Reddi A. H. Biochemistry of collagen. — N.-Y. and London: Plenum Press, 1976. — 536 p.

6. Heidemann E. Die gegenwärtigen Kenntnisse von Kollagen // Das Leder. — 1991. — Jg. 42. — № 2. — S. 21–36.

7. Analysis of the primary structure of collagen for the origins of molecular packing / D. J. S. Hulmes, A. Miller, D. A. D. Parry, K. A. Piez, J. Woodhead-Calloway // J. Mol. Biol. — 1973. — Vol. 79. — № 1. — P. 137–148.

8. Шерман С. А., Андрианов А. М., Ахрем А. А. Конформационный анализ и установление пространственной структуры белковых молекул. — Минск: Наука и техника, 1989. — 240 с.

9. 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.

10. 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.

11. Heidemann E. Eine erweiterte Theorie der kochfesten Gerbung, Lokalisation im Kollagen // Das Leder. — 1994. — № 1. — P. 2–12.

12. Heidermann E. Überlegungen, Wie die Massen von Gerbstoffen und Fetten in der Kollagenstruktur eingelagert werden // *Das Leder*. — 1995. — 46. — P. 149–154.

13. Brown E. Collagen — A natural scaffold for biology and engineering / E. Brown // *JALCA*. — 2009. — № 104. — P. 275–286.

14. Gelse K. Collagens — structure, function and biosynthesis / K. Gelse, E. Poschl, T. Aigner // *Adv. Drug Delivery Rev.* — 2003. — № 55. — P. 1531–1546.

15. Reich G. Collagen report. A Review about the present State / G. Reich // *Das Leder*. — 1995. — № 8. — P. 192–199.

16. Danylkovych A. Structural transformation of collagen containing raw materials under alkaline treatment / A. Danylkovych, V. Lishchul, A. Zhygotsky // *Chemistry and Chemical Technology*. — 2017. — Vol. 10. — P. 81–91.

17. IUPAC–IUB Commission in Biochemical Nomenclature. Abbreviations and Symbols for description of conformation of polypeptide chains // *Pure Appl. Chem.* — 1974. — Vol. 40. — P. 291–308.

18. Дубинин М. М. Поверхность и пористость адсорбентов / М. М. Дубинин // *Успехи химии*. — 1982. — № 7. — С. 1065–1074.

19. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. — М.: Мир, 1984. — 306 с.

20. Исследование пористости кожи / А. Е. Зельдина, Е. Ф. Кондратьков, К. М. Зурабян [и др.] // *Известия ВУЗов. ТЛП*. — 1974. — № 3. — С. 60–64.

21. Влияние метода дубления на капиллярно-пористую структуру и гигиенические свойства кож / Н. В. Умаленова, Д. С. Лычников, П. Н. Чернявский [и др.] // *Кожевенно-обувная промышленность*. — 1989. — № 5. — С. 45–47.

22. Чурсин В. И. Пористая структура кож бесхромового дубления / В. И. Чурсин // *Кожевенно-обувная промышленность*. — 1995. — № 1–2. — С. 36–38.

23. Кавказов Ю. Л. Тепло- и массообмен в технологии кожи и обуви / Ю. Л. Кавказов. — М.: Легкая индустрия, 1973. — 272 с.

24. Райх Г. Коллаген / Г. Райх; [перевод с нем. О. О. Баблюян, Л. П. Истранов]. — М.: Легкая индустрия. — 1969. — 327 с.

25. Об уменьшении степени кристалличности структуры коллагена в результате дублирования / Г.И. Кутянин, Л.С. Остащенко, Р.С. Уруджев [и др.] // Известия ВУЗов. ТЛП. — 1974. — № 2. — С. 60–64.

26. 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.

27. Ліщук В. І. Структурні перетворення колагену дерми під час формування голини та шкіри / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, О. Г. Жигоцький // Легка промисловість. — 2005. — № 4. — С. 51–54.

28. Данилкович А. Г. Ефективність використання колагену при його структуруванні / А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. — 2002. — № 1. — С. 182–185.

29. Михайлов А. Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки / А. Н. Михайлов. — М.: Легк. индустрия, 1971. — 528 с.

30. Михайлов А. Н. Химия дубящих веществ и процессов дублирования / А. Н. Михайлов. — М.: Гизлегпром. — 1955. — 794 с.

31. Исследование пористости кожи / А. Е. Зельдина, Е. Ф. Кондратьков, К. М. Зурабян [и др.] // Известия ВУЗов. ТЛП. — 1974. — № 3. — С. 60–64.

32. Proceedings of the fourth International Wool Textile Research Conference. — Berkeley, Calif., August 18–27, 1970 // Appl. polym. symp., Part I: Cematic Structure, Properties and Processes. — 1971. — N. 18. — 742 p.

33. Panchagnula R. Transdermal delivery of drugs // Indian J. of Pharmacology. — 1997. — Vol. 29. — P. 140–156.

34. Ліщук В. І. Проблема зневолошування шкіур ссавців зі збереженням волосу / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, О. Г. Жигоцький // Вісник КНУТД. — 2005. — № 5. — С. 109–115.

35. Structure of the skin barrier and its modulation by vesicular formulations / J. Bouwstra, Honeywell, L. Nguyen et al. // Progress in Lipid Research. — 2003. — Vol. 42. — P. 1–36.

36. Presence of intact intercellular lamellae in the upper layers of the stratum corneum / K. C. Madison, D. C. Swartzendruber, P. W. Wertz et al. // J. Invest. Dermatol. — 1987. — Vol. 88. — P. 202–209.

37. Wertz P. W. and Downing D. T. Glycolipids in mammalian epidermis structure and function in the water barrier / P. W. Wertz and D. T. Downing // *Science*. — 1982. — Vol. 217. — P 1261–1262.

38. Kurt Faber. Gerbmittel, Gerbung, Nachgerbung / Von Kurt Faber. — 2. Aufl. — Frankfurt am Main: Umschau-Verl., 1990 (Bibl. des Leders; Bd. 3). — 418 p.

39. Chen Yi. Nanotechnologies for leather manufacturing: A review / Yi Chen, Fan and Bi Shi // *JALCA*. — 2011. — Vol. 106. — № 8. — P. 261–273.

40. Zhao Ya Ting. Chinese developments in chrome-free and low-chrome tanning materials / Zhao Ya Ting, Wang Xue-Chuan // *JSLTC*. — 2007. — Vol. 91. — № 6. — P. 246–251.

41. Danylkovych A. Improvement of the filling and plasticization processes of forming multifunctional leather materials / A. Danylkovych, O. Mokrousova, A Zhegotsky // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. — 2016. — № 2/6 (80). — P. 23–31.

42. Danylkovych A. An improvement of the technology of manufacturing supple leather through elastic enzymatic plasticizing of a structured semi-finished products / A. Danylkovych, V. Lishchuk // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. — 2016. — № 4/6 (82). — P. 18–22.

43. Danylkovych A. Research of consumer properties of leather filled with the use of electroactivated water reagent solutions / A. Danylkovych, O. Romanyuk // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. — 2016. — № 4/6 (82). — P. 23–28.

44. Danylkovych A. Process improvement dyeing leather semi-finished titanium compound / A. Danylkovych, V. Lishchuk, A. Zhegotsky // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. — 2016. — № 6/6 (84). — P. 29–35.

45. Дерягин Б. В. Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер. — М.: Наука, 1985. — 398 с.

46. Tanning with glutaraldehyde. I. Rate studies / M. L. Fein, E. H. Harris, J. Naghski, E. M. Filachione // *JALCA*. — 1959. — № 54. — P. 488–502.

47. France Knaflic. Latest aspects of retanning full grain leather / Knaflic France // *JALCA*. — 1981. — № 9. — Vol. 76. — P. 320–331.

48. Bao Y. Preparation of acrylic resin/montmorillonite nanocomposite for leather tanning agent / Yan Bao, Jianzhong Ma, Yan-Li Wangi // JALCA. — 2009. — Vol. 104. — № 10. — P. 352–358.

49. Bao Y. Preparation and properties of a methacrylic acid/maleic anhydride/montmorillonite nanocomposite for tanning / Bao Yan, Ma Jianzhong, Zhang Jing // JSLTC. — 2011. — Vol. 95. — № 4. — P. 147–152.

50. Novel polyacrylonitrile nanocomposites containing Na-montmorillonite and nano SiO₂ particles / T. Yu, J. Lin, J. Xu [ect.] // Polymer. — 2005. — Vol. 46. — P. 5695–5701.

51. Мокроусова О. Р. Застосування солей цирконію у виробництві шкіри та хутра різноманітного призначення / О. Р. Мокроусова, Г. В. Цеменко, О. А. Охмат // Вісник ДАЛПУ. — 2000. — № 3. — С. 14–17.

52. Ндикумана Д. Применение экстракта чёрнодревесной акации Валлис для наполнения и додубливания кож хромового дублирования / Д. Ндикумана, А. Г. Данилкович, Б. И. Меньшиков // Известия ВУЗов. ТЛП. — 1989. — № 1. — С. 48–52.

53. Руководство к практическим работам по коллоидной химии / Григоров О. Н., Карпова И. Ф., Козьмина З. П. [и др.]; под ред. Григорова О. Н. — Л.: ЛГУ, 1964. — 331 с.

54. Sorensen S. The influence of salts upon the ionization of egg albumin / S. Sorensen, K. Linderstrom-Lang, E. Lund // The J. of General physiology. — 1926. — № 8. — P. 543–599.

55. Морару В. Электроповерхностные явления в процессах формирования структуры кожи / В. Морару, Е. Мокроусова. — Издат. Дом: Lap Lambert Academic Publishing. — 2013. — 151 p.

56. Кавказов Ю. Л. Изменчивость состава и свойств кожи / Ю. Л. Кавказов // Научно-исследовательские труды ЦНИИКП. — М.: Гизлегпром. — 1963. — Сб. 34. — С. 76–123.

57. Бармина К. А. Особенности крашения меха с применением различных классов красителей / Бармина К. А., Сердюк Н. И., Кочергина В. И. // Сб.: Меховая промышленность. — М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1982. — С. 81–87.

58. Ліщук В. І. Фізико-хімічні аспекти формування структури голини / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. — 2005. — № 2. — С. 59–68.

59. Лищук В. И. Формирование структуры голяя 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.

60. Крестинг Р. Е. Водные кластеры и взаимодействия в системе мембрана-вода / Р. Е. Крестинг // Синтетические мембраны. — М.: Химия. — 1991. — С. 172–178.

61. Данилкович А. Г. Ефективність використання колагену при його структуруванні / А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. — 2002. — № 1. — С. 182–185.

62. Чурсин В. И. Технологии нетрадиционного дубления с точки зрения пористой структуры / В. И. Чурсин // Кожевенно-обувная промышленность. — 1994. — № 5–8. — С. 28–30.

63. Лищук В. И. Еволюція волокнистої структури дерми у зольно-дубильних процесах виробництва шкіри / В. И. Лищук, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. — 2010. — № 4. — С. 265–271.

64. Об уменьшении степени кристалличности структуры коллагена в результате дубления / Г. И. Кутянин, Л. С. Остащенко, Р. С. Уруджев [и др.] // Известия ВУЗов. ТЛП. — 1974. — № 2. — С. 60–64.

65. Думнов В. С. О влиянии сил межмолекулярного взаимодействия и капиллярной контракции на формирование объёма кожевой ткани / В. С. Думнов // Кожевенно-обувная промышленность. — 1985. — № 1. — С. 30–33.

66. Влияние ориентации волокнистой структуры кожи на коэффициент неравномерности удлинений / Н. И. Матецкене, П. И. Левченко, А. Ю. Сташевичус [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность. — 1973. — № 4. — С. 50–52.

67. Думнов В. С. Исследование усадки коллагеновых волокон / В. С. Думнов, О. Ю. Трунин. // Кожевенно-обувная промышленность. — 1977. — № 9. — С. 48–50.

68. Чурсин В. И. Новые отечественные наполняющие материалы в кожевенной промышленности / В. И. Чурсин // Кожевенно-обувная промышленность. — 1998. — № 3. — С. 30–32.

69. 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.

70. 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.

Питання для самоконтролю

1. Передумови ефективної роботи підприємства хутрової та шкіряної промисловості.

2. Фізико-хімічна структура колагену і кератину.

3. Багаторівнева структура колагену дерми шкіри.

4. Схема макроструктури дерми шкіри після її лужного оброблення.

5. Вплив гідрофільно-гідрофобних ділянок на структуру колагену дерми шкіри.

6. Електроповерхневі властивості колагену дерми шкіри.

7. Основні засади технологічних процесів структурних перетворень дерми шкіри з урахуванням електрохімічного стану її колагену.

8. Методи визначення питомої поверхні дерми шкіри.

9. Комплексна оцінка змін кислотного-основних властивостей колагену дерми шкіри відповідно до технологічного оброблення.

10. Особливості двофазного подублювання шкіряного напівфабрикату.

11. Використання водорозчинних полімерів як наповнювачів у сучасному шкіряному виробництві.

12. Вплив на формування структури дерми шкіри мінеральних наповнювачів (модифікованих дисперсій монтморилоніту).

13. Структурні перетворення хутрової та шкіряної сировини під час її технологічних оброблень.

14. Підготовчі процеси хутрових шкурок і шкір — обводнення, розволокнення, видалення розчинних білків та інших неколагенових складових.

15. Вплив на структуру дерми шкіри зольних розчинів.

16. Сорбційні властивості напівфабрикату на різних стадіях технологічних оброблень шкіряної сировини.

17. Вплив знезолювання-м'якшення на структуру дерми шкіри.

18. Характеристика основних змін у гідротермічній стійкості колагену дерми шкіри під впливом гідроксосульфатохромових комплексів.

19. Значення поєднання у технологіях оброблень хутрових шкурок і шкур декількох видів дублення.

20. Значення у формуванні властивостей готових шкір наповнювання-додублювання.

21. Чинники, які найбільше впливають на пористість готової шкіри.

22. Вплив на підвищення рівномірності товщини шкір і фізико-хімічних параметрів шкіряного напівфабрикату його жирування.

23. Стан води в пористій структурі обводненого шкіряного напівфабрикату на різних технологічних стадіях його оброблення.

2. ТЕХНОЛОГІЇ ПІДГОТОВКИ СИРОВИНИ ДО ДУБЛЕННЯ НАПІВФАБРИКАТУ

Ефективність розроблених технологій визначають передусім ступенем використання сировини й хімічних реагентів, зокрема й води, їхньою тривалістю та кількістю відходів від деяких процесів виготовлення хутра і шкіри. Ці чинники безпосередньо впливають на техногенність виробництва, що зумовлено використанням у відмочувально-зольних процесах (ВЗП) багатьох хімічних реагентів, небезпечних для навколишнього середовища [1]. У зв'язку з цим розроблення енергоефективних технологій передбачає зменшення витрат токсичних реагентів, а також установаження технологічних режимів, які забезпечать результативніше їхнє використання для отримання високоякісної продукції.

Для професійного дублення шкіряного напівфабрикату необхідно отримати якісну голину після виконання науково-обґрунтованих процесів відмочування, зневолошування, зоління, знезолування-м'якшення.

Унаслідок проведених комплексних науково-хімічних досліджень взаємодії лужних реагентів із компонентами дерми розроблені енергозбережні технології ВЗП, які екологічно орієнтовані та відрізняються від раніше освоєних мінімальною витратою води та хімічних реагентів.

2.1. Особливості взаємодії водних розчинів реагентів зі шкіряною сировиною

Оскільки шкіри тварин є високогідрофільною біологічною сировиною, то всі технологічні процеси виробництва шкіри (від розконсервування сировини у процесі відмочування і до готової продукції) пов'язані зі взаємодією колагену з водними розчинами хімічних реагентів. У зв'язку з цим дослідження механізму їхньої взаємодії має теоретичне і практичне значення, що особливо стосується клітинного рівня, на якому процеси відбуваються за наявності електролітів. Позаяк усі рідинні оброблення шкір відбуваються у динамічному режимі та водному середовищі з використанням багатьох хімічних реагентів, то надзвичайно важливе значення має стан води як хімічний реагент транспортного середовища і як механізм її взаємодії з іншими технологічними компонентами робочих розчинів за наявності колагену дерми.

При взаємодії сировини з лужними розчинами відбувається спочатку водопоглинання з бубнявінням шкір, «розкриттям» структури дерми, частковим видаленням глобулярних білків, полісахаридів та жирових речовин унаслідок руйнування клітин основної речовини й епідермісу та волосу. На формування структури голини насамперед впливає хімічна природа білкових компонентів шкіри. Завдяки амфотерній природі колаген може суттєво змінювати свої властивості залежно від *pH*-середовища. Він енергійно взаємодіє з водними розчинами хімічних реагентів, які використовують у технологічних процесах.

Динамічний характер структуроутворення у водних розчинах зумовлює унікальні властивості як самої води, так і розчинів речовин різної хімічної природи. Згідно з кластерною моделлю води [2, 3], у якій існує певна динамічна рівновага між групами

її дипольних молекул, з'єднаних у кластерах, і окремими неасоційованими молекулами (рис. 2.1). Наявність у воді впорядкованих утворень — кластерів, які мають структуру, наближену до сфероподібної форми, та деяких неупорядкованих молекул призводить до специфічних ефектів, що залежать від хімічної природи та будови введених у воду реагентів. У разі йонних сполук можуть існувати тригідратні шари навколо йону, які відрізняються силою взаємодії та ступенем упорядкованості молекул води. При цьому внутрішній шар безпосередньо оточує катіон або аніон молекул реагенту і відповідає гідратаційному шару з упорядкованих молекул води, другий — менш упорядкований, третій — фактично об'ємна вода.

Відстані між йонами у водному розчині електроліту залежать не тільки від його концентрації, а й від природи йону. Так, в 0,1 М розчині електроліту середня відстань між йонами дорівнює 2 нм, тому молекули води віддалені від йонів не більш як на 1 нм, чи на 0,36 діаметра води [4]. При переході до більш концентрованих розчинів електролітів така модель перетворюється на двошарову. У випадку катіонів та аніонів із високою щільністю електричного заряду навколо них утворюється гідратний шар зв'язаної води з високою впорядкованістю, причому атоми кисню вразі катіонів спрямовуються в напрямку йону, а у випадку аніону — атомами водню таким самим способом [5]. До таких йонів належать Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , OH^- , вода навколо яких має більшу щільність порівняно з об'ємною водою. Такий розчин швидше дифундує через нейтральні до неї мембрани порівняно з йонами великих розмірів, якими є K^+ , NH_4^+ , Cl^- , ClO_4^{2-} , NO_3^- [6]. При цьому внаслідок взаємодії колагену з робочим розчином його сітчаста структура втрачає впорядкованість, хоча безпосередньо навколо йона вона є. У цьому разі в'язкість розчину зменшується, а проникність мембрани збільшується.

За наявності нейоногенних речовин, наприклад, у водно-спиртових розчинах, структура впорядковується внаслідок сильної взаємодії між OH^- групами спирту і води. На відміну від гідроксилвмісних речовин, інертні речовини, зокрема аліфатичні вуглеводні, можуть зазнавати у воді так званої гідрофобної гідратації, як це показано на схемі, наведеній на рис. 2.2, та здійснювати спрямовуючий вплив на структуру води [2]. Це відбувається внаслідок відштовхування її молекул молекулами інертної речовини таким чином, що неасоційовані молекули води розвертаються та збільшують її загальну впорядкованість, що і призводить до підвищення міжфазного поверхневого натягу. У разі ПАР цей ефект суттєво залежить від гідрофобно-гідрофільного балансу їхніх молекул.

Дослідження динамічного стану води у розчинах ПАР і електролітів дало змогу визначити внесок колективних та одиничних рухів молекул води в загальному коефіцієнті її самодифузії [7], а також отримати інформацію щодо механізму сорбції, структури адсорбційних шарів ПАР на поверхні сорбентів. Проведені дослідження гідрофобних і гідрофіль-

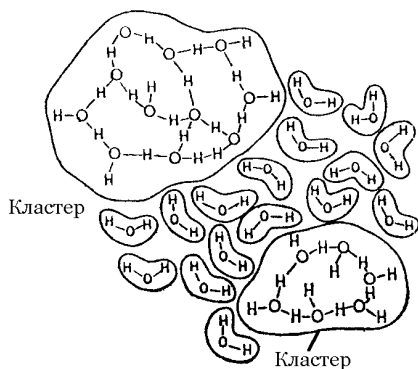


Рис. 2.1. Кластери і незв'язані молекули в рідкій воді

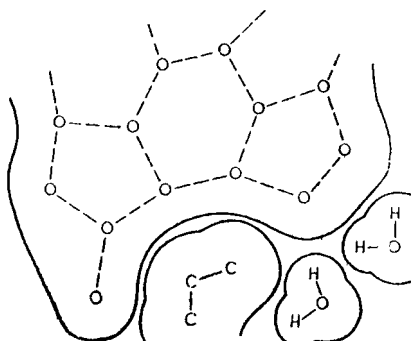


Рис. 2.2. Розріз кластеру поблизу вуглеводневої молекули розчиненої речовини

них взаємодій у розчинах ПАР на сорбентах та мембранах дають підстави передбачити і регулювати кількість зв'язаної та вільної води в системах ПАР-сорбент, ПАР-мембрана колагену дерми.

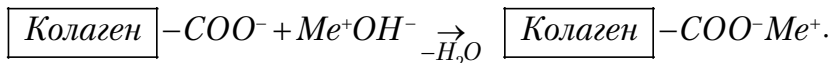
Вода в колагені шкіри існує в різному структурному стані. Згідно з даними ядерного магнітного резонансу [8], встановлено, що у колагені велика кількість води зв'язана з гідрофільними групами у вигляді гідратів, причому тривалість життя молекул води у зв'язаному стані становить 10^{-6} с, що у 10^5 – 10^6 разів більше, ніж у кластері об'ємної води. Унаслідок проведених досліджень сорбційних процесів у системі колаген-вода [9, 10] доведено, що вода в колагені поляризована під впливом його йоногенних груп, упорядкована й 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 в 0,29 нм. У зв'язаній воді рівноважна концентрація йонів Na^+ , які завжди наявні в підготовчих процесах формування структури голини, у колагені та клітинах дерми становить тільки 10% щодо його концентрації в зовнішній сфері адсорбційного шару [10].

Отже, вода, взаємодіючи з розчинами електролітів, ПАР, іншими реагентами, клітинами мембран колагену дерми і основної речовини, змінюючи свої фізико-хімічні властивості та структуру, а також структуру хімічних реагентів та їхню реакційну здатність, значно може впливати на кінетику і механізм підготовчих процесів формування структури голини. Взаємодія колагену з лужними розчинами призводить до дисоціації його карбоксильних груп унаслідок нейтралізації позитивного заряду азотовмісних груп гідроксильними групами лугу з виділенням теплової енергії 15,32 кДж/г колагену дерми [3] у випадку використання гідроксиду натрію. При цьому через

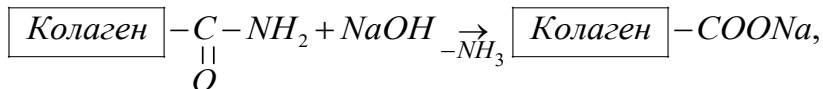
йонізацію карбоксильних груп колагену та їхнє електростатичне відштовхування послаблюються міжмолекулярні взаємодії в структурі дерми. Це сприяє додатковому водопоглинанню та бубнявінню голини. Одночасно відбувається нерівномірний розподіл здатних до дифузії йонів у технологічному розчині. Після повної йонізації карбоксильних груп у бічних ланцюгах макромолекул колагену припиняється збільшення фіксованих йонів. Механізм бубнявіння дерми може зумовлювати поява осмотичного тиску внаслідок виникнення градієнта концентрації між фіксованими йонами колагеном дерми та в технологічному розчині. Водночас відбувається електростатичне відштовхування і дипольна взаємодія в поліпептидних ланцюгах колагену. При цьому поліпептидні ланцюги деформуються, макромолекули розкручуються та скорочуються. Цьому процесу сприяє притягування зарядженими центрами колагенових полярних молекул води, що підсилює бубнявіння дерми.

Тобто бубнявіння є сумарним ефектом трьох чинників: осмотичного тиску в дермі, електростатичного відштовхування однойменно заряджених груп та йон-дипольної взаємодії молекули води із зарядженими групами макромолекул колагену.

У лужному середовищі порушуються йонні зв'язки у структурі колагену дерми і звільнені карбоксильні групи бічних ланцюгів взаємодіють із катіоном луку за схемою:



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



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

Ці схеми демонструють спрощену взаємодію колагену дерми з лугами, оскільки його протилежно заряджені групи не збігаються за кількістю. До того ж, групи кислотного й основного характеру амінокислотних залишків макромолекул колагену мають різний ступінь дисоціації. Електрохімічні процеси в структурі колагену дерми ускладнені одночасним руйнуванням водневих, йонних, міжмолекулярних, внутрішньо-молекулярних зв'язків та утворенням вільних радикалів.

Ступінь бубнявіння, 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 спричиняють менше бубнявіння дерми порівняно з гідроксидом натрію і його сумішшю із сульфідом натрію. Такі відмінності зумовлені більшою розчинністю гідроксиду натрію, з одного боку, та утворенням малодисоційованих сполук кальцію з колагеном, що сприяє зміцненню дерми.

Унаслідок лужного чи кислотного бубнявіння посилюється взаємне розкручування спіралей поліпептидних ланцюгів і макромолекул колагену, потовщується і одночасно скорочується довжина мікрофібрил, елементарних волокон та їхніх пучків, що спричинює потовщення голини і зменшення її площі. Отже, для раціонального використання площі сировини та мінімізації витрат хімічних реагентів оптимізується ступінь бубнявіння.

За ступенем впливу на пружність голини або бубнявіння просторово зшитої структури колагену лужні реагенти утворюють такий ряд: $KOH > NaOH > Ba(OH)_2 > Ca(OH)_2$. Проте за здатністю зв'язуватися з колагеном хімічні реагенти залежно від спорідненості з ним розташовуються в такій послідовності

[11]: $Ca(OH)_2 > Ba(OH)_2 > KOH > NaOH > Na_2S > NH_4OH$, а за швидкістю їх вимивання вони мають зворотну послідовність.

Розчини сильних лугів значно деструктують колаген, що за температури 18–20 °С через дві доби досягає 24,0% у 10% розчині $NaOH$ [12]. До того ж, навіть у розведених розчинах лугів відщеплюються тілопептиди із амінокислотними залишками тирозину. На відміну від сильних лугів, за використання гідроксиду кальцію гідролізна деструкція колагену суттєво зменшується. Так, у насиченому розчині гідроксиду кальцію (~0,13%) вона досягає тільки 12% за контакту компонентів протягом 120 діб [13]. У лужному середовищі відбувається низка хімічних процесів деструкційного характеру: відщеплення аміаку від залишків аспарагінової та глютамінової кислот, розрив йонних і водневих зв'язків, руйнування поперечних міжмолекулярних та внутрішньомолекулярних зв'язків, що призводять до вивільнення заблокованих аміно-, карбоксильних і гідроксильних груп. Водночас може відбуватись деполімеризація внаслідок розривів ковалентних зв'язків у головних ланцюгах з утворенням вільних аміно- та карбоксильних груп, а також відщеплення гуанідинової групи аргініну [11]. Перебіг цих побічних реакцій відбувається значно повільніше, ніж взаємодія лугів із карбоксильними групами в бічних радикалах макромолекул колагену.

Більш виражене розкриття фібрилярної структури дерми забезпечує використання розчинів луку із великим умістом твердої фази [14] (4,0–4,5% гідроксиду кальцію маси сировини). Це зумовлено активною дією дисперсних частинок гідроксиду кальцію на структуру колагену та інших білків. Раціональніше використовувати в зольних процесах менший уміст дисперсного луку, що сприяє не лише отриманню якісних еластичних шкір хромового дублення, а й зменшенню забруднення стічних вод. Уведення солей у лужний розчин

зменшує гідролізуючу дію на колаген, при цьому бубнявіння дерми зменшується залежно від природи солі лужно-сольового оброблення. Активні групи колагену дерми адсорбують і нейтральні солі, змінюючи ступінь її обводнення.

Розрізняють три групи солей за ступенем обводнення [15]. Сильну бубняву колагену спричиняють роданати, йодиди, хлорати, солі барію, кальцію, магнію і літію. Це виражено в значному потовщенні та скороченні пучків колагенових волокон із одночасним зниженням їхньої гідротермічної стійкості. Вплив солей другої групи визначають за їхньою концентрацією в розчині. Наприклад, низькі концентрації хлориду натрію зумовлюють значну бубняву, а великі — зневоднення колагену. Солі третьої групи (сульфати, тіосульфати, карбонати) мають зневоднювальну здатність та не проявляють підвищеної адсорбційності.

Найчастіше у виробництві шкір при золінні застосовують гідроксид кальцію і прискорювач сульфід натрію, який одночасно виконує функцію відновника. Можна також використовувати гідроксид та карбонат натрію. За наявності гідроксиду натрію розчинність гідроксиду кальцію знижується, відтак зольний розчин частково втрачає технологічні властивості. Такий процес відбувається за комплексного використання гідроксиду кальцію з однією із солей-загострювачів — гідроксиду калію чи натрію, які утворюють нерозчинні або малорозчинні солі кальцію. При утворенні нерозчинної солі $CaCO_2$, CaC_2O_4 між концентрацією введеної солі та властивостями зольного розчину існує пряма залежність. Якщо утворена сіль малорозчинна, наприклад $CaSO_4$, CaS_2O_3 чи $Ca(C_2H_3O_2)_2$, чи розчинна, як $CaCl_2$, за наявності хлориду натрію у шкірі, то зі збільшенням кількості введеної солі швидко досягають максимуму лужності. При цьому можливе утворення подвійної солі $CaSO_4 \times Na_2SO_4$. Використання гіпосульфиту натрію

в зольному розчині має перевагу, оскільки нівелює утворення нерозчинних сполук і можна контролювати підвищення лужності зольного розчину.

При бубнявному золінні з дерми видаляється значна кількість глобулярних білків, полісахаридів, жирових речовин, які містяться в клітинах основної речовини. Також майже повністю зникають білки епідермісу і волосу, що значно підвищує питому поверхню дерми та її пористість. Вплив стандартних лужних оброблень на еластин і ретикулін зводиться до їхньої модифікації [16] із розриванням ретикулінової сітки. Сумнівним є уявлення про використання «загостреного» зольного розчину, яке може супроводжувати часткове видалення еластинових волокон.

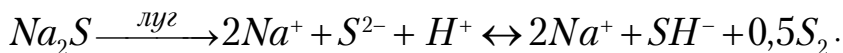
Основну кількість глобулярних білків видаляють на стадії відмочування, оскільки вони містяться у сольових розчинах сполучної тканини. Цей процес інтенсифікує використання ПАР. Уважають, що від повноти видалення глобулярних білків та полісахаридів залежить здатність до розділення колагенових волокон, оскільки вони є речовинами і склеюють волокнисту структуру колагену голини.

Поверхнево-активні речовини, які використовують у ВЗП, поліфункціональні. Зменшуючи поверхневий натяг робочого розчину на межі поділу фаз, вони сприяють дифузії у шкіру та її клітини водних розчинів електролітів. Цим підвищують обводненість дерми шкіур, диспергують речовини, що видаляються, і пластифікують фібрилярну структуру колагену. За використання у відмочувальному розчині сульфонолу концентрацією понад 2 г/дм³ вихід гексоз в оброблювальний розчин збільшиться майже у 8 разів [17], а білків — у 4 рази. Аналогічний ефект щодо полісахаридів відбувається у разі застосування нейногенних ПАР та на стадії зоління, але вихід розчинних білків і оксипроліну при цьому невеликий.

Видалення основної речовини зі структури дерми сприяє поділу її волокнистої структури і підвищенню реакційної здатності колагену. Ця здатність проявляється в досягненні часткової дезорієнтації елементів тонкої структури з погіршенням її міцності. Водночас збільшується ступінь гідратації та бубнявіння нейтралізованої дерми і вихід желатину при нагріванні у воді, покращується переварювання колагену ферментами [18].

Отже, у процесі відмочування та зоління сировини відбуваються складні колоїдно-хімічні явища, пов'язані з дифузійною лужних реагентів у клітини основної речовини. Це супроводжується їхньою взаємодією, поділом структури дерми, підвищенням реакційної здатності колагену і видаленням неволоконних утворень у робочий розчин. Відтак відбуваються незворотні зміни у формуванні структури голини, міжструктурні простори якої заповнюють водні розчини реагентів, які містять залишки зруйнованих білків, вуглеводів та жирів. Одночасно зі змінами у структурі дерми під час зоління відбувається зневолошування, що полягає в ослабленні зв'язку волосу й епідермісу з дермою, яке забезпечує їхнє подальше видалення чи руйнування. Лужні реагенти справляють на кератин аналогічну щодо колагену дію, але з гідролізом дисульфідних зв'язків.

Зневолошувальний ефект за використання тільки вапняного розчину зумовлений його дією, насамперед на глікозаміноглікани базальної мембрани епідермісу та волосяних сумок. Сульфідний своєю чергою діє на кератин волосу й епідермісу [3], однак його вплив на колаген дерми набагато слабший, аніж вапняного, який містить сульфідний розчин. У разі взаємодії з кератином йони SH самостійно не гідролізують його. При додаванні до розчину сульфідну натрію йонна рівновага зміщується в бік утворення S^{2-} -йонів, що супроводжується відновлювальним розщепленням групи цистину:



Така дія сульфідного зольника можлива за високого значення рН-середовища, у якому концентрація S^{2-} -йонів у розчині значна.

Оскільки ці зв'язки мають високу міцність, для ефективного руйнування їх у зольні розчини вводять відновники — сульфід, бісульфід тощо. У випадку застосування технології з руйнуванням волосу концентрація цих реагентів набагато вища. Водночас швидкість деструкції волосу значно залежить від значень *pH* та температури розчину і підвищується за *pH* > 13,5 та температурі понад 25 °С [19]. Ослаблення зв'язків волосу із волосяними сумками відбувається внаслідок гідролітичного руйнування епітеліальної тканини, якою є продукуючий шар епідермісу волосяних сумок і луковиць волосу. Зі зростанням концентрації хімічних реагентів у зольному розчині руйнуються сульфідні зв'язки в кератині. Найсуттєвіші зміни у складі волосу за лужного оброблення проявляються у втраті сірки, основна маса якої міститься у корковому шарі зрілого волосу у вигляді дисульфідних місточків.

Дослідження залишкової сірки у волосі після оброблення 0,1 н розчином гідроксиду натрію протягом 600 год показує зниження її вмісту із 3,5 до 2,4 %, а за підвищення температури лише до 50 °С через 8 год ця величина становить 1,98 %. Унаслідок оброблення подрібненого волосу та шкіри в 0,2 М розчині *NaOH* протягом різних періодів було виявлено сульфід, полісульфід, тіосульфат, сульфїт і сульфат. Причому максимальний вміст сульфїду був через 30 год оброблення, а потім зменшувався; кількість полісульфїду та сульфїту збільшувалась, досягаючи майже постійної величини, а тіосульфату зростала з поступовим сповільненням. Можливо, насамперед відщеплюється сірка у високодисперсному стані, а, взаємодіючи

з лугом, утворює сульфід і полісульфід натрію. Натомість тіо-сульфат натрію є вторинним продуктом окиснення. Отримані результати фізико-механічних випробувань волосу після його тривалого оброблення розчином лугу вказують на збереження ним достатньої міцності навіть за відщеплення від кератину приблизно 50 % сірки. Отже, зруйновані дисульфідні місточки в кератині замінили хімічні зв'язки іншого типу. Найпоширеніший у зольних розчинах гідроксид кальцію ефективніше діє на кератин, та за зневолошувальним ефектом лужні реагенти розташовуються в ряд: $Ca(OH)_2 > Ba(OH)_2 > NaOH > KOH$. Зневолошування підсилюється за введення сульфиду натрію в розчин гідроксиду кальцію. При цьому утворюються також сульфідрати цих металів. Використання тільки сульфиду натрію в зольному розчині, незважаючи на його сильну здатність до гідролізу, не має зневолошувальної дії, тож не спричиняє бубнявіння дерми. Максимальну дію розчинів гідроксиду кальцію і сульфиду натрію забезпечує лише еквімолярне співвідношення гідроксильних та сульфідрильних іонів.

Руйнування дисульфідних зв'язків у кератині може також відбуватися під впливом деяких окиснювачів різного хімічного складу [20, 21]. Так, використання таких хлормістких окиснювачів, як монохлораміну Б і двоосновної солі гіпохлориту кальцію, викликає глибоку деструкцію кератину волосу. Причому максимальна окиснювальна здатність монохлораміну Б проявляється в кислому середовищі за $pH < 2$. Застосування бутилового спирту як розчинника вторинних продуктів його взаємодії з кислотою суттєво прискорює зневолошування. Це відбувається внаслідок утворення на межі поділу фаз сорбційного шару розчинника, насиченого окиснювачем, завдяки чому сильно прискорюється його дифузія в структуру волосу й подальше руйнування. Проте при цьому способі зневолошування продукти окиснення

бутилового спирту спричиняють утворення стяжки лицьового шару голини та підсід.

Використання сечовини як модифікатора при окиснювальному зневолошуванні [22] сприяло утворенню моно- і дихлорсечовини в розчині, ослабленню міжмолекулярних взаємодій у структурі колагену через руйнування водневих та фізичних зв'язків і зниженню концентрації активного хлору в газовій фазі. Подальше лужне оброблення шкіри гідроксидом натрію сприяло розчиненню зруйнованого волосу у вигляді солей кератеїнсульфоокислот та утворенню лужного бубнявіння голини. Застосування сечовини суттєво прискорило ефект зневолошування сировини.

Для зневолошування шкур, крім хімічних реагентів, використовують також ферментні препарати, які відрізняються специфічною дією на кератин, колаген та інші компоненти сировини. Вони в мільярди разів ефективніші від інших каталізаторів, адже здійснюють сильну каталітичну дію і в «м'яких» біологічних умовах [18]. У шкіряному виробництві найширше використовують ферменти, що прискорюють реакції гідролітичного розщеплення внутрішньомолекулярних зв'язків: гідролази, протеази, естерази, еферази. Їхня дія подібна до лугів і полягає передусім у руйнуванні полісахаридів продукуючого шару епідермісу та волосяних сумок. Активність кожного ферментного препарату максимально проявляється тільки в певному інтервалі pH -середовища. Так, ферментний препарат протосубтилін Г10× має максимальну протеолітичну активність за pH 10,7. Його підвищення до 12,5 призводить до зниження активності на 60–70%.

Тобто зневолошування шкіряної сировини з використанням ферментних препаратів характеризується специфічністю дії та їхньою високою каталітичною активністю, що залежить від складу технологічного розчину і параметрів процесу. Не-

доліком цього методу є нерівномірність ослаблення зв'язку волосу з дермою на різних топографічних ділянках, унаслідок чого його частина звалюється чи залишається на шкірах (5–10%), і тоді його потрібно видаляти за подальшого зоління. Через високу вартість ферментних препаратів процес зневолошування-зоління передбачає посилений контроль за технологічними параметрами з обов'язковим точним визначенням активності ферментів.

Важливою умовою отримання якісних шкір різного призначення є ефективне проведення зневолошувально-зольних процесів на основі сучасних уявлень про їхній механізм. Проте дослідженням цих процесів порівняно з подальшими обробленнями напівфабрикату приділяють набагато менше уваги, що виявляється в незначній кількості публікацій. Це об'єктивно зумовлено як складністю фізико-хімічних явищ при формуванні структури голини, так і їхньою тривалістю, матеріаломісткістю з використанням широкого асортименту хімічних реагентів, трудомісткістю виконання цих процесів.

Отже, фізико-хімічні процеси перетворення шкур тварин на голину мають сприяти формуванню її пористої структури, особливості якої зумовлює режим технологічного оброблення зі створенням оптимальних умов. При цьому реалізується ефективна дифузія хімічних реагентів у клітини росткового шару епідермісу, цибулини волосу та дерму. Це забезпечує його збереження для утилізації, «розкриття» волокнистої структури колагену внаслідок руйнування клітин основної речовини шкіри і зв'язків вуглеводневопротеїнових комплексів зі структурними елементами колагену. Ефективна післядифузійна взаємодія хімічних реагентів із клітинами шкіри сприяє помірному бубнявінню дерми шляхом регулювання pH як середовища, так і основної речовини клітин. Це формує просторову структуру голини для забезпечення максимального виходу площі шкіри.

Змінюючи склад та структуру кластерів, утворених йонізованими молекулами хімічних реагентів у робочих розчинах і гідратними шарами води навколо молекул реагентів, можна цілеспрямовано впливати на кінетику і ступінь перебігу фізико-хімічних процесів при формуванні пористої структури голини. Досягають цього використанням хімічних реагентів, молекули яких утворюють у водних розчинах кластери переважно сферичної форми, що більш рухливі та проникають у клітини основної речовини і фібрилярну структуру колагену. Причому гідратовані йони невеликого розміру з більшою щільністю електричного заряду легше потрапляють у структуру та спричиняють більший розклинювальний ефект, який залежить як від природи реагенту, так і від його концентрації. Завдяки анізотропній фібрилярній структурі колагену водні розчини дифундованих хімічних реагентів локалізуються у вигляді лінійних кластерів переважно в полярних ділянках. Застосування встановленого механізму фізико-хімічних процесів формування структури голини стало основою створення нових енергозберезувальних технологій зневолошування-зоління шкур великої рогатої худоби.

2.2. Одностадійне зневолошування-зоління

Під час розроблення одностадійної технології особливу увагу приділяють дослідженням впливу основних параметрів ВЗП на властивості голини й волосу. Відомий складний характер таких залежностей, у зв'язку з чим для мінімізації витрат лужних реагентів та визначення впливу температури на перебіг процесу одностадійного зневолошування-зоління (ОСЗ) використано математичне моделювання за D -оптимальним пла-

ном другого порядку [23]. Процеси зневолошування-зоління сировини вивчали з використанням системи автоматичного планування і оброблення експериментальних даних на ЕОМ. Чинниками, що впливають на відмочувально-зольні процеси, визначені: концентрації, г/дм³ —

X_1 — карбонату натрію у відмочувальному розчині;

X_2 і X_3 — сульфїду натрію та гідроксиду кальцію в зольному розчині;

X_4 — температура процесу відмочування і зоління, °С.

Ділянка експерименту визначається даними, наведеними у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Параметри плану експерименту

Найменування	Значення чинника			
	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. 2.2. Досліджену технологію оцінювали за сортністю отриманих шкір y_1 , % і за витратою сировини на 100 м² шкіри y_2 , кг/100 м².

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

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

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

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

Таблиця 2.2

План експерименту і результати дослідів

№ досліду	Чинники 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 уможливив визначення ступеня впливу основних параметрів ВЗП на економічні показники

шкіри. Підвищення концентрації Na_2CO_3 і Na_2S сприяє зменшенню витрат сировини та підвищенню сортності, а $Ca(OH)_2$ і температури процесу зоління — зменшує вихідні показники. Оцінювання значущості коефіцієнтів на основі аналізування отриманих моделей дає змогу з'ясувати вплив кожного чинника на вихідні змінні процесу зоління. Зокрема, на витрату сировини та сортність шкіряного матеріалу відповідно, мас. %: Na_2S — 20 і 8, $Ca(OH)_2$ — 40 і 20, температура процесу — 35 та 70. Набагато менше на вихідні чинники впливає концентрація Na_2CO_3 .

Отже, встановлено, що найбільше впливають на витрату сировини і сортність шкіри температура відмочувально-зольного процесу та кількість гідроксиду кальцію. Такий вплив лужних реагентів під час зоління на вихідні змінні спричинює значну дефібрізацію дерми.

Таблиця 2.3

Кінетика вологовмісту середнього шару шкіряної сировини

Тривалість відмочування, год	Вологовміст, %, за температури, °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 за використання Na_2CO_3 концентрацією, г/дм³: * — 4, ** — 12

Проведені експерименти щодо впливу температури процесу і витрати Na_2CO_3 на кінетику відмочування за вмістом вологи в середньому шарі шкіри (табл. 2.3) [23, 24] показали,

що підвищення температури технологічного розчину з 20 до 28 °С прискорює процес відмочування сировини навіть за зниження концентрації Na_2CO_3 . Так, у разі зниження концентрації Na_2CO_3 з 12 до 4 г/дм³ час відмочування скорочується на 37–39%. При цьому досягають рівномірного обводнення сировини протягом 5,0–5,5 год.

Дослідження елементного складу за рентгеноспектральним аналізом (табл. 2.4) [25] з використанням рентгенівського мікроаналізатора марки «LS-5» (Україна) зразків сировини на різних стадіях оброблення, отриманих за розробленою технологією при мінімальних витратах реагентів, засвідчили, що залишковий вміст елементів у напівфабрикаті на усіх стадіях оброблення менший порівняно зі зразками, отриманими за раніше відомою технологією.

Таблиця 2.4

Залишковий вміст у напівфабрикаті елементів хімічних реагентів після технологічного оброблення

Напівфабрикат після процесу	Уміст 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	—
Знезолування-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, отримане за раніше відомою технологією

Отже, відмочувально-зольні процеси бажано здійснювати за температури 28 °С зі зниженою втричі витратою карбонату натрію в разі відмочування, знижених концентраціях гідроксиду кальцію і сульфїду натрію у випадку зоління відповідно

з витратою 6–8 і 6–9 г/дм³ та зменшеного вмісту хімічних реагентів у напівфабрикаті порівняно з раніше відомою технологією. Під час проведення ВЗП за підвищеної температури внаслідок інтенсифікації взаємодії лужних реагентів з дермою можлива часткова деструкція макромолекул колагену із втратою діамінокислот та гідроксипроліну і поява, як наслідок, дефектів шкіри. У зв'язку з цим досліджено залежність амінокислотного складу м'якшеної голини від параметрів ВЗП методом йонообмінної хроматографії. Результати визначали на автоматичному аналізаторі кислот Т-339 виробництва Mikrotechna (Чехія) з використанням сульфополістирольних йонообмінних смол Ostin LGANB у *Li*-цитратному буферному одноколунковому режимі.

Порівняльним дослідженням умісту діамінокислот та гідроксипроліну в голині за розробленою технологією ОСЗ і раніше відомою (ОСЗ-Р) на шкіряному підприємстві ПАТ «Чинбар» (Україна), проведеними відповідно за температури 27–29 та 20–22 °С (табл. 2.5) [26], доведено, що у колагені дерми вміст амінокислот практично однаковий після зневолошання і м'якшення голини.

Таблиця 2.5

**Уміст діамінокарбонових кислот і оксипроліну
в голині після м'якшення**

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

Дослідження амінокислотного складу, як і характер кінетики відмочування, свідчить про доцільність активації відмочувально-зольних процесів за підвищеної температури. Це уможлиблює значне зменшення витрати хімічних реагентів, зокрема токсичних, для навколишнього середовища. Оскільки одним із основних технологічних параметрів є рідинний коефіцієнт (РК), який може інтенсифікувати процес та змінювати ступінь бубнявіння голини завдяки підсиленню механічних впливів, активності лужних реагентів тощо, дослідили залежність пружно-пластичних властивостей голини від РК технологічного розчину під час відмочування–зольння за температури 27–29 °С. Вибір таких фізико-механічних показників зумовлений їхньою чутливістю до релаксаційних процесів у структурі колагену дерми і ступеня її обводнення, під час якого перерозподіляються міжмолекулярні взаємодії води з білком та реагентами, а також гідрофобні взаємодії в колагені.

Результати проведених досліджень ступеня обводненості та гідротермічної стійкості подано в табл. 2.6 [27]. Наведені дані свідчать про зростання ступеня бубнявіння голини з підвищенням РК, однак у варіанті без відмочування сировини цей показник знижено на 5,5%, а голина за обводненістю перебуває на рівні зразка, отриманого за РК 0,5. Гідротермічна стійкість цих зразків має найменшу розбіжність: найвище значення до дублення та найнижче — після нього. Зі збільшенням РК і ступеня обводнення гідротермічна стійкість досягає екстремального значення для голини і напівфабрикату у варіантах 2 та 3. При цьому спостерігається максимальна різниця між гідротермічною стійкістю відповідних зразків до і після дублення. Зразки варіанта 5, як і варіанта 1, характеризуються зростанням гідротермічної стійкості голини та її незначним зниженням для напівфабрикату.

Таблиця 2.6

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 бубнявіння 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, які спостерігаються, мають низку причин. Насамперед зумовлені 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 із підвищенням концентрації йонів Ca^{2+} , OH^- , Na^+ зростає ступінь структурованості робочих розчинів, особливо за низьких РК, і знижується їхня дифузійна здатність та вплив на колагенову структуру негативно зарядженої дерми. Підвищення температури і РК сприяє зменшенню розмірів йонізованих кластерів та їхній дифузії в структуру дерми. Це підтверджується тим, що під час зоління сировини без відмочування за РК 1,5 у ній міститься велика кількість електроліту, і голина проявляє бубнявіння, аналогічне відмоченому зразку, який золівся за РК 0,5.

За підвищення температури посилюється рухливість молекул води, послаблюється міцність водневих зв'язків у міжвиткових ділянках спіралізованих молекул колагену. При цьому збільшується ймовірність утворення нових зв'язків

у разі меншого бубнявіння колагену дерми. Відповідно до цього гідротермічна стійкість, що визначається динамічною рівновагою сил, які утримують поліпептидну спіраль у напруженому стані за певного температурного впливу на неї, та пружними силами спіралі, змінюється екстремально. Знижену гідротермічну стійкість голини, отриману за РК 1,5 без відмочування сировини, може спричиняти її нерівномірна прозоленість унаслідок поверхневої взаємодії йонізованих кластерів і недостатня гідратація, що безпосередньо пов'язано з недостатнім «розкриттям» волокнистої структури колагену. Отже, за РК у межах 1,0–1,5 ймовірно отримати голину з помірним ступенем бубнявіння та зі зниженою гідротермічною стійкістю, що вказує на задовільне розкриття структурних елементів колагену дерми. Це сприятиме дифузії хімічних реагентів на подальших стадіях оброблення у міжмікрофібрилярні проміжки, утворені у процесі зоління під час формування структури голини.

Дослідження комплексу деформаційних властивостей голини (рис. 2.3) свідчать, що збільшення напруженості супроводжується зростанням її деформаційної здатності для всіх РК, особливо в пухких ділянках, якими є поли. Це підтверджує зростання в 2–3 рази тангенса кута функціональної залежності деформації голини поли щодо чепрака від напруженості за винятком зразків, отриманих за РК 0,5, під час якого катіони (кластерів) лужних реагентів відкладаються переважно на поверхні волокнистої структури колагену. Це відбувається через недостатнє водопоглинання щільнішої чепрачної ділянки. Однак вона дещо більше деформована за зразки, отримані за вищих РК, що спричиняється, очевидно, меншим внутрішнім опором до деформування недостатньо обводненої структури дерми. За РК 3 зразки мають надмірне бубнявіння і внаслідок великих внутрішніх напружень проявляють найменшу деформаційну здатність.

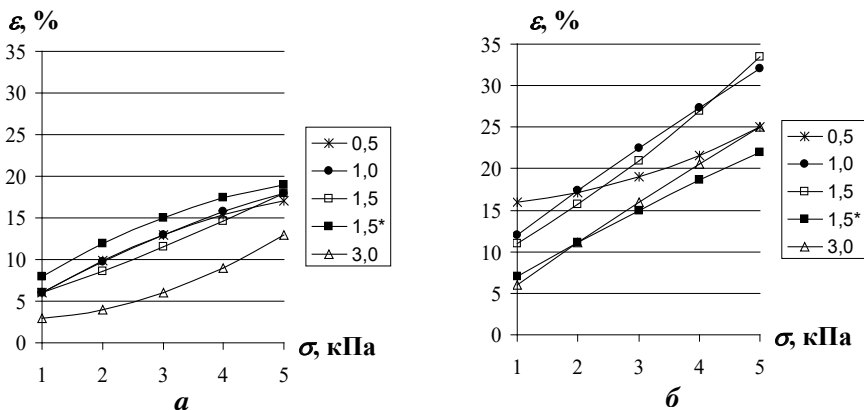


Рис. 2.3. Залежність деформації голини чепрака (а) і поли (б) від навантаження та РК: 0,5; 1,0; 1,5; 1,5* (без відмочування); 3,0

Особливо чітко виявляється вплив концентрації лужних реагентів на структурні зміни дерми та деформаційні показники голини в характері залежності видів деформації від РК. Як видно з рис. 2.4, найбільшу пружність і найменшу залишкову деформацію мають зразки голини чепрачної ділянки, отримані за РК 3. При цьому спостерігається зростання залишкової з одночасним зниженням пружної деформації периферійних ділянок, що пов'язано з характером орієнтації колагенових волокон. За найменшого РК значна 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. 2.4б, спостерігається за РК 1,0–1,5 для зразків припольної ділянки. При цьому в чепрачній ділянці проявляється незначне підвищення залишкової деформації за РК 1,0, а поли дуже деформовані. Натомість зразки голини, отримані без відмочування, мають мінімальну деформованість.

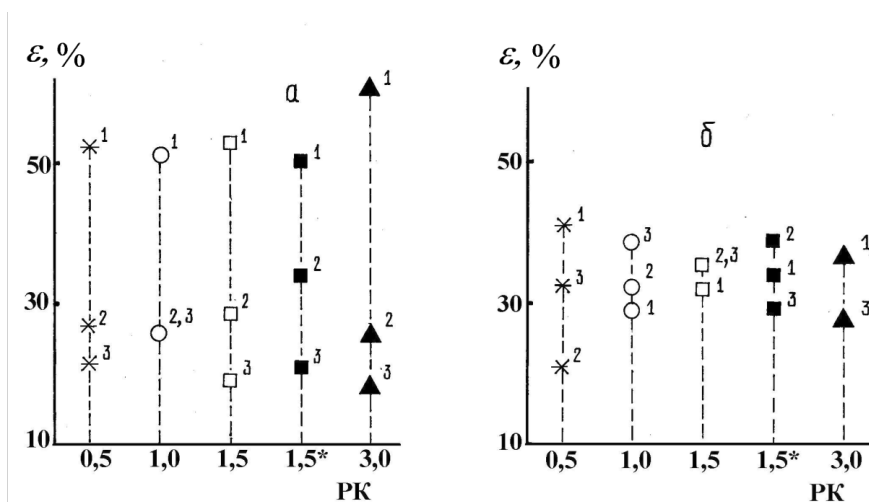


Рис. 2.4. Залежність деформації пружної (1), еластичної (2), залишкової (3) голини чепрака (а) і поли (б) від РК та напруження при стисканні зразка

Дослідження виплавлення желатину за вапняно-сульфідного зоління [28] залежно від температури і співвідношення води 0,8/1,0 свідчить (рис. 2.5), що за температури процесу, вищої ніж 28–29 °С й концентрації гідроксиду кальцію у 25 г/л може відбуватися різке зростання виплавлення желатину, що свідчить про руйнування між- і внутрішньомолекулярних зв'язків макромолекул колагену. На це вказує також зростання вмісту білкових речовин у відпрацьованому зольному розчині. За нижчої температури процес розділення колагенової структури сповільнюється, у зв'язку з чим технологічний процес подовжується. Через дві години лужного оброблення для подальшого зоління співвідношення вода-сировина доводили до 1,0/1,0, а сульфід натрію з гідроксидом кальцію — до 2,0 і 2,4 % маси сировини.

Отже, з'ясовано, що шляхом цілеспрямованої зміни концентрації лужних реагентів під час відмочування-зоління

можна регулювати ступінь розкриття структури колагену дерми, її бубнявіння та гідротермічну стійкість голини, що сприятиме рівномірнішій стабілізації під час дублення. Показано, що за рідинних коефіцієнтів 1,0 і 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), знезолування-м'якшення (ЗМ) проведено термогравіметричні дослідження дерми на дериватографі ОД-102 (фірма МОМ, Угорщина) за швидкості нагрівання $10^\circ/\text{хв}$ 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 $v_{ам}$ в інтервалі $50\text{--}150^\circ\text{C}$; відносну втрату маси до 300°C Δm_{300} ; температуру початку термодеструкції $T_{нд}$ [29].

Аналізування термограм досліджених зразків дерми показало, що втрата її маси починається за $56\text{--}60^\circ\text{C}$ (табл. 2.7). Цьому ефекту відповідає втрата вологи, яка здебільшого стосується гігроскопічної води. Більш розширений температурний інтервал втрати маси на цій стадії нагрівання може свідчити про вищий ступінь розділення внутрішньої структури колагену

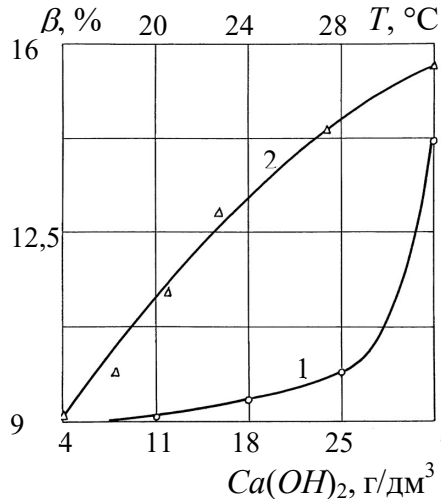


Рис. 2.5. Залежність виплавленого желатину β від температури зоління (1) і концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (2)

дерми, отриманої за новою технологією. Це зумовлено кращим видаленням з дерми консервуючих реагентів і глобулярних білків під час відмочування, мукополісахаридів при золінні разом із 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 за меншу максимальну швидкість втрати гігроскопічної води на 3 °С.

Таблиця 2.7

**Термічні показники зразків дерми
на різних стадіях оброблення**

Технологія (стадія)	Температура ендоефекту, °С			$v_{\text{вм}}'$ %/ХВ	$T_{\text{пнд}}$, °С	Δm_{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 та 230–255 °С, що можуть спричинити руйнування міжфібрилярних і міжмолекулярних зв'язків. Перший із них, очевидно, пов'язаний із втратою гідратаційної води при зварюванні колагену. Процес руйнування фізичних зв'язків його гідрофобних ділянок, водневих та йонних зв'язків полярних ділянок у подальшому переходить у помітно виражену деструкцію колагену, зумовлену руйнуванням внутрішньомолекулярних ковалентних зв'язків. Це виражено сильним ендотермічним ефектом на кривих ДТА і відчутною

втратою маси зразків, починаючи з температур 255–259 °С. Про вищий ступінь розділення структури колагену дерми після зневолошування-м'якшення напівфабрикату, отриманого за новою технологією, свідчить більша втрата їхньої маси до 300 °С на 6,4 %.

Тобто термогравіметричне дослідження дало можливість виявити особливості структури колагену дерми ВРХ на різних стадіях оброблення залежно від режиму відмочувально-зольних процесів. Найбільший температурний інтервал втрати маси за першого ендотермічного ефекту та 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 проводили в підвісному барабані фірми Vallero (Італія) за стабільної температури 27–29 °С [30], яка інтенсифікує процес. Консервована сировина після промивання за РК 1,2 протягом 30 хв із додаванням карбонату натрію в кількості 0,3 %¹ підлягає подвійному відмочуванню за РК 0,8. Перше відмочування виконують із використанням нейоногенної ПАР — 0,3 % за наявності карбонату натрію — 0,15 % протягом однієї години з подальшим зливанням відпрацьованого розчину. Друге — проводять протягом 4–5 годин із додаванням карбонату натрію — 0,5 % та нейоногенного ПАР — 0,2 %.

Зоління шкур здійснюють із використанням робочого розчину після другого відмочування з додаванням, мас. %: води — 20, сульфід натрію — 2 і гідроксиду кальцію 2,4. Тривалість процесу становить 12 годин за періодичного обертання барабана зі швидкістю 3–4 хв⁻¹, протягом першої години — 30 хв, другої — 10 хв та в наступні 10 годин — по 5 хв/год. Після

¹ У подальшому матеріали дозуються на технічний продукт від маси сировини.

цього напівфабрикат двічі по 15 хв промивають за постійного обертання барабана із поступовим зниженням температури до 20–22 °С. Отриману голину контролюють на повноту зневолошування, помірно бубнявіння, чистоту лицьової поверхні, однорідність і напівпрозорість поперечного зрізу, зробленого впродовж хребтової лінії біля огузка.

Отже, розроблена технологія одностадійного зоління сировини великої рогатої худоби з попереднім промиванням та двостадійним відмочуванням дає змогу одержувати голину помірного бубнявіння з достатнім розділенням структури дерми. Отримана після знезолення-м'якшення, промивання і пікелювання голина стає доступною для ефективної взаємодії з дубильними реагентами.

2.3. Двостадійне зневолошування-зоління з утилізацією волосу

Для уникнення наявності продуктів деструкції в стічних водах промислових підприємств розроблені двостадійні технології ВЗП з утилізацією волосу [31]. Для їх реалізації необхідно розробити нові склади хімічних реагентів, визначити їхню ефективну концентрацію в робочих розчинах, режими оброблення та наявність автоматизованого технологічного обладнання [32, 33]. За зменшеної концентрації хімічних реагентів у ВЗП для формування оптимально розділеної структури голини зростає значення фізико-механічних впливів у рухомій апаратурі, коли сировину піддають комбінованій дії розтягування, стискання і дряпання епідермісу, що супроводжується його механохімічною активацією (рис. 2.6). Проте тривалий механо-хімічний вплив на шкіри може призвести

до відшарування сосочкового шару дерми від сітчастого, що спричиняє появу дефекту пухлинуватості із можливою появою рихлості шкіряного матеріалу.

За наведеною схемою зневолошування-зоління [34] спочатку потрібно забезпечити руйнування ліпідної матриці рогового шару епідермісу та розкриття мікрошляхів дифузії хімічних реагентів до базальної мембрани дерми. Це прискорюють дією механічних чинників під час оброблення шкір у рухомому апараті. При цьому лужне середовище обмежує кератоліз, з'являються умови для запобігання імунізації волосу у волосяних сумках. Важливе значення має ферментний препарат, який сприяє відокремленню епідермісу від дерми,



Рис. 2.6. Етапи зневолошування-зоління

доступу реагентів до неї за незначної активності ферменту щодо колагену і ліотропної дії на нього йонів кальцію.

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

Під час розроблення нових технологій зневолошування-зоління, які дають змогу різко скоротити потрапляння продуктів руйнування волосяного покриву шкіур у промислові стоки, передбачалося, що розроблювані технології мають відповідати таким вимогам:

- забезпечувати отримання чистої без залишків волосу (підсиду) і зольної стяжки голини з помірним бубнявінням, 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 матеріалоємною та передбачати мінімальне використання дефіцитних хімічних реагентів;
- забезпечувати ефективне використання сировини і високу якість шкіряного матеріалу.

2.3.1. Зневолошування-зоління з імунізацією стержня волосу

Для захисту волосу від деструктивної дії лужних реагентів слід застосовувати попереднє оброблення тими реагентами, що сприятимуть утворенню в його структурі стійких до дії лугу зв'язків унаслідок зміни міжфібрилярних первинних зв'язків, гідроліз яких є основою розчинення волосу. До речовин, що

можуть сприяти утворенню в його кератині стійких до дії лугу зв'язків, тобто імунізувати стержні волосу, належать такі структуруючі агенти, як $Ca(OH)_2$ та альдегіди. Зокрема, заміну зв'язків $-S-S-$ у кератині, гідроліз яких — основа процесу зневолошування, на $-S-$ можна провести за допомогою $Ca(OH)_2$. Утворені під впливом $Ca(OH)_2$ сполуки мають високу реакційну здатність і можуть утворювати хімічні зв'язки за участю кальцію $-S-O-Ca-S-$, $-S-Ca-S-$, стійкі до дії лужних реагентів та сірчистих сполук.

Разом із цим для здійснення ефективного і швидкого зневолошування, що потребує застосування високих концентрацій Na_2S , необхідний додатковий імунізаційний захист стержня волосу від його деструкції. Інакше видалений волос буде мати великі пошкодження, стане фрагментованим зі зниженою міцністю, а після нейтралізації та висушування — жорстким і ламким. При цьому пуховий волос гідролізується, що збільшує вміст кератинових білків у промислових стоках, а це своєю чергою, підвищує їхню токсичність та негативний вплив на навколишнє середовище.

Недостатній ступінь структурованості стержнів волосу обробленим $Ca(OH)_2$ не можна усунути завдяки збільшенню тривалості оброблення внаслідок дифузії йонів кальцію до коренів волосу і подальшої їхньої імунізації з волосяними сумками. Наслідком цього є неповне видалення волосу та поява дефектів на лицьовій поверхні дерми. Для підсилення імунізації стержня волосу в зневолошувальному розчині розробленої технології було використано формальдегід [34]. Його можна застосовувати в дубильних процесах. Для визначення часу його додавання до розчину $Ca(OH)_2$ проведено дослідження кінетики дифузії йонів кальцію у структуру відмоченої дерми.

Дифузію $Ca(OH)_2$ вивчали на зразках ялівки середньої та півшкурка, відібраних із найменш щільних ділянок шкіур. Для

відмочування зразків із метою усунення впливу $NaCl$ на дифузю йонів кальцію під час виконання процесу замість Na_2CO_3 використано як загострювач нейоногенний ПАР Савенол NWP (Україна). Після досягнення вмісту вологи в дермі 67 % зразки промивали дистильованою водою і поміщали в розчин $Ca(OH)_2$ з концентрацією, г/дм³: 5, 15, 25, 35 за температур, °C: 18–20 і 28–30. Глибину дифузії $Ca(OH)_2$ у структуру дерми визначали мікроскопічним методом після забарвлення зрізу фенолфталеїном. Товщина дерми ялівки середньої та півшкурка в стандартній точці відповідно становить 3,93 і 3,15 мм, а сітчастого шару — 2,71 і 2,23 мм. Причому його для обох видів сировини прийнято за 100 %.

Проведені дослідження [24, 35–37] свідчать, що як за температури 19, так і 29 °C (рис. 2.7) дифузія йонів кальцію в сітчастий шар дерми характеризується поступовим сповільненням протягом 20 хв швидкості процесу з подальшим його суттєвим зниженням. Причому розчин $Ca(OH)_2$ з концентрацією 5 г/дм³ досягає межі поділу сосочкового і сітчастого шарів, у якій залягають корені волосу, що відповідає 90 % товщини сітчастого шару ялівки середньої, за 50–55 хв.

Збільшення концентрації $Ca(OH)_2$ до 35 г/дм³ призводить до сповільнення його дифузії, що виражається в зниженні глибини проникнення реагенту до 70 %. Ефекти зумовлені значною гідратаційною здатністю йонів кальцію зі створенням комплексних міжмолекулярних сполук із колагеном. Це призводить до збільшення товщини структурних елементів, зменшення та зникнення міжструктурних проміжків. При цьому структура з гетерогенної перетворюється на гомогенну.

Із підвищенням концентрації $Ca(OH)_2$ в зольному розчині вигляд кінетичних кривих практично не змінюється, однак час досягнення йонами кальцію коренів волосу зростає до 80 хв за максимальної концентрації реагенту. Потрібно зазначити,

що зниження температури розчину до 19 °С незначно підвищує швидкість дифузії на початку оброблення. Так, глибина дифузії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ зі зниженням температури на 10 °С через 10 хв підвищується для ялівки середньої та півшкурка відповідно з 27–40 і 23–35 % до 30–45 і 29–40 %. Це може спричинити підвищення розчинності $\text{Ca}(\text{OH})_2$ зі зниженням температури, а також зниженням інтенсивності взаємодії йонів кальцію з карбоксильними групами колагену, що сприятиме обводненню і комплексоутворенню.

Отже, дослідження дифузії гідроксиду кальцію в структуру сітчастого шару за різних його витрат і температурних режимів показали найвищу швидкість процесу протягом перших 10–15 хвилин. Установлено, що час досягнення робочим розчином гідроксиду кальцію коренів волосу становить 50–55 хв. За його максимальної концентрації та температури 28–30 °С із врахуванням особливостей вищенаведеної взаємодії з додатковим використанням формальдегіду для імунізації стержня волосу його необхідно дозувати у вапняний розчин до 50 хв від початку зневолошування.

Для визначення впливу формальдегіду на зневолошування шкіряної сировини проведено дослідження властивостей волосу після використання вапняно-сульфідного розчину [38]. Для попередження негативного впливу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і формальдегіду

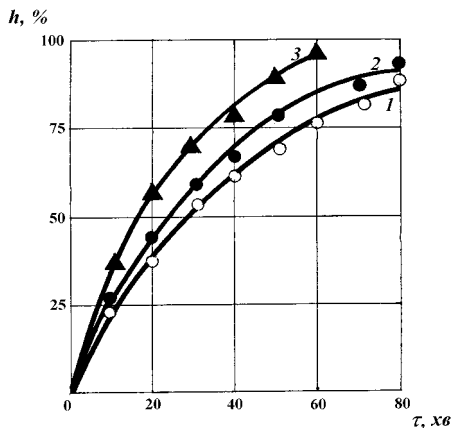


Рис. 2.7. Кінетика дифузії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в сітчастий шар дерми відмоченої шкіри за температури 28–30 °С та концентрації, г/дм³: 5 (1), 15 (2), 35 (3)

на його імунізацію необхідно забезпечити відповідний ступінь їхньої взаємодії, особливо формальдегіду, з поверхневими шарами структури кератину волосяного покриву. Оскільки формальдегід викликає структурування колагену, що проявляється в підвищенні його температури зварювання ($T_{зв}$) з 73 до 89 °С за концентрації 0,05 % та відповідно pH 7,0 і 10,0, необхідно визначити раціональні витрати формаліну в технологічному розчині.

На основі апріорної інформації вибрані склади технологічних розчинів, у яких, окрім $Ca(OH)_2$ та формальдегіду, для імунізації стержня волосу, з метою прискорення послаблення його й епідермісу зв'язку з дермою використано Na_2S . При цьому витрати застосованих хімічних реагентів становлять, % маси сировини: $Ca(OH)_2$ 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 здійснюється з використанням розчину за pH 11,3–11,7, унаслідок проведених досліджень вибрано інтервал невисоких концентрацій Na_2S , які не призводили б до значної деструкції стержнів волосу та водночас забезпечували б активну дію на його корені.

Аналізування отриманих експериментальних даних (табл. 2.8) свідчить про те, що збільшення концентрації формальдегіду супроводжується підвищенням міцності волосу і його стійкості до дії луку. Однак період послаблення зв'язку волосу з дермою незначно зростає. При цьому збільшення витрат Na_2S суттєво скорочує цей період, але його міцність знижується. Повне послаблення зв'язку волосу з дермою відбувається через 50–85 хв, а волосяний покрив легко відокремлюється від дерми у зневолошувальному розчині. Міцність волосу становить 35 та 45 % міцності, відповідно, вихідного необробленого і отриманого після зоління за технологією ВЗП у виробництві юхтових шкір із періодом повного послаблення 36 годин.

Таблиця 2.8

**Витрата хімічних реагентів на стадії зневолошування
і властивості отриманого волосу**

Показник	Витрата реагенту 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

Тобто дослідженням властивостей волосу, отриманого після оброблення лужними розчинами за участю формальдегіду, показана ефективність спільного його використання за вапняно-сульфідного зневолошування шкіряної сировини. З'ясована максимальна міцність волосу за витрати формальдегіду 0,064%.

Технологія зневолошування і зоління з використанням формаліну повинна передбачати його мінімальний вплив на структуру і властивості колагену дерми. Дифузія формальдегіду в структуру дерми може зумовити його взаємодію з колагеном та іншими білками, які входять до складу міжволоконного матрексу та їхнього структурування. Це перешкоджатиме видаленню міжволоконної речовини, що є необхідною умовою формування голини, проникненню хімічних реагентів під час подальшого оброблення. Разом із дослідженням волосу визначено властивості отриманої голини (табл. 2.9) за методикою шкіряного підприємства ПАТ «Чинбар» після зневолошування за наведеними варіантами.

Таблиця 2.9

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
pH 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 витрат формальдегіду. Однак спостерігається тенденція до підвищення температури зварювання голини на 4 °С за максимального використання формальдегіду — 0,08%. Одночасно при цьому зростає ферментативно-термічна стійкість (ФТС) колагену дерми 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. Унаслідок консолідації структурних елементів дерми збільшується стійкість колагену до дії ферментів та незначно зменшується кількість виплавленого желатину. Із підвищенням витрат формальдегіду зменшується також вміст білкових речовин у відпрацьованому розчині в 1,8

рази щодо раніше існуючої технології одностадійного зоління (ОСЗ-Р) унаслідок збереження кератинових білків у волосі, які особливо небезпечні для навколишнього середовища.

Дослідження пружно-пластичних властивостей голини теж засвідчило незначну зміну її складу і структури під впливом формальдегіду в кількості до 0,064% за його використання під час зневолошування. Так, умовно-пружна та умовно-пластична складові деформації перебувають у межах 53,8–58,3 і 17,2–18,1%. Ці значення відповідають аналогічним показникам голини, що отримано за методикою АТ «Чинбар». Усі зразки сформованої голини після зоління мають рівномірний ступінь прозеленості дерми за шарами зі ступенем бубнявіння 25,1–26,8% за відсутності стяжки лицьової поверхні. Отже, використання 0,064% формальдегіду в зневолошувально-зольних розчинах показало його переважний вплив на властивості волосу і відсутність негативного впливу на колаген дерми.

Для визначення специфіки впливу формальдегіду на волос проведено дослідження як його амінокислотного складу, так і особливостей взаємодії формальдегіду з кератином методом ІЧ-спектроскопії та світової мікроскопії. Вигляд наведених залежностей досліджених властивостей волосу від концентрації зневолошувального розчину може спричинити зміна амінокислотного складу волосу та його структури. Амінокислотний склад кератину визначали для зразків волосу попередньо імунізованих $Ca(OH)_2$ (варіант 1), у 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 оброблення (варіант 4). Результати хроматографічних досліджень волосу подані у табл. 2.10 [39], вони вказують на характерну наявність сірковмісних амінокислот. Найвищий їхній уміст спостерігають у волосі необробленому, а найнижчий — обробленому за методикою тривалого зоління зі збереженням волосу.

Таблиця 2.10

Уміст найважливіших груп амінокислот у волоссі

Група амінокислот	Кількість, моль %, за варіантом			
	1	2	3	4
Діамінокарбонові (<i>R, K</i>)	9,9	10,8	10,9	7,9
Амінодікарбонові (<i>N, Q</i>)	16,8	14,4	15,9	17,7
Сірковмісні (<i>C', M</i>)	19,3	20,2	12,0	22,8
Із неполярним бічним радикалом (<i>A, V, L, D</i>)	18,9	19,0	21,8	18,5
Гідроксикислоти (<i>S, T</i>)	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

Оброблення волосу формальдегідом і $\text{Ca}(\text{OH})_2$ підвищує вміст цих амінокислот на 67,6% порівняно з тривалим обробленням протягом 36 год (варіант 3). Оброблений волос за цього варіанта за кількістю сірковмісних амінокислот на 11,5% поступається нативному волосу. Це, очевидно, відбувається через те, що у процесі тривалого розщеплення дисульфідних зв'язків кератину гідроксидом кальцію за відсутності формальдегіду утворені реакційноздатні продукти гідролізу — залишки цистеїну і сульфенової кислоти — можуть перетворюватися у лужному середовищі на похідні серину та аланіну, утворення яких супроводжує виділення сірки. Звідси випливає, що не всі залишки цистеїну і сульфенової кислоти, утворені внаслідок реакції гідролізу дисульфідних зв'язків, беруть участь в імунізації стержня волосу. При цьому відбувається заміна дисульфідних зв'язків на стійкі до дії лужних реагентів лантйонінові зв'язки.

За відсутності в системі структуруючих реагентів, які можуть взаємодіяти з активними групами бічних ланцюгів

кератину і продуктами розщеплення дисульфідних місточків, після інтенсивного руйнування дисульфідних зв'язків у ньому відбувається тільки їхній внутрішній міжмолекулярний перерозподіл. Однак він не відбувається, якщо нові зв'язки утворюються одночасно з руйнуванням нативних. Наявність у кератин-гідроксидному розчині кальцію та формальдегіду, здатного поліфункціонально реагувати як з активними групами бічних ланцюгів, так і з продуктами гідролізу дисульфідних зв'язків кератину, перешкоджає внутрішньому молекулярному перерозподілу в його структурі після інтенсивного руйнування дисульфідних та інших між- і внутрішньомолекулярних зв'язків.

Уведення формаліну в імунізаційний розчин попереджає перетворення реакційноздатних залишків цистеїну та сульфоновної кислоти на похідні серину і аланіну. Імовірно, це відбувається внаслідок взаємодії формальдегіду з активними групами цих новоутворених продуктів гідролізу дисульфідних зв'язків та активних груп молекулярних ланцюгів кератину, у першу чергу азотовмісних. Наведене підтверджується більшим вмістом амінокислот, до складу молекул яких входить сірка, і меншим вмістом серину та аланіну в зразках волосу, оброблених розчином з участю формальдегіду порівняно з варіантами 1 і 3. Можливе утворення нових додаткових зв'язків у структурі волосу засвідчує також більший уміст діамінокарбонових кислот лізину та аргініну в гідролізатах волосу, обробленого з використанням формальдегіду.

За одночасного використання $Ca(OH)_2$ і формальдегіду можуть утворюватися поперечні зв'язки за їхньою участю. При цьому можливе утворення лантйонінових зв'язків $=CH-S-CH=$, зв'язків типу $-S-O-Ca-S-$, $-S-Ca-S-$, а за участю формальдегіду – типу $-S-CH_2-S-$ за участю груп $-SH$ нативного кератину, типу $-S-CH_2-NH-$ та $-S-CH_2-N=$ за участю груп $-SH$, які утворюються при гідролізі дисульфідних

зв'язків та $-NH_2$ - і $=NH$ -груп структури кератину типу $-NH-SH_2-NH-$ за участю $-NH_2$ -груп та інших типів.

Результати дослідження амінокислотного складу [40–43] відпрацьованих зольних розчинів із використанням формальдегіду після імунізації стержня волосу $Ca(OH)_2$ (табл. 2.11), відповідно за варіантами 1 і 2 та подальшим сульфідно-вапняним золінням за РК 1,5 показують, що вміст амінокислот різко зменшується порівняно з технологією ОСЗ, яка передбачає руйнування волосу. При цьому його кератини становлять 6% маси сировини, які повністю потрапляють у промислові стоки.

Таблиця 2.11

**Уміст найважливіших груп амінокислот
у відпрацьованому зольному розчині**

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

Відносна концентрація амінокислот після зневолошування-зоління за варіантами 1 і 2 порівняно з технологією ОСЗ відповідно становлять тільки 6,3 та 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.

Аналіз отриманих результатів за групами амінокислот вказує на глибокі хімічні зміни в структурі волосу під час

лужного оброблення, причому імунізація стержня волосу за другим варіантом оброблення супроводжується зменшенням умісту діамінокарбонових кислот у 1,8 рази й амінодікарбонових кислот на 10,5%. Цей ефект зумовлений взаємодією формальдегіду з діамінокарбоновими кислотами, сприяє стабілізації властивостей волосу.

Отже, аналіз амінокислотного складу волосу після оброблення шкіряної сировини за технологіями із його збереженням, стержні якого імунізовані гідроксидом кальцію, указує на його суттєву залежність від виду лужного оброблення, що особливо стосується технології з відносно низькою концентрацією сульфїду натрію у робочому розчині та тривалим золінням. Спільне вапняно-сульфідне оброблення волосяного покриву призводить до зростання вмісту сірковмісних амінокислот у гідролізаті кератину на 60% і зменшення аланїну та серїну відповідно на 23 і 15%. Водночас варіант імунізації стержня волосу тільки гідроксидом кальцію характеризується більшим на 16% вмістом амінодікарбонових кислот у волоссі та меншим на 9% — амінодікарбонових кислот.

Описані зміни амінокислотного складу волосу і відпрацьованих зольних розчинів за використання структуруючих агентів указує на утворення в його структурі нових міжмолекулярних зв'язків, стійких до дії лужних реагентів. Це свідчить про перспективність їхнього використання в технологіях зі збереженням волосу. Зменшення вмісту продуктів деструкції кератину в 15,8–18,9 разів порівняно з технологією повного його руйнування свідчить про високу екологічну ефективність розробленої технології зневолошування-зоління.

Із метою визначення хімічних змін у структурі кератину досліджено зразки волосу після лужного оброблення $Ca(OH)_2$ і Na_2S із додаванням формальдегіду за відповідними технологіями [44] ІЧ-спектроскопічним методом на спектрофотометрі

Specord 75IR (Німеччина) із використанням таблеток із *KBr* та подрібненого волосу за співвідношення 1/50. Результати дослідження наведено на рис. 2.8 і 2.9. Для нативного волосу характерні смуги поглинання за 470 і 610 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням зв'язків *S-S* та *C-S* в пептидних ланцюгах. Інтенсивну смугу поглинання із трьома максимумами за 1080, 1100, 1130 cm^{-1} можна зарахувати до деформаційних коливань груп $-OH$, зв'язків типу *C-N*, *N=N*, *C-C*, естерних груп *C-O-C*.

Деформаційні коливання карбоксильних груп проявляються тільки після оброблення $Ca(OH)_2$ малоінтенсивною смугою поглинання з частотою 1430 cm^{-1} , а деформаційні коливання амідів II — смугою 1510 cm^{-1} . Коливанням амідів I відповідають смуги поглинання за 1600–1720 cm^{-1} . Для валентних коливань *C-H* метильних та метиленових груп

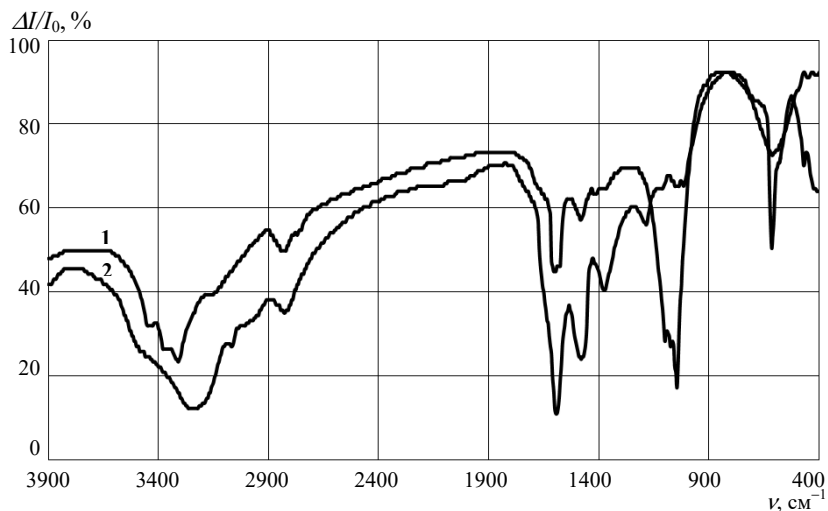


Рис. 2.8. ІЧ-спектри кератину: 1 — нативного, 2 — обробленого $Ca(OH)_2$

характерні смуги поглинання за $2800\text{--}2900\text{ см}^{-1}$, а валентні коливання $N\text{--}H$ первинних і вторинних амідів характеризуються смугами поглинання з максимумом за смуг 3400 , 3470 та 3520 см^{-1} .

Оброблення волосу $Ca(OH)_2$ призводить до гідролізу зв'язків $\text{--}SS\text{--}$ і утворення в структурі кератину нових лантйонінових зв'язків ($\equiv CS\text{--}C\equiv$), стійких до дії лужних реагентів. Необхідно очікувати також утворення зв'язків типу $\equiv C\text{--}S\text{--}Ca\text{--}S\text{--}C\equiv$. Унаслідок взаємодії альдегідів та спиртів, які утворюються через розкладання сульфенових кислот із виділенням сірки, можливе утворення з амідогрупами сусідніх ланцюжків кератину зв'язків, стійких до лугу $\text{--}N=CH\text{--}$. Оскільки взаємодія $Ca(OH)_2$ із кератином призводить до дезамідації карбоксильних груп залишків моноамінодікарбонових кислот, а також спричиняє послаблення і розривання

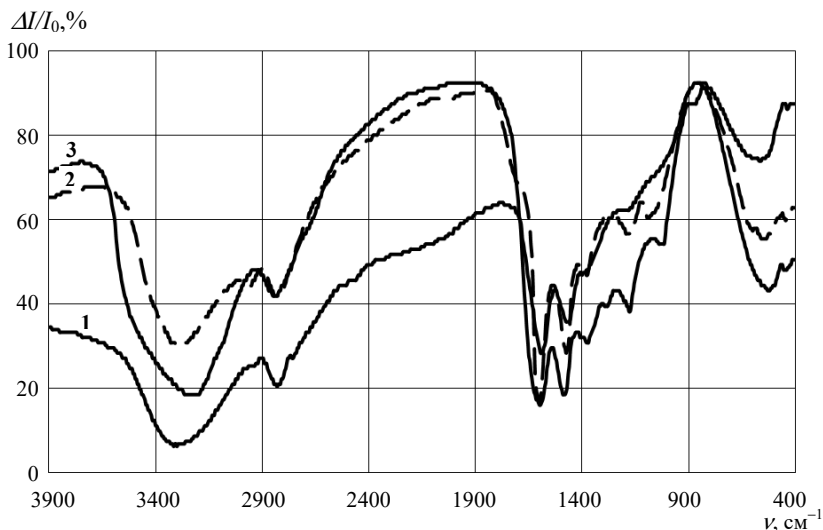


Рис. 2.9. ІЧ-спектри кератину обробленого $Ca(OH)_2$ і додатково: 1 — формальдегідом, 2 — Na_2S , 3 — формальдегідом та Na_2S

між- та внутрішньомолекулярних зв'язків нативного кератину, то внаслідок такого оброблення необхідно очікувати суттєвих змін у спектрі кератину, обробленого $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Справді, у спектрі волосу (рис. 2.6, крива 2), обробленого $\text{Ca}(\text{OH})_2$, спостерігається низка суттєвих змін порівняно зі спектром нативного волосу. При цьому інтенсивність смуги поглинання в 470 см^{-1} , яка характеризує валентні коливання дисульфідних зв'язків, значно зменшується, а смуга поглинання дорівнює 610 см^{-1} , що характеризує валентні коливання зв'язків $\equiv\text{C}-\text{S}-$, поширюється і проявляється у 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 та 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 унаслідок значного руйнування дисульфідних та інших зв'язків у кератині відбувається внутрішній міжмолекулярний перерозподіл, що перешкоджає утворенню достатньої кількості нових поперечних зв'язків. Ці ефекти відображаються змінами в ділянках спектра за частот 3300 і 3500 см^{-1} . Поширення і 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 через інтенсивний лужний вплив, у результаті якого зростає кількість вільних функціональних груп OH , NH , NH_2 , CO .

Різне 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 ($-SH$, $NH_2=NH$, $-OH$) з утворенням зв'язків різних типів ($-S-CH_2-S-$, $-NH-CH_2-NH-$, $-CH_2-S-CH_2ONH-$, $-N=CH-$ тощо), внутрішній перерозподіл зв'язків не відбувається.

Таким змінам відповідає спектр волосу (рис. 2.7, крива 1), імунізацію стержня якого проведено $Ca(OH)_2$. 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 максимумом за 3400 см^{-1} . Наведене може бути результатом утворення в структурі кератину додаткових зв'язків різних типів за участю формальдегіду та активних груп кератину як тих, які характерні для структури нативного кератину, так і тих, що утворилися шляхом гідролізу дисульфідних та інших міжмолекулярних зв'язків під впливом гідроксиду кальцію. Це сприяє збільшенню кількості між- і внутрішньо-молекулярних зв'язків, результатом якого є консолідація структурних елементів кератину.

Під дією Na_2S може відбуватися частковий гідроліз зв'язків, характерних для нативного кератину і тих, що утворилися в процесі імунізації стержня волосу. Означене підтверджують зміни, які відбуваються у спектрі (рис. 2.7, крива 2) порівняно зі спектром (рис. 2.6, крива 2). Насамперед зміни стосуються ділянки спектра $450-600\text{ см}^{-1}$, де проявляються зв'язки, характерні для сірковмісних амінокислот кератину. У цій ділянці наявна малоінтенсивна смуга поглинання дисульфідного зв'язку з максимумом у 470 см^{-1} , а інтенсивність смуги поглинання, характерної для зв'язку $C-S$, зменшується. Це може свідчити про руйнування частини цих зв'язків під дією розчину сульфіді натрію із виділенням сірки й утворенням похідних аланіну та серину. При цьому спостерігається розширення

смуги поглинання в інтервалі частот 3300–3400 cm^{-1} і зміщення її максимуму в довгохвильову ділянку спектра, що може сигналізувати про збільшення кількості міжмолекулярних водневих зв'язків у структурі кератину як результат зміни кількості вільних груп, спроможних їх утворювати.

Аналіз впливу Na_2S на кератин волосу, стержень якого імунізований $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і формальдегідом (рис. 2.9, крива 3) вказує на відсутність змін у спектрі (крива 1). Основні відмінності відображено на ділянці спектра поглинання, де проявляються коливання сірковмісних груп. Наявність смуг поглинання з максимумами за 470 та 540 cm^{-1} , що вказують на наявність у структурі волосу дисульфідних зв'язків, утворення нових зв'язків типу $\equiv\text{C}-\text{S}-\text{C}\equiv$, $\equiv\text{C}-\text{S}-\text{Ca}-\text{S}-\text{C}\equiv$ під впливом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і за участю формальдегіду $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{NH}-$, $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{}$ та їхня модифікація під впливом Na_2S можуть свідчити про складний процес самоорганізації структури кератину. Підтвердження цього — широка смуга міжмолекулярних зв'язків із максимумом 3300 cm^{-1} .

Тобто ІЧ-спектроскопічне дослідження волосу після оброблення лужними реагентами різного хімічного складу вказують на суттєві хімічні зміни в його структурі. Вони проявляються в значному зменшенні інтенсивності смуги поглинання 470 cm^{-1} і появі широкої смуги з максимумом 650 cm^{-1} , яка відповідає руйнуванню дисульфідних зв'язків та утворенню нових зв'язків під впливом гідроксиду кальцію і формальдегіду. Водночас структуруючий вплив формальдегіду на кератин проявляється в зниженні інтенсивності смуг, які належать карбоксильним групам та смугам амід I і амід II. Трансформація смуг у ділянці 3300–3520 cm^{-1} може свідчити про модифікацію міжмолекулярних зв'язків за участю NH -груп структури кератину. На суттєві зміни структури кератину під впливом лужного оброблення вказує і різке зниження

інтенсивності смуг в інтервалі $1080\text{--}1130\text{ см}^{-1}$, що свідчить про глибоке руйнування нативного кератину.

Використання сполук, які поліфункціонально взаємодіють з активними групами бічних радикалів кератину (аміно-, карбоксильними, імідними, фенольними, сульфгідрильними) та утворюють хімічні міжмолекулярні зв'язки, може підсилювати стійкість волосу, особливо його лусковидного шару, до дії сильних лужних реагентів. Як свідчать мікроскопічні дослідження, нативний знежирений нейногенним ПАР волос перед лужним обробленням характеризується відсутністю пошкодження поверхневого шару (рис. 2.10). Лусочки кутикули щільно прилягають до його стержня без відшарування кутикули від коркового шару [45]. Оброблення волосу Na_2S після імунізації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ стержня призводить до відшарування кутикули від коркового шару, а на окремих ділянках вона значно пошкоджена чи повністю відсутня. Оскільки кутикула і особливо її поверхневий шар — епікутикула — мають підвищену хімічну стійкість та захищають внутрішню частину волосу від фізико-хімічних впливів, то значне пошкодження цього шару є визначальним для збереженості його стержня, цілісності та міцності.

Імунізація стержня волосу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ формальдегідом дає можливість суттєво підвищити

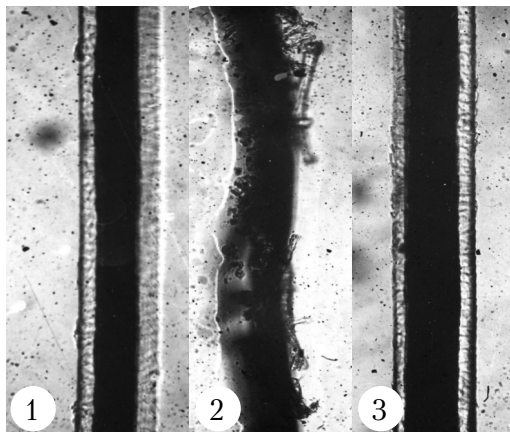


Рис. 2.10. Знежирений волос (1), оброблений сульфідом натрію з попередньою імунізацією його стержня гідроксидом кальцію (2) і те саме за наявності формальдегіду (3)

його захист від негативної дії зневолошувального реагенту. Це підтверджується зображенням на мікрофотографії його стержня після вказаного оброблення, де спостерігається незначне відшарування лусочок кутикулярного шару від нього. Очевидно, цього разу корковий шар зазнає набагато меншого деструктивного впливу розчину Na_2S .

Отже, проведення імунізації стержня волосу гідроксидом кальцію і формальдегідом сприяє його ефективнішому захисту 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 змогу в основному уникнути внутрішнього міжмолекулярного перерозподілу в 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 його вищу стійкість у разі імунізації гідроксидом кальцію і формальдегідом до дії розчину сульфід натрію порівняно з волосом, імунізованим з використанням лише гідроксиду кальцію. Це підтверджує більший вміст сірковмісних, діамінокарбонових кислот, а також деяке зменшення вмісту аланіну та серину в зразках волосу, імунізованого з додаванням формальдегіду. Спектроскопічні дослідження засвідчили руйнування нативних дисульфідних зв'язків у структурі його кератину й утворення метиленових внутрішньомолекулярних місточків за участю новоутворених сульфідних груп, аміно- та іміногруп кератину.

За дослідженнями амінокислотного складу відпрацьованих розчинів визначено, що використання формальдегі-

ду 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 лише гідроксидом кальцію. Це свідчить про утворення в його структурі додаткових стійких до дії сульфідів натрію зв'язків за участю активних груп амінокислот кератину волосу й формальдегіду. При цьому результати мікроскопічних досліджень стану волосу після ефективнішого захисту його структури від гідролізуючої дії сульфідів натрію за використання на стадії імунізації формальдегіду (що підтверджується) указують лише на незначні деструктивні зміни його поверхневого шару — кутикули.

Технологія двохстадійного зоління з імунізацією волосу передбачає використання підвісного барабана «Вулкан» фірми Olcina (Іспанія) об'ємом 21 м³ із пристроєм для його утилізації. Процеси проводять за стабільної температури 26–28 °С та швидкості обертання барабана 2,0–2,5 хв⁻¹. Його обертання постійне під час промивання, відмочування, імунізації та утилізації волосу.

Технологія [45] на попередньому промиванні сировини гарантує використання 0,3 % карбонату натрію за витрати води 120 % і подальше зливання. Одностадійне відмочування виконують за витрати реагентів, мас. %: вода — 80, нейоногенний ПАР — 0,2; карбонат натрію — 0,4; через 1 годину додають ферментний препарат — 0,3 і оброблення продовжують 3 години.

Імунізація стержня волосу та зневолошування: у відмочувальний розчин додають, мас. %: гідроксид кальцію — 1,0 і формалін 40 % — 0,05 з інтервалом 15 хв; через 45 хв оброблення в барабан засипають сульфід натрію — 1,0 та через 1,5 год утилізують волос. Зоління голини, мас. %: вода — 20,

гідроксид кальцію — 2, сульфід натрію — 1,0. Процес триває ще 10 годин за періодичного обертання 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 % та поступовим зниженням її температури до 20–22 °С.

Отже, розроблено технологію двохстадійного зоління з утилізацією волосу, що передбачає суміщення процесів відмочування і зоління та використання його стабілізатора. Відповідно це скорочує тривалість оброблення сировини в 2,2 рази порівняно з раніше існуючою технологією.

2.3.2. Безсульфідне зневолошування-зоління

Одним із ефективних шляхів розроблення новітніх технологій є використання природних екологічно безпечних хімічних реагентів. Зокрема, це може стосуватися гідрофільних алюмосилікатів. Ураховуючи високу адсорбційну ємність зольного розчину, було використано високодисперсний мінерал — природний каолін [46–48]. Досліджений сорбент отримують шляхом збагачення каолініту Глухівського родовища внаслідок звільнення від мінеральних домішок — кварцу, слюди, граніту, сірки тощо. Порівняно з глухівецьким каолінітом використаний алюмосилікат має суттєво вищі гідрофільні та сорбційні властивості. Так, за *pH*-середовища 7,0 теплота змочування водою і ємність катіонного обміну дегідратованих зразків для глухівського каолініту порівняно з глухівецьким є більшою в 25 та 7 разів відповідно і становить 37,5 Дж/г та 0,24 мг·екв/г. За хімічним аналізом головна складова каолініту відповідає загальній формулі $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ зі співвідношенням інгредієнтів 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 розроблення нової технології безвапняного зневолошування-зоління із використанням гідроксиду натрію для отримання рівномірно прозеленої голини з добре розділеною структурою дерми без стяжки її лицьового шару і без пухкості (рыхлость) та пухлинуватості шкіри, важливим є таке здійснення процесу, за реалізації якого має відбуватися рівномірна і достатня дифузія лужних реагентів у структуру дерми по всій товщині та площі. Це усуває надмірне бубнявіння зовнішніх шарів голини, полегшуючи 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-десорбції лужного розчину високодисперсним алюмосилікатом. Отримані результати проведених експериментів наведено на рис. 2.11.

Як свідчать отримані дані, концентрація $NaOH$ у розчині внаслідок його сорбції на поверхні та міжшарових проміжках незначно зменшується за 10 годин із наступним прискоренням. Максимальне поглинання спостерігається через 24 години. Десорбція $NaOH$ у воду за pH 7,0 відбувається зі

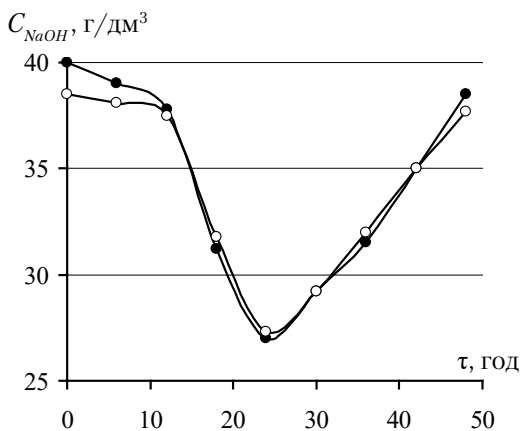


Рис. 2.11. Кінетика сорбції і десорбції $NaOH$ вихідним (○) і регенованим каоліном (●)

зменшеною швидкістю майже в два рази і досягає 89 % відносно сорбованої кількості. Регенерований зразок каоліну після промивання водою та висушування має практично такі самі сорбційно-десорбційні характеристики. Значна величина адсорбції зумовлена мозаїчною поверхнею частинок каолініту, в основному наявністю кислих груп $\equiv SiO-H^+$ як йонною ємністю на базальних поверхнях, так і на бокових гранях та ребрах кристалів алюмосилікату. Відомо, що глухівський каолінит характеризується вищим ступенем недосконалості кристалічної структури, і використовують його як сорбент та каталізатор.

У зв'язку з високою хімічною активністю лужних розчинів під час зоління для регулювання їхньої рівномірної дифузії та запобігання небажаних деструктивних процесів у колагені дерми проведено дослідження впливу зоління з використанням $NaOH$ на амінокислотний склад голини після зоління (табл. 2.12) [3]. Дослідженню підлягали зразки сировини зневолошеної після відмочування за розробленою технологією ОСЗ.

За першим варіантом нової технології оброблення голини проводили розчином $NaOH$ концентрацією 30 г/дм^3 за температури $19-21 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 20 год.

Оскільки за концентрації 24 г/дм^3 уже спостерігається пошкодження волосу, то вплив алюмосилікатного сорбента на амінокислотний склад колагену і відпрацьованого розчину після завершення зоління визначали за 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, уміст амінокислот у золеному зразку з використанням каоліну та зменшеної кількості луку наблизений до варіанта з більшою витратою луку й раніше

відомої технології. Зменшення залишків тирозину у варіантах 2 та 3 порівняно з нативним колагеном і варіантом 1 майже вдвічі свідчить про зниження ступеня гідролізу тілопептидних закінчень макромолекул за використання каоліну. Характерне підвищення вмісту дікарбонових амінокислот в усіх варіантах оброблення порівняно з нативним колагеном

Таблиця 2.12

Амінокислотний склад колагену дерми ВРХ після зоління

Амінокислота	Кількість, моль %, за варіантом			Розбіжність із 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
Гідроксилізін	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 зеленого напівфабрикату

можна пояснити перетворенням глутаміну та аспарагіну під дією луку на відповідні кислоти внаслідок руйнування між- і внутрішньомолекулярних зв'язків.

Сумарний уміст діамінокислот, від яких залежить міцність скріплення сосочкового і сітчастого шарів, є дещо нижчим порівняно з варіантом раніше відомої технології. У дослідному варіанті 2 практично не спостерігається значного зниження вмісту діамінокислот. Водночас порівняно з нативним колагеном простежується деяке зниження вмісту сірковмісних (метионін) і карбоциклічних (фенілаланін, тирозин) амінокислот в 1,7 рази і збільшення кількості амінокислот із неполярним бічним радикалом, що вказує на достатнє розділення структури дерми.

Отже, завдяки використанню каоліну можна зменшити витрату луку для зоління шкіряної сировини за незначної зміни амінокислотного складу колагену дерми порівняно з раніше відомою технологією. Про це свідчить також зменшений уміст гідроксипроліну в дермі.

Дослідженням амінокислотного складу відпрацьованих зольних розчинів (табл. 2.13) встановлено його кореляцію з амінокислотним складом дерми різних варіантів оброблення. Відпрацьований зольний розчин дослідного варіанта 1 містить амінокислот на 7,3% більше порівняно з раніше відомою технологією. Це може свідчити про інтенсивний вплив луку на структуру дерми і супроводжуватися деструкцією макромолекул колагену з виділенням міжволоконних білків. Близькість вмісту цих амінокислот у відпрацьованих розчинах варіантів 1 та 3 і суттєво менший їхній уміст у варіанті 2 вказує на м'який вплив луку за наявності каоліну на деструктивні процеси при золінні.

Відсутність значних деструктивних змін у колагені дерми після зоління також підтверджують і результати дослідження зміни кислотної та лужної ємності знезоленої голини

Таблиця 2.13

**Уміст найважливіших груп амінокислот у
відпрацьованому зольному розчині**

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

(табл. 2.14). Експериментальні дані свідчать про високу кислотну ємність зразка першого варіанта оброблення порівняно з іншими зразками, що вказує на більше розщеплення кінцевих груп колагену. Електрохімічний еквівалент колагену при цьому набуває мінімального значення. За співвідношенням лужної та кислотної ємностей зразки другого і третього варіантів оброблення наближаються до нативного колагену.

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 та надмірного видалення амінокислот у відпрацьований зольний розчин, що може погіршувати якість голини. Комплексне використання алюмосилікатного сорбенту і гідроксиду натрію дає можливість рівномірніше розділяти волокнисту структуру дерми для ефективного проведення подальших технологічних процесів.

Таблиця 2.14

Результати визначення кислотно-лужної ємності голини

Варіант оброблення	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

Для визначення мінімальної витрати хімічних реагентів при золінні шкіряної сировини досліджено властивості відпрацьованих розчинів (табл. 2.15). Як свідчать дані табл. 2.15, концентрація луку за досліджених співвідношень луг/каолін у відпрацьованому розчині залежить від початкової концентрації луку, при цьому підвищення концентрації $NaOH$ на 4 г/дм^3 супроводжується його зростанням на $1,2 \text{ г/дм}^3$ у відпрацьованих розчинах. Одночасно pH відпрацьованого розчину за наявності каоліну дорівнює значенню pH за використання раніше відомої технології. Уміст білків у відпрацьованих розчинах зменшується, якщо послуговуватися лужно-каоліновим обробленням сировини ВРХ.

Дифузія зневолошувальних реагентів відбувається через товстий шар дерми, що суттєво подовжує тривалість зневолошування. Для прискорення цього процесу варто скористатися сумішшю лужних реагентів, серед яких ефективними є $NaOH$ і Na_2SO_3 . При цьому в першу чергу деструкції піддадуться ліпіди ліпідно-лускового шару епідермісу. Тривалість про-

Таблиця 2.15

Характеристика відпрацьованих зольних розчинів

Основні показники	Початкова концентрація <i>NaOH</i> /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
Уміст <i>NaOH</i> , 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

цесу визначають за хімічною активністю та концентрацією лужних реагентів.

Для визначення ефективності процесу зоління з використанням алюмосилікатного сорбенту проведено порівняльне аналізування фізико-хімічних властивостей голини і напівфабрикату хромового методу дублення для верху взуття (табл. 2.16). Як бачимо з табл. 2.16, концентрація *NaOH* при золінні зі збереженням волосу 16–20 г/дм³ гарантує достатню прозеленість дерми. Одночасно концентрація каоліну в розчині, що забезпечує рівномірний перебіг процесу, становить не менше 5 г/дм³. За зазначених параметрів оброблення отримують голину без видимих дефектів, достатньої прозеленості та бубнявіння.

Гідротермічна стійкість голини, що характеризує його гідротермічну стійкість, помітно знижується щодо сировини, дорівнює 64 °С. Такий ефект послаблюється за наявності каоліну. Менше зниження $T_{зв}$ за зоління лише лугом свідчить про нерівномірний перебіг процесу, оскільки *NaOH* за вищої його концентрації надмірно поглинає поверхневий шар. Відповідно це ускладнює подальшу дифузію зольного розчину в товщу дерми. До того ж, голина безвапняного зоління має дещо нижче витоПЛення желатину й наближені значення ФТС до значень зразків раніше відомої технології.

Таблиця 2.16

**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
Виплавляння желатину						
$V_{ж}$, %	6,2	6,9	6,4	6,8	7,2	9,2
Пористість напівфабрика- ту, %	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
Уміст 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 екстрагують						
органічні розчинники	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 та за комплексною технологією використання каоліну не поступається напівфабрикату, виробленому за раніше існуючою технологією. Деяко вищі значення відносного видовження за розриву та напруження 9,8 МПа

спричинені відсутністю в лабораторних умовах орієнтації структурних елементів дерми при розведенні напівфабрикату. На рівномірне проходження процесу зоління сировини у варіантах із каоліном указує підвищення пористості відповідних зразків. Загалом менші абсолютні значення пористості отриманої голини і виплавляння желатину, порівняно з контрольним варіантом, обумовлені «м'якшою» дією лужних реагентів та меншим розділенням волокнистої структури порівняно з дією сульфідно-вапняного розчину.

Зміни структури колагену, що супроводжують під час зоління з використанням $NaOH$, корелюють із виходом напівфабрикату після дублення за площею. Незважаючи на те що використання каоліну для зневолошування-зоління сприяє певному зростанню площі напівфабрикату, за абсолютною величиною цей показник для експериментальних зразків є меншим порівняно з технологією одностадійного зоління. Потрібно зауважити, що у випадках без використання каоліну спостерігаються залишки коренів волосу, що проявляється у вигляді гнейсту у волосяних сумках голини.

Застосування деяких солей у відмочувально-зольних процесах дає змогу ефективніше реалізувати волокнисту спіралеподібну структуру колагену дерми внаслідок ослаблення міжмолекулярних взаємодій функціональних груп із подальшим розкриттям її структури. Зокрема, використання під час відмочування шкіур карбонату натрію [23] забезпечує швидше відновлення їхнього водного балансу. Задля підвищення ефективності використання сировини, підсилення зневолошувального ефекту і зниження концентрації лугу при золінні досліджено вплив солей натрію на процес відмочування (рис. 2.12).

Із наведених даних видно, що ступінь обводнення сировини суттєво залежить від хімічного складу солі. Найінтенсивніше обводнюється сировина за наявності Na_2SO_3 у перші дві години

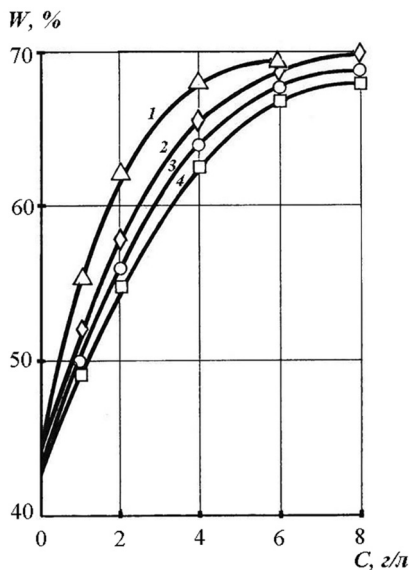


Рис. 2.12. Кінетика обводнення шкіри при концентрації 10 г/дм³ солей:

Na_2SO_3 (1), Na_2CO_3 (2), $Na_2S_2O_3$ (3), Na_2SO_4 (4)

вищення на 2,8–4,0% виплавляння желатину за використання кожної з досліджених солей. Причому ці значення розміщуються на рівні варіанта раніше відомої технології і є дещо нижчими порівняно з варіантом, що передбачає використання луку та каоліну концентрацією відповідно 20 і 10 г/дм³.

Найчутливішим показником голини до дії хімічних інгредієнтів робочого розчину виявився ступінь її бубнявіння, який досягає максимального і мінімального значень відповідно для солей Na_2SO_3 та Na_2SO_4 . Такий характер залежності цих даних від складу робочого розчину свідчить про глибше розкриття структури колагену в разі використання досліджуваних солей

з наступним сповільненням процесу та практично завершується через 6 годин. У разі інших солей процес обводнення зразків сповільнюється тільки через 4 години і закінчується через 8–10 годин. Ефективність впливу цих солей, використаних при відмочуванні, на властивості голини після лужно-каолінового зоління з концентрацією $NaOH$ 16 г/дм³ видно із табл. 2.17.

Аналізування даних табл. 2.17 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 під-

Таблиця 2.17

**Фізико-хімічні властивості голини і дубленого
напівфабрикату, отриманих із 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
$T_{зв}$, °С, голини	52	53	53	51	50	50	53	52	52	51,0
Ступінь бубнявіння, %	18	18	18	19	19	19	17	17	17	18,5
ФТС, хв	56	54	53	55	55	54	56	56	54	56,0
$V_{ж}$, %	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
Уміст у шкірі, %, ГР мінеральних речовин	79,9	80,0	79,7	77,2	78,8	78,3	78,7	78,3	78,1	77,0
	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

та особливо солі Na_2SO_3 . Ці дані підтверджують результати визначення пористості голини після знезолування і м'якшення, показники якого містяться на рівні контрольного варіанта і виходом напівфабрикату за площею після дублення. При цьому інші досліджені показники незначно залежать від концентрації солі. За показником межі міцності отримані зразки напівфабрикату з використанням солі перевищують значення контрольних варіантів і зразків, отриманих без використання солі. Співвідношення між показниками міцності та 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 та, як наслідок, — виходу шкіряного напівфабрикату за площею.

Отже, безвапняне зоління сировини з використанням солей натрію при відмочуванні дає змогу отримувати голину з помірним ступенем бубнявіння 18,0–19,0% і підвищеним виходом напівфабрикату за площею порівняно з раніше відомою технологією. Можливий механізм впливу системи гідроксид натрію-каолін за наявності солей натрію полягає в здатності алюмосилікатного сорбента десорбувати луг, у такий спосіб регулюючи його взаємодію з епідермісом та дермою сировини і сприяючи ефективній реалізації волокнистої структури дерми при формуванні шкіряного матеріалу.

Технологія двохстадійного зневолошування-зоління сировини ВРХ передбачає використання високодисперсного алюмосилікатного мінералу — каоліну як сорбенту та регулятора процесу дифузії зольного розчину в структуру дерми [47, 48]. Процеси промивання двохстадійного і відмочування мокросолоної сировини відбуваються в барабані «Вулкан» фірми Olcina за швидкості обертання 3–4 хв⁻¹ та температури 26–28 °С.

Промивання відбувається з використанням 120% води і 0,3% карбонату натрію протягом 30 хвилин.

Перше *відмочування* проводять на новому розчині з витратами, мас. %: вода — 80, нейногенна ПАР — 0,2, карбонат натрію — 0,35; тривалість — 1 година.

Друге *відмочування* передбачає поступове дозування хімічних реагентів, мас. %: вода — 80, сульфід натрію — 0,8, нейногенна ПАР — 0,2. Після 30 хв обертання барабана в розчин додають 0,3% ферментного препарату, а процес продовжують на 2,5 години. Потім додають 0,2% гідросульфід натрію і барабан обертають ще 1,0 годину.

Зневолошування сировини виконують на відпрацьованому розчині з додаванням 1,0% сечовини та водної суспензії каоліну мас. %: вода температурою 18 °С – 20, каолін попередньо насичений 1,6% $NaOH$ – 0,65; процес відбувається за температури реакційної системи 23–25 °С протягом 2,5 год із 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 години – 30, другої – 10, далі по 5 хв щогодини; перед завершенням процесу – 30. Швидкість обертання барабана має бути 2,0–2,5 хв⁻¹.

Отже, розроблена технологія безвапняного двохстадійного зневолошування-зоління шкур великої рогатої худоби, що забезпечує ефективне використання сировини та утилізацію волосу. Комплексне застосування гідроксиду натрію і каоліну для зневолошування-зоління дає підстави вважати розроблену технологію екологічно безпечною.

2.3.3. Універсальне зневолошування-зоління

Розроблення універсальної технології двохстадійного зневолошування-зоління з утилізацією волосу (ДСЗ-У) передбачає прискореного зневолошування сировини. Цьому сприяє використання ефективних поверхневих та біологічно-активних речовин. Водночас виникають сприятливі умови для транспортування хімічних реагентів, глибокого поділу фібрилярної структури колагену, підвищеної рухливості структурних елементів дерми, формування пластичної структури голини й ефективного використання сировини.

Основою розробленої універсальної технології зневолошування-зоління є вирішальне значення поступового дозування

хімічних реагентів для прискореного зневолошування-зоління сировини [49–52]. Амінно-кальцієво-сульфідне зневолошування проводили в технологічному розчині після другого відмочування сировини, що містить у лужному середовищі ферментний препарат *Vasozym S-20* фірми BASF (Німеччина) і 0,2 % гідросульфїту натрію від маси сировини. При цьому оброблення суспензією $Ca(OH)_2$ здійснюють у дві стадії за додавання на першій амінів, а на другій — сульфідів натрію.

Відмочування сировини в лужному середовищі з ферментним препаратом та постадійне додавання суспензії $Ca(OH)_2$ з амінами в досліджених межах (табл. 2.18) сприяє звільненню від ліпідів міжклітинних шляхів дифузії реагентів до цибулин волосу та базальної мембрани, руйнуванню міжклітинних зв'язків і відокремленню волосу та епідермісу від дерми. Це підвищує його міцність порівняно з вапняно-формальдегідною імунізацією стержня волосу [41].

Витрата хімічних реагентів згідно з варіантом оброблення 4 не забезпечує відокремлення волосу і епідермісу від дерми, а виконання технології за п'ятим варіантом призводить до втрати стійкості волосу до дії лугу та зниження його міцності.

Отримані результати оброблення сировини за варіантами 1–3 дають змогу проводити технологічний процес з утилізацією волосу з підвищеними показниками його стійкості до дії лугу й міцності в 1,5–1,9 рази порівняно з технологією вапняно-формальдегідної імунізації стержня волосу (табл. 2.8). При цьому найбільш раціональним обробленням є перший варіант, оскільки уможливорює отримання волосу більшої міцності та стійкості до дії лугу за дещо менших витрат хімічних реагентів.

Результати дослідження властивостей голини, отриманої з білих і чорних ділянок чорно-білих шкур (відповідно варіанти 1 та 2), оброблених технологічним розчином складу за першим варіантом, наведені в табл. 2.19. Відібрані зразки належать до

Таблиця 2.18

Витрата хімічних реагентів і властивості волосу

Процес: реагент, % від маси сировини. Показник	Варіант оброблення				
	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
аміний препаратом Mollescal-LS	0,9	1,0	1,1	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

чепрачної ділянки ялівки середньої. Наведені дані свідчать про глибший поділ елементів структури білих ділянок голини. На це вказують дещо нижчі значення температури зварювання голини, показника ФТС і вищі показники пористості за практично однакового вмісту в голині азоту та оксипроліну. Порівняно з раніше відомою технологією, яка відрізняється значною тривалістю і більшим вмістом екологічно шкідливих речовин у відпрацьованому розчині, розроблена технологія дає змогу отримувати голину з нижчим ступенем бубнявіння і вищою пористістю, а також є екологічно ощадливішою.

Більші відмінності спостерігаються для зразків голини, отриманих за розробленою та раніше діючою технологіями ВЗП. Зниження $T_{зв}$ зразків голини, отриманої з чорних ділянок шкір, оброблених за раніше відомою технологією,

Таблиця 2.19

**Фізико-хімічні показники зеленої голини з сировини
чорно-білого забарвлення волосяного покриву**

Показник	Варіант технології ВЗП		
	розробленої		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 бубнявіння, %	19,0	18,0	25,0
Пористість, %	58	56	53
ФТС, хв	54	57	58
Вищавляння желатину, %	1,8	1,7	1,8
Уміст, %, 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

може свідчити про вплив лужного середовища і температури процесу на бубнявіння та структурний стан голини, яку одержали за універсальною технологією. Підтвердженням цьому є зниження пористості та підвищення показника ФТС зразків, отриманих за технологією одностадійного зоління, що вказує на дещо менше розділення мікрофібрилярної структури колагену дерми.

Наведені дані свідчать також про екологічні переваги розробленої технології. Так, у відпрацьованих розчинах, порівняно з раніше відомою технологією, суттєво зменшується

вміст сульфідів, особливо гідроксиду кальцію, який відкладається в комунікаціях і виводить їх з експлуатації.

Отже, проведені дослідження впливу складу відмочувально-зольних робочих розчинів на фізико-хімічні властивості голини та волосу засвідчили незначну відмінність у величинах визначених показників білих і чорних ділянок шкіряної сировини при обробленні за універсальною технологією, що має меншу тривалість процесів порівняно з раніше відомою. Розроблена технологія з утилізацією волосу дає змогу порівняно з раніше діючою технологією ефективно проводити зневолошувально-зольні процеси шкіряної сировини за зменшення більш як удвічі тривалості оброблення, суттєво меншому вмісті токсичних речовин у відпрацьованих розчинах. Збереження волосу уможлиблює практичне усунення вмісту кератину в промислових стоках.

Для ефективного впровадження універсальної технології двохстадійного зоління з утилізацією волосу [53] у промисловість проведена її оптимізація. Для проведення експерименту використано 20 дослідних партій по 8 зразків у кожній розміром 150×160 мм, товщиною 3,0–3,5 мм, які отримали з чепрачної топографічної ділянки двох шкур бичини легкої мокросолоного консервування. При цьому зразки комплектували в партії за методом асиметричної бахроми [54, 55]. Підшкірну клітковину досліджуваних шкур видаляли на стругальній машині, а оброблення всіх зразків закінчували хромовим дубленням за відомою технологією на шкіряному підприємстві ПАТ «Чинбар». Після пролежування та віджимання зразки двоїли на товщину 1,5 мм і виготовляли матеріал за виробничою технологією еластичної шкіри [56].

Для обмеження кількості чинників за оптимізації процесів зневолошування-зоління досліджено [57, 58] вплив співвідношення сульфїду та гідросульфїду натрію на ефективність

зневолошування за другим варіантом оброблення. Отримані дані [28] свідчать про доцільність використання сульфідів у співвідношенні 1/1 (табл. 2.20). Збільшення витрат сульфиду натрію викликає надмірне бубнявіння, що неодмінно призводить до втрати площі шкіри, а його зменшення — до неповного зневолошування та недостатнього бубнявіння.

Таблиця 2.20

Вплив гідросульфиду натрію на зневолошування-зоління шкір ВРХ

Співвідношення $Na_2S: NaHS$ за S^{2-}	Ступінь бубнявіння, %	Зневолошування
1 / 0	27,0	повне
3 / 1	24,0	повне
1 / 1	21,0	повне
1 / 3	17,0	неповне

Оптимізація хіміко-технологічних процесів із кількома вихідними змінними починається шляхом розв'язання задачі з одним критерієм і відповідними обмеженнями. Із цією метою залежно від геометрії поверхні відгуку та характеру обмежень для оптимізації рекомендовано використовувати методи невизначених множників Лагранжа, лінійного і нелінійного програмування, ріджаналізу та інші. 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.

Одним із найраціональніших способів розв'язання задачі оптимізації технологічного процесу, який має в основному кілька вихідних змінних, є застосування багатокритеріального підходу. Він базується на розрахунку узагальненої функції бажаності за отриманими математичними моделями [58]. Такий підхід дає змогу встановити оптимальний режим до-

сліджуваного процесу з урахуванням вимог до використаних вихідних змінних. При цьому узагальнений критерій оптимізації розраховують на основі функції Харінгтона Y^* . У загальному вигляді задача оптимізації полягає в знаходженні таких значень параметрів технологічного процесу, які відповідали б 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 чинників, m — кількість залежних змінних.

Для того, щоб отримати математичні моделі процесів зневолошування-зоління технологічними чинниками, що впливають на цей процес, вибрано:

X_1 — загальну витрату сульфідів у рівних співвідношеннях сульфиду та гідросульфиду натрію в перерахунку на аніон S^{2-} , % маси сировини;

X_2 — витрату гідроксиду кальцію в перерахунку на катіон Ca^{2+} , % маси сировини;

X_3 — тривалість зоління, год.

Ефективність процесу визначено за:

y_1 — витратою сировини на 1 м² шкіри, кг/м²;

y_2 — ступенем бубнявіння голини, % маси парної сировини;

y_3 — видовженням при напруженні 9,8 МПа, %.

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

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 \quad (2.1)$$

з використанням розробленої програми (сайт <http://mnk-online.narod.ru>). Пошук оптимуму процесу зоління проводили методом сканування з використанням функції бажаності.

Для отримання регресійних рівнянь залежності $\hat{y}_j = f(x_i)$ при $i = 3$ визначено нульовий рівень вибраних чинників та їхній інтервал варіювання (табл. 2.21). Результати експерименту за центральним композиційним ротатбельним планом (ЦКРП) наведено в табл. 2.22.

Таблиця 2.21

Параметри плану експерименту

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

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

$$\hat{y}_1 = 6,51346 - 6,727833 \times 10^{-2} x_1 - 0,1053295 x_2 - 0,116352 x_3 + 0,127792 x_1^2 + 0,0480732 x_2^2 + 0,1012196 x_3^2; \quad (2.2)$$

$$\hat{y}_2 = 20,89248 + 2,647162 x_1 + 1,714939 x_2 + 2,817191 x_3 + 0,3600024 x_1^2 + 0,3600043 x_2^2 - 0,525766 x_3^2; \quad (2.3)$$

$$\hat{y}_3 = 34,45781 + 3,825634 x_1 + 5,074461 x_2 + 5,150681 x_3 - 3,56452 x_1^2 - 2,324439 x_2^2 - 3,210208 x_3^2, \quad (2.4)$$

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 експери-

Таблиця 2.22

План експерименту і отримані вихідні змінні

Номер*	Значення чинників 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_1
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	0,54	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. * експериментальної точки

ментальних варіантах. Для цього в розрахунковій точці \hat{y}_{\min} з координатами $x_{1\min}, \dots, x_{i\min}, \dots, x_{n\min}$ один чинник послідовно брали за змінний, а решта — постійні; те саме в розрахунковій точці \hat{y}_{\max} . При цьому ранжування здійснюють за найбільшим розмахом Δy однофакторних залежностей у межах дослідженої ділянки факторного простору в обох зонах.

Після послідовного табулювання однофакторних залежностей у розрахункових точках мінімального та максимального

значень вихідної змінної з фіксацією решти параметрів на відповідних екстремальних рівнях отримуємо графіки в координатах $y_j - x_i$ (рис. 2.13).

Як видно з рис. 2.13, 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 бубнявіння — витрата гідроксиду кальцію, а на видовження шкіри при напруженні 9,8 МПа — сульфідів натрію.

Оцінювання одночасного впливу досліджених чинників на вихідну змінну проводимо на основі загальних моделей другого порядку, із яких отримуємо квазіоднофакторні залежності від x_i виду

$$W_i = (b_i + b_{ij}x_j)x_i + b_{ii}x_i^2. \quad (2.5)$$

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

$$W_1 = -6,727833 \cdot 10^{-2} x_1 + 0,127792 x_1^2; \quad (2.6)$$

$$W_2 = -0,1053295 x_2 + 0,0480732 x_2^2; \quad (2.7)$$

$$W_3 = -0,116352 x_3 + 0,1012196 x_3^2. \quad (2.8)$$

За результатами табулювання залежностей (2.6–2.8) з кроком $\Delta x = 0,2$ у діапазоні $-1,68 \leq x_i \leq +1,68$ побудовано графічні залежності (рис. 2.14).

Аналіз інформації свідчить, що всі чинники незалежно один від одного однозначно впливають на витрату сировини, причому для зменшення її витрати на одиницю площі шкіри

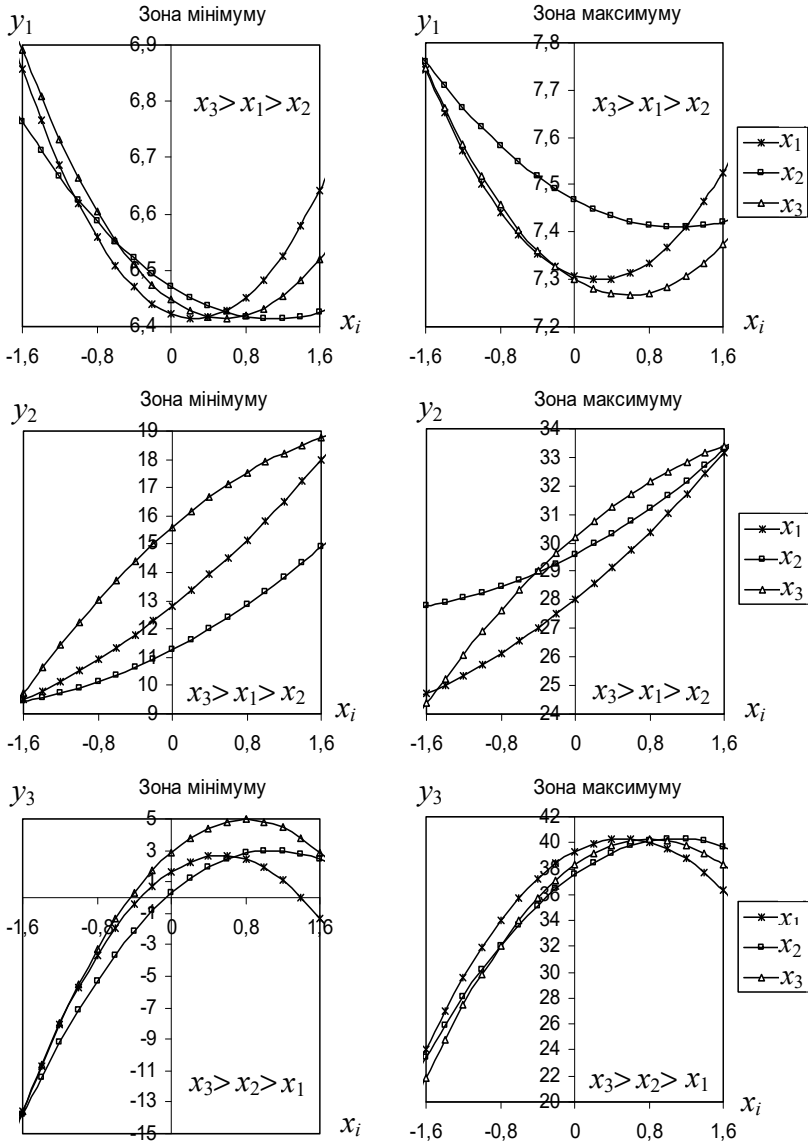


Рис. 2.13. Ранжування чинників за ступенем впливу на вихідну змінну

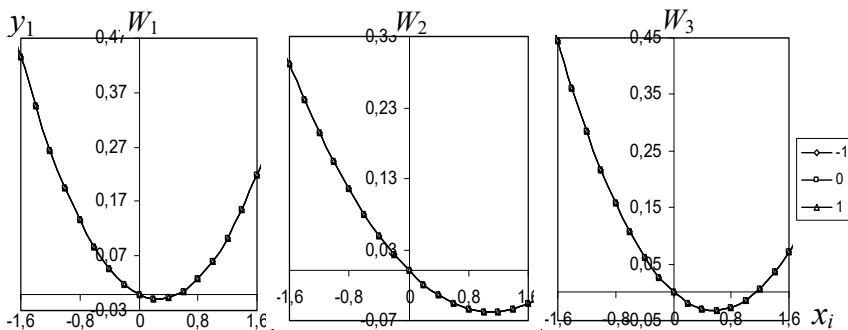


Рис. 2.14. Ступінь впливу кожного з чинників на вихідну змінну y_1

процес необхідно проводити в позитивній ділянці факторного простору.

Для визначення оптимальних параметрів процесу зоління на основі технологічних вимог, що пред'являють до вихідних змінних, проведено оптимізаційний пошук за допомогою узагальненої функції бажаності [59], отриманої за регресійними рівняннями в кодованій формі. Відповідно до такого підходу для отримання оптимального вектора управління процесом встановлено обмеження на вихідні змінні, які відповідають найгіршому та 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, які досліджують, отримані за визначення максимуму узагальненої функції бажаності за методом сканування з точністю пошуку 0,01 в інтервалі $-1,68$ – $+1,68$ за всіма чинниками. Значення функції бажаності D в оптимальній точці дорівнює 0,6216541, кількість обчислень значень функції – 37933056.

Стабілізуючи один чинник на оптимальному рівні, а вихідні змінні в діапазоні їхніх технологічних значень від мінімуму до максимуму, можна отримати компромісну ділянку,

а будуючи ізолінії функції бажаності — оптимальну ділянку проведення процесу. Так, наприклад, за стабілізації чинника x_3 на оптимальному рівні $-6,000126 \times 10^{-2}$, отримано оптимальну ділянку виконання процесу зоління (рис. 2.15).

Вектор управління технологічним процесом перебуває в точці з координатами¹: $X_1 = 0,71$ і $X_2 = 1,25\%$ маси сировини, відповідно для йонів S^{2-} і Ca^{2+} , $X_3 = 11,76$ годин. При цьому вихідні змінні мають значення: $y_1 = 6,51$ кг сировини/м² шкіри; $y_2 = 20,8\%$ маси парної сировини; $y_3 = 34,6\%$ початкової довжини зразка при напруженні 9,8 МПа. Отримані результати оптимізації вказують на те, що витрати сировини можна зменшити на 4,7%.

Отже, метод багатокритеріальної оптимізації з використанням комп'ютерної програми, апробований на трудомісткій універсальній технології зоління шкіряної сировини, дає змогу точно встановлювати значення параметрів цього процесу. За розробленим методом найменші витрати сировини великої рогатої худоби за помірного бубнявіння голини й раціонального видовження за напруження 9,8 МПа досягається за витрат гідросульфїду 70% та сульфїду натрію

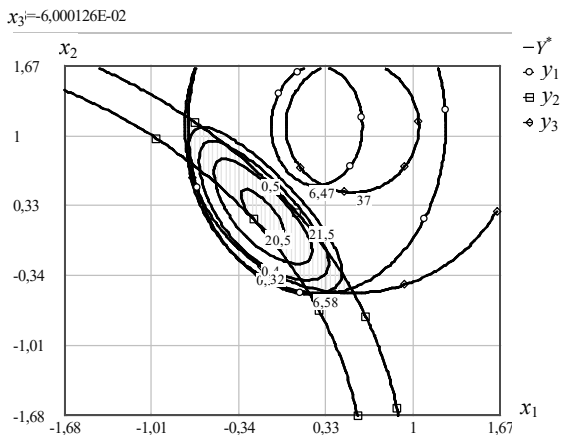


Рис. 2.15. Оптимальна ділянка здійснення процесу зоління

¹ У кодованих значеннях чинників: $x_1 = -0,1600013$; $x_2 = 0,2699988$; $x_3 = -6,000126 \times 10^{-2}$.

72 %, гідроксиду кальцію — пушонки 70 %, відповідно % маси сировини: 0,89; 1,19; 3,30 та тривалості процесу зневолошування-зоління — 12,0 годин.

Розроблена універсальна технологія зневолошування-зоління сировини ВРХ мокросолоного консервування [38] передбачає проведення відмочувально-зольних процесів у барабані «Вулкан» за постійної швидкості 6–7 хв⁻¹ для промивання і відмочування у два етапи за температури 26–28 °С.

Промивання сировини виконують за витрати, мас. %: води — 100 і Na_2CO_3 — 0,25 протягом 30 хвилин. Після зливання відпрацьованого розчину в барабан вводять, мас. %: води — 80, нейногенний ПАР Eusaron W — 0,15, карбонат натрію — 0,1 і процес триває 1 годину. Розчин зливають.

Відмочування 2 здійснюють за послідовного додавання реагентів, мас. %: вода — 80, Na_2CO_3 — 0,4; нейногенний ПАР — 0,2; через 30 хв додають ферментний препарат Basozim S-20 — 0,3, а через 2,5 години $NaHS$ — 0,2. Процес триває ще одну годину.

Зневолошування виконують на відпрацьованому розчині за поступового додавання, мас. %: $Ca(OH)_2$ — 0,3; амінний препарат Mollescal-LS — 1,0; через 1 годину вміст $Ca(OH)_2$ збільшують до 1,3; $NaHS$ — до 0,9 та додають Na_2S — 0,6; через одну годину утилізують 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 проводять після доведення температури розчину до 28–29 °С водою з витратою 20 мас. % та подальшим додаванням у барабан Na_2S і $Ca(OH)_2$ відповідно 0,6 та 2,0 мас. %. Загальна тривалість процесу зоління 10 годин. Режим обертання барабана періодичний, хв: протягом першої години — 30, другої — 10, у наступні години — по 5, перед завершенням процесу — 30.

Отриману голину двічі промивають із витратою води по 100 мас. % за поступового зниження температури до 20–22 °С у кінці оброблення. Тривалість кожного промивання — 15 хвилин. Обертання барабана неперервне при швидкості 2,0–2,5 хв⁻¹. Голину направляють на подальші технологічні оброблення за відповідною методикою.

Отже, розроблено універсальну технологію двохстадійного зоління сировини великої рогатої худоби з утилізацією волосу, яка полягає в поступовому підвищенні концентрації хімічних реагентів у робочому розчині, суміщенні стадій технологічного оброблення і регульованому впливі на структуру колагену дерми фізико-хімічних чинників. Технологія забезпечує отримання голини помірного бубнявіння з ефективним використанням сировини і виробництвом напівфабрикату Wet-blue [60] для широкого асортименту шкіряних еластичних матеріалів.

Література

1. Данилкович А. Г. Технологія і матеріали виробництва шкіри: навч. посіб. / А. Г. Данилкович, О. Р. Мокроусова, О. А. Охмат; під ред А. Г. Данилковича. — К.: Фенікс, 2009. — 578, [2] с.
2. Крестинг Р. Е. Водные кластеры и взаимодействия в системе мембрана-вода / Р. Е. Крестинг // Синтетические мембраны. — М.: Химия. — 1991. — С. 172–178.
3. Ліщук В. І. Фізико-хімічні аспекти формування структури голини / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. — 2005. — № 2. — С. 59–68.
4. Антонченко В. Я. Физика воды / В. Я. Антонченко. — К.: Наукова думка, 1986. — 128 с.
5. Samoilov O. Structure of Aqueous electrolyte Solution and the Hydration of Ions / O. Samoilov. — N. Y.: Publication Consultants Bureau, 1965. — 172 p.
6. Kesting R. Asymmetric cellulose acetate membranes / R. Kesting // Reverse osmosis and synthetic membranes. — Ottawa-Canada: NRCC, 1977. — P. 173–180.
7. Стрoение мицеллярных агрегатов неионогенных поверхностно-активных веществ в водно-солевых растворах по данным малоуглового рассеяния нейтронов // Коллоидный журнал. — 1997. — Т. 59. — № 1. — С. 18–23.
8. Schwan H. P. Electrical properties of bound water / H. P. Schwan // Ann. N. Y. Acad. Sci. — V. 125. — Art. 2. Forms of water in biologic systems. — 1965. — P. 344–354.
9. Berendsen H. J. C. Hydration structure of fibrous macromolecules / H. J. C. Berendsen, C. Migchelson // Ann. N. Y. Acad. Sci. — V. 125. — Art. 2. Forms of water in biologic systems. — 1965. — P. 365–379.
10. Ling G. N. The physical state of water in living cell and model systems / G. N. Ling // Ann. N. Y. Acad. Sci. — V. 125. — Art. 2. Forms of water in biologic systems. — 1965. — P. 401–417.
11. Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха / Г. П. Андрианова,

И. С. Шестакова, Д. А. Куциди, А. А. Касьянова. — М.: Легпромбытиздат, 1987. — 464 с.

12. Стешов Г. И. Влияние вида соли на изменение свойств коллагена при щёлочно-солевой обработке / Г. И. Стешов, А. А. Головтеева // Изв. ВУЗов. Технол. лёгк. пром. — 1965. — № 2. — С. 75–79.

13. Химия и технология кожи. Том 1. Подготовительные к дублированию операции / Под ред. Ф. О'Флаэрти, В. Т. Родди, Р. М. Лоллэр. — М.: Ростехиздат, 1960. — 528 с.

14. Вплив концентрації вапна на властивості голини, напівфабрикату й готової шкіри / М. М. Олійник, С. Г. Пономарьов, В. А. Журавський та ін. // Легка пром. — 1980. — № 1. — С. 50–52.

15. Райх Г. Коллаген / Г. Райх. — М.: Лёгкая инд., 1969. — 328 с.

16. Страхов И. П. Ионизирующее излучение в кожевенной промышленности / И. П. Страхов, П. И. Левенко, И. Г. Шифрин. — М.: Лёгкая инд., 1973. — 158 с.

17. Левенко П. И. Поверхностноактивные вещества в кожевенной и меховой промышленности / П. И. Левенко. — М.: Лёгкая инд., 1974. — 160 с.

18. Шестакова И. С. Ферменты в кожевенном и меховом производстве / И. С. Шестакова, Л. В. Моисеева, Т. Ф. Миронова. — М.: Легпромбытиздат, 1990. — 128 с.

19. Мерилл Г. Б. Механизм обезволашивания // Химия и технология кожи. Том 1. Подготовительные к дублированию операции / Г. Б. Мерилл; под ред. Ф. О'Флаэрти, В. Т. Родди, Р. М. Лоллэр. — М.: Ростехиздат, 1960. — С. 272–316.

20. Krawieski C. Oksuydatywne metody przygotowania skor do garbowania / C. Krawieski, J. Sabat // Przegląd Skorzany. — 1984. — № 9. — Р. 219–224.

21. Rehak P. Studie o pouzitelnosti bezsirnikovych odchupovani a louzeni / P. Rehak, T. Deterle, V. Svoboda // Kozarstvi. — 1982. — № 2. — Р. 47–53.

22. Интенсификация процесса обезволашивания / А. В. Осипов, Г. И. Стешов, Д. А. Куциди и др. // Кожевенная и меховая промышленность. Экспресс-информация. — 1981. — № 4. — С. 4–6.

23. Лищук В. И. Влияние основных параметров отмочно-зольных процессов на качество голя / В.И. Лищук, А.Г. Данилкович, В.А. Журавский // Изв. ВУЗов. Технол. лёгкой пром-сти. — 1990. — № 4. — С. 36–39.

24. Danylykovich A. Structural transformation of collagen containing raw materials under alkaline treatment / A. Danylykovich, V. Lishchul, A. Zhygotsky // Chemistry and Chemical Technology. — 2016. — Vol. 10. — № 3. — P. 379–385.

25. Лищук В. И. Поглощение минеральных веществ кожей при золении / В. И. Лищук, А. Г. Данилкович, В. А. Журавский // Кожев.-обув. пром-сть. — 1991. — № 2. — С. 29–31.

26. 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.

27. Ліщук В. І. Деформаційні властивості голини і готової шкіри / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович // Легка пром-сть. — 2005. — № 2. — С. 51–53.

28. Ліщук В. І. Використання багатокритеріальної оптимізації для пошуку компромісної області процесу зоління / В. І. Ліщук, Т. Г. Войцеховська, А. Г. Данилкович // Легка пром-сть. — 2007. — № 1. — С. 37–39.

29. Лищук В. И. Термостойкость голя для кож хромового дубления / В. И. Лищук, А. Г. Данилкович, В. А. Журавский // Изв. ВУЗов. ТЛП. — 1990. — № 6. — С. 35–38.

30. 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.

31. Лищук В. И. Зневолошування-зоління шкур великої рогатої худоби зі збереженням волоса / В. И. Лищук, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД, 2005, № 3. — С. 73–76.

32. 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.

33. 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.

34. Ліщук В. І. Проблема зневолошування шкіур ссавців зі збереженням волоса / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, О. Г. Жигощкий // Вісник КНУТД. — 2005. — № 5. — С. 109–115.

35. Ліщук В. І. Структурно-технологічна модель волокнистої будови дерми шкіур тварин / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, В. В. Кострицький // Вісник КНУТД. — 2009. — № 5. — С. 181–187.

36. Ліщук В. І. Дифузійна теорія масообміну у виробництві шкіри. Загальні принципи постановки проблеми / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, В. В. Кострицький // Вісник КНУТД. — 2009. — № 5. — С. 88–94.

37. Ліщук В. І. Дифузійна теорія масообміну у виробництві шкіри. Моделювання процесу зоління шкіряної сировини / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, В. В. Кострицький // Вісник КНУТД. — 2010. — № 1. — С. 201–209.

38. 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.

39. Лищук В. І. Влияние некоторых параметров отмочно-золных операций на аминокислотный состав коллагена дермы / В. И. Лищук, Н. Н. Олейник // Изв. ВУЗов. ТЛП. — 1990. — № 3. — С. 45–48.

40. Стрембулевич Л. В. Дослідження амінокислотного складу волоса / Л. В. Стрембулевич, В. І. Ліщук, В. Й. Бехарський // Вісник КНУТД. — 2004. — № 4. — С. 63–66.

41. Ліщук В. І. Дослідження впливу формальдегіду на амінокислотний склад відпрацьованих зольних розчинів / В. І. Ліщук // Легка пром-сть. — 2005. — № 1. — С. 45–47.

42. Ліщук В. І. Екологічні аспекти зневолошування-зоління шкіряної сировини / В. І. Ліщук // Вісник Хмельницьк. націон. ун-ту. — 2005. — Ч. І. — № 5. — С. 103–106.

43. Стрембулевич Л. В. Дослідження взаємодії компонентів імунізаційного розчину з кератином волоса / Л. В. Стрембулевич, В. І. Ліщук, В. Й. Бехарський // Вісник КНУТД. — 2004. — № 1. — С. 46–49.

44. Вплив формальдегіду на цілісність і неушкодженість структури волоса 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.

45. 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.

46. Сакалова Г. В. Вдосконалення безвапняного отримання голини / Г. В. Сакалова, В. І. Ліщук, В. А. Журавський // Вісник ДАЛПУ. — 2000. — № 3. — С. 73–74.

47. 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.

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

49. Ліщук В. І. Щодо ефекту пігментації волосяного покриву при зневолошуванні шкіур великої рогатої худоби / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, О. Г. Жигецький // Легка пром-сть. — 2005. — № 3. — С. 41–43.

50. Пат. 12056 Україна, МПК⁷ G01N33/53, C14C1/00, C14C1/04, C14C1/08. 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.

51. 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. Жигоцький [заявник і патентовласник КНУТД]. — № u 200507444; заявл. 26.07.2005; опубл. 16.01.2006, Бюл. № 1.
52. Ліщук В. І. Зневолошування-зоління шкур великої рогатої худоби зі збереженням волоса / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. — 2005. — № 3. — С. 73–76.
53. Пат. 11907 Україна, МПК⁷ E21C27/32, C14C 1/06. Спосіб зневолошування-зоління шкіряної сировини / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович [заявник і патентовласник КНУТД]. — № u 200506675; заявл. 07.07.2005; опубл. 16.01.2006, Бюл. № 1.
54. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра: навч. посібник / Данилкович А. Г. — [2 вид.]. — К.: Фенікс, 2006. — 338, [2] с.
55. Данилкович А. Г. Аналитический контроль в производстве кожи и меха. Лабораторный практикум: учеб. пособ. / А. Г. Данилкович, В. И. Чурсин. — М.: НИЦ Инфра-М, 2016. — 175 с.
56. Данилкович А. Г. Технологія і матеріали виробництва шкіри: навч. посібник / А. Г. Данилкович, О. Р. Мокроусова, О. А. Охмат; під ред А. Г. Данилковича. — К.: Фенікс, 2009. — 578, [2] с.
57. Данилкович А. Г. Основи наукових досліджень у вищому навчальному закладі: навч. посіб. / А. Г. Данилкович. — К.: Фенікс, 2010. — 294, [2] с.
58. Данилкович А. Г. Методологія наукових досліджень з основами інтелектуальної власності: підручник / А. Г. Данилкович, Б. М. Злотенко. — К.: Фенікс, 2017. — 433 [1] с.
59. Ахназарова С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. — [2 изд.]. — М.: Высш. школа. — 1985. — 328 с.
60. Напівфабрикат протеїновий. 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.

Питання для самоконтролю

1. Чинники впливу на технологічність хутрового й шкіряного виробництва.
2. Особливості взаємодії водних розчинів реагентів зі шкіряною сировиною.
3. Наслідки введення в лужний розчин солей під час оброблення різних шкур.
4. Вплив деяких окиснювачів різного хімічного складу на руйнування дисульфідних зв'язків у кератині.
5. Зневолошування шкіряної сировини з використанням ферментних препаратів.
6. Одностадійне зневолошування-зоління шкіряної сировини.
7. Вплив температури процесу й витрат карбонату натрію на кінетику відмочування за вмістом вологи в середньому шарі шкіри.
8. Рідинний коефіцієнт як один з основних технологічних параметрів впливу на шкіряну сировину при її обробленні.
9. Результати дослідження комплексу деформаційних властивостей голини.
10. Підсумки аналізування процесу виплавлення желатину за вапняно-сульфідного зоління залежно від температури і співвідношення води.
11. Термічні показники зразків дерми на різних стадіях оброблення шкіряної сировини.
12. Двостадійне зневолошування-зоління з утилізацією волосу.
13. Зневолошування-зоління з імунізацією стержня волосу.
14. Вплив формальдегіду на зневолошування шкіряної сировини.
15. Результати дослідження пружно-пластичних властивостей голини.
16. Підсумки аналізування амінокислотного складу волосу після оброблення шкіряної сировини за технологіями його збереження.
17. Аналіз впливу сульфїду натрію на кератин волосу, стержень якого імунізований гідроксидом кальцію і формальдегідом.
18. Безсульфідне зневолошування-зоління шкіряної сировини.

19. Використання каоліну як чинника регулювання витрат лугу для зоління шкіряної сировини.

20. Визначення мінімальних витрат хімічних реагентів при золінні шкіряної сировини.

21. Залежність ступеня обводнення шкіряної сировини від хімічного складу солі, яку використовують у відмочувально-зольних процесах.

22. Промивання, перше й друге відмочування, зневолошування та зоління як процеси двостадійного зневолошування-зоління шкіряної сировини.

23. Універсальне двостадійне зневолошування-зоління шкіряної сировини.

24. Вплив складу відмочувально-зольних розчинів на фізико-хімічні властивості голини й волосу.

25. Оптимізація хіміко-технологічних процесів за використання двостадійного зоління шкіряної сировини з утилізацією волосу.

26. Визначення оптимальних параметрів процесу зоління шкіряної сировини.

27. Організація застосування універсальної технології зневолошування-зоління сировини ВРХ мокросолоного консервування з використанням барабана «Вулкан»: промивання, відмочування, зневолошування, зоління.

3. ТЕХНОЛОГІЇ ДУБЛЕННЯ ШКІРЯНОГО НАПІВФАБРИКАТУ

За дублення колагену дерми відбуваються її хімічне структурування та стабілізація капілярно-пористої структури, створеної на стадії переддубильних колоїдно-хімічних процесів. Для цього в технології дублення застосовують широкий асортимент хімічних реагентів і матеріалів, зокрема сполуки хрому, поліфеноли, модифіковані алюмосилікати тощо. Усі розроблені технології дублення-наповнювання апробовані й упроваджені на шкіряному підприємстві ПАТ «Чинбар».

3.1. Ефективність використання основного сульфату хрому аніонної форми

У процесі виробництва шкіряних еластичних матеріалів найбільше поширені технології дублення передбачають використання сполук хрому. За цими технологіями виготовляють приблизно 90 % [1] усього світового об'єму шкіри. Результати дослідження впливу умов зоління і дублення на властивості отриманого напівфабрикату наведено в табл. 3.1.

В експериментах використано основний сульфат хрому (ОСХ) $Cr_2(SO_4)_n(OH)_{6-2n}$ (ТУ 2141-033-541386-2003) катіонної форми в розчиненому стані основністю 33% та вмістом Cr_2O_3 21 г/дм² [2]. Для порівняння впливу на процес активації структури шкіряної сировини використано зразок незоленої

шкури, яка містить у колагені дерми 30 % блокованих карбоксильних груп у вигляді амідів. Як видно з отриманих даних, уміст оксиду хрому (III) в дермі після її дублення досягає екстремального значення за тривалості зоління протягом 16 діб із наступним зниженням за 28-добового зоління на 0,4–0,9% залежно від тривалості дублення. Водночас мінімальне скорочення площі дубленого напівфабрикату при кип'ятінні досягають за 2 і 7-добового зоління та тривалості дублення відповідно 2 і 6 годин.

Таблиця 3.1

Вплив зоління сировини на фіксацію сполук хрому і гідротермічну стійкість напівфабрикату

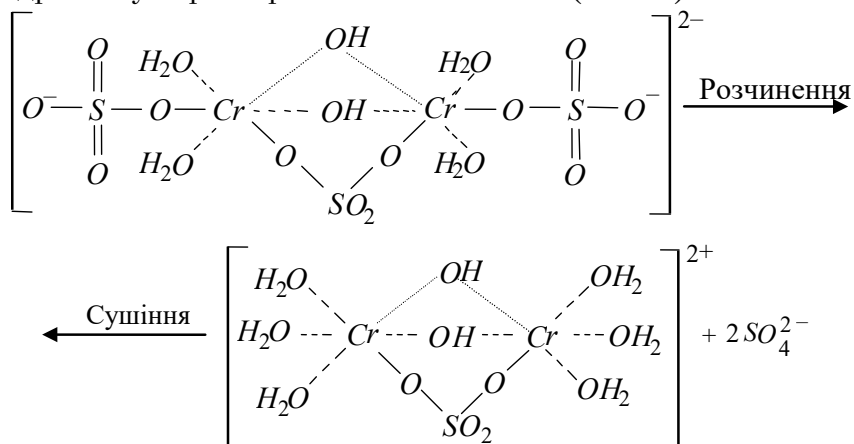
Стан сировини	Дублення напівфабрикату, год					
	2		6		24	
	Уміст ¹ Cr_2O_3 , %	Скорочення ² , %	Уміст Cr_2O_3 , %	Скорочення, %	Уміст Cr_2O_3 , %	Скорочення, %
Середній шар дерми до зоління	3,8	43	4,6	38	6,0	5
Зоління протягом однієї доби	4,2	33	4,8	20	6,2	0
Те саме після діб:						
2	4,4	34	5,1	8	6,7	0
7	5,1	25	5,9	15	7,2	0
16	5,8	46	6,2	18	7,8	0
28	4,9	59	5,8	45	7,0	22

Примітка. ¹ — від маси голини; ² — зменшення площі після кип'ятіння протягом трьох хв

Витримують пробу на кип: зразки 24 год дублення після зоління протягом 1–16 діб. Підсилення взаємодії колагену дерми з ОСХ відбувається шляхом звільнення карбоксильних груп при золінні завдяки відщепленню аміаку амідної

групи [3]. Сильне ослаблення міжмолекулярної взаємодії у структурованому колагені зумовлює розчинення продуктів глибокого гідролізу колагену зі вмістом великої кількості карбоксильних груп.

Під час структурування колагену дерми раціонально застосовувати комплексні сполуки хрому аніонної початкової форми з розміром молекул приблизно 0,7 нм [3, 4], що відповідає їх біядерному складу. На відміну від раніше використовуваної катіонної форми ОСХ, для дублення колагену дерми аніонні комплекси забезпечують прискорення процесу структурування шкіряного напівфабрикату завдяки поступовому переходу в катіонну форму [5] при розчиненні гідрокосульфатохромових комплексів (ГСХК):



Як показали результати дослідження процесу розчинення ОСХ у воді, спостерігається суттєве зниження *pH* розчину, особливо інтенсивно протягом перших 10 хв (рис. 3.1) [5, 6]. Причому цей ефект чіткіше проявляється за вищої температури експерименту. При цьому відбувається перехід сульфатогруп із внутрішньої сфери комплексів аніонної форми в зовнішню в результаті витіснення їх молекулами води. Унаслідок цього

утворюється катіонна форма ГСХК з пониженням їхньої активності за зниження pH . За підвищених pH ядерність ГСХК зростає через перебіг процесів об'єднання хромових комплексів за взаємодії гідроксильних груп із наступною їхньою конденсацією [5] й утворенням зв'язків за участю сульфогруп

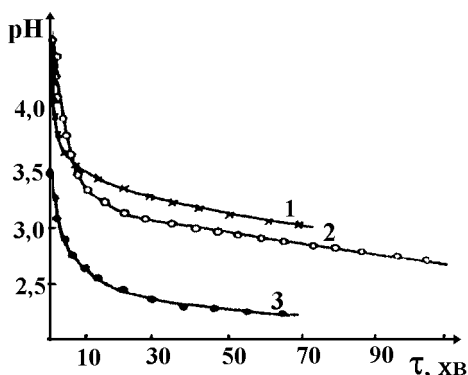
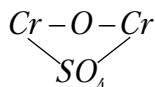


Рис. 3.1. Кінетика зміни pH при розчиненні ОСХ з концентрацією, г/дм³: 40 (1) і 10 (2, 3) за температури, °C: 20 (1, 2) та 37 (3)

Узаємодія ГСХК із колагеном відбувається переважно з йонізованими карбоксильними групами, як це було визначено багатьма тривалими дослідженнями на модифікованому голинному порошку [7]. При цьому одна молекула ГСХК здатна з'єднувати ковалентним зв'язком дві сусідні макромолекули мікрофібрили колагену (рис. 3.2).

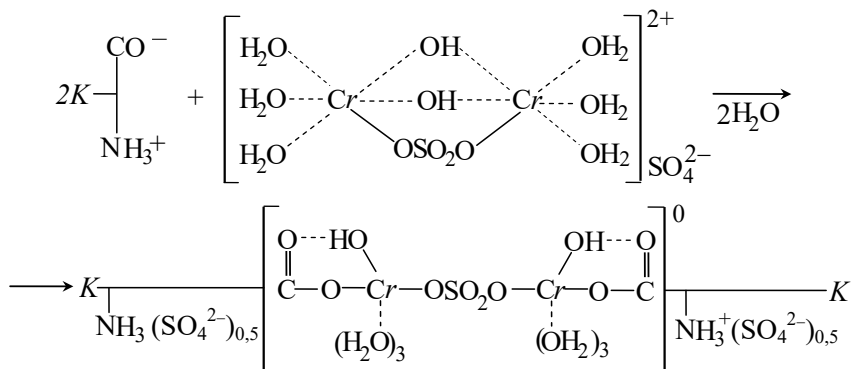


Рис. 3.2. Схема взаємодії колагену (К) з ГСХК

Із рис. 3.2 видно, що взаємодія йонізованих карбоксильних груп колагену з катіонними ГСХК відбувається з їхнім одночасним сполученням за реакцією солеутворення між катіоном діядерного комплексу хрому (III) та йонізованими карбоксильними групами білка. Оскільки в макромолекулі колагену часто розташовуються карбоксильні групи в одній площині та послідовно одна за одною, що належать до поліпептидних ланцюгів сусідніх макромолекул, то після взаємодії з ними паралельно розташовані ГСХК за підвищення *pH*-середовища об'єднують гідроксильні групи, утворюючи об'ємні тетраядерні комплекси [8] (рис. 3.3), що значно підвищує міцність міжмолекулярних зв'язків.

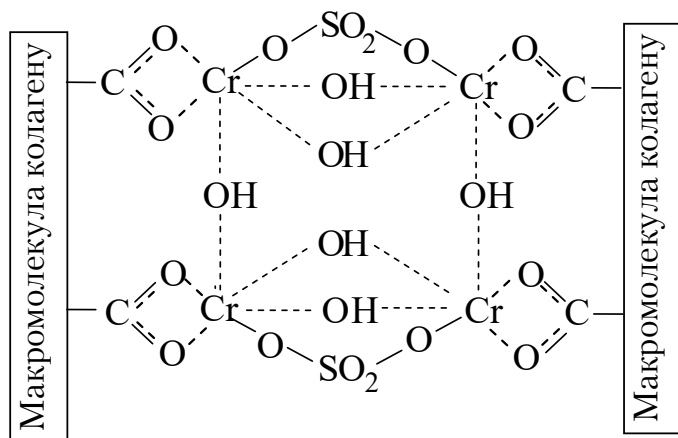


Рис. 3.3. Схема взаємодії з колагеном подвійного просторового ГСХК

Будова місточкових зв'язків може бути й лінійною тетраядерною, що залежить від розташування гідроксильних груп колагену та наявності вільного атому хрому в біядерному комплексі, який не провзаємодівав із карбоксильною групою. Такий характер взаємодії має місце в разі катіонних комплек-

сів, що здатні координувати у внутрішній сфері протилежно заряджену карбоксильну групу колагену. Зазвичай частина ГСХК відкладається між фібрилами.

Результати використання аніонної форми ОСХ різної основності, наведені в табл. 3.2, указують на ефективнішу взаємодію з колагеном голини кислотнo-сольового оброблення. При цьому вміст Cr_2O_3 у шкіряному напівфабрикаті за витрат ОСХ 1,2% є вищим 3,5%, а гідротермічна стійкість колагену дерми після стругання напівфабрикату перевищує 100 °С при дубленні голини зі шкіри ВРХ (великої рогатої худоби) товщиною 2,8–3,0 міліметрів.

Таблиця 3.2

Зміна гідротермічної стійкості колагену під впливом ОСХ

Витрата ОСХ		Уміст Cr_2O_3 , % від сухого залишку	Гідротермічна стійкість колагену, °С		
Cr_2O_3 , % маси голини	основні-стю, %		після дублення	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	26,0	4,89	106,0	113,0	108,0
2,0 ¹	40,0	4,06	99,0	103,0	98,0

Примітка. ¹ Варіант відповідає використанню катіонної форми ОСХ

Як видно з табл. 3.2, застосовуючи ГСХК катіонної форми для отримання шкіри з гідротермічною стійкістю, що відповідала б вимогам стандарту, необхідно витратити суттєво більшу кількість ОСХ. Його, судячи зі вмісту Cr_2O_3 в готовій сухій шкірі, використовують неефективно. У випадку аніонних комплексів взаємодія між атомом хрому та йонізованими карбоксильними групами настає за їхнього перетворення на катіонну форму. Це сприяє глибшій дифузії аніонних комплексів

у міжмікрофібрилярні проміжки й рівномірнішому розподілу місточкових зв'язків в об'ємі колагену. Активність ГСХК аніонної форми підтверджують також дані, подані в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Вплив ГСХК на структурування колагену дерми

Показник	Вид оброблення при структуруванні					
	Аніонно-катіонний			Катіонний		
	1	2	3	1	2	3
Витрата, % від маси голини ГСХК	1,1	1,1	1,1	1,1	1,7	1,7
електролістійкого жиру	–	0,4	0,6	–	–	0,6
Поглинання ГСХК голиною, %	99,7	99,2	99,0	96,0	92,0	90,0
Температура зварювання, °	101,0	106,0	103,0	97,0	109,0	107,0
Об'ємний вихід, см ³ /100 колагену	220	246	250	180	205	230
Скорочення площі, %	10,7	3,3	3,9	14,0	11,5	9,0

Відповідно до табл. 3.3, використання аніонних комплексів дало змогу ефективніше послуговуватися ГСХК, що підтверджує суттєве зростання ступеня їхнього поглинання та термостійкості колагенової структури. За підвищення витрат ГСХК катіонної форми, як це передбачено традиційними технологіями, значна їхня частина застосовується неефективно внаслідок утворення місточкових зв'язків із карбоксильними групами поверхневих шарів фібрил колагену і відкладанням надлишку структуруючого агента на їхній поверхні. Це спричиняє нерівномірний розподіл ГСХК у структурі колагену. За видалення вологи з таким чином структурованого колагену спостерігається значне скорочення його площі, зумовлене зближенням макромолекул мікрофібрил та утворенням міцних у першу чергу йонних зв'язків між зарядженими бічними радикалами макромолекул. Отже, послуговуючись у процесі дублення колагеном аніонної форми хромових комплексів, які

знаходяться переважно у формі діядерних, можна підвищити їхню дифузійну здатність, інтенсифікувати процес і зменшити витрати основного сульфату хрому в 1,5 рази, підвищити рівномірність дублення по товщині. Отримані ефекти сприяють раціональнішому використанню шкіряної сировини.

Отже, основний сульфат хрому (III) взаємодіє за принципом ступеневого входження в макромолекулярну структуру колагену. При цьому на першій стадії його йонізовані карбоксильні групи входять насамперед у ближню сферу діядерних хромових комплексів, які на цій стадії трапляються найчастіше. За підвищених витрат основного сульфату хрому та підвищення основності на другій стадії стабілізації структури колагену взаємодіють його карбоксильні групи, розташовані на більших відстанях одна від одної з подальшим зростанням температури зварювання. Унаслідок цього не уникають перетворення хромових комплексів із лінійних діядерних на поліядерні об'ємні структури з додатковими між ними гідроксозв'язками.

3.2. Аніонно-катіонне хромове дублення напівфабрикату

Унаслідок проведених досліджень будови комплексів хрому (III) і механізму процесу хромового дублення визначено можливість скорочення витрат сполук хрому через їхнє використання в аніонній початковій формі та концентрованому стані на першій стадії дублення. Технологія аніонно-катіонного дублення голини базується на здатності сульфат-йону ГСХК мігрувати в зовнішню сферу комплексів хрому (III) за розчинення ОСХ в імобілізованому голиною технологічному розчині [6], що підтверджують теоретичні дослідження [9]. Така технологія

передбачає попереднє оброблення голини електролітостійкою жирувальною емульсією. Вона завдяки високій поверхневій активності легко дифундує в міжструктурні проміжки дерми, тимчасово блокує карбоксильні групи колагену, що своєю чергою прискорює дифузію комплексів хрому.

У зв'язку з попитом на напівфабрикат вет-блү, щоб отримати з нього шкіряні матеріали різних товщин, виникає об'єктивна потреба розроблення нових ресурсозбережних екологічно орієнтованих технологій. Значною мірою це зумовлено неоднорідністю структури за оброблення сировини різної товщини та тривалістю і трудоємністю дублення.

Розроблена технологія дублення голини з високим ступенем поглинання ГСХК передбачає використання голини зі шкір ВРХ товщиною понад 3,2 мм, отриманої за діючою технологією на шкіряному підприємстві ПАТ «Чинбар». Зразки голини площею 25 дм² після її міздріння, знезолування і м'якшення обробляють розчином хлориду натрію концентрацією 250 г/дм³ з розрахунку 4% хлориду натрію маси голини протягом 10 хв у барабані об'ємом 10 дм³ за температури 24–25 °С та обертання зі швидкістю 10 хв⁻¹. Потім заливають мурашину і сірчану кислоти з розрахунку відповідно на 85 % в кількості 0,25 та 100 % – 0,5 % маси голини, розбавлені водою у співвідношенні 1/10, з інтервалом 10 хв. Після кислотного-сольового оброблення пропикельованість зовнішніх шарів зрізу голини має бути не меншою як 60 % її товщини. При цьому вміст кислот у відпрацьованому пікельному розчині в перерахунку на сірчану має становити не більше ніж 0,2 г/дм³, а її питома густина — не менш як 1,035 кг/м³.

Відпрацьований кислотний-сольовий розчин зливають і для підвищення рівномірності розподілу комплексів хрому (III) у товщі дерми поряд із пікелюванням використовують електролітостійку емульсію для блокування йонізованих

карбокисільних груп колагену, що містяться на поверхні мікрофібрил, а потім дозують ОСХ відповідної основності. Після однієї години обертання барабана голину перевіряють на глибину дифузії ОСХ за забарвленням зрізу. За її повного профарбування в барабан додають оксид магнію у два прийоми з інтервалом 0,5 години. Наприкінці дублення визначають температуру зварювання, при цьому pH відпрацьованого технологічного розчину має становити 3,9–4,2. Тривалість процесів пікелювання й дублення триває 9–11 годин. Для оптимізації режиму дублення голини поставлено експерименти за ЦКРП другого порядку [10, 11], план якого в кодованій формі наведено в табл. 3.3. Математичні моделі виду (2.1) розраховують за програмою, розміщеною на сайті <http://mnk-online.narod.ru>.

Для отримання математичних моделей цього процесу спочатку реалізовано повний факторний експеримент типу 2^3 , у якому за чинники, які суттєво впливають на процес дублення, прийнято: витрату ОСХ у розрахунок на Cr_2O_3 та електролітостійкої емульсії відповідно X_1 і X_3 , % маси голини і основність ОСХ — X_2 , %. При цьому на основі попередніх експериментів значення X_1 , X_2 , X_3 змінюються на двох рівнях із відповідним інтервалом: 0,3, 8,0, 0,3 та положенням центру 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 , °C; об'ємний вихід напівфабрикату — y_3 , см³/100 г голинної речовини; зменшення площі дубленого та висушеного вет-блу відносно площі голини — y_4 , %.

Після реалізації такого факторного експерименту отримано лінійні математичні моделі для кожної вихідної змінної, які виявилися неадекватними. Тому для подальшого дослідження аніонно-катіонного процесу дублення перейшли до ЦКРП, коли досягають однакової передбачуваної здатності

моделі в усіх точках, рівновіддалених від центра плану колами одного радіуса. За планом експерименту в натуральних значеннях отримано вихідні змінні в експериментальних точках 1–20 (табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Результат дослідження процесу дублення 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 3.4

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

Після статистичного аналізу експериментальних даних із довірчою імовірністю 0,95 отримано математичні моделі, які адекватно описують процес дублення голини:

$$\hat{y}_1 = 98.40497 - 6.557516x_1 + 1.410355x_2 + 2.080501x_3 - 4.213231x_1^2 - 1.538193x_2^2 - 1.8925x_3^2;$$

$$\hat{y}_2 = 106.2637 + 7.548662x_1 + 1.591814x_3 - 4.039975x_1^2 - 1.914109x_2^2 - 1.028337x_3^2;$$

$$\hat{y}_4 = 235.8863 + 22.5815x_1 + 10.91991x_3 - 12.36966x_1^2 - 7.409307x_2^2 - 6.877843x_3^2;$$

$$\hat{y}_4 = -4.093616 + 1.612336x_1 - 0.738743x_2 + 1.26114x_3 - 2.182103x_1^2 - 1.774649x_2^2 - 1.402626x_3^2.$$

Для визначення ступеня впливу кожного з чинників на вихідну змінну проведено їхнє ранжування в зонах мінімуму і максимуму. Оскільки математичні моделі отримано внаслідок оброблення рототабельного плану другого порядку, то в діапазоні зміни чинників $-1,68 \leq x_i \leq +1,68$ визначають координати y_{\min} та y_{\max} методом сканування. У розрахункових точках мінімального і максимального значень вихідної змінної послідовно табулюють однофакторні залежності $y = f(x_i)$ за фіксування інших на відповідних експериментальних рівнях. Отримані результати представлено графічно в координатах $y-x_p$, які для y_1 наведені на рис. 3.4.

Як видно з рис. 3.4, на всі вихідні змінні найбільше впливають як в зоні мінімуму, так і в зоні максимуму початкові витрати ОСХ. Разом із цим тут по-різному проявляється вплив чинників на поглинання хромового дубителя голиною та температуру зварювання. Так, витрати ОСХ у зоні мінімуму перевищують вплив на його поглинання голиною основності комплексів хрому (III) і витрати електролітостійкої жирувальної емульсії відповідно в 3,8 і 3,0 рази, а в зоні максимуму — в 3,0 та 2,5 рази. Так само вирішальний вплив

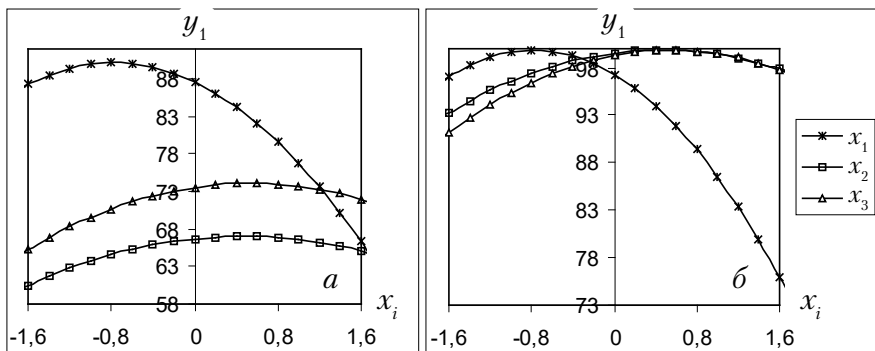


Рис. 3.4. Ранжування чинників за ступенем впливу на вихідну змінну y_1 в зонах мінімуму (а) і максимуму (б)

справляють витрати ОСХ на температуру зварювання, але перевищення інших чинників, які аналізують, за переходу від зони мінімуму до зони максимуму зростає від 4 до 5 разів. Це відповідає підвищенню концентрації діядерних комплексів хрому (III) в міжструктурних проміжках на першій стадії дублення з подальшим утворенням більшої кількості трирівневих зв'язків на другій стадії дублення.

На формування об'ємного виходу та скорочення площі дубленого напівфабрикату після сушіння щодо площі зеленої голини, як і варто було очікувати, більший вплив справляє витрата електроліто-стійкої жирувальної емульсії. Так, цей чинник за впливом на об'ємний вихід тільки вдвічі менший щодо витрати дубителя хромового як у зоні мінімуму, так і в зоні максимуму. На зменшення площі однаково впливають як основність ОСХ, так і витрати жирувальної емульсії, які в 1,3 рази поступаються витратам хромового дубителя.

Щоб описати вплив кожного чинника на вихідні змінні, використали отриману раніше квазіоднофакторну залежність (2.5). Так, для оцінювання впливу чинників x_1, x_2, x_3 на вихідну змінну y_1 отримана залежність набуває відповідного вигляду:

$$W_1 = -6,557516 \cdot x_1 - 4,213231 \cdot x_1^2;$$

$$W_2 = 1,410355 \cdot x_2 - 1,538193 \cdot x_2^2;$$

$$W_3 = 2,080501 \cdot x_3 - 1,8925 \cdot x_3^2.$$

Аби отримати на основі рівнянь графічних залежностей, за якими інтерпретують результати досліджень, усі чинники, крім x_1 , що розглядають, треба фіксувати відповідно на рівнях $-1,68, 0, +1,68$, а x_1 табулювати в цьому інтервалі з кроком квантування $\Delta x_i = 0,2$. Отримані результати для y_1 наведено на рис. 3.5.

Аналізування інформації, наведеної на рис. 3.5, та інших залежностей, дає підстави зробити висновки про досліджу-

ваний процес. Кожен із чинників впливає на вихідну змінну незалежно від інших, тому що на всіх рисунках вплив на нижньому, нульовому і верхньому рівнях відображено лише однією кривою. Перегин кривих свідчить про неоднозначність впливу чинників, які аналізують, на вихідну змінну. Для отримання максимального поглинання ОСХ його початкову концентрацію x_1 необхідно зменшувати, що суперечить іншим вихідним змінним. На поліпшення значення вихідної змінної, крім y_1 , чинник x_2 потрібно розташовувати в центрі плану, що підтверджують далі результати проведеної багатокритеріальної оптимізації з використанням функції бажаності. Водночас чиннику x_3 потрібно надавати значення в позитивній зоні.

Отже, із фізико-хімічного аналізу графічних залежностей, отриманих на основі математичних моделей, випливає, що всі аналізовані чинники мають важливе значення для формування пористої структури шкіри і для досягнення ефективного використання хромового дубителя та електролітостійкого естеру. Задля раціонального впливу на формування структури шкіри й використання сировини потрібно оптимізувати процес дублення голени.

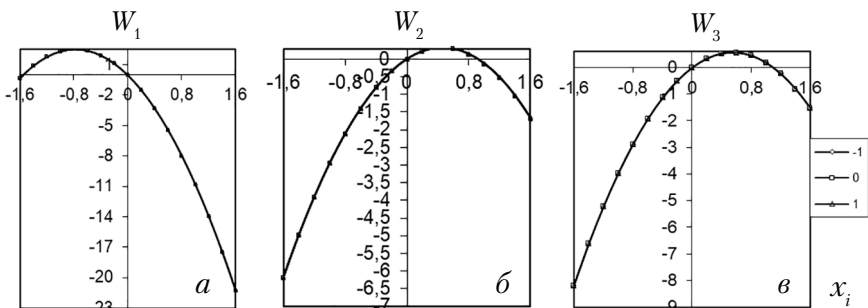


Рис. 3.5. Ступінь впливу на вихідну змінну y_1 чинників x_1 (а), x_2 (б), x_3 (в)

Оскільки отримані моделі адекватно описують процес дублення, то проведений пошук компромісної області з використанням багатокритеріальної оптимізації за отриманими математичними моделями дає змогу виявити оптимальні параметри процесу з урахуванням вимог до всіх вихідних змінних. Узагальнений критерій оптимізації розраховано за функцією Харингтона [10]. За найкращі значення вихідних змінних щодо використаного підходу прийнято відповідно для y_1 – y_4 такі дані: ОСХ – 99,3 % Cr_2O_3 , 106 °С, 240 см³/100 г, – 3,7 %. Відповідно найгірші значення в аналогічних одиницях дорівнюють: 98,0, 103, 229, – 7,4. Пошук компромісної точки проведено із урахуванням обмежень у кодованій формі для всіх чинників: $-1 \leq x_i \leq +1$, $i = 1, 2, 3$ чи в натуральних значеннях: 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 із уточненням координат точки оптимуму методом Гауса-Зейделя.

Отримано таке розміщення точки оптимуму у факторному просторі: $X_1 = 1,2$ % Cr_2O_3 , $X_2 = 34,17$ %, $X_3 = 0,68$ % естеру. Значення вихідних змінних, розраховані в точці оптимуму за моделями, мають такі значення: $y_1 = 99,27$ % Cr_2O_3 , $y_2 = 106,6$ °С, $y_3 = 239,6$ см³/100 г, $y_4 = -4,05$ %. Для порівняння визначено вихідні змінні процесу дублення голини за контрольним варіантом, у якому прийнято раніше діючу технологію за $X_1 = 2,2$ %, $X_2 = 40,5$, $X_3 = 0$, оскільки в ній не передбачено використання жирувального реагенту. Витрати хлориду натрію та сірчаної кислоти становлять 6,0 і 1,0 % маси голини. Тривалість пікелювання-дублення становить 16–19 годин. При цьому отримано: $y_1 = 74,3$ % Cr_2O_3 , $y_2 = 104,0$ °С, $y_3 = 203,0$ см³/100 г, $y_4 = -11,6$ %. Перевага розробленої технології полягає в вагомому скороченні витрат хімічних матеріалів, на 25 % вищому поглинанні дубителя та меншому на 7,5 % скороченні площі щодо напівфабрикату, одержаного за контрольним обробленням.

На рис. 3.6 наведено компромісну ділянку при $x_2 = 0$, отриману в кодованій формі. Визначення ділянки допустимих параметрів процесу дублення голини проводять за фіксованого чинника x_2 на рівнях, наближених до оптимального в інтервалі 30–35 %. За таких умов розміщення й розміри ділянки компромісу суттєво не змінюються. За витрат ОСХ — % Cr_2O_3 : $1,15 < X_1 < 1,23$ та естеру, % $0,4 < X_3 < 0,68$ поглинання дубителя розміщена в межах 98–99 %, температура зварювання — 103–107 °С, об'ємний вихід — 228–240 $cm^3/100$ г, скорочення площі щодо голини — 5,0–3,7 %. Оскільки на цій стадії технологічного процесу розрахунок хімічних матеріалів здійснюють від маси голини і він перевищує масу струганого напівфабрикату в 2,5–3,5 рази, що залежить від товщини готової шкіри, то з економічних міркувань надають перевагу мінімальному значенню чинника X_3 .

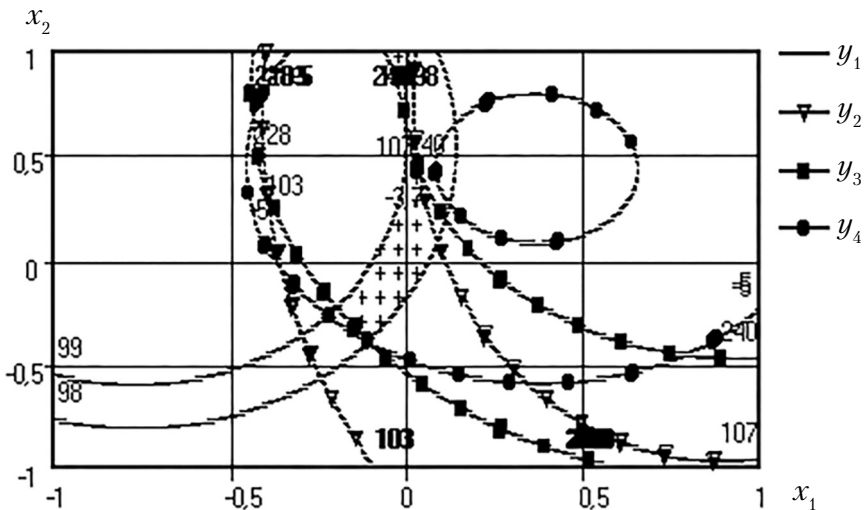


Рис. 3.6. Компромісна ділянка дублення голини в кодованих координатах

Отже, розроблена маловідходна технологія дублення голини з використанням основного сульфату хрому уможлиблює зменшення його витрат. Порівняно з діючою технологією — на 45 % за зменшення витрат води в 5 разів, кислоти у 2 рази та маси сполук хрому у відпрацьованих розчинах більш як у 30 разів за значного збільшення ефективності його використання і скорочення на 40–60 % тривалості процесу. Завдяки математичному плануванню експерименту для дослідження процесу дублення голини, багатокритеріальної оптимізації та побудови компромісної ділянки можна визначати практичні інтервали варіювання суттєвих технологічних параметрів і отримувати напівфабрикат вет-блу зі збільшеним виходом об'єму та площі щодо голини з температурою зварювання, яка відповідає вимогам стандарту.

3.3. Модифікація монтморилоніту сполуками хрому

Ураховуючи токсичність сполук хрому [12], протягом тривалого часу проводять систематичні наукові та технологічні дослідження у напрямі заміни їхнього використання на екологічно безпечніші. Незважаючи на значну кількість робіт щодо цього питання, у зв'язку із широким асортиментом шкіряних матеріалів, нині актуальне проведення таких досліджень. Перспективним стане розроблення і використання матеріалів, які поєднують властивості наповнювачів та структуруючих агентів [13–15]. Це може стосуватися матеріалів, основою яких є високогідрофільні алюмосилікати, що мають значну здатність до диспергування у водному середовищі. Використання таких біфункціональних матеріалів, напевне, стане ефективним у технологіях перероблення шкіряної сировини.

Модифікування монтморилоніту основними сполуками хрому (III) перспективне для розроблення низки цінних матеріалів (адсорбентів, наповнювачів, пігментних концентратів, дубителів шкір тощо) і створення нанотехнологій на їхній основі [16–20]. Завдяки ефекту перезарядки поверхні частинок монтморилоніту внаслідок адсорбції позитивно заряджених гідроксохромових комплексів [21–25] може різко підвищитися адсорбційна ємність високодисперсних мінералів до органічних речовин, які дисоціюють за аніонним типом — синтанів, ПАР, барвників тощо [26, 27].

Вибір сполук хрому (III) для модифікування та перезарядки поверхні монтморилоніту зумовлений більш характерними властивостями солей перехідних металів, у тому числі алюмінію, заліза, титану, цирконію тощо. Відповідно до перезарядження поверхні дія неорганічних сполук проявляється у:

- здатності йону металу утворювати комплекси, які включають два або більше центральних атомів, і стабільні комплекси з аніонами органічних кислот, а також із кислотними залишками поліпептидних ланцюгів колагену дерми;
- зміні величини pH (табл. 3.5).

Відповідно до даних табл. 3.5, доцільно обрати діапазон pH для ефективного комплексоутворення та зумовлених ним процесів перезарядження частинок мінералів, характерних для сполук хрому (III), із врахуванням інтервалів pH технологічних процесів рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату [28]. Вони мають також найбільшу здатність до гідролізу і комплексоутворення з отриманням реакційно-здатних із високою адсорбуючою активністю поліядерних позитивно заряджених гідроксокомплексів.

У цілому переваги сполук хрому для перезарядження та отримання поліфункціональних матеріалів для рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату визначають:

Таблиця 3.5

Значення pH утворення гідроксидів металів

Гідроксид металу	Значення pH			
	початку утворення за концентрації, моль/дм ³		повного осадження	початку розчинення
	1,0	0,01		
$TiO(OH)_2$	0	0,5	2,0	—
$ZrO(OH)_2$	1,3	2,2	3,7	—
$Fe(OH)_3$	1,5	2,3	4,1	13–14
$Al(OH)_3$	3,3	4,0	5,2	7,8
$Cr(OH)_3$	4,0	4,9	6,8	12

- високою здатністю до комплексоутворення й утворення поліядерних гідроксокомплексів;
- значною термодинамічною стабільністю йонів $Cr(III)$ в октаедричній координації;
- найвигіднішим інтервалом pH для оптимального комплексоутворення;
- максимальною стійкістю зв'язків хромових комплексів із адсорбованими сполуками аніонного типу на поверхні мінералів;
- оптимальним розміром комплексних гідроксохромових йонів та їхнім багатоядерним різновидом;
- доступністю сполук хрому.

Ураховуючи інформацію стосовно механізмів структуруючої дії сполук хрому [2, 29], доцільно дослідити умови перезарядження мінеральної частинки та стійкість отриманих дисперсій і визначити механізм впливу сполук хрому (III) на структурні та електроповерхневі властивості дисперсій монтморилоніту як перспективного базового матеріалу отримання

поліфункціональних композицій для рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату. Для дослідження змін структурних і електроповерхневих властивостей монтморилоніту внаслідок його модифікації хромовими сполуками та властивостей дисперсій використано нітрат хрому та ОСХ. Ураховуючи, що йони Na^+ найлегше витісняють з обмінних позицій інші катіони, обрана методика гідроксохромонування передбачала переведення природного мінералу з Ca^{2+}/Mg^{2+} - у Na^+ -форму, а далі йонообмінне заміщення Na^+ -йонів на йони $Cr(III)$ шляхом оброблення Na^+ -форми 0,1 М розчином сполук хрому [28, 30].

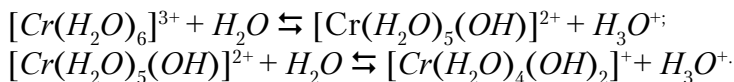
Методика приготування гідроксохромових дисперсій монтморилоніту охоплює попереднє приготування розчинів поліядерних гідроксо-хромових сполук хрому різної основності із урахуванням співвідношення OH/Cr — 0:1; 5:1; 1:1; 1,5:1; 2:1. Для цього до 100 мл 0,1 М розчину $Cr(NO_3)_3$ повільно додають відповідний об'єм 0,1 М розчину $NaOH$ за постійного перемішування й доводять об'єм дистильованою водою до 300 мл. Для досягнення рівноваги цей розчин відстоюють 10 днів за кімнатної температури. Отримані розчини сполук хрому використовують задля модифікації монтморилоніту. З цією метою 100 мл 5 % суспензії монтморилоніту змішують зі 100 мл відповідного хромового розчину. Одержану суспензію монтморилоніту з pH 4,5–5,5 періодично перемішують та витримують 24 години. Далі центрифугуванням чи фільтруванням відокремлюють осад від розчину і додають до нього наступні 100 мл відповідної концентрації хромового розчину.

Задля досягнення повноти реакції обміну після струшування протягом 24 години та декантації системи здійснюють третє оброблення розчином хрому. Осад відокремлюють, промивають 1–2 рази дистильованою водою і зберігають у вигляді суспензії для наступних досліджень. Визначають колоїдно-хімічні властивості модифікованого Na^+ -монтморилоніту,

зокрема pH , ζ -потенціал, щільність поверхневого заряду частинок мінералу та адсорбцію полігідроксокатіонів хрому [25]. Аналогічним способом готують дисперсію хромгідроксокомплексного монтморилоніту (ХГКМ) шляхом змішування 5 г пептизованого Na^+ -монтморилоніту з основним сульфатом хрому з витратою 10–15% Cr_2O_3 маси сухого мінералу. З'ясовано, що взаємодія високодисперсних мінералів зі сполуками хрому (III) супроводжується зарядовими ефектами. Це впливає на електрокінетичні властивості дисперсій ММТ, їхню агрегативну стійкість і дає змогу встановити механізм модифікації мінералів.

На рис. 3.7 наведено концентраційні залежності ζ -потенціалу черкаського Na -ММТ у розчинах однозарядного електроліту $NaCl$, двошарядного — $CaCl_2$ та трьохзарядного — $Cr(NO_3)_3$ (за pH 4,2 і 5,5). Порівняльний аналіз цих залежностей свідчить про закономірне зменшення негативної величини ζ -потенціалу з підвищенням концентрації електролітів та заряду протиону, що підтверджує відоме правило Шульца-Гарді [31]. Як видно, на відміну від $NaCl$ і $CaCl_2$, за концентрації $Cr(NO_3)_3$ $2,4 \times 10^{-3}$ моль/дм³ та $pH \sim 4,2$ — ζ -потенціал зменшується до нуля, переходить через ізоелектричну точку і змінює свій знак на позитивний. За більш високого $pH \sim 5,5$ залежність ζ -потенціалу від концентрації $Cr(NO_3)_3$ (рис. 3.7, крива 4) характеризується різким зменшенням його величини за $\sim 2,4$ моль/дм³. При цьому ефект перезарядження частинок монтморилоніту різко посилюється і ζ -потенціал досягає вищих позитивних значень, а потім поступово зменшується зі зростанням концентрації $Cr(NO_3)_3$.

Як відомо [32–34], солі хрому (III) у водних розчинах схильні до гідролізу з утворенням гідроксокомплексних сполук. Зокрема, гідроліз нітрату хрому $[Cr(H_2O)_6]^{3+}3NO_3^-$ у водному розчині відбувається протягом двох стадій:



Ураховуючи той факт, що pH початку утворення $Cr(OH)_3$ $\sim 4,0-4,9$ для $0,1-1,0$ М розчинів [35], можна стверджувати, що дисперсії Na -ММТ з нітратом хрому (рис. 3.7, криві 3 та 4) у розчині містять достатню кількість гідросокомплексних іонів хрому типу $[Cr_n(OH)_m(H_2O)_x]^{(3n-m)+}$. У зв'язку з цим можна очікувати, що перезарядка поверхні Na -ММТ зумовлена не Cr^{3+} -йонами, а гідросокомплексними йонами, які мають високу поляризованість та адсорбційну здатність [36–39].

Задля встановлення механізму перезарядки Na -ММТ у розчинах $Cr(NO_3)_3$ і основного сульфату хрому досліджено

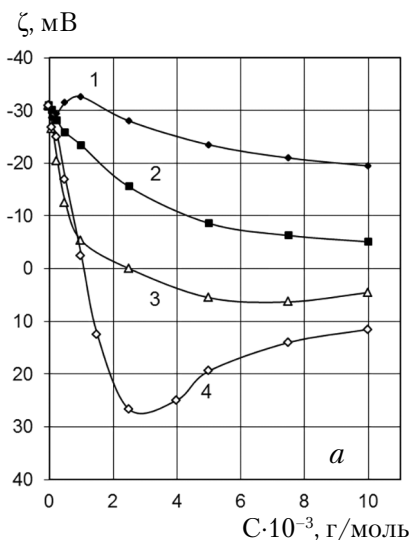


Рис. 3.7. Залежність ζ -потенціалу дисперсій Na -ММТ від концентрацій розчинів: 1 – $NaCl$, 2 – $CaCl_2$, 3 – $Cr(NO_3)_3$ за pH 4,2, 4 – $Cr(NO_3)_3$ за pH 5,5

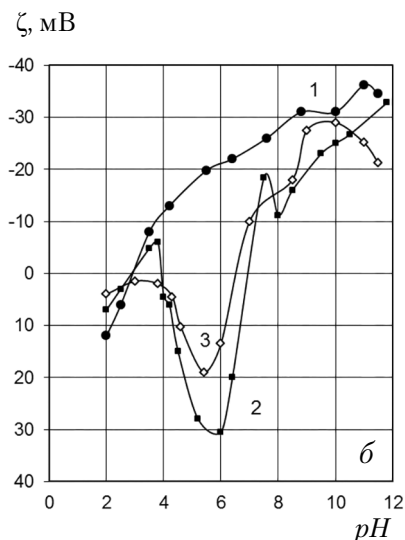


Рис. 3.8. Залежність ζ -потенціалу дисперсій Na -ММТ від pH -середовища в розчинах: 1 – $NaCl$, 2 – $Cr(NO_3)_3$, 3 – $OСХ$ за йонної сили фонового електроліту $1 \cdot 10^{-2}$ М

залежності стійкості дисперсій ХГКМ та їхнього ζ -потенціалу від pH -середовища за умов постійної йонної сили фонового електроліту за концентрації 0,01 М (рис. 3.8) розчину $NaCl$.

За відсутності $Cr(NO_3)_3$ (рис. 3.8, крива 1) залежність $\zeta = f(pH)$ характеризується ІЕТ за $pH \sim 3,0$, вище якого частинки Na -ММТ заряджені негативно. Після введення $Cr(NO_3)_3$ (крива 2) або ОСХ (крива 3) у дисперсію Na -ММТ залежності ζ -потенціалу від pH -середовища набувають складнішої форми. В інтервалі значень pH 2,0–12,0 спостерігаються три зони стійкості дисперсії, які чергуються з трьома зонами коагуляції. У їхніх межах ζ -потенціал тричі змінює свій знак. У кислій області за pH 2,0–3,0 частинки Na -ММТ заряджені позитивно через слабку дисоціацію його поверхневих $AlOH$ -груп основного типу. При цьому ζ -потенціал невисокий і коіони Al^{3+} , зазнаючи електростатичне відштовхування поверхні, розподілені переважно в дифузійній частині подвійного електричного шару (ПЕШ).

У межах pH 3,0–3,8 через дисоціацію кислих $SiOH$ -груп ζ -потенціал монтморилоніту, не зважаючи на наявність у розчині протиіонів Cr^{3+} , набуває негативного значення. Це свідчить про те, що йони Cr^{3+} не можуть викликати перезарядження монтморилоніту та розподілені переважно в дифузійній частині ПЕШ. Отже, до $pH \sim 3,8$ потенціал-визначальними є йони H^+ і OH^- , а обмін $Cr^{3+} \rightleftharpoons H^+$ і $Cr^{3+} \rightleftharpoons Na^+$ спричиняє тільки стиснення ПЕШ, зменшення ζ -потенціалу та дестабілізацію систем.

Відтак обернення знака заряду зумовлено іншими зачинами. Щойно тільки pH наближається до 4,0, — ζ -потенціал монтморилоніту різко зменшується за абсолютним значенням і стає знову позитивним. Цьому відповідає чергування зони коагуляції в ІЕТ із зоною стійкості позитивно зарядженої дисперсії (рис. 3.9).

Інтервал pH 4,0–6,0 характеризується швидким, ступеневим зростанням позитивного ζ -потенціалу і стійкості дисперсії.

Водночас ІЕТ збігається з pH початку осадження гідроксиду хрому, а зона стійкості позитивно зарядженої дисперсії розширюється до pH повного осадження $Cr(OH)_3$ за pH 6,8. Очевидно, цей збіг не випадковий, ураховуючи те, що за pH 4,0–6,0 унаслідок перебігу гідролізу та комплексоутворення різко змінюється стан йонів хрому в розчині. Справді, як показано в роботах [38–40], окрім гідролізу, у розчинах солей

$Cr(III)$ відбувається комплексоутворення, а також процеси конденсації та полімеризації, які призводять до утворення багатоядерних хромових сполук. Ці процеси супроводжуються не лише зміною заряду гідроксокомплексних йонів та зафарбовуванням розчину, а й збільшенням їхньої молекулярної маси. Згідно

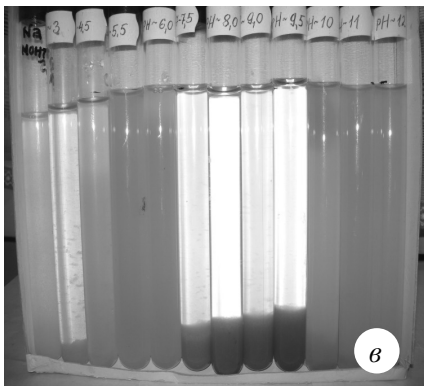
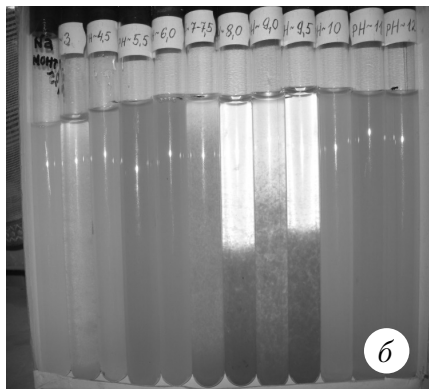
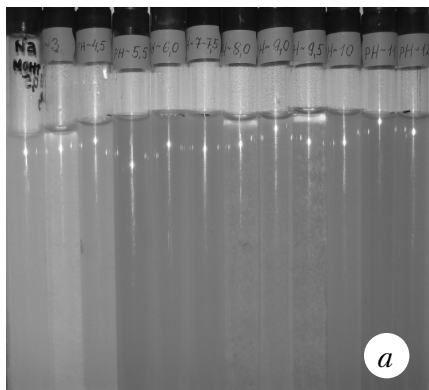
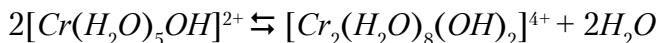
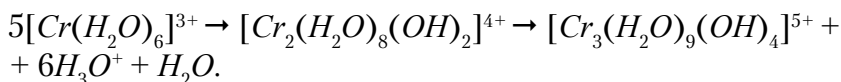


Рис. 3.9. Зони коагуляції та стабілізації за взаємодії дисперсій Na –ММТ з розчинами $Cr(NO_3)_3$ (а), після відстоювання протягом 3 (б) і 4 годин (в) за різних pH -середовищ

із джерелом [38] процес димеризації гідроксипентааквахромових йонів відбувається за такою схемою:



з константою гідролізу $K_2 = 10^4$ моль/ дм³. Можливі також подальші полімеризація та гідроліз, що протікають дуже повільно за кімнатної температури, наприклад:



Як відмічено в роботі [40], заміщення молекул води у внутрішній координаційній сфері гідратованого металу на гідроксильний йон різко підвищує здатність до адсорбції цього йону на поверхнях частинок дисперсій різного хімічного складу. Це пов'язано зі зростанням поляризованості комплексних йонів і зниженням їхньої гідратації. Йонообмінна адсорбція таких полімерних комплексних йонів, зокрема хромових [20, 36], яка доповнена специфічною адсорбцією, може перевищити в декілька разів ємність обміну мінералу.

Тож найвірогіднішою причиною зміни знака заряду монтморилоніту та виникнення інтервалу стійкості позитивно зарядженого золя є надеквівалентна специфічна адсорбція полімеризованих йонних форм хрому з розчину. При цьому ступеневе зростання позитивного ζ -потенціалу частинок монтморилоніту з підвищенням pH (рис. 3.8) можна пояснити поступовою адсорбцією мономерних і димерних форм гідросокомплексних йонів хрому відповідно до зростання їхньої основності.

Подальший перебіг залежностей ζ -потенціалу від pH дисперсій у розчинах сполук хрому, імовірно, визначають характер дисоціації поверхневих груп монтморилоніту та перетворення адсорбованих полімеризованих продуктів гідролізу [25, 32–34]. Так, подальше додавання луку і збільшення pH

спричиняють зменшення позитивного ζ -потенціалу до нуля та наступну третю перезарядку поверхні монтморилоніту за pH 6,8–7,0. Це супроводжується новою зоною коагуляції та зоною стійкості дисперсії (c) з негативним знаком заряду, хоч розчинення гідроксиду хрому за довідковими даними [35] починається за $pH \sim 12,0$.

Поліядерні комплекси хрому стійкі в інтервалі pH 4,5–6,5, імовірно, через те, що перезарядження в цьому випадку пов'язане з розпаданням і десорбцією полімерних комплексів хрому. Перезарядженню поверхні ММТ сприяє також послідовна дисоціація $SiOH$ - та $AlOH$ -груп, яка збільшує негативний заряд частинок монтморилоніту. Одночасно з цим пов'язані процеси подальшого перетворення адсорбованих продуктів гідролізу. В інтервалі pH 7,0–10,0, напевно, домінує деполімеризація $Cr_n(OH)_m$. Починаючи з $pH \sim 8,0$, процес посилюють утворення аніонів $[Cr(OH)_6]^{3-}$ та $[CrO_4]^{2-}$. Цьому сприяє різкий стрибок $-\zeta$ -потенціалу. Також впливає і дисоціація $Al-OH$ -груп, яка завершується за $pH \sim 11,0$. Результатом таких процесів є виникнення зони максимальної стійкості негативно зарядженої дисперсії (c).

Також відомо [32–35], що зі збільшенням pH та основності розчину $Cr(NO_3)_3$ OH^- -йони здатні розташовуватись у внутрішню сферу комплексних йонів хрому зі зміною знака заряду. У результаті адсорбція утворених негативно заряджених комплексних йонів хрому на позитивно зарядженій поверхні монтморилоніту може бути також однією з причин третьої перезарядки частинок і збільшення $-\zeta$ -потенціалу до $pH \sim 11,0$. Наступне зниження $-\zeta$ -потенціалу, безперечно, пов'язано зі зростанням йонної сили розчину за OH^- -йонами та стисненням ПЕШ. Викладені дані відповідають зміні стійкості дисперсій (рис. 3.8).

Водночас за загальної подібності залежностей ζ -потенціалу від pH -середовища в досліджуваних розчинах сполук хрому

(рис. 3.8, криві 2, 3) характерною особливістю залежності ζ -потенціалу від pH -середовища для ОСХ є наявність невеликого позитивного заряду на частинках дисперсії вже в кислій області $pH \sim 3,0-4,0$. Напевно, це відбувається через те, що навіть без домішок лугу розчини ОСХ уже частково гідролізовані, а через наявність у його складі органічних та неорганічних відновників комплексні йони хрому неоднаково заряджені.

Отже, той факт, що в одному і тому самому інтервалі pH 4–6 поряд із гідролізом сполук $Cr(III)$ спостерігається перезарядження поверхні ММТ та з'являється нова зона стійкості позитивно заряджених дисперсій, указує на тісний зв'язок цих процесів із комплексоутворенням йонів Cr^{3+} у розчинах.

Тож оптимальні умови модифікації ММТ сполуками $Cr(III)$ реалізуються в інтервалі pH 4–6, у межах якого поверхня мінеральних частинок набуває максимального позитивного заряду через адсорбцію гідроксохромових катіонів [22–25]. Щоб отримати інформацію про зміни структури і електроповерхневих властивостей монтморилоніту в цьому інтервалі pH досліджено адсорбцію продуктів гідролізу хрому залежно від основності розчинів $Cr(NO_3)_3$ та проведено рентгено-графічний аналіз модифікованих зразків монтморилоніту [25, 28].

Як видно з рис. 3.10, за відсутності лугу і основності $OH^-/Cr^{3+} = 0$ адсорбція катіонів Cr^{3+} не перевищує ємність обміну Na -ММТ 0,81 мг-екв/г. Зі збільшенням ступеня основності розчину $Cr(NO_3)_3$ від 0 до 0,1 адсорбція хрому на Na -ММТ суттєво зростає, що пов'язано з появою його поліядерних форм — димерів, тетрамерів тощо у розчині [32]. Подальше збільшення співвідношення OH^-/Cr^{3+} супроводжується повільнішим, причому лінійним, зростанням адсорбції поліядерних різновидів хрому. Це пояснюється поступовим збільшенням їхніх молекулярної маси та розміру. Певно, адсорбція поліядерного хрому полімолекулярного характеру. Однак шляхом

екстраполяції лінійної ділянки можна приблизно визначити величину адсорбції, що відповідає мономолекулярному заповненню поверхні (1,93 мг-екв/г). Завдяки зарахуванню цієї кількості привитих поліоксихромових катіонів до кількості йонів Na^+ , які вступили у реакцію йонного обміну з ними (0,72 мг-екв/г), визначили, що один полігідроксикатіон хрому на поверхні монтморилоніту в середньому складається з ~ 3 йонів хрому: $n_{Cr} = 1,93 / 0,72 \approx 3$, хоча ймовірний і менший чи більший ступінь полімеризації.

На рис. 3.10 показано, що зі зростанням основності адсорбція полімерних комплексів хрому на Na -ММТ досягає високих значень, які в 2–5 разів перевищують ємність катіонного обміну мінералу ($E = 0,72$ мг-екв/г). Це добре узгоджується з даними інших робіт [16, 17]. Проте слід урахувати, що така взаємодія йонообмінного, до того ж, нейтралізаційного характеру, а надлишковий позитивний заряд, що виникає на поверхні частинок, створюють лише надеквівалентно сорбовані полігідроксикатіони хрому.

Точно обчислити величину цього заряду складно через те, що невідомо точний склад та заряд адсорбованих полігідроксикатіонів. Проте легко можна переконатися в тому, що сформований поверхневий заряд у результаті їхньої адсорбції дуже великий і досягає десятків та сотень $\mu\text{Кул}/\text{см}^2$.

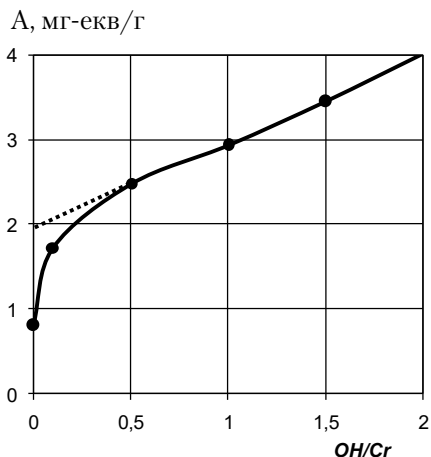


Рис. 3.10. Залежність адсорбції гідроксохромових комплексів на Na -ММТ від основності розчину $Cr(NO_3)_3$

Розрахуємо щільність поверхневого заряду σ для ХГКМ з основністю 1,0, ураховуючи, що надеквівалентна адсорбція полігідроксикатіонів хрому відповідає інтервалу 2,94–0,72 = 2,22 мг-екв/г, а питома поверхня вихідного *Na*-ММТ $S_{num} = 520 \text{ м}^2/\text{г}$. За мінімальний заряд полігідроксикатіонів візьмемо $z = 1$, $\sigma = z \times a \times F / S_{num} = 1 \times (2,22 \times 10^{-3}) \times (9,65 \times 10^4) / 520 = 0,412 \text{ Кул}/\text{м}^2 = 41,2 \text{ мКул}/\text{см}^2$ (табл. 3.6). Якщо взяти максимальний заряд полігідроксикатіонів хрому $z = 4$, то $\sigma = 164,8 \text{ мКул}/\text{см}^2$, насправді такий великий електричний заряд розподілений об'ємно в поверхневому шарі з полігідроксохромових катіонів, товщиною заблизно 1 нм.

У табл. 3.6 наведено основні характеристики ХГКМ, отримані за різних умов [25]. Згідно з нею, частинки монтморилоніту, модифікованого основними сполуками *Cr*(III), набувають високого позитивного заряду, потенціалу і розвиненої поверхні. Завдяки цьому можна передбачити значну адсорбцію та їхню міцну фіксацію на поверхні аніонних барвників, дубителів, ПАР тощо.

Адсорбція поліядерних комплексних йонів хрому на монтморилоніті, яка змінює заряд і природу його поверхні, значно

Таблиця 3.6

Основні колоїдно-хімічні характеристики ХГКМ

Модифікатор	Основність, <i>ОН</i>	Адсорбція хромових комплексів, мг-екв/г	Поверхневий заряд, Кул/м ²	S_{num} , м ² /г	<i>pH</i>	K_{num} , 10 ⁻³ Сим/см	ζ , мВ
<i>Cr(NO₃)₃</i>	0,1	1,73	0,187	95	4,5	0,15	11,0
	0,5	2,49	0,328	140	4,6	0,125	16,4
	1,0	2,94	0,412	190	4,7	0,22	20,5
	1,5	3,46	0,508	235	5,0	0,14	25,9
	2,0	4,02	0,612	260	5,3	0,12	30,3
ОСХ	1,5	3,42	0,501	256	4,9	0,14	23,6

впливає на реологічну поведінку мінеральних дисперсій. Аналіз кривих течії дисперсій ММТ у розчинах $Cr(NO_3)_3$ та ОСХ і залежностей $\eta = f(\tau_r)$ дає змогу визначити, що збільшення концентрації хромових сполук спричиняє суттєве розрідження дисперсій. Про це свідчить різке зниження в'язкості дисперсій зі збільшенням концентрації хромових сполук (рис. 3.11). Розріджуючий ефект в обох випадках відбувається внаслідок надеквівалентної адсорбції поліядерних комплексів хрому та набуття дисперсними частинками ММТ високої щільності позитивного заряду (на рівні сотень $\mu C/cm^2$), взаємне відштовхування між якими спричиняє повну пептизацію системи.

Результати досліджень впливу витрат ОСХ на модифікацію дисперсій ММТ шляхом оцінювання характеру залежностей кінематичної в'язкості та рівня pH [41] наведено на рис. 3.12 і 3.13. Криві

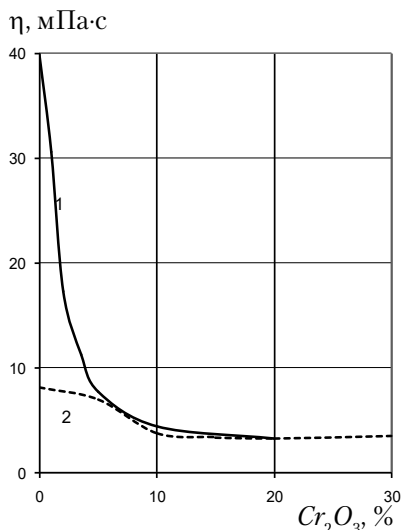


Рис. 3.11. Залежність пластичної в'язкості 10 % дисперсії Na -ММТ від витрат $Cr(NO_3)_3$ (1) та 6 % дисперсії Na -ММТ в присутності ОСХ (2)

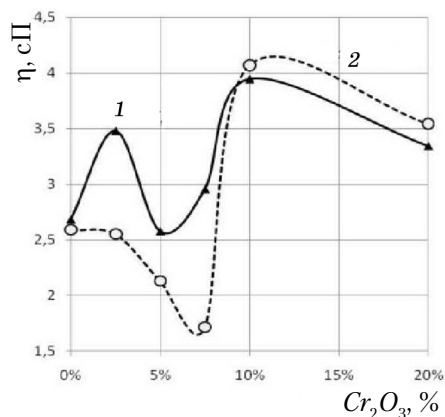


Рис. 3.12. Залежність кінематичної в'язкості від витрат ОСХ (2) для дисперсій: 1 – Na -ММТ_{кн.}, 2 – Na -ММТ_{пф}

залежностей кінематичної в'язкості дисперсій з урахуванням виду їхньої модифікації лужними пептизаторами — карбонатом натрію (КН) чи поліфосфатом натрію (ПФ) від витрат основного сульфату хрому в перерахунку на Cr_2O_3 (рис. 3.12) мають ідентичний характер. Для дисперсії Na -ММТ_{кн} спостерігається незначне підвищення кінематичної в'язкості за витрат Cr_2O_3 у межах 0–3% маси мінералу. Підвищення витрат Cr_2O_3 до 5–6% його маси спричинить різке падіння в'язкості дисперсії монтморилоніту.

На відміну від дисперсії Na -ММТ_{кн}, за модифікації ОСХ для дисперсії Na -ММТ_{пф} (рис. 3.12) спостерігається поступове зниження в'язкості за витрат Cr_2O_3 у межах 0–7,5% маси мінералу. При цьому найменший рівень в'язкості для дисперсії Na -ММТ_{пф} становить 1,62 сП, тоді як для Na -ММТ_{кн} — 2,53 сП. Це може бути пов'язано зі впливом виду лужного пептизатора на рівень дисперсності частинок монтморилоніту. Поліфосфа-

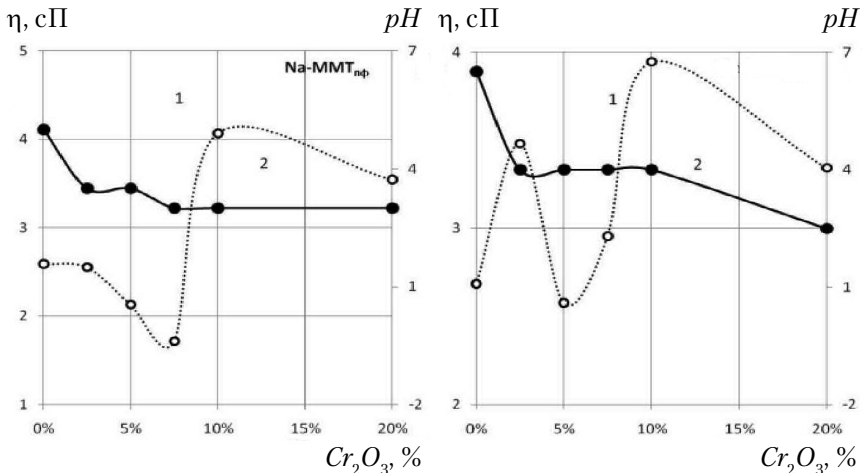


Рис. 3.13. Залежності кінематичної в'язкості (1) і pH (2) від витрат сполук хрому для оброблення дисперсій монтморилоніту, модифікованих карбонатом натрію (а) та поліфосфатом натрію (б)

ти натрію чинять сильний диспергуючий ефект на дисперсії монтморилоніту порівняно з карбонатом натрію, вплив якого більшою мірою проявляється як структуроутворення [42].

Розріджуючий ефект (рис. 3.12 і 3.13) відбувається у результаті надеквівалентної адсорбції поліядерних комплексів хрому за повного перезарядження поверхні частинок монтморилоніту з аніонної на катіонну та набуттям високої щільності позитивного заряду на рівні сотень $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [25]. При цьому проявляється взаємне відштовхування між мінеральними частинками дисперсії, що спричиняє посилення пептизації системи [43]. Зі збільшенням витрат Cr_2O_3 до 10 % маси мінералу як для дисперсії Na -ММТ_{кн}, так і для Na -ММТ_{пф} спостерігається зона другого екстремального зростання кінематичної в'язкості модифікованих дисперсій. Слід вказати, що при цьому для дисперсії Na -ММТ_{кн} (рис. 3.13а) та Na -ММТ_{пф} (рис. 3.13б) унаслідок модифікації їх сполуками хрому простежується отримання стабільного рівня pH .

Загалом аналізування залежностей в'язкості від витрат ОСХ свідчить про отримані максимально розріджені дисперсії монтморилоніту за витрат сполук хрому 5–7,5 % Cr_2O_3 маси мінералу, що є результатом пептизації мінеральних дисперсій. При цьому модифіковані дисперсії характеризує стабільний рівень pH у межах 3–4 за відповідних витрат сполук хрому.

Модифікація дисперсій монтморилоніту сполуками хрому не лише змінює кінематичну в'язкість дисперсій, а й проявляється також у характері адсорбції (рис. 3.14). Із рис. 3.14 видно, що в розчинах із концентрацією Cr_2O_3 до 10 г/дм³ спостерігається стрімке зростання адсорбції ГСХК на поверхні монтморилоніту. Характер адсорбції хромових сполук на поверхні Na -ММТ відповідає кривій Ленгмюра. Отже, відбувається адсорбція молекул ГСХК на поверхні частинок монтморилоніту за рахунок електростатичної взаємодії катіонів хрому

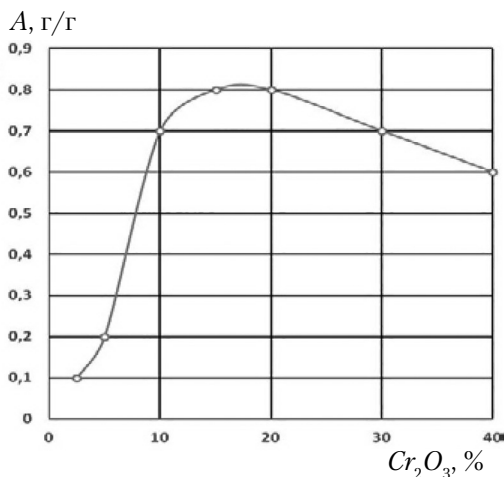


Рис. 3.14. Залежність адсорбції сполук хрому на поверхні *Na*-ММТ від концентрації Cr_2O_3

з поверхнею мінералу, насичення його поверхні, нейтралізація заряду поверхні монтморилоніту й подальша полімолекулярна адсорбція сполук хрому за рахунок сил Ван-дер-Ваальса. Подальше підвищення концентрації сполук хрому в розчині до 20–40 г/дм³ спричиняє незначне зниження адсорбції, що могла зумовити «конкуренція» однойменних зарядів

гідроксохромових комплексів на поверхні модифікованого монтморилоніту та в його дисперсії. Найбільший рівень адсорбції гідроксохромових комплексів спостерігається в розчинах із концентрацією Cr_2O_3 10 до 20 г/дм³, що відповідає 10–15% маси мінералу. Стійкість модифікованих гідроксохромовими комплексами дисперсій монтморилоніту за різних меж *pH* зумовлює високий рівень хімічної взаємодії між активними центрами мінералу і ОСХ [44]. Одержані результати свідчать, що *Cr*-ММТ проявляє високу стійкість у широких межах *pH*. Спостерігається незначний рівень десорбції за *pH* 2,5 та 12. При цьому за високого *pH*, імовірно, відбувається гідроліз хромових сполук, що підтверджено зміною забарвлення дисперсії.

Тож під час експериментальних досліджень колоїдно-хімічних властивостей дисперсій модифікованого монтморилоніту за показниками кінематичної в'язкості, *pH* і рівня адсорбції модифікатора визначено, що отримання максимально розріджених

дисперсій монтморилоніту можливе за витрат сполук хрому (III) в межах 5–7,5% Cr_2O_3 маси мінералу. Це є результатом пептизації мінеральних дисперсій. Водночас модифіковані дисперсії характеризуються стабільним рівнем pH у межах 3–4 за відповідних витратах сполук хрому. У результаті модифікації дисперсій монтморилоніту простежується високий рівень адсорбції гідроксохромових комплексів на поверхні частинок мінералу за концентрацій у межах 10–15% Cr_2O_3 .

Найвагомішим результатом одночасного входження різних за розміром мономерних та полімерних гідроксохромових катіонів у міжпакетному просторі монтморилоніту є турбо-стратність його структури під час термооброблення і послаблення зв'язків між його суміжними силікатними шарами, а також збереження міжшаровими комплексними йонами хрому здатності до координації органічних лігандів навіть після значного термооброблення [28, 30, 45]. Це підтверджує різке зростання доступної поверхні монтморилоніту від 60 до 160–280 m^2/g [36, 37], а також те, що зразки ХГКМ, які прогріті до 300 °С та вище, набухають подібно Na^+ - і Ca^{2+}/Mg^{2+} -формам монтморилоніту в етиленгліколі (табл. 3.7). Загалом процес свідчить про зростання хімічної спорідненості та можливості наступного модифікування такого монтморилоніту як аніонними, так і нейоногенними лігандвмісними органічними сполуками, зокрема ПАР, барвниками тощо.

Отже, завдяки модифікації високодисперсного алюмосилікату можна цілеспрямовано регулювати його дисперсність та знак заряду поверхні частинок відповідно до вимог, які зумовлені станом шкіряного напівфабрикату, його структурними й зарядними характеристиками та метою технологічного процесу. Для процесів рідинного оздоблення запропоновано отримання агрегативностійких аніонних мінеральних дисперсій шляхом впливу лужних пептизаторів для підвищення

Таблиця 3.7

**Величина базальної міжплощинної відстані d_{001} , Å,
для різних форм монтморилоніту**

Фізичний стан монтморилоніту	Форма монтморилоніту		
	Ca^{2+}/Mg^{2+}	Na^{+}	Cr^{3+}
повітряно-сухий	14,77	12,8	14,35
оброблений етиленгліколем	17,03	17,10	17,25
прогрітий до 300 °С та оброблений етиленгліколем	17,10	17,10	16,96

дисперсності частинок мінералу і вирівнювання його поверхневого електричного заряду мінералів.

Механізм дії лужних пептизаторів полягає в йонному обміні Ca^{2+} , Mg^{2+} на Na^{+} -йони, який сприяє структуроутворенню дисперсій, а адсорбція аніонів карбонату та фосфатів на позитивно заряджених ребрах кристалів і дисоціація поверхневих груп зумовлюють пептизацію дисперсії. Установлено, що найбільшу диспергуючу дію виявляє пірофосфат натрію, особливо щодо мінералів із недосконалою кристалічною структурою. Високу дисперсність має черкаський монтморилоніт, розмір частинок якого в модифікованих суспензіях становить 53,8 нм. Це забезпечує перспективність його застосування для процесів рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату.

Досліджено вплив модифікування монтморилоніту сполуками $Cr(III)$ на структурні та електроповерхневі властивості його дисперсій і встановлено механізм гідроксохромовання поверхні мінералу. Доведено, що перезарядження поверхні монтморилоніту спричинена гідроксо-комплексними йонами хрому, які мають високу поляризованість та адсорбційну здатність. При зростанні рівня основності розчинів хромових сполук адсорбція поліядерних комплексів хрому на монтмо-

рилоніті перевищує в 2–5 разів ємність катіонного обміну мінералу. Розрахунковим методом на поверхні частинок монтморилоніту виявлено заряд 41,2–164,8 $\mu\text{Кул}/\text{см}^2$, який виникає унаслідок надеквівалентної адсорбції полікатіонів хрому.

3.4. Хроммонтморилонітне дублення напівфабрикату

Поліфункціональні властивості структуруючого агента і наповнювача поєднані в модифікованому хромовими комплексами монтморилоніті. Вони зумовили його застосування в технології виробництва шкіряних еластичних матеріалів. Перспективність таких технологій пов'язана також зі зменшенням витрат токсичних матеріалів. Згідно з технологією монтморилонітного дублення пікельований напівфабрикат виростка (голина) отримано за технологією [46], оброблено за 4 варіантами (табл. 3.8). Дублення голини здійснено основним сульфатом хрому (ОСХ) з додаванням гідрофілізованого та модифікованого ОСХ монтморилоніту за ЖК у 0,8. Перед дубленням голину обробили розчином, % маси голини: хлорид натрію — 6, мурашина кислота — 0,2, тривалість 10 хвилин. Контрольним був варіант 4к з витратами 2% оксиду хрому (III). Після дублення відібрали по два зразки від кожної групи для визначення гідротермічної стійкості. Технологічні розчини після дублення аналізували на залишкову концентрацію оксиду хрому (III) і значення рН.

Після пролежування дублених зразків протягом 24 годин їх нейтралізували з витратами бікарбонату натрію та формиату натрію відповідно 0,8 і 0,5 %. Після цього виконували жирування препаратом Provel VA в розрахунку на технічний продукт фірми Zschimmer & Schwarz (Німеччина) з його витратами

Варіанти дублення голини

Варіант	Cr_2O_3 , % маси голини		ММ, % маси голини	рН через 12 год дублення	Підвищення основності			
	в ОСХ	в ММ			Na_2CO_3 , %	рН через 40 хв	Na_2CO_3 , %	рН через 2 год
1	0,9	0,1	1	3,6	0,2	3,9	0,2	4,2
2	0,8	0,2	2	3,6	0,2	4,0	0,2	4,2
3	0,7	0,3	3	3,8	0,2	4,1	0,2	4,2
4к	2,0	0	0	2,8	0,3	3,8	0,3	4,2

6% віджатої (ця операція виконується на віджимній машині) маси напівфабрикату. Значення рН жирувального розчину коригували оцтовою кислотою, яке наприкінці жирування набувало значення 5,4. Зразки дослідних варіантів оброблення були слизькі та пластичні, а контрольного варіанта — темніші та шершаві з лицьового боку.

Отримані зразки після промивання і віджимання висушували у вільному стані за температур 20–23 °С. Після зволоження до 30–32 %, розминання-витягування, досушування у вільному стані до вологості 14–16%. Відтак зразки прогладжували праскою за температури 70–80 °С. При цьому зразки дослідних варіантів мали гладку і світлішу лицьову поверхню та добре витягувались. Контрольні зразки важче розгладжувалися й вирівнювалися, водночас відрізнялися від дослідних більшою усадкою.

Стабілізація та формування структури колагену дерми на стадії дублення значною мірою визначає хімічний склад використовуваних функціональних систем [47]. Одночасно

значно змінюється як хімічний склад, так і фізико-хімічні властивості шкіряного напівфабрикату. Це, зокрема, підтверджено використанням суміші модифікованого гідроксосульфатохромовими комплексами монтморилоніту та основного сульфату хрому.

Як показують отримані результати дослідження [48] (табл. 3.9), збільшення вмісту модифікованого ОСХ монтморилоніту в шкіряному напівфабрикаті супроводжується екстремальною залежністю вмісту оксиду хрому (III) в його структурі. Це свідчить про ефективний вплив ММТ на взаємодію хромових комплексів з активними групами макромолекул колагену. Ефект можна пояснити структуруючо-пластифікуючою дією гідрофільного алюмосилікату на доступність йонізованих карбоксильних груп колагену до взаємодії з ГСХК, уміст яких у дубильній системі зменшується. Разом із тим гідроксильні групи монтморилоніту, які знаходяться у внутрішній сфері ГСХК, витісняють більш активні йонізовані

Таблиця 3.9

Хімічний склад зразків хромомонтморилонітне дублення

Показник	Варіант			
	1	2	3	4к
Уміст в шкірі, %, вологи	13,7	12,7	12,4	12,9
оксиду хрому*	2,1	2,5	2,4	4,3
мінеральних речовин*	5,6	6,7	7,8	5,7
речовин, що екстрагуються органічними розчинниками*	6,6	6,5	6,3	6,8
білкової речовини	73,9	73,9	72,7	74,3
Уміст Cr_2O_3 у відпрацьованому розчині, г/дм ³	2,1	1,4	1,5	6,5

Примітка. Позначені показники * розраховані на абсолютно суху масу речовини

карбоксильні групи колагену. Після досягнення співвідношення Cr_2O_3 : ММТ = 1: 2 ефективність ГСХК у системі різко зменшується. При цьому зі збільшенням вмісту мінеральних речовин у структурі напівфабрикату спостерігається зменшення в ньому білкової речовини. Перевагою розробленої технології перед контрольною є значне зменшення вмісту оксиду хрому (III) у відпрацьованих розчинах.

Ефективно використовувати сумісно модифікований ГСХК монтморилоніту та ОСХ для структурування і стабілізації колагену дерми порівняно з типовим використанням сполук хрому. Навіть за зменшення у два рази витрат дубильних речовин у першому випадку спостерігають досить високі значення гідротермічної стійкості напівфабрикату, які досягають 94 °С у дубильній системі другого варіанта оброблення напівфабрикату (табл. 3.10).

Дослідження фізико-механічних властивостей напівфабрикату, отриманого за розробленими технологіями, свідчать про досягнення екстремальних значень показниками межі міцності напівфабрикату та міцності його лицьового шару, які є вищими відповідно на 16 і 31% порівняно з контрольним варіантом. Водночас деформаційні характеристики досліджених зразків мають менші значення, а зі збільшенням вмісту модифікованого монтморилоніту вони зростають. Це пояснюється меншою усадкою завдяки пластифікуючому впливу модифікованого монтморилоніту.

Глибина дифузії мікрочастинок модифікованого монтморилоніту в міжмікрофібрилярні проміжки сприяє ефективному розділенню колагенової структури та її збереженню після видалення вологи. Це супроводжується збільшенням об'ємного виходу напівфабрикату й досягненням екстремального значення площі. Ефект виникає через структурні особливості колагену дерми, пов'язані з кутом нахилу пучків волокон до поверхні шкіри.

Таблиця 3.10

**Фізико-хімічні властивості зразків шкіряного матеріалу
хроммонтморилонітного дублення**

Показник	Варіант			
	1	2	3	4к
Гідротермічна стійкість, °С	92,0	94,0	88,0	100,0
Межа міцності при розтягуванні, МПа	24,0	29,0	27,0	25,0
Міцність лицьового шару, МПа	16,0	21,0	19,0	16,0
Видовження за навантаження 9,8 МПа, %	18,0	24,0	26,0	29,0
Відносне видовження при розриві, %	44,0	52,0	54,0	58,0
Відносне залишкове видовження, %	11,5	12,0	11,0	14,0
Відносне пружне видовження, %	32,5	41,0	43,0	44,0
Умовна питома маса, г/см ³	0,638	0,627	0,610	0,685
Об'ємний вихід, см ³ /100 г ГР	215,0	218,0	226,0	194,0
Вихід площі, %	102,0	105,2	103,1	100,0

Тож сумісне використання модифікованого хромгідроксосульфатохромовими комплексами монтморилоніту та гідроксосульфатохромових комплексів забезпечило отримання хромового напівфабрикату зі зменшеним умістом у 1,7–2,0 рази оксиду хрому (III) як зменшення витрат у два рази хромового дубителя. Застосування модифікованого хромгідроксосульфато комплексами монтморилоніту дає змогу ефективно впливати на взаємодію сполук хрому з функціональними групами колагену завдяки його реакційно-пластифікуючій дії. Отриманий шкіряний напівфабрикат за комплексом основних фізико-механічних характеристик переважає контрольні зразки. Розроблену технологію можна зарахувати до екологічно ефективніших завдяки зменшенню в 3,2–4,6 раз оксиду хрому (III) у відпрацьованих розчинах.

3.5. Додублювання-наповнювання напівфабрикату з використанням дисперсії монтморилоніту

Процес модифікації колагену дерми алюмосилікатними матеріалами досліджували шляхом визначення структурних особливостей і фізико-хімічних властивостей напівфабрикату хромового дублення. При цьому робили порівняльний аналіз одержаних варіантів оброблення напівфабрикату з контрольною технологією [46]. Завдяки застосуванню дисперсії алюмосилікатного мінералу (табл. 3.11) при наповнюванні шкіряного напівфабрикату [49] досягнуто зростання виходу товщини, площі, об'ємного виходу та зменшення уявної питомої маси шкір (табл. 3.12).

Таблиця 3.11

Варіанти оброблення за наповнювання напівфабрикату

Варіант оброблення	1	2	Зк
Дисперсія алюмосилікату, % маси напівфабрикату	ММТ		Tanicor AFP
природна	2,5	—	2,5*
Na ⁺ -форма	—	2,5	

Примітка. У варіантах оброблень використано синтан БНС у перерахунку на дубильні речовини й акриловий наповнювач Tergotan РМВ — на суху речовину в кількості 2,0 і 1,5%; * — мінеральний наповнювач

Проведені дослідження виконані на зразках напівфабрикату хромового дублення з овчини як найбільш лабільної структури. У кожній групі по 8 зразків розміром 50 × 120 мм товщиною 1,1–1,2 мм. Модифікацію алюмосилікату виконували шляхом оброблення його водних дисперсій концентрацією 100 г/дм³ поліфосфатом натрію із витратою 12 % маси сухого мінералу.

Таблиця 3.12

Показники формування дерми

Показник	Варіант оброблення дисперсією ММТ		
	природ-на	Na-фор-ма	Tanisor AFP
Вихід шкіри, % напівфабрикату, за: товщиною	107	110	105,1
площею	103	105,6	101,8
Уявна питома маса, г/см ³	0,533	0,47	0,485
Об'ємний вихід, см ³ /100 г білка	306	341	324
Волога, %	12,9	12,1	12,1
Масова частка, % на суху речовину:			
– білка	70,4	71,0	72,4
– мінеральних	8,5	7,5	7,4
– РЕОР	5,2	5,1	4,9
Межа міцності за розтягу, МПа	19,0	21,0	18,1
Видовження, %:			
– за 10 МПа	26,4	30,6	27,0
– за розриві	43,2	44,4	40,6
– залишкове	6,0	6,0	5,9
Температура зварювання, °С	119		
Деформація ¹ , %:			
– загальна	20,9	24,7	21,0
– миттєва еластична	79,4	75,3	79,5
– пружна післядія	14,8	12,0	14,3
– залишкова	5,8	12,7	6,2

Примітка. ¹ – деформація стискання при напруженні 1 кг/см²

Наповнювання напівфабрикату суміщали з процесом додублювання синтетичним дубителем БНС й акриловим

наповнювачем tergotan РМВ фірми Clariant (Австрія). Для дослідних груп подальше оброблення здійснювали немодифікованими та модифікованими дисперсіями мінералів із наступним фіксуєчим обробленням алюмокалієвим галуном і форміатом натрію з витратами відповідно 1,5 та 0,3% маси струганого напівфабрикату. Оброблення контрольної групи виконували з використанням мінерального наповнювача tanicor АFR фірми Clariant. Після проведення дослідних і контрольних оброблень усі зразки були прожировані, віджаті, висушені у вільному стані за кімнатної температури, зволожені, витримані на пролежуванні 12 годин, кондиційовані та використані для подальших досліджень.

Для розроблення технології додублювання-наповнювання шкіряного матеріалу використано струганій напівфабрикат хромового методу дублення товщиною 1,5–1,6 мм, отриманий із сировини ВРХ — бичини легкої за діючою методикою шкіряного підприємства ПАТ «Чинбар». Для аналізування формуючої здатності високодисперсних мінеральних наповнювачів використано контрольний зразок напівфабрикату хромового дублення без мінерального наповнювача. Другий зразок належав напівфабрикату, одержаному за наповнення дисперсією монтморилоніту [50].

Електронно-мікроскопічні дослідження лицьової поверхні та поперечного зрізу шкір (рис. 3.15, 3.16) дали змогу встановити й проаналізувати особливості формування об'єму дерми високодисперсними мінералами [13, 50, 51]. Лицьова поверхня контрольного зразка (рис. 3.15 а) характеризується підвищеною щільністю елементів структури. При цьому спостерігається часткове порушення однорідності верхнього шару, що зумовлює зниження якості лицьової поверхні готової шкіри.

У результаті використання для наповнювання дисперсії монтморилоніту (рис. 3.15 б) лицьова поверхня зразків суттєво

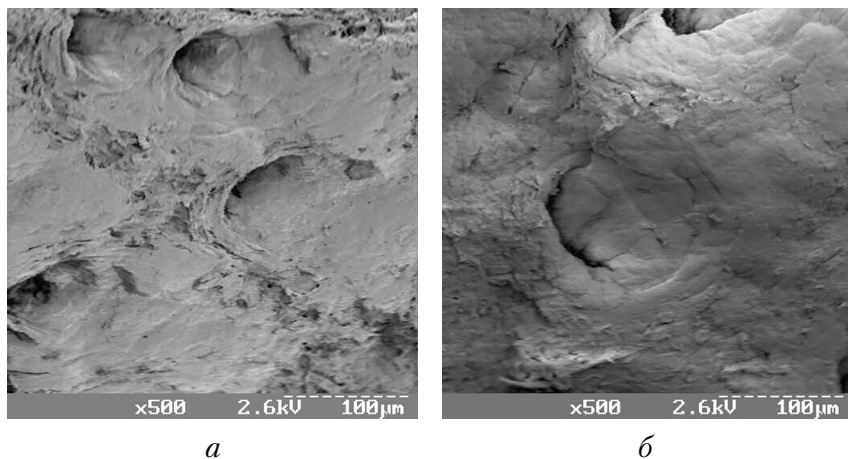


Рис. 3.15. Електронно-мікроскопічні зображення лицьової поверхні зразків шкіри: наповненої без використання мінерального наповнювача (*a*), із використанням дисперсії монтморилоніту (*б*)

відрізняється та характеризується об'ємністю й рівномірністю розташування наповнювача. Органолептично лицьова поверхня цих зразків приємна на дотик, має хороший гриф. Структурні зміни стану лицьової поверхні відбуваються внаслідок дифузії частинок монтморилонітової дисперсії та їхньої сорбції в зовнішніх шарах дерми, що ущільнює сосочковий шар і підвищує якість готової шкіри.

Електронно-мікроскопічні зображення стану внутрішньої структури дерми шкіряного напівфабрикату (рис. 3.16) свідчать, що за відсутності мінерального наповнювача ступінь його формування недостатній. При цьому колагенові волокна щільно упаковані (рис. 3.16 *a*) в пучки, а міжструктурні проміжки достатньо великі. Певно, за додублювання напівфабрикату хромовим і рослинним дубителями переважає фіксація мікроструктури дерми, а видалення вологи з напівфабрикату спричиняє додаткове склеювання зафіксованих елементів колагенової структури.

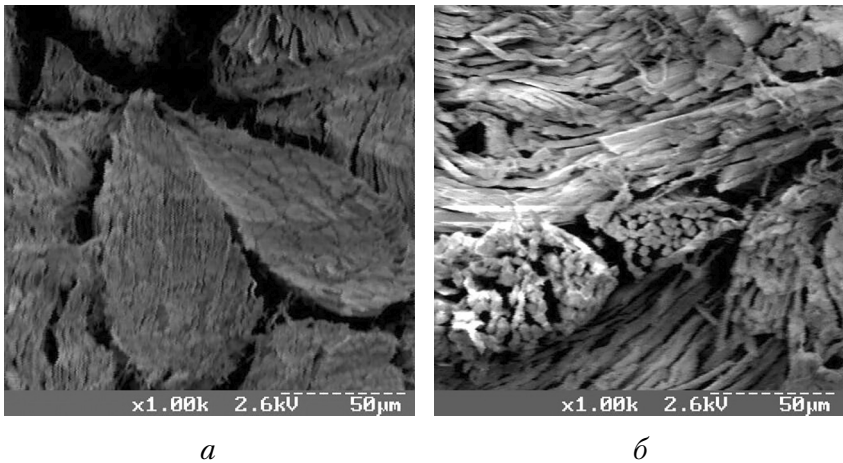


Рис. 3.16. Електронно-мікроскопічні зображення поперечного зрізу зразків шкіри: наповненої без використання мінерального наповнювача (*а*), із використанням дисперсії монтморилоніту (*б*)

Характер структурних змін за використання для наповнювання дисперсії монтморилоніту (рис. 3.16 б) суттєво відрізняється від попередніх зразків. Слід відзначити задовільне розділення колагенових пучків на окремі волокна та рівномірну дисперсність структури дерми. За аналізом результатів електронно-мікроскопічних досліджень з'ясували, що спостерігається ефект екранування структурних елементів дерми частинками монтморилоніту й збереження мікроструктури дерми в мобільному стані. При цьому колагенові волокна зберігають еластичність та рухливість щодо одне одного.

Найбільший позитивний вплив на структурні зміни дерми спостерігається внаслідок застосування для алюмосилікатного наповнювання напівфабрикату дисперсії монтморилоніту [51, 52]. Це може зумовити рівномірніша дифузія наповнювача в об'ємі дерми та сорбція його частинок на поверхні елементарних колагенових волокон. Підтверджено результатами

енерго-дисперсійного аналізу та встановленим елементним складом шкіряного напівфабрикату, наповненого дисперсією монтморилоніту. Наявність мінерального наповнювача і його розподіл у структурі дерми виражена відсотковим умістом хімічних елементів (табл. 3.13).

Таблиця 3.13

Елементний склад напівфабрикату, наповненого дисперсією монтморилоніту

Шар шкіри	Хімічний елемент, %							
	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Cr	Разом
Лицьовий	0,397	0,215	0,037	0,037	0	0,016	1,451	2,153
Середній	0,172	0,093	0,012	0,172	0	0,008	1,221	1,678
Бахтарм'яний	0,391	0,204	0,075	0,074	0	0,018	1,274	2,036

Як видно з табл. 3.13, хімічні елементи в об'ємі дерми розподілені нерівномірно. Водночас зовнішні шари збагачені елементами *Al*, *Si*, *P*, за винятком сірки. Уміст *Al* майже у два рази перевищує вміст *Si*, що спричинено особливостями технологічного оброблення зразків після фіксуючого оброблення алюмінієво-калієвими галунами. Зменшений уміст сірки в зовнішніх шарах зумовлений витісненням і переходом у розчин сульфогруп хромових комплексів у результаті взаємодії з активними центрами монтморилоніту переважно із зовнішніх шарів напівфабрикату хромового дублення.

Графічне зображення елементного складу напівфабрикату, наповненого монтморилонітом, наведено на рис. 3.17. При цьому слід зазначити, що наявність значної кількості срібла на спектрограмі спричинена особливостями підготовки зразків напівфабрикату до енерго-дисперсійного дослідження.

Отже, у результаті електронно-мікроскопічних досліджень визначено, що за використання модифікованих поліфосфатом

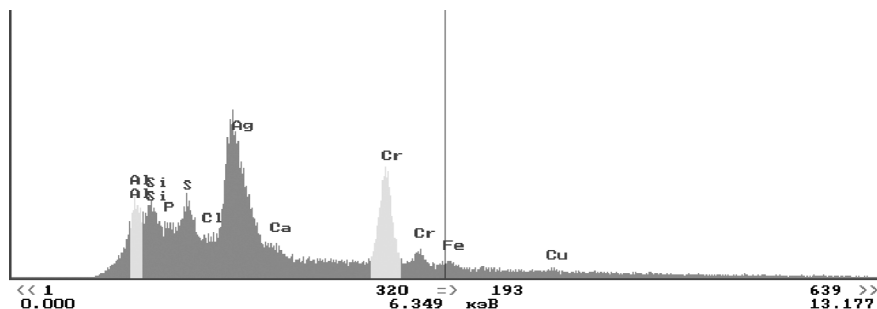


Рис. 3.17. Енерго-дисперсійна спектрограма напівфабрикату, наповненого дисперсією монтморилоніту

натрію дисперсій монтморилоніту сформований напівфабрикат характеризується ефективним поділом структури дерми на рівні елементарних волокон та фібрил. Висока ефективність дії модифікованого монтморилоніту як наповнювача шкіри зумовлена збереженням ступеня поділу структурних елементів, що досягнуто в підготовчих фізико-хімічних процесах завдяки активній фіксації високодисперсних частинок алюмосилікату й екрануванням ними структурних елементів колагену дерми.

Розроблення технології мінерального наповнювання суміщене з процесами додублювання та наповнювання органічними сполуками у виробництві еластичних шкір для верху взуття охоплює оптимізацію витрат модифікованої дисперсії монтморилоніту [53]. Дослідження проведено на 6 групах зразків, отриманих за діючою технологією виробництва шкіри хромового дублення для верху взуття шкіряного підприємства ПАТ «Чинбар» з чепрачної частини ялівки легкої. Кожна група містила 5 зразків 150×150 мм товщиною напівфабрикату після стругання на товщину 1,5–1,6 мм. Оброблення зразків після промивання і додублювання хромовими сполуками, нейтралізації та промивання виконували за наведеними параметрами (табл. 3.14). Варіант наповнювання напівфабрикату без ви-

Таблиця 3.14

Параметри наповнювання-додублювання напівфабрикату

Процес / хімічний матеріал	Витрати, % маси напівфабрикату	Тривалість оброблення, хв	Температура, °С	Примітка
Наповнювання-додублювання: вода, акриловий полімер, жирувальні сполуки, синтетичний дубитель, рослинний дубитель, МДМ	100,0 6,0 2,0 10,0 4,0 0–8*	 40 20 60 30 40	 30	Дозування у 2 стадії з інтервалом, хв: 20 30
Фіксує оброблення: форміат натрію алюмокалієві галуни	0,4 2,5	30	30	pH відпрацьованого розчину 4,4
Промивання: вода	150,0	15	55	
Жирування: вода жирувальні сполуки аміак	100,0 6,0 0,3	60	55	pH жирувальної емульсії 7,8–8,0
Фіксує оброблення: мурашина кислота	1,0	10	40	pH відпрацьованого розчину 3,8–4,0
Промивання: вода	150,0	10	25	

Примітка. * Витрати МДМ: 1, 2, 4, 6, 8, 0% щодо варіантів оброблення 1–6

користання дисперсії монтморилоніту вважали контрольним (6к). Після наповнення та висушування зразки напівфабрикату зволожували, розбивали розтягуванням уручну та підсушували

за температури 40 °С. Після 24 години пролежування на зразки наносили покривну фарбу за типовою методикою оздоблювання виробництва шкір хромового методу дублення для верху взуття.

Отримані результати, наведені в табл. 3.15 і 3.16, указують на зростання площі, товщини та об'ємного виходу за витрат дисперсії монтморилоніту 2–4 % маси струганого напівфабрикату в перерахунку на сухий залишок мінералу [54]. У межах використання мінерального наповнювача чітко проявляється його вплив на зниження показника жорсткості, що свідчить про підвищення м'якості готової шкіри. Водночас дещо зростає міцність шкіряного напівфабрикату, що може бути зумовлено впорядкованістю колагенової структури внаслідок екранування її елементів частками мінералу. Отже, фіксовані частинки модифікованого монтморилоніту доповнюють екранування структурних елементів напівфабрикату, що спричинено жирувальними сполуками. Додатковим чинником позитивного впливу фіксованих частинок мінералу на формування структури напівфабрикату є запобігання склеюванню структурних елементів при висушуванні шкіри за рахунок блокування полярних груп фіксованого акрилового наповнювача.

Подальше збільшення витрат мінерального наповнювача хоча і призводить до деякого підвищення кількості фіксованих у структурі шкіри мінеральних речовин, але не супроводжується зростанням об'ємного виходу та виходу площі шкіряного напівфабрикату. За витрат монтморилоніту понад 4% його маси не підвищується вихід об'єму і площі. У цілому підвищений вихід площі та товщини шкіряного матеріалу за витрат монтморилоніту 2–4 % свідчить про якісне формування структури колагену дерми. У результаті проведених досліджень отримано еластичну шкіру з підвищеною товщиною на 4,8–5,7 % порівняно з варіантом оброблення, що не передбачає використання монтморилоніту для наповнювання.

Таблиця 3.15

**Показники формування структури шкіряного
напівфабрикату**

Показник	Витрати МДМ, %					
	1	2	3	4	5	6к
Вихід шкіряного напівфабрикату, % контрольного варіанта:						
за товщиною	102,3	103,6	104,5	103,7	103,1	100,0
за площею	102,8	104,8	105,7	104,9	104,7	100,0
Об'ємний вихід, см ³ /100 г білка	265,0	274,0	276,0	275,0	277,0	250,0
Уявна питома маса, г/см ³	0,570	0,572	0,573	0,575	0,579	0,568
Температура зварювання, °С	109	111	111	110	110	109

Таблиця 3.16

**Хімічний склад і фізико-механічні характеристики
шкіряного матеріалу**

Показник	Витрати МДМ, %					
	1	2	3	4	5	6к
Уміст, % на абсолютно суху речовину:						
вологи	12,9	13,0	12,7	12,8	12,8	12,9
голинної речовини	74,9	73,4	72,7	72,3	71,5	76,8
мінеральних речовин	4,8	4,7	4,6	4,3	4,2	4,8
оксиду хрому	8,7	9,3	10,1	11,3	11,8	7,7
РЕОР	6,8	6,8	6,7	6,8	6,8	6,6
Жорсткість на ПЖУ-12М, Н	0,23	0,218	0,215	0,226	0,246	0,28
Межа міцності при розтягуванні, МПа	14,1	14,0	13,8	13,6	12,4	12,8
Видовження, %:						
за напруження 9,8 МПа	22,0	21,7	20,3	20,1	20,6	21,0
за розривання	34,6	33,0	32,4	31,7	30,3	30,0
Деформація загальна, %	44,6	43,4	42,4	41,7	40,3	40,0

Уведення МДМ при додублюванні-наповнюванні шкіряного напівфабрикату значно впливає на показники формування структури, експлуатаційні та гігієнічні властивості готових шкір. Це дає змогу також скоригувати і оптимізувати витрати акрилових полімерів, рослинних і синтетичних дубителів як складових суміщеного оброблення. Мета такої оптимізації полягає в розробленні нових методів для вдосконалення й уніфікації технології виробництва натуральних шкір і надання їм необхідних функціональних властивостей поряд зі зменшенням витрат чи виключенням дороговартісних матеріалів і розв'язання екологічних питань шкіряного виробництва.

У процесі розроблення технології додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату встановлено вплив інших матеріалів на якість готових шкір. Для оптимізації складу додублювально-наповнювальних матеріалів було скомплектовано 10 груп зразків напівфабрикату хромового дублення з бичини легкої за методом асиметричної бахроми.

Оброблення хромового напівфабрикату здійснювали за методикою фарбувально-жирувальних процесів виробництва шкір для верху взуття [46] із сировини великої рогатої худоби шкіряного підприємства ПАТ «Чинбар». Наповнювання передбачало оброблення акриловими полімерами tergotan РМВ, синтетичними дубителями tergotan RS і sandotan VX фірми Clariant (Австрія), рослинними дубителями квебрахо та МДМ. Після проведення процесу наповнювання-додублювання дослідних партій виконували фіксуюче оброблення напівфабрикату алюмокалієвими галунами і форміатом натрію. Для цього у відпрацьовану рідину вводили 1,5% алюмокалієвих галунів та 0,3% форміату натрію маси струганого напівфабрикату. У контрольному варіанті 10к використано мінеральний наповнювач tanicor АFР фірми Clariant. Емульсійне жирування виконано жирувальною емульсією, отриманою шляхом емульгування

матеріалу provol ВА фірми Zschimmer & Schwarz GmbH & Co (Німеччина) з витратою 8 % маси струганого напівфабрикату.

Після оброблення дослідних партій за оптимізації складу матеріалів для наповнювання напівфабрикату хромового дублення зразки висушували у вільному стані, зволожували до 26 %, тричі обробляли на витягувальню-м'якшильній машині, досушували у вільному стані. Далі після кондиціонування і необхідних вимірювань визначали формування структури, фізико-механічні, хімічні та гігієнічні властивості шкіряного напівфабрикату. Варіанти оброблень, що охоплювали різні витрати додублювально-наповнювальних матеріалів, а також показники властивостей отриманих шкір представлено в табл. 3.17.

Аналіз отриманих даних свідчить про вагомий внесок кожного реагенту композиції до додублювання-наповнювання, що проявляється в певних показниках шкіряного напівфабрикату. Зокрема, аналізуючи формування структури дерми, чітко простежується тенденція до зростання виходу площі та товщини напівфабрикату, підвищення об'ємного виходу при застосуванні танідів і мінерального наповнювача МДМ (варіанти 5–8), особливо за його витрат у межах 3–4% маси напівфабрикату. Максимальні значення виходу площі шкір і товщини характерні для варіанта 8, оброблення зразків якого передбачало застосування всього комплексу додублювально-наповнювальних матеріалів. При цьому їхні витрати були знижені порівняно з контрольним варіантом оброблення за існуючою технологічною схемою.

Водночас кожний матеріал складу зіграв важливу роль у додублюванні-наповнюванні, що засвідчили деякі показники шкіряного напівфабрикату. Вилучення зі складу акрилового наповнювача чи зменшення його витрат (варіанти 5–7) за наявності МДМ зумовлює зростання виходу площі шкір та

Таблиця 3.17

Витрати реагентів і властивості шкіряних матеріалів

Реагент	Варіант композиції									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10к
Акриловий полімер	6,0	8,0	6,0	2,0	—	—	3,0	6,0	—	6,0
Синтетичний дубитель	—	6,0	—	10,0	—	10,0	10,0	6,0	8,0	12,0
Таниди	7,0	—	—	—	7,0	—	7,0	4,0	3,5	6,0
МДМ	—	—	3,0	5,0	4,0	5,0	4,0	3,0	5,0	3,5 ¹
Показники формування структури шкіри										
Вихід напівфабрикату, %:										
– за площею	93,6	91,5	92,4	93,5	97,4	94,0	95,5	98,1	98,6	94,7
– за товщиною	109,7	107,4	105,8	106,8	106,4	102,8	106,4	111,2	105,7	104,9
Об'ємний вихід, см ³ /100 г білка	250,3	243,1	245,1	244,6	275,2	241,7	246,3	286,1	276,4	246,7
Уявна питома маса, г/см ³	0,647	0,649	0,643	0,644	0,610	0,641	0,620	0,602	0,612	0,645
Фізико-механічні властивості										
Межа міцності при розтягуванні, 10 МПа	1,63	1,59	1,72	1,83	1,71	1,77	1,74	1,91	1,82	1,80
Видовження, %:										
– за 10 МПа	29,1	32,6	32,5	33,3	28,9	27,4	27,9	27,5	27,0	30,5
– за розриванні	46,0	46,7	49,0	48,6	46,2	48,5	45,8	43,5	44,1	45,4
Гігієнічні властивості										
Повітропроникність, см ³ /(см ² ·год.)	775	645	782	843	973	947	986	1008	974	754
Паропроникність, мг/см ² за год.	183	1,74	2,11	2,34	2,82	2,45	2,34	2,39	2,44	2,28
Вологовіддача, %	9,7	8,9	9,2	10,0	10,9	10,6	10,2	10,4	9,9	14,4
Хімічний склад										
Уміст води, %	15,9	15,5	15,3	14,6	14,9	14,5	14,9	15,0	14,9	14,4
Уміст Cr ₂ O ₃ , % ²	4,1	4,1	4,0	4,5	4,1	4,0	4,2	4,2	4,0	4,1
Голинна речовина, % ²	72,8	75,5	73,8	74,3	69,0	75,0	70,5	68,9	68,9	73,5
РЕОР, % ²	6,6	6,8	6,7	6,8	7,2	6,9	7,0	6,8	7,2	6,9

Примітка. ¹ – мінеральний наповнювач Tanicor AFP, ² – у перерахунок на сухий білок

об'ємного виходу. За варіантом 2, який передбачає підвищення витрат акрилового наповнювача без застосування мінеральної складової, отримано шкіряний напівфабрикат із найнижчими показниками виходу площі та об'єму.

Варіанти 3 і 4, оброблення зразків яких передбачало суміщене наповнювання напівфабрикату акриловими й мінеральними сполуками, виявляють вищу ефективність формування структури напівфабрикату. Використання у складі комплексного наповнювача високодисперсного мінералу значно змінює механізм наповнювання акриловими полімерами. Адсорбційні центри частинок дисперсії монтморилоніту з високою сорбційною поверхнею попереджають передчасне агрегування первинних частинок акрилової дисперсії та в такий спосіб сприяють дифузії та рівномірному розподілу наповнювачів у структурі дерми. Водночас проникнення наночастинок у міжмікрофібрилярні проміжки зменшує здатність колагенової структури до склеювання при висушуванні напівфабрикату. Це забезпечує підвищення м'якості та пластичності готових шкір і збільшення їхнього виходу за площею. Такий механізм наповнювання пояснює зростання гігієнічних і фізико-механічних властивостей готових шкір (табл. 3.18).

Позитивна роль синтетичних дубителів (варіанти 4–8) більшою мірою проявляється в показниках фізико-механічних властивостей: межі міцності за розтягування дещо вищі для зразків, які оброблені синтетичними дубителями. Уведення мінерального наповнювача до складу додублювальною-наповнювальною композиції суттєво покращує гігієнічні властивості готових шкір, їхню повітропроникність, паропроникність та вологовіддачу. В основі таких змін — особливості впливу модифікованих дисперсій монтморилоніту на формування структури дерми і взаємодія на різнорозмірних рівнях її організації. Полідисперсний характер та анізотрична форма

частинок мінералу в дисперсіях дає змогу екранувати поверхню структурних елементів, знижує здатність до склеювання при сушінні та підвищує їхню рухливість при розминанні та витягуванні, що особливо важливо у виробництві еластичних шкір. Такий ефект частково усуває вплив акрилових наповнювачів, які значною мірою вирівнюють структурну неоднорідність напівфабрикату на його топографічних ділянках, але зменшують м'якість і еластичність шкіряного напівфабрикату.

Додублювання-наповнювання за існуючою технологією (варіант 10к) порівняно з дослідним обробленням шкіряного напівфабрикату призводить до часткового зменшення пористості та повітропроникності шкіряного напівфабрикату. Це можна пояснити «перевантаженням» колагенової структури дерми додублювальними й наповнювальними матеріалами за існуючого оброблення, застосування яких у значній кількості необхідне для досягнення високих експлуатаційних показників готових шкір. Наявність МДМ при обробленні шкіряного напівфабрикату за рахунок упорядкування структури дерми дає можливість якісно формувати структуру шкіри та коригувати її функціональні властивості, надаючи готовим шкірам підвищених фізико-механічних і гігієнічних властивостей, показників формування об'єму дерми тощо. При цьому показники хімічного аналізу не суттєво відрізняються зі зміною витрат хімічних матеріалів.

За аналізом виконаних досліджень щодо оптимізації складу додублювально-наповнювальних матеріалів для оброблення шкіряного напівфабрикату найкращим є восьмий варіант оброблення, що передбачає використання 6% акрилового полімеру, синтетичного та рослинного дубителя відповідно 6 і 4% відповідно, а витрати мінерального наповнювача збігаються з результатами попередніх досліджень і становлять 3%. На

отриманні оптимальних витрат матеріалів ґрунтується технологія додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату з використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту. Вона передбачає їхнє введення на стадії оброблення танідними, синтетичними та акриловими сполуками, і була випробувана в умовах шкіряного підприємства ПАТ «Чинбар».

Для проведення процесів рідинного оздоблення, у тому числі наповнювання шкіряного напівфабрикату модифікованою дисперсією монтморилоніту, скомплектовано дві партії напівфабрикату хромового дублення з бичини легкої, товщиною після стругання 1,5–1,6 мм. Кожна із них містила по 50 напівшкур. Оброблення напівфабрикату включно до дублення виконували на цілих шкурах за діючою технологією, а до процесу нейтралізації — суміщено. Подальші процеси додублювання-наповнювання, фарбування і жирування здійснювали окремо для дослідної та контрольної партій за технологічною схемою, наближеною до схеми виробництва еластичних шкір для верху взуття з сировини ВРХ (великої рогатої худоби), діючою на підприємстві ПАТ «Чинбар».

Для наповнювання дослідної партії використовували модифіковану дисперсію монтморилоніту, яку отримали шляхом додавання 10% маси мінералу поліфосфату натрію у водну дисперсію монтморилоніту концентрацією 100 г/дм³ після його попереднього замочування на дві години за температури 50 °С. Для максимального диспергування мінералу застосовували перемішування на механічній мішалці за 1500 хв.⁻¹ протягом 30–40 хвилин. Далі модифіковану дисперсію монтморилоніту через порожнисту вісь додавали в підвісний барабан. Схеми подальших оброблень дослідної партії та показники готових шкір представлено відповідно на рис. 3.18 і в табл. 3.18. Подальші сушильно-зволожувальні та оздоблювальні процеси напівфабрикату виконували однаково

для дослідної та контрольної партій за існуючою технологічною схемою [46].

Дослідні шкіри, отримані за діючою технологією, мають дещо вищі показники фізико-механічних випробувань і гігієнічних властивостей (табл. 3.18). Ці шкіри мають більшу товщину, що зумовлено ефективнішим наповнюванням, вищими показниками межі міцності та видовження за появи тріщин і розривів. Майже на 10,2% дослідні шкіри мають менший показник жорсткості, що забезпечує вищу еластичність і пластичність готових шкір за розробленою технологією.

Отримані ефекти пов'язані, напевно, з особливостями впливу мінерального наповнювання на формування структури дерми, що впливає також на показники гігієнічних властивостей. Взаємодія мінеральних частинок зі структурними елементами дерми впорядковує її структуру та формує об'єм. Наявність мінеральних полідисперсних частинок зі своєю структурою й високою питомою поверхнею

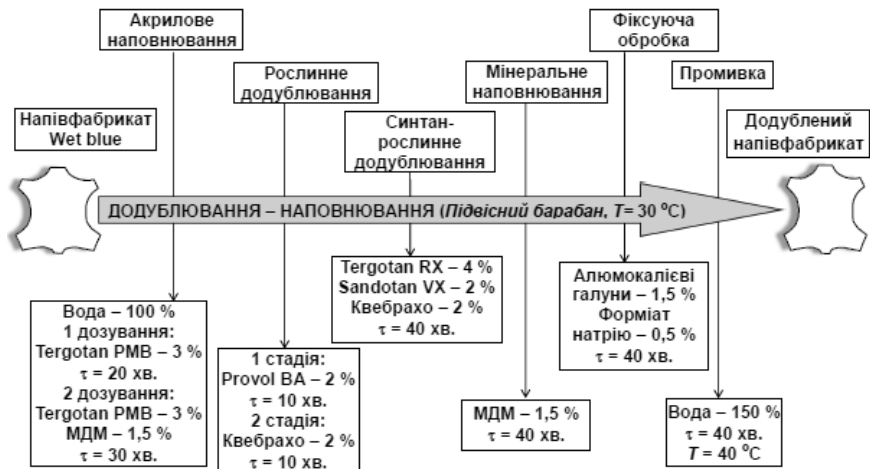


Рис. 3.18. Технологічна схема додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату з використанням МДМ

Таблиця 3.18

Фізико-хімічні властивості шкіряних матеріалів

№	Показник	Технологія	
		розроблена	діюча
1	Товщина, мм	1,62	1,58
2	Межа міцності при розтягуванні, 10 МПа	2,21	2,04
3	Видовження, %, за: – напруження 10 МПа – появи тріщин лицьового шару – розривів	39,20 52,60 60,70	36,20 49,40 57,50
4	Жорсткість на ПЖУ 12М, Н	0,228	0,254
5	Уміст, % на абсолютно суху речовину: – мінеральних речовин – оксиду хрому – оксиду алюмінію – РЕОР – голинної речовини – водовимивних речовин – неорганічних водовимивних речовин	8,02 4,80 0,50 7,81 65,40 0,19 0,12	7,41 4,65 – 6,53 67,10 0,34 0,21
6	Температура зварювання, °С	109	108
7	Паропроникність, % – мг/см ² за год.	24,5 1,78	22,4 1,56
8	Пароємність за годину, %	0,56	0,48
9	Гігроскопічність, %	14,4	13,9
10	Вологовіддача, %	12,4	11,6
11	Стійкість покривної плівки до: – багаторазового згинання, бали – мокрого тертя, оберти	4 535	4 506
12	Адгезія покривної плівки, Н/м, у виді: – сухому – мокрому	345 217	310 189
13	Витрати сировини, % нормованої величини	89,6	94,7

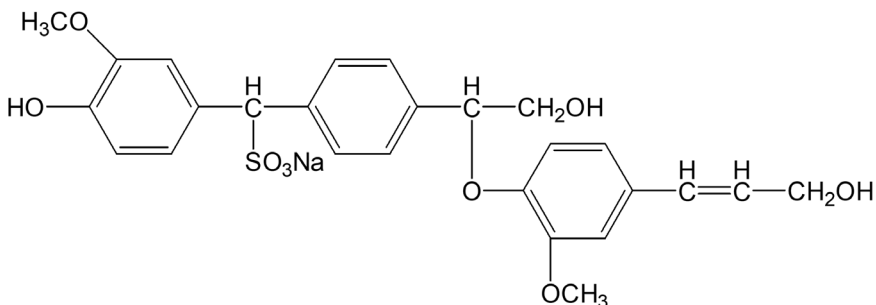
позитивно впливає на повітропроникність, пароємність, гігроскопічність та вологовіддачу готової шкіри. Дослідні шкіри за органолептичним оцінюванням характеризуються гарною наповненістю, об'ємним грифом і чіткою зернистістю лицьової поверхні.

Дослідні шкіри майже не відрізняються показниками хімічного складу за винятком дещо більшого на 7,6 % умісту мінеральних речовин і гідротермічної стійкості. Вони мають також підвищену на 10,3–12,9 % адгезію покриття до шкіри як у мокрому, так і в сухому стані. Певно, через появу додаткових адсорбційних центрів на лицьовому шарі та покращення фіксування покриття до шкіри. Підвищений на 5,4% рівень стійкості покривної плівки до мокрого тертя дослідних шкір підтверджує таку тезу. Сортність дослідних шкір на 0,3% перевищує сортність шкір існуючого оздоблення, отриманих за наявною технологією.

Отже, розроблена технологія мінерального наповнювання шкіряного напівфабрикату зменшує витрати синтетичного дубителя і танідів відповідно в 2 та 1,5 рази і забезпечує повну заміну імпортного мінерального наповнювача *tanisor AFP* за комплексного додублювання-наповнювання, якісне формування структури дерми та отримання шкір, що характеризуються наповненістю, м'якістю, еластичністю, якісним грифом і високими гігієнічними та експлуатаційними властивостями і відповідають вимогам стандарту ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття». Вона дає змогу зменшити витрати додублювально-наповнювальних матеріалів на 8,5% маси струганого напівфабрикату та підвищити ефективність використання шкіряної сировини на 5,1 %.

3.6. Модифікація хромгідроксокомплексного монтморилоніту лігносульфонатами

Під час розроблення технології подублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату проведено комплекс адсорбційних досліджень взаємодії ХГКМ з аніонними ПАР [55], зокрема лігносульфонатами (ЛСН) ММ 5000-100000, вибір яких зумовлений їхнім широким використанням у шкіряній промисловості, ТУ 2455-002-00281039-00:



Завдяки наявності в складі макромолекул ЛСН значної кількості гідрофобних конденсованих бензольних кілець, сульфо- та інших полярних гідрофільних груп, їхні колоїдно-хімічні властивості значно залежать від pH -середовища. Як показали адсорбційні дослідження, наведені на рис. 3.19, адсорбція ЛСН на ХГКМ характеризується вищим рівнем за низького pH -середовища. Вірогідно, це пов'язано з тим, що за $pH < 4,5$ дисоціація сульфогруп молекул ЛСН практично відсутня, тому в адсорбційному шарі утворюється найщільніше упакування нейонізованих молекул. За підвищення pH відбувається зменшення адсорбції ЛСН, що пояснюється збільшенням негативного заряду як молекул ЛСН унаслідок йонізації сульфогруп, так і поверхні ХГКМ через перезарядження.

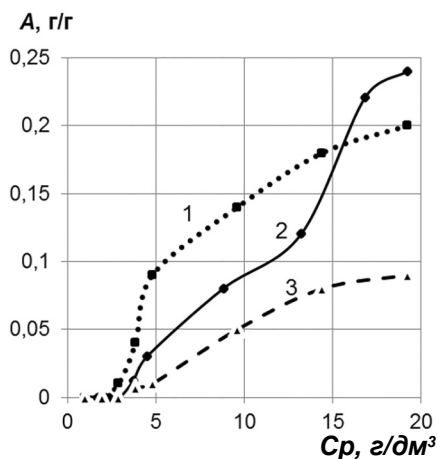
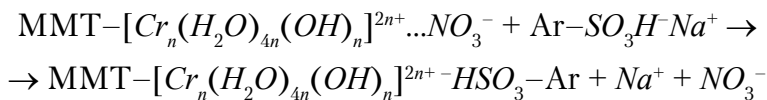


Рис. 3.19. Ізотерми адсорбції ЛСН натрію на ХГКМ за різних pH -середовища: 2,0 (1), 5,5 (2) і 9,0 (3)

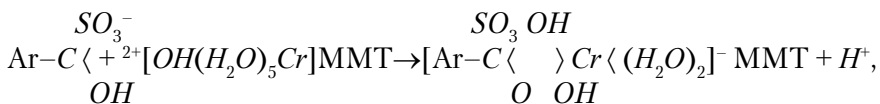
ХГКМ. Через те що молекули ЛСН добре дисоційовані у розчині, взаємодія між ними та поверхнею модифікованого ММТ відбувається переважно за механізмом аніонного обміну:



Результатом такої взаємодії є часткова нейтралізація позитивного заряду ХГКМ і, як наслідок, дестабілізація дисперсної системи. Однак через дію додаткових специфічних сил Ван-дер-Ваальса під час адсорбції вона завжди відбувається надеквівалентно до ємності обміну мінералу. Це зумовлює перезарядження поверхні та стабілізацію дисперсії з протилежним знаком заряду. Цілком імовірно, що додаткова сорбція ЛСН спричинена також механізмом лігандного обміну:

За $pH > 6$ відбувається також можливий розпад гідроксохромових полікатіонів та їхня трансформація у $Cr(OH)_3$, відтак поверхня монтморилоніту набуває постійного негативного заряду. Це в подальшому зумовлює зменшення адсорбції ЛСН.

Із урахуванням природи функціональних груп і стану лігносульфонатів у розчині можна передбачити такий механізм їхньої взаємодії з позитивно зарядженою поверхнею



де Ar — аріл-радикал молекул ЛСН.

Також причиною може стати утворення хелатних комплексів типу 1:1, у яких у взаємодії з йонами металу бере участь тільки одна сульфогрупа [56, 57]. Оскільки молекула ЛСН, приєднуючись до координаційно-ненасиченого йону Cr^{3+} на поверхні, витісняє з першої координаційної сфери хром-йону молекули води, може відбутися реакція обміну лігандів. Такий механізм їхньої взаємодії підтверджує зниження pH системи після контакту розчину ЛСН з ХГКМ. Отже, адсорбція ЛСН на ХГКМ відбувається одночасно за описаними реакціями.

Результати дослідження електро-поверхневих властивостей дисперсій ЛСН на модифікованому ММТ (рис. 3.20) показують подібний перебіг залежностей питомої електропровідності та ζ -потенціалу, починаючи з концентрації 2,5 г/дм³. При цьому адсорбція ЛСН на полярній поверхні ХГКМ поступово зростає. Різде зниження $-\zeta$ -потенціалу дисперсії свідчить про перезарядження поверхні частинок модифікованого ММТ, а електропровідність лінійно зростає. Безумовно, негативний заряд і сильна гідратація функціональних

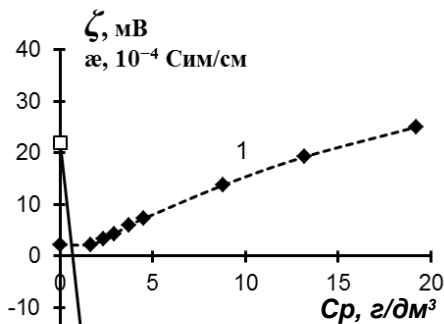


Рис. 3.20. Залежності питомої електропровідності (1) та ζ -потенціалу (2) дисперсій за pH 5,5 від концентрації ЛСН при адсорбції на ГОХ-ММТ

груп ЛСН створюють високий бар'єр на шляху зближення та взаємодії з полярною поверхнею адсорбенту. Різкому зростанню адсорбції ЛСН на модифікованому ММТ відповідає помітне зростання електропровідності κ (позначення електропровідності на рис. 3.20) дисперсії. Це пояснюється стисненням подвійного електричного шару на поверхні частинок мінералу і зменшенням ступеня гідратації на фоні зростання йонної сили розчину. Разом ці два чинники сприяють адсорбції.

Ураховуючи зміну ζ -потенціалу (рис. 3.20), початкова йонообмінна адсорбція аніонів ЛСН супроводжується перезарядженням поверхні частинок ХГКМ з позитивної на негативну. При цьому рівень ζ -потенціалу мінеральної частинки дисперсій після адсорбції ЛСН становить $-20,0 \dots -25,0$ мВ, що задовольняє умови ефективної дифузії та розподілу аніонних реагентів у структурі напівфабрикату хромового дублення. За підвищення концентрації ЛСН адсорбція аніонів відбувається на однойменно зарядженій поверхні частинок мінералу. Отримані максимальні величини адсорбції ЛСН 200–250 мг/г свідчать про участь в адсорбції як зовнішньої, так і внутрішньої поверхонь ХГКМ. Беручи до уваги [58], що середня площа, яку займає один мг адсорбованих аналогічних за будовою гумінових та сульфокислот, становить $1,5 \text{ м}^2$, то згідно з максимальною адсорбцією ЛСН за ізотермами адсорбції питома поверхня ХГКМ становить 300–375 $\text{м}^2/\text{г}$, а доступна його питома поверхня дорівнює 190 $\text{м}^2/\text{г}$ (табл. 3.13). Отже, ЛСН проникає і в міжшаровий простір ММТ, що призводить до структурних змін мінералу. Цей висновок підтверджують рентгенографічні дослідження (рис. 3.21).

Адсорбцію ЛСН супроводжує розширення кристалічної решітки ММТ уздовж осі c , при цьому базальна міжшарова відстань d_{001} змінюється в межах 14,7–15,3 Å. Тож енергія адсорбції молекул ЛСН достатня для подолання сил взає-

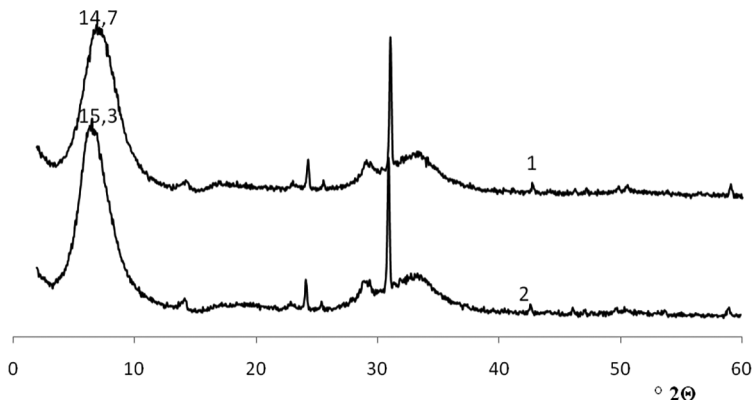


Рис. 3.21. Дифрактограми вихідного ХГКМ (1) і продукту його взаємодії з 5 % розчином ЛСН (2)

модії між структурними шарами ХГКМ, у результаті чого міжшаровий простір мінералу стає доступним для молекул лігносульфонатів.

На основі ХГКМ і лігносульфонату натрію синтезована органічно-мінеральна композиція (ОМК), схема синтезу якої наведена на рис. 3.22.



Рис. 3.22. Постадійна модифікація монтморилоніту й отримання ОМК

Отже, на основі досліджень фізико-хімічних властивостей хромгідросокомплексного монтморилоніту та його взаємодії з лігносульфонатами синтезована органічно-мінеральна композиція, для якої характерні негативно заряджені дисперсні частинки. Вона може бути використана як технологічно ефективний реагент для формування структури шкіряного напівфабрикату при додублюванні-наповнюванні.

3.7. Органічно-мінеральне додублювання-наповнювання

Розроблення нових додублювально-наповнювальних матеріалів для шкіряного виробництва на основі катіонних форм монтморилоніту може розширити сировинну базу матеріалів для додублювання-наповнювання з широким спектром технологічних властивостей [59]. Здатність мінеральних дисперсій монтморилоніту змінювати в результаті модифікації заряд поверхні частинок й адсорбувати природні речовини з необхідними дубильними властивостями дає змогу отримувати технологічно ефективні сполуки для формування структури напівфабрикату при виробництві шкіряних матеріалів певного цільового призначення.

Ефективність синтезованих ОМС для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату встановлено внаслідок дослідження фізико-хімічних властивостей одержаного напівфабрикату хромового дублення [60, 61] товщиною після стругання 1,4–1,5 мм. Дослідження охоплювали оброблення 5 груп зразків розміром 50×120 мм по 8 шт. у кожній групі.

Оброблення напівфабрикату хромового дублення здійснювали після додублювання хромовим дубителем основністю

40 %, нейтралізації бікарбонатом та форміатом натрію з витратами, відповідно, 4,0; 0,6; 1,0 % маси струганого напівфабрикату й промивання. Додублювання-наповнювання напівфабрикату за варіантом 1–4 (табл. 3.19) здійснювали ОМС зі вмістом лігносульфонатів 200, 300, 400, 500 % маси сухого мінералу суміщено з допомогою акрилового наповнювача tergotan РМВ фірми Clariant (Австрія) з витратами, відповідно, 2,5 % у перерахунку на сухий мінерал та 3 % маси струганого напівфабрикату. Потім виконували фіксуєчне оброблення напівфабрикату алюмокалієвими галунами і форміатом натрію з витратами 1,5 та 0,5 % маси струганого напівфабрикату. Контрольним був варіант 5к, який виконували за схемою діючої методики.

Таблиця 3.19

Показники формування структури шкіри

Показник	Варіант оброблення				
	1	2	3	4	5к
Вихід шкір, % контролю: за товщиною	96,5	100,5	102,5	101,9	100,0
за площею	100,8	104,9	106,5	105,6	100,0
Об'ємний вихід, см ³ /100 г білка	241,0	250,0	260,0	256,0	246,0
Уявна питома маса, г/см ³	0,638	0,621	0,611	0,615	0,645
Температура зварювання, °С	111	114	115	114	112
Жорсткість на ПЖУ 12М, Н	0,242	0,232	0,22	0,218	0,24
Межа міцності при розтягуванні, 10 МПа	2,21	2,38	2,45	2,39	2,25
Видовження за напруженні 10 МПа, %	26,6	29,2	29,9	27,5	27,8
Уміст, % на абсолютно суху масу:					
мінеральних речовин	7,2	7,5	7,7	7,8	6,6
оксиду хрому	4,6	4,6	4,6	4,5	4,4
РЕОР	6,4	6,3	6,3	6,5	6,5

За органолептичним оцінюванням усі зразки шкіри були добре наповнені, м'які, пластичні, з чітко вираженою мереживкою лицьової поверхні. Застосування ОМС для додублювально-наповнювальних процесів шкіряного напівфабрикату з витратою лігносульфонатів 400–500 % маси сухого мінералу дало змогу ефективно формувати структуру дерми та отримати шкіряний матеріал із високими експлуатаційними властивостями, що порівно з контрольним варіантом оброблення проявляється в тенденції до зростання межі міцності, підвищенні об'ємного виходу на 4,1–5,7 %, виходу шкір за площею і товщиною відповідно на 5,6–6,5 та 1,9–2,5 %, зниженні жорсткості та отриманні еластичнішого, більш наповненого шкіряного напівфабрикату без використання високовартісних рослинних дубителів. Ураховуючи встановлені дубильні та наповнювальні властивості розробленої органічно-мінеральної суміші на основі модифікованих дисперсій монтморилоніту й лігносульфонатів натрію, можна спрогнозувати ймовірність вилучення з існуючої технологічної схеми високовартісних рослинних дубителів імпортного виробництва й розширити асортимент використовуваних матеріалів.

Для дослідження впливу співвідношення компонентів, у тому числі ОМС, технологічного розчину рідинного оздоблення на фізико-хімічні властивості шкіряного матеріалу скомплектовано з напівфабрикату ялівки легкої хромового дублення після стругання 5 груп зразків по 7 у кожній розміром 120–170 мм та товщиною 1,5–1,6 мм. Оброблення напівфабрикату проводили за типовою методикою фарбувально-жирувальних процесів. Усі рідинні процеси виконували однаково для всіх варіантів. Процес додублювання дослідних варіантів включав оброблення синтетичним дубителем Tergotan RX, акриловим полімером tergotan PMB і ОМС на основі лігносульфонатів та модифікованого монтморилоніту (табл. 3.20).

Таблиця 3.20

**Витрати матеріалів для подублювання-наповнювання
напівфабрикату та властивості шкір**

Матеріал / показник	Витрати матеріалів, % маси напівфабрикату, за варіантами				
	1	2	3	4	5к
ХГКМ	2,5	2,5	2,5	2,5	—
Лігносульфонат натрію	8,0	10,0	12,0	10,0	—
Акриловий наповнювач Tergotan РМВ	2,0	2,5	3,0	—	3,0
Синтан Tergotan RX	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Таніди квебрахо	—	—	—	—	4,0
Мінеральний наповнювач Tanikor FTG	—	—	—	—	2,5
Показники готових шкір					
Товщина, мм	1,48	1,58	1,64	1,62	1,56
Вихід площі шкір, %	99,7	103,6	102,9	102,8	100,0
Уявна питома маса, г/см ³	0,644	0,630	0,640	0,620	0,651
Жорсткість на ПЖУ-12М, Н	0,285	0,274	0,29	0,258	0,325
Межа міцності при розтягуванні, 10 МПа	2,25	2,36	2,31	2,3	2,68
Напруження при появі тріщин лицьового шару, 10 МПа	1,87	1,90	1,82	2,01	1,75
Видовження при напруженні 10 МПа, %	29,6	29,8	28,7	30,4	30,2
Температура зварювання, °С	107	109	107	109	108

Після проведення процесів подублювання-наповнювання напівфабрикату здійснювали фіксуєче оброблення алюмокалієвими галунами й форміатом натрію, які вводили у відпрацьовану

рідину в кількостях 1,5 і 0,3 % відповідно маси струганого напівфабрикату. Додублювання-наповнювання напівфабрикату контрольного варіанта 5к виконували з додатковим використанням танідів квебрахо і мінерального наповнювача Tapicor FTG фірми Clariant. Підвищені витрати компонентів суміші для додублювання-наповнювання (варіант 3) супроводжується збільшенням товщини шкіри та зниженням уявної питомої маси, що пов'язано зі збереженням розпушеної структури дерми напівфабрикату. При цьому знижується показник його жорсткості. Використання акрилових полімерних сполук у суміші (варіанти 1–3) позитивно впливає на формування структури дерми. Відтак збільшує вихід площі готових шкір, але зростання витрат акрилового наповнювача tergotan РМВ до 3 % дещо знижує його вихід (варіант 3). Оптимальним можна вважати другий варіант оброблення.

Для виробничих випробувань сформовано дві партії напівфабрикату хромового методу дублення з бичини легкої товщиною після стругання 1,5–1,6 мм. Дублення і оброблення напівфабрикату до нейтралізації включно виконували на його половинках. Для додублювання дослідної партії використовували ОМК із витратою лігносульфонату натрію 420 % маси мінералу [36]. Витрати ОМК у розрахунку на технічний продукт склали 14 %, що відповідає кількості монтморилоніту — 2,5 % маси струганого напівфабрикату та високому значенню формування структури дерми отриманих шкір за практично однакової їхньої гідротермічної стійкості. При цьому кількість дубильних сполук у лігносульфонатах становить приблизно 40 %, що відповідає 4,2 % органічних дубильних сполук, і є аналогічною витратам танідів квебрахо в контрольній партії. Технологічна схема наступних оброблень дослідної партії представлена на рис. 3.23.

Подальші фарбувально-жирувальні, сушильно-зволожувальні та оздоблювальні процеси виконували однаково для дослідної та контрольної партій за технологією виробництва



Рис. 3.23. Технологічна схема додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату ОМК

еластичних шкір для верху взуття з сировини ВРХ, що діє на шкіряному підприємстві ТОВ «СлаВа».

За органолептичним оцінюванням отримані шкіри дослідної та контрольної партій були добре наповненими, м'якими, без пухлинувості, із якісним грифом. Показники їхньої якості та сортності (табл. 3.21) вказують на високу наповнювальну дію ОМК і формувальну здатність, що дає змогу підвищити рівномірність товщини шкіри за топографічними ділянкам порівняно з контрольними на 1,6% та досягти при цьому збільшення виходу їхньої площі.

Отримані дані комплексного оцінювання експлуатаційних властивостей (табл. 3.22) свідчать, що за фізико-механічними властивостями і хімічним складом дослідні шкіри аналогічні одержаним за існуючою технологією, яка передбачає використання дорогівартісних матеріалів. Водночас адгезія покривної плівки для шкір, отриманих за розробленою технологією, є вищою на 32–48 Н/м.

Одержані результати досліджень свідчать про ефективність використання ОМС у технологічних процесах рідинного оздоблювання шкіряного напівфабрикату. Вилучення

Таблиця 3.21

Якість шкіряних матеріалів

Показник		Технологія	
		розроблена	діюча
Зміна товщини шкір за топографічними ділянками, % струганого напівфабрикату	Вороток	86	84
	Пола	94	93
	Огузк	94	92
	Середнє значення	91,3	89,7
Витрати сировини на 100 м ² шкір, % нормативу		88,2	91,2
Сортність готових шкір, % першосортних одиниць		91,2	91,1

з технології рідинного оздоблення дубителя квебрахо та мінерального наповнювача tanikor FTG і оброблення напівфабрикату розробленою ОМС підвищує вихід площі та сортність шкіри, що позитивно впливає на ефективність використання шкіряної сировини.

Отже, розроблена технологія додублювання–наповнювання шкіряного напівфабрикату з використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту й лігносульфонатів порівняно з існуючою технологією, що передбачає використання тільки високовартісних хімічних матеріалів, забезпечує отримання наповнених шкір з ефективним формуванням структури, які відповідають вимогам стандарту ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття. Технічні умови», є приємними на дотик та мають високі експлуатаційні властивості.

Отже, наведена технологія дає змогу повністю замінити використання високовартісного танідного дубителя квебрахо, розширити асортимент хімічних матеріалів рідинного оздоблення й підвищити ефективність використання шкіряної сировини на 3 %.

Таблиця 3.22

Фізико-хімічні властивості шкіряних матеріалів

№	Показник	Технологія	
		розроб- лена	діюча
1	Товщина, мм	1,55	1,52
2	Межа міцності при розтягуванні, 10 МПа	2,11	1,99
3	Напруга за появи тріщин лицьового шару, 10 МПа	1,77	1,64
4	Видовження за напруження 10 МПа, %	36,0	34,5
5	Жорсткість на ПЖУ 12М, Н	0,257	0,272
6	Уміст, % на абсолютно суху речовину: мінеральних речовин оксиду хрому РЕОР	7,84 4,85 8,4	6,59 4,62 8,7
7	Температура зварювання, °С	115	115
8	Паропроникність, мг/см ² за год.	1,63	1,54
9	Пароємність за 1 год., %	0,53	0,49
10	Гігроскопічність, %	13,9	14,1
11	Вологовіддача, %	11,7	10,8
12	Намокання, %: через 2 год. через 24 год.	69,7 76,5	76,2 81,4
13	Стійкість покривної плівки до багаторазового згинання, бали	4	4
14	Стійкість покривної плівки до мокрого тертя, оберти	736	728
15	Адгезія покривної плівки, Н/м: у сухому стані у мокрому вигляді	415 257	367 225
16	Товщина покривної плівки, мг/дм ²	197	197

Література

1. Slaats H. The tanning process / H. Slaats // World Leather. — 1999. — Vol. 12. — № 7. — P. 37.
2. Михайлов А. Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления / А. Н. Михайлов. — М.: Гизлепром. — 1955. — 794 с.
3. Heidemann E. Eine erweiterte Theorie der kochfesten Gerbung, Lokalisation im Kollagen / Das Leder. — 1994. — № 1. — S. 2–12.
4. Данилкович А. Г. Ефективність використання колагену за його структуруванні / А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. — 2002. — № 1. — С. 182–185.
5. Danylkovych A. Structural Transformations of Collagen Containing Raw Materials under Alkaline Treatment / A. Danylkovych, V. Lishchuk, A. Zhygotsky // Chemistry and Chemical Technology. — 2016. — Vol. 10. — № 3. P. — 379–385.
6. Данилкович А. Г. Перетворення гідрокосульфатохромових комплексів за дубленні / А. Г. Данилкович, П. Г. Нагорний // Украинский химический журнал. — 2002. — № 8. — С. 78–80.
7. Chang J., Heidemann E. Einfluß reaktionfähiger Vorbehandlungen auf die Chromgerbung // Das Leder. — 1991. — № 11. — S. 229, 232–238, 240–243.
8. Heidemann E. Eine erweiterte Theorie der kochfesten Gerbung, Lokalisation im Kollagen / Das Leder. — 1994. — № 1. — S. 2–12.
9. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів [у 2 ч.]: монографія, Ч. I / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук, В. П. Плаван, Е. Є. Касьян, О. Г. Жигоцький; за ред. А. Г. Данилковича. — К.: Фенікс, 2011. — 437, [3] с.
10. Ахназарова С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. 2-е изд. — М.: Высш. школа. — 1985. — 328 с.
11. Данилкович А. Г. Розробка технології сухого дублення недоеної голини та її багатокритеріальна оптимізація / А. Г. Данилкович, А. Г. Петрань // Вісник Державної акад. легкої пром.-сті України. — 1999. — № 2. — С. 170–173.

12. Данилкович А. Г. Екологічні аспекти сучасних технологій шкіряного та хутрового виробництва / А. Г. Данилкович, О. Г. Жигочський // Зб. наук. праць. SIET 12-02 «Сучасні інформаційні та енергозберігаючі технології життєзабезпечення людини». — 2002. — Вип. 12. — С. 51–53.

13. Mokrousova O. Formation of collagen structure of derma with mineral dispersions / O. Mokrousova, A. Danilkovich // Material Science and Applied Chemistry. — Riga, 2007. — P. 83–91.

14. Мокроусова О. Р. Роль високодисперсних мінералів у формуванні структури шкіри / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович, О. В. Ковтуненко // Науковий вісник Мукачівського державного університету. — 2009. — № 6. — С. 39–44.

15. Мокроусова О. Р. Композиційний матеріал на основі високодисперсних мінералів для наповнення шкіряного напівфабрикату / О. Р. Мокроусова, О. А. Охмат, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. — 2007. — № 4. — С. 70–74.

16. Brindley G. W. A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers / G. W. Brindley, S. Yamanaoka // American Mineralogist. — 1979. — Vol. 64. — P. 830–835.

17. Melville Carr R. Hydration states of interlamellar chromium ions in montmorillonite / R. Melville Carr // Clays and Clay Minerals. — 1985. — Vol. 33. — № 4. — P. 357–361.

18. EXAFS Studies of the Formation of Chromia Pillared Clay Catalysts / K. Bornholdt, J. M. Corker, J. Evans J. M. Rummey // Inorg. Chem. — 1991. — Vol. 30. — P. 2–4.

19. Porous chromia pillared α -zirconium phosphate materials prepared via colloidal methods / P. Maireles-Torres, P. Olivera-Pastor, E. Rodriguez-Castellon [et al.] // J. Mat. Chem. — 1991. — Vol. 1. — P. 739–746.

20. Pillared Clays prepared from the reaction of Chromium Acetate with Montmorillonite / A. Jimenez-Lopez, J. Maza-Rodriguez, P. Olivera-Pastor [et al.] // Clays and Clay Minerals. — 1993. — Vol. 41. — № 3. — P. 328–334.

21. Морару В. Н. Устойчивость и электрокинетический потенциал водных дисперсий графита в растворах солей поливалентных

металлов / В. Н. Морару, Ф. Д. Овчаренко // Коллоидный журнал. — 1986. — Т. 48. — № 1. — С. 90–95.

22. Mokrousova O. R. The effect of montmorillonite modification by Cr(III)-compounds on the electrokinetic properties of its aqueous dispersions / O. R. Mokrousova, V. N. Moraru // Scientific proceedings of Riga Technical University. Series 1: Material science and applied chemistry. — 2010. — Vol. 21. — P. 62–66.

23. Mokrousova O. The interaction mechanism of Cr (III)-compounds with montmorillonite according to data of electrokinetics, stability and rheology of its aqueous dispersions / O. Mokrousova, V. Moraru: Book of abstracts of XIV International Clay Conference [«Micro et Nano Scientiae Mare Magnum»], (Castellaneta-Marina, Italy, 14–20 June 2009). — Castellaneta-Marina: ONLUS, 2009. — P. 120.

24. Мокроусова О. Р. Адсорбция гидроксохромовых катионов на монтмориллоните / О. Р. Мокроусова, В. Н. Морару: abstract of the International Symposium on Advanced Science in Organic Chemistry ASOC-2010, (Miskhor, Crimea, 21–25 June 2010). — Miskhor, 2010. — С. 170.

25. Мокроусова О. Р. Поліфункціональні матеріали для рідинного оздоблення шкір. Вплив модифікування монтмориллоніту сполуками Cr (III) на електроповерхневі та структурні властивості дисперсій / О. Р. Мокроусова, В. Н. Морару // Вісник КНУТД. — 2011. — № 1. — С. 84–93.

26. Адсорбция органических соединений из водных растворов на каолините, модифицированном полиоксихлоридами алюминия / Ю. И. Тарасевич, В. В. Брутко, С. В. Бондаренко [и др.] // Химия и технология воды. — 2002. — Т. 24. — № 6. — С. 505–515.

27. Модифицирование монтмориллонита основными солями алюминия и исследование его адсорбционных свойств / Р. М. Верлинская, Ю. И. Тарасевич, Б. И. Черняк [и др.] // Химия и технология воды. — 1983. — Т. 5. — № 2. — С. 169–172.

28. Мокроусова О. Р. Рентгенографічні дослідження йонообмінного модифікування монтмориллоніту сполуками Cr(III) / О. Р. Мокроусова, В. Н. Морару // Наукові вісті КПП. — 2010. — № 3. — С. 119–123.

29. Данилкович А. Г. Ефективність використання колагену при його структуруванні / А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. — 2002. — № 1. — С. 182–185.

30. Mokrousova O. The structural changes of montmorillonite during its modification by Cr (III) compounds / O. Mokrousova: Programme and abstracts of Baltic Polymer Symposium-2010 (Palanga, Lithuania, 8–11 September, 2010) / Kaunas University of Technology. — Kaunas.: Technologija, 2010. — P. 78.

31. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров / С. Брунауэр; пер. с англ. под ред. акад. М. М. Дубинина. — М.: Иностранная литература, 1948. — Т. 1. — 781 с.

32. Laswick J. A. Hydrolytic polymerization in boiled chromic solutions / J. A. Laswick, R. A. Plane // J. Amer. Chem. Soc. — 1959. — Vol. 81. — P. 3564–3567.

33. Earley J. E. Aqueous chemistry of chromium(III): in Transition Metal Chemistry. — Vol. 1, R. L. Carlin ed. / J. E. Earley, R. D. Cannon. — N.-Y.: Marcel Dekker, 1965. — P. 34–109.

34. Baes C. F. The Hydrolysis of Cations / C. F. Baes, R. E. Mesmer. — New York: Wiley-Interscience, 1976. — P. 211–215.

35. Гороновский И. Справочник по химии / И. Гороновский, Ю. Назаренко, Е. Некряч. — К.: Наукова думка, 1987. — 829 с.

36. Brindley G. W. A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers / G. W. Brindley, S. Yamana // American Mineralogist. — 1979. — Vol. 64. — P. 830–835.

37. Melville Carr R. Hydration states of interlamellar chromium ions in montmorillonite / R. Melville Carr // Clays and Clay Minerals. — 1985. — Vol. 33. — № 4. — P. 357–361.

38. Laswick J. A. Hydrolytic polymerization in boiled chromic solutions / J. A. Laswick, R. A. Plane // J. Amer. Chem. Soc. — 1959. — Vol. 81. — P. 3564–3567.

39. Earley J. E. Aqueous chemistry of chromium (III): in Transition Metal Chemistry. — Vol. 1, R. L. Carlin ed. / J. E. Earley, R. D. Cannon. — N.-Y.: Marcel Dekker, 1965. — P. 34–109.

40. Matijevic E. J. Properties of aluminated silica sols / E. J. Matijevic // Colloid Polymere Sci. — 1983. — Vol. 261. — № 3. — 255 p.

41. Марухленко М. О. Колоїдно-хімічні властивості модифікованих дисперсій монтморилоніту для дублення шкір / М. О. Марухленко, О. Р. Мокроусова // Вісник КНУТД. Серія «Технічні науки». — 2015. — № 5(90). — С. 211–220.

42. Мокроусова О. Р. Мінеральні наповнювачі для шкір. Реологічні властивості та дисперсність їх водних суспензій / О. Р. Мокроусова, В. Н. Морару // Вісник КНУТД. — 2010. — № 4. С. 256–264.

43. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич — К.: Наук. думка, 1988. — 248 с.

44. Maruhlenko M. O. Structuration of derma collagen by modified dispersions of montmorillonite / M. O. Maruhlenko, V. A. Palamar, O. R. Mokrousova // Programme and adstracts of Baltic Polymer Symposium — 2015, (Sigulda, Latvia, 16–18 September, 2015). — Sigulda: Riga Technical University, 2015. — P. 63.

45. Mokrousova O. R. The effect of montmorillonite modification by Cr(III)-compounds on its microcrystalline structure and electrosurface properties / O. R. Mokrousova, V. N. Moraru: Proceedings of XIX congress of the Carpatian-Balkan Geological Association / G. Christofides, N. Kantiranis, D. Kostopoulos, A. Chatzipetros, (Thessaloniki, Greece, 23th-26 th September 2010) / Thessaloniki: Aristotle University of Thessaloniki, 2010. — Vol. 99. — P. 281–287.

46. 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.

47. 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.

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

49. Мокроусова О. Р. Наповнювальна здатність вискодисперсних мінералів різної кристалічної структури / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович, І. І. Марцін // Вісник КНУТД. — 2008. — № 2. — С. 34–43.

50. Мокроусова О. Р. Структурні зміни дерми в процесі формування шкіри з використанням високодисперсних мінеральних наповнювачів / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. — 2009. — № 2. — С. 71–78.

51. Грищенко І. М. Поліфункціональні шкіряні матеріали / І. М. Грищенко, А. Г. Данилкович, О. Р. Мокроусова; за ред. А. Г. Данилковича. — К.: Фенікс, 2013. — 268 с.

52. Mokrousova O. The use Na-montmorillonite as filling agent in leather manufacturing / O. Mokrousova: Programme and book of abstract of Baltic Polymer Symposium. — 2007 (Druskininkai, Lithuania, 19–21 September, 2007) // Kaunas University of Technology. — Druskininkai, 2007. — P. 121.

53. Мокроусова О. Р. Оптимизация процесса наполнения кож высокодисперсными минералами / О. Р. Мокроусова, А. Г. Данилкович: Материалы 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-Удэ: Издательство ВСГТУ, 2009. — С. 109–112.

54. Mokrousova O. R. The used of naturals minerals as filler cum retanning agent / O. Mokrousova: Proceedings of III International Scientific Conference [«Light Industry–Fibrous materials»], (Radom, 17–18 November 2005) / Technical University of Radom. — Radom, 2005. — P. 174–180.

55. Лютин Л. В. Стабилизация минеральных суспензий / Л. В. Лютин. — М-Л.: Госгеолиздат, 1947. — 150 с.

56. Greenland D. J. Interaction between humic and fulvic acids and clays / D. J. Greenland // Soil. Sci. — 1971. — Vol. III. — № 1. — P. 34–41.

57. Вивчення органічних речовин поверхневих вод і їх взаємодії з йонами металів / Г. М. Варшал, І. Я. Кощеєва, І. С. Сироткина [та ін.] // Геохімія. — 1979. — № 4. — С. 598–607.

58. Molecular weight and shape of humic acid from sedimentation and diffusion measurements on fractionated extracts / R. S. Cameron, B. K. Thornton, R. S. Swift, A. M. Posner // J. Soil. Sci. — 1972. — Vol. 23. — № 3. — P. 398–408.

59. Мокроусова О. Р. Органомінеральний склад на основі бентоніту та лігносульфонатів для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату / О. Р. Мокроусова // Вісник КНУТД. — 2008. — № 6. — С. 67–73.

60. Пат. 39928 Україна, МПК С14С9/00. Спосіб обробки шкіряного напівфабрикату / Мокроусова О. Р., Олійник М. М., Данилкович А. Г.; [заявник і патентовласник КНУТД]. — № u200804437; заявл. 08.04.2008; опубл. 25.03.2009, Бюл. № 6.

61. Мокроусова О. Р. Технологічні особливості застосування ОМС у рідинному оздобленні шкір / О. Р. Мокроусова // Вісник КНУТД. — 2009. — № 1. — С. 34–40.

Питання для самоконтролю

1. Хімічне структурування й стабілізація капілярно-пористої структури колагену дерми за дублення шкіряної сировини.

2. Найбільш поширені технології дублення шкіряної сировини з використанням сполук хрому в процесі виробництва шкіряних еластичних матеріалів.

3. Вплив зоління шкіряної сировини на фіксацію сполук хрому та гідротермічну стійкість.

4. Результати застосування аніонної форми ОСХ різної основності в контексті раціонального використання шкіряної сировини.

5. Обґрунтування можливості скорочення витрат сполук хрому внаслідок їхнього використання в аніонній початковій формі та концентрованому стані на першій стадії дублення.

6. Об'єктивна потреба в розробленні ресурсозбережних екологічно орієнтованих технологій оброблення шкіур.

7. Висновки з фізико-хімічного аналізування графічних залежностей, отриманих на основі математичних моделей дослідження процесу дублення шкіряної сировини.

8. Ефективність маловідходної технології дублення голини з використанням основного сульфату хрому.

9. Переваги сполук хрому для перезарядження та отримання поліфункціональних матеріалів для рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату.

10. Актуальність систематичних технологічних досліджень у напрямі заміни використання токсичних сполук хрому при дубленні на екологічно безпечні хімічні реагенти.

11. Основи методики приготування гідроксосульфатохромових дисперсій монтморилоніту.

12. Наслідки взаємодії високодисперсних мінералів зі сполуками хрому (III).

13. Результати дослідження впливу витрат ОСХ на модифікацію дисперсій ММТ шляхом оцінювання закономірностей кінетичної в'язкості та рівня pH .

14. Найвагоміший результат одночасного входження рівних за розміром мономерних і полімерних гідроксохромових катіонів у міжпаquetному просторі монтморилоніту.

15. Можливості модифікування монтморилоніту аніонними й нейоногенними лігандомісткими органічними сполуками, зокрема ПАР, барвниками тощо.

16. Хромомонтморилонітне дублення напівфабрикату.

17. Перспективність технологій виробництва шкіряних еластичних матеріалів із використанням поліфункціональних властивостей структуруючого агента і наповнювача, поєднаних у модифікованому хромовими комплексами монтморилоніті, пов'язана зі зменшенням витрат токсичних матеріалів.

18. Економічність сумісного використання модифікованих хромгідроксосульфатохромових комплексів і ОСХ.

19. Додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату з використанням дисперсій монтморилоніту.

20. Умови найбільшого позитивного впливу на структурні зміни дерми.

21. Основні характеристики напівфабрикату, сформованого за використання модифікованих поліфосфатом натрію дисперсій монтморилоніту.

22. Вплив різних матеріалів на якість готових шкір, який слід ураховувати в процесі розроблення технологій додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату.

23. Роль синтетичних дубителів у виробництві готових шкір.

24. Ефективність застосування технології мінерального наповнювання шкіряного напівфабрикату

25. Модифікація хромгідроксокомплексного монтморилоніту лігносудбфонатами.

26. Органічно-мінеральне додублювання-наповнювання.

27. Оцінювання використання ОМС у технологічних процесах рідинного оздоблення шкіряного напівфабрикату.

4. ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЙ ОБРОБЛЕННЯ ХУТРОВОЇ СИРОВИНИ

Сучасні технології виробництва натуральних матеріалів мають відповідати високим вимогам щодо ефективності використання сировини й вихідних хімічних реагентів, зменшення енерговитрат, інтенсифікації технологічних процесів та екологічності. Особливо хімічні виробництва, які використовують великі об'єми технологічних розчинів зі значною концентрацією реагентів, у тому числі токсичних. Насамперед це стосується технологій виробництва хутрових матеріалів. Відомі нині технології оброблення хутрової сировини залежно від її структурних особливостей потребують на певних процесах у 3–20 раз вищих затрат води [1, 2] порівняно зі шкіряним виробництвом. Зокрема, її витрати на стадії відмочування прісно-сухого консервування на одну тонну сировини становлять, м³: шкурок кроля — 9, для шкурок овчини і лисиці відповідно — 17 та 25, а на стадії фарбування шкурок лисиці окиснювальними напівпродуктами — 175, що передбачає численні промивки.

4.1. Відмочування прісно-сухої сировини з використанням активованої води

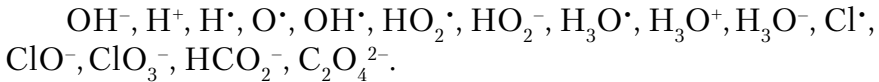
Технологія відмочування хутрової сировини передбачає відновлення структури шкірної тканини насамперед за вмістом

води та забезпечує ефективне виконання таких технологічних оброблень під час перетворення її на хутро. Оскільки процеси оброблення сировини потребують витрат значних об'ємів води, то перспективним може стати використання активованої води. Вона забезпечує суттєве прискорення біотехнологічних процесів [3] унаслідок легкого проникання в клітини [4] та їхнього суміщення. Відомі такі способи активації води: під дією магнітного поля, ультразвуку, струшування, термічного оброблення (нагрівання, охолодження, заморожування з подальшим відтаненням) і електрохімічної активації (ЕХА), за яких вода набуває специфічних аномальних властивостей [5, 6]. Специфічні фізико-хімічні властивості ЕХА води та розчинів хімічних реагентів значною мірою зумовлені її декластеризованим структурним станом, високим окиснювально-відновним потенціалом (ОВП) і термодинамічною нерівноважністю [7–9], що зберігається продовж тривалого часу.

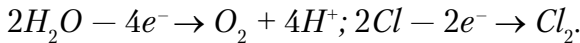
Унаслідок проведених досліджень впливу ЕХА води на структуру та властивості біополімерів установили, що використання фази аноліту завдяки бактерицидним властивостям [10–12] дає змогу вилучити атисептичні реагенти з технологічного процесу відмочування хутрової сировини. За використання ЕХА води з низькими значеннями pH як активного каталізатора технологічного процесу відмовування біосировини є можливість вилучити із нього також кислоти.

Аналізування джерел інформації свідчить про особливу актуальність досліджень щодо використання ЕХА водних розчинів у водо- і масообмінних процесах виробництва хутрових матеріалів. Застосування активованої води в технологічному обробленні білкової сировини може стати ефективним за умови високої стабільності характеристик електроактивованих водних розчинів та хімічної активності в реакціях взаємодії з неколагеновими складовими шкур тварин.

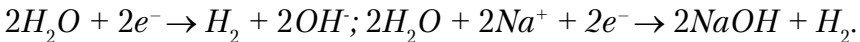
Підвищена хімічна активність декластеризованої водної системи і технологічних розчинів на їхній основі спричинена низкою електрохімічних процесів під дією електричного струму на воду за наявності електроліту. При цьому вода йонізується з утворенням значної кількості високоактивних іонів та радикалів, зокрема [3, 13]:



Основні реакції, які відбуваються в електроактиваторі, можна зобразити у вигляді схем — на аноді:



на катоді:



Отже, як свідчать результати дослідження фізико-хімічних властивостей одержаного аноліту (рис. 4.1), під час його зберігання незначно підвищується *pH* і знижується його окисно-відновний потенціал. Водночас основні зміни *pH* активованої води відбуваються в перші два дні зберігання, тоді як ОВП знижується неперервно. Це може зумовити нейтралізація йонів H^+ унаслідок їхньої взаємодії з оксидними сполуками, утвореними за електрохімічних реакцій. Отримані

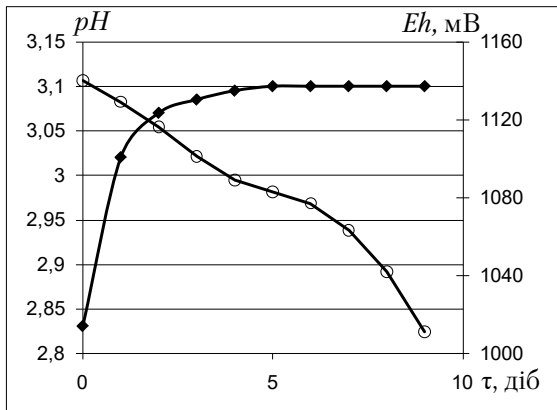


Рис. 4.1. Кінетика зміни *pH* аноліту (1) та його окисно-відновного потенціалу (2)

активованої води відбуваються в перші два дні зберігання, тоді як ОВП знижується неперервно. Це може зумовити нейтралізація йонів H^+ унаслідок їхньої взаємодії з оксидними сполуками, утвореними за електрохімічних реакцій. Отримані

результати свідчать про досить високу стійкість аноліту при зберіганні, який можна застосовувати в технологічному процесі відмочування сировини. Для відмочування хутрової сировини використано воду, приготовлену в електроактиваторі науково-виробничої фірми «Ековод», ТУ У29.1-1285006876.001-2000 з кремнієвим анодом і сталевим катодом та йонообмінною мембраною із бавовни спеціального переплетення [14, 15] з pH для аноліту в інтервалі 2,8–3,9 та католіту 9,5–11,5.

Технологічному обробленню підлягали невичинені шкурки нутрії прісно-сухого методу консервування зі вмістом жирових речовин 22,3%, площею 20–24 дм² (ГОСТ 2916-84) і кроля товщиною 0,7–1,0 мм (ГОСТ 2136-87), що порівняно зі шкурками нутрії мають більш щільну шкірну тканину. Відновлення маси шкурок нутрії та кроля оцінювали гравіметричним методом із використанням терез марки AD200 фірми AXIS (Польща).

Шкурки нутрії відмочували з використанням нейоногенного ПАР за ТУ 2484-014-22284995-99 СН-23 та СПК-50, розчинених в активованій і дистильованій воді (контрольний варіант) за температури 19–21 °С та витрат води у 9 разів більше маси шкурок. Концентрація ПАР для відмочування і знежирювання відповідно дорівнювала 0,5 та 2,0 г/дм³. Процес дублення шкурок кроля і нутрії контрольного варіанта виконували на відпрацьованому розчині аноліту з використанням алюмокалієвого галуна $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (ГОСТ 4329-77) та основного сульфату хрому $Cr_2(SO_4)_n(OH)_{6-2n}$ (ТУ 2141-033-541386-2003) основністю 39% за витрат води 900%, дубителя, г/дм³: алюмокалієвого галуна 10, хромового дубителя в перерахунку на Cr_2O_3 – 1,6 для шкурок кроля і 1,0 для шкурок нутрії. Основність дубителя підвищували розчином карбонату натрію до pH -середовища 3,7–3,9 за його двократного додавання через 15 хвилин.

Апробували отримані результати з використанням обладнання дослідної ділянки шкіряного підприємства ПрАТ «Чинбар» за способами оброблення хутрової сировини [16–18], які передбачають застосування аноліту та католіту. При цьому відмочування шкурок нутрії проводили анолітом, а знежирювання — католітом за температури 28–32 °С без використання додаткових реагентів. Після знежирювання їх двічі промивали, віджимали і обробляли анолітом для підготовки до наступного дублення. Шкурки кроля підлягали хромовому дубленню за температури 18–20 °С після відмочування на відпрацьованому розчині аноліту та видалення підшкірної клітковини.

Для порівняльного аналізування брали хутрові шкурки, отримані за відомими технологіями [19], у яких передбачено оброблення сировини у процесах її вичинення за температур, °С: відмочування шкурок нутрії та кроля відповідно — 30 і 38, знежирювання (для шкурок нутрії) — 38, пікелювання та дублення — 30 і 40. Сумарні витрати хімічних реагентів для оброблення шкурок кроля і нутрії відповідно, г/дм³ такі: хлориду натрію — 140 та 130, ПАР — 3,5 і 5,0, формаліну 40% — 1,0 та 0,5, фторсилікату натрію — 0,8 і 1,5, тіосульфату натрію — 17,0 та 8,0, дубильних матеріалів — 16,4 і 14,0. Сушильно-зволожувальні технологічні процеси та операції отриманого напівфабрикату виконували за відомими технологіями оброблень шкурок кроля і нутрії. Його фізико-хімічні показники та властивості оцінювали за методиками [20]. Навантаження при розриванні шкірної тканини хутрових шкурок визначали на розривній машині РТ-250М за швидкості деформування зразків 80 мм/хв.

У процесі обводнення шкірної тканини хутрових шкурок в електроактивованому розчині аноліту або католіту нейтралізуються відповідні функціональні групи колагену. Якщо у відомих технологіях джерелом йонів H^+ і OH^- є розчини кислоти і луги, то при використанні електроактивованої

води типу аноліту руйнуються йонні зв'язки між аміно- та карбоксильними групами бічних радикалів поліпептидних ланцюгів колагену. Унаслідок цього аміногрупи біополімеру за використання аноліту зберігають свій позитивний заряд, а йонізовані карбоксильні групи переходять у незаряджений стан. Відтак підвищується ступінь гідратації колагену шкірної тканини за рахунок йон-дипольної взаємодії та електростатичного відштовхування, що в свою чергу сприяє підвищенню ступеня обводнення шкірної тканини хутрової сировини. У випадку католіту вона, на відміну від аноліту, полягає в тому, що процес відмочування прискорюється завдяки нейтралізації йонізованих аміногруп колагену.

Результати дослідження впливу електроактивованих водних розчинів католіту, що містять лише 25% ПАР, порівняно з відомими технологіями оброблення шкурок нутрії для прискорення ступеня обводнення шкірної тканини (рис. 4.2)

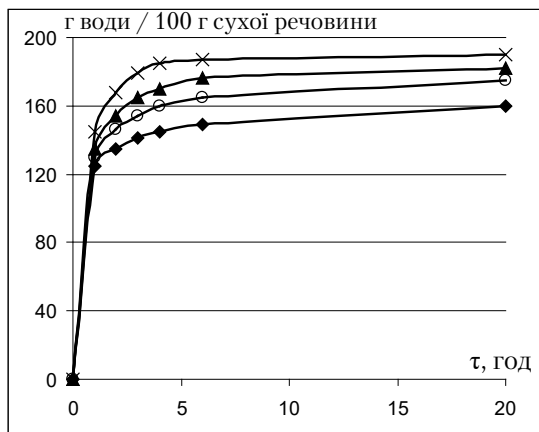


Рис. 4.2. Кінетика обводнення шкірної тканини шкурок нутрії з використанням: католіту (1, 2), дистильованої води (3, 4), ПАР СН-23 (2, 4) і СПК-50 (1, 3)

свідчать, що відновлення втраченої нею води при консервуванні відбувається дуже швидко. При цьому основна маса водного розчину поглинається протягом перших однієї–двох годин, а потім процес сповільнюється і наступні 20 годин маса шкурок підвищується тільки на 10%. Це може свідчити про перерозподіл у во-

локнистій структурі шкірної тканини дифундованого водного розчину, за якого технологічний розчин переходить із крупних пор у міжфібрилярний та мікрофібрилярний простір тонкої структури колагену шкірної тканини. Використання католіту порівняно з дистильованою водою (контрольний варіант) прискорює пряму дифузію робочого розчину в структуру шкірної тканини.

Найефективнішим реагентом є розчин ПАР СПК-50 у католіті, адже порівняно з контрольним варіантом оброблення, що передбачає використання ПАР СН-23 концентрацією 2 г/дм³ дистильованої води (крива 4), він був ефективнішим на 18%.

Параметри робочих розчинів, які застосували для відмочування та знежирювання, наведені в табл. 4.1. Із таблиці видно, що *pH* відпрацьованого аноліту підвищується, а католіту знижується відповідно в 1,3 і 1,5 рази, у той час як *pH* розчину ПАР у дистильованій воді змінюється незначно. Це свідчить про підвищену хімічну активність водних розчинів активованої води та глибокі структурні зміни шкірної тканини й хутрового напівфабрикату. Значна різниця змін електропровідності робочих розчинів ПАР у католіті та аноліті від дистильованої

Таблиця 4.1

Фізико-хімічні властивості електроактивованих робочих розчинів до і після знежирювання хутра ПАР СПК-50

Показник	Активований розчин		
	аноліт	католіт	дистильована вода
Значення <i>pH</i>	2,8 / 3,7	10,7 / 6,9	6,7 / 6,1
Питома електропровідність, $\mu\text{S}/\text{cm}$	2800 / 2640	1270 / 2760	710 / 1160

Примітка. Чисельник і знаменник відповідають початковому та кінцевому значенню показника водного розчину

води вказує на підвищену хімічну активність електроактивованих розчинів, особливо католіту. Підтверджує це явище підвищена електропровідність вихідних робочих розчинів аноліту й католіту щодо дистильованої води в 3,9 та 1,8 рази. При цьому електропровідність відпрацьованого розчину католіту підвищується в 2,1 рази, а порівняно з дистильованою водою після завершення оброблення — у 2,4 рази.

Результати дослідження процесу знежирювання шкірної тканини шкурок нутрії розчином ПАР у католіті наведені у табл. 4.2. У результаті аналізування їх шкірної тканини після відповідного оброблення встановлено більш високий ефект знежирювання шкурок за використання католіту та ПАР СПК-50 порівняно із застосуванням дистильованої води. При цьому 60 % жирових речовин видаляється за першого відмочування і перевищує контрольний варіант на 13,7 %. Більш ефективному знежирюванню шкірної тканини шкурок нутрії сприяє вищий ступінь її обводнення за використання розчину ПАР у католіті.

Підвищення хімічної активності електроактивованих технологічних розчинів спостерігається і в процесах струк-

Таблиця 4.2

Уміст жирових речовин у шкірній тканині після її відмочування та знежирювання

Варіант оброблення	Вода	ПАР	Уміст жирових речовин, %, після		
			відмочування 1	знежирування	відмочування 2
1	католіт	СН-23	9,71	3,32	3,07
2	католіт	СПК-50	8,97	3,25	3,12
3	дистильована	СН-23	13,20	4,09	3,71
4	дистильована	СПК-50	10,11	3,66	3,25

турування колагену шкірної тканини нутрії при їхньому дубленні сполуками хрому [19]. Як свідчать отримані результати (табл. 4.3), після проведення послідовного оброблення шкурок нутрії ефект їхнього структурування підвищується за використання розчину ПАР у католіті. При цьому T_{36} шкірної тканини зростає внаслідок видалення з неї неколагенових утворень, у тому числі й жирових речовин під дією активних продуктів електрохімічної реакції, наявних у католіті. Це сприяє підвищеній дифузії дубильних сполук хрому в структуру шкірної тканини і подальшої їхньої ефективної взаємодії з йонізованими карбоксильними групами поліпептидних ланцюгів макромолекул колагену за його об'ємного структурування. Ефект більшою мірою проявляється в разі використання у складі знежирювального робочого розчину нейногенного ПАР СПК-50. T_{36} після кислотного-сольового оброблення знижується в результаті підсилення електростатичного ефекту відштовхування між аміногрупами макромолекул колагену шкірної тканини.

Отже, використання технологічних розчинів на основі електроактивованої води за значного зниження витрат хімічних реагентів порівняно із сучасною технологією оброблення хутрової сировини забезпечує ефективне формування структури

Таблиця 4.3

Гідротермічна стійкість, °С шкірної тканини нутрії після послідовних технологічних оброблень

Варіант оброблення	Фізико-хімічний процес		
	знежирювання, відмочування 2	кислотно-сольове оброблення	дублення
1	58	56	76
2	58	56	79
3	57	54	72
4	57	54	73

шкірної тканини з гідротермічною стійкістю, що відповідає вимогам стандарту [21]. Таке оброблення хутрової сировини навіть без використання антисептичних препаратів зберігає високу міцність зв'язків волосяного покриву зі шкірною тканиною після знежирювання.

Результати проведених досліджень впливу електроактивованих водних розчинів аноліту й католіту на процеси оброблення шкурок нутрії використали при реалізації технології виготовлення хутрових матеріалів у дослідному цеху промислового підприємства ПАТ «Чинбар». Ураховуючи високу хімічну активність та специфічні фізико-хімічні властивості аноліту і католіту, їх використовували при обробленні хутрової сировини без ПАР на різних стадіях технологічного циклу. Після сушильно-зволожувальних процесів проведено оздоблювання шкірної тканини хутра.

Фізико-хімічні властивості шкурок нутрії (табл. 4.4) свідчать про те, що їхні зразки, одержані з використанням у дослідженні інтервалі pH аноліту та католіту з меншим умістом природного жиру після знежирювання порівняно зі зразками діючої технології, формуються з оптимальними показниками шкірної тканини. Підвищення pH аноліту (варіант 2) сприяє зниженню деформації зразків, що позитивно впливає на проведення наступних технологічних оброблень — жирування-дублення. Порівняно зі зразками контрольного варіанта, крім варіанта 3, шкурки нутрії, оброблені з використанням активованого водного розчину без ПАР, характеризуються вищими деформаційними показниками гідротермічної стійкості, міцності шкірної тканини при розриванні та дещо вищими показниками вмісту в них незв'язаних жирових речовин після процесу жирування.

Зниження гідротермічної стійкості та міцності при підвищенні pH аноліту понад 3,5 зумовлено нерівномірним розпо-

Таблиця 4.4

Фізико-хімічні характеристики шкурок нутрії

Показник	Варіант технології			
	1	2	3	діючої
<i>pH</i> аноліту	2,9	3,4	3,9	—
<i>pH</i> католіту	9,7	11,2	10,7	—
$T_{зв}$ після дублення, °С	65,0	69,0	59,0	63,0
Масова доля, %, у шкірній тканині незв'язаних жирових речовин після знежирювання	3,62	3,80	3,30	4,10
– після процесу жирування	17,4	18,3	17,9	16,2
– Cr_2O_3	0,89	0,83	0,90	0,93
Навантаження при розриві цілої шкурки, Н	65,0	64,0	58,0	62,0
Деформація повна, %	15,0	13,2	10,4	12,7
– залишкова, %	8,3	9,7	6,0	6,2

Примітка. Уміст жирових речовин і оксиду хрому в шкірній тканині наведено в розрахунку на абсолютно суху речовину

ділом сполук хрому (III) в об'ємі шкірної тканини внаслідок їхньої поверхневої взаємодії з карбоксильними групами поліпептидних ланцюгів колагену.

Для виявлення впливу щільності шкірної тканини хутрової сировини на процес оброблення та її властивості одержані зразки хутрового кроля середньої товщини без проведення знежирювання у зв'язку з суттєво меншим умістом у шкірній тканині природних жирових речовин порівняно зі шкурками нутрії. Результати проведеного випробування одержаних шкурок хутрового кроля наведено в табл. 4.5.

Отримані хутрові шкурки мають дещо підвищену пластичність, зменшену усадку шкірної тканини у два рази, більший об'ємний вихід на 10 % порівняно з сучасною технологією, за

Таблиця 4.5

Фізико-хімічні характеристики хутрового кроля

Показник	Варіант технології			
	1	2	3	виробни- чої
<i>pH</i> аноліту	2,9	3,4	3,9	—
ступінь обводнення, г води/100 г сухої речовини	190	185	170	180
T_3 в після дублення, °C	66,0	65,0	57,0	64,0
Масова доля, %, нез'язаних жирових речовин	14,2	14,9	15,7	14,3
Cr_2O_3 в шкірній тканині	1,27	1,21	1,14	1,33
Навантаження при розриві цілої шкурки, Н	74,0	79,0	68,0	71,0
Пластичність, %	21,0	19,0	16,0	17,0
Скорочення шкірної тканини, %	1,2	1,4	2,2	2,8
Об'ємний вихід, см ³ /100 г	240	244	200	220

винятком третього варіанта оброблення. Під час оброблення шкурок із підвищеною щільністю шкірної тканини спостерігається також висока хімічна активність аноліту при виготовленні хутра з пластичною шкірною тканиною. Досягнутий ступінь обводнення при відмочуванні 185–190 % можна вважати достатнім для формування шкірної тканини в наступних технологічних обробленнях, оскільки величина обводнення для овчини з пухкою структурою на рівні 170–180 г води / 100 г сухої речовини навіть за використання ферментного препарату [22] забезпечує формування якісного хутрового матеріалу.

Отже, використання активованої води в підготовчих процесах виробництва хутрового напівфабрикату дає можливість вилучити з технології антисептики, поверхнево-активні речовини та інші інтенсифікатори відмочування, об'єднати процеси

відмочування-знежирювання-пікелювання-дублення-жирування, скоротити тривалість рідинних оброблень у два рази. Застосування технологічних розчинів із pH 3,3–3,5 за кислотно-сольового оброблення підвищує ефективність впливу електроактивованої води на руйнування зв'язків між макромолекулами колагену та іншими його складовими в результаті деструктивної дії наявних у воді продуктів електрохімічного оброблення — кисневмісних вільних радикалів.

Отже, досліджено вплив фізико-хімічних властивостей одержаних електроактивованих технологічних розчинів на процеси відмочування, знежирювання, пікелювання, дублення, пластифікацію при формуванні структури шкірної тканини хутрових шкурок із різним умістом природних жирових речовин. Визначено специфічний вплив технологічних розчинів на основі фракцій електроактивованої води та їхнього послідовного використання для ефективного проведення процесів оброблення хутрової сировини без антисептиків і поверхнево-активних речовин. Показано, що активуючий вплив (електрохімічно активованої) ЕХА води на ці процеси оброблення зумовлений її фізико-хімічними властивостями та руйнуванням кластерної структури з відповідним підсиленням впливом як на хімічну структуру колагену, так і на активність технологічних реагентів. Застосування електрохімічного активованої води на стадії відновлення структури колагену шкірної тканини та її ступеня гідратації при видаленні з неї глобулярних білків, вуглеводнів і ліпідів досягають інтенсифікації процесу у два рази. При цьому з технологічного процесу виключають стадію тривалого кислотно-сольового оброблення внаслідок використання фракції електроактивованої води з високою окислювальною здатністю.

Розроблена маловитратна технологія з використанням розчинів на основі електрохімічно активованої води для

оброблення хутрової сировини з різним умістом жирових речовин передбачає суттєве скорочення води та хімічних реагентів, інтенсифікацію відмочувально-дубильних процесів у два-три рази і формування хутрових матеріалів із необхідним комплексом фізико-хімічних властивостей. Водночас вилучення з оброблення хутрової сировини таких токсичних реагентів, як антисептики (формалін та кремнефтористий натрій) дає підставу розглядати розроблену технологію як екологічно безпечну порівняно з сучасними технологіями виготовлення хутрових матеріалів.

4.2. Дублення-жирування хутрового напівфабрикату

Основним недоліком низки технологій, які використовують для вичинення найпоширеніших видів шкур, наприклад овчини та кроля, є велика витрата сполук хрому. Це ж стосується і процесу додублювання для підвищення гідротермічної стійкості шкірної тканини хутрових шкур для їхньої підготовки до фарбування кислотними барвниками, що ускладнює технологічний процес та забруднює природне середовище.

Сучасні технології оброблення хутрових шкур передбачають сумісне проведення процесу дублення разом із жируванням. При цьому здебільшого доступність і вартість хімічних реагентів розглядали як вирішальні чинники для їхнього використання в технологіях виробництва хутрових та шубних овчин [22, 23]. В основному використовували індустріальне масло I-12A у вигляді жирової емульсії з додаванням значної кількості ПАР, що зумовлено його хімічною інертністю. Для підвищення ефективності пластифікаційного впливу на

шкірну тканину жирових композицій у їхній склад додатково вводили синтетичні та натуральні жири з активними функціональними групами. Однак, незважаючи на високу дифузійну здатність емульсії індустріального масла I-12A, його частинки не фіксують у шкірній тканині, а з часом вона виділяється на поверхні, замаслюючи волосяний покрив.

4.2.1. Дублення-жирування хутрових овчин

Розроблена раніше жирувальна композиція [24] зі зменшеним умістом у 5–10 разів індустріального масла I-12A для пластифікації овчин у процесі пікелювання-дублення-жирування хутрових шкур, крім основного інгредієнта — естеру, містить додаткові інгредієнти, у тому числі нейногенну ПАР. Як свідчать попередні дослідження [25], ПАР нейногенна у 4,5–2,5 рази перевищує вплив на повне видовження шкірної тканини овчини за напруження у 4,9 МПа та її межу міцності щодо індустріального масла I-12A і алкільними нессульфованими естерами. Ураховуючи результати досліджень на овчинах, для вилучення з суміщеного процесу пікелювання-дублення-жирування масла I-12A була розроблена жирувальна композиція на основі естеру [26].

Для детального вивчення впливу інгредієнтів композиції на основі естеру використано математичне планування експерименту з реалізацією синтезованого D-оптимального плану методом псевдокомпонентів [27]. Для визначення співвідношення компонентів у жирувальній композиції вихідними змінними вибрані: y_1 — поглинання жирової емульсії хутровими шкурами, %; y_2 — видовження за напруження в 4,9 МПа, %; y_3 — питома маса шкірної тканини, кг/м³. При цьому накладено обмеження на вміст інгредієнтів у жирувальній композиції,

мас. %: індустриального масла I-12A $x_1 = 0-50$, діетиленгліко-
левого естеру $x_2 = 40-94$, ПАР нейоногенного $x_3 = 6-10$.

Із метою розроблення жирувальної композиції в роботі використано симплексно-решітчастий план для неповної кубічної моделі Шефе. Як модель вибрано наведений поліном неповного 3 порядку:

$$\hat{y} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3, \quad (4.1)$$

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 у нову систему координат (z_1, z_2, \dots, z_q) . При цьому вершини симплексу беруть за самостійні інгредієнти суміші, так звані псевдокомпоненти. Для досліджуваної ділянки маємо:

$$0 \leq z_i \leq 1, \quad (i = 1, 2, \dots, q), \quad z_1^{(u)} + z_2^{(u)} + \dots + z_q^{(u)} = 1, \quad (4.2)$$

де u — будь-яка точка досліджуваної ділянки.

Залежність між координатними системами (x_1, x_2, \dots, x_q) та (z_1, z_2, \dots, z_q) , що забезпечує умови (4.2), задають матричним рівнянням $X = AZ$:

$$\begin{pmatrix} x_1^{(u)} \\ x_2^{(u)} \\ \vdots \\ x_q^{(u)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1^{(1)} & x_1^{(2)} & \dots & x_1^{(q)} \\ x_2^{(1)} & x_2^{(2)} & \dots & x_2^{(q)} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ x_q^{(1)} & x_q^{(2)} & \dots & x_q^{(q)} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} z_1^{(u)} \\ z_2^{(u)} \\ \vdots \\ z_q^{(u)} \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

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 $\{3, 3\}$ проводять досліди за робочим планом (табл. 4.6). Результати

відповідних експериментів наведено в табл. 4.7. Оптимальний склад реагентів визначають методом сканування.

Таблиця 4.6

Симплексно-решітчастий план

До-слід	План у псевдоком-понентах			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}_{123}
7	0,33	0,33	0,33	0,167	0,753	0,08	\bar{y}_{123}

Таблиця 4.7

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> одержують адекватні математичні моделі в псевдокоординатах:

$$\hat{y}_1 = 98,69997z_1 + 89,09999z_2 + 72,99999z_3 - 7,199989z_1z_2 - 19,39999z_1z_3 - 16,19998z_2z_3 + 51,44444z_1z_2z_3; \quad (4.4)$$

$$\hat{y}_2 = 46,99999z_1 + 41z_2 + 25,99999z_3 - 2,275856 \times 10^{-6}z_1z_2 - 10,00001z_1z_3 - 17,99999z_2z_3 + 58,03191z_1z_2z_3; \quad (4.5)$$

$$\hat{y}_3 = 0,5509998z_1 + 0,5749999z_2 + 0,66z_3 + 4,000405 \times 10^{-3}z_1z_2 + 0,1460001z_1z_3 + 5,800007 \times 10^{-2}z_2z_3 - 0,7258554z_1z_2z_3. \quad (4.6)$$

Адекватності моделей перевіряють за додатково проведеними дослідями в контрольних точках 8 і 9 (табл. 4.8).

Таблиця 4.8

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

Отримані моделі застосовані для пошуку оптимального складу жирувальної композиції за допомогою узагальненої функції бажаності, яку складено за цими моделями за обмежень на вихідні змінні, що відповідають найкращому та найгіршому їхнім значенням: 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 у псевдокомпонентах: $z_1 = 1$, $z_2 = 0$, $z_3 = 0$. Після їхнього приведення до відносного складу вихідних компонентів за матричним рівнянням (4.3) отримано такий склад, мас. часток: x_1 —0, x_2 —0,94, x_3 —0,06. При цьому вихідні змінні мають значення: $y_1 = 98,7$ %, $y_2 = 47,0$ %, $y_3 = 0,551$ кг/м³, а значення функції бажаності $D = 0,7782$.

Отже, композиція діетиленгліколевого естеру без додавання індустріального масла I-12A ефективніше поглинається у процесі жирування хутрових шкур і рівномірніше розподіляється у структурі шкірної тканини, водночас підсилюється її формування у процесі дублення та зростає пластичність. Застосування розробленої композиції з оптимальним умістом поверхнево-активної речовини дає змогу збільшити видов-

ження шкірної тканини за напруження у 4,9 МПа і зменшити її питому масу.

Для розширення асортименту нових жирувальних матеріалів та вивчення особливостей їхнього використання у процесі пікелювання-дублення-жирування разом із технологічними властивостями емульсії діетаноламінового естеру досліджено також властивості емульсій ДПГЕ і ДПГЕС. Вони є активними жирувальними матеріалами, але вміст жиру у волосяному покриві за використання їхніх емульсій порівняно з емульсією індустріального масла І-12А зменшується в 2,5–3,3 рази. Крім того, у процесі фарбування хутрових шкурок методом занурювання та хімічного чищення хутряних виробів в органічних розчинниках видаляється велика кількість жирових речовин із товщі шкірної тканини, що зумовлює втрату її пластичності, м'якості, наповненості, виникнення сухості й усадки виробів.

Задля дослідження зразки хутрової напівтонкорунної овчини сухо-соленого методу консервування, вичиненої за типовою методикою, знежирювали дихлоретаном до вмісту ЖР у шкірній тканині 1,6% в апараті Bove (Німеччина). Потім їхні овчини жирували емульсіями естерів за $RK = 8$, температури 35–37 °С і рН 6,2–7,4 за наявності хлориду натрію концентрацією 30 г/дм³ для попередження додаткового обводнення шкірної тканини. Із метою випробовування шкірної тканини хутрової овчини [28] після відповідного жирування відбирали зразки з ідентичних симетричних ділянок, що розташовуються на рівних відстанях від хребтової лінії. Контрольними були знежирені та повторно жировані овчини емульсією індустріального масла І-12А концентрацією 10 г/дм³. Ефективність використаних жирувальних композицій шкірної тканини хутрових овчин визначали за фізико-механічними дослідженнями (табл. 4.9).

Таблиця 4.9

Фізико-механічні властивості шкірної тканини хутрових овчин за сферичного деформування

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 шкірної тканини	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 за витрат ЖР концентрацією 10 та 4 г/дм³

Як видно з табл. 4.9, за використання для жирування емульсії естеру з витратами 10 і 4 г/дм³ отримують практично однакові значення опору шкірної тканини заданій деформації. Підвищується її міцність і міцність лицьового шару за витрат у 4 г/дм³ порівняно з емульсією індустріального масла I-12A. При цьому абсолютні значення отриманих величин міцності лицьового шару та навантаження при прориванні шкірної тканини перевищують показники відповідних контрольних зразків на 18,0 %. Найеластичнішою є шкірна тканина овчини, жирована емульсією сульфованого діпропіленгліко-левого естеру. Зменшення витрат індустріального масла I-12A до

4 г/дм³ значно підвищує опір шкірної тканини до розтягування. Механічні показники знижуються за сферичного розтягування шкірної тканини овчин, що особливо стосується міцності лицьового шару.

Про високу жирувальну ефективність емульсій естерів свідчать результати фізико-механічних випробувань шкірної тканини хутрових овчин після їхнього знежирювання органічними розчинниками з подальшим жируванням (табл. 4.10). Знежирювання хутрових овчин супроводжується зниженням межі міцності при розтягуванні та деформаційних властивостей шкірної тканини. За подальшого жирування емульсією естерного типу фізико-механічні показники шкірної тканини не тільки відновлюються, а й помітно зростають.

Таблиця 4.10

Фізико-механічні властивості шкірної тканини хутрової овчини за одновісного деформавання

Показник	Овчини, повторно жировані емульсією			
	ДЕГЕ	ДПГЕ	ДПГЕС	I-12A
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

Однак це менше стосується деформаційних характеристик. Найбільше зміцнення шкірної тканини овчин і поліпшення її еластичних властивостей спостерігається за використання емульсії сульфованого естеру після знежирювання.

Отже, використання досліджених діетилен- та діпропіленгліколевих естерів для жирування шкірної тканини хутрових овчин після знежирювання дає змогу не лише відновити її фізико-механічні показники, а й зміцнити структуру за зменшення в 2,5 рази витрат жирових речовин. Цей ефект підсилюється при використанні сульфованого діпропіленгліколевого естеру, який сприяє підвищенню як межі міцності при розтягуванні шкірної тканини на 40–50 %, так і її еластичності. Водночас він запобігає сухості та усадці шкірної тканини хутрових шкурок, особливо тих, які здатні до розтріскування лицьового шару, тому емульсії досліджених естерів рекомендують для подальшого дослідження в суміщених процесах пікелювання-дублення-жирування хутрової сировини.

Для розроблення досконалішої ресурсоенергозбережної технології дублення-жирування овчини хутрової запропоновано замість багатокomпонентних жирувальних композицій використовувати електролітостійкий сульфований діпропіленгліколевий естер [29]. Основними параметрами досліджуваного процесу є концентрації хлориду натрію, суміші органічної та мінеральної кислот, хромового дубителя з початковою основністю 35–40 %, жирової речовини в емульсії за постійних РК і pH середовища. Оскільки кислотно-сольове оброблення — підготовчий етап структури хутрової овчини до дублення, що зневоднює її та в подальшому впливає на основність ОСХ, то ці параметри фіксують на рівні технологічних вимог. У процесі розроблення такої технології використано математичне моделювання досліджуваного процесу й багатокритеріальну оптимізацію [30].

Чинниками, які значно впливають на процес дублення-жирування, прийнято вважати концентрації хромового дубителя зазначеної початкової основності — X_1 , г/дм³ Cr_2O_3 і ДПГАС — X_2 , г/дм³ ЖР, а також pH -середовища на другій стадії дублення — X_3 , оскільки його значення сильно впливає

на фізико-механічні властивості хутрової овчини. При цьому попередні дослідження емульсійного жирування гліколевыми естерами у процесі пікелювання-дублення [31–33] дають змогу значення чинників X_1 , X_2 , X_3 варіювати на двох рівнях із відповідним інтервалом 0,5, 1,0, 0,25, а центр плану розташувати у 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 приблизно 60 % жирів.

У розробленому способі дублення-жирування сполуки хрому (III) використані в аніонній початковій формі. Оскільки конкурентоспроможність технології та її екологічна чистота залежать не лише від витрати хімічних матеріалів за відповідної виробничої якості хутра, а й від ефективності їхнього використання, то за вихідні змінні прийнято: температуру зварювання напівфабрикату — y_1 , °С; 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 4,9 МПа — y_5 , %.

Вивчення кінетики поглинання (II) жирових речовин за рН 6,8–7,4 та температури приблизно 40 °С дубленою шкірною тканиною напівтонкорунних овчин з емульсій ДПГЕС і ДПГЕ порівняно з емульсією індустріального масла І-12А (табл. 4.11) з використанням F -відношення [30] дало змогу отримати математичні моделі процесу жирування:

$$P_1 = 79,1 \tau_1 + 50,59 \tau_1^2 - 36,69 \tau_1^3; \quad (4.7)$$

$$P_2 = 50,3 \tau_2 + 20,56 \tau_2^2 - 17,2 \tau_2^3 + 2,58 \tau_2^4; \quad (4.8)$$

$$P_3 = 50,88 \tau_3 - 10,44 \tau_3^2 + 0,69 \tau_3^3. \quad (4.9)$$

Таблиця 4.11

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. Індекси 1–3 відповідно вказують на емульсії ДПГЕС, ДПГЕ, І-12А

Отримані аналітичні залежності за максимальним значенням *F*-відношення при мінімальному значенні залишкових дисперсій указують на високий ступінь їхньої адекватності реальному процесу поглинання жирових речовин. Наведені значення поглинання ЖР овчинами свідчать про потребу різної тривалості їхнього контакту τ з відповідними емульсіями і активніше поглинання шкірною тканиною овчин ЖР діпропіленгліколевих естерів порівняно з індустріальним маслом І-12А.

Як видно з наведених рівнянь (4.7)–(4.9), шкірна тканина овчин найефективніше поглинає жирові речовини з емульсії ДПГЕС, повільніше з ДПГЕ та найменше — з емульсії індустріального масла І-12А. За допомогою моделей процесу жи-

рування розраховують кількість аналізованих поглинутих ЖР протягом визначеного часу. Так, якщо τ прийняти рівним одній годині, то сульфований та нессульфований діпропіленгліколеві естери відповідно будуть сорбуватися мікропористою шкірною тканиною дублених овчин в 2,30 та 1,65 разів у більшій кількості щодо індустриального масла I-12A, причому з часом ця різниця збільшуватиметься.

Залежність поглинання від його тривалості підтверджує природа використовуваних матеріалів, стійкість жирових емульсій і характер їхньої взаємодії з дубленою шкірною тканиною. Насамперед вищий ступінь дисперсності та електролітостійких естерів сприяє їхній дифузії в міжультраструктурні проміжки й рівномірному розподілу, а наявність полярних груп — їхньому фіксуванню з утворенням водневих та йонних зв'язків, на відміну від тільки дисперсійних зв'язків індустриального масла I-12A.

Варто зазначити, що діпропіленгліколеві естери відпрацьовуються набагато глибше і поглинаються дубленою шкірною тканиною овчин за рН 6,8–7,4 та температури приблизно 40 °С у 2,0–3,3 разів швидше порівняно з емульсією індустриального масла I-12A, яка навіть у разі попередньо сформованої мікропористої структури шкірної тканини поглинається тільки на 80%. Тож завдяки прискореному втричі та ефективнішому поглинанню з відпрацюванням понад 96,0% диігліколеві естери змішаних аліфатичних і нафтоєвих кислот доцільно використовувати у процесі дублення-жирування хутрових овчин, при цьому їхня початкова концентрація може бути зниженою вдвічі порівняно з емульсією індустриального масла I-12A.

Для отримання математичного опису процесу дублення-жирування хутрової овчини використано ЦКРП Бокса-Хантера (табл. 2.2).

Таблиця 4.12

**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 4.12

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

Експериментальні дані, представлені у табл. 4.12, оброблені на ЕОМ за програмою сайту <http://mnk-online.narod.ru>. Отримано адекватні нелінійні математичні моделі:

$$\hat{y}_1 = 75,15868 + 7,554527x_1 + 3,286234x_3 - 2,516605x_1^2 - 1,453674x_3^2; \quad (4.10)$$

$$\hat{y}_2 = 6,899538 \times 10^{-2} + 0,1063848x_1 - 5,273804 \times 10^{-2}x_3 - 0,03125x_1x_3 + 5,065681 \times 10^{-2}x_1^2 + 9,911359 \times 10^{-3}x_2^2 + 3,471295 \times 10^{-2}x_3^2; \quad (4.11)$$

$$\hat{y}_3 = 4,489408 \times 10^{-2} - 5,056871 \times 10^{-2}x_1 + 0,1235635x_2 +$$

$$+ 2,230887 \times 10^{-2} x_3 + 7,507578 \times 10^{-2} x_1^2 + 7,153273 \times 10^{-2} x_2^2 + 5,985676 \times 10^{-3} x_3^2; \quad (4.12)$$

$$\hat{y}_4 = 14,503 + 0,5197583 x_2 + 0,4224321 x_3 - 0,8041492 x_1^2 - 0,3435463 x_3^2; \quad (4.13)$$

$$\hat{y}_5 = 44,289 + 2,717519 x_1 + 4,394348 x_2 - 2,547491 x_3 - 8,983685 x_1^2 - 2,960438 x_2^2 - 1,011742 x_3^2. \quad (4.14)$$

Ступінь впливу чинників на вихідні змінні, які характеризують процес дублення-жирування хутрових овчин, визначали аналогічно аналізу отриманих раніше рівнянь (2.2)–(2.4). На основі рівнянь (4.10)–(4.14) отримано графічні залежності. Зокрема, ступінь їхнього впливу на концентрацію Cr_2O_3 у відпрацьованому технологічному розчині в зоні мінімуму й максимуму, наведено на рис. 4.3. Як видно з аналізування рисунка та інших аналогічних залежностей, на вихідні змінні, окрім y_3 , в обох зонах найбільше впливає концентрація ОСХ із початковою основністю 35–40 %, а на вміст ЖР

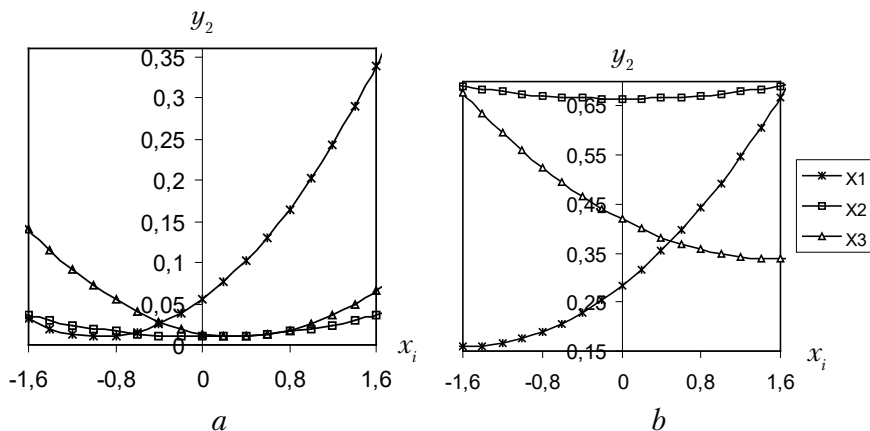


Рис. 4.3. Ранжування чинників за ступенем впливу на вихідну змінну y_2 в зоні мінімуму (a) і максимуму (b)

у відпрацьованому розчині цей вплив у 1,5–1,6 разу слабший порівняно з початковою концентрацією діпропіленгліколевого сульфованого естеру. Концентрація Cr_2O_3 у відпрацьованому розчині залежить від його початкової концентрації та значення pH середовища на другій стадії дублення. До того ж вплив концентрації Cr_2O_3 у зоні максимуму щодо значення pH середовища зменшується в 1,6 разу порівняно з впливом у зоні мінімуму, а початкова концентрація ДПГЕС майже не впливає. Аналогічним чином, але в протилежному напрямку, чинники впливають на температуру зварювання.

На фізико-механічні властивості шкірної тканини здійснюють значний вплив усі чинники, які аналізують, причому вплив концентрації Cr_2O_3 на межу міцності за розтягування шкірної тканини тільки у 1,25 рази перебільшує вплив в обох зонах і однаковою мірою як концентрації ДПГЕС, так і pH середовища на другій стадії дублення. Видовження повне шкірної тканини за напруженості 4,9 МПа дуже залежить від початкової концентрації Cr_2O_3 , яка за впливом на видовження шкірної тканини у 1,6 разу перевищує вплив початкової концентрації жиру та в 3,0 рази показника pH на другій стадії дублення.

Значне перевищення впливу початкової концентрації Cr_2O_3 на видовження порівняно з чинником pH середовища другої стадії вказує на його наближене значення до оптимуму, що узгоджується з механізмом стабілізації колагену. Підвищення початкової концентрації Cr_2O_3 і pH середовища на другій стадії дублення сприятиме надлишковому утворенню зв'язків третього типу, тобто відкладанню хромового дубителя на поверхні ультраструктурних елементів шкірної тканини та їхньому перетворенню на жорсткіші волокна структури, що може знижувати виробничі та споживчі властивості хутра.

Після табулювання квазіоднофакторних залежностей загального виду (2.5) для кожного з чинників за фіксування

інших змінних на рівнях $\pm 1,68$ і в центрі плану з рівнянь (4.10)–(4.14) отримані графічні інтерпретації результатів дослідження, які, зокрема, для концентрації Cr_2O_3 у відпрацьованому технологічному розчині, наведені на рис. 4.4.

Як видно з рисунка, зниження початкової концентрації хромового дубителя з початковою основністю 35–40% за $x_2 = x_3 = -1,68$ призводить до зменшення концентрації Cr_2O_3 у відпрацьованому розчині. Чинник x_1 потребує проведення експерименту в негативній зоні. У цьому разі під його впливом досягають максимального поглинання хромового дубителя. Перегин цієї кривої вказує на неоднозначність впливу аналізованих факторів на y_2 . Протилежним x_1 є чинник x_3 — значення pH на другій стадії дублення, який за фіксування інших чинників на рівні $-1,68$ найслабше впливає на залишкову концентрацію Cr_2O_3 , а його зменшення супроводжується збільшенням його вмісту у відпрацьованому технологічному розчині. Для чинника x_3 бажано, щоб процес дублення овчин завершувався в позитивній зоні експерименту, і найбільший вплив на вихідну змінну він буде справляти за фіксування інших чинників на рівні $+1,68$. Отже, процес має відбуватися

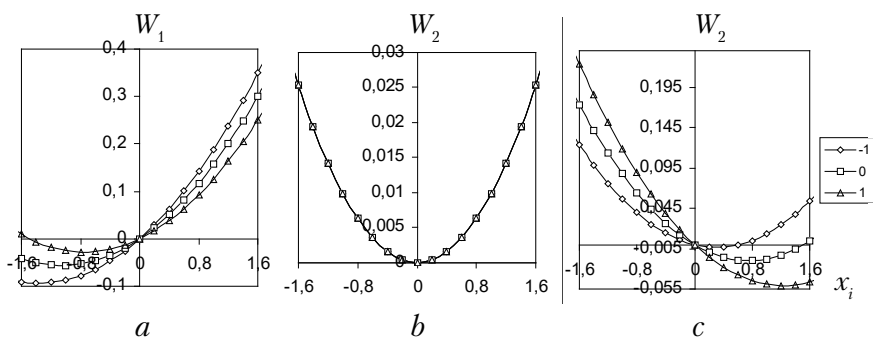


Рис. 4.4. Ступінь впливу на вихідну змінну y_2 факторів x_1 (a), x_2 (b), x_3 (c)

Отже, неоднозначні та часто протилежні впливи чинників на вихідні змінні сильно впливають як на технологічні та споживчі властивості, так і на екологічну безпеку природного середовища, потребують компромісного пошуку зони проведення технологічного процесу дублення-жирування хутрових овчин для його оптимізації.

Пошук оптимальних значень режиму дублення-жирування проводять за допомогою узагальненої функції бажаності [34], складеної за наведеними моделями. Відповідно до такого підходу отримання оптимального вектора управління процесом встановлено обмеження на вихідні змінні, які відповідають найкращому та найгіршому їхньому значенням: $y_1 - 73,0$ і $76,0$ °С, $y_2 - 0,08$ і $0,05$ г/дм³, $y_3 - 0,06$ і $0,04$ г/дм³, $y_4 - 1,39$ та $1,48$ МПа, $y_5 - 42,0$ і $45,0$ %. Оптимальні параметри досліджуваного процесу одержано при знаходженні максимуму узагальненої функції бажаності за методом сканування з точністю пошуку $0,01$ у межах $-1...+1$ для усіх чинників за програмою, наведеною у 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 за $x_3 = 0$, отриману в кодованій формі, представлено на рис. 4.5. Для порівняння визначено вихідні змінні після проведення процесу за сучасною технологією та 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 маловідходну, екологічно орієнтовану технологію дублення-жирування хутрових овчин із використанням сульфованого діпропіленгліколевого естеру. Технологія внаслідок застосування аніонної початкової форми комплексів хрому (III) і вищої порівняно з індустріальним маслом I-12A дисперсності частинок емульсії дає

змогу порівняно з сучасною технологією зменшити витрати хромового дубителя на 33%, а жирових речовин — у 2,5 рази без використання поверхнево-активної речовини та скипида-ру. При цьому вироблені овчини відповідають Державному стандарту України і досягають практично повного поглинання хромового дубителя та жирових речовин із технологічного розчину.

4.2.2. Дублення-жирування хутрового кроля

Результати розроблення маловідходної технології дублення-жирування хутрової овчини з використанням у процесі дублення діпропіленгліколевого сульфованого естеру [32, 35] сприяли винайденню технології аніонно-катионного дублення шкірок кроля. Технологія оброблення хутрової сировини зі щільною структурою шкірної тканини передбачає зміну концентрації хімічних реагентів у широких межах, залежно від її товщини. Використання в технології оброблення шкірок кроля емульсії жирових матеріалів з активними групами та зміна режиму перетворення аніонного ОСХ на розчинний стан дає змогу значно скоротити витрату реагентів і тривалість оброблення за маловідхідною технологією. При цьому шкірки кроля товщиною шкірної тканини до 0,7 мм обробляють за суміщеним варіантом пікелювання-дублення-жирування без використання алюмінієво-калієвого галуна.

Електролітостійку жирувальну емульсію ДПГЕС додають у кислотну-сольовий розчин через одну годину від початку пікелювання. Тіосульфат натрію додають відповідно до вимог типової технології залежно від товщини шкірної тканини, мм: до 0,5 — через 4 години, 0,5–0,7–8 годин від початку пікелюван-

ня, а через одну годину одноразово додають у технологічний розчин ОСХ. Через дві години після додавання хромового дубителя за повного профарбування шкірної тканини в ділянці огузка рН технологічної рідини коригують невеликими порціями розчину бікарбонату натрію до значення 3,6–3,8. Дублення триває ще дві години до температури зварювання шкірної тканини, яка дорівнює технологічним вимогам (58–60 °С). Режим переміщення технологічного розчину відповідає вимогам типової технології.

Для шкурок товщиною більш як 0,7 мм пікелювання проводять відповідно до типової технології під час другого відмочування з подальшим пролежуванням протягом 80–90 годин, розтрушуванням, розбиванням та струганням. Дублення здійснюють за наявності 7 г/дм³ електролітостійкої жирової емульсії, інгредієнтами якої, крім діпропіленгліколевого сульфованого естеру, може бути емульсія суміші естерів сульфованого і нессульфованого у співвідношенні три до двох. На початку процесу разом із хлоридом натрію додають тіосульфат натрію та жирувальну емульсію, а через дві години після завантажування шкур — ОСХ. Через п'ять годин 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. Температуру зварювання, яка має відповідати технологічним вимогам, перевіряють через 2–3 години після коригування рН жирувально-дубильного розчину.

Результати дослідження відпрацьованих розчинів, хімічного складу шкірної тканини і стандартизованих властивостей вичинених шкурок хутрового кроля, отриманого за різними варіантами технології (табл. 4.13), свідчать про значні відмінності відповідних показників від зразків хутрового кроля, отриманого за реалізації раніше відомої технології.

Таблиця 4.13

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	$\frac{0,23}{0,52}$	$\frac{0,86}{0,98}$
Уміст 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	61,0	59,0	$\frac{61,0}{63,0}$	$\frac{72,0}{62,0}$
через 12 год.	73,0	72,0	$\frac{75,0}{67,0}$	$\frac{79,0}{66,0}$
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 вичинки хутрового кроля

Значні відмінності спостерігаються за використання концентрації Cr_2O_3 1 г/дм³, що відповідає типовому варіанту оброблення 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 за скорочення технологічного часу дублення-жирування вдвічі порівняно з типовою технологією отримано шкірну тканину з температурою зварювання (після пролежування шкурок кроля протягом 12 год.) на 8°C вищою порівняно з контрольним варіантом технології.

Використання хромового дубителя в аніонній початковій формі з додаванням емульсії діпропіленгліколевого сульфованого естеру чи його суміші з діпропіленгліколевим естером у співвідношенні 3/2 сприяє ефективнішому використанню сполук 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 дослідною і типовою технологіями концентрація Cr_2O_3 у відпрацьованих розчинах у першому разі втричі менше за менших початкових витрат дубителя, а температура зварювання після пролежування на 9°C вища навіть за меншого вмісту Cr_2O_3 у шкірній тканині. Показники межі міцності при розтягуванні ремінців шкірної тканини шкурок в обох випадках практично не відрізняються і відповідають вимогам стандарту.

Отже, використання емульсії діпропіленгліколевого сульфованого естеру його суміші з діетиленгліколевим естером у співвідношенні 3/2 та аніонної початкової форми хромового дубителя уможливорює скорочення вдвічі тривалості процесу дублення. Водночас на 25–37% зменшує початкову концентрацію сполук хрому в технологічних розчинах без використання сполук алюмінію та поверхнево-активної нейоногенної речовини або вдвічі щодо варіанта типової технології, який передбачає використання хромового дубителя двох основностей (5,0 і 35–40%), зменшує вдвічі-втричі навантаження на навколишнє середовище внаслідок значного зниження вмісту оксиду хрому (III) у стічних водах. Завдяки

низці переваг розроблених маловідхідних енергоощадних технологій дублення-жирування хутрових овчин і шкурок кроля вони можуть бути перспективними для оброблення інших видів хутрової сировини.

4.3. Виготовлення хутрового напівфабрикату підвищеної гідротермічної стійкості

Використання в технології фарбування волосяного покриву хутра кислотних барвників та підвищеної температури процесу зумовлює потреба підвищити гідротермічну стійкість шкірної тканини напівфабрикату. Застосування кислотних барвників за порівняно простого та екологічно чистішого методу фарбування порівняно з окислювальними напівпродуктами на практиці дають змогу отримувати яскравіші, світлостійкіші з насиченим забарвленням широкою гамою кольорів і відтінків. Проте в даному разі процес відбувається за вищих температур (55–65 °С). Для цього типова технологія фарбування хутрових шкур передбачає додатковий процес — додублювання напівфабрикату. Так, хутрові овчини додублюють після віджимання, а шкурки кроля — після отримання вичиненого напівфабрикату відповідно за РК 8 і 15 з витратами, г/дм³: ОСХ — 3,5 і 3,0 Cr₂O₃, хлориду натрію — 40,0 і 20,0, карбонату натрію — до 0,5 та і ПАР нейногенного — 0,5.

Після фарбування напівфабрикату проводиться дво-, триразове промивання, причому перше — з використанням ПАР нейногенної в кількості 1,0–2,0 г/дм³ (залежно від кольору). Його закінчують солінням-жируванням з витратами, г/дм³: емульсії індустриального масла І-12А — 11,0, хлориду натрію — 20,0 і скипидару — 0,5. Для зменшення витрат хімічних мате-

ріалів, досягнення їхнього вищого поглинання і скорочення тривалості технологічного процесу розроблено технологію отримання шкірної тканини хутрових шкур із підвищеною гідротермічною стійкістю безпосередньо в процесі дублення.

За цією технологією [60] напівтонкорунні овчини в процесі комбінованого пікелювання-жирування обробляють замість емульсії індустріального масла І-12А концентрацією 11 г/дм³ за типовою технологією за наявності скипидару емульсією ДПГЕС чи ДПГЕ з відповідними витратами 5,0 або 5,5 г/дм³, яка має диспергуючі властивості щодо природних жирових речовин, які залишають у шкірній тканині. У подальшому дубленні в технологічний розчин додають 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. 4.14). Після однієї години оброблення в робочий розчин додають тіосульфат натрію, як і за типовою технологією в кількості 2 г/дм³, а через 1,5–2,0 години, після наскрізного профарбування щільної ділянки шкірної тканини, якою є огузок, невеликими порціями 5% водний розчин карбонату натрію до рН 3,8. Через одну годину дублення після додавання карбонату натрію гідротермічна стійкість шкірної тканини досягає технологічних вимог (90 °С).

Аналогічним чином обробляють шкурки кроля, але у зв'язку зі значним коливанням товщини їхньої шкірної тканини тривалість процесу дублення змінюється відповідно до груп шкурок, рекомендованих типовою технологією. Через це розроблення технології дублення шкурок кроля з підвищеною гідротермічною стійкістю шкірної тканини проводили без її стругання після кислотно-сольового оброблення. На відміну від технології дублення хутрових овчин, оброблення шкурок кроля значно залежить від тривалості пікелювання для різної товщини їхньої шкірної тканини, яке проводять відповідно до типової технології.

Таблиця 4.14

Властивості хутрових шкур аніонно-катионного дублення

Показник	Початкова концентрація оксиду хрому (Ш), г/дм ³									
	2,10	2,30	2,30	2,50	2,90	2,90	1,6+3,0*	2,50	1,5+3,5*	хутрова овчина
Вид сировини	шкура кроля									
Товщина шкірної тканини, мм	1,18	1,18	0,64	1,18	1,18	1,18	0,96	1,80	1,80	1,80
Основність хромового дубителя, %	27	30	37	35	42	35	35	35	35	35
Концентрація Cr_2O_3 , г/дм ³ , 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	—	—
Уміст у шкірній тканині, мас. %, Cr_2O_3 незв'язаних жиркових речовин	2,59	2,89	2,87	2,98	3,28	2,82	2,82	3,12	3,75	10,7
Температура зварювання, °С, після дублення через 12 год. пролежування	82,0	88,0	90,0	91,0	92,0	87,0	87,0	91,0	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	11,0	11,0
Видовження повне при 4,9 МПа, %	29,0	39,0	39,0	37,0	33,0	31,0	48,0	36,0	36,0	36,0
Вихід площі, % площі сирих шкур	79,9	86,7	86,3	87,1	81,1	80,1	85,2	79,0	79,0	79,0

Примітки:

1. Позначення * відповідають концентраціям Cr_2O_3 у двоетапному дубленні шкур за типовою технологією
2. Мас. % наведено у розрахунку на абсолютно суху речовину

Після заданої тривалості технологічного пролежування і розбивання шкурок кроля їх обробляли за витрат 40 г/дм³ хлориду натрію. Витрати тіосульфату натрію збільшували до 4 і 6 г/дм³ відповідно для товщин до 0,7 мм та більше, а розчином карбонату натрію, як і передбачено типовою технологією, рН доводили до 3,9. Емульсії ДПГЕС чи ДПГЕ витрачають у кількості 7 г/дм³ замість емульсії індустріального масла І-12А або однієї із жирових емульсій, які отримують із імпортованих матеріалів Grassan A, Chromopol UFW фірми Trumpler (Німеччина), узятій відповідно в кількості 16,5 чи 10 г/дм³.

Результати випробування шкірної тканини кроля та хутрової овчини, оброблених за технологією [36], наведено у табл. 3.32. З експериментальних даних, отриманих із 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 г/дм³ Cr₂O₃ дають змогу отримати одну й ту саму гідротермічну стійкість шкірної тканини через 12 годин після дублення – 93 °С, що пов'язано з різною початковою основністю комплексів хрому (III), яка відповідає 35 та 42%. При цьому зростає вміст Cr₂O₃ у відпрацьованому розчині. Це зумовлено деяким стеричним ускладненням за дифузії комплексів хрому (III) у щільну структуру шкірної тканини кроля. Очевидно, розмір стабілізованих АКЕА комплексів хрому (III) вже за основності у 42% є таким, що ускладнює їхнє розташування між макромолекулами колагену в товщі шкірної тканини.

Зниження початкової концентрації ОСХ основності 27% у дубильному розчині до 2,1 г/дм³ Cr₂O₃ унеможливорює досягнення потрібної гідротермічної стійкості. Підвищення ж концентрації ОСХ до 2,3 г/дм³ Cr₂O₃ та основності до 30%

дає можливість отримати шкірну тканину кроля з потрібною гідротермічною стійкістю тільки через 12 годин пролежування після дублення. Концентрація ОСХ $2,5 \text{ г/дм}^3 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ і вище за основності 35% дає змогу досягти бажаного результату. Проте при цьому ефективність використання хромового дубителя зменшується, на що вказує зростання його концентрації у відпрацьованому розчині та вмісту Cr_2O_3 у шкірній тканині (понад 3%), що не передбачено Державним стандартом України.

Напівтонкорунна хутрова овчина з меншою щільністю структури шкірної тканини за більшої товщини (1,75–1,85 мм) здатна активніше сорбувати хромові комплекси. Це виражено в досягненні нею достатньої гідротермічної стійкості при початковій концентрації ОСХ у технологічному розчині $2,5 \text{ г/дм}^3 \text{ Cr}_2\text{O}_3$.

Отже, за розробленою технологією при значному скороченні витрат хімічних матеріалів і тривалості процесу дублення отримано шкурки кроля хутрового, що мають гідротермічну стійкість шкірної тканини, достатню для їхнього фарбування кислотними барвниками.

Поряд із гідротермічною стійкістю важливий вплив на фізико-механічні властивості шкірної тканини справляє хімічна природа жирових речовин [29]. 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 типовою технологією, яке слабко утримується у шкірній тканині та у процесі додублювання, як свідчать 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 із шкірною тканиною [29] впливає на зростання межі її міцності

при розтягуванні та видовження повного при 4,9 МПа відповідно на 19,0–25,0 і 19,0–33,0 %. При цьому видовження повне за 4,9 МПа хутрових овчин перевищує цей показник для шкірної тканини кроля більш як на 20 %. У такому разі за одноетапного дублення отримують міцніші та пластичніші хутрові шкурки порівняно з двостадійним процесом за використання емульсії індустриального масла І-12А. Поряд з цим досягають зростання виходу площі хутрових шкурок, що пояснюється рівномірним розподілом жирових речовин у структурі та зменшенням її агломерації у процесі видалення вологи із товщі шкірної тканини. АКЕА, що вводять у процесі дублення, частково екранує активні центри колагену і стабілізує діядерні комплекси хрому (III) [37], сприяючи оптимальному структуруванню шкірної тканини у процесі аніонно-катіонного дублення.

Отже, розроблена одностадійна ресурсоенергозбережна технологія дублення та жирування хутрових шкур з використанням хромового дубителя аніонного початкового типу і алкілкарбоксі-етаноламінів як стабілізаторів основного сульфату хрому та процесу дублення і пластифікаторів шкірної тканини, а також діпропілен-гліколевих естерів як пластифікаційно-жирувальних реагентів, характеризується значним зменшенням витрат хімічних матеріалів. Зокрема, вилученням із технологічного процесу алюмо-калієвого галуну та скороченням витрат основного сульфату хрому і жирувальних речовин відповідно у 1,8 та більш як удвічі при скороченні майже втричі тривалості процесу порівняно з типовою технологією двоетапного дублення–жирування. Хутрові шкурки, отримані за розробленою технологією за витрат 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.

4.4. Гідрофобізація шубної овчини

При гідрофобізації шкірної тканини шубної овчини і велюру [38–40] використовують алкенмалеїнову композицію, яку наносять методом розпилення. Завдяки гідрофільному характеру поверхні волокнистої структури шкірна тканина хутряних виробів відносно швидко поглинає вологу. При цьому погіршуються санітарно-гігієнічні, теплозахисні та інші споживчі властивості, а також формостійкість. Після висушування вони дають усадку, зростає жорсткість шкірної тканини, знижуються фізико-механічні показники.

Як свідчать отримані дані (табл. 4.15), пористість шкірної тканини шубної овчини змінюється екстремально залежно від витрат алкенмалеїнової композиції, досягаючи при цьому 74 %, що на 30 % перевищує відповідний показник шкірної тканини хутра, отриманого за типовою технологією.

Так, дослідна шубна овчина зберігає загальну (відкриту та закриту) високорозвинену пористість зі значними дифузійними і сорбційними властивостями. Підвищення пористості, яке спостерігається після гідрофобізації, спричинене частковим зниженням взаємодії між гідрофільними ділянками, які модифіковані молекулами гідрофобізатора, під час видалення вологи та збільшенням унаслідок цього міжструктурних відстаней. Надмірна витрата алкенмалеїнової композиції призводить до її відкладання у порах, через що цей показник зменшується. Повітропроникність, за якою визначають відкриту пористість, також змінюється аналогічно пористості, тобто алкенмалеїнова композиція дає змогу забезпечити отримання шубної овчини з максимальним об'ємом відкритих пор.

Про високий ступінь гідрофобізації поверхні шкірної тканини, отриманої розробленим способом, можуть свідчити високі значення крайового кута її змочування. Характер зміни

Таблиця 4.15

Фізико-хімічні показники шубної овчини

Показник	Витрата, г/дм ²							
	алкенмалеїнової композиції						емуль- сії 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 від- носна, 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	13,8
Усмоктування краплі води, хв.	54	90	94	90	54	53	0,5	
Крайовий кут змочуван- ня, град., через хв.:	1	140	142	140	139	139	137	—
	30	119	123	130	120	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	36,0
Водопромокання в дина- мічних 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	160	180	180	270
Пористість, %	67	71	74	70	66	60	57	

тривалості всмоктування краплі води зі збільшенням витрати алкенмалеїнової композиції можна пояснити особливістю гідрофобізації поверхні напівфабрикату. Колагенові волокна

укриваються гідрофобізатором, і знижується їхня здатність до поглинання води внаслідок підвищеного поверхневого натягу. Зниження гідрофобних властивостей ворсової поверхні може зумовлювати переорієнтація молекул гідрофобізатора. У результаті підвищення ступеня гідрофобізації ефект поглинання води шкірною тканиною овчини зменшується до витрати алкенмалеїнової композиції $0,3-0,6$ г/дм², а потім залишається практично незмінним. Під час дії механічних деформацій на зразок шубної овчини тривалість водопомокання зростає до певної межі, що свідчить про підвищення опору дифузії води у 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 алкенмалеїнової композиції на фізико-механічні властивості шкірної тканини хутра (табл. 4.16). За збільшеної концентрації гідрофобізуючої композиції спостерігають підсилюючий і орієнтаційний впливи сорбованих молекул модифікатора на структуру. Це 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. Водночас відносно залишкове видовження проявляє подібну залежність.

Порівняльний аналіз фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей дослідної шубної овчини та отриманої за

типовою технологією вказує на суттєву перевагу розробленої технології завдяки використанню синтезованої композиції на основі α -алкенів, полімеризованих із малеїновим ангідридом. На відміну від типової технології, яка передбачає використання інертного жирувального матеріалу з поверхнево-активною нейоногенною речовиною Prevocel W-OFP-100 фірми BASF (Німеччина), розроблена композиція активно взаємодіє з волокнами дерми. Це забезпечує пластифікаційну дію на структуру і оптимальне поєднання гідрофільності колагену шкірної тканини, її пористості з наданням водовідштовхувального ефекту.

Таблиця 4.16

Фізико-механічні показники шубної овчини

Показник	Витрата, г/дм ²							За стандартом	
	алкенмалеїнової 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 відносне, %, при розриві залишкове	62,0 15,0	74,0 18,0	86,0 19,0	82,0 19,0	79,0 21,0	70,0 23,0	58,0 16,0	— —	

Отже, значно підвищені споживчі властивості шубної овчини дають підстави вилучити формування плівкового покриття на поверхні шкірної тканини для виготовлення нагольних виробів. Використання розробленої композиції

для гідрофобізації ворсової шкіри, хутрового велюру, шубної овчини та виробів з них, яка містить полімеризат α -алкенів з малеїновим ангідридом, дає можливість отримувати хутровий матеріал, що має на 30 % вищу пористість, у 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 оброблення шубної овчини. Винайдена технологія її оброблення дає змогу ефективно використовувати технологію гідрофобізації замість трудо- та матеріаломісткого напаланового покриття й експлуатувати вироби в жорстких атмосферних умовах без замаслювання поверхні.

Література

1. Danylkovych A. Use of electrochemically activated aqueous solutions in the manufacture of fur materials / A. Danylkovych, V. Lishchuk, O. Romanyuk // SpringerPlus, 2016, 5: 214; P. 1–11.

2. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів [у 2 ч.]: монографія, Ч. I / за ред. А. Г. Данилковича. — К.: Фенікс, 2011. — 437, [3] с.

3. Прилуцкий В. И. Электрически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия / В. И. Прилуцкий, В. М. Бахир. — М.: ВНИИИМТ, 1997. — 244 с.

4. Lee M. Y. Electrolyzed-reduced water protects against oxidative damage to DNA, RNA, and protein / M. Y. Lee, Y. K. Kim, K. K. Ryoo [et al.] // Appl. Biochem. Biotechnol. — 2006. — V. 135(2). — P. 133–144.

5. Fidaleo M. Electrodialysis applications in the food industry / M. Fidaleo, M. Moresi // Advances in Food and Nutrition Research. — 2006. — V. 51. — P. 265–360.

6. Теоретические основы электрохимической обработки водных растворов / [Плутахин Г. А., Аидер Мохаммед, Кощаев А. Г., Гнатко Е. Н.] // Научный журнал Кубанского гос. Аграрного унив. — 2013. — № 92(08) [электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2013/08/pdf/35.pdf>. — С. 1–25.

7. Kim C. Roles of oxidation-reduction potential in electrolyzed oxidizing and chemically modified water for the inactivation of food-related pathogens / C. Kim, Y. C. Hung, R. E. Brackett // Journal of Food Protection. — 2000. — V. 63. — P. 19–24.

8. Hsu S. Y. Effects of storage conditions on chemical and physical properties of electrolyzed oxidizing water / S. Y. Hsu, H. Y. Kao // Journal of Food Engineering. — 2004. — V. 65(3). — P. 465–471.

9. Shirahata S. Advanced research on the health benefit of reduced water / S. Shirahata, T. Hamasaki, K. Teruya // Trends in Food Science & Technology. — 2012. — V. 23(2). — P. 124–131.

10. The antimicrobial mechanism of electrochemically activated water against *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli* as determined

by SDS-PAGE analysis / T. E. Cloete, M. S. Thantsha, M. R. Maluleke, R. Kirkpatrick // Journal of Applied Microbiology. — 2009. — V. 107. — № 2. — P. 379–384.

11. Evaluation of the efficacy of electrochemically activated solutions against nosocomial pathogens and bacterial endospores / [G. M. Robinson, S. W.-H. Lee, V. C. Salisbury and D. M. Reynolds] // Letters in Applied Microbiology. — 2009. — V. 50. — Issue 3. — P. 289–294.

12. Биотестирование электрохимически активированной воды / [В. В. Гончарук, В. А. Багрий, В. В. Архипчук, Р. Д. Чеботарьев] // Химия и технология воды. — 2005. — № 4. — С. 399–411.

13. Кашковський В. І. Застосування активованої води в процесі кислотного гідролізування рослинних відходів з високим вмістом пентозанів / В. І. Кашковський, Д. С. Каменських; Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. — 2012 [електронний ресурс]. — Режим доступу: <http://waste.ua/eco/2012/biomass/hydrolysis/>

14. Пат. № 49551 Україна. Спосіб одержання питної і лікувальної води / Апуховський А. Й., Крутов В. Д., Косінов Б. Д.; заявл. 25.12.2001; опубл. 16.09.2002, Бюл. № 9.

15. Пат. № 16933 Україна. Пристрій для одержання кремнієвої води / Потапенко С. І., Костюк О. М., Костюк І. О., Марінченко В. О.; заявл. 17.07.2006; опубл. 15.12.2006, Бюл. № 12.

16. Пат. На КМ № 60836 Україна. Спосіб відмочування хутрової сировини / Савченко Г. В., Злотенко Б. М., Матвієнко О. А. та ін.; заявл. 27.12.2010; опубл. 25.06.2011, Бюл. № 12.

17. Пат. На КМ № 75108 Україна. Спосіб обробки хутрової сировини / Стаценко Д. В., Романюк О. О., Скідан В. В. Та ін.; заявл. 06.04.2012; опубл. 26.11.2012, Бюл. № 22.

18. Пат. На КМ № 86367 Україна. Спосіб обробки хутрової сировини / Романюк О. О., Скідан В. В., Цимбаленко О. П. та ін.; заявл. 09.07.2013; опубл. 25.12.2013, Бюл. № 24.

19. Данилкович А. Г. Сучасне виробництво хутра / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук, Л. В. Стрембулевич. — К.: Фенікс, 2015. — 320 с.

20. Данилкович А. Г. Аналітичний контроль в виробництві шкіри і меха / А. Г. Данилкович, В. И Чурсин. — М.: ИНФРА-М, 2016. — 176 с.

21. ГОСТ 12133–86. Шкурки нутрии выделанные. Технические условия. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. — 9 с.

22. Обработка шубной и меховой овчины / Е. А. Симонов, Н. В. Пучкова, Б. С. Григорьев, В. М. Решетов. — М.: Лёгкая и пищевая пром-сть, 1983. — 183, [1] с.

23. Технология обработки меховых овчин / Утвержд. А. А. Бирюков. — М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1988. — 200 с.

24. 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.

25. 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.

26. 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.

27. Новик Ф. С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлических систем [Текст] / Новик Ф. С. — М.: Металлургия, 1985. — 256 с.

28. Гаджиев Т. Э. Применение жирующих веществ сложноэфирного типа для обработки меховой овчины / Т. Э. Гаджиев, А. Г. Данилкович, Б. С. Григорьев // Известия ВУЗов ТЛП. — 1988. — № 2. — С. 64–67.

29. Данилкович А. Г. Взаємодія складних змішаних ефірів аліфатичних і нафтоєвих кислот з колагеном та кератином / А. Г. Данилкович // Проблеми лёгкой и текстильной пром-сти Украины. — 1999. — № 2. — С. 59–63.

30. Данилкович А. Г. Розробка технології дублення-жирування хутрової овчини та її багатокритеріальна оптимізація / А. Г. Данилкович, О. В. Василюк // Проблеми лёгк. и текст. пром-сти Украины. — 2000. — № 3. — С. 82–84.

31. Данилкович А. Г. Розробка технології дублення-жирування хутрової овчини та її багатокритеріальна оптимізація / А. Г. Данилкович, О. В. Василюк // Проблеми лёгк. и текст. пром-сти Украины. — 2000. — № 3. — С. 82–84.

32. 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.

33. Пат. № 36805А Україна. Спосіб дублення хутрових шкур / Данилкович А. Г., Сідляр Ю. Р.; заявл. 10.02.2000; опубл. 16.04.01, Бюл. № 3.

34. Ахназарова С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. пособие, 2 изд. — [Текст] / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. — М.: Высш. Школа, 1985. — 320 с.

35. 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.

36. Пат. № 36806 А Україна. Спосіб обробки хутрових шкур / Данилкович А. Г., Сідляр Ю. Р.; заявл. 10.02.2000; опубл. 16.04.01, Бюл. № 3.

37. Данилкович А. Г. Взаємодія алквскарбокситаноламінів з колагеном в присутності сполук хромсу (III) / А. Г. Данилкович // Вісник технол. унів. «Поділля». — 2000. — № 1. — С. 6–65.

38. 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.

39. 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 націон. техніч. ун-т. — 2011. — вип. 3. — с. 73–78.

40. 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.

Питання для самоконтролю

1. Особливості технологій оброблення хутрової сировини.
2. Відмочування прісно-сухої сировини з використанням активованої води.
3. Оцінювання фізико-хімічних показників і властивостей сировини після її відмочування із застосуванням активованої води.
4. Фізико-хімічні властивості шкурок нутрії після їхнього оброблення активованою водою.
5. Фізико-хімічні характеристики шкурок хутрового кроля після їхнього відмочування активованою водою.
6. Дублення-жирування хутрового напівфабрикату.
7. Дублення-жирування хутрової овчини.
8. Використання композиції діетиленгліколевого естеру без додавання індустріального масла I-12A у процесі жирування хутрових шкурок.
9. Фізико-хімічні властивості шкірної тканини хутрових овчин за їхнього сферичного деформування.
10. Фізико-хімічні параметри шкірної тканини хутрової овчини за їхнього одновісного деформування.
11. Використання дігліколевих естерів змішаних аліфатичних і нафтових кислот у процесі дублення-жирування хутрових овчин.
12. Одностадійна ресурсозбережна технологія дублення і жирування хутрових овчин із використанням хромового дубителя аніонного початкового типу та алкілкарбокситаноламінів як модифікаторів ОСХ.
13. Дублення-жирування шкурок хутрового кроля.
14. Властивості шкурок хутрового кроля аніонно-катіонного дублення.
15. Виготовлення хутрового напівфабрикату підвищеної гідротермічної стійкості.
16. Властивості хутрових шкурок аніонно-катіонного дублення.
17. Гідрофобізація шубної овчини.

5. ЕКОЛОГО-ЕКОНОМІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ХУТРА І ШКІРИ

Сучасний стан, економічна ефективність і екологічна безпека промислового виробництва України, зокрема підприємств легкої промисловості, набувають особливої актуальності. Це стосується передовсім виробництв, які передбачають застосування широкого асортименту та великих обсягів екологічно шкідливих матеріалів. Одним з основних напрямів розв'язання проблем в еколого-економічній сфері є формування збалансованої системи природокористування та екологізація технологій у промисловості [1].

Еколого-економічне оцінювання сучасних технологій виробництва хутра і шкіри має важливе значення в умовах переходу економіки України до сталого розвитку. Оскільки оцінювання є базою як для обґрунтування й відбору інноваційних проектів з урахуванням рівня стратегічної важливості економічних, екологічних та соціальних питань, так і для еколого-орієнтованого розвитку відповідних галузей промисловості на основі ресурсощадності та зниження негативного впливу на довкілля. Для цього необхідно використовувати сучасні методи розв'язання виробничих і управлінських завдань на основі ефективного використання ресурсовиробничого потенціалу шляхом упровадження інноваційних природо-, енерго-, ресурсозберігаючих, безвідходних (або маловідходних) технологій, екологобезпечної організації виробничих процесів і технічного переоснащення виробництва.

5.1. Методологічні засади еколого-орієнтованого розвитку хутового та шкіряного виробництва

В умовах відчутного дефіциту всіх видів ресурсів, насамперед інвестиційних екологічного спрямування, можливістю радикального розв'язання екологічних проблем є перетворення екологічних виробів та послуг на товар, ефективний для національної економіки. За такого методу вирішення питань поєднуються три групи цілей: підвищення експортного потенціалу виробничого комплексу України за рахунок перспективної групи екологічних товарів і послуг; розв'язання екологічних проблем у державі шляхом використання екологічно спрямованих технологій виробництва нового покоління; вирішення питань матеріального та енергетичного забезпечення головним чином завдяки значному зменшенню потреби у відповідних ресурсах.

У 70-ті роки минулого століття постала проблема глобальних екологічних викидів, яку визначили члени Римського клубу. Надалі над нею працювали науковці всього світу, вона відобразилася на екологічній політиці урядів багатьох держав, зокрема й України. Тож вибір екологічного напрямку розвитку української економіки зумовлений низкою причин, таких як [2]:

- екологічні проблеми в сучасному світі як чинник, що найбільше турбує країни з різним рівнем розвитку, потреба в екологічних товарах і послугах, що найближчим часом зростатиме;
- транскордонний характер екологічних проблем, що дає змогу державам зайняти провідні позиції в міжнародних екологічних програмах;
- екологічно орієнтоване вдосконалення виробничих систем, особливо завдяки зменшенню енергоємності

та матеріалоемності одиниці продукції, що може стати значним резервом інвестиційних засобів, використовуваним для розвитку перспективних напрямів економіки і подальшого підвищення економічної ефективності;

- виробництво екологічно орієнтованих товарів та послуг — це сфера виробництва, яка спирається на потужний науковий потенціал України;
- екологізація економіки, випуск продукції екологічного призначення як міжнародно визнана благородна мета, на реалізацію якої можуть спрямовувати кошти міжнародні фонди економічно розвинених країн;
- підготовленість міжнародної громадськості до сприйняття екологічних товарів.

Кабінет Міністрів України розпорядженням від 17 жовтня 2007 року схвалив Концепцію національної екологічної політики на період до 2020 року (далі — Концепція) [3]. Її основна мета полягає в стабілізації та поліпшенні екологічного стану території України шляхом утвердження національної екологічної політики як інтегрованого чинника соціально-економічного розвитку держави для забезпечення переходу до сталого (екологічно збалансованого) розвитку та впровадження екологічно збалансованої системи природокористування. Головними принципами, на яких ґрунтується національна екологічна політика, Концепція проголошує: рівноправності трьох складових розвитку держави (економічної, екологічної, соціальної); екологічної відповідальності; попередження або запобігання екологічних ризиків; інтеграції екологічної складової в секторальні політики; «Забруднювач та користувач платять повну ціну»; міжсекторального партнерства та залучення до реалізації політики широкого кола зацікавлених сторін.

Складовою Концепції є положення про Державну еколого-економічну програму впровадження чистого виробництва, реалізацією якої передбачено вирішення першочергових завдань, серед яких: підготовка спеціалістів у сфері екологічного менеджменту, систем управління якістю і в царині охорони навколишнього середовища на виробництві та у сфері обслуговування, здійснення демонстраційних проектів, а також у міжнародному співробітництві. Фінансову підтримку державної політики в цій сфері передбачено здійснювати за рахунок бюджетних асигнувань, відррахувань підприємств й організацій, фондів охорони навколишнього природного середовища, інвестиційних ресурсів, проектів міжнародної допомоги тощо.

Методологічні положення та розроблення методики оцінювання ефективності економіко-екологічної діяльності підприємств шкіряної промисловості на прикладі відмочувально-зольних процесів шкіряного виробництва ПАТ «Чинбар» наведено в цьому підрозділі. Як свідчать дослідження, для екологізації виробництва в хутровій і шкіряній промисловості необхідно вдосконалити:

- систему показників, які задовольнятимуть інформаційні потреби на всіх рівнях користувачів у якісній та достовірній інформації про становище екологічних складових розвитку економіки;
- методики еколого-економічного оцінювання застосовуваних технологій, їхню відповідність вимогам «чистого виробництва» і готовність до реалізації програм його екологізації;
- систему екологічного моніторингу та регулювання еколого-безпечної діяльності суб'єктів господарювання в усіх сферах (екологічній, економічній, соціальній і духовній);

- систему підготовки спеціалістів з аудиту, моніторингу, експертизи та управління еколого-безпечною діяльністю суб'єктів господарювання;
- механізм екологічного регулювання, який перебуває на стадії формування, основними інструментами якого залишаються регулятори, що обмежують природоруйнівну діяльність товаровиробників, а не спонукають їх до впровадження інноваційних еколого-безпечних способів ведення господарства, упровадження інноваційних еколого-орієнтованих технологій.

Отже, нині перед кожним хутровим та шкіряним підприємством постає завдання — змінити комплекс технологічних процесів так, щоб уникнути чи мінімізувати негативний вплив на довкілля завдяки використанню сучасних досягнень у сферах науки, техніки, технологій і прийняття ефективних управлінських рішень. Для цього потрібні не лише значні зусилля та матеріальні витрати, а й воля, бажання та певні екологічні знання керівників, інженерно-технічного персоналу та працівників на підприємствах усіх форм власності, підвищення екологічної свідомості населення.

На сучасному етапі для попередження екологічних наслідків людської діяльності необхідні нові підходи до стратегії розвитку промислових підприємств, методологія формування яких ґрунтувалась би на одному з головних принципів сталого розвитку — еколого-економічній збалансованості. Водночас удосконалення використання і відтворення природного потенціалу відбувається завдяки екологізації суспільного виробництва, що є комплексною системою заходів організаційно-правового, економічного, технологічного характеру, спрямованою на забезпечення природоохоронних властивостей економічних процесів.

Аналіз теоретичних підходів до розв'язання проблем еколого-економічного оцінювання технологій виробництва [4] свід-

чить, що дослідження в цьому напрямі присвячені питанням економічної ефективності інноваційних проектів екологічної спрямованості; формуванню системи показників-індикаторів для діагностування економіко-екологічної безпеки господарських систем, показників комплексного впливу як окремо взятих підприємств, так і їхньої сукупності на екологічний стан певної території, еколого-економічного рівня технологій (операцій, процесів); удосконаленню методів аналізування проектів із позиції їхнього впливу на довкілля тощо. Вони вказують на те, що у зв'язку з наявністю технологій, які спричиняють негативний вплив на довкілля та характеризуються високим рівнем ресурсоемності, в умовах переходу до сталого розвитку необхідно розробити новітній методичний підхід до оцінювання застосовуваних і перспективних технологій виробництва, формування системи показників, а також удосконалення методик оцінювання національного та регіонального екологічного стану, пов'язаного з процесами реструктуризації як промисловості, так й інших галузей економіки України.

Потреба в оцінюванні впливу на навколишнє природне середовище (НПС) виникає при проектуванні, будівництві, реконструкції, розміщенні, запровадженні в дію, експлуатації підприємств, споруд та об'єктів, аналізуванні наявних й обґрунтуванні нових технологій виробництва тощо. При цьому постає питання формування системи показників, за якими оцінюватимуть вплив господарської діяльності на навколишнє природне середовище. Поряд зі стандартними показниками інвестиційного аналізу, а також тими, які оцінюють пов'язані із реалізацією проектів екологічні ризики, вигоди та витрати, актуальним є завдання пошуку індикаторів, які більш повно враховували би специфіку технологій виробництва в різних галузях промисловості та природоохоронних інвестиційних проектів.

У світовій практиці для оцінювання системи заходів з охорони навколишнього природного середовища використовують:

- абсолютні показники (кількість викидів, скидів, відходів);
- відносні показники (зміна кількості викидів, скидів, відходів порівняно з минулими роками або за умови застосування альтернативних технологій);
- економічні показники (витрати на охорону НПС);
- інтегральні показники екологічної чистоти і замкнутості.

До індикаторів економіко-екологічної безпеки [5], які характеризують ступінь захищеності від негативного екологічного впливу з урахуванням досягнення цілей соціально-економічної системи, належать такі: «зелений» ВВП; обсяги викидів шкідливих речовин; частка потенційно небезпечних виробництв (хімічної, нафтохімічної, металургійної, енергетичної галузей) у структурі промисловості; доля обробної промисловості в загальному обсязі промислового виробництва; матеріалоємність та енергоємність продукції; рівень збитків від надзвичайних ситуацій техногенного характеру; витрати на збереження і знищення вторинної сировини; площа, займана відходами; капітальні інвестиції та поточні витрати (капітальний ремонт основних засобів природоохоронного призначення, на радіаційну безпеку, збереження біорізноманіття та середовища існування, науково-дослідну діяльність) підприємств, організацій, установ на охорону та раціональне використання природних ресурсів за джерелами фінансування (за видами економічної діяльності та за регіонами), а також екологічні платежі за забруднення навколишнього середовища (пред'явлені та фактично сплачені) тощо.

При оцінюванні еколого-інноваційних проектів до показників, яким слід приділяти першочергову увагу, зарахо-

вують рівень прогресивності екологічної інновації за рівнем забруднення навколишнього середовища, масою і ступенем пригнічених шкідливих викидів, показником екологоемності, ресурсоемності, енергоемності, ступенями замкнутості технологічного циклу та рециркулювання ресурсів і відходів.

Дослідження, проведені на підприємствах хутрової та шкіряної підгалузей легкої промисловості, дали змогу визначити такі групи показників, які свідчать про екологічний рівень відмочувально-зольних технологій:

I. Показники, що характеризують екологічність процесу виробництва (уміст хімічних речовин у робочих розчинах; шкідливість хімічних речовин, використаних для їхнього приготування за класами небезпеки; витрати води з метою виконання процесу виробництва та енергії; шкідливість умов праці).

II. Показники, які характеризують екологічний вплив технології на навколишнє природне середовище (обсяги відпрацьованих розчинів; уміст хімічних речовин, що використовують для їхнього приготування; знешкодження відпрацьованих розчинів; шкідливість хімічних речовин (за класами небезпеки); можливість повторного використання відпрацьованих розчинів).

III. Показники екологічної чистоти продукції (шкідливість продукції для користувача і навколишнього природного середовища на етапі її утилізації).

Оцінювання впливу на навколишнє природне середовище — це визначення характеру і ступеня всіх потенційних видів впливу від запроєктованої господарської діяльності та очікуваних еколого-економічних наслідків можливої реалізації проектів. Його головною метою є сприяння екологічній безпеці, відновленню і відтворенню ресурсів на основі: комплексного дослідження екологічних наслідків здійснення запроєктованої діяльності в регіоні, ретельного вивчення можливих

альтернатив досягнення тієї чи іншої мети; аналізування ефективності передбачуваних заходів щодо екологічної безпеки, запобігання виникненню аварійних ситуацій; посилення екологічних пріоритетів у процесі прийняття господарських рішень.

Визначити вплив на НПС можна завдяки оцінюванню:

1. Нового проекту для прийняття рішення щодо його реалізації.

2. Сучасних підприємств із метою зниження негативного впливу на НПС шляхом їхньої реконструкції, упровадження нових еколого-орієнтованих технологій виробництва.

3. Рівня природоохоронних заходів із метою підвищення їхньої ефективності (модернізація і введення в дію нових очисних та інших споруд, застосування сучасної системи природоохоронних заходів).

Важливого значення при цьому набуває ресурсозбереження, яке є чинником раціоналізації природокористування, що дає змогу не лише отримати максимальний кінцевий народно-господарський результат за мінімального використання у виробничому процесі ресурсів, а й запобігає забрудненню НПС. Ресурсозбереження має подвійну спрямованість: з одного боку, формування сучасної економічної системи потребує повного та дбайливого використання всіх видів ресурсів, а з іншого — є необхідною умовою раціоналізації природокористування. Центральна ланка ресурсозбереження — ліквідація втрат і нераціональних витрат сировинних ресурсів.

Результатом теоретичного пошуку та практичних досліджень (порівняння чотирьох раніше викладених методик відмочування-зоління, зокрема широко застосовуваної на більшості підприємств шкіряної промисловості типової технології одностадійного зоління (далі ОСЗ-Т) і нових — одностадійного та двостадійного зоління (ОСЗ, ДСЗ-1, ДСЗ-4)) стала методика еколого-економічного оцінювання відмочу-

вально-зольних технологій шкіряного виробництва [4], яка охоплює такі етапи.

I етап. Аналізування відносного рівня ресурсоемності досліджуваних технологій. На цьому етапі на основі інформації про витрати матеріальних й енергетичних ресурсів на одну тону сировини при застосуванні різних технологій розраховують одиничні та групові показники відносного рівня їхньої ресурсоемності.

Одиничні показники відносного рівня ресурсоемності технологій визначають шляхом стандартизації відносно еталонного значення за формулою:

$$q_{ij} = \frac{p_i^{em}}{p_{ij}}, \quad (5.1)$$

де p_i^{em} — витрати i виду ресурсу на одну тону сировини при застосуванні еталонної технології (натуральні одиниці); p_{ij} — витрати i виду ресурсу на одну тону сировини при застосуванні j технології (натуральні одиниці).

Групові показники відносного рівня ресурсоемності технологій визначають способом адитивної згортки одиничних:

$$R_j = \sum q_{ij} \cdot \alpha_i, \quad (5.2)$$

де α_i — вагомість i виду ресурсу.

Вагомість одиничних показників (α_i), які характеризують відносний рівень ресурсоемності технології за різними складовими, визначають як частку витрат i виду ресурсу в загальній сумі витрат на всі спожиті ресурси:

$$\alpha_i = Z_i / \sum_{i=1}^n Z_i, \quad (5.3)$$

де Z_i — витрати i виду ресурсів на 1 т сировини, грн. (розраховують як добуток ціни за одиницю ресурсу Π_i та норми витрат даного ресурсу на одну тону сировини H_{θ}).

Результати розрахувань одиничних і групових показників, які характеризують відносний рівень ресурсоемності досліджуваних технологій, відображено у табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Розрахунок одиничних та групових показників ресурсоемності відмочувально-зольних технологій виробництва шкіри

Ресурси	Технологія			
	ОСЗ	ДСЗ-1	ДСЗ-4	ОСЗ-Т
Сульфід натрію	20,00	20,00	21,00	29,50
α_i	0,47			
q_{ij}	1,48	1,48	1,40	1,00
Гідроксид кальцію	24,00	30,00	33,00	80,80
α_i	0,48			
q_{ij}	3,37	2,69	2,45	1,00
Вода	5,00	4,20	4,80	11,50
α_i	0,04			
q_{ij}	2,30	2,74	2,40	1,00
Енергія	22,70	18,60	20,60	38,30
α_i	0,01			
q_{ij}	1,69	2,06	1,86	1,00
R_j	2,42	2,12	1,95	1,00

Як видно з даних табл. 5.1, пріоритетною за рівнем ресурсоемності є технологія ОСЗ, груповий показник відносного рівня ресурсоемності якої має значення 2,42. Порівняно з цим такі показники для технологій ДСЗ-1, ДСЗ-4 і ОСЗ-Т мають нижчі значення (2,12; 1,95 та 1,00 відповідно). Це свідчить про те, що технологія ОСЗ є найбільш ресурсо-

ощадною і відповідно економічно найпривабливішою серед досліджуваних.

II етап. Оцінювання впливу технологій на природне середовище. На цьому етапі на основі інформації про вміст в одному дм³ відпрацьованої рідини шкідливих речовин проводять аналізування відносного рівня впливу технологій на природне середовище.

Відповідно до запропонованої методики передбачається розрахування відносних одиничних і групових показників рівня впливу досліджуваних технологій на природне середовище (табл. 5.2).

Таблиця 5.2

Розрахунок одиничних та групових показників впливу відмочувально-зольних технологій на природне середовище

Забруднювальна речовина	Технологія			
	ОСЗ	ДСЗ-1	ДСЗ-4	ОСЗ-Т*
Сульфід натрію	4,30	4,80	4,60	8,00
α_i	0,4			
q_{ij}	1,86	1,67	1,74	1,00
Кератин	19,00	0,80	0,50	19,00
α_i	0,4			
q_{ij}	1,00	23,75	38,00	1,00
Гідроксид кальцію	3,60	4,00	4,20	16,00
α_i	0,2			
q_{ij}	4,44	4,00	3,81	1,00
R_j	2,72	7,02	9,82	1,00

Для цього можна використати формули, запропоновані на першому етапі. Але в такому випадку умовні позначення

у формулах (5.1) та (5.2) набувають іншого змісту: q_{ij} — відносні одиничні показники впливу технологічного процесу на НПС за використання j технології; p_i^{em} — уміст i виду забруднювальної речовини в одному дм^3 відпрацьованої рідини за використання еталонної технології; p_{ij} — уміст i виду забруднювальної речовини в одному дм^3 відпрацьованої рідини за застосування j технології; R_j — відносні групові показники впливу технологічного процесу на НПС за використання j технології; α_i — вагомість i виду забруднюючої речовини.

З огляду на особливості цього етапу розрахунку, вагомість показників умісту в одному дм^3 відпрацьованої рідини шкідливих домішок слід визначати, виходячи з класу небезпеки і шкідливості речовини, за методом рангованого оцінювання (табл. 5.3). Відомо, що всі шкідливі хімічні речовини поділяють на IV класи небезпеки. При такому оцінюванні аналогічно першому етапу їх слід розглядати як дестимулятори (більш безпечним речовинам присвоюють нижчий ранг).

Таблиця 5.3

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

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

III етап. Аналізування альтернативних технологій та їхнє ранжування у порядку зменшення пріоритетності при прийнятті рішень щодо їхнього виробничого застосування,

ураховуючи досягнення стратегічних цілей — мінімізації впливу на природне середовище та зниження ресурсоемності.

Проведені дослідження дають змогу впорядкувати технології, які аналізують, за їхньою пріоритетністю в досягненні поставлених цілей — екологічних, економічних, еколого-економічних (табл. 5.4). З даних табл. 5.4 видно, що при обґрунтуванні вибору технології виробництва необхідно враховувати пріоритети розвитку підприємства. Так, найперспективнішою з позиції досягнення екологічних цілей є технологія ДСЗ-4.

Таблиця 5.4

**Ранжування технологій у порядку зменшення
їхньої пріоритетності**

Цілі, яких досягають	Ранги			
	1	2	3	4
економічні	ОСЗ	ДСЗ-1	ДСЗ-4	ОСЗ-Т
екологічні	ДСЗ-4	ДСЗ-1	ОСЗ	ОСЗ-Т

Отже, ця методика дає змогу вибрати технологію, яка відповідає цілям еколого-орієнтованого розвитку підприємств шкіряного виробництва. Розв'язання цього завдання можливе шляхом заміни типової технології (досить шкідливої для довкілля і неефективної в сучасних умовах) на новітню еколого-орієнтовану, яка разом із розробленням та реалізацією еколого-орієнтованої стратегії надасть підприємству низку конкурентних переваг. Таких переваг досягають шляхом ефективного використання ресурсів; позитивних відносин із стейк-холдерами; покращення інформаційної підтримки; гарантій виконання вимог чинного законодавства; покращення якості продукції; зниження платежів за страхування; зменшення негативних наслідків екологічних ризиків; покращення відносин із місцевим населенням; зниження фінансових платежів та санкцій тощо.

5.2. Економіко-екологічне оцінювання інноваційних технологій

Глобальний характер екологічних проблем, які спричиняють вплив на сучасний економічний розвиток промислових підприємств, зумовлює необхідність проведення систематичних досліджень у напрямі оцінювання економіко-екологічних аспектів ефективності технологій і діяльності підприємств шкіряного виробництва в цілому. Євроінтеграційні процеси й державна стратегія сталого розвитку України спонукає вітчизняні підприємства до діяльності відповідно до сучасних економічних, екологічних і соціальних вимог. Ефективність управління промисловими підприємствами поряд з інноваційними технологіями здебільшого визначає економіко-екологічні результати їхньої діяльності. При цьому значна роль належить механізму екологізації виробничих процесів [6] у напрямі еколого-орієнтованого розвитку виробництва; екологізації життєвого циклу продукції — такої, яка найменше впливає на довкілля під час виготовлення, споживання й утилізації, а також зменшенні забруднення довкілля; утилізації вторинних ресурсів виробництва [7].

У сучасних умовах якість трансформації економічної системи залежить від чинників, які забезпечують інтенсивне економічне зростання, до яких у першу чергу слід зарахувати науково-технічні, екологічні та соціальні чинники. Тому комплексному розв'язання сучасних економіко-екологічних проблем сприятиме в першу чергу екологізація підприємств виробничої сфери шляхом упровадження інновацій, зокрема еколого-орієнтованих технологій. Економічні аспекти розвитку підприємств легкої промисловості, зокрема і хутрових та шкіряних, зазвичай розглядають окремо від екологічних. Отже, певні еколого-економічні аспекти їхнього розвитку, зокрема,

хутрової та шкіряної промисловості, є актуальною проблемою. Потребує подальшого розроблення й питання економіко-екологічного оцінювання ефективності інноваційних технологій виробництва хутра та шкіри. У зв'язку з цим розглядають комплекс завдань, пов'язаних із формуванням методичного підходу щодо еколого-економічного оцінювання інноваційних технологій виробництва хутрових і шкіряних матеріалів.

Проведене аналізування розвитку виробництва хутрових і шкіряних матеріалів свідчить, що екологізацію підприємств хутрової та шкіряної промисловості зумовлюють такі причини: застосування широкого асортименту хімічних реагентів, у тому числі екологічно шкідливих; висока ресурсо- та матеріалоемність виробничих процесів; значна їхня техногенність. При цьому розроблення інноваційних технологічних процесів хутрового і шкіряного виробництва спрямоване на забезпечення не тільки високих техніко-економічних показників, а й зниження негативного впливу на навколишнє природне середовище. Тому виникає потреба у формуванні відповідних методичних підходів до еколого-економічного оцінювання і вибору інноваційних технологій виробництва.

За здійснення еколого-економічного оцінювання інноваційних технологій важливим є визначення їхнього науково-технічного рівня. Для вирішення цього завдання рекомендовано визначати науково-технічний рівень технології за найважливішими технічними індикаторами, важливими для майбутніх користувачів. Зокрема, таких: продуктивність праці, надійність в експлуатації технологічного обладнання, енерго- та матеріаломісткість технології, її екологічність. Зазначені параметри оцінюють на відповідність певним стандартам чи загальноновизнаному рівню й використовують у такому оцінюванні, як обмеження [8].

За техніко-економічними показниками — трудомісткість, матеріаломісткість, енергомісткість, собівартість, якість

і екологічна чистота — науковці та практики рекомендують визначати рівень досконалості виробів і технології їхнього виготовлення. Зазначимо, що трудомісткість, матеріаломісткість й енергомісткість значно впливають на рівень собівартості та залежать від організаційно-технічного рівня підприємства. Важливим техніко-економічним показником є рівень якості продукції, який визначає можливість отримання підприємством прибутків. Якість залежить не тільки від рівня технології, а й від ринкової кон'юнктури.

За здійснення еколого-економічного оцінювання ефективності технологій важливо визначити такі техніко-економічні показники, як собівартість, якість продукції, екологічна чистота технології та виробів. Водночас упровадження інноваційних технологічних рішень на підприємстві спрямоване на підвищення його ефективності, а отже, для правильного вибору того чи того варіанта інновацій необхідною основною умовою є оцінювання економічної ефективності.

Проведені дослідження засвідчили, що розглянуті методики еколого-економічного оцінювання інноваційних технологій побудовані на врахуванні галузевих особливостей, у той час як методики оцінювання економічної ефективності наукових розробок повинні мати універсальний характер. Крім того, набір показників, за якими проводили оцінювання, значною мірою залежить від об'єкта й мети оцінювання. До екологічних показників, які відображають специфіку виробництва в хутровій і шкіряній промисловості, необхідно зарахувати такі: уміст та шкідливість хімічних речовин (за класами небезпеки) в робочих розчинах; обсяг і шкідливість відпрацьованих розчинів (уміст шкідливих хімічних реагентів в одному дм³ відпрацьованого розчину); можливість повторного використання та знешкодження відпрацьованих розчинів і твердих відходів виробництва; екологічна чистота продукції (безпечність

продукції для здоров'я людини в процесі її використання); шкідливість умов праці. Найбільш важливими технічними параметрами, які запропоновано використовувати при оцінюванні як обмеження, є: тривалість технологічних процесів, їхня трудомісткість, можливості механізації та автоматизації виробничих процесів.

Алгоритм еколого-економічного оцінювання та вибору інноваційних технологічних проектів відображено на рис. 5.1. Як видно із нього, цей алгоритм передбачає певну послідовність виконання дослідження для вибору найперспективнішого з економічного та екологічного погляду інноваційного технологічного проекту. При цьому для проведення такого аналізування було обрано такі процеси у виробництві еластичних шкір із двоєного напівфабрикату стосовно хромового методу дублення: хромо-бентанітове й аніонно-катіонне порівняно з існуючим.

Оцінювання ресурсоємності проведено на основі інформації про витрати матеріальних та енергетичних ресурсів, необхідних для отримання 50,000 дм² хромових шкіряних матеріалів, шляхом порівняння інноваційних технологій із наявною (табл. 5.5). Показник ресурсоємності технологій визначали за формулою:

$$R = \frac{\sum B_i}{B_{\text{існ}}}, \quad (5.4)$$

де $\sum B_i$ — сумарні витрати ресурсів за i технологією, грн.; $B_{\text{існ}}$ — сумарні витрати ресурсів за наявною технологією, грн.

Із наведених у табл. 5.5 розрахунків видно, що значно ресурсоощаднішою порівняно з існуючою і хромбентанітовим дубленням є технологія аніонно-катіонного дублення, яка має найнижчий показник ресурсоємності. У разі заміни існуючої технології хромового на технологію

аніонно-катионного дублення зниження собівартості продукції становитиме 13,8 тис. гривень.

Поряд із визначенням ступеня ресурсоємності технологій хромового дублення здійснено оцінювання екологічної чистоти

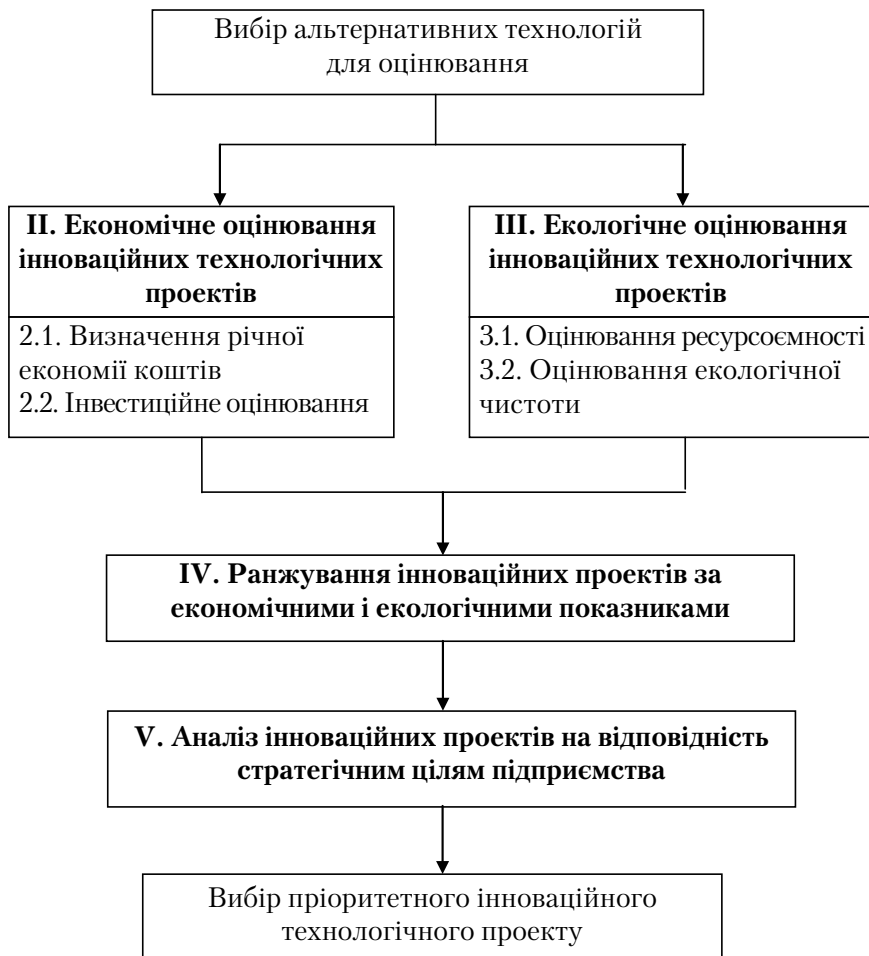


Рис. 5.1. Алгоритм економіко-екологічного оцінювання та вибору інноваційних технологічних проектів

Таблиця 5.5

**Визначення ресурсоемності дубильних процесів
у виробництві еластичних шкір із двоєного
напівфабрикату**

Назви ресурсів	Витрати ресурсів за технологіями дублення		
	хромбен- таніто- вого	аніон- но-каті- онного	існую- чого
1. Хлорид натрію, кг	180	75	180
Ціна, грн/кг	1,03		
<i>Вартість</i>	185,4	77,25	185,4
2. Мурашина кислота (85%), кг.	6	–	9
Ціна, грн/кг	17,5		
<i>Вартість</i>	105	–	157,5
3. Сірчана кислота (100%), кг	–	–	24
Ціна, грн/кг	2,5		
<i>Вартість</i>	–	–	60
4. Хромовий дубитель, кг	120	132	240
Ціна, грн/кг	8,75		
<i>Вартість</i>	1050	1155	2100
5. Карбонат натрію, кг	9	4,95	9
Ціна, грн/кг	3,75		
<i>Вартість</i>	33,75	18,56	33,75
6. Електролітостійка емульсія, кг	–	20,4	–
Ціна, грн/кг	10		
<i>Вартість</i>	–	204	–
7. Вода, т	1,8	0,6	2,1
Ціна, грн/т	8333		
<i>Вартість</i>	14999,4	4999,8	17499,3
8. Енергія, кВт	110	44	210

Продовження табл. 5.5

Ціна, грн/кВт	1,2146		
Вартість	133,606	53,4424	255,066
Сумарні витрати, грн	16507,16	6508,05	20291,02
Комплексний показник ресурсоемності технології	0,81	0,32	1,0

розроблених технологій на основі інформації про залишок хімічних реагентів у відпрацьованому розчині (табл. 5.6).

Одиничні показники q_i екологічної чистоти визначено за формулою:

$$q_i = \frac{Q_i}{Q_{исн}}, \quad (5.5)$$

де $Q_{исн}$ — залишок хімічного реагенту у відпрацьованому розчині при застосуванні існуючої технології, кг; Q_i — залишок хімічних реагентів у відпрацьованому розчині при застосуванні інноваційної i -тої технології, кг.

Групові показники екологічної чистоти визначено шляхом адитивної згортки одиничних таким чином:

$$R_i = \sum q_i \cdot \alpha_i, \quad (5.6)$$

де α — вагомість хімічного реагенту.

Вагомість хімічного реагенту визначали, виходячи з його класу небезпеки за методом рангового оцінювання, при цьому реагенту з найвищим таким класом присвоювали найвищий ранг. Розраховано вагомість хімічного реагенту шляхом відношення його рангу до суми рангів хімічних реагентів за i технологією. При цьому зроблені розрахунки (табл. 6.6) показали, що найбільш екологічно чистою є технологія аніонно-катіонного дублення. Водночас на відміну від наявної технології хромового дублення в його інноваційних технологіях

не використовують екологічно шкідливу сірчану кислоту, яка належить до I класу небезпеки.

Таблиця 5.6

Визначення екологічної чистоти дубильних процесів у виробництві еластичних шкір

Назви хімічних речовин	Клас небезпеки (ранг)	Залишок хімічних реагентів у відпрацьованому розчині за технологіями дублення		
		хромбен-танітового	аніонно-катионного	наявного
1. Хлорид натрію, кг	IV (1)	162	67,5	162
<i>Одиничні показники екологічної чистоти</i>		<i>1</i>	<i>0,42</i>	<i>1</i>
<i>Вагомість</i>		<i>0,25</i>		
2. Хромовий дубитель, кг	II (3)	2,56	0,60	14,5
<i>Одиничні показники екологічної чистоти</i>		<i>0,18</i>	<i>0,04</i>	<i>1</i>
<i>Вагомість</i>		<i>0,75</i>		
Комплексний показник екологічної чистоти технології		0,39	0,14	1

Отже, у результаті проведених досліджень здійснено економічно-екологічне оцінювання інноваційних технологій виробництва шкіряних матеріалів з урахуванням витрат хімічних реагентів, води та енергетичних затрат і встановленням екологічної чистоти за вмістом екологічно шкідливих реагентів у відпрацьованих розчинах. Методологія визначення ефективності розроблених технологій ґрунтувалася на врахуванні питомої значимості окремих показників ресурсоемності та екологічності технологій. Інноваційні технології виробництва

шкіряних матеріалів порівняно з наявною мають значно нижчі комплексні показники ресурсоємності в 1,25–3 рази. Щодо екологічної чистоти, то ці показники також нижчі в 2,6–7,4 разів. Розроблений алгоритм економічно-екологічного оцінювання і вибору технологій шкіряного виробництва може бути використаний із метою оцінювання ефективності інноваційних технологічних рішень також в інших галузях промисловості.

Література

1. Стратегія економічного і соціального розвитку України (2004–2015 роки) «Шляхом Європейської інтеграції» / А. С. Гальчинський, В. М. Геєць та ін.; Нац. ін-т стратег. дослідж., Ін-т екон. прогнозування НАН України, М-во економіки та з питань європ. інтегр. України. — К.: ІВЦ Держкомстату України, 2004. — 416 с.

2. Юсупова О. О. Еволюція поглядів на глобальну екологічну проблему в контексті діяльності Римського клубу / О. О. Юсупова // Наука й економіка. — 2013. — № 2 (30). — С. 169–176.

3. Закон України «Про основні засади (стратегію) державної екологічної політики на період до 2020 року» [Електронний ресурс]. — <http://zakon1.rada.gov.ua/cgi-bin/laws/main.cgi?page=1&nreg=2818-17> (Дата звернення 10.01.2018).

4. Грищенко І. М. Методологічні положення екологоорієнтованого розвитку підприємств легкої пром-ті // І. М. Грищенко, А. Г. Данилкович, І. О. Тарасенко // Актуальні проблеми економіки. — 2012. — № 8. — С. 238–252.

5. Витрати на охорону навколишнього природного середовища та екологічні платежі у 2007 році. Статистичний бюлетень. Відп. за вип. Прокопенко О. М. — К.: Державний комітет статистики України, 2008. — 31 с.

6. Пашкевич М. С. Екологізація виробництва підприємств України [Електронний ресурс] / М. С. Пашкевич, Т. О. Паламарчук // Ефективна економіка. — 2013. — Режим доступу до журналу: <http://www.economy.nauka.com.ua/?op=1&z=1624> (Дата звернення 11.01.2008).

7. Кобушко І. М. Екологізація промислового виробництва як чинник стійкого розвитку економіки / І. М. Кобушко // Вісник Сумського державного університету. — 2009. — № 1. — С. 5–9.

8. Грищенко І. М. Экономико-экологические аспекты развития современного кожевенного производства / И. М. Грищенко, А. Г. Данилкович, Е. А. Волошенко // Изв. вузов. ТЛП. — 2013. — № 3. — С.

Питання для самоконтролю

1. Формування збалансованої системи природокористування як один із основних напрямів розв'язання проблем в еколого-економічній сфері.

2. Значення еколого-економічного оцінювання сучасних технологій виробництва хутра і шкіри.

3. Методологічні засади еколого-орієнтованого розвитку шкіряного виробництва.

4. Обґрунтування екологічного напрямку розвитку економіки України.

5. Основні засади (стратегія) державної екологічної політики України на період до 2000 року.

6. Державна еколого-економічна програма впровадження чистого виробництва.

7. Методика оцінювання ефективності економіко-екологічної діяльності підприємства шкіряної промисловості (на прикладі відмочувально-зольних процесів шкіряного виробництва ПАТ «Чинбар» (Україна)).

8. Засоби попередження екологічних наслідків людської діяльності.

9. Світова практика оцінювання системи заходів з охорони навколишнього природного середовища.

10. Індикатори економіко-екологічної безпеки.

11. Групування показників, які визначають екологічний рівень відмочувально-зольних технологій перероблення шкур тварин.

12. Види оцінювання впливу на навколишнє природне середовище.

13. Методика еколого-економічного оцінювання відмочувально-зольних технологій шкіряного виробництва.

14. Розрахунок одиничних і групових індикаторів ресурсоємності відмочувально-зольних технологій виробництва шкіри.

15. Одиничні та групові показники впливу відмочувально-зольних технологій на природне середовище.

16. Визначення вагомості параметрів впливу технологій із виробництва шкіри на природне середовище за класами небезпеки забруднювальних речовин.

17. Ранжування технологій шкіряного виробництва за їхньою пріоритетністю в досягненні поставлених цілей — екологічних, економічних, еколого-економічних.

18. Еколого-економічне оцінювання інноваційних технологій виробництва шкіри.

19. Причини необхідної екологізації виробництв підприємств хутрової та шкіряної промисловості.

20. Економічні показники, які відображають специфіку виробництва в хутровій і шкіряній промисловості.

21. Алгоритм еколого-економічного оцінювання та вибору інноваційних технологічних проектів виробництва шкіри.

22. Визначення ресурсоємності дубильних процесів у виробництві еластичних шкір із здвоєного напівфабрикату.

23. Досягнення екологічної чистоти дубильних процесів у виробництві натуральних еластичних матеріалів.

6. ТЕХНОЛОГІЇ СОРТУВАННЯ ХУТРОВОЇ СИРОВИНИ І НАПІВФАБРИКАТУ. КУШНІРСЬКІ ТА ПОШИВНІ РОБОТИ

Із давніх часів люди використовували хутрові шкури, а пізніше — натуральне хутро як основний матеріал для виготовлення одягу. Це насамперед були шкури великих тварин — ведмедів, вовків, леопардів тощо. Спершу люди закріплювали шкури на тілі, а потім із хутра почали шити шуби. Крім великих шкур, для підкладки і головних уборів використовували шкури малих тварин, зокрема куниці, видри, бобра, горностає, соболя, білки тощо. Водночас популярності набули також вироби зі шкур свійських тварин, особливо овець і кіз. Вичинка шкур дубленням з'явилась на початку XVIII ст., до того часу вони були сиром'ятними.

Нині для виготовлення одягу використовують шкури як великих тварин (оленів, великої рогатої худоби, морських котиків, тюленів), так і середніх (лисиць, овець, кролів тощо) та дрібних (кріт і подібні до них).

6.1. Асортимент хутрової сировини і визначення її якості

Асортимент хутрової сировини надзвичайно різноманітний за видами та багатьма показниками в межах одного виду, зокрема за розміром шкурок і станом волосяного покриву. У стандартах [1] хутрову сировину класифікують за кряжами,

розмірами, кольором, сортами і групами дефектності. Оскільки товарні властивості сировини одного й того самого виду змінюються залежно від географічного району існування хутрового звіра — кряжу¹, то шкурки класифікують за сукупністю їхніх характерних товарних властивостей, за якими їх відрізняють від шкурок сусідніх районів. До цих властивостей належать: їхній розмір, пишність, висота і густина волосяного покриву, його забарвлення, шовковистість, товщина шкірної тканини та маса шкурки. За висотою волосяного покриву хутро групують на: *довговолосі* (лисиця, песець тощо), *середньоволосі* (кріль, куниця, білка тощо), *коротковолосі* та *завиткові* (каракуле-смушкова група).

У табл. 1 наведено вимоги стандартів до сортування основних видів зимової хутрової сировини [1, 2]. Сорт хутрових шкурок визначають за такими товарними ознаками: пишність, густина, довжина й м'якість волосяного покриву, до складу яких входить остьове й пухове волосся. Ці товарні ознаки для хутра кожного виду мають власні характерні особливості. Більшість видів хутра класифікують на три сорти, більш цінні — на два. Від цих показників залежать теплозахисні властивості шкурок і, відповідно, їхнє цільове призначення. Щільність волосяного покриву позначається також на зносостійкості хутра.

До першого сорту належать хутрові шкурки з високим остьовим і густим пуховим волоссям, до другого — із недорозвиненим остьовим і пуховим волоссям, до третього — напівволосі, із не зовсім розвиненими остьовим і пуховим волоссям.

Четвертий сорт визначають лише для деяких звірів, зокрема білого пса. Зазвичай до другого сорту зараховують ранньовесняні шкурки, до третього — шкурки білки і несортів, що мають ознаки початку весняного линяння (поріділе тьмяне волосся).

¹ У деяких стандартах термін «кряж» замінено номером.

Таблиця 1

Вимоги до сортування хутряної сировини зимових видів за кряжами

Товарна група і вид тварини	Кряж	Розмір	Сорт	Групи дефектів
Видрові: видра	Північний Південний	крупний, середній, дрібний	I, II	три (перша, друга, третя)
норка дика	Кавказький Північний Сибірський	не передба- чено	I, II, III	шкурки нор- мальні, мало- го, середньо- го, крупного дефектів
Псові: лисиця червона лисиця-сиво- душка і лиси- ця-хрестовка корсак	Алтайський, Амурський, Західносибір- ський та ін. (усього 18) Камчатський, Південний, Північно-Си- бірський Астрахансь- кий, Казахський	те саме	I, II, III те саме – « –	чотири (пер- ша, друга, тре- тя, четверта) те саме – « –
песець білий	Єнісейський, Обдорський, Печорський, Якутський	– « –	I, II, III, IV	шкурки нор- мальні, малого, середнього, ве- ликого дефектів
вовк	Казахський, Південний, Полярний, Сибірський, Центральний	– « –	I, II, III	шкурки нор- мальні, мало- го, середнього, крупного дефектів (крім вовчонат)

Продовження табл. 1

Куницеви: соболь	Алтайський, Амурський, Баргузинський та ін. (усього 8), Кубанський, Північний, Кавказький (у тому числі	– « –	I, II менш цінні види мають три сорти	шкурки нор- мальні, мало- го, середньо- го, крупного дефектів; чотири (пер- ша, друга, тре- тя, четверта)
куниця м'яка (лісова)	сировина з України), Середньо- азійський		I, II, III	те саме
гірська (кам'я- на)				
Тхорячі: тхір світлий (білий)	Оренбурзь- кий, Саратов- ський, Серед- ньоазійський, Півден- но-Східний	розміри за кряжами	I, II, III	шкурки нор- мальні, мало- го, середньо- го, крупного дефектів
колонок	Амурський, Башкирський, Забайкаль- ський, Єнісейський, Тобольський, Якутський	крупний, середній, дрібний, але для кожного кряжу свої показники	I, II, III	чотири групи (перша, друга, третя, четвер- та)
горностаї	Барабин- ський, Бере- зовський, Забайкаль- ський та ін. (усього 8)	те саме	те саме	шкурки нор- мальні, малого, середнього, ве- ликого дефек- тів

Продовження табл. 1

Котові: крупні дикі кішки (тигр, сніговий барс, леопард, гепард, лісова рись) дрібні дикі кішки (манул)	Південний, Північний те саме	крупний, середній, дрібний те саме	I, II, III	те саме три (перша, друга, третя)
Заячі: заєць-біляк заєць-русак	Північний, Сибірський, Уральський, Центральний Закавказький, Мензелінський, Південно-Східний, Уральський, Центральний	не передбачено Те саме	те саме – « –	три (нормальні, перша, друга) Те саме
Білячі: білка	Алтайський, Амурський, Забайкальський та ін. (усього 11)	– « –	– « –	Шкурки нормальні, малого, середнього, великого дефекту

За групами дефектності шкурки класифікують залежно від наявності дефектів шкірної тканини і волосяного покриву на чотири групи: нормальні, малі, середні й великі.

У зв'язку з тим що товарознавчі показники волосяного покриву оцінюють органолептично, сортування хутрових шкурок за кряжами потребує значного досвіду й тривалої практики. За розмірами сортують такі види шкурок, які залежать від статі й сильно відрізняються за величиною та віком [2].

Зокрема, це шкурки самців норки, колонка, горностая тощо, які крупніші від самок. Ступінь розвитку волосяного покриву шкурки залежить від сезону добування звіра й характеризується сукупністю певних товарних властивостей — сортом. При оцінюванні якості хутрової сировини враховують і зовнішній вигляд волосяного покриву — природне забарвлення, блиск, зминаємість. Не менш важливими його показниками є зв'язок зі шкірною тканиною.

Шкури звірів зимових видів, які не класифікують за кряжами, зокрема норки й песця кліткового розведення [3; 4], сортують за видом, кольором, розміром, сортом і групами дефектів, а кролів й ондатри [5; 6] — за розмірами шкурок, їхнім сортом і групами дефектів (табл. 2). За кольором розрізняють шкурки тих видів, у яких сильно виражається зміна забарвлення волосяного покриву, зокрема, шкурок кліткових хутряних тварин: норки, нутрії тощо.

Таблиця 2

Вимоги до сортування хутряної сировини зимових видів, які не поділяють за кряжами

Товарна група і вид тварини	Розмір шкурок	Колір	Сорт	Групи дефектів
Боброві: бобер річний	крупні, середні дрібні	не передба- чено	I, II	чотири (перша, друга, третя, четверта)
нутрія		білі, чорні, золотаві, коричневі, пастельні, перламутрові	I, II, III	те саме

Продовження табл. 2

Видрові: норка кліт- кова	особливо крупні А, особливо крупні Б, крупні, середні дрібні	чорний, тем- но-коричне- вий, блакит- ний, білий,	I, II, III	нормальні, малого, середнього, крупного дефектів
Єнотові: єнот-по- лоскун			те саме	чотири (перша, друга, третя, четверта)
Ондатрові: ондатра	крупні, дрібні	не передба- чено	I, II, III, не- стан- дарт- ні	чотири (перша, друга, третя, четверта) і нестан- дартні
хохуля	не передбачено	те саме	I, II	нормальні, малі, серед- ні та вели- кий дефект
Куницеві: кидус (гіб- рид куниці м'якої та соболя) харна (ку- ниця дале- косхідна)	те саме	– « –	I, II, III	чотири (перша, друга, третя, четверта)
Псові: єнотовидний собака песець кліт- ковий (блакитний)	категорія відбір- на, перша	екстра, пер- ший, другий	те саме I, II	те саме – « –

Продовження табл. 2

Тхорові: тхір темний	не передбачено	чорний	– « –	нормальні, малі, середні та крупний дефект
перев'язка	крупні, середні, дрібні	не передбачено	I, II	Те саме
солонгой	те саме	те саме	те саме	чотири (перша, друга, третя, четверта)
ласка	– « –	– « –	– « –	Те саме
Кішкові: дрібні дикі кішки (пустельна рись, дикі кішки: амурська, барханна, лісова, очеретяна і степова)	– « –	– « –	I, II, III	три (перша, друга, третя)
Заячі: зайці (усі види) кролі	не передбачено; особливо великі, середні, дрібні, окрім третього сорту	– « – – « –	те саме – « –	три (нормальні, перша, друга) те саме
Білячі: ховрашок	крупні, середні, дрібні	– « –	I, II	нормальні, малого, середнього, великого
бурундук	не передбачено	– « –	не поділяють	дефекту нормальні, перша, друга

Шкури весняних видів сировини мають специфічне сортування, за якого враховують не сезонну, а вікову мінливість і дефектність сировини, тобто сукупність відповідних товарних властивостей, характерних для шкур домашніх тварин, які забиті в певному віці та мають приблизно однаковий розвиток волосяного покриву. До весняних видів хутровини умовно

Таблиця 3

Вимоги до сортування хутряної сировини весняних видів і морського звіра

Товарна група та вид тварини	Розмір шкур	Сорт	Групи дефектів
Білячі: ховрашок	крупні, середні, дрібні	I, II	нормальні, малого, середнього, великого дефекту
бурундук	не передбачено	не поділяють	нормальні, перша, друга
бабак	крупний, середній, дрібний	I, II, III	шкурки нормальні, малого, середнього, великого дефекту
тарбаган	Те саме	Те саме	– « –
Куньї: борсук	– « –	– « –	три (перша, друга, третя)
Морські тварини: шкури тюленя	за віком: більшок, хохлачонок, лахтак, сірок, тюлень, нерпа;	за районом поширення, для більша I і II сорти.	чотири (перша, друга, третя, четверта)
морський котик	особливо крупні А, особливо крупні Б, крупні, середні, дрібні	I, II, III	те саме

Примітка. Шкурки бабака і тарбагана сортують відповідно на три та два кряжі

зараховують шкурки бабака і тарбагана, борсука (табл. 3) через неможливість зимового промислу. У цю пору року вони впадають у сплячку, і полювати на них дозволяють лише восени після того, як завершиться їхнє линяння.

В Україні налічують понад 50 видів хутрових звірів і тварин [7]. Для збереження та розширення поголів'я хутрових звірів і збільшення заготівель їхньої сировини проводять акліматизацію цінних видів хутрових звірів (ондатри, нутрії, американської норки, єнота-полоскуна). Також створено систему заповідників, звіроферм, каракулівницьких господарств. Триває робота з освоєння та розведення в кліткових умовах червоної камчатської лисиці, дикої французької норки, єнотовидних псів, тхорів тощо.

Однією з основних видів хутрової та шубної сировини є овчина [8] (табл. 4). На її долю припадає понад 60 % загального обсягу хутрового напівфабрикату.

Таблиця 4

Вимоги до сортування шкур овчинної товарної групи

Товарна група і вид сировини	Довжина вовни, см, овчини			Сорт
	вовняної	напіввовняної	низькововняної	
Овчинна: овчина тонкорунна хутрова – напівтонкорунна хутрова	понад 3,0	1,0–3,0	немає	I, II, III, IV
– напівгрубововняна шубна – грубововняна шубна (руська, степова)	понад 6,0	2,5–6,0	1,5–2,5	те саме
– романівська доросла – поярка	понад 5,0	1,5–5,0	немає	– « –

Каракуль чистопородний, смушок і козлик сортують за відповідними ДСТУ [9–12] (табл. 5). При цьому враховують спосіб консервування. За шириною завитків каракуль класи-

фікують залежно від їхнього розміру: за шириною — вузькі, середні, широкі; за висотою — короткі, середні, високі.

Таблиця 5

Вимоги до сортування шкур каракуле-смушкової, мерлушкової хутрової сировини і козлика

Товарна група і вид сировини	Розмір шкур	Колір волосяного покриву	Група завитків	Сорт	Групи дефектів
Ягняча: каракуль чи стопорідний чорний «арабі»	великі, середні, дрібні, особливо дрібні	чорний та чорно-строкатий	жакетна, кавказька, ребрис-то-плоска	I, II, III	перша, друга
– сірий	те саме	сірий (блакитний), темно-сірий, чорно-сірий, світло-сірий	півкругла, плоска, гривка, кавказька	I, II, III	те саме
– кольоровий	– « –	сур, коричневий, рожевий, білий, строкатий, однотонний та ін. забарвлення	те саме	те саме	– « –
– метисний	– « –	чорні, сірі, сур, строкаті, однотонні кольорові	I, II, III, нестандартні	– « –	– « –
каракульча чистопородна — метисна каракуль-каракульча голяк	крупні, середні, дрібні	чорні, сірі, сур, однотонні кольорові, строкаті, рожеві		– « –	– « – не поділяється
яхобаб — смушковий		чорні, кольорові, строкаті		– « – I, II	чотири

Продовження табл. 5

смушок	два (за- лежно від способу консерву- вання)	чорні, сірі, од- нотонні чорні, строкаті		I, II, III	перша, друга
муаре та клям мерлушка сте- пова – руська трясок, сак- сак лямка	більше 3 дм ² більше 4 дм ² 4–18 дм ²			I, II	те саме
козлик хутро- вий	4–24 дм ²			I, II, III, голяк	малий, серед- ній та вели- кий, окрім голяка

Шкури хутрових опойка, жеребка та телят північного оленя сортують за кольором, сортом і групою дефектів (табл. 6).

Товарні властивості хутрового напівфабрикату зумовлені сукупністю природних характеристик волосяного покриву та шкірної тканини сировини. Вони не погіршуються за тривалого зберігання [13], що дає змогу в технологічних обробленнях формувати пластичні з достатньо високими фізико-механічними показниками натуральні матеріали для виготовлення насамперед широкого асортименту хутряного і овчинно-шубного одягу [14] та головних уборів. Таким чином, широкий асортимент хутрової сировини як диких, так і домашніх тварин дає змогу виготовляти різноманітний асортимент хутряного напівфабрикату, якість якого безпосередньо залежить як від збереженості сировини, так і від рівня технологічних оброблень.

Таблиця 6

Вимоги до сортування шкур опойка і жеребка хутрового і телят північного оленя

Вид сировини	Розмір шкур	Колір волосяного покриву	Сорт	Групи дефектів
Опойок хутровий		чорні, червоні, строкаті	I, II, III	дві групи (перша, друга)
Жеребок хутровий: жеребок-слизок жеребок-сисунець жеребок-уросток	крупні, дрібні	чорні, кольорові, темно-сталеві, червоні, строкаті	не поділяється три сорти два сорти	те саме
Телята північного оленя: випороток пижик неблшой постіль теляча – оленяча	0,8– 1,0 дм ²	однотонні, строкаті	два сорти три сорти два сорти	три групи

6.2. Особливості технологій перероблення хутрової сировини

Товарну вартість хутрових і овчинно-шубних матеріалів та виробів визначають у першу чергу видом і якістю сировини, рівнем технології виробництва та кон'юнктурою ринку. Слід зазначити, що за використання цінних видів хутрової сировини, таких як соболь, куниця та інших, їхня вартість становить відповідно біля 90 % і 70–80 % вартості виробленого хутрового напівфабрикату й натуральних виробів.

Якість хутрових матеріалів і сировини визначають за комплексом споживних властивостей, як-от: фізико-механічні,

насамперед зносостійкість, теплозахисні; гігієнічні; естетичні; екологічні. При цьому шкірна тканина забезпечує в основному фізико-механічні та гігієнічні властивості, а волосяний покрив — теплозахисні та естетичні.

Однією з основних умов розвитку сучасного виробництва й розширення економічних зв'язків на внутрішньому і зовнішньому ринках та підвищення конкурентоздатності хутрових матеріалів і виробів на світовому ринку є підвищення їхньої якості та розширення асортименту.

У зв'язку з біологічною чутливістю хутрової сировини до впливу навколишнього середовища необхідною умовою для її зберігання є консервування. Це зумовлено сезонністю добування шкурок диких звірів і забою домашніх тварин, які містять у парному стані до 75 % води та 25–40 % білків, що потребує своєчасного і якісного зневоднення.

Специфічного оброблення для виготовлення хутрових матеріалів і хутряних виробів потребують наявні в природі понад 150 видів тварин. Їхні шкури характеризуються широким інтервалом не лише розмірів, щільністю шкірної тканини, густотою і висотою волосяного покриву, районом заготівлі сировини, а й умістом у ній природних жирових речовин. При цьому необхідно вказати на значну відмінність за міцністю шкірної тканини шкурок деяких дрібних тварин. Зокрема, найменшу міцність мають шкурки крота і горностає, а найбільшу — морського котика та видри, через що необхідні спеціальні технологічні підходи. Для належного збереження якості цих шкурок до перероблення на хутрові матеріали використовують спеціальні методи консервування. Здебільшого для дрібної сировини застосовують прісно-сухий чи сухосолений, у той час як для більших розмірів — мокросолений, а каракулево-мерлушкову групу сировини обробляють квашенням із використанням хлібних квасів.

Перероблення консервованої хутрової сировини на матеріали і відповідні вироби передбачає послідовне контрольоване проведення низки процесів і операцій, від виконання яких залежить якість і собівартість продукції. Згідно з підвищеними вимогами до якості хутряних виробів, технологічні процеси оброблення хутрової сировини безперервно вдосконалюють. Про це свідчать сучасні технології оброблення поширених видів хутрової сировини домашніх і диких тварин, які добре контролюють на всіх стадіях виробництва та мають підвищену якість напівфабрикату [15] за зменшення витрат хімічних реагентів і тривалості оброблення. Для перероблення хутрової сировини на матеріали комплектують партії шкурок, розміри яких залежать від виду й об'єму відповідного технологічного обладнання. При цьому враховують кряж, вид сировини, метод її консервування, район заготівлі, площу й товщину шкурок тощо.

Розконсервування розсортованої сировини відбувається в процесі її відмочування у водному середовищі за наявності антисептиків і прискорювачів процесу. Інколи для цього застосовують кислотне середовище. Співвідношення «вода: сировина» і тривалість процесів залежить від виду сировини та її стану. Зокрема, для шкурок кроля прісно-сухого консервування це співвідношення дорівнює 9:1, а для шкур песця і лисиці — 25:1 за температури середовища 35–38 °С, а також залежно від товщини шкірної тканини протягом 14–26 і 4 годин. Для парної сировини тривалість процесу скорочується в першому випадку в 4–5 разів, а в другому — лише на 25 %.

Для інтенсифікації процесу відмочування хутрової сировини прісно-сухого консервування рекомендують використовувати електроактивовані технологічні водні розчини [16–18], що характеризуються антисептичними і підвищеними поверхнево-активними властивостями, забезпечують ефективне проведення процесу без додаткового використання хі-

мічних реагентів. Для прискорення відмочування пропонують і препарат на основі терпенів [19].

Шкури з підвищеним умістом природного жиру в шкірній тканині, зокрема нутрії, овчини тощо, підлягають знежирюванню в лужному середовищі з використанням поверхнево-активної речовини (ПАР) і антисептичних препаратів за температури 38–40 °С. Це оброблення може бути виконано в електроактивованій воді — католіті [18] без використання ПАР і антисептиків за температури нижчої на 8 °С. Слід зауважити, що шкури овчини знежирюють двічі: до й після видалення мускульно-жирового шару — міздріння. Цю трудомістку операцію виконують на відповідній міздрильній машині чи вручну.

На другій стадії виробництва хутрового матеріалу для формування підвищених пластичних властивостей шкірної тканини проводять кислотно-сольове оброблення шкур — пікелювання протягом не менше 24 год. для шкурок кроля з наступним їхнім пролежуванням у розправленому стані, складених одна на одну протягом тривалого часу. Зокрема, для шкурок нутрії — 24 год., а кроля — 80–90 годин. Тривалість цього процесу залежить від товщини і щільності шкірної тканини. Пікелювання шкур овчини запропоновано проводити в електроактивованій воді — аноліті [20] протягом 5,0–5,5 годин.

Для стабілізації сформованої шкірної тканини при кислотно-сольовому обробленні виконують її хімічне структурування — дублення, яке може вміщуватись із кислотно-сольовим обробленням і наступною пластифікацією їхньої структури — жируванням. Зокрема, це стосується шкур овець. Із метою прискорення процесу дублення слід використовувати аніонно-катіонну форму хромового дубителя [21, 22], що сприяє інтенсифікації цього процесу в 2–3 рази. Для безхромового

дублення бажано використовувати сполуки цирконію [23–25], за якого суттєво знижується забруднення природного середовища, та альдегідтаноалюмінієвого дубителя [26], яке дало змогу виготовляти овчини, стійкі до поту, прання та окиснення.

Третя стадія оброблення хутрового напівфабрикату полягає в пластифікації структури шкірної тканини, на якій використовують жирові речовини природного й синтетичного походження у вигляді емульсії. Цей процес часто суміщається з пікелюванням і дубленням. При цьому жирову емульсію додають до кислотного розчину, вона має бути стійкою до електrolітів чи її слід наносити на поверхню шкірної тканини напівфабрикату після видалення з нього капілярної вологи шляхом центрифугування.

За недостатньої електrolітостійкості жирової емульсії частинки жиру можуть відкладатися на поверхні волосяного покриву і шкірної тканини та замаслювати їх. Для усунення цього недоліку необхідно замість недостатньо стійкої емульсії, отриманої з інертного індустриального масла I-12A у процесі суміщеного жирування овчини, використовувати етилен-, пропіленгліколеві естери природних нафтових і синтетичних жирних кислот [27]. Це підвищує якість хутрового напівфабрикату овчин і вдвічі скорочує витрати жирувальних речовин.

За необхідності зміни кольору волосяного покриву хутрового напівфабрикату завдяки технологіям здійснюють його фарбування, використовуючи шкідливі для довкілля напівпродукти й барвники. У [28, 29] запропоновано замінити напівпродукти окиснювального характеру на поліфеноли у вигляді рослинних і синтетичних сполук.

Четверта стадія формування структури хутрового напівфабрикату полягає у видаленні основної маси капілярної вологи із нього шляхом центрифугування. Подальше видалення вологи з хутрового напівфабрикату до 20–25 % відбувається

в сушарці. Далі він зволожується в рухомому барабані під час відкатування й очищається від залишків на волосяному покриві та шкірної тканини жирувальних частинок під дією зволоженої тирси. У подальшому шкурки підлягають механічному обробленню розтягуванням, повторному очищенню від забруднень у барабані та видаленню з волосяного покриву залишків тирси. Одержаний хутровий напівфабрикат сортують і маркують.

При цьому від властивостей хутрової сировини та функціонального призначення матеріалу кількість процесів й операцій може суттєво збільшуватися. Зокрема, при обробленні хутрових овчин виконують додаткові процеси та операції, які стосуються випрямлення волосу й надання йому блиску тощо.

Таким чином, навіть стислий опис технології формування хутрових матеріалів свідчить, що специфічні властивості різних видів сировини визначають багатостадійність і багатofакторність перероблення сировини на натуральні матеріали. При цьому, як свідчать одержані патенти, вирішальну роль у технологіях перероблення хутрової сировини відіграють хімічні реагенти. Незважаючи на інтенсивний розвиток промислового виробництва текстилю і штучного хутра на його основі та їхній широкий асортимент на внутрішньому і зовнішньому ринках, привабливість натуральних хутрових матеріалів зумовлена в першу чергу їхніми високими споживними властивостями [30].

Підвищений попит на натуральні матеріали актуалізує інноваційні розробки в напрямі вдосконалення наявних технологій виробництва хутра і розроблення нових, які забезпечили б зниження собівартості виготовлення хутра та конкурентоздатність хутрових матеріалів і виробів поліфункціонального призначення.

6.3. Асортимент хутрового напівфабрикату

У сучасних умовах вихідним пунктом формування асортименту, його рівня якості та планування кількості товарів, що виробляють, стало задоволення потреб споживачів. Тому товарознавство від аналізування окремих споживних властивостей товарів переходить до встановлення й оцінювання якості товарів із погляду ступеня задоволення відповідних потреб. Товарознавство активно займається вирішенням проблем керування якістю на всіх стадіях життєвого циклу продукції — проектування, виробництва, його звертання й споживання. Особливу увагу приділяють розробленню раціональних умов перевезення, збереження, використання товарів і правил догляду за ними. Змінюється підхід товарознавства до дослідження асортименту товарів. При цьому на першому плані постає проблема розроблення оптимального призначення хутряних виробів і прогнозування їхнього асортименту.

Із відповідних видів хутрової сировини виробляють напівфабрикат [31] як у натуральному вигляді з природним забарвленням волосяного покриву, так і фарбованих хутрових шкурок і морського звіра (табл. 7). Товарна класифікація хутрового напівфабрикату ґрунтується на показниках найважливіших споживних властивостей, до яких насамперед належить волосяний покрив хутра. Залежно від сезону забою існує дві товарні підгрупи — зимових і весняних видів, кожна з яких відповідно містить 10 і 6 типів, які своєю чергою класифікують на товарні види.

Оскільки важливими товарознавчими характеристиками є висота й густина волосяного покриву, середня маса шкурки, її колір, розмір, тип топографії (у таблиці не наведено), то ці показники й передбачені при встановленні якості хутрового напівфабрикату. Цей асортимент напівфабрикату може бути

Таблиця 7

**Товарні типи і види хутрового напівфабрикату
і його характеристика**

Товарна підгрупа хутряного напівфабрикату	Товарні типи	Товарні види	Висота волосяного покриву	Густота волос на хребті, тис. шт./см ²	Середня маса однієї шкурки, г	Розміри шкурок, дм ²
Зимові види	видрові	видра калан норка	довгово- лосі те саме середньо- волосі		280–350 те саме 60–90	25,0– 50,0 та саме 3,5–12,0
	боброві	бобер річко- вий нутрія	довгово- лосі те саме		— 170–220	30,0– 50,0 15,0– 25,0
	ондат- рові	ондатра хохуля	середньо- волосні те саме	—	40–60 —	5,0–10,0 —
	ведмежі	ведмідь — білий — бурий — чорний	особливо повново- лосі	0,8	—	65,0– 150,0
	росома- хові	росомаха	те саме		—	19,0– 30,0
	борсу- кові	борсук	— « —		—	20,0– 25,0
	еното- видні	усурійський енот	— « —	8,5		—
	псові	всі види лисиць вовк шакал корсак песець білий і голубий	— « — — « — — « — — « — — « —	— 3–6 3–6	— 800–1000 150–200 150–200 —	10,0– 25,0 20,6– 30,0 — — 12,0– 24,0

Продовження табл. 5

	куньї	соболь кунця	середньо- волосі те саме	10–20 10–20	– –	3,0–7,0 –
	тхорові	тхір колонок солонгой горностаї ласка	– « – – « – коротково- волосі особливо коротково- волосі те саме	8–16 – – 4–6 2–5	– – 5–10 6–8	2,5–6,0 2,5–6,0 1,2–3,0 1,5–3,0 0,6–1,2
	котові	усі види ди- ких кішок	середньо- волосі	3–9	110–200	15,0– 30,0
	заячі	всі види зайців	те саме	18–22	85–110	4,0–13,0
	білячі	білка	коротково- волосі	8–10	–	3,0–5,0
Весняні види	баба- кові	бабак	те саме	3–5	110–150	3,5–17,0
		тарбаган	– « –	4–6	130–180	3,0–17,0
		ховрашок	особливо	2–3	10–30	1,0–4,5
	дрібні гризуни	бурундук	коротко- волосий те	1,5–2	3–6	0,6–1,0
		пацюк водя- ний	саме	2–3	6–7	0,9–2,0
		сліпиш, со- ня-полчок	– « –	2–3	5–7	1,3–5,0
		тушканчик	– « –	2–4	6–10	1,3–5,0
	котові	хом'як	– « –	2–3	8–22	1,3–5,0
кріт		– « –	12–17	5–8	0,4–1,5	

використані як для одягу, так і його частин (підкладка, підстежка), головних уборів, комірів і виробів, що належать до одягу (килими, спальні мішки тощо).

6.4. Особливості кушнірських і пошивних робіт

Кушнірські роботи притаманні винятково хутровому виробництву. Окрім підготовки напівфабрикату, вони охоплюють підготовчі технологічні операції приймання шкурок, виробничого сортування й призначення, комплектування виробничих партій, набір-укладання, підготовку до розкроювання та саме розкроювання, що завершуються пошиттям готових виробів [32].

Метою виробничого сортування є добір однорідних партій за їхніми товарними й технологічними властивостями: висотою, густиною, блиском, шовковистістю, відтінком, формою (трубкою, пластом) та статевою ознакою, зокрема для шкурок норки із метою виготовлення певних видів виробів.

Виробничі партії комплектують із однорідних шкурок за ознаками, визначеними в стандартах і технічних умовах на хутро та хутровину, а також за ознаками, передбаченими для виробничого сортування. Зокрема, для жіночого пальто вони мають складатися приблизно із 1500–1700 шкурок каракулю, 1000–1200 кроля кольорового фарбування чи 700–1000 фарбованих у чорний колір. Виробнича партія цінних видів хутровини, таких як норка, колонок, нутрія, ондатра та інших натуральних шкурок, призначена для верхнього одягу, має містити 800–1000 шкурок лисиці, песця, соболя для виготовлення жіночих головних уборів і комірив — 100 та більше.

Як і кожна шкурка, виробнича партія вирізняється за висотою, густиною, блиском, відтінком, формою завитка всередині кожної групи шкурок. Тому для отримання виробничої партії більш однорідних шкурок їх зазвичай об'єднують із групами з меншими відмінностями за такими ознаками. Це досягають їхнім повторним сортуванням, набиранням та укладанням, що полягають у розподіленні набраних шкурок за лекалами

виробу, який виготовляють залежно від їхньої якості, висоти волосяного покриву, блиску, відтінку та інших ознак і визначенні кожної шкурки в цьому виробі.

Укладання шкурок на стан (спинку) починають із першого його рядка від середини. При цьому хребет шкурки суміщають із серединою виробу. Спочатку їх укладають на спинку, потім послідовно на праву і ліву полицки. При укладанні шкурок на рукави кращі з них розміщують на верх деталі, нижчої якості — на підлицеві частини.

На жіночі коміри кращі шкурки призначають на правий бік, чоловічі — лівий. Більш темні шкурки розміщують у нижчих рядах стану з поступовим переходом до світліших відтінків у верхніх рядах. Шкурки з більш високим (рослим) волосяним покривом призначають у нижчі ряди, з низьким — у верхні. Скомплектовані таким чином шкурки передають для розкроювання. Водночас операції набирання й укладання шкурок часто суміщують.

При підготовці до розкроювання виконують технологічні операції зволоження, пролежування та розправлення. Зволоження використовують для надання шкірній тканині пластичності, доведення її до стану, за якого вона уможливить збільшення площі та набуде форми, необхідної для виготовлення скрою того чи іншого виробу.

Розкроювання шкурок є одним із основних технологічних процесів кушнірського виробництва. При цьому застосовують прості та складні методи. Прості методи полягають в обкромлюванні дібраних для виробу шкурок за шаблонами парних розмірів і форм та наданні їм форм пластин різної конфігурації. Для цього застосовують шаблони прямокутної, овальної, шестикутної, клиноподібної та паралелограмної форм. До простих методів розкроювання належать також поперечне з'єднання шкурок (пряме, овальне і пилкопо-

дібне). За прямого з'єднання в шкурок обрізають шийні та огузкові частини за прямою лінією, після чого їх зшивають. Щоб зробити шов менш помітним, з'єднанню надають форми, за якої протяжність поперечного шва була б найменшою. Для цього застосовують з'єднання у формі овалу або пилки. Відомі кілька різновидів поперечного зшивання шкурок: хвилясте, напівкругле, малої та великої конусних, малої та великої прямокутної. Вони є простими і вирізняються лише формою, висотою, кроком та кутом нахилу. Схеми виконання поперечних з'єднань для різних методів розкרוювання тих чи інших шкурок різні.

При пошитті хутряних виробів використовують швейні машини різних класів: 63 — одноголкова човникового стібка для наметування полички їх верху і бортової підкладки; 65 — теж одноголкова швейна машина, призначення якої — розметування пройм при виготовленні всіх видів пальт, напівпальт, піджаків, жакетів тощо; 53 — напівавтомат для пришивання дротяних гачків і петель до них. У технологічному процесі пошиття хутряних виробів застосовують також гладильний прес із гідроприводом 4П-2,5, призначення якого — внутрішньопроектне та прикінцеве їхнє волого-теплове оброблення. При цьому пошиті (готові) хутряні вироби мають бути ретельно очищені від пилу, залишків вати, кінців ниток, підсіченого волосся, а їхній волосяний покрив — добре розчесаним, а в місцях з'єднання деталей — рівним і пригладженим.

Виготовлення виробів із натурального хутра, як і будь-якого одягу з текстильних матеріалів, охоплює також процеси моделювання і конструювання [33]. При цьому слід урахувати такі умови:

- перспективне направлення моди і сучасний технологічний рівень хутрового, зокрема кушнірсько-пошивного виробництва;

- відповідність виробів їхньому цільовому призначенню, умовам експлуатації, статі та віку споживача;
- відповідність використаних матеріалів і хутрових напівфабрикатів певному призначенню виробів та їхній формі.

При моделюванні прагнуть створювати зразки зручного і практичного хутряного одягу. Для цього враховують властивості напівфабрикату. Зокрема, верхній одяг практично не виготовляють із важких видів напівфабрикату (видри, бобра) і довговолосих — єнота, борсука, росомахи тощо. Водночас композицію виробів розробляють таким чином, щоб підкреслити природню красу хутра. Оскільки хутрові вироби мають тривалий період експлуатації, то їх проектують прямим силуетом, інколи напівприлягаючим і вільним. Для дотримання пропорцій модного силуету одяг із натурального хутра виготовляють дещо довшим.

Відповідно до існуючого поділу хутряного одягу за призначенням (чоловічий, жіночий і дитячий), умовно класифікують і хутровий напівфабрикат. При цьому асортимент напівфабрикату для чоловічих хутряних виробів порівняно невеликий: бобер, ондатра, котик, каракуль, хутрова овчина, видра, кріль, пижик, опойок. Чоловічий одяг не прийнято виготовляти з напівфабрикату шкурок песця, горностає, куниці, каракульчі, соболя, норки, лисиці. Для дитячих виробів використовують легкі, недорогі види хутрового напівфабрикату (кроля, овчини тощо). Для жіночого одягу беруть практично всі види напівфабрикату, за винятком вовка, ведмедя, бобра.

Композиційні розробки одягу з хутрового напівфабрикату зумовлені як властивостями волосяного покриву, так і шкірної тканини. До них належать: висота, колір, пишність, блиск, рисунок волосяного покриву та товщина, жорсткість, щіль-

ність, міцність шкірної тканини. Із хутра з високим і пишним волосяним покривом проектують вироби без декоративних елементів — прямих і напівприлягаючих силуетів. Хутровий напівфабрикат із коротким волосяним покривом придатний для створення різноманітного дизайну одягу, декоративних елементів — кишені, хлястики тощо. Шкурки з товстою шкірною тканиною використовують для простих форм, а з тонкою шкірною тканиною, яка легко драпірується, можна виготовляти вироби будь-яких силуетів.

При створенні ансамблю одягу хутровий напівфабрикат різних видів добирають таким чином, щоб його окремі елементи гармоніювали за кольором і видом. Естетичні властивості ансамблю можна поліпшити завдяки використанню контрастних кольорів, зокрема: до темного пальто — комір і головний убір світлого забарвлення, а також різного виду хутрового напівфабрикату — до пальто із каракулю, комір і головний убір з норки. Крім того, при розробленні нових моделей хутряного одягу хутро часто комбінують з іншими матеріалами: шкірою, замшею, тканинами чи трикотажем. Цікаві композиційні розробки можуть виникати при поєднанні матеріалів за кольором і фактурою.

Конструювання хутрових виробів і створення лекал, в основному, аналогічні конструюванню швейних виробів. Проте мають деякі особливості, що стосуються важливіших властивостей хутра: висоти волосяного покриву, товщини і пластичності шкірної тканини; розмірів, маси, топографічних особливостей і теплозахисних властивостей шкурок. При конструюванні виробів із хутрового напівфабрикату, на відміну від одягу з тканин, дають більші припуски для вільного облягання виробів у плечах, області грудей, проймі, талії та стегон. Зокрема, припуск на вільне облягання залежить від висоти волосяного покриву.

Об'ємну форму хутрових виробів створюють конструкторським способом, оскільки хутро неможливо формувати волого-тепловим обробленням. На основі конструкції розробляють робочі лекала на розкрій хутра і прикладних матеріалів. Сучасний ритм життя і висока вартість хутряних виробів зумовлюють нетрадиційний підхід до процесу проектування: більше новизни, складності розробок конструктивного і технологічного характеру, оригінальності елементів декору та фурнітури, сміливих творчих експериментів.

Література

1. Національні стандарти України. 59.140.20 Шкури невичинені, напівфабрикати, сирець. — Режим доступу: <http://www.leonorm.com/Default.php?Page=stlist&ObjId=871&CatId=1>. Дата звернення: 01.04.2018.

2. Андреева О. А. Товарознавство шкіряно-хутрової сировини: навч. посіб. / О. А. Андреева, Г. В. Цеменко. — К.: Кондор, 2012. — 359 [40] с.

3. ДСТУ 7825:2015 Шкурки норки кліткового розведення невичинені. Технічні умови. — К.: Держстандарт, 2015. — 15 с.

4. ДСТУ 7826:2015 Шкурки песця кліткового розведення невичинені. Технічні умови. — К.: Держстандарт, 2015.

5. ДСТУ 4294:2004 Шкурки кролів невичинені. Технічні умови. — К.: Держстандарт, 2004. — Дата введення в дію 01.07.2005.

6. ДСТУ 8362:2015 Шкурки ондатри невичинені. Технічні умови. — К.: Держстандарт, 2015. — Дата введення в дію 01.07.2017.

7. Ринок хутряних товарів України: монографія / І. М. Грищенко, А. Г. Данилкович, І. Т. Зварич та ін. — К.: Світ успіху, 2016. — 280 с.

8. ДСТУ 8359:2015 Овчини невичинені. Технічні умови. — К.: Держстандарт, 2015. Дата введення в дію 01.07.2017.

9. ДСТУ 6022:2008 Каракуль чистопородний чорний невичинений. Технічні умови. — К.: Держстандарт, 2008. — Дата введення в дію 01.04.2009.

10. ДСТУ 8361:2015 Каракуль чистопородний сірий невичинений. Технічні умови. — К.: Держстандарт, 2015. — Дата введення в дію 01.07.2017.

11. ДСТУ 6021:2008 Смушок невичинений. Технічні умови. — К.: Держстандарт, 2008. — Дата введення в дію 01.04.2009.

12. ДСТУ 6023:2008 Шкурки ягнят і козенят невичинені. Технічні умови. — К.: Держстандарт, 2008. — Дата введення в дію 01.04.2009.

13. ДСТУ 7119:2009, Сировина хутрова. Пакування, маркування, транспортування і зберігання. — К.: Держстандарт, 2009. Дата введення в дію 01.01.2011.

14. ДСТУ 1844–92 Одяг хутряний за замовленнями населення. Загальні технічні умови. — К.: Держстандарт, 1993. Дата введення в дію 01.07.1993.

15. Данилкович А. Г. Сучасне виробництво хутра: навч. посіб. / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук, Л. В. Стрембулевич. — К.: Фенікс, 2015. — 328 с.

16. Пат. на КМ № 60836 Україна. Спосіб відмочування хутрової сировини / Савченко Г. В., Злотенко Б. М., Цимбаленко О. П. [та ін.]; заявл. 27.12.10; опубл. 25.06.11, Бюл. № 12.

17. Пат. на КМ № 75108 Україна. Спосіб обробки хутрової сировини / Стаценко Д. В., Романюк О. О., Данилкович А. Г. [та ін.]; заявл. 06.04.12; опубл. 26.11.12, Бюл. № 22.

18. Пат. на КМ № 86367 Україна. Спосіб обробки хутрової сировини / Романюк О. О., Скідан В. В., Цимбаленко О. О. [та ін.]; заявл. 25.12.13; опубл. 25.12.13, Бюл. № 24.

19. Пат. на КМ № 12056 Україна. Препарат для обробки шкіряної та хутрової сировини / Ліщук В. І., Бехарський В. В., Данилкович А. Г.; заявл. 26.07.05; опубл. 16.01.06, Бюл. № 1.

20. Пат. на КМ № 94750 Україна. Спосіб обробки хутрової сировини / Скідан В. В., Романюк О. О., Данилкович А. Г., Мельник М. В.; заявл. 27.06.14; опубл. 25.11.14, Бюл. № 22.

21. Пат. № 36805 А Україна. Спосіб дублення хутрових шкур / Данилкович А. Г., Сідляр Ю. Р.; заявл. 10.02.2000; опубл. 16.04.01, Бюл. № 3.

22. Пат. № 36806 А Україна. Спосіб обробки хутрових шкур / Данилкович А. Г., Сідляр Ю. Р.; заявл. 10.02.2000; опубл. 16.04.01, Бюл. № 3.

23. Пат. № 2125096 РФ. Минеральный дубитель на основании соединения циркония / Данилкович А. Г., Журавський В. А., Мокроусова О. Р.; заявл. 03.12.97; опубл. 20.01.99, Бюл. № 2.

24. Пат. № 27610 Україна. Минеральный дубитель на основе сполуки цирконію / Данилкович А. Г., Журавський В. А., Мокроусова О. Р. [та ін.]; заявл. 02.12.96; опубл. 15.09.2000, Бюл. № 4.

25. Пат. № 29014 А Україна. Спосіб вичинки хутрових шкур / Мокроусова О. Р., Журавський В. А., Данилкович А. Г. [та ін.]; заявл. 03.12.97; опубл. 16.10.2000, Бюл. № 5-ІІ.

26. Пат. на КМ № 43603 Україна. Спосіб обробки овчини / Плаван В. П., Данилкович А. Г.; заявл. 23.03.09; опубл. 25.08.09, Бюл. № 16.

27. 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.

28. Пат. № 45435 Україна. Склад для фарбування волосяного покриву хутра / Данилкович А. Г., Цимбаленко О. П., Журавський В. А., Волосковська М. П.; заявл. 22.07.98; опубл. 15.04.02, Бюл. 4.

29. Пат. № 30534 А Україна. Спосіб окислювального фарбування хутра / Цимбаленко О. П., Сідляр Ю. Р., Данилкович А. Г. [та ін.]; заявл. 22.05.98; опубл. 15.11.2000, Бюл. № 6.

30. Данилкович А. Г. Експертиза шкіри та хутра: навч. посіб. / А. Г. Данилкович, Н. В. Омельченко. — К.: Фенікс, 2014. — 328 с.

31. Товароведение обувных и пушно-меховых товаров: учебн. пособ. / Л. И. Байдакова, Н. И. Федаева, Г. В. Сергеева, Л. И. Молебная. — К.: Высш. шк., 2010.

32. Кутюшев Ф. С. Скорняжное производство / Кутюшев Ф. С. — М.: Легпромбытиздат, 1989. — 224 с.

33. Товароведение и экспертиза кожевенно-обувных и пушно-меховых товаров. — Режим доступу: https://otherreferats.allbest.ru/marketing/00126129_0.html. — Дата обращения: 12.04.2018.

Питання для самоконтролю

1. Класифікація хутрової сировини згідно зі стандартами.
2. Вимоги стандартів до сортування основних видів хутрової сировини.
3. Класифікація хутрової сировини за сортами й групами дефектів.
4. Види хутрових шкурок, які сортують за їхніми розмірами.
5. Вимоги до сортування хутрової сировини, що не підлягає класифікації за кряжами.
6. Специфіка сортування весняних видів хутрової сировини й морського звіра.
7. Заходи зі збереження й розширення поголів'я хутрових звірів і збільшення заготівель хутрової сировини в Україні.
8. Сортування шкур овчинної товарної групи.
9. Вимоги до сортування шкур каракулево-смушкової, мерлушкової хутрової сировини й шкурок козлика.
10. Сортування шкур опойка та жеребка хутрового й телят північного оленя.
11. Визначення товарної вартості хутрових й овчинно-шубних матеріалів і готових виробів.
12. Визначення якості хутрової сировини і матеріалів.
13. Значення консервування хутрових шкурок.
14. Градація хутрової сировини за міцністю хутрової тканини.
15. Стадії виробництва хутрових матеріалів.
16. Особливості початкової (першої) стадії виробництва хутра.
17. Характеристика другої стадії виробництва хутрових матеріалів.
18. Третя стадія виробництва хутра.
19. Технологічні операції, які притаманні четвертій стадії виробництва хутрових матеріалів.
20. Основний принцип формування асортименту хутрових виробів, його рівня якості та планування кількості товарів.
21. Товарні типи та їх види хутрового напівфабрикату і його характеристика.

22. Особливості кушнірських і пошивних робіт.

23. Сортування й комплектування виробничих партій хутрового напівфабрикату.

24. Розкрювання шкурок як основний технологічний процес кушнірського виробництва.

25. Швейні машинки та інше основне обладнання, що використовують у пошитті хутряних виробів.

26. Процеси моделювання й конструювання при виготовленні виробів із натурального хутра.

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

**ЕФЕКТИВНІ ЕКОЛОГООРІЄНТОВАНІ
ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ХУТРОВИХ І
ШКІРЯНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Монографія

Рекомендовано до видання
Вченою радою Київського національного
університету технологій та дизайну МОН України
(протокол № 8 від 25 квітня 2018 р.)

За загальною редакцією доктора економічних наук, професора, академіка НАПН України **І. М. Грищенка**, доктора політичних наук, професора, президента Української асоціації хутровиків **І. Т. Зварича** — на замовлення Української асоціації хутровиків і за підтримки Міжнародної хутрової федерації та її територіального підрозділу «Євразія».

Відповідальна за випуск — *Неоніла Струк*
Редактор-коректор — *Вікторія Мусійченко*
Комп'ютерна верстка — *Євгеній Ткаченко*
Художній дизайн обкладинки — *Андрій Будник*

Підписано до друку 30.05.2018. Формат 60×84/16.
Друк офсетний. Папір офсетний.
Гарнітура PetersburgC.
Умовн. друк. арк. 20,46.
Наклад 300 прим.

ТОВ «Світ Успіху», 03150,
м. Київ, вул. Ялтинська 5б
Тел.: 073-800-55-44;
e-mail: swituspihu@gmail.com
<http://www.svit-uspihu.com.ua>

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців
№ 1648 від 14.01.2004 р.