

УДК 675.017-83

**В.А.ІЗОВІТ, президент-голова правління
Української асоціації підприємств легкої промисловості**

Заслужений працівник промисловості України,

Поліфункціональні шкіряно-хутрові матеріали, як продукт екологічно орієнтованих технологій

Сделан обзор экологически ориентированных технологий для получения полифункциональных кожевенных и меховых материалов. Показано, что применение технологий комбинированного дубления с использованием химических веществ, которые, наряду с дубильными, имеют также другие свойства (например, гидрофобные или антибактериальные), способствует улучшению эксплуатационных характеристик кожи и меха, ускорению процесса дубления, уменьшению экологической нагрузки на окружающую среду.

Ключевые слова: кожевенные и меховые материалы, эксплуатационные свойства, комбинированное дубление, экологически ориентированные технологии, окружающая среда.

This paper provides an overview of eco-friendly technologies to obtain of multifunctional leather and fur materials. It is shown that the application of combined tanning technologies using chemicals which have tanning properties along with other (e.g. hydrophobic or antibacterial), improves the operational properties of leather and fur, accelerate the tanning process and reduce the negative impact on the environment.

Keywords: leather and fur materials, operational properties, combined tanning, eco-friendly technologies, environment.

Розроблення екологічно орієнтованих технологій виробництва поліфункціональних шкіряних і хутрових матеріалів повністю відповідає концепції Загальнодержавної цільової економічної програми розвитку промисловості України на період до 2017 р. (розпорядження Кабінету Міністрів України від 9 липня 2008 р. № 947-р) і Концепції національної екологічної політики України на період до 2020 р. (розпорядження Кабінету Міністрів України від 17 жовтня 2007 р. № 880-р). Це обумовлене дефіцитом сировини, значною матеріало- і енергоємністю виробництва з використанням великої кількості екологічно шкідливих реагентів та необхідністю розширення асортименту високоякісних шкіряних і хутрових матеріалів й виробів масового попиту та спеціального призначення.

З урахуванням змін, які відбуваються в дермі шкур тварин під час фізико-хімічних і механічних обробок та подальшого сушіння, можна виділити основні споживчі властивості шкіряно-хутрових матеріалів. Насамперед, це стійкість проти повторного намочання-висушування, коли шкіра залишається м'якою на дотик [1]. Підвищення гідротермічної стійкості шкіри є показником підвищення стабільності структури колагену дерми внаслідок поперечного зшивання. Типовою ознакою готової шкіри є підвищена стійкість проти мікробіологічного ураження, яке також залежить від вмісту води у шкірі, як живильного середовища для бактерій. В цьому зв'язку постає питання стійкості шкіри проти дії поту та окислення.

Важливим для споживчої цінності шкіри є вплив навколишнього середовища (*кисень повітря, озон, волога в повітрі, ультрафіолетове випромінювання, дія CO, CO₂, SO₂*) на її властивості. Варто зазначити, що вплив цих негативних факторів не зачіпає структури колагену, а стосується тільки оброблених речовин – жирів, дубителів тощо. Хоча продукти розпаду цих компонентів шкіри можуть призводити до гідролітичного розщеплення структури колагену дерми.

Традиційні технології виробництва шкіри не забезпечують формування комплексу таких властивостей, як стійкість проти дії поту, прання і окислення, підвищена гідротермічна стійкість, за умов збереження необхідних пружно-пластичних і гігієнічних властивостей. В зв'язку з цим розроблення нових екологічно орієнтованих технологій виробництва шкіри, що забезпечують формування комплексу поліпшених властивостей, є актуальним завданням.

Саме цьому присвячено роботу **«Поліфункціональні шкіряні та хутрові матеріали»** авторів **С.С.Гаркавенко, І.М.Грищенка, А.Г.Данилковича, Е.Є.Касьяна, В.П.Коновала, В.П.Плавана, М.Є.Скиби, О.Г.Жигицького, В.І.Ліщука**, що висувається на присудження Державної премії України 2013 р.

в галузі науки і техніки.

На формування властивостей шкіри впливає безліч факторів, в тому числі й вид і порода тварин, їхній вік, стать, умови утримання і годування, характер і якість первинної обробки сировини, ступінь збереження структури дерми в процесі виробництва тощо.

У процесі переробки шкур тварин відбувається динамічне руйнування різного роду зв'язків між волокнистими елементами білка на різних структурних рівнях його організації й виникнення нових зв'язків із застосовуваними реагентами. Якість шкіри безпосередньо пов'язана з тим, якою мірою під час підготовчих процесів протікали процеси розривання або послаблення міжланцюгових зв'язків та в якому ступені умови протікання процесу дублення забезпечили фіксацію структури дерми без втрати ступеню орієнтації молекулярних ланцюгів, притаманного нативному колагену [2].

Ефективність технологій переробки шкур тварин у шкіру, передусім, зумовлена рівнем проведення відмочувально-зольних і дубильних процесів, на яких в основному формується мікро- і макроструктура колагену дерми. Для ефективної фіксації структури колагену в процесі дублення необхідно реалізувати помірний ступінь набрякання дерми під час зоління. Це забезпечить формування шкіри певного призначення з максимальним використанням шкіряної сировини [3].

У ході підготовчих процесів структура колагену дерми піддається низці змін щодо її диспергування [4], а під впливом дубильних сполук відбувається основна стабілізація структури колагену дерми.

На стадії дублення ламкий колаген голини за участю дубителів перетворюється на м'який, стійкий проти гниття матеріал, що після висихання стає дійсно шкірою. Протягом тисячоріч як дубителі використовували речовини рослинного походження. Спочатку ХХ століття як дубителі розпочали використовувати солі хрому (III), що спричинило промисловою революцією у галузі [5].

Однак, водночас із зростанням виробництва шкіри, поліпшенням її якості та значним розширенням асортименту відбувається значне посилення техногенного впливу на навколишнє середовище, що пов'язано насамперед із споживанням важко відновлюваних природних ресурсів, скиданням великого обсягу токсичних стічних вод, утворенням хромістких відходів.

Слід зазначити, що через надзвичайно шкідливий вплив відпрацьованих розчинів і відходів шкіряній виробництва на навколишнє середовище, а також споживання води та енергії у великій кількості, в західноєвропейській шкіряній практиці намітилася стійка тенденція щодо переміщення виробництва напівфабрикату хромового дублення (WET-BLUE) на Схід (в тому числі і до України). Цей факт не може не викликати занепокоєння в плані захисту національних екологічних інтересів.

Основними забруднювальними компонентами стічних вод шкіряних підприємств є продукти обробки шкіри і невикористані хімічні матеріали. В традиційних технологіях хромового дублення ефективність використання солей хрому не перевищує 80 %, а це означає, що до 20 % сполук хрому, які використовуються під час дублення, залишається у відпрацьованих розчинах.

Потрапляючи в стічні води, сполуки хрому (III) (особливо (VI), впливають на склад і властивості природних вод, викликають незворотні зміни у організмах рослин і тварин, а через них впливають на всю біосферу [6].

Токсична дія хрому на людину в усіх випадках призводить до погіршення показників обміну речовин. Втратами такої кількості сполук хрому з відпрацьованими розчинами не можна нехтувати і з погляду його високої вартості.

У разі переробки однієї тони шкіряної сировини одержують порядку 250 кг шкіри, а співвідношення кількості води (л), яка використовується для обробки сирих шкір (кг), до кількості одержаної шкіри (кг) становить 120:4:1,2[7].

Стічні води шкіряного виробництва містять різні забруднення: *продукти розпаду білків, луги, кислоти, рослинні та синтетичні дубители, поверхнево-активні й жиrowі речовини, барвники, а також різні мінеральні сполуки (гідроксид кальцію, сульфіді, сполуки хрому)*. Очищення такого обсягу води є найскладнішим і дорогим завданням. Витрати, пов'язані із створенням очисних споруд, можуть досягати 40-50 % всіх капітальних затрат на будівництво. У структурі витрат шкіряного виробництва витрати на експлуатацію очисних споруд та розв'язання решти екологічних проблем іноді сягають 10 %, що можна порівняти з оплатою праці всього персоналу [8].

В ході пошуку екологічно ефективних способів обробки шкіри, в тому числі дублення, встановлено, що комбіноване дублення з використанням рослинних і синтетичних дуби-

телів, полімерів, сполук алюмінію, кремнію та інших, застосування в процесі комбінованого дублення хімічних речовин, які поряд з дубильними мають інші властивості, дасть можливість розширити комплекс властивостей шкіри, в тому числі тривалої експлуатації чи зберігання. Це сприятиме інтенсифікації процесу дублення, забезпечить зниження загальних витрат хімічних матеріалів, що зробить технології комбінованого дублення економічно і екологічно привабливими.

Внаслідок проведених фізико-хімічних досліджень процесів хромового дублення та рідинного оздоблення науковці Київського національного університету технологій та дизайну в співпраці з АТ «Чинбар» (Київ) розробили і впровадили у промисловість низку ресурсозбережних технологій. Підґрунтям для розроблених технологій виробництва поліфункціональних шкіряних і хутрових матеріалів стали результати комплексних досліджень структурних перетворень колагену і кератину, як основних складових шкур тварин, на різних стадіях переробки їх [9].

Із залученням сучасних фізичних і квантово-хімічних методів досліджень встановлено закономірності фізико-хімічних процесів органічно-мінерального дублення.

Доведено наявність синергетичного ефекту у разі використання рослинних поліфенолів різних класів та гетероциклічних сполук класу оксазолідинів чи сполук алюмінію, який виявляється у підвищенні гідротермічної стійкості шкіри, їхньої стійкості проти дії поту та окиснювачів.

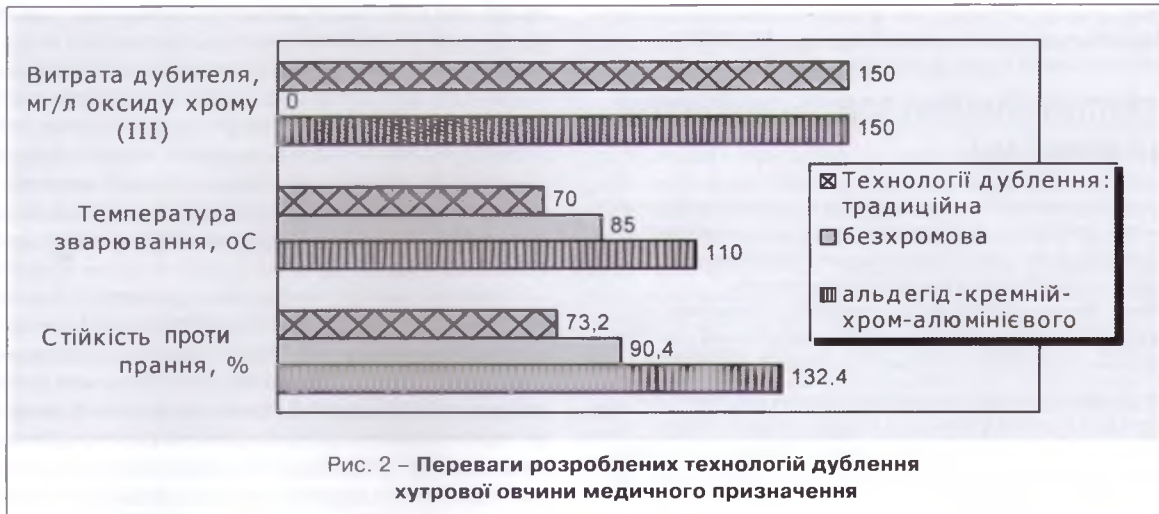
Автори названої вище роботи розробили технології органічно-мінерального дублення, в тому числі безхромового, для випуску поліфункціональних шкіряних і хутрових матеріалів нового асортименту, зокрема шкіри та хутра медичного призначення, які мають такі властивості.

Технології аніонно-катіонного безпикельного дублення двоєної голини (рис. 1) дають можливість суттєво знизити витрати води, хлориду натрію і хромового дубителя, скоротити тривалість технологічного процесу, поглинання оксиду хрому та збільшити на 4,3 % вихід площі напівфабрикату.

Створені наукові основи комбінованого дублення забезпечили розроблення малохромових і безхромових технологій органічно-мінерального дублення для випуску шкіри та хутра нових асортиментів з високими експлуатаційними й споживними характеристиками зі зменшеним екологічним навантаженням на довкілля [10].



Рис. 1 – Переваги розроблених технологій хромового дублення



Зокрема, технологію альдегід-кремній-хром-алюмінієвого дублення з мінімізованою витратою сполук хрому і безхромову технологію альдегід-кремній-рослинно-алюмінієвого дублення хутрової овчини (рис. 2) використовують для виготовлення овчин медичного призначення з підвищеною гідротермічною стійкістю шкірної тканини, стійких проти дії поту і розчинів поверхнево-активних речовин.

Безхромові технології альдегід-кремній-танідно-алюмінієвого і фосфоній-танідно-алюмінієвого дублення напівфабрикату великої рогатої худоби і шкур овець рекомендовані для отримання шкіри тривалої експлуатації, у тому числі ортопедичного призначення та для відновлення об'єктів історичної та культурної спадщини [11]. Такі шкіри мають вищу гідротермічну стійкість – на 6-8 С, порівняно з шкірами, отриманими за чинною технологією, а також стійкіші проти старіння – на 18-20% та дії поту на 30-40 %.

Розроблені й впроваджені у виробництво технології одержання водостійких шкір «Водограй» забезпечують виготовлення шкіряних матеріалів з комплексом високих фізико-механічних, теплофізичних та гігієнічних властивостей під час експлуатації за умов підвищеної вологості. Використання жирувальної алкен-малеїнової композиції на завершальній стадії обробки напівфабрикату в АТ «Чинбар» дало можливість суттєво спростити технологію виготовлення водостійких шкір замість шкіри комбінованого дублення з високим вмістом жирних речовин, суттєво зменшити енерговитрати у виробництві шкір для верху взуття і одягу спеціального призначення.

Інноваційні технології виробництва поліфункціональних шкіряних і хутрових матеріалів та виробів з них впроваджені на багатьох шкіряних підприємствах України і країн СНД, що сприяло створенню нових конкурентоспроможних взуттєвих та шкіргалантерейних товарів масового попиту і спеціального призначення.

Технічний рівень розроблених технологій відповідає міжнародним стандартам ISO 9001: 2000 і ДСТУ ISO 14001:2006, що дало змогу утримати шкіряну підгалузь України в період світової економічної кризи в експортно-орієнтованому стані. Отже, для покращення якості шкіри та хутра, поліпшення їхніх експлуатаційних властивостей, для прискорення процесу дублення й зменшення екологічного навантаження на довкілля пропонуються технології

комбінованого дублення з використанням хімічних речовин, які поряд з дубильними мають інші властивості (наприклад, гідрофобні чи антибактеріальні).

За розробленими технологіями виробляють натуральні поліфункціональні матеріали, зокрема, масового попиту і спеціального призначення, придатні для експлуатації за умов підвищеної вологості, низьких і високих температур, радіаційного опромінювання, надзвичайних ситуацій, для профілактики та лікування лежачих хворих тощо. Впровадження у виробництво розроблених інноваційні технології з випуску поліфункціональних натуральних матеріалів широкого асортименту сприяє економічному і соціальному прогресу в Україні.

Таким чином, результати проведених фундаментальних і прикладних досліджень дають підстави вважати, що робота «Поліфункціональні шкіряні та хутрові матеріали» авторів С.С.Гаркавенко, І.М.Грищенко, А.Г.Данилковича, Е.Є.Касьяна, В.П.Коновала, В.П.Плавана, М.Є.Скиби, О.Г.Жигочького та В.І.Ліщука заслуговує на присудження Державної премії України 2013 року в галузі науки і техніки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Данилкович А.Г. Експертиза шкіри та хутра : навч. посібник / А.Г. Данилкович. – К.: Фунікс, 2005. – 233, [1] с.
2. Михайлов А.Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки / А.Н. Михайлов. – М.: Легкая индустрия, 1971. – 335, [1] с.
3. Ліщук В.І. Зневолошування-зоління шкур великої рогатої худоби зі збереженням волосу / В.І. Ліщук, А.Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2005.- № 3.- С. 73-77.
4. Плаван В.П. Вплив комбінованого дублення на перетворення структури колагену дерми / В.П. Плаван, А.Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – №2. – 2009. – С.58-65.
5. Артемов А.В. Производство изделий из кожи: проблемы экологии [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.textileclub.ru/index.php?option=articles&task=viewarticle&artid=193&Itemid=3#>
6. Saddington M. Why chrome-free leather? / M. Saddington // World leather. – 2003. – №5. – p. 23-24.
7. Mass balance in leather processing: UNIDO report US/RAS/92/120 [Regional Programme for Pollution Control in the tanning industry in South-East Asia] / Prepared by J. Buljan, G. Reich, J. Ludvik. – UNIDO, 2000. – С. 3-27.
8. Menteiro de Aquim P. Assessment of Water Management in Tanneries / P. Menteiro de Aquim, M. Gutterres, J. Trierweiler / Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. – 2010. – Vol. 94. – №10.- p. 253-258.
9. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів : монографія / А. Г. Данилкович, В. І. Ліщук, В. П. Плаван [та ін.]; за ред. А. Г. Данилковича. – К.: Фенікс, 2011. – 438 с.
10. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів і виробів : монографія / А. Г. Данилкович, І. М. Грищенко, В. І. Ліщук [та ін.]; за ред. А. Г. Данилковича. – К.: Фенікс, 2012. – 344 с.
11. Плаван В.П. Еколого-економічна оцінка технології безхромового дублення шкіри для ортопедичних виробів / В.П. Плаван, В.І. Ліщук, Л.А. Саблій // Легка промисловість. – 2012. – №4. – С. 42-43.