

*Справжня і законна мета всіх наук полягає в тому,  
щоб наділяти життя людське новими  
винаходами і багатствами.*  
**Френсіс Бекон**

**А. Г. Данилкович**  
д. тех. н., професор

### **3.1. Сучасні технології перероблення шкіряної сировини на еластичні матеріали поліфункціонального призначення (Проект: Комплексне перероблення сировини, рекуперація й утилізація відходів біотехнологічних виробництв)**

Умови експлуатації шкіряних виробів насамперед потребують виробництва високоякісних поліфункціональних матеріалів із шкіри. Для цього необхідно розробити інноваційні енергоефективні та екологічно орієнтовані технології, що ґрунтуються на систематичних наукових дослідженнях.

Спершу слід *врахувати різноманітність шкіряної сировини, багатостадійність технологічних процесів її перероблення, зокрема використання значної кількості екологічно небезпечних реагентів. Відтак — здійснити наукові та прикладні дослідження технологій виготовлення натуральних шкіряних матеріалів на всіх стадіях їх формування. Адже кожна стадія технологічного циклу продукує специфічну структуру шкіряного напівфабрикату, від якої залежить ефективність усіх наступних стадій і кінцеві властивості матеріалу. Важливу роль відіграють біотехнологічні процеси відмочування шкур тварин, лужного зневолошування-зоління шкіряної сировини та дублення отриманого шкіряного напівфабрикату (рис. 1).*

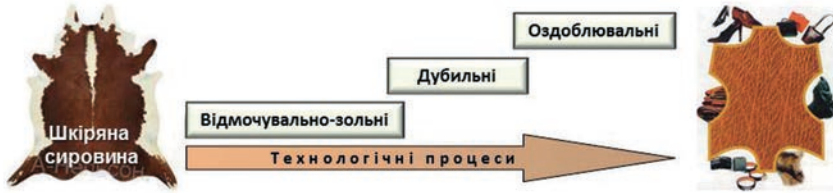


Рис. 1. Загальна схема шкіряного виробництва

Особливість перероблення шкіряної сировини, насамперед через її неоднорідність за видами, структурою і товщиною за топографічними ділянками, унеможливорює автоматизацію виробництва загалом. Завдяки комплексним дослідженням встановлено вплив нових реагентів як електрохімічно активованої води та відповідних технологічних розчинів [1, 2], модифікованого монтморилоніту [3], алкілкарбоксіетаноламінів (АКЕА) [4], високодисперсного оксиду кремнію (II) [5, 6], бактерій і ензимів [7, 8], азобарвників, модифікованих сполуками титану (IV) [9] на властивості еластичних шкір.

Оскільки неможливо повністю вилучити з технологічного циклу екологічно шкідливі реагенти і матеріали, зокрема сульфід натрію, сполуки хрому тощо, слід замінити їх частково та вдосконалити технологічні процеси.

### **Мета, завдання, об'єкт і предмет дослідження**

Метою дослідження є розроблення нових енергоощадних еколого-орієнтованих технологій виробництва шкіряних матеріалів із комплексом високих експлуатаційних властивостей.

Завдання дослідження:

- відновлення структури консервованої шкіряної сировини до нативного стану;
- зневолошування-зоління шкіряної сировини;
- хімічне структурування зневолошеного напівфабрикату (голини);

- наповнення-пластифікація структурованого напівфабрикату;
- оздоблення шкіряного напівфабрикату.

Після проведення комплексу наукових постадійних досліджень процесів перетворення шкіряної сировини на еластичні матеріали *розробляють технології таких процесів:*

- відмочувально-зольних;
- комбінованого дублення;
- додублювання-наповнювання-пластифікація дубленого напівфабрикату;
- оздоблення шкіряного напівфабрикату.

*Об'єктом дослідження є процес перетворення колагенумісної сировини на еластичні шкіряні матеріали.*

*Предмет дослідження — закономірності фізико-хімічних процесів виробництва еластичних шкіряних матеріалів поліфункціонального призначення.*

### ***Наукове значення дослідження***

Наукове значення роботи полягає у *створенні колоїдно-хімічних основ процесів* на всіх стадіях перероблення натуральної сировини на шкіряні матеріали із визначеним комплексом фізико-механічних і санітарно-гігієнічних властивостей. З'ясовано, що при взаємодії шкіур тварин із технологічно ефективними реагентами формується *максимально фібролізована структура колагену дерми*, звільнена від неколагенових компонентів, яка за подальшого оптимального хімічного структурування та стабілізації продукує еластичні матеріали з натуральної сировини із визначеним комплексом фізико-хімічних характеристик.

Запропоновано *аналітичну модель лужного оброблення шкіряної сировини* — зоління, що ґрунтується на дифузійній теорії масообміну. Розроблено метод визначення коефіцієнтів дифузії зольного розчину в різні топографічні ділянки дерми та експериментально доведено його адекватність.

Створено *концепцію зневолошування-зоління сировини*, яка ґрунтується на специфічній ролі імунізації стержня волосу. Теоретично обґрунтовано гіпотезу про суттєву роль меланіно-кальцієво-магнієвих структурних комплексів, що утворюються в процесі біосинтезу епідермісу шкіри, обумовлюючи його пігментацію.

Експериментально встановлено негативний вплив пігментації на утворення мікрошляхів дифузії реагентів технологічного розчину через ліпідну матрицю епідермісу до базальної мембрани дерми, що ускладнює зневолошування.

Розроблено *фізико-хімічні основи цілеспрямованого формування пористої структури колагену дерми* після зоління за визначеними механізмами та закономірностями деагломераційного дублення й наступного рідинного оздоблювання.

Унаслідок проведеного дослідження установлено:

- *закономірності формування пористої структури шкіри* з використанням гідроксосульфатохромових комплексів (ГСХК) аніонного типу, механізм взаємодії яких із колагеном ґрунтується на ступеневому входженні йонізованих карбоксильних груп білкових макромолекул у внутрішню сферу діядерних комплексів хрому (III) замість сульфат-йонів;
- *механізм стабілізації колагену дерми* при деагломераційному дубленні-жируванні та наповнюванні акриловими полімерами, що полягає у зниженні хімічної активності при перетворенні гідроксосульфатохромових аніонних комплексів на катіонну форму;
- *закономірності процесу фарбування* структурованого колагену аніонними азобарвниками за наявності стабілізованих похідних титанілоксалової кислоти з утворенням металокомплексних сполук, які забезпечують додаткову стабілізацію структури дерми;
- *закономірності фізико-хімічних процесів комбінованого дублення* з урахуванням квантово-хімічних особливостей будови органічних дубильних сполук різних класів та визначено їхній вплив на формування комплексу властивостей

шкіри різного призначення. Сформульовані основні принципи ефективного хромового аніонно-катіонного та органічно-мінерального дублення, що забезпечують формування високих експлуатаційних і довговічних характеристик шкіри нового асортименту;

- *синергетичний ефект підвищення гідротермічної стійкості шкір*, їхньої стійкості до дії поту та окиснення при використанні конденсованих танідів і гетероциклічних сполук класу оксазолідинів, танідів, що гідролізуються, і сполук алюмінію;
- *фізико-хімічні закономірності формування композиційних покриттів* на шкірах широкого асортименту та вплив полімерних матеріалів й азобарвників на термомеханічні властивості структурно забарвлених плівкоутворювачів.

Теоретично пояснено структурну будову поліуретанбарвників, з'ясовано закономірності отримання їхніх розчинів і водних дисперсій. Науково обґрунтовано використання барвникової складової у структурі поліуретан-барвників для стабільності водних дисперсій і розширення температурного інтервалу еластичності полімеру. Визначено фізико-хімічні закономірності впливу модифікованих полімерних матеріалів на властивості покриття. Розроблено наукові основи технологій формування покриття полімерними композиціями на шкірах різного призначення.

Проведено математичне моделювання та багатокритеріальну оптимізацію технологій перероблення сировини з урахуванням концентрації хімічних реагентів і тривалості оброблення за мінімальної витрати сировини на одиницю продукції.

*Практичне значення дослідження* полягає в тому, що на основі результатів проведених колоїдно-хімічних дослідів відмочувально-зольних процесів та структурних перетворень сировини розроблено і впроваджено у промисловість низку ресурсозбережних екологічно орієнтованих технологій виробництва шкіряних матеріалів різного призначення, технології зневолошування-зоління зі зниженими відходами сировини.

Створено *сировинно-збережну технологію*, що передбачає використання сульфїду й гїдроксиду натрію, амінного і ферментного препаратів та забезпечує ефективне зневолошування-зоління та економію 4,7 % сировини.

Унаслідок проведених фізико-хімічних досліджень процесів хромового дублення та рїдинного оздоблення розроблено і впроваджено в промисловість *технології, що передбачають зменшення витрат води, хлориду натрію та хромового дубителя*. Зокрема, на ПрАТ «Чинбар» впроваджено технології комбінованого дублення. Безхромові технології альдегід-кремній-танїдно-алюмінієвого і фосфоній-танїдно-алюмінієвого дублення напівфабрикату великої рогатої худоби (ВРХ) і шкур овець рекомендовано для отримання шкіри тривалої експлуатації, у тому числі ортопедичного призначення.

Розроблено *технологію суміщеного наповнювання-фарбування-жирування* з використанням пластифікованої суміші акрилових дисперсій, аніонних азобарвників та електролітостійкої жирувальної емульсії. Її впроваджено у виробництво публічного АТ «Світанок». Завдяки використанню нового гїдрофобизатора розроблені й упроваджені технології водостійких шкір «Водограй». Запроваджені технології лакового й емульсійного оздоблення шкіряного напівфабрикату забезпечують суттєве скорочення витрат хімічних реагентів і матеріалів та тривалості технологічного процесу.

### ***Технологічні процеси перероблення шкіряної сировини***

Технологічний цикл виготовлення шкіряного матеріалу з консервованої шкіряної сировини охоплює такі основні етапи її оброблення:

- *регенерацію* структури з наближенням до нативного стану;
- *зневолошування і лужну дефібрилізацію* структури дерми при золінні сировини;
- *хімічне структурування* голини при дубленні;
- *наповнювання-пластифікацію напівфабрикату* хромового дублення;
- *рїдинне і покривне оздоблення* напівфабрикату.

**Технологія відмочування-зоління шкіряної сировини.** Шкіряна сировина при відмочуванні-золінні характеризується глибокими структурними перетвореннями, зумовленими руйнуванням амідних міжмолекулярних зв'язків унаслідок десорбції глобулярних білків та інших компонентів дерми [10, 11]. Вологовміст консервованої шкіряної сировини ефективніше відновлюється щодо парної сировини за температури відмочування 28 °С і вмісту карбонату натрію в робочому розчині 4 г/л. протягом п'яти годин (рис. 2).

При відновленні вологовмісту шкіряної сировини одночасно відбувається десорбція консервантів, зокрема хлориду натрію й глобулярних білків у робочий розчин (рис. 3) [11]. Підвищення температури активізує процес десорбції глобулярних білків у робочий розчин на 20 %. При цьому внаслідок відновлення водного балансу структури зразків шкіряної сировини за температури 28 °С вона одночасно ефективніше звільнюється від хлориду натрію, концентрація якого в робочому розчині сягає 140 г/л через вісім годин.

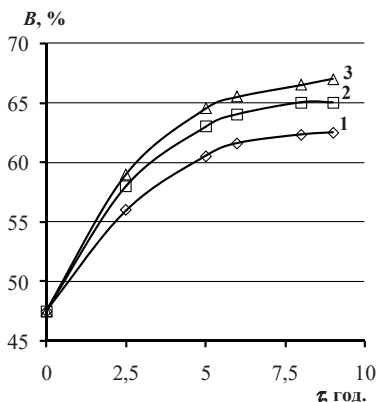


Рис. 2. Залежність вологовмісту шкіряної сировини від тривалості відмочування при температурі, °С: 1, 2 — 20; 3 — 28 і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , г/л: 1 — немає; 2 — 12, 3 — 4

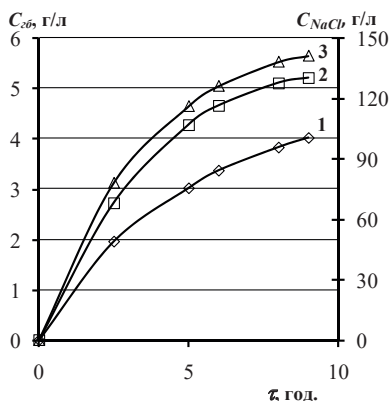


Рис. 3. Кінетика десорбції глобулярних білків (1, 2) і  $\text{NaCl}$  (3) при температурі, °С: 1 — 20; 2, 3 — 28

Отже, підвищення температури процесу відмочування шкіряної сировини на 8 °С *уможливлює зменшення концентрації карбонату натрію* в робочому розчині в три рази й тривалість його взаємодії з сировиною щодо традиційної технології — на 37–39 % протягом 5–5,5 год.

Найбільші структурні перетворення в колагені дерми відбуваються під час зневолошування-зоління з використанням сульфиду натрію й гідроксиду кальцію. Розроблені технології зоління дали змогу не тільки суттєво зменшити витрати екологічно-шкідливих матеріалів і води, а й інтенсифікувати процес за стабільної температури 27–29 °С [12] (рис. 4). Вони забезпечують отримання зеленого напівфабрикату з оптимальним ступенем гідрофільності, що збільшує вихід площі шкіри на 2,6 %.

Реконструкція відмочувально-зольного виробництва та впровадження нового спеціального обладнання (рис. 5) сприяє розробленню технологій двостадійного зневолошування-зоління з утилізацією волосу [13]. Технологія зоління з імунізацією волосу передбачає використання формаліну в кількості 0,065 % маси сировини після додавання в барабан 1/3 гідроксиду кальцію для підвищення стійкості волосу до дії зневолошувальних реагентів.



Рис. 4. Діаграма залежності структурних перетворень у колагені



Для повного видалення неколагенових компонентів із дерми і розволокнення її структури лужний розчин підкріплюють гідроксидом кальцію й сульфідом натрію.

Технологія безвапняного зневолошування-зоління сировини [14] завдяки використанню при відмочуванні сульфіту й гідросульфіді натрію, а при золінні гідроксиду натрію й алюмосилікатного сорбенту — каоліну як регулятора лужності технологічного розчину є екологічно безпечною та запобігає утворенню вапняних відкладень у каналізаційних стоках й очисних спорудах. Комплексне використання терпенової емульсії, ферменту протеолітичної дії, амінного препарату й гідроксиду кальцію є основою технології безсульфідного зневолошування-зоління. Ця технологія характеризується відсутністю хімічних матеріалів II класу небезпеки.

Розроблена сировинно-збережна технологія [15], що передбачає використання сульфіді й гідроксиду натрію та амінного й ферментного препаратів, яка забезпечує ефективне зневолошування-зоління та економію 4,7 % сировини (рис. 4). Структурні зміни відмоченої сировини після зоління [11, 16] наведені на рис. 6.

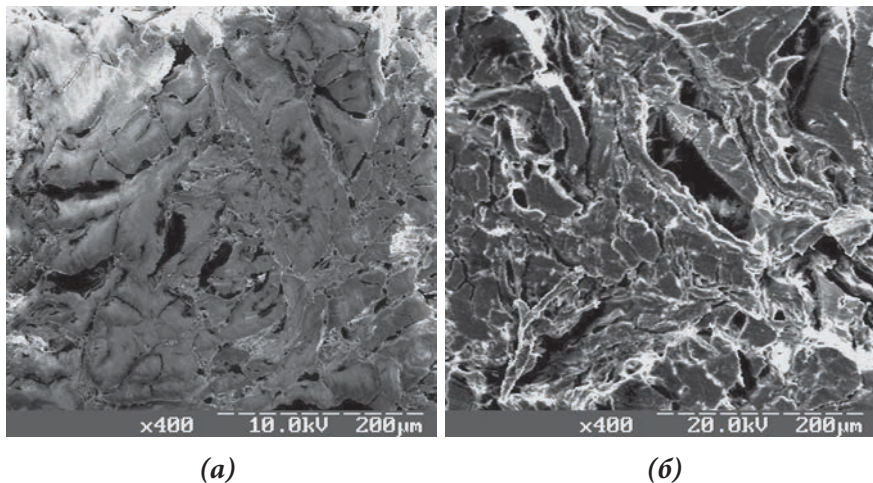


Рис. 5. Упровадження нового спеціального обладнання

Сира шкура після відмочування має консолідовану волокнисту структуру (рис. 6, а), окремі фібрили й елементарні волокна якої об'єднані в пучки, між якими існують порожнини, заповнені після відмочування робочим розчином. Під дією лужних реагентів за наступного зоління структура дерми стає більш однорідною, гомогенною (рис. 6, б) й активною для подальших технологічних оброблень.

Унаслідок проведених комплексних досліджень процесів лужного оброблення консервованих шкур тварин, насамперед сировини ВРХ, розроблена технологія відмочувально-зольних процесів (ВЗП). Вона суттєво відрізняється від традиційної меншими витратами хімічних реагентів і води, тривалістю оброблення сировини, економією електричної енергії та екологічною ефективністю (табл. 1).

Нову технологію можна запровадити, якщо підвищити температуру на 8–10 °С. Технологія передбачає оброблення шкіряної сировини у дві стадії за швидкості обертання рухомого апарата 6–7 хв<sup>-1</sup>.



**Рис. 6. Електронно-мікроскопічні зображення поперечного перерізу шкури після відмочування бичка (а) та її зоління (б)**

*Таблиця 1*

**Характеристика розробленої технології відмочувально-  
зольних процесів перероблення мокросолоної сировини**

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

Аналізування властивостей напівфабрикату лужного оброблення (табл. 2) свідчить, що після завершення зоління сформований напівфабрикат за розробленою технологією характеризується показниками, величини яких практично не відрізняються від раніше відомих технологій. Однак дещо менше витоплення желатину із зеленої голини *забезпечує вищу термостійкість колагену дерми*, отриманої за розробленою технологією.

Водночас за пружно-пластичними властивостями зелений напівфабрикат, одержаний за розробленою технологією, характеризується підвищеною деформаційністю менш щільних периферійних ділянок шкур і нижчими значеннями пружної деформації. Завдяки цьому буде отримано шкіряний матеріал із підвищеним виходом за площею.

Отже, результати дослідження процесів відмочування-зоління шкіряної сировини, аналізування ефективності розробленої технології, у тому числі властивостей зеленого напівфабрикату, указують на можливість раціонального використання отриманого напівфабрикату. Для ефективного проведення наступного

Таблиця 2

**Фізико-хімічні показники зеленої голини**

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

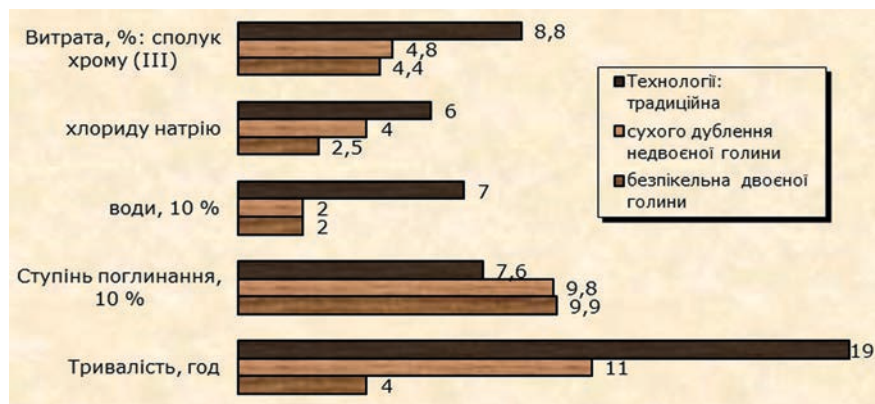
технологічного процесу хімічного структурування зеленій напівфабрикат підлягає знезоленню, ферментному і кислотно-сольовому обробленням.

**Технології хромового дублення шкіряного напівфабрикату.** Розроблені технології дублення передбачають використання сполук хрому в катіонній формі, які утворюються при розчиненні основного сульфату хрому (ОСХ) в робочому розчині за наявності напівфабрикату [4]. Технології аніонно-катіонного безпикельного дублення двоєної голини дають змогу суттєво знизити витрати води, хлориду натрію й хромового дубителя (рис. 7), скоротити тривалість технологічного процесу, поглинання оксиду хрому та збільшити вихід площі напівфабрикату на 4,3 %.

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

**Технологія комбінованого дублення шкіряного напівфабрикату.** Створені наукові основи комбінованого дублення забезпечили розроблення малохромових і безхромових технологій

**РОЗВИТОК КЛАСТЕРНОГО ПІДПРИЄМНИЦТВА  
У ЛЕГКІЙ ПРОМИСЛОВІСТІ МІСТА КИЄВА**



*Рис. 7. Переваги розроблених технологій хромового дублення*

органічно-мінерального дублення для випуску шкір нових асортиментів із високими експлуатаційними і споживними характеристиками зі зменшеним екологічним навантаженням на довкілля.

Стабілізація та формування структури колагену дерми на стадії дублення в значній мірі визначається хімічним складом застосовуваних функціональних систем [3]. При цьому суттєво змінюється як хімічний склад, так і фізико-хімічні властивості шкіряного напівфабрикату. Це, зокрема, підтверджено використанням суміші модифікованого ГСХК монтморилоніту і ОСХ.

Застосування такої органо-мінеральної суміші забезпечило отримання хромового напівфабрикату зі зменшеним умістом в 1,7–2,0 рази оксиду хрому (III) за менших у два рази витратах хромового дубителя. Використання модифікованого гідроксосульфато-хромовими комплексами бентоніту 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 кращий за контрольні зразки. Розроблену технологію можна зарахувати до екологічно ефективніших завдяки зменшенню в 3,2–4,6 раз оксиду хрому (III) у відпрацьованих розчинах.

Безхромові технології альдегідкремній та нідноалюмінієвого та фосфоній-танідноалюмінієвого дублення напівфабрикату ВРХ і шкур овець [17] рекомендовані для отримання шкіри тривалої експлуатації, у тому числі *ортопедичного призначення*. Такі шкіри мають вищу гідротермічну стійкість — на 6–8 °С порівняно зі шкірами, отриманими за традиційною технологією, а також стійкіші до старіння та дії поту на 18–20 і 30–40 %.

Поряд із карбоксильними функціональними групами в процесах його структурування можуть брати участь й аміногрупи поліпептидних ланцюгів біополімеру. Зокрема, за використання як структуруючого агента танідів, молекули яких містять велику кількість гідроксильних груп кислого характеру, можуть утворювати багато водневих міжмолекулярних зв'язків із колагеном і також виконувати функцію активного наповнювача. Ураховуючи розміри частинок танідів, які порівняно з ГСХК значно більші [11] і мають меншу дифузійну здатність, їх використовують після попередньої фіксації структури колагену дерми низькомолекулярними реагентами (такими, як ГСХК, формальдегід, поліфосфати натрію тощо) [18]. При цьому швидкість дифузії танідів у структурований колаген дерми суттєво залежить від виду їхнього походження.

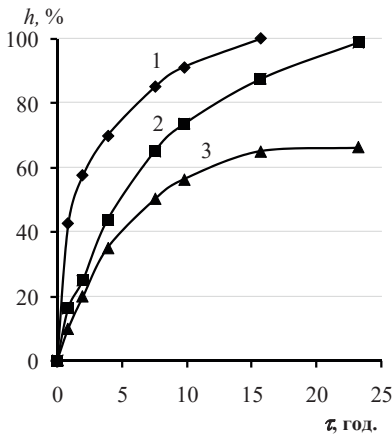
Як свідчать результати дослідження дифузії танідів у попередньо структурований ГСХК напівфабрикат (рис. 8) із витратою 1,6 % його маси товщиною 3,0 мм, швидкість дифузії танідів мімози через 16 год. більша порівняно з танідами верби на 20 %, а їх суміш із синтетичним дубителем БНС за цей час забезпечує наскрізну дифузію. Цей ефект може обумовлювати дезагрегуючий вплив БНС на частинки танідів і, відповідно, зменшення їхніх розмірів.

Дослідження впливу виду танідів на структурування напівфабрикату (рис. 9) свідчать, що попередньо стабілізована структура напівфабрикату ГСХК за подальшої взаємодії з танідами поліфенольного типу характеризується підвищеним ступенем його структурування. При цьому характер залежності  $T_{zc}$  від тривалості процесу структурування адекватний кінетиці дифузії танідів у структуру напівфабрикату.

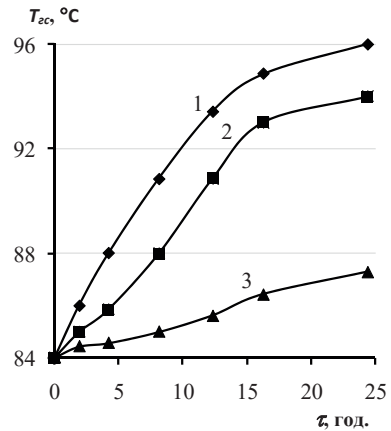
Еволюція структурних перетворень колагену дерми добре відображається на мікроскопічних зображеннях поперечного перерізу шкіряного напівфабрикату (рис. 10). Як видно з рис. 6 а, пучки волокон колагену дерми після ферментного оброблення знезоленого напівфабрикату злипаються. Водночас між ними добре видно пори.

Після структурування колагену дерми ГСХК чітко виявляється поділ пучків волокон на елементарні волокна (рис. 10, б) із збільшенням кількості пор і зменшенням їхніх розмірів. Після хромсинтантанідного структурування колагену дерми гірше проявляються особливості досліджуваної структури зразків навіть за  $\times 2500$  раз (рис. 10, в). Видно тільки макропори.

Отже, одержані результати кінетики дифузії суміші танідів мімози й синтану БНС у співвідношенні 4:1 і досягнута порівняно висока гідротермічна стійкість структурованого колагену



*Рис. 8. Кінетика дифузії у структурований напівфабрикат танідів:*  
1 — мімоза/БНС = 4/1,  
2 — мімоза, 3 — верба

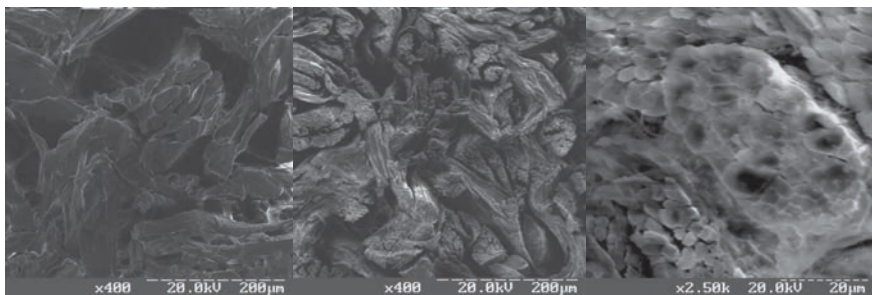


*Рис. 9. Залежність  $T_{zc}$  структурованого напівфабрикату від тривалості його взаємодії з танідами:*  
1 — мімоза/ БНС = 4/1,  
2 — мімоза, 3 — верба

дерми та електронно-мікроскопічні дослідження дають підстави для використання розробленого хромсинтантанідного дублення в технологіях оброблення шкіряного напівфабрикату.

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

На основі комплексу попередніх науково-технічних досліджень *винайдено комбіновану технологію хромсинтантанідного дублення (ХСТ). Про переваги розробленої технології свідчать результати її порівняння з промисловою технологією (ХСТ-П) (табл. 3). Технологія ХСТ дублення напівфабрикату передбачає переддубильне оброблення електролітостійкою жирною емульсією. Для забезпечення ефективної дифузії танідів у структуру напівфабрикату товщиною 2,4 мм, його післякислотно-сольового оброблення попередньо структурують ГСХК із значно меншою витратою порівняно з технологією ХСТ-П. Перед обробленням напівфабрикату синтином БНС з витратою 2,5 % дубильних*



(а)

(б)

(в)

*Рис. 10. Електронно-мікроскопічні зображення поперечного перерізу напівфабрикату ферментного оброблення (а), дубленого ГСХК (б) і хромсинтантанідного оброблення (в)*



*Таблиця 3*

**Характеристика технології дублення та властивості  
шкіряного напівфабрикату**

Показник	Технологія дублення	
	ХСТ	ХСТ-П
Витрата ОСХ, % маси зеленого напів- фабрикату	1,6	2,4
– електролітостійкого жиру	3,0	–
– хлориду натрію	4,5	6,0
– води	50/120	100/120
– танідів мімози	10	12
Тривалість загальна, год.	24,0	101/42
Поглинання ОСХ, % початкової маси	98,0	89,3
Гідротермічна стійкість, °С	85,0	87,0
Вихід площі, % площі голини	97,0	95,0
Споживання електричної енергії, кВт/т	144,0	196,0

речовин маси напівфабрикату в барабан заливають жирову емульсію, а потім додають порошок танідів.

Отже, розроблені технології комбінованого дублення, що характеризується значним скороченням витрат сполук хрому, можна розглядати як екологічно орієнтовану. Технологія хромсинтантанідного дублення забезпечує менше споживання електроенергії на 26 % та більший на 2 % вихід площі шкіряного матеріалу.

*Перевагами технологій комбінованого органічно-мінерального дублення є [19]:*

- застосування органічних речовин для підготовки голини до дублення, що сприяє зменшенню вмісту твердих речовин у стічних водах порівняно з традиційними хромовими технологіями. Тверді та напівтверді відходи не містять сполук хрому, що суттєво спрощує їхнє перероблення і розширює можливості повторного використання;

- застосування сполук фосфонію для підготовки голини до дублення серед екологічних переваг має низьку акватоксичність трисгідроксиметилфосфін оксиду, що утворюється при окисненні сполук фосфонію при потраплянні останніх у навколишнє середовище;
- використання сполук кремнію замість токсичних сполук хрому сприятиме зниженню екологічного навантаження на довкілля завдяки тому, що наявність кремнієвих сполук у стічних водах шкіряного виробництва не викликає таких труднощів із їхнім очищенням, як наявність сполук хрому. Окрім того, сполуки кремнію набагато дешевші за сполуки хрому, що сприятиме зниженню собівартості шкір і поліпшенню економічної ситуації на підприємствах галузі.

**Технології наповнювання-пластифікації та оздоблення шкіряного напівфабрикату.** Технології перероблення сировини ВРХ і крупних шкур свиней на еластичні шкіряні матеріали при використанні ензимної пластифікації напівфабрикату хромового дублення є більш перспективними порівняно з традиційними технологіями [20]. Дія ензиму на стадії пластифікації дерми після хімічного її структурування ОСХ з утворенням просторових міжмакромолекулярних зв'язків за участю йонізованих карбоксильних груп колагену проявляється насамперед у руйнуванні водневих та йонних зв'язків. При цьому ефективність активного центру ензимних препаратів Протосубтиліну Г3х і Enzymaz 10TD обумовлена участю їхніх амінокислотних залишків аспарагінової та глютамінової кислот, тирозину, серину, аргініну, лізину, оксидозину й гістидину в утворенні проміжних комплексів із бічними радикалами макромолекул колагену. Ураховуючи ізоелектричну точку білків та рН середовища 5,6–5,8, радикали цих амінокислот знаходяться в депротонованій формі й проявляють основні властивості.

Після руйнування проміжних комплексів ензим-колаген звільнені функціональні групи бічних радикалів колагену взаємодіють із частинками жирової емульсії, унаслідок чого *підвищується*

*рухливість* макромолекул структурованого білка. При цьому реалізується пластифікаційно-біокаталітична дія ензимного препарату. Отриманий ензимний пластифікаційний ефект забезпечує рівномірний розподіл органічного наповнювача в об'ємі напівфабрикату завдяки деякому зниженню активності його взаємодії з колагеном структурованої дерми. Подальшій пластифікації структури наповненого шкіряного напівфабрикату сприяє його жирування. Саме процес ензимної пластифікації структури напівфабрикату забезпечує скорочення тривалості наступної механічної пластифікації після сушильно-зволожувальних процесів в два рази.

Отже, процес ензимної пластифікації в технології виготовлення еластичних шкір із напівфабрикату великої рогатої худоби і крупних шкур свиней завдяки покращеним деформаційно-пластичним властивостям отриманого матеріалу забезпечує значне збільшення виходу його площі, що відповідно суттєво поліпшує технологіко-економічну ефективність досліджених технологій.

Досліджено процеси наповнювання-пластифікації в технологіях виробництва шкір із сировини ВРХ й овчини для виготовлення виробів різного призначення з використанням нових хімічних матеріалів. Установлено прискорення процесу наповнювання, особливо ефективно в пухких топографічних ділянках напівфабрикату хромового дублення, завдяки використанню диспергаторів танідів різного хімічного складу.

*Раціональне використання шкіряної сировини ВРХ можна досягти завдяки збільшенню витрат високодисперсного мінералу [10]. Для оптимальної диспергувальної його дії на структуру дерми застосовано АКЕА. При цьому спостерігається вплив збільшення витрат монтморилоніту на властивості напівфабрикату, отриманого зі шкур ВРХ при формуванні шкіри для верху взуття. Оброблення напівфабрикату АКЕА забезпечує зростання витрат мінерального наповнювача до 4 %. При цьому досягають максимальних значень виходу за об'ємом і площею готової шкіри відповідно на 31 см<sup>3</sup>/100 г білкової речовини і на 5,7 % порівняно*

з промисловою технологією, у якій не передбачено використання диспергатора АКЕА й модифікованого монтморилоніту.

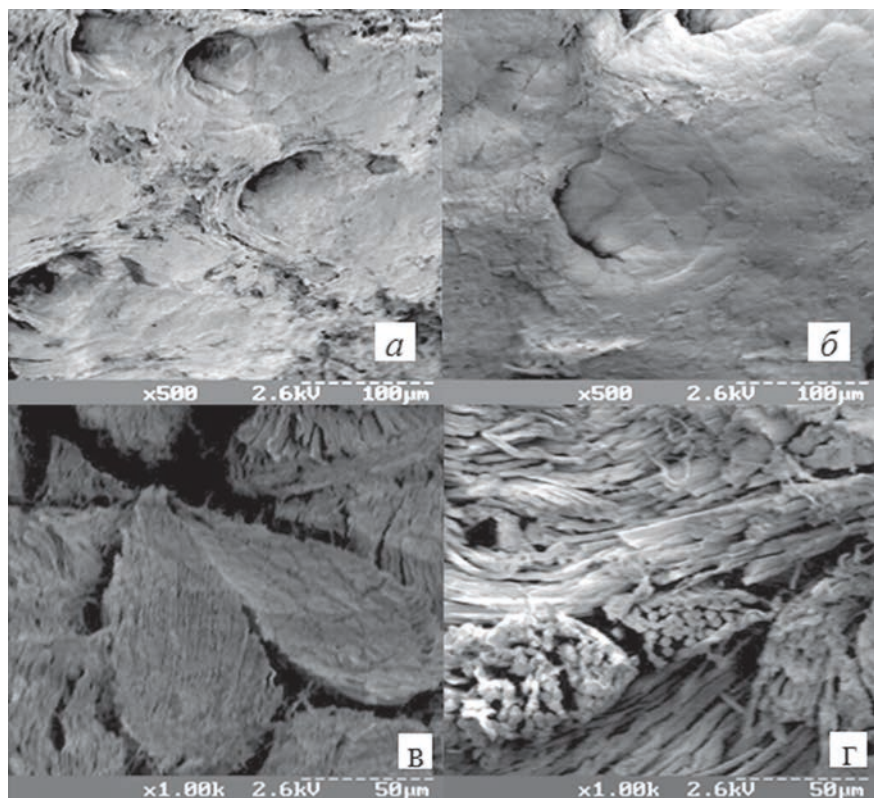
Результати мікроскопічних досліджень шкір для верху взуття з сировини ВРХ, отриманих за розробленою технологією, наведено на рис. 11. Як видно з електронно-мікроскопічних зображень (рис. 11, а і б), лицьова поверхня шкір, одержаних за цією технологією з використанням монтморилоніту, на відміну від зразків, сформованих за промисловою технологією, характеризуються об'ємністю й рівномірністю розташування наповнювача. Це може свідчити про отримання шкіри з ущільненим сосочковим шаром.

Використання продукту кислотного гідролізу під час обрізування шкір хромового дублення дає змогу замінити 66 % природних танідів і синтетичних диспергаторів у процесі наповнювання шкіряного напівфабрикату й отримувати еластичні шкіри з якісно сформованими периферійними ділянками однорідної й стабільної структури.

Установлено збільшення виходу площі напівфабрикату на 2,1–3,0 % порівняно з промисловою технологією. Розроблена технологія наповнювання-пластифікації напівфабрикату хромового дублення овчини з використанням продукту гідролізу під час обрізування шкір хромового дублення й модифікованого монтморилоніту забезпечує одержання еластичних шкіряних матеріалів для одягу й галантерейних виробів при ефективнішому використанні сировини порівняно з промисловою технологією.

Проведене дослідження процесу наповнювання-пластифікації напівфабрикату хромового дублення з використанням модифікованого монтморилоніту й алкілкарбокситаноламіну уможливило *вдосконалення технології виробництва еластичних шкір для верху взуття* з необхідними комплексом фізико-механічних властивостей і об'ємним виходом 268–276 см<sup>3</sup>/100 г білкової речовини та виходом площі на 5,7 % більшим порівняно з промисловою технологією.

Електронно-мікроскопічними дослідженнями структури шкіряного напівфабрикату, наповненого органо-мінеральною композицією із застосуванням високодисперсного монтморилоніту,



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

установлено високий ступінь розділення модифікованої фібрилярної структури колагену дерми. Це забезпечує її мобільність у деформаційних процесах при формуванні й експлуатації шкіряних виробів.

Розроблені технології реалізовано на підприємствах України, вони забезпечують ефективну витрату шкіряної сировини мокросолоного консервування для виробництва еластичних шкір

поліфункціонального призначення з використанням екологічно безпечних матеріалів.

Ураховуючи активну взаємодію азобарвників зі сполуками титану й колагеновими волокнами, важливу роль рН і температуру середовища, для розроблення технології фарбування шкіряного напівфабрикату хромового дублення був використаний промисловий продукт сульфатотитанілат амонію (СТА) і азобарвник кислотний синьо-чорний (КСЧ) [9]. Для моделювання технологічного процесу фарбування шкіряного напівфабрикату проведено дослідження сорбції азобарвника КСЧ на колагенових волокнах (КВ) при його модифікації сумішшю дисперсій полімерів залежно від стадії введення СТА в сорбційну систему (табл. 4).

Як свідчать одержані результати (табл. 4), сорбція барвника значно збільшується за наявності СТА. При цьому хемосорбція азобарвника особливо інтенсивно зростає при додаванні СТА після модифікації колагену суміші дисперсій полімерів (СДП). Якщо при додаванні СТА перед модифікацією колагену хемосорбція барвника колагеновими волокнами збільшується на 44 %, то після його модифікації — на 120%, що свідчить про фіксуючу роль СТА в процесі сорбції барвника в структурі колагену. Це підтверджується підвищенням температури гідротермічної стійкості КВ на 5 °С порівняно з варіантом оброблення

*Таблиця 4*

**Сорбція барвника КСЧ на колагенових волокнах  
при співвідношенні СТА/барвник 1:5 і концентрації  
структурованого білка в системі 6 %**

Варіант	Стадія додавання СТА	Сорбція барвника, %	Хемосорбований барвник, %	рН	T <sub>гс</sub> , °
1	Без СТА	81,0	36,0	5,1	78,0
2	Модифікація СДП – перед	97,0	52,0	3,8	81,0
3	– після	99,0	79,0	3,6	83,0

без використання СТА. При цьому рН системи знижується на 1,5 одиниці. Отже, *ефективність сорбційної взаємодії барвника з колагеном суттєво зростає* після його модифікації СДП.

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

Результати проведених досліджень процесу фарбування напівфабрикату хромового дублення з використанням барвника КСЧ і фіксатора СТА, отримані в умовах лабораторії й дослідного цеху ПАТ «Возко», наведені в табл. 5. Високої насиченості забарвлення як лицьової, так і бахтарм'яної поверхонь напівфабрикату досягають при витраті 0,6 % СТА маси напівфабрикату. При цьому значення насиченості забарвлення поверхні напівфабрикату перевищували контрольні зразки на 2,1–2,9 %. Порівняно з контрольним варіантом технології економлять 1 % азобарвника й

*Таблиця 5*

**Насиченість забарвлення поверхні шкіряного напівфабрикату, стабілізованого сульфатотитанілатом амонію**

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

*Примітка.* У чисельнику та знаменнику наведено відповідно дані лабораторних і виробничих випробувань.

зменшують у п'ять разів масу СТА як фіксатора барвника замість сполук хрому при його взаємодії з колагеном.

Для визначення оптимальних умов проведення комплексного процесу наповнювання-фарбування-жирування напівфабрикату хромового дублення виконано відповідні дослідження в умовах дослідного цеху ПрАТ «Чинбар». Як свідчать результати, наведені в табл. 6, *ефективність фарбування напівфабрикату за його колористичними характеристиками зростає* при збільшенні вмісту СТА в робочому розчині й досягає максимального значення при співвідношенні СТА/барвник 1: 5–1: 2,5. Одночасно отриманий матеріал проявляє тенденцію до деякого підвищення механічних показників.

Тож розроблена технологія комплексного фарбування-жирування-наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення при виготовленні еластичних шкіряних матеріалів передбачає використання сульфатотитанілат амонію для фіксації кислотних і прямих азобарвників в структурі напівфабрикату. Завершальне фарбування напівфабрикату хромового дублення аніонними азобарвниками за наявності стабілізованого сульфатотитанілату амонію уможливило поглиблення тону забарвлення поверхні, підвищення міцності зв'язування барвника зі шкіряним

Таблиця 6

**Колористичні та механічні властивості фарбованого  
шкіряного напівфабрикату**

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



напівфабрикатом, ущільнення лицевого шару дерми, зменшення на 25 % витрат барвників без додаткового використання хромового дубителя. При цьому *нівелюються екологічно шкідливі сполуки хрому і суттєво зменшується витрата барвника порівняно із промисловою технологією*. За комплексом фізико-хімічних властивостей отриманий фарбований шкіряний напівфабрикат за дослідною технологією з використанням СТА відповідає ДСТУ 3115-95 на еластичні шкіряні матеріали для швейних виробів і вимогам міжнародного стандарту систем управління якістю «ISO 9001:2008».

Технології лакового й емульсійного оздоблення шкіряного напівфабрикату забезпечують суттєве скорочення витрат хімічних реагентів, матеріалів і тривалості технологічного процесу. Завдяки розробленню способів синтезу дисперсій структурно забарвлених поліуретанів і поліакрилоуретанів створено технології [21, 22] лакового й емульсійного оздоблення шкір (рис. 12). Ці технології забезпечують скорочення витрат хімічних матеріалів у 1,7–3,6 разів (рис. 13), тривалості процесу на 25–30 % порівняно з традиційними технологіями. Сформовані лакові шкіри характеризуються *підвищеною адгезійною міцністю покриття на 45–60 % і експлуатаційними показниками, зокрема гігієнічні*

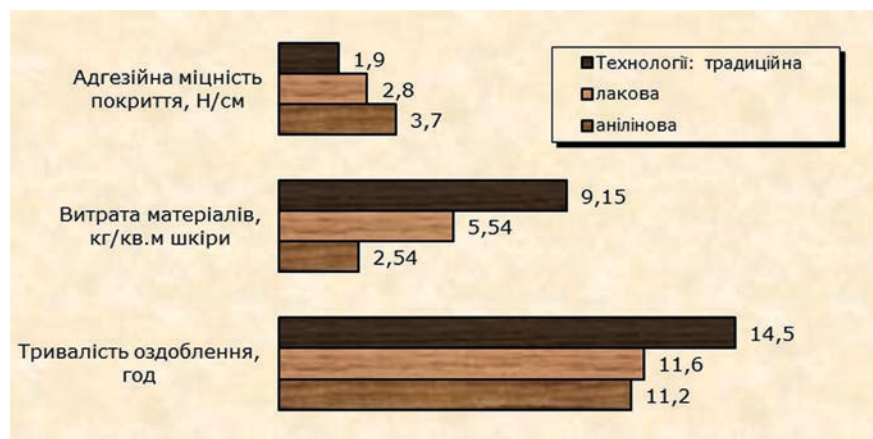


Рис. 12. Переваги інноваційних технологій оздоблення шкір

зросли у 1,5–1,6 разів. Водночас шкіри анілінового оздоблення мають підвищену еластичність на 20 %.

Упровадження у виробництво технології емульсійного оздоблення напівфабрикату модифікованими структурно забарвленими акриловими й акрилоуретановими композиціями дало змогу отримувати еластичні шкіри сучасного асортименту з термостійким покриттям (рис. 14).

Завдяки використанню нового гідрофобізатора виготовляють водостійкий шкіряний матеріал марки «Водограй» із комплексом високих фізико-механічних, теплофізичних і гігієнічних властивостей за їхньої експлуатації в умовах високої вологості. Застосування жирувальної алкен-малеїнової композиції на завершальній стадії оброблення шкіряного напівфабрикату на ПрАТ «Чинбар» *дало змогу спростити технологію виготовлення водостійких шкір* замість шкіри комбінованого дублення з високим умістом жирових речовин, значно зменшити енерговитрати у виробництві



*Рис. 13. Покривне фарбування*



*Рис. 14. Еластичні шкіряні матеріали ПрАТ «Чинбар»*

шкір для верху взуття й одягу спеціального призначення. Вироблені шкіряні матеріали ПрАТ «Чинбар» реалізують в Україні та країнах Європейського союзу.

У процесах відмочування-зоління під дією лужних реагентів відбувається звільнення колагену дерми від консервуючих реагентів і глобулярних білків, що сприяє доступності гідрофільних функціональних груп до взаємодії з хімічними реагентами. Установлено умови лужного оброблення шкіряної сировини мокросоленого консервування, при яких колоїдно-хімічний стан сировини за обводненням наближається до первинного парного її стану. Це відбувається за температури процесу 26–28 °С і скорочення витрат у технологічному розчині в три рази карбонату натрію присутності за наявності ферментного препарату.

Розроблені технології відмочування-зоління шкіряної сировини великої рогатої худоби належить до матеріало-, енергозберіжних та екологічно ефективних і забезпечують зменшення витрат хімічних реагентів і води відповідно — в 1,6 і 2,3 рази, електричної енергії — в 1,8 рази, тривалості оброблення — в 2,3 рази.

Установлено симбатне підвищення гідротермічної стійкості шкіряного напівфабрикату зі ступенем дифузії структуруючих реагентів у процесі їхньої взаємодії. Розроблена технологія дублення напівфабрикату з сировини великої рогатої худоби характеризується порівняно з традиційною технологією зменшеною витратою сполук хрому (III) в 1,5 рази для шкіряних матеріалів хромсинтантанідного дублення. Одночасно тривалість технологічного циклу процесу дублення скорочується у два рази й зменшується витрата електричної енергії на 36 %.

Розроблені технології відмочувально-зольних процесів і комбінованого хромсинтантанідного дублення, наповнювання-додублювання-пластифікації та оздоблення забезпечують підвищення виходу площі натурального шкіряного матеріалу 2–5 % і відповідають міжнародним стандартам ISO 9001 «Системи управління якістю. Вимоги» та ДСТУ ISO 14001 «Системи екологічного керування. Вимоги та настанови щодо застосування».

Завдяки технологічній та екологічній ефективності нові технології відмочувально-зольних процесів, аніонно-катіонного дублення та наповнювально-пластифікаційного оброблення шкур великої рогатої худоби й напівфабрикату з використанням ензимів є перспективними для запровадження на шкіряних промислових підприємствах. Розроблені інноваційні технології по випуску еластичних поліфункціональних натуральних матеріалів широкого асортименту для виробів масового й спеціального призначення, що впроваджені у виробництво, постійно вдосконалюють, а це відповідно сприяє економічному й соціальному прогресу в Україні.

### *Література*

1. Danylkovych A. Use of electrochemically activated aqueous solutions in the manufacture of fur materials / A. Danylkovych, V. Lishchuk, O. Romaniuk // SpringerPlus. — 2016. — 5: 214. — P. 1–11.
2. Романюк О. О. Вплив ЕХА води на відмочування сировини та фізико-механічні властивості шкіряного матеріалу / О. О. Романюк, А. Г. Данилкович // Вісник КНУТД. — 2017. — № 5(114). — С. 196–202.

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

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

5. Данилкович А. Г. Використання високодисперсного оксиду кремнію в технології виготовлення шкіряного напівфабрикату / А. Г. Данилкович, С. О. Білінський А. Ю. Кудзієва // *Вісник ХНУ*. — 2016. — № 6. — С. 112–116.

6. Danylkovich A. H. Optimization of the filling-greasing process of the leather semi- finished products with the use of nano-silica / A. H. Danylkovich, S. A. Bilinskii, V. I. Lishchuk // *Der Chemica Sinica*. — 2018. — 9 (1). — P. 560–569.

7. Зневолошування шкур тварин з використанням бактеріального препарату *Bacillus subtilis* / А. Г. Данилкович, П. І. Гвоздяк, О. О. Романюк, О. В. Ковтуненко // *Східно-Європейський журнал передових технологій (EEJET)*. — 2013. — № 5/6. — С. 43–46.

8. Danylkovich A. An improvement of the technology of manufacturing supple leather through elastic enzymatic plasticizing of a structured semi-finished products / A. Danylkovich, V. Lishchuk // *EEJET*. — 2016. — 4/6 (82). — P. 18–22.

9. Danylkovich A. Improving the process of dyeing a leather semi-finished product by titanium compounds / A. Danylkovich, V. Lishchuk, A. Zhygotsky // *EEJET*. — 2016. — 6/6 (84). — P. 29–35.

10. Danylkovich A. Improvement of the filling and plasticization processes of forming multifunctional leather materials / A. Danylkovich, O. Mokrousova, A. Zhegotsky // *EEJET*. — 2016. — 2/6(80). — P. 23–31.

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

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

13. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів [монографія] / за ред. А. Г. Данилковича. — К.: Фенікс, 2012. — 344 с.

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

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

16. Ліщук В. І. Структурні перетворення колагену дерми при формуванні голини і шкіри / В. І. Ліщук, А. Г. Данилкович, О. Г. Жигицький // Легка промисловість. — 2005. — № 4. — С. 51–54.

17. Патент України на корисну модель № 43603, МПК С 14 С 3/00. Спосіб обробки овчини / Плаван В. П., Данилкович А. Г.; заявник і патентовласник Київський національний університет технологій і дизайну. — № u200902546; заявл. 23.03.2009; опубл. 28.08.2009. Бюл. № 16.

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

19. Plavan V. Physical-chemical properties of sheepskin fur produced by combined methods of tanning / V. Plavan, A. Danilkovich // *New Materials and Innovative Technologies of Manufacturing Clothing and Footwear* / M. Pawlowa. — Radom: Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji. — 2006. — p. 150–155.

20. 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 // *EEJET*. — 2016. — 4/6 (82). — P. 18–22.

21. Пат. на КМ № 18631 Україна. Спосіб оздоблювання натуральної шкіри / Касьян Е. Є., Сміла А. В., Данилкович А. Г.; заявл. 19.05.06; опубл. 15.11.06. Бюл. № 11.

22. Патент на КМ № 19244 Україна. Спосіб анілінового оброблення натуральної шкіри / [Касьян Е. Є., Сміла А. В., Данилкович А. Г., Ліщук В. І.]; заявл. 19.05.06; опубл. 15.12.06. Бюл. № 12.