

*В статті досліджено ефективність застосування хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту для стабілізації і формування колагенової структури дерми. Встановлено високий рівень поглинання сполук хрому та зменшення їх на 30 % у відпрацьованій рідині. Застосування дисперсій монтморилоніту забезпечує покращення показників формування структури дерми та фізико-механічних властивостей при скороченні на 16 % витрат хромового дубителя*

*Ключові слова: дублення, голина, монтморилоніт, хромовий дубитель, колагенова структура, стабілізація, формування*

*В статье исследована эффективность использования хром-модифицированных дисперсий монтмориллонита для стабилизации и формирования коллагеновой структуры дермы. Показан высокий уровень поглощения соединений хрома и уменьшение их на 30 % в отработанной ванне. Использование дисперсий монтмориллонита обеспечивает улучшение показателей формирования структуры дермы и физико-механических свойств при сокращении на 16 % расхода хромового дубителя*

*Ключевые слова: дубление, голие, монтмориллонит, хромовый дубитель, коллагеновая структура, стабилизация, формирование*

УДК 675.024.43

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.44238

# ЗАСТОСУВАННЯ ХРОМ-МОДИФІКОВАНИХ ДИСПЕРСІЙ МОНТМОРИЛОНІТУ ДЛЯ СТАБІЛІЗАЦІЇ КОЛАГЕНОВОЇ СТРУКТУРИ ДЕРМИ

**В. А. Паламар**  
Аспірант\*

E-mail: verapalam@i.ua

**М. О. Марухленко**  
Аспірант

Кафедра технології шкіри, хутра та біотехнології  
Київський національний університет технологій та дизайну  
вул. Немировича-Данченко, 2, м. Київ, Україна, 01011  
E-mail: mariya\_maryhlenko@mail.ru

**О. Р. Мокроусова**  
Доктор технічних наук, професор\*  
E-mail: mokrousovaolena@mail.ru

\*Кафедра товарознавства та експертизи непродовольчих товарів  
Київський національний торговельно-економічний університет  
вул. Кіото, 119, м. Київ, Україна, 02156

## 1. Вступ

Важливе значення для стабілізації колагенової структури дерми у виробництві шкіри відіграє процес дублення [1]. На сьогоднішній день більше 80 % всіх шкіряних матеріалів виробляється із застосуванням хромового дублення. Використання в даному випадку основного сульфату хрому забезпечує високі фізико-механічні та гігієнічні властивості готових шкір з необхідним рівнем температури зварювання. Однак даний вид дублення не можна вважати екологічно і економічно ефективним для шкіряного виробництва. Причиною є не повне поглинання сполук хрому із розчинів, близько 40 % сполук хрому залишаються в стічних водах, що вимагає додаткових засобів для їх очищення. До недоліків можна віднести і проблему використання хромових відходів, нестабільність властивостей сполук хрому при тривалому зберіганні та ймовірністю утворення шестивалентного хрому. Зазначені недоліки намагаються ліквідувати за рахунок часткової заміни сполук хрому іншими мінеральними або органічними дубителями, оптимізацією параметрів дублення, багаторазовим використанням дубиль-

них розчинів, введенням маскувальних підлужуючих реагентів тощо [2]. Разом з тим не завжди вдається провести процес таким чином, щоб при раціональному використанні матеріальних та енергетичних ресурсів готова шкіра мала високу якість. Перспективним напрямом є застосування глинистих мінералів для ефективною стабілізації структури колагену дерми [3].

В зв'язку з цим, актуальним є формування структури шкіри шляхом розробки нового методу дублення з частковою заміною хромового дубителя, а саме із застосуванням модифікованих дисперсій монтморилоніту, що дозволить зменшити використання хромового дубителя під час дублення та забезпечить вирішення екологічних проблем та питань ресурсозбереження.

## 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Сучасні науково-дослідні роботи з метою розширення асортименту хімічних матеріалів для шкіряного виробництва та підвищення екологічності направлені на використання композицій на основі бентонітових глин [3–7].

В основі успішного застосування бентоніту у виробництві шкіри та якісного формування її структури лежать специфічні колоїдно-хімічні властивості основного мінералу бентонітових глин – монтморилоніту. Полідисперсність, анізотропія форми, діелектрична природа частинок монтморилоніту, своєрідна хімія, реакційна здатність та висока питома поверхня дозволяють в широкому аспекті одночасно впливати на різні структурні рівні колагену та взаємодіяти з різнофункціональними групами білка. До того ж широкий спектр колоїдно-хімічних властивостей монтморилоніту створює широкі перспективи для модифікації та міцної фіксації багатозарядних аніонів, гідроксокомплексних катіонів, ПАВ, барвників, чим сприяє розробці ряду сучасних матеріалів для обробки шкіри [3].

Відомий спосіб застосування композиції для додублювання-наповнювання на основі монтморилоніту та поліакрилової кислоти з витратою 8,0 % від маси струганого напівфабрикату, що відповідає 3,2 % монтморилоніту та поліметакрилової кислоти. Оцінка якості готових шкір виявила переваги формування структури дерми у більшій м'якості, гладкій лицьовій поверхні та приємному грифі. Також встановлено зростання виходу площі, товщини та об'єму шкір [4].

Сучасні дослідження китайських вчених [5] встановили можливість застосування дисперсії монтморилоніту на різних технологічних стадіях виробництва шкіри і довели підвищення фізико-механічних показників готових шкір, покращення стану стічних вод шкіряних підприємств та підвищення екологічності виробництва, що є перспективним напрямом застосування монтморилоніту і композицій на його основі для обробки шкір.

Додублювання шкіряного напівфабрикату органічно-мінеральним складом на основі монтморилоніту і лігносульфонату натрію сприяє зменшенню витрат рослинних дубителів та синтанів для обробки шкір і покращує ефективність формування структури дерми, що підтверджується показниками площі, товщини, об'ємного виходу і температурою зварювання [6].

Виявлено позитивний вплив на ефективність обробки хромового напівфабрикату наноконпозиційними матеріалами (АКР/ММТ) [7], що включають монтморилоніт, який модифіковано сполуками натрію (Na-ММТ), та синтезований в його присутності акриловий сополімер, отриманий на базі мономерів: акрилової кислоти та акрилового альдегіду. В результаті суміщеного дублення напівфабрикату наноконполитом АКР/ММТ та основним сульфатом хрому (витрати 0,5 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) встановлено підвищення виходу дослідних шкір за товщиною, межею міцності при розтягуванні, зменшення еластичного видовження при фіксованому навантаженні. Гідротермічна стійкість та фізико-механічні показники для шкіри, що видублена з витратою наноконполиту на рівні 6,0 % та 0,5 % хромового дубителя в перерахунку на Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, дещо поступаються шкірам, що отримані з вищими до 2,0 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> витратами сполук хрому. Однак встановлено, що поглинання сполук хрому в присутності наноконполитів підвищується [6].

Автори також відзначають [7] переваги дублення шкір системою «АКР/ММТ+0,5 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» порівняно з композицією «акрилової полімер+0,5 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» практично за всіма експлуатаційними показниками. Автори доводять, що використання наноконполиту

АКР/ММТ активізує утворення в структурі колагену міцних місткових зв'язків дубильними сполуками хрому і це проявляється в підвищенні температури зварювання шкіри на 17 °С порівняно зі зразками традиційного хромового дублення.

Обробка голини отриманими композитами та аналіз експлуатаційних показників отриманих шкір дозволили авторам [7] зробити висновок про можливість успішного застосування розроблених композитів для отримання високоякісної шкіри з урахуванням суттєвого зменшення витрат хромового дубителя (на 75 %) у порівнянні з дубленням хромовими сполуками.

Однак, в роботах не достатньо досліджено кінетику поглинання сполук хрому, інтенсивність процесу дублення, не оптимізовано параметри і витрати матеріалів процесу дублення для розробки технологічних режимів застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту у виробництві шкір. Також авторами не досліджено можливість створення композиції на основі монтморилоніту і хромового дубителя за відсутності вмісту акрилового полімеру, на що будуть направлені дані дослідження.

### 3. Ціль та задачі дослідження

Основна мета дослідження спрямована на встановлення можливості та розробку технологічних режимів застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту для дублення голини овчини з метою часткової заміни хромових сполук і підвищення ресурсозбереження та екологічності шкіряного виробництва.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні завдання:

- визначити вплив модифікованих дисперсій монтморилоніту на структурування колагену дерми під час дублення;
- встановити ефективність поглинання хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту в структуру дерми та оцінити стан відпрацьованих розчинів;
- оцінити рівень формування структури дерми модифікованими дисперсіями монтморилоніту;
- дослідити фізико-механічні властивості та хімічний склад шкір, отриманих із застосуванням дисперсій монтморилоніту під час дублення;
- обґрунтувати оптимальні параметри технологічних режимів дублення голини із застосуванням хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту.

### 4. Матеріали та методи дослідження впливу хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту на формування та стабілізацію колагенової структури дерми під час дублення голини овчини

#### 4.1. Матеріали та обладнання, що використовувалося в дослідженнях

Для дослідження ефективності стабілізації та формування колагенової структури дерми під час хромозбережного способу дублення використовували модифіковані дисперсії монтморилоніту. Дисперсії монтморилоніту готували шляхом послідовної модифікації мінеральних водних дисперсій карбонатом натрію для диспергування частинок монтморилоніту

(перша стадія) та подальшою модифікацією поверхні частинок мінералу гідроксохромовими комплексами (друга стадія). На першій стадії використовували 100 г сухого мінералу, який намочували в 1 л дистильованої теплої води та залишали на 24 год до завершення іонообмінних процесів. Далі в дисперсію монтморилоніту вносили 5г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в розчиненому стані і ретельно перемішували. Витримували дисперсію 24 год. На другій стадії для модифікації монтморилоніту використовували 10 % розчин основного сульфату хрому. Витрати сполук хрому від маси сухого мінералу становили 10 % і 20 % в перерахунку на Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Після ретельного перемішування дисперсію монтморилоніту залишали на 24 год для завершення іонообмінних процесів. В результаті послідовної модифікації отримували хром-модифіковані дисперсії монтморилоніту Cr-ММТ<sub>10</sub> і Cr-ММТ<sub>20</sub> (індекс вказує на вміст сполук хрому в дисперсії).

Для оцінки ефективності формування структури колагену дерми як білковий субстрат використано голину овчини після процесу пікелювання. Обробку сировини виконували за типовою технологією [8] до процесу пікелювання включно.

**4. 2. Методика визначення показників властивостей готових шкір та оцінки ступеня поглинання дубильних речовин**

Для досліджень впливу хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту на стабілізацію колагенової структури дерми під час дублення було сформовано за методом асиметричної бахроми 5 груп по 12 зразків голини в кожній. Розмір зразків голини овчини становив 5×15 см. Обробку голини виконували на відпрацьованій пікельній рідині, рН – 2,8, густина – 1,028 г/см<sup>3</sup>. Витрати та вид матеріалів для дублення представлено в табл. 1.

Варіант обробки 1 вважали контрольним. Для контрольної групи дублення виконували за типовою технологією [8]. Використовували тільки хромовий дубитель, витрата якого становила 1,5 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> від маси голини. Загальна витрата Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на дублення склала 1,5 % від маси голини.

Варіанти обробок 2–5 вважали дослідними і виконували поетапно. На першій стадії обробки використовували хромовий дубитель з відповідною витратою (табл. 1). Тривалість перемішування становила 60 хв. На другій стадії до дубильного розчину додавали Cr-ММТ<sub>10</sub> (варіант 2–4) та Cr-ММТ<sub>20</sub> (варіант 5) з відповідною витратою (табл. 1).

Таблиця 1

Варіанти обробки голини овчини

Матеріал/витрата, % від маси голини	Варіант				
	1 контроль	2	3	4	5
Хромовий дубитель, % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	0,75	1,0	1,25	0,25
Cr-ММТ <sub>10</sub> **	–	2,5*	2,5*	2,5*	–
Cr-ММТ <sub>20</sub> **	–	–	–	–	3,0*
Загальні витрати Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	1,5	1,0	1,25	1,5	0,85

Примітка: \* – в перерахунку на сухий мінерал; \*\* – % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для модифікації монтморилоніту

Для оцінки ефективності поглинання досліджували вміст сполук хрому в робочій дубильній рідині через кожні 30 хв процесу оцінювали концентрацію Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у робочій рідині. Для цього використовували метод визначення оптичної густини за допомогою фотокolorиметра–нефелометра ЛМФ-69 [9]. Відбирали по 5 мл дубильного розчину та визначали оптичну густину концентрацію сполук хрому за заздалегід побудованою калібрувальною кривою.

Ступінь поглинання сполук хрому (%) під час дублення розраховували за формулою (1):

$$x = \frac{C_n - C_k}{C_n} \times 100\%, \tag{1}$$

де C<sub>n</sub> – початкова концентрація Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, г/л; C<sub>k</sub> – концентрація Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> через певний проміжок часу (в тому числі, кінцева), г/л.

Хімічний склад готової шкіри та фізико-механічні показники визначали за методиками [10]. Похибка у разі визначення фізико-механічних та деформаційних властивостей не перевищувала – 5 %, показників хімічного складу – 3 %.

Показники властивостей готових шкір порівнювали з вимогами нормативної документації [11] та відповідно до ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття. Технічні умови» [12] (табл. 2).

Таблиця 2

Показники напівфабрикату хромового дублення

№	Показник	Значення
1	Масова частка, %: – волога – оксид хрому (III), % на абс. суху речовину	60,0 не менше 4,3
2	Межа міцності при розтягванні, ×10 МПа	не менше 1,4 (для шеврета)
3	Видовження при напруженні 9,8 МПа, %	15–35 (для шеврета)

Вплив хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту на формування та стабілізацію колагенової структури дерми оцінювали за виходом готових шкір за площею, товщиною, об'ємним виходом, уявною питомою вагою та гідротермічною стійкістю (температурою зварювання).

**5. Результати досліджень ефективності застосування хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту для дублення**

Ефективність процесу дублення визначається інтенсивністю та ступенем поглинання сполук хрому, їх взаємодією із колагеном дерми, рівнем гідротермічної стійкості та експлуатаційними показниками готових шкір. Характеристика процесу дублення за зміною концентрації сполук хрому в перерахунку на Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у робочих рідинах та ступенем поглинання у часі представлено на рис. 1. Дублення голини овчини контрольного варіанту 1 та дослідних варіантів 3 і 4, використання для яких сполук хрому становить 1,25–1,5 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> від маси голини характеризується

інтенсивним зменшення концентрації хрому в перші 60 хв процесу (рис. 1, а). Для дослідних варіантів обробки 2 і 5 спостерігається менш інтенсивне вибирання сполук хрому із робочого розчину, що пов'язано з меншим градієнтом концентрації на початок дублення. В період від 60 хв до 90 хв не спостерігається суттєвих змін щодо зменшення концентрації в робочих рідинах, в зв'язку з чим після 90 хв було введено карбонат натрію для підвищення основності.

Аналіз ступеня поглинання сполук хрому під час дублення (рис. 1, б) вказує, що найвищий рівень поглинання характерний для варіанту обробки 4 і становить 69,3 %. При цьому для контрольного варіанту обробки 1 з високою початковою концентрацією  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на рівні 17,3 г/л характерним є менший ступінь поглинання 61 %. Порівняно з контролем для варіанту 3 спостерігається ступінь поглинання 63,2 % з урахуванням на 18 % менших початкових витрат для дублення сполук хрому.

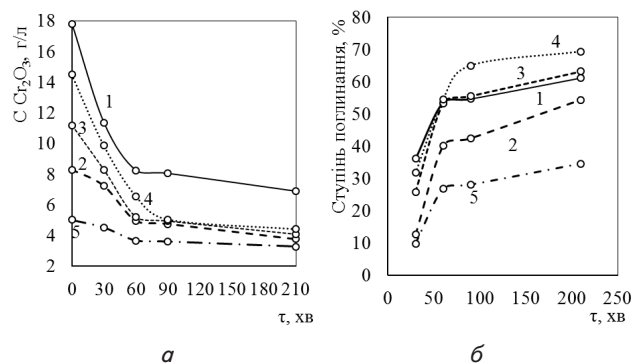


Рис. 1. Характеристика процесу дублення: а – кінетика поглинання сполук хрому; б – ступінь поглинання сполук хрому

Слід вказати, що для всіх дослідних варіантів обробки характерним є стрімке підвищення поглинання сполук хрому в перші 60 хв дублення з подальшим різким зменшенням цього показника (рис 2, а), тоді як для контрольного варіанту спостерігається поступове зменшення ступеня поглинання в перші 30–90 хв до рівня ідентичного всім варіантам обробки. Після наступних 90 хв дублення і внесення карбонату натрію для підвищення основності хромового дубителя характерним є подальше підвищення ступеня поглинання сполук хрому, що пов'язано з комплексотворенням хромових сполук і їх фіксацією в структурі дерми.

Комплексний аналіз ступеня поглинання і концентрації сполук хрому у відпрацьованих дубильних рідинах (рис. 2, б) вказує, що для варіантів дублення 3 і 4 характерно найвищий ступінь поглинання сполук хрому, який становить відповідно 63,4 % та 69,5 %, а також низький рівень концентрації  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  у відпрацьованих рідинах на рівні 4,1–4,4 г/л  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Можна передбачити, що поява частинок мінералу створює додаткові адсорбційні центри в структурі дерми, що підвищує рівень вибирання сполук хрому із робочих рідин.

Для контрольного варіанту обробки характерним є найвищий рівень концентрації сполук хрому у відпрацьованій рідині 6,9 г/л і порівняно з варіантами 3 і 4 майже на 10 % менший рівень ступеня поглинання

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Отримані дані узгоджуються з результатами досліджень відпрацьованих рідин на вміст сухого залишку та мінеральних речовин в ньому (табл. 3).

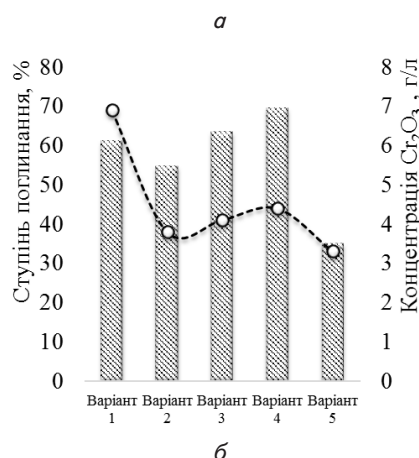
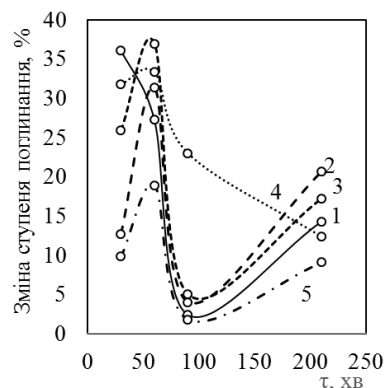


Рис. 2. Інтенсивність поглинання сполук хрому і їх концентрація у відпрацьованих дубильних рідинах: а – зміна ступеня поглинання у часі; б – ступінь поглинання сполук хрому і їх концентрація у відпрацьованій рідині

Таблиця 3

Аналіз відпрацьованих дубильних рідин

Показник	Варіант обробки				
	1	2	3	4	5
Сухий залишок, %	11,6	6,6	5,3	5,7	4,6
Вміст мінеральних речовин в сухому залишку, %	7,1	5,1	5,0	5,3	4,4

Аналіз відпрацьованої рідини варіанта обробки 1 вказує на найвищий вміст сухого залишку та мінеральних речовин в ньому відповідно на рівні 11,6 і 7,1 %, тоді як дослідні варіанти обробки забезпечують на 30–40 % менше мінеральних речовин у відпрацьованих дубильних рідинах. Отже застосування хром-модифікованої дисперсії монтморилоніту для дублення забезпечує хорошу дифузію і фіксацію як сполук хрому так і мінералу.

Застосування хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту для дублення голини овчини проявляє позитивний вплив на формування структури дерми і показники якості отриманих шкір.

За органолептичною оцінкою дослідні зразки відрізнялись від контрольних підвищеною м'якістю, більшою повнотою і шовковистою лицьовою поверхні. Для оцінки рівня формування структури дерми були визначені: середня товщина зразків, загальна площа зразків, уявна питома вага, об'ємний вихід і температура зварювання (табл. 4).

Таблиця 4

Показники формування структури дерми

Показник	Варіант обробки				
	1	2	3	4	5
Вихід шкіри, % від контролю					
– площі	100,0	104,7	104,3	97,3	97,2
– товщини	100,0	100,9	103,5	103,5	105,2
Уявна питома вага, г/см <sup>3</sup>	0,462	0,431	0,412	0,466	0,449
Об'ємний вихід, см <sup>3</sup> /100 г білка	298,7	363,7	360,3	357,9	357,2
Гідротермічна стійкість (T <sub>зв</sub> ), °C	103	100	103	104	103

Результати показників формування структури дерми (табл. 4) вказують, що дослідні шкіри характеризуються підвищеним виходом площі і товщини, а також вищим рівнем об'ємного виходу. Дослідні зразки, обробка яких здійснювалась із застосуванням хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту, характеризуються підвищеною товщиною. Найбільш оптимальний приріст товщині відповідає варіантам 3 і 4. При цьому для зразків варіанту 3 характерно підвищення на 3,5 % виходу площі, що може бути пов'язано з особливим впливом на формування структури колагену мінеральних частинок.

Слід відмітити, що при менших загальних витратах сполук хрому на дублення для дослідних варіантів обробки 3, 4 і 5 забезпечується досягнення температури зварювання шкір на рівні ідентичному контролю 103 °C. При цьому витрати хрому дослідних варіантів на 20–50 % менші, що позитивно впливатиме на екологічність запропонованих способів дублення.

Аналіз показників хімічного складу зразків показує (табл. 5), що всі зразки відповідають вимогам стандарту за вмістом вологи (табл. 2). Вміст мінеральних домішок в дослідних зразках вищий і становить 11,2–12,2 % порівняно з контрольними. Це обумовлено використанням мінеральних дисперсій при дубленні, однак порівняно з контролем, вміст мінеральних речовин в дослідних шкірах не перевищує 5 %. Більш суттєва різниця спостерігається для показника голинної речовини. В контрольних шкірах вміст даної складової на 7–16 % вище за показник шкір варіантів обробки 3 і 4 відповідно. Причина таких ефектів пов'язана, ймовірно, з кращим формування структури дерми при використанні модифікованих дисперсій монтморилоніту, що обумовлює меншу кількість білкової складової в одиниці маси шкіри. Для контрольних і дослідних зразків рН хлоркалієвої витяжки на рівні 4,1–4,5.

Особливої уваги заслуговує аналіз вмісту Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в готових шкірах. Враховуючи вимоги стандарту (табл. 2) даний показник повинен бути не менше 4,3 %. При цьому зразки контрольного варіанту вміщують 4,2 %. Причиною недостатнього рівня вмісту Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

може бути низький рівень відпрацювання сполук хрому при дубленні за контрольним варіантом. Адже за результатами оцінки ступеня поглинання сполук хрому (рис. 2) тільки 60 % сполук хрому зв'язуються в структурі дерми і майже 40 % потрапляє у стічні води. Отже традиційний спосіб дублення є не раціональним за технологічними параметрами і відносно забруднення навколишнього середовища. На відміну від контрольного способу, дослідні варіанти, незважаючи, на менші витрати сполук хрому для дублення, дозволяють досягти більш високого вмісту Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в готових шкірах. Так зразки варіанту 4, при загальних витратах сполук хрому ідентичних контрольному варіанту, забезпечують вміст Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на рівні 4,8 %, що на 12,5 % вище за показник контрольного варіанту. Зменшення витрат сполук хрому для дублення майже на 20 % порівняно з контролем (варіант 3) до рівня 1,25 % дозволяє досягти вмісту Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,3 %, що відповідає вимогам стандарту.

Таблиця 5

Показники хімічного складу шкір

Показник	Варіант обробки				
	1	2	3	4	5
Вміст, %					
– вологи	13,4	13,9	13,9	14,5	14,6
– мінеральні речовини*	11,6	11,8	12,2	12,2	11,2
– Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	4,2	4,0	4,3	4,8	5,3
– голинна речовина*	72,5	63,8	67,4	60,1	62,3
рН хлоркалієвої витяжки	4,1	4,5	4,5	4,4	4,5

Примітка: \* – в перерахунку на абсолютно суху речовину

Для зразків варіанту 5 характерно вміст Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на рівні 5,3 % при загальних витратах на процес дублення 0,85 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Це може бути пов'язано з присутністю більшої кількості мінералу. Порівняно з іншими дослідними варіантами для обробки зразків за варіантом 5 було додано 3 % дисперсії монтморилоніту від маси голини. Отже оптимальними можна вважати обробку голини овчини за параметрами варіанту 3.

Суттєві зміни властивостей готових шкір проявляються при оцінці фізико-механічних випробувань. За результатами випробувань (табл. 6) шкіри контрольної і дослідної груп відповідають вимогам (табл. 2).

Слід вказати, що при аналізі фізико-механічних випробувань виявлено зміну показника межі міцності, відносного видовження, умовного модулю пружності і жорсткості для зразків дослідних варіантів порівняно контролем. Всі дослідні зразки мають рівень межі міцності майже ідентичний з контролем. Можна відмітити, що для зразків варіанту 3 характерним є рівень межі міцності 2,2×9,8 МПа, а для зразків варіанту 5–2,0×9,8 МПа.

Використання хром-мінеральних композицій для дублення і присутність частинок мінералу в структурі дерми дещо змінює показники відносного видовження. Так характерним є зменшення відносного видовження при навантаженні 9,8 МПа на 2,8–13,1 % для дослідних зразків порівняно з контролем. Відносне видовження при розриві для дослідних зразків зменшується на 1,5–7,0 % порівняно з контролем. Для всіх дослідних зразків характерно зменшення показника залишкового видовження і пружного (крім варіанту 2).

Зміни такого роду позитивно можуть проявитись під час подальшого використання шкір для виготовлення взуття та інших виробів, оскільки готові шкіри будуть мати хорошу формостійкість та формозбереженість. Аналіз отриманих даних вказує, що зразки отримані за обробкою відповідно до варіанту 3, мають найбільш оптимальні значення фізико-механічних показників.

Таблиця 6

## Фізико-механічні випробувань шкір

Показник	Варіант обробки				
	1	2	3	4	5
Межа міцності при розтягуванні, *9,8 МПа	2,1	2,1	2,2	2,1	2,0
Відносне видовження, %					
– при навантаженні 9,8 МПа	59,5	57,8	57,2	53,5	51,5
– при розриві	89,5	90,5	86,5	88,2	83,2
– залишкове	63,8	64,1	62,8	63,0	61,0
– пружне	75,8	76,5	73,8	75,0	72,0
Умовний модуль пружності, Н/м <sup>2</sup>	0,19	0,19	0,19	0,21	0,22
Жорсткість, Н	2,2	2,1	2,0	2,1	2,5

### 6. Обговорення результатів впливу хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту на стабілізація колагенової структури дерми

При визначенні ефективності процесу дублення голини овчини із застосуванням хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту, як витікає з отриманих результатів (рис. 1, 2), найбільш характерним є підвищення ступеня поглинання хромових сполук та зменшення концентрації оксиду хрому у відпрацьованих робочих дубильних рідинах. Крайній ступінь відпрацювання хромових сполук дослідних варіантів порівняно з контролем (типовими технологіями) підтверджений меншим вмістом мінеральних речовин сухого залишку робочих рідин (табл. 3). Такий ефект може бути пов'язаний із присутністю монтморилоніту в складі композиції для дублення і появою додаткових адсорбційних центрів для взаємодії хромових комплексів з колагеном дерми та з адсорбційною поверхнею мінералу. Враховуючи, що модифіковані дисперсії монтморилоніту вміщують частинки полідисперсного розміру [13], можна передбачити їх ефективну взаємодію на різних структурних рівнях ієрархічної будови колагену. В зв'язку з цим на відміну від традиційного механізму хромового дублення стабілізація структури дерми з використанням хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту забезпечується комплексною взаємодією в системі «колаген–хромовий дубитель–монтморилоніт» та формуванням мікро- та макропористої структур дерми.

Підтвердженням представленого механізму впливу модифікованих дисперсій монтморилоніту на стабілізацію колагенової структури є показники формування дерми (табл. 4) та експлуатаційні властивості (табл. 5, 6) отриманих шкір за дослідними варіантами. В разі застосування дисперсій для дублення закономірним є зростання виходу площі та товщини шкір при використанні мінеральної дисперсії на рівні 2,5 % від маси голини. При цьому загальні витрати сполук хрому на 16–18 % менші за контрольний варіант (типова технологія). Можна припустити, що, адсорбуючись на

поверхні структурних елементів, частинки монтморилоніту екранують їх, чим знижують здатність до склеювання і підвищують рухливість відносно один одного. Також шар мінерального наповнювача сприяє зростанню товщини. Такі ефекти позитивно проявляються в показниках об'ємного виходу, який для шкір дослідних варіантів перевищує показник контролю на 17–18 %.

Важливим результатом фактором ефекту стабілізації колагенової структури дерми під час дублення є рівень гідротермічної стійкості шкіри. Отримані результати досліджень вказують (табл. 4), що при менших витратах сполук хрому для дублення в складі модифікованих дисперсій монтморилоніту досягається достатньо високий рівень температури зварювання. Це забезпечується ефективною взаємодією складових дисперсій з колагеном дерми і підтверджується більшим вмістом оксиду хрому в готових шкірах та меншою їх концентрацією у відпрацьованих рідинах.

Виявлена тенденція є позитивним підґрунтям для розробки екологічно орієнтованих технологій хромового дублення із застосуванням дисперсій монтморилоніту.

### 7. Висновки

1. Робота присвячена встановленню можливості використання хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту для дублення голини овчини при частковій заміні сполук хрому.

2. Встановлено високий рівень поглинання сполук хрому в разі застосування хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту. Суміщення використання для дублення сполук хрому та хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту дозволяє покращити на 14 % ступінь поглинання сполук хрому і на 30 % зменшити їх концентрацію у відпрацьованих дубильних рідинах. Підвищення ефективності поглинання сполук хрому дермою ймовірно пов'язано з присутністю монтморилоніту, який має високорозвинену адсорбційну поверхню і може створювати додаткові активні центри в структурі дерми для зв'язування з сполуками хрому.

3. Доведено, що обробка голини хром-модифікованими дисперсіями монтморилоніту сприяє якісному формуванню структури дерми, що підтверджено збільшенням площі шкіри на 4,2–4,7 %, товщини на 0,9–3,5 %, об'ємного виходу на 17,0–18,0 %. При цьому температура зварювання зберігається на рівні 103 °С як і для контрольних шкір.

4. Встановлено, що шкіри отримані з використанням хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту за показниками хімічного складу та фізико-механічних випробувань відповідають вимогам нормативних документів. Характерним є вищий на 5 % вміст мінеральних речовин та на 6,9 % вміст  $Cr_2O_3$  в шкірі. Аналіз фізико-механічних показників виявив ідентичну контрольному межі міцності та дещо менші показники відносного видовження порівняно з контролем, що свідчить про більший ступінь структурування готових шкір.

5. Оптимальним варіантом дублення можна вважати обробку при витратах сполук хрому 1,0 % від маси голини овчини і 2,5 % модифікованого монтморилоніту в перерахунку на сухий мінерал. При цьому загальні витрати сполук хрому будуть 1,25 %, що на 16 % менше порівняно з контролем.

## Література

1. Данилкович, А. Г. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів [Текст]: монографія / А. Г. Данилкович, І. М. Грищенко, В. І. Ліщук, В. П. Плавач, Е. Є. Касьян та ін.; за ред. А. Г. Данилковича. – К.: Фенікс, 2012. – 344 с.
2. Zhao, Y. T. Chinese developments in chrome-free and low-chrome tanning materials [Text] / Y. T. Zhao, X.-C. Wang // JSLTC. – 2007. – Vol. 91, Issue 6. – P. 246-251.
3. Грищенко, І. М. Поліфункціональні шкіряні матеріали [Текст]: монографія / І. М. Грищенко, А. Г. Данилкович, О. Р. Мокроусова. – К.: Фенікс, 2013. – 295 с.
4. Lakshmiarayana, Y. A novel water dispersible bentonite-acrylic graft copolymer as a filler cum retanning agent [Text] / Y. Lakshmiarayana, S. N. Jaisankar, S. Ramalingam, G. Radakrishnan // JALCA. – 2002. – Vol. 97, Issue 1. – P. 14–22.
5. Chen, Y. Nanotechnologies for leather manufacturing: A review [Text] / Y. Chen, Fan and Bi Shi // JALCA. – 2011. – Vol. 106, Issue 8. – P. 261–273.
6. Мокроусова, О. Р. Органо-мінеральний склад на основі бентоніту та лігносульфонатів для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату [Текст] / О. Р. Мокроусова // Вісник КНУТД. – 2008. – № 6. – С. 67–73.
7. Bao, Y. Preparation of acrylic resin/montmorillonite nanocomposite for leather tanning agent [Text] / Y. Bao, J. Ma, Y.-L. Wang // JALCA. – 2009. – Vol. 104, Issue 10. – P. 352–358.
8. 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» [Текст] / К.: ЗАТ «Чинбар», 2003. – 11 с.
9. Васильев, В. П. Аналитическая химия [Текст]: лабораторный практикум / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина. – М.: Дрофа, 2006. – 416 с.
10. Данилкович, А. Г. Практикум по химии и технологии кожи и меха [Текст] / А. Г. Данилкович, В. И. Чурсин. – М.: ЦНИИКП, 2002. – 413 с.
11. Шкіряний напівфабрикат. Вет-блү ТУ У 00302391-03-98 [Текст] / Чинний від 1998–05–05. – К.: ВАТ УкрНДІШП, 1998. – 14 с.
12. ДСТУ 2726-94. Шкіра для верху взуття. Технічні умови [Текст] / Чинний від 1996–01–01. – К.: Держспоживстандарт, 1995. – 14 с.
13. Мокроусова, О. Р. Мінеральні наповнювачі для шкір. Реологічні властивості та дисперсність їх водних суспензій [Текст] / О. Р. Мокроусова, В. Н. Морару // Вісник КНУТД. – 2010. – № 4. – С. 256–264.