

**ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИЙ СКЛАД НА ОСНОВІ БЕНТОНІТУ
ТА ЛІГНОСУЛЬФОНАТІВ ДЛЯ ДОДУБЛЮВАННЯ-НАПОВНЮВАННЯ
ШКІРЯНОГО НАПІВФАБРИКАТУ**

О.Р. МОКРОУСОВА

Київський національний університет технологій та дизайну

Запропоновано органо-мінеральний склад на основі катіонактивних форм бентоніту та лігносульфонатів для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату. Застосування отриманого складу в процесі додублювання-наповнювання сприяє підвищенню експлуатаційних показників готових шкір та розширює сировинну базу додублювачів-наповнювачів для шкір

Аналіз ринку сучасних матеріалів для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату включає широкий спектр рослинних, полімерних та мінеральних сполук [1]. Комплексне використання вищезгаданих речовин спрямоване на досягнення високосформованої структури дерми в умовах переробки низькосортної сировини. Одними з найважливіших додублювачів упродовж великого періоду виробництва шкір були і залишаються рослинні дубителі. Але територіальна обмеженість їх видобутку та висока вартість обумовила, тенденцію розробки синтетичних сполук для додублювання шкір з метою повного виключення або часткової заміни цінних природних речовин. Серед напрямів вирішення цієї проблеми створення синтетичних дубителів на основі лігносульфонатів – побічних продуктів переробки деревини, враховуючи наявність в них танідів [2,3]. Однак, відомостей в літературі про сполуки, які б повною мірою здатні були відтворювати додублювальний та наповнювальний ефект на структуру шкіряного напівфабрикату, аналогічний дії рослинних дубителів, не встановлено.

У зв'язку з цим дуже актуальним є розробка нових додублювально-наповнювальних матеріалів для шкіряного виробництва на основі високодисперсних мінералів. Їх необмежена кількість в Україні, дешевизна та простота у використанні може розширити сировинну базу матеріалів для додублювання-наповнювання з широким спектром технологічних властивостей [4,5]. Здатність мінеральних дисперсій бентоніту змінювати в результаті модифікації заряд поверхні частинок та адсорбувати природні речовини з необхідними дубильними властивостями дасть підстави отримати екологічно чисті сполуки для додублювання-наповнювання та регулювати формування структури дерми під час виробництва шкір залежно від їх цільового призначення.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом цієї роботи є дослідження властивостей органо-мінерального складу на основі бентоніту і лігносульфонатів та процесу додублювання-наповнювання ним напівфабрикату хромового методу дублення. Предметом досліджень є встановлення структурних змін бентоніту в результаті адсорбції лігносульфонатів та визначення ефективності використання отриманого органо-мінерального складу для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату.

Для отримання органо-мінерального складу (ОМС) використовували бентоніт Дашуковського родовища (Україна) з вмістом основного мінералу (монтморилоніту), – 85 % та лігносульфонати технічні порошкоподібні (ТУ 2455–031–46289715–2000).

Отримання ОМС для додублювання-наповнювання шкіряного-напівфабрикату полягає в таких стадіях:

–отримання дисперсії *Na-монтморилоніту* шляхом обробки дисперсії бентоніту карбонатом натрію (витрати 6,0 % від маси сухого мінералу) з метою диспергування;

–отримання *Cr-монтморилоніту* шляхом обробки *Na-монтморилоніту* розчином хромового дубителя (витрати 10,0 % від маси сухого мінералу в перерахунку на Cr_2O_3) з метою катіонування поверхні монтморилоніту;

– введення в дисперсію *Cr-монтморилоніту* розчину лігносульфонатів (вміст дубильних 40% в технічному продукті) з метою адсорбції останнього на поверхні частинок мінералу та отримання ОМС.

Для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового методу дублення використовували ОМС з різним вмістом лігносульфонатів. Витрати лігносульфонатів становили 200–500 % від маси сухого мінералу.

Властивості ОМС визначали за мінералогічним складом та структурними змінами мінералу в результаті адсорбції лігносульфонатів. Дослідження проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН–3 з фільтрованим $Co\ K\alpha$ -випромінюванням в кроковому режимі зйомки спектра з кроком 0,05 2θ та часом виміру в точці 3 с шляхом вимірювання інтенсивності обраних характерних дифракційних відображень відповідних мінералів на дифрактограмах сумішей та отримання калібрувальних графіків залежності кількісного вмісту породоутворюючих складових від інтенсивності їх характерних дифракційних відображень. Точність визначення масової частки компонентів становила $\pm 5\%$. Ідентифікацію мінерального складу проводили відповідно до картотеки ASTM [6] і за допомогою літературних джерел з дослідження глинистих мінералів [7–9].

Структуруючий вплив ОМС на колаген дерми визначали за зміною температури плавлення 5,0 % – студня желатину як аналога колагену дерми. Для цього вміщували розчин желатину не оброблений ОМС та оброблений ОМС з різним вмістом лігносульфонатів в термостійкій пробірці, після застигання студня нагрівали його на водяній бані зі швидкістю $3^\circ C/xv$ та фіксували температуру розплавлення студня желатину. Витрати бентоніту були постійними і становили 9,0 % мінералу від маси сухого білка.

Дослідження ефективності додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату ОМС проводили на 5 групах по 8 зразків в кожній розміром 50×120 мм. Товщина напівфабрикату після стругання становила 1,4–1,5 мм. Обробку хромового напівфабрикату здійснювали після додублювання хромовим дубителем основністю 40 %, нейтралізації бікарбонатом та форміатом натрію з витратами, відповідно, 4,0; 0,6; 1,0 % від маси струганого напівфабрикату та промивання. Додублювання-наповнювання напівфабрикату за варіантами № 1–4 здійснювали ОМС з вмістом лігносульфонатів 200, 300, 400, 500 % від маси сухого мінералу суміщено з наповнюванням акриловим наповнювачем Tergotan PMB («Clariant», Польща) з витратами відповідно 2,5% (в перерахунку на сухий мінерал) та 3,0% від маси струганого напівфабрикату. Для дослідних груп після додублювання-наповнювання здійснювали фіксуючу обробку алюмокалієвим галуном та форміатом натрію з витратами 1,5 та 0,5% від маси струганого напівфабрикату. Варіант № 5 вважали контрольним. Напівфабрикат обробляли за схемою відповідно до діючої методики виробництва хромового методу дублення шкір для верху взуття з сировини ВРХ ЗАТ «Чинбар» [10].

Після проведення дослідних і контрольних обробок всі зразки були прожировані, віджаті до вологості 55–60 %, висушені на контактній вакуумній сушарці до вологості 26–28 %, досушені в

вільному стані при температурі 35°C, далі зволожені, а після 12-годинного пролежування витягнуті двічі на тягнущій машині та досушені у вільному стані до вологості 14–15 %. Після кондиціонування виконували відповідні виміри та аналіз експлуатаційних властивостей готових шкір.

Для емульсійного жирування використана жирувальна емульсія, отримана шляхом емульгування жирувального матеріалу «Provol BA» («Zschimmer & Schwarz GMBH & Co», Німеччина) і неіоногенного ПАР «Савенол NWP» (ТУ 6-00-00205601-37-92) із загальною кількістю 8,0 та 0,8 % від маси струганого напівфабрикату відповідно. Додублювальну та наповнювальну здатність ОМС оцінювали за формуванням об'єму дерми та експлуатаційними показниками отриманих шкір.

Хімічний склад та фізико-механічні показники зразків готової шкіри визначали за методиками [11]. Похибка у разі визначення фізико-механічних властивостей не перевищувала – 5 %, показників хімічного складу – 3 %.

Постановка завдання

Метою цього дослідження є отримання органо-мінерального складу на основі бентоніту та лігносульфонатів та встановлення ефективності його використання для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату.

Результати та їх обговорення

Дезагрегація дисперсій високодисперсних мінералів передбачає отримання натрієвої форми мінералу шляхом катіонного обміну між натрієвими солями та іон обмінним комплексом мінералу, тому що фізично дисперсність мінералу змінюється у бік зменшення розміру частинок при заміні природного обмінного комплексу на іон натрію [12]. Подальше виконання модифікації бентоніту хромовим дубителем та лігносульфонатами сприяє структурним змінам монтморилоніту, що (табл.1 та рис.1.

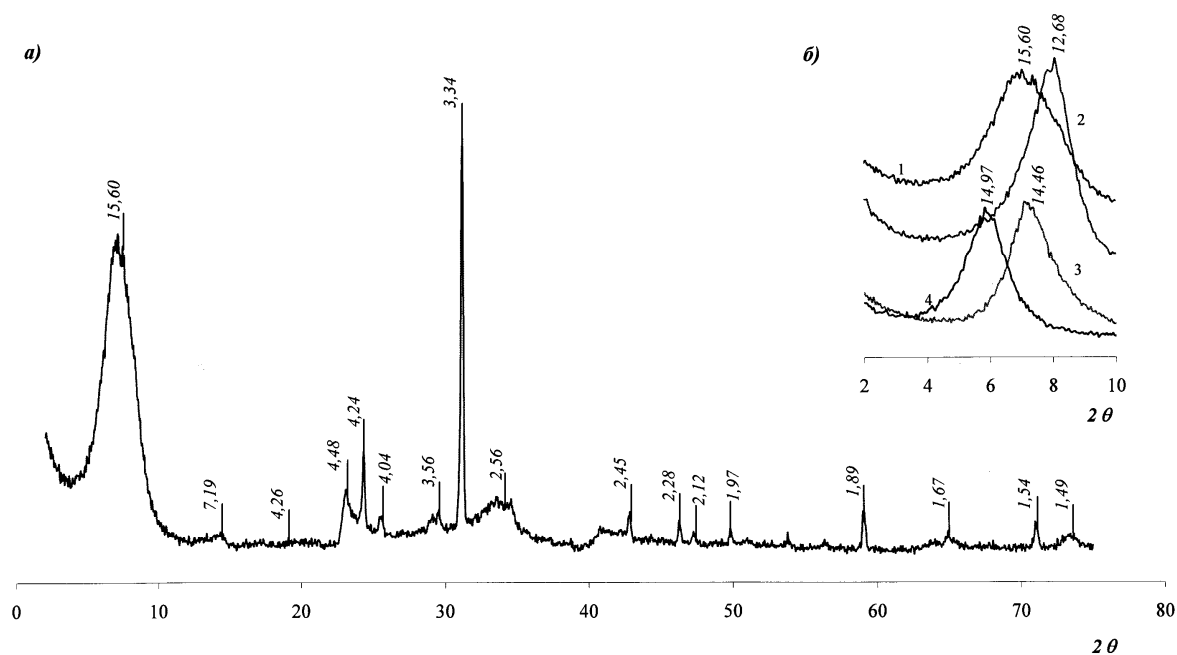


Рис. 1. Рентгенограми черкаського бентоніту *a* та базальні міжплощинні відстані *b* вхідного монтморилоніту (1), Na – монтморилоніту (2), Cr-монтморилоніту (3) та ОМС (4)

Таблиця 1. Мінеральний та кількісний склад бентоніту

Зразки	Мінеральний склад	Масова частка компонентів, %	Міжплощинні відстані, Å
<i>Бентоніт</i>	Монтморилоніт	80-85	15,60; 5,04; 4,48; 2,56; 1,49
	Кварц	10-15	4,24; 3,34; 2,45; 2,28; 2,24; 2,12; 1,97; 1,82; 1,67; 1,54
	Кальцит	3	3,03
	Каолініт	до 1	7,19; 3,56
	Анатаз Кристалоболіт	до 1 до 1	3,51; 1,89 4,04
<i>Na – монтмори-лоніт</i>	Монтморилоніт		12,68; 6,23; 4,49; 3,11; 2,56; 1,49
	Кварц		4,26; 3,34; 2,45; 2,28; 2,24; 2,12; 1,97; 1,82; 1,67; 1,54
	Кальцит	-/-	3,02
	Анатаз		3,52; 1,903
	Каолініт Кристалоболіт		7,24; 3,57 4,06
<i>Cr- монтмори-лоніт</i>	Монтморилоніт		14,46
	Кварц		4,27; 3,34; 2,45; 2,28; 2,24; 2,13; 1,98; 1,89
	Анатаз	-/-	3,52; 2,37; 1,89
	Каолініт		7,29; 3,57
	Кристалоболіт		4,04
<i>ОМС</i>	Монтморилоніт		14,97
	Кварц		4,25; 3,34; 2,49; 2,46; 2,28; 2,13; 2,03; 1,98; 1,89; 1,82
	Анатаз	-/-	3,52
	Каолініт		7,17
	Кристалоболіт		4,06

За даними рентгеноаналізу встановлено, що в природній формі бентоніт містить кварц, кальцит, каолініт, анатаз та кристалоболіт. Через те що на рентгенограмах для цих складових спостерігаються слабкі відображення (за інтенсивністю дифракційних смуг), можна стверджувати про їх незначний вміст в складі бентоніту. В цілому побічні породоутворювальні компоненти займають не більше 15–20%.

Основним породоутворюючим мінералом бентоніту є діоктаедричний смектит – монтморилоніт, про що вказують базальні рефлекси 15,60 Å; 5,04 Å; 4,48 Å; 2,56 Å; 1,49 Å (рис.1, а, 1, б (1)). Для Na – монтморилоніту характерно зменшення інтенсивності першого базального піку до 12,68 Å (рис.1, б (2)), але міжплощинна відстань залишається на рівні 1,49 Å, що свідчить про збереження структури монтморилоніту. Для Cr-монтморилоніту тільки перші базальні рефлекси можуть бути визначені точно. Інші рефлекси дуже розмиті, неточні, що, можливо, пов'язано з перерозподілом води між різними шарами. Але слід зазначити зростання інтенсивності цього базального рефлексу до 14,46 Å (рис.1, б⁽³⁾) що вказує на входження в міжшаровий простір катіонів хрому. Причому катіони хрому в міжшаровому просторі перебувають у вигляді аква- або аквагідроксокомплексів та мають октаедричну будову.

Відповідно до літературних джерел [13], аквагідроксокомплекси полімеризуються в міжшаровому просторі, що дозволяє найбільш просто компенсувати міжшаровий заряд. За даними рентгенографічного аналізу для ОМС було встановлено незначне зростання інтенсивності першого базального рефлексу, характерного для монтморилоніту, до рівня 14,97 Å (рис.1, б (4)) та його зміщення, що вказує на розширення міжшарового простору, ймовірно, тільки на бокових ребрах решітки мінералу та обумовлює його зв'язок з адсорбованими лігносульфонатами.

За аналізом температури плавлення студня желатину, обробленого ОМС, встановлено зростання температури плавлення студня желатину у всіх випадках використання ОМС (рис. 2).

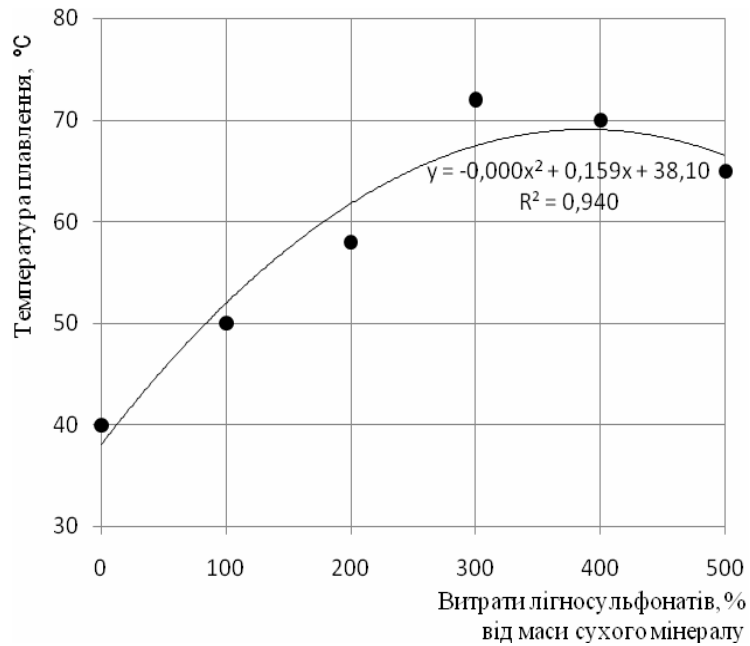


Рис. 2. Залежність температури плавлення студня желатину від витрат лігносульфонатів у складі ОМС

Максимальне зростання температури плавлення відповідає витратам лігносульфонатів на рівні 300–400 % від маси сухого мінералу та становить 70–72°C. Подальше збільшення витрат лігносульфонатів у складі ОМС призводить до часткового зниження температури плавлення. Так, при витратах лігносульфонатів на рівні 500% від маси сухого мінералу спостерігається зниження температури плавлення до 65°C, але вона залишається все ж таки вищою від температури плавлення студня желатину, що необроблений ОМС. Деяке зниження температури плавлення желатинового студня, обробленого ОМС з високим вмістом лігносульфонатів (500%), обумовлено, ймовірно, наявністю вільних, незафіксованих мінералом, лігносульфонатів, які виконують диспергуючу дію на структуру студня желатину під час його нагрівання. В цілому ж наявність дубильних у складі лігносульфонатів здатна створювати структуруючий ефект на колаген дерми за рахунок його взаємодії з активними групами білка та їх фіксації. Подальші дослідження ефективності використання ОМС в додублюванні-наповнюванні шкіряного напівфабрикату за органолептичною оцінкою характеризують всі зразки шкіри як добре наповнені, м'які, пластичні, з чітко вираженою мереживкою лицьової поверхні. Показники формування об'єму дерми наведені в табл. 2.

Таблиця 2. Показники формування структури шкір

Показник	Варіант обробки				
	1	2	3	4	контрольний
Вихід шкір, % від контрольного варіанта:					
– 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 ГР	241,0	250,0	260,0	256,0	246,0
Уявна питома вага, г/см ³	0,638	0,621	0,611	0,615	0,645
Температура зварювання, °C	111	114	115	114	112

Отримані дані свідчать, що зразки дослідних груп (особливо, варіант 3 та 4, де вміст лігносульфонатів в ОМС становив 400 та 500%) відрізняються від контрольних більшим виходом за площею та об'ємним виходом, меншою величиною уявної питомої ваги, незважаючи на, практично, ідентичні показники жорсткості та фізико-механічних властивостей дослідних та контрольних шкір (табл.3). Варто зауважити підвищення температури зварювання всіх дослідних зразків порівняно з контрольними шкірами та більш високий вміст мінеральних сполук та оксиду хрому.

Таблиця 3. Показники фізико-механічних випробувань та хімічного складу готової шкіри

Показник	Варіант обробки				
	1	2	3	4	контрольний
Жорсткість на ПЖУ 12М, 10 ⁻² Н	24,2	23,2	22,0	21,8	23,0
Межа міцності при розтягуванні, 10МПа	2,21	2,38	2,45	2,39	2,25
Видовження при напруженні 10 МПа, %	26,6	29,2	29,9	27,5	27,8
Вміст, % на абсолютно суху речовину:					
– мінеральних речовин	7,2	7,5	7,7	7,8	6,6
– оксиду хрому	4,6	4,6	4,6	4,5	4,4
– речовин, що екстрагуються органічними розчинниками	6,4	6,3	6,3	6,5	6,5

В цілому результати роботи свідчать про позитивну можливість застосування ОМС з вмістом лігносульфонатів 400–500 % для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату, що обумовлює можливість заміни рослинних дубителів у виробництві та отриманні якісної шкіри з гарним формуванням структури та високими експлуатаційними властивостями.

Висновки

Отримано органо-мінеральний склад на основі бентоніту та лігносульфонатів з метою його використання для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату. Дослідженням властивостей отриманого ОМС встановлено структурні зміни монтморилоніту в результаті модифікації основним сульфатом хрому та лігносульфонатами, за якими катіони хрому в міжшаровому просторі містяться у вигляді полімеризованих аквагідроксокомплексів, що дозволяє найбільш просто компенсувати заряд, катіонувати поверхню монтморилоніту, забезпечує високий рівень адсорбції лігносульфонатів та їх міцний зв'язок з мінералом.

Отриманий ОМС з витратами лігносульфонатів в його складі на рівні 400–500% від маси мінералу сприяє підвищенню гідротермічної стійкості студня желатину на 32–34°C. Подальше застосування ОМС для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату виявило позитивний вплив на ефективність формування структури дерми та отримання шкір з високими експлуатаційними властивостями, що проявляється у підвищенні виходу шкір за товщиною на 1,9–2,5 %, за площею на 5,6–6,5 %, зростанні об'ємного виходу на 4,1–5,7 %, зниженні жорсткості та отриманні більш м'якої, еластичної, наповненої шкіри без використання у виробництві дорогих рослинних дубителів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Traeubel H., Rogge K. Retanning and retanning materials // JALCA. – 1988.– Vol. 83 (6). – p. 193–211.
2. Страхов И.П., Санкин Л.Б., Куциди Д.Б. Дубление и наполнение кож полимерами. – М.: Легкая индустрия. – 1967.– 62 с.
3. Herfeld H. Estahrungen Einer Studienreise in USA // Leder. – 1962. – 13. – №9. – с.209–227.
4. Мокроусова О.Р., Ковтуненко О.В., Данилкович А.Г. Використання поліфункціональних сполук на основі природних мінералів для вдосконалення експлуатаційних властивостей шкіри // Вісник КНУТД. – 2008. – Спеціальний випуск № 5 (43). – с. 212–217.
5. Mokrousova O.R. Technological ways for use of the mineral dispersion in leather manufacturing / Innovative materials & technologies in made-up textile articles and footwear. Edited by Iwona Frydrych & Maria Pawlowa. –Lodz. – 2008. – P. 146-150.
6. Рентгенография основных типов породобразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. –Л.: Недра. – 1983.– 359 с.
7. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. – Л.: Недра.– 1975.– 399 с.
8. Васильев Е.К., Васильева Н.П., Рентгенографический определитель карбонатов. Изд. «Новосибирск. Сибирское отделение. «Наука». – 1980.– 143 с.
9. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Изд-во МГУ. – 1976. – 232 с.
10. ТМ-7.5 – 4 «Технологічна методика виробництва шкір різноманітного асортименту для верху взуття і підкладки взуття, галантерейних виробів із шкір великої рогатої худоби та кінських». –К.: ЗАТ «Чинбар».– 2003. – 11 с.
11. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра. 2-ге вид., перероб. і доп. – К.: Фенікс. – 2006. – 340 с.
12. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. К.: Наукова думка. – 1975. – 350 с.
13. Brindley G. W., Yamanaka, S. A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers // American Mineralogist. – 1979. – Vol. 64.– p. 830–835.

Надійшла 03.12.2008