

УДК 675.024.437

**РОЗРОБКА І ЗАСТОСУВАННЯ БЕЗХРОМОВИХ ДУБИЛЬНИХ СИСТЕМ
З ВИСОКИМИ ДИФУЗІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

В.П. ПЛАВАН, А.Г. ДАНИЛКОВИЧ

Київський національний університет технологій та дизайну

В статті наведені результати досліджень з розробки і застосування безхромових дубильних систем з високими дифузійними властивостями за участю сполук фосфонію, алюмінію чи кремнію та рослинних поліфенолів для зменшення загального вмісту мінеральних речовин у відпрацьованих розчинах і стічних водах при виробництві лямарно-сідельних шкір. Температура зварювання напівфабрикату рослинно-алюмінієвого дублення складала 102–105 °С, а вміст мінеральних солей у відпрацьованому дубильному розчині у 1,5 рази менше, ніж за загальноприйнятою методикою, що передбачала попереднє хромування з наступною емульсійною обробкою і рослинним дубленням

Дублення – найважливіший технологічний процес, який визначає ефективність роботи шкіряних підприємств. Властивості і призначення шкіряної продукції залежать від виду сировини, природи дубителів і способів дублення, що застосовуються. Основною умовою максимального поглинання голиною дубильних сполук, в тому числі сполук хрому, є їхнє безперешкодне проникання всередину структури, тобто, високі дифузійні властивості, що досягається за рахунок зменшення спорідненості системи колаген-дубитель на початку процесу дублення та створення умов для міцної фіксації дубителя на завершальній стадії після рівномірного його розподілу. Досягається це зниженням реакційної спроможності або колагену, або функціональних груп дубителя [1]. Узвичасним засобом уповільнення реакційної спроможності голини є її кислотно-сольова обробка, тобто пікелювання. Висока концентрація нейтральних солей, які входять до складу пікеля і лише частково поглинаються голиною, спричинює високий вміст хлоридів, сульфатів у відпрацьованих розчинах, що призводить до суттєвого забруднення стічних вод шкіряних підприємств.

Відомий спосіб безпікельного дублення незоленої голини із шкур кіз, який передбачає дублення танідами мімози при рН 8,0–8,5 з наступною обробкою синтетичними дубителями і жирувальними матеріалами [2]. При цьому вміст у відпрацьованому розчині твердих речовин і хлоридів зменшився на 73 і 97 %, відповідно, порівняно із загальноприйнятим способом рослинного дублення. Хоча температура зварювання отриманої шкіри складає всього 80–82 °С, що недостатньо для більшості видів шкіряних матеріалів. Авторами [3] розроблений спосіб безпікельного мінерального дублення, який передбачає обробку голини у розчині сірчаної, оцтової чи щавлевої кислоти при рН 5,0. Температура зварювання отриманої шкіри складає більше 120 °С. При цьому вміст у відпрацьованому розчині твердих речовин і хлоридів зменшився на 78–82 і 96 %, відповідно, порівняно із загальноприйнятим способом дублення. Хоча цей спосіб передбачає застосування токсичних сполук хрому.

Останніми роками розробляються різні дубильні системи, покликані зменшити використання сполук хрому. Хоча такі методи дублення дозволяють виключити використання солей хрому, але це не означає, що вдасться отримати видублений напівфабрикат, який взагалі не містить мінеральних солей (алюмінію, кремнію, титану або цирконію). Враховуючи підвищені вимоги до повторного використання чи утилізації відходів шкіри, постало завдання виробництва шкіри, вільної від таких мінеральних солей. Для попереднього дублення ортопедичних шкір замість сполук хрому пропонується використання

препарату на основі маскованих, багатофункціональних сполук фосфонію, який має як хорошу дубильну дію, так і, високу здатність до біорозкладання, відсутність металів, можливість отримання світлостійких шкір різних кольорів [4]. Введення сполук фосфонію перед обробкою рослинними дубителями забезпечить їх рівномірну дифузю в товщу дерми та утворення міцних міжмолекулярних зв'язків з колагеном.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом дослідження обраний процес безхромового дублення з виключенням кислотнo-сольової обробки з переддубильних процесів обробки голини.

Для розробки технології безпикельного дублення використали голину зі шкіру овець завтовшки 2-2,2 мм, отриману до процесу пікелювання за типовою методикою. За основу взяли технологію виробництва лимарно-сідельної шкіри із сировини великої рогатої худоби [5]. Цей варіант обробки передбачав попереднє хромування голини 0,75% Cr_2O_3 , обробку хромованого напівфабрикату емульсіями жирів і основне дублення рослинними дубителями (10% танідів). В цю методику були внесені наступні зміни (витрата матеріалів від маси голини після зоління):

Схема 1 (варіант 1–2) не передбачала попереднього хромування знезеленої голини. Витрата води для процесу дублення 200% з температурою 20–22 °С. Таніди мімози дозували у два прийоми по 3 (6) % танідів за кожний прийом з інтервалом у 2 години. Загальна тривалість рослинного дублення склала 18-20 годин. рН робочого розчину на початку дублення 6,6–6,7, в кінці дублення – 3,5–3,7 (коригували мурашиною кислотою). На відпрацьованому дубильному розчині проводили обробку алюмокалієвими галунами з витратою 1% в розрахунку на оксид алюмінію. Тривалість обробки 2 години. Підвищення рН до 3,8–4,0 здійснювали бікарбонатом натрію з витратою 1,5% , додавали у вигляді розчину 1:10 у два прийоми через 15 хвилин кожний.

Схема 2 (варіант 3–4) передбачала попередню обробку знезеленої голини сполуками фосфонію при РК 2,0 і рН 4,5 з наступною обробкою танідами мімози і сполуками алюмінію. Витрата сполук фосфонію склала 2,5 % технічного продукту. Тривалість обробки 2 години. Дублення проводили танідами мімози, які дозували у два прийоми по 3 (6) % за кожний прийом. В кінці рослинного дублення додавали 0,2% мурашиної кислоти до рН 3,5–3,7. Загальна тривалість рослинного дублення 18-20 годин. Для підвищення гідротермічної стійкості проводили додаткову обробку алюмокалієвими галунами з їх витратою 1% в перерахунку на оксид алюмінію. Тривалість такої обробки 2 години. Для підвищення основності додавали 1,5–2,0 % бікарбонату натрію у вигляді розчину 1:10 у два прийоми до рН 3,8–4,0.

Схема 3 (варіант 5–6) передбачала попередню обробку знезеленої голини сполуками алюмінію при рН 4,3–4,2 (витрата 1% в перерахунку на оксид алюмінію) протягом 2 годин при РК 2 і за температури 20–22 °С з наступним рослинним дубленням (витрата 3 (6) % танідів мімози) тривалістю 18–20 годин. Після рослинного дублення проводилась обробка напівфабрикату сполуками кремнію (витрата метасилікату натрію 5% технічного продукту, попередньо нейтралізованого до рН 5,0) протягом 2 годин.

Контрольні варіанти обробки передбачали перед рослинним дубленням пікелювання із застосуванням 6% хлориду натрію і 1,0% мурашиної кислоти протягом 3 годин з наступним хромуванням впродовж 5–6 годин при витраті сполук хрому 0,5% в перерахунку на оксид хрому, рН в кінці хромування 3,7, та емульсійною обробкою при витраті жирувальних матеріалів 2,5% за загальноприйнятою методикою

(варіант КР 1); або обробкою сполуками фосфонію (варіант КР 2). В кінці обробки сполуками фосфонію підвищували рН розчином бікарбонату натрію до рН 5,2–5,5, а потім проводили рослинно-алюмінієве дублення за схемою 2; чи сполуками алюмінію (варіант КР 3) при рН 3,3 з наступним рослинно-кремнієвим дубленням за схемою 3.

Після пролежування напівфабрикату впродовж доби проводили процес жирування. Для чого спочатку проводиться промивка 30–40 хв, при РК = 1, температура 35–40°C. Потім протягом 1–1,5 год при РК = 2 і температурі 35–40°C проводиться нейтралізація форміатом натрію – 1 % (1:10 з водою) і бікарбонатом натрію – 1,5 % (1:10 з водою), в три прийоми, через 10–15 хв кожний. Нейтралізацію контролюють індикатором метиловим червоним, зріз повинен бути жовтого кольору. Далі знову проводиться промивка 30–40 хв., при РК = 2, загальна витрата води 400 %, температура 35–60°C (перша 35°C, друга промивка 60°C). Потім додається жирова емульсія: витрата жирувального матеріалу 5 %, обертання 1–1,5 год., при РК = 2, за температури 60–65°C. Після чого здійснювали промивку протягом 30 хв. при РК = 2 за температури 35°C. Прожирований напівфабрикат висушували і піддавали фізико-механічним випробуванням і хімічному аналізу за загальноприйнятими методиками [6].

Під час дублення за всіма технологічними схемами визначали температуру зварювання голини, напівфабрикату на кожній стадії обробки і в кінці дублення. Відпрацьований дубильний розчин аналізували на вміст сухого залишку і мінеральних речовин. Результати визначень наведені в табл.1

Постановка завдання

Мета роботи – розробка технологій безпікельного комбінованого дублення із використанням сполук фосфонію, алюмінію чи кремнію та рослинних дубителів, що забезпечить виключення сполук хрому і зменшення загального вмісту мінеральних речовин у відпрацьованих розчинах і стічних водах за умов отримання шкіри з високою температурою зварювання і необхідними пружно-пластичними властивостями.

Результати та їх обговорення

З результатів фізико-механічних випробувань (табл.1) зроблено висновок про те, що спосіб підготовки голини до дублення впливає на пористість шкіри. Застосування пікельювання для підготовки до дублення голини контрольних варіантів обробки обумовлює отримання шкіри переважно з вищою пористістю, ніж для дослідних варіантів безпікельного дублення. Спостерігається певна залежність між витратою танідів для процесу дублення і пористістю шкіри. Зразки шкіри, які оброблялись із витратою танідів 6 % мають нижчу пористість, ніж зразки шкіри, які оброблялись із витратою танідів 3 %. Напівфабрикат, підготовка якого до дублення здійснювалась сполуками фосфонію з наступним рослинно-алюмінієвим дубленням має найвищу температуру зварювання 123–127 °C. Обробка голини сполуками фосфонію дозволяє зафіксувати структуру дерми, сформовану під час попередніх технологічних процесів, що забезпечує рівномірну дифузію рослинних дубителів в товщу дерми. Підтвердженням чого є високе значення пористості шкіри, обробленої сполуками фосфонію. Хоча обробка напівфабрикату за цим варіантом призводить до деякого зменшення межі міцності шкіри в результаті надмірного структурування дерми дубильними сполуками (табл.1). Найвищу межу міцності серед дослідних варіантів має напівфабрикат, який оброблявся рослинними дубителями та сполуками алюмінію і кремнію, що напевне обумовлюється новоутвореними зв'язками в структурі колагену дерми за участю атомів алюмінію і кремнію.

Фізико-механічні властивості шкіри тісно пов'язані з її хімічним складом (табл.1). Як видно з наведених даних, напівфабрикат дослідних і контрольних варіантів обробки відрізняється за вмістом речовин, що екстрагуються органічними розчинниками. Найменший вміст цієї складової має напівфабрикат, який оброблявся сполуками фосфонію, оскільки очевидно, що жирувальні матеріали взаємодіють з тими ж самими функціональними групами колагену, що і сполуки фосфонію, а саме з аміногрупами, які на момент жирування виявляються вже заблокованими. З ефектом жирування напевне пов'язані високі значення показників вологовмісту і намокання для дослідних зразків шкіри, порівняно з контрольними, які мають вищий вміст жирувальних речовин, що перешкоджає поглинанню вологи шкірою.

Таблиця 1. Фізико-хімічні властивості шкіряного напівфабрикату

Варіант обробки	Температура зварювання, °C	Межа міцності, МПа	Відносне видовження при розриванні, %	Повітропроникність, см ³ ·год/см ²	речовин у відпрацьованому дубильному	рН хлоркалієвої витяжки	Вміст в дермі, %		
							Мінеральних речовин	Речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	Загальних водовимивних речовин
1	105	15,2	70,0	1770,7	40,9	5,6	3,5	7,0	3,9
2	102	15,7	70,0	1487,3	41,4	5,5	3,4	7,3	3,5
3	123	9,2	72,0	2035,7	39,3	5,4	3,9	5,3	2,9
4	127	11,5	69,0	3471,4	40,0	5,4	3,6	5,7	2,8
5	107	17,0	71,0	1976,0	44,9	5,6	3,3	7,0	2,3
6	106	18,9	77,0	2125,0	45,1	5,4	3,2	7,4	2,0
K1	100	22,2	100,0	857,1	66,7	4,7	4,5	11,1	2,9
K2	96	24,2	96,0	549,6	65,1	4,8	4,3	9,3	2,4
K3	100	20,1	100,0	1201,3	71,9	4,5	4,6	10,3	1,9

Примітка: 1) загальна витрата рослинних дубителів для варіантів 1,3, 5 склала 3, а для варіантів 2, 4, 6 – 6 % танідів; 2) хімічні складові шкіри наведені в перерахунку на абсолютно суху речовину.

Напівфабрикат дослідних і контрольних варіантів обробки дещо відрізняється за вмістом мінеральних і загальних водовимивних речовин, що пояснюється не тільки наявністю різних мінеральних компонентів в технологічних розчинах але й різною їх фіксацією дермою. Наявність кислотно-сольової обробки обумовлює нижче значення рН хлоркалієвої витяжки для шкіри контрольних варіантів обробки.

Ефект дублення проявляється у зменшенні усадки дерми під дією внутрішньої напруги, яка виникає під час сушіння.

Для визначення фіксації об'єму дерми після сушіння використовують термін формування об'єму видубленої шкіри. Результати визначення показників, які характеризують формування об'єму шкіри, наведені в табл. 2.

Таблиця 2. Показники формування об'єму дерми шкіряного напівфабрикату

Варіант обробки	Уявна щільність, кг/м ³	Пористість, %	Об'ємний вихід, см ³ /100 г білка
1	0,34	68,3	480,6
2	0,37	65,7	450,0
3	0,41	64,8	408,9
4	0,39	67,8	422,4
5	0,44	61,9	380,4
6	0,44	59,9	391,8
К1	0,40	64,1	418,7
К2	0,39	67,1	426,6
К3	0,37	68,8	479,2

Як видно з наведених даних, шкіри безпикельного дублення, з попередньою обробкою сполуками алюмінію і з додатковою обробкою сполуками кремнію після рослинного дублення характеризуються найменшим об'ємним виходом. Ймовірно через присутність сполук кремнію в дубильному розчині має місце ефект склеювання структурних елементів дерми в результаті утворення полімерів кремнієвої кислоти. Застосування кислотно-сольової обробки збільшує проникність дерми для дубильних сполук, що попереджає ефект склеювання і забезпечує отримання шкіри з децю вищим об'ємним виходом.

Шкіри безпикельного рослинно-алюмінієвого дублення характеризуються найбільшим об'ємним виходом. Всі таніди, які містяться в шкірі, беруть участь в збільшенні об'ємного виходу шкіри після сушіння, однак ступінь участі перебуває в прямій залежності від міцності зв'язування танідів з колагеном дерми. Підвищення об'ємного виходу шкіри тільки за рахунок водовимивних танідів супроводжується зниженням пористості шкіри, оскільки ці таніди розміщуються в порах і структурних проміжках шкіри [7]. Спостерігається прямий взаємозв'язок між показником пористості шкіри та її об'ємним виходом. Тобто збільшення об'ємного виходу шкіри відбувається за рахунок збільшення кількості незворотно зв'язаних танідів, що свідчить про високу ефективність запропонованої дубильної системи.

Висновки

Виключення кислотно-сольової обробки з технологічного циклу виробництва шкіри забезпечує зменшення загального вмісту мінеральних речовин у відпрацьованих розчинах і стічних водах за умов отримання шкіри з необхідними пружно-пластичними і гігієнічними властивостями та високою температурою зварювання. Оптимальним є спосіб обробки який передбачав двохфазне рослинне

дублення незеленої голини без попереднього хромування з наступною обробкою сполуками алюмінію. Температура зварювання напівфабрикату складала 102-105 °С, а вміст мінеральних солей у відпрацьованому дубильному розчині у 1,5 рази менше, ніж за загальноприйнятою методикою з попереднім хромуванням.

Реалізація способу у виробничих умовах дозволить зменшити вміст мінеральних речовин в робочих розчинах і стічних водах, що полегшить очистку стічних вод і тим самим покращить екологію довкілля.

ЛІТЕРАТУРА

1. Cavington A.D. New tannages for the New Millennium / Journal of the American Leather Chemists Association. – 1998. – Vol. 93. – № 4. – p. 168–183.
2. Studies on the development of pickle-less vegetable tanning/ S.Saravanabhavan, P. Thanikaivelan, J. Raghava Rao, Balachandran Unni Nair/ The Journal of the American leather chemists association. – 2004. – Vol. 99. – №7. – p. 28–292.
3. Underlying principles in chrome tanning: Part 2. Underlying mechanism in pickle-less tanning / S.Saravanabhavan, P. Thanikaivelan, J. Raghava Rao, Balachandran Unni Nair/ The Journal of the American leather chemists association. – 2004. – Vol. 99. – №2. – p. 82–94.
4. Плаван В.П. Застосування сполук осфонію для комбінованого дублення шкір / В.П. Плаван, О.В. Ковтуненко, А.С. Каташинський // Вісник КНУТД.– 2008. – №6. – с. 41–47.
5. Справочник кожевника (технология) / Н.А. Балберова, А.Н. Михайлов, Е.И. Шуленкова, В.А. Кутянин; Под. ред. Н.А. Балберовой. – М.: Легпромбытиздат, 1986. – 272 с.
6. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра. – К.: Фенікс, 2006. – 338 с.
7. Кутянин Г.И. Исследование физико-механических свойств кожи. – М.: Гос. изд-во мин. текстильной пром-сти, 1956. – 195 с.