

ДАНИЛКОВИЧ Анатолій

Київський національний університет технологій та дизайну

<https://orcid.org/0000-0002-5707-0419>e-mail: ag101@ukr.net

САНГІНОВА Ольга

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

e-mail: sanginova@xtf.kpi.ua

ЕКОЛОГІЧНО ОРІЄНТОВАНЕ ФОРМУВАННЯ ЛИМАРНО-СІДЕЛЬНОЇ ШКІРИ

У роботі наводяться результати розроблення технології синтанно-танідного дублення голини, отриманої зі шкур великої рогатої худоби – яловиці важкої з кислотним знезолуванням, при формуванні лимарно-сідельної шкіри без використання сполук хрому. Використання гексаметафосфату натрію і формальдегіду замість сполук хрому перед синтанно-танідним дубленням дозволяє скоротити тривалість технології на 18 год, зменшити витрати води в 1,6–2,2 рази. При використанні тільки гексаметафосфату натрію на стадії переддубильно-дубильного оброблення напівфабрикату розробленої технології суттєво скорочується вміст токсичних речовин у стічних водах шкіряного виробництва. Лимарно-сідельна шкіра, що виробляється за розробленою технологією безхромового дублення за своєю якістю відповідає технічним вимогам діючого стандарту.

Ключові слова: яловиця важка, голина, додублювання-наповнювання, дифузія танідів, лимарно-сідельна шкіра, фізико-хімічні властивості.

DANYLKOVIYCH Anatoliy

Kyiv National University of Technologies and Design

SANGINOVA Olga

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY PROCESSING OF HARNESS LEATHER

The paper presents the results of the development of the technology of sintal-tanid tanning of unhaired hide obtained from the skins of cattle - heavy beef with acid deaeration, in the formation of harness skin without the use of chromium compounds. For this, the samples of the unhaired hide are thoroughly washed with water according to the usual method, and soaking is performed on the residual liquid after draining (20%) in a drum for 2 hours at a temperature of 19–20 C in the presence of 0.5% ammonium sulfate and 0.6% lactic acid mixture and sulfuric at a ratio of 1:1 based on 100% concentration. Reagent consumption are set based on the previous studies. Sodium hexametaphosphate in the presence of 100% water by weight of the semi-finished product (PK 1) for the same temperature is used to transform the unhaired hide into pre-tanning components. After 15 minutes of mixing in a drum 0,6% of the sulfuric acid diluted with water 1: 5 are added. For 30 minutes external layers of a branch are preliminary fixed. Then a second pre-tanning is performed due to the addition of 1.5% formalin. After 4 hours of continuous rotation of the drum, for the next 12 hours the system is set in motion for 2-3 minutes every 2 hours. During this time, the pH value of the cut of the semi-finished product is 4.6. To reduce the content of environmentally hazardous reagents, formalin is excluded from the technological process. The use of sodium hexametaphosphate and formaldehyde instead of chromium compounds before syntane-tanide tanning allows to reduce the duration of the technology by 18 hours, to reduce water consumption by 1.6–2.2 times. When using only sodium hexametaphosphate at the stage of pre-tanning and tanning of the semi-finished product of the developed technology, the toxic substances content in wastewater of leather production is significantly reduced. Harness leather produced using the developed chrome-free tanning technology meets the technical requirements of the current standard in terms of its quality. Tested chemical materials can be effectively used for the development of alternative chrome, environmentally safer, resource-saving technologies to produce leather materials for general purposes.

Key words: heavy beef, shaving, tanning, diffusion of tannins, harness leather, physicochemical properties.

Постановка проблеми у загальному вигляді

та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

При розробленні інноваційних і удосконаленні існуючих технологій важливе значення має пошук і ефективне використання екологічно безпечних хімічних реагентів. Зокрема це стосується виробництва шкіряних матеріалів при виготовленні яких на підготовчих стадіях до дублення і в процесі самого дублення кількість екологічних забруднень може досягти 80–90 % загальної їх кількості [1]. При цьому в процесі зоління виділяються токсичні гази – аміак, сірководень та утворюється значна кількість твердих відходів – вапняний і хромовий шлам, а після дублення канцерогенні речовини. Оброблення зневолошеного напівфабрикату розчинами кислот в присутності нейтральних солей супроводжується утворенням хлоридів і сульфатів, концентрація яких в стічних водах досягає відповідно 30 і 22 г/дм³ при виготовленні еластичних шкір [2]. Враховуючи багато стадійність такої технології актуальним є проведення досліджень спрямованих на зменшення витрат чи відмова від використання екологічно небезпечних реагентів, а також скорочення тривалості процесів.

Аналіз досліджень та публікацій

При формуванні еластичних шкір автори [3] рекомендують замість хромового дублення використовувати синтезований алюмоцирконієвий дубитель при мольному співвідношенні компонентів 9:1 з полікарбонатовими кислотами. При цьому отриманий напівфабрикат безхромового дублення за термостійкістю відповідає вимогам фарбувально-жирувальних процесів. На фінішній стадії проведено, так

зване, зворотне дублення з використанням 0,5–1,0 % хромового дубителя. Отримана шкіряний напівфабрикат характеризується гідротермічною стійкістю близькою до 110 °С і відповідає вимогам до шкір, отриманих за технологією хромового дублення. Отже, розглянута технологія передбачає використання сполук хрому на завершальній стадії при зменшенні їх витрат до 8 раз.

Для додублювання шкіряного напівфабрикату автори роботи [4] використовують акрилові полімери різної середньої вагової маси $5 \cdot 10^3$ – $200 \cdot 10^3$. При цьому встановлено, що вирішальний вплив на дифузію акрилових полімерів в структуру напівфабрикату має їх концентрація і заряд матеріалу. Поряд з цим у роботі [5] на стадії додублювання досліджено вплив акрилових полімерів на основі акрилової кислоти і акрилатних мономерів різного хімічного складу на еластичні властивості шкіряного матеріалу. Використання водних емульсій кополімерів бутилакрилату і стиролу різної молекулярної маси дало можливість отримати шкіри підвищеної гідротермічної стійкості [6]. У роботі [7] для дублення напівфабрикату овчини використано конденсовані таніди гамбіру. При цьому фізико-хімічні властивості шкіри визначались попереднім структуруючим реагентом – алюмокалієвий галун, глутаровий альдегід. У першому випадку шкіра набувала вищої пластичності й гідротермічної стійкості, у другому – підвищувалась міцність і ступінь зв'язування танідів з колагеном дерми. Аналогічним чином для дублення шкіряного напівфабрикату використано сполуки алюмінію і таніди сумаху [8, 9] ІЧ-спектроскопічними дослідженнями встановлено, що взаємодія танідів з колагеном дерми відбувається шляхом утворення водневих і координаційних зв'язків між взаємодіючими компонентами системи. Використання танідів білої акації при без хромовому дубленні шкіряного напівфабрикату дає можливість отримати матеріал підвищеної міцності, що відповідає вимогам стандарту. Досліджено вплив ВЧ-плазмової модифікації екстракту квебрахо на його дубильну здатність [10]. Встановлено, що модифікація екстракту сприяє підвищенню наповненості структури дерми напівфабрикату, але ефективна взаємодія танідів з поверхневими шарами дерми вимагає оптимізації процесу.

Таким чином, для формування шкіряного матеріалу різного призначення за відсутності дубильних сполук хрому використовуються рослинні дубители сумісно з мінеральними і органічними реагентами різного хімічного складу. При цьому розглянуті роботи переважно емпіричного характеру і тільки в деяких з них звертається увага на особливості взаємодії реагентів функціонального призначення з колагеном дерми. У зв'язку з цим виникає необхідність у науковому підході до розроблення нових ефективних технологій, зокрема, переддубильно-дубильних процесів формування шкір безхромового дублення.

Формулювання мети дослідження

Метою роботи є розроблення технології синтанно-танідного дублення зневолошеного напівфабрикату при формуванні лимарно-сідельних шкір.

Матеріали і методи дослідження

В роботі використано шкіряну сировину мокросолоного консервування яловиці важкої після золіня в умовах приватного АТ «Чинбар». У переддубильно-дубильних процесах застосовані наступні реагенти:

- ✓ синтетичний дубитель БНС ТУ 17-06-165-89 – продукт синтезу 2-нафтолсульфокислоти з діоксидифенілсульфоном;
- ✓ екстракт акації чорнодеревної з вмістом танідів 78,6 %;
- ✓ екстракт верби з вмістом танідів 49,5 %;
- ✓ хромовий дубитель ТУ 2141-033-541386-2003 основністю 35–42 % – основний сульфат хрому;
- ✓ гексаметафосфат натрію технічний з щільністю 2,484 г/см³;
- ✓ сульфат амонію технічний ДСТУ ISO 2992:2008;
- ✓ кислоти сірчана технічна і молочна відповідно ДСТУ ГОСТ 2184:2018 і ДСТУ 4621: 2006;
- ✓ формалін технічний ГОСТ 1625-2016 з вмістом формальдегіду 37,5 %;
- ✓ жирувальний засіб похідних лецитину і ланоліну Fosfol L-1301 компанії «Cromogenia Units, S.A.» (Іспанія).

Для оцінювання ефективності процесу формування лимарно-сідельної шкіри різних варіантів використовується низка методів фізико-хімічних досліджень за методиками [11]. При цьому зразки попередньо кондиціонуються ексикаторним методом за нормальних умов. Вологовміст шкіри визначається гравіметричним методом за температури 100 ± 105 °С. Екстраговані речовини органічними розчинниками встановлюються у апараті Зайченка з використанням тетрахлорметану та наступним висушуванням за температури 128–130 °С. Загальні водовимовні речовини – у знежиреній наважці. Вміст дубильних сполук хрому в шкіряному напівфабрикаті визначається йодометричним титруванням і виражається як масова частка оксиду хрому (III). Температуру зварювання напівфабрикату – за початковим скороченням зразка при його нагріванні у воді зі швидкістю 2–3 °С/хв, рН хлоркалієвої витяжки, отриманої настоюванням наважки шкіри в 0,1 н. розчині хлориду калію, на приладі рН-340. Число продубу розраховується за відношенням маси зв'язаних танідів в зразку до вмісту в ньому голинної речовини. Дифузія танідів рослинних дубителів у структуру дерми досліджується мікроскопічним методом з використанням мікроскопу МБІ-3. Швидкість переміщення дубителів від зовнішніх поверхонь зразків напівфабрикату до середини визначається за допомогою окуляр-мікрометра після зрізування забарвленого краю. Фізико-

механічні властивості отриманої шкіри визначаються після їх деформування на розривній машині РМ-250М зі швидкістю 90 мм/хв.

Результати дослідження та їх обговорення

Для проведення переддубильно-дубильних процесів виробництва лимарно-сідельних шкір зразки зеленого напівфабрикату (голини) товщиною 7,0–7,5 мм і розміром 1,8×2,5 дм згрупповуються у три партії по 7 шт. за методом асиметричної бахроми [12]. Переддубильно-дубильні процеси виконуються у барабані ємністю 10 дм³ при його обертанні зі швидкістю 12–14 хв⁻¹ за трьома варіантами.

За *1 варіантом* технології зразки голини ретельно промиваються водою за звичайним методом, а знезолування виконується на залишковій рідині після зливання (~20 %) у барабані протягом 2 год за температури 19–20 °С в присутності 0,5 % сульфату амонію і 0,6 % суміші кислот молочної і сірчаної (таблиця 1) при співвідношенні 1:1 в розрахунку на 100 % концентрацію. Витрати реагентів встановлюються на основі попередніх досліджень. Для структурування голини у переддубильних обробленнях використовується гексаметафосфат натрію в присутності 100 % води маси напівфабрикату (РК 1) за тієї ж температури. Після 15 хв перемішування системи у барабан додається 0,6 % сірчаної кислоти, розбавленої водою 1:5. За 30 хв зовнішні шари голини попередньо фіксуються. Потім проводиться друге переддублення внаслідок додавання 1,5 % формаліну. Через 4 год неперервного обертання барабану, протягом наступних 12 год система приводиться в рух на 2–3 хв кожні 2 год. За цей час досягається значення рН зрізу напівфабрикату 4,6.

Відпрацьована рідина зливається і напівфабрикат з уже фіксованою структурою двічі промивається водою за температури 30–35 °С і РК 1,50. У подальшому для підвищення концентрації дубителя у робочому розчині напівфабрикат обробляється на залишковій воді синтетичним дубителем БНС з витратою 3,6 % у розрахунку на дубильні речовини. Слід зауважити, що синтин БНС використовується також для підвищення ступеня диспергування танідів рослинних дубителів. Через 1 год додаються екстракти акації і верби у розрахунку на таніди і процес дублення напівфабрикату продовжується 6,0–6,5 год. Після додавання 2 % жирувальних речовин процес продовжується ще 6,0–6,5 год. Для фіксації реагентів додається мурашина кислота в кількості 0,5 % розведена водою 1:5, а ще через 2 год дублений напівфабрикат вистилається для пролежування протягом 12 год під поліетиленовою плівкою. Наступні процеси проводяться за діючою технологією [11].

Таблиця 1

Хімічні реагенти	Витрати реагентів, % маси напівфабрикату, за варіантами		
	1	2	3
<i>Переддубильне оброблення:</i> вода	550	400	900
Сульфат амонію	0,5	2,5 + 3,0	3,0 + 7,0
Гексаметафосфат натрію	2,0	2,0	–
Кислота сірчана, 100 %	0,3 + 0,6	1,5 + 0,5	0,6
– молочна, 100 %	0,3	–	–
Формалін, 40 %	1,5	–	–
Хромовий дубитель	–	–	2,8
<i>Дублення:</i> синтан БНС	3,6 (у всіх технологіях)		
– екстракт акації	12,0 (також)		
– екстракт верби	8,0 (– “ –)		

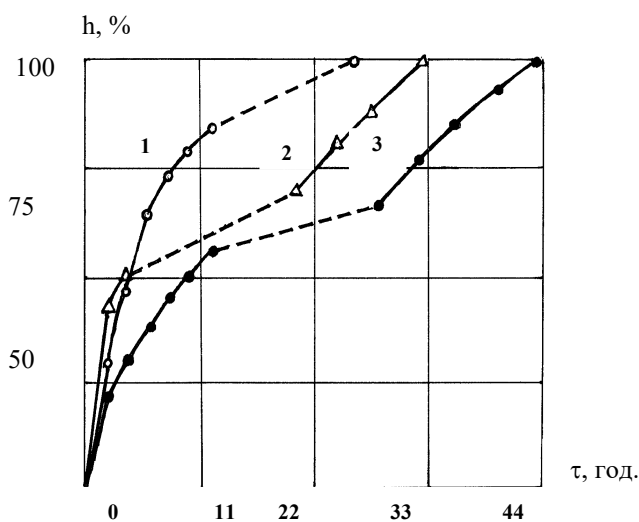


Рис. 1. Кінетика дифузії танідів у дерму обертаючого барабана, – – – стан покою)

За *варіантом 2* для зменшення вмісту екологічно небезпечних реагентів з технологічного процесу виключається формалін. При цьому голина знезолується сульфатом амонію з витратою 2,5 % за температури 35–37 °С і РК 0,8. Для переддублення використовується гексаметафосфат натрію і сульфат амонію у співвідношенні 1,5:1 з додаванням через 0,5 год 1,5 % сірчаної кислоти у два прийоми. Через 12 год додається ще 0,5 % сірчаної кислоти і за 2 год обертання рН зрізу напівфабрикату набуває значення 3,0–3,5. Дублення здійснюється аналогічно варіанту 1.

Варіант 3 є контрольним [11], яким для знезолування передбачається застосування сульфату амонію з витратою 3,0 % за температури 35–37 °С при РК 1,5. До дублення голина готується солонуванням протягом 3 год з використанням 7 % сульфату

амонію і 0,6 % сірчаної кислоти та наступним попереднім структуруванням основним сульфатом хрому протягом 8 год при РК 1. Отримані зразки за всіма варіантами в подальшому обробляються за діючою технологією.

Результати дослідження дифузії танідів у структуру шкіряного напівфабрикату наведена на рисунку 1. Як видно з рисунка, швидкість дифузії танідів у структуру напівфабрикату максимальна на початку дублення для варіанту 2, а мінімальна в контрольному варіанті. В той час як тривалість процесу до повного профарбування напівфабрикату була мінімальна у варіанті 1, що дорівнювала 25 год. Причому після 2,5–3,0 год. дублення спостерігається сповільнення дифузії танідів у варіанті 2. Це зумовлено інтенсивнішою взаємодією частинок танідів з частково фіксованою структурою дерми на підготовчій стадії дублення, в результаті ущільнення її поверхневих шарів. У випадку застосування основного сульфату хрому цей ефект проявляється сильніше, тому технологічний процес завершається через 44 год.

Отже, комплексне використання хімічних реагентів, що попередньо фіксують структуру голини, в тому числі гексаметафосфату і формаліну, дають змогу суттєво скоротити тривалість процесу дублення напівфабрикату.

Результати оброблення голини за варіантами 1–3 з використанням хімічних реагентів згідно таблиці 1, наводяться в таблиці 2. Гідротермічна стійкість голини перед синтанно-танідним дубленням досягає максимального значення після хромування і мінімального – при використанні гексаметафосфату натрію. Це зумовлено структуруванням колагену при його хромуванні у відомій технології і руйнуванням значної кількості водневих зв'язків під дією кислот. Відповідно після дублення гідротермічна стійкість напівфабрикату максимально у варіанті 2, а максимального значення досягає у варіанті з попереднім хромуванням голини. Проміжне положення за гідротермічною стійкістю займає напівфабрикат 1 варіанту, що зумовлено структуруванням колагену формальдегідом.

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості лимарно-сідельної шкіри дубленого напівфабрикату

Показник	Варіант технології			ГОСТ 1904-81
	1	2	3	
Температура зварювання, °С, напівфабрикату перед дубленням	72	54	76	–
– дубленого напівфабрикату	78	73	86	–
Масова частка*, %, вологи	11,1	11,3	11,2	11–17
– речовин, що екстрагуються органічними розчинниками	9,3	9,6	10,2	6–11
– загальних водовимивних	6,7	6,3	6,0	не > 7,0
– оксиду хрому (III)	–	–	1,13	0,9–1,8
pH хлоркалієвої витяжки	5,3	5,0	5,0	4,0–5,5
Границя міцності при розтягуванні, МПа	22,0	22,0	23,0	не < 20
Подовження при напруженні 10 МПа, %	14,0	16,0	17,0	10–17
Число продубу, %	52,0	48,0	46,0	42–59

Примітка. * – масові частки наводяться у перерахунку на нульову вологість.

Наявність формальдегіду у в варіанті 1 розробленої технології сприяє підвищенню взаємодії танідів з колагеном дерми з утворенням комплексних сполук, що супроводжується збільшенням зв'язаних танідів у структурі напівфабрикату і, відповідно, зменшенням деформаційної здатності зразків. За комплексом фізико-механічних властивостей напівфабрикат отриманий за розробленою технологією варіанта 2 з виключенням екологічно небезпечного формальдегіду відповідає технічним вимогам стандарту на лимарно-сідельні шкіри.

Висновки з даного дослідження і перспективи подальших розвідок у даному напрямі

Розроблена технологія синтанно-танідного дублення голини, отриманої зі шкір великої рогатої худоби – яловиці важкої з кислотним знезолуванням, при формуванні лимарно-сідельної шкіри без використання сполук хрому. Використання гексаметафосфату натрію і формальдегіду замість сполук хрому перед синтанно-танідним дубленням дозволяє скоротити тривалість технології на 18 год, зменшити витрати води в 1,6–2,2 рази. При використанні тільки гексаметафосфату натрію на стадії переддубильно-дубильних процесів розробленої технології суттєво скорочується вміст токсичних речовин у стічних водах шкіряного виробництва. Лимарно-сідельна шкіра, що виробляється за розробленою технологією безхромового дублення за своєю якістю відповідає технічним вимогам діючого стандарту. Апробовані хімічні матеріали можуть бути ефективно використані й для розроблення альтернативних хромовим, екологічно безпечніших, ресурсозбережних технологій виробництва шкіряних матеріалів широкого призначення.

Література

1. Thanikaivelan P., Rao J. R., Nair B. U. & Ramasami T. Recent trends in leather making: processes, problems, and pathways. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2005. 35(1). P. 37–79.
2. He X., Wei Ding, Yue Yu, Yue Yu, Bi Shi Insight into the Correlations Between Fiber Dispersion and Physical Properties of Chrome Tanned Leather. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2020. Vol. 115. No 1. P. 23–29.

3. Cai S., Zeng Y., Zhang W., Wang Y. N., Shi B. Inverse chrome tanning technology based on wet white tanned by Al-Zr complex tanning agent. *Lefther Chem. Assoc.* 2015. Vol. 110. № 4. P. 114–120.
4. Song Y., Yunhang Zeng, Xiao Kunlu, Wu Hoopeng and Bi Shi Effect of molecular weight of acrylic resin returning agent on properties of leather. *J Amer Leather Chem. Assoc.* 2017. 112. № 4. С 128–134.
5. Ma J. Z., Lu H. Elasticity studies on leather retanned with various types of acrylic polymers. *JALCA.* 2008. 103. Issue 11. P. 363–369.
6. Nashy E. H. A., Hussein A. L., Essa M. M. J. Novel retanning agents for chrome tanned leather based on emulsion-nano particles of styrene/butylacrylate copolymers. *J. Amer. Leather Chem. Assoc.* 2011. Vol. 106. Issue 9. P. 241–248.
7. Griyanitasari G., Rahmawati D., Sugihartono Y. Erwanto Cleaner sheep leather tanning process using uncaria gambir: the influence of rebating on leather properties. *Journal of Physics Conference Series* 1524:012011. 2020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1524/1/012011>
8. Плаван В. П. Застосування танідів сумаху для поліпшення експлуатаційних властивостей шкір. *Вісник КНУТД.* 2010. № 5. С. 79–85.
9. Плаван В. П., Ковтуненко О. В. Застосування сполук фосфонію для комбінованого дублення шкір. *Вісник КНУТД.* 2008. 6(44). С. 42–48.
10. Nasr A. Using some plants and their crude extracts in leather tanning: a thesis. – 2011. – 102 p.
11. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра : навч. посібник. 2-е вид., перероб. і доп. Київ : Фенікс, 2006. 340 с.
12. Данилкович А. Г. Основні матеріали і технології виробництва шкіри : навч. посібник. Київ, 2016. 175 с.

References

1. Thanikaivelan P., Rao J. R., Nair B. U. & Ramasami T. Recent trends in leather making: processes, problems, and pathways. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* 2005. 35(1). R. 37–79.
2. He X., Wei Ding, Yue Yu, Yue Yu, Bi Shi Insight into the Correlations Between Fiber Dispersion and Physical Properties of Chrome Tanned Leather. *Journal of the American Leather Chemists Association,* 2020. Vol. 115. No 1. P. 23–29.
3. Cai S., Zeng Y., Zhang W., Wang Y. N., Shi B. Inverse chrome tanning technology based on wet white tanned by Al-Zr complex tanning agent. *Lefther Chem. Assoc.* 2015. Vol. 110. № 4. R. 114–120.
4. Song Y., Yunhang Zeng, Xiao Kunlu, Wu Hoopeng and Bi Shi Effect of molecular weight of acrylic resin returning agent on properties of leather. *J Amer Leather Chem. Assoc.* 2017. 112. № 4. S 128–134.
5. Ma J. Z., Lu H. Elasticity studies on leather retanned with various types of acrylic polymers. *JALCA.* 2008. 103. Issue 11. R. 363–369.
6. Nashy E. H. A., Hussein A. L., Essa M. M. J. Novel retanning agents for chrome tanned leather based on emulsion-nano particles of styrene/butylacrylate copolymers. *J. Amer. Leather Chem. Assoc.* 2011. Vol. 106. Issue 9. P. 241–248.
7. Griyanitasari G., Rahmawati D., Sugihartono Y. Erwanto Cleaner sheep leather tanning process using uncaria gambir: the influence of rebating on leather properties. *Journal of Physics Conference Series* 1524:012011. 2020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1524/1/012011>
8. Plavan V. P. Zastosuvannia tanidiv sumakhu dlia polipshennia ekspluatatsiinykh vlastyvostei shkir. *Visnyk KNUVD.* 2010. № 5. S. 79–85.
9. Plavan V. P., Kovtunencko O. V. Zastosuvannia spoluk fosfoniiu dlia kombinovanoho dublennia shkir. *Visnyk KNUVD.* 2008. 6(44). S. 42–48.
10. Nasr A. Using some plants and their crude extracts in leather tanning: a thesis. – 2011. – 102 p.
11. Danylkovych A. H. Praktykum z khimii i tekhnolohii shkiry ta khutra : navch. posibnyk. 2-e vyd., pererob. i dop. Kyiv : Feniks, 2006. 340 s.
12. Danylkovych A. H. Osnovni materialy i tekhnolohii vyrobnytstva shkiry : navch. posibnyk. Kyiv, 2016. 175 s.

Надійшла/Paper received : 28.09.2022 р. Надрукована/Printed : 01.11.2022 р.