

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ДУБЛЕННЯ З ВИКОРИСТАННЯМ СПОЛУК ТИТАНУ ТА ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Досліджено процес дублення шляхом використання сполук титану у якості альтернативи сполукам хрому та полімерних матеріалів, одержаних на базі ненасичених карбонових кислот. Встановлено умови обробки, які забезпечують скорочення тривалості технологічного циклу, покращують органолептичну оцінку та показники напівфабрикату овчини.

Ключові слова: дублення, сполуки титану, полімерні матеріали, шкіряний напівфабрикат.

A.V. NIKONOVA, O.A. ANDREYEVA, L.A. MAISTRENKO

Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

RESEARCH OF TANNING PROCESS USING TITANIUM COMPOUNDS AND POLYMERIC MATERIALS

The process of tanning, using titanium as an alternative to chromium compounds and polymeric materials, obtained on the basis of unsaturated carboxylic acids, was researched. It was established processing conditions, that reduce cycle times, improve the organoleptic assessment and indicators of semi-finished sheepskin.

Keywords: tanning, titanium compounds, polymeric materials, semi-finished leather

Вступ

Вже понад століття процес дублення у всьому світі проводять сполуками тривалентного хрому, що дозволяє отримувати шкіри з високою термічною стійкістю [1, 2]. У наш час використання дубильних сполук хрому у виробництві натуральної шкіри намагаються обмежити або взагалі виключити з технологічного циклу. Це пояснюється посиленням вимог до об'єму та ступеня забруднення стічних вод, оскільки під час дублення поглинання хромового дубителя з розчину неповне і навіть у сучасних хромошадних технологіях близько 20 % сполук хрому залишається у стічних водах, що вимагає додаткових засобів очищення промислових стоків. Не слід забувати і про ускладнення утилізації твердих хромвмісних відходів та обмеженість світового запасу хрому, що, у свою чергу, зумовлює подорожчання хромового дубителя [3, 4].

У зв'язку з викладеним актуальним залишається пошук безхромових або хромошадних способів дублення шкіри, яким займалося й продовжує займатися багато фахівців як в Україні, так і поза її межами: Михайлов О.М., Шкаранда І.Т., Горбачов А.А., Метьолкін А.І., Русакова Н.Т., Мадієв У.К., Чурсін В.І., Романь О.С., Андреева О.А., Данилкович А.Г., Мокроусова О.Р., Плаван В.П., Anthony D. Covington, Arife Candas Adiguzel Zengin та інші [5–13]. В якості альтернативи способу хромового дублення запропоновано ціла низка способів мінерального (з використанням сполук алюмінію, титану, цирконію, кремнію або їх комбінації) та мінерал-органічного дублення (з використанням альдегідів, синтетичних дубителів тощо) з різними способами підготовки до цього процесу. Проте, з певних причин всі вони так і не змогли істотно відтіснити дубильні сполуки хрому, оскільки супроводжувалися погіршенням окремих показників шкіри (маса, токсикологічна безпека, гігієнічність та пружно-пластичні властивості, стабільність при зберіганні), необхідністю використання малопоширених й дорогих реагентів.

Подолати зазначену проблему можна завдяки подальшому удосконаленню відомих та розробки нових хромошадних або безхромових способів дублення шкіри шляхом обґрунтованого використання альтернативних дубителів в поєднанні з сучасними, доступними хімічними матеріалами.

Попередніми дослідженнями за участю авторів встановлена ефективність застосування під час хромового дублення шкір полімерних матеріалів нового покоління на основі ненасичених карбонових кислот, що виявляється у скороченні тривалості обробки, більш раціональному використанні шкіряної сировини та хімічних реагентів, у тому числі дубильних сполук хрому [14, 15]. Це дозволяє припустити можливість дублення альтернативними мінеральними дубителями, наприклад, сполуками титану, в присутності згаданих полімерів. Виходячи з викладеного, сформульовано мету роботи – дослідити процес безхромового дублення шкір шляхом застосування дубильних сполук титану і полімерних матеріалів на основі ненасичених карбонових кислот. Для здійснення зазначеної мети поставлено завдання дослідити вплив умов обробки на перебіг технологічного процесу та властивості шкіряного напівфабрикату, використано традиційні фізико-хімічні та сучасні методи аналізу: потенціометричний, фотоколориметричний, математичну статистику. При цьому доцільність сумісного використання зазначених матеріалів під час дублення визначали за тривалістю процесу, а також за показниками температури зварювання, кількості утворених термостійких зв'язків у 10^5 г білка [9], виходу по товщині та об'єму, які характеризують такі важливі властивості шкіряного напівфабрикату як термостійкість, наповнення, формування структури.

Для визначення найкращого режиму проведення технологічного процесу у науково-дослідних роботах застосовуються різні статистичні методи обробки одержаних експериментальних даних. У даній роботі пошук найбільш раціонального режиму процесу титанполімерного дублення здійснювали за методом

багатокритеріальної оптимізації за допомогою показника узагальненої цільової функції $Y_{заг}$, г [9].

Результати дослідження, їх обговорення

У роботі використали шкіряний напівфабрикат овчини та хімічні матеріали, призначені для проведення підготовчих та переддубильно-дубильних процесів у виробництві одягової хромової шкіри з овчини [16]: сульфід натрію, гідроксид кальцію, сірчану кислоту, хлорид натрію, карбонат натрію, сульфат амонію, ферментний препарат Codaymac TPS 50 та хромовий дубитель у вигляді основного сульфату хрому.

Вибір овчої сировини зумовлений поширеністю, а також особливостями її гістологічної будови, оскільки, завдяки пухкості структури дерми легше виявити ефекти її формування та наповнення [1].

Дослідні зразки овчини обробляли шляхом заміни традиційної пікельної підготовки перед дубленням на полімерну обробку, а сам процес дублення проводили сульфатотитанілатом амонію. У якості полімерних сполук використали похідні малеїнової (продукт Kro) та акрилової (продукти TP, CP) кислот, що уявляють собою нетоксичні, розчинні у воді, стійкі до дії електролітів реагенти [14].

Для визначення ролі зазначених матеріалів у формуванні структури та властивостей дерми варіювали спосіб обробки, змінюючи вид та послідовність введення реагентів (табл. 1):

- **спосіб 1 (дослідні групи 1–3):** знезелену зм'якшену голину витримували у полімерному розчині протягом 1 години при періодичному перемішуванні при температурі 36–38 °С, потім обробляли дубильними сполуками титану. Витрата полімеру становила 2,0 %, титанового дубителя – 4,0 % від маси зразків (у перерахунку на сухий залишок полімеру і оксид титану відповідно), рідинний коефіцієнт 1,0. Основність дубильних сполук у всіх випадках підвищували додаванням розчину карбонату натрію після профарбування зрізу напівфабрикату дубильними сполуками (у разі титану визначали за жовтим забарвленням пероксидом водню). Закінчення процесу дублення фіксували по досягненні стабільного показника температури зварювання.

- **спосіб 2 (дослідні групи 4–6):** виконували аналогічно способу 1, але зі зливом відпрацьованого полімерного розчину та додаванням хлориду натрію для попередження кислотної бубняви.

Зразки *контрольної групи 7* дубили сполуками титану з використанням традиційного пікелювання, яке передбачає використання хлориду натрію (для попередження бубняви і зневоднювання) та сірчаної кислот (для надання дермі кислотності і часткового розпушення структури) [2].

Зразки *контрольної групи 8* обробляли повністю за відомою технологією виробництва одягової шкіри з овчини [16], застосовували традиційне хромпікельне дублення при температурі 20 °С.

Під час обробки дослідних груп ускладнень не виявлено, а зразки напівфабрикату Вет-вайт вигідно відрізняються від напівфабрикату Вет-блү не лише білим, кольором, більшими наповненістю та м'якістю, а й більш чистою, начебто шовковистою, лицьовою поверхнею.

Таблиця 1

Умови обробки напівфабрикату та рН розчинів

Група	Стадії введення реагентів	Вид полімерних сполук	Значення рН розчину			
			Полімерна обробка		Дублення	
			вихідний	кінцевий	вихідний	кінцевий
1	1. Полімерні сполуки 2. Титановий дубитель	Kro	5,8	5,6	2,5	3,8
2		TP	5,8	5,6	2,7	3,6
3		CP	5,7	5,9	2,8	3,8
4	1. Полімерні сполуки 2. Злив розчину 3. Титановий дубитель	Kro	5,8	5,7	2,5	3,5
5		TP	5,7	5,8	2,7	3,5
6		CP	5,8	5,9	2,6	4,0
7	1. Хлорид натрію, сірчана кислота 2. Титановий дубитель	–	–	–	1,2	3,5
8	1. Хлорид натрію, сірчана кислота 2. Хромовий дубитель	–	–	–	3,3	4,4

З даних табл. 2, 3 видно вплив умов обробки на перебіг процесу та властивості напівфабрикату. Так, виявлено, скорочення тривалості дублення на 1-2 години, і при достатньо сформованій структурі (показник об'ємного виходу) кращі показники термостійкості (температура зварювання, кількість термостійких зв'язків) та наповнення (вихід по товщині) дерми досягаються у разі застосування полімерів Kro, TP й проведення титанового дублення у свіжо приготованому розчині (тобто зі зливом відпрацьованого полімерного розчину).

Динаміка зміни температури зварювання зразків напівфабрикату

Група	Температура зварювання, °С					
	Полімерна обробка		Дублення протягом			
	на початку	наприкінці	1,0 год	2,0 год	3,0 год	6,0 год
1	54,0	57,0	73,0	75,0	84,0	84,5
2	54,0	55,0	66,0	70,0	76,0	76,0
3	54,0	56,0	63,0	66,0	65,5	65,0
4	54,0	58,0	76,0	78,0	88,0	90,5
5	54,0	54,0	64,0	73,0	78,0	78,0
6	54,0	56,0	63,0	70,0	71,0	73,0
7	–	–	70,0	73,0	76,5	78,0
8	–	–	78,0	84,5	97,5	99,0

Примітка: температура зварювання пікельованої голини 40 °С (групи 7, 8).

Найбільш раціональний варіант обробки в межах проведеного експерименту обрали на підставі узагальноної цільової функції (табл. 3) [9]. Для більшості дослідних груп величина цього показника менше контрольного ($Y_{заг}$, $r = 0,019$), що свідчить про доцільність полімерної обробки голини перед титановим дубленням. Найменше (тобто оптимальне значення) показника встановлено у дослідній групі 4 (продукт Кго – полімер, одержаний на основі малеїнової кислоти; $Y_{заг}$, $r = 0,005$).

Таблиця 3

Вплив умов обробки на властивості видубленого напівфабрикату

Група	Тривалість дублення, год.		Температура зварювання, °С	К-ть термостійких зв'язків	Вихід по товщині, %	Об'ємний вихід, см ³ /100 г	Узагальнена цільова функція $Y_{заг}$, г
	профарбування	загальна					
1	1,0	7,0	84,5	11,5	89,1	120,2	0,014
2	1,5	7,5	76,0	6,1	78,3	106,5	0,025
3	1,5	7,5	65,0	0,5	86,7	102,4	0,031
4	1,0	7,0	90,5	16,1	91,7	149,8	0,005
5	1,5	7,5	78,0	12,2	84,5	124,1	0,016
6	2,0	8,0	73,0	6,1	80,7	116,5	0,024
7	2,5	9,0	78,0	7,1	87,5	118,8	0,018
8	2,5	8,5	99,0	20,4	73,5	144,9	0,019

Висновки

Експериментально встановлена доцільність сумісного використання для дублення шкіряного напівфабрикату з овечої сировини сульфатотитанілату амонію та полімерних матеріалів нового покоління, одержаних на базі ненасичених карбонових кислот, яка полягає у скороченні тривалості дублення до 7,0 годин проти 8,5–9,0 годин у контрольних групах, високій (на рівні 90 °С) температурі зварювання, покращанні органолептичної оцінки і показників напівфабрикату «Вет-вайт» порівняно з напівфабрикатом «Вет-блу». На підставі узагальноної цільової функції визначено найбільш раціональні в умовах даного експерименту параметри обробки, які передбачають застосування полімалеїнату перед процесом титанового дублення зі зливом відпрацьованого полімерного розчину. Отримані позитивні результати свідчать про перспективність проведення подальших досліджень, спрямованих на виявлення оптимальних технологічних параметрів титанполімерного дублення.

Література

1. Михайлов А. Н. Химия дубящих вещества и процессов дубления / Михайлов А. Н. – М. : Гизлегпром, 1953. – 794 с.
2. Журавський В. А. Технологія шкіри та хутра : підручник / В. А. Журавський, Е. С. Касьян, А. Г. Данилкович. – К. : ДАЛПУ, 1996. – 744 с.
3. Пустыльник Я. И. Экологическое сравнение различных видов дубления / Я. И. Пустыльник // Кожа & Обувь. – 2006. – № 5–6. – С. 24–27.
4. Юрасова О. В. Экологические проблемы хромового дубления / О. В. Юрасова // Успехи современного естествознания. – 2004. – № 9. – С. 98–99.
5. Метелкин А. И. Циркониевое дубление / А. И. Метелкин, Н. И. Колесникова. – М. : Легкая индустрия, 1972. – 221 с.
6. Метелкин А. И. Титановое дубление / А. И. Метелкин, Н. Т. Русакова. – М. : Легк. индустрия, 1980. – 152 с.

7. Мадиев У. К. Минеральное дубление в производстве кож / У. К. Мадиев. – М. : Легпромбытиздат, 1987. – 120 с.
8. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра : монографія / А. А. Горбачов, С. М. Кернер, О. А. Андреева, О. Д. Орлова. – К. : КНУТД, 2007. – 190 с.
9. Грищенко І. М. Поліфункціональні шкіряні матеріали / Грищенко І. М., Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р. – К. : Фенікс, 2013. – 295 с.
10. O. Mokrousova, A. Danylkovich, V. Palamar, "Resources-saving Chromium Tanning of Leather with the Use of Modified Montmorillonite", *Revista de chemie*. 2015, Vol. 66, No. 3. P. 353–357.
11. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів / Данилкович А. Г., Грищенко І. М., Ліщук В.І. та ін. ; за ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2012. – 344 с.
12. Пат. US 4731089 C14C 3/04. Leather tanning process using aluminum (III) and titanium (IV) complexes / Anthony D. Covington. – № 06/788065 ; заявл., 16.10.1985 ; опубл. 15.03.1988.
13. Arife Candas Adiguzel Zengin, Marian Crudu, Stelian Sergiu Maier etc. Eco-leather: Chromium-free Leather Production Using Titanium, Oligomeric Melamine Formaldehyde Resin, and Resorcinol Tanning Agents and the Properties of the Resulting Leathers, *Ecology*. 2012. Vol. 21, No. 82. P. 17–25.
14. Лук'янець Л. А. Дослідження властивостей нових полімерних матеріалів для шкіряно-хутрового виробництва. Повідомлення 1 / Л. А. Лук'янець, О. А. Андреева // Вісник Хмельницького національного університету. – 2009. – № 4(137). – С. 208–211.
15. Ніконова А. В. Технологічні властивості хімічних матеріалів для обробки шкіри / А. В. Ніконова, Л. А. Майстренко, О. А. Андреева // Тези доповідей XIII Всеукр. наук. конф. молодих учених та студентів [«Наукові розробки молоді на сучасному етапі»], (Київ, 24-25 квітня 2014 р.) / Мін-во освіти і науки, Київський національний університет технологій та дизайну. – К. : КНУТД, 2014. – 254 с.
16. Данилкович А. Г. Технологія і матеріали виробництва шкіри : [навч. посібник] / А. Г. Данилкович, О. Р. Мокроусова, О. А. Охмат ; під ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2009. – 580 с.

References

1. A. N. Mykhailov, *Khymiya dubiashchikh veshchestva u protsessov dubleniya*, *Hyzlehprom*, Moskva, 1953, 794 p.
2. V. A. Zhuravskiy, E. Ye. Kasian, A. H. Danylkovich, *Tekhnolohiia shkiry ta khutra*, DALPU, Kyiv, 1996, 774 p.
3. Ya. Y. Pusty'nyk, E'kolohycheskoe sravnenye razlychny'kh vydiv dubleniya, *Kozha & Obuv*, No. 5-6, 2006, pp. 24-27.
4. O. V. Yurasova, E'kolohycheskye problemy' khromovoho dubleniya, *Uspekhy sovremennoho estestvoznaniya*, No. 9, 2004, pp. 98-99.
5. A. Y. Metelkyn, N. Y. Kolesnykova, *Tsyrkonyevoe dublenye*, *Lehkaia yndustryia*, Moskva, 1972, 221 p.
6. A. Y. Metelkyn, N. T. Rusakova, *Tytanovoe dublenye*, *Lehkaia yndustryia*, Moskva, 1980, 152 p.
7. U. K. Madyev, *Myneralnoe dublenye v proyzvodstve kozh*, *Lehpromby'tyzdat*, Moskva, 1987, 120 p.
8. A. A. Horbachov, S. M. Kerner, O. A. Andreyeva, O. D. Orlova, *Osnovy stvorenniya suchasnykh tekhnolohiy vyrobnytstva shkiry ta khutra*: monohrafiya, KNUVD, Kyiv, 2007.
9. I. M. Hryshchenko, A. H. Danylkovich, O. R. Mokrousova, *Polifunktsionalni shkiriani materialy*, Feniks, Kyiv, 2013, 295 p.
10. O. Mokrousova, A. Danylkovich, V. Palamar, "Resources-saving Chromium Tanning of Leather with the Use of Modified Montmorillonite", *Revista de chemie*. 2015, Vol. 66, No. 3. P. 353–357.
11. A. H. Danylkovich, I. M. Hryshchenko, V. I. Lishchuk, *Innovatsiini tekhnolohii vyrobnytstva shkirianykh i khutrovyykh materialiv ta vyrobiv*, Feniks, Kyiv, 2012, 334 p.
12. Pat. US 4731089 C14C 3/04. Leather tanning process using aluminum (III) and titanium (IV) complexes / Anthony D. Covington. – No. 788065/06; Zajavl. 16.10.1985; Opubl. 15.03.1988.
13. Arife Candas Adiguzel Zengin, Marian Crudu, Stelian Sergiu Maier etc. Eco-leather: Chromium-free Leather Production Using Titanium, Oligomeric Melamine Formaldehyde Resin, and Resorcinol Tanning Agents and the Properties of the Resulting Leathers, *Ecology*. 2012. Vol. 21, No. 82. P. 17–25.
14. L. A. Lukianets, O. A. Andreieva, *Doslidzhennia vlastyvosti novykh polimernykh materialiv dlia shkiriano-khutrovoho vyrobnytstva*, *Herald of Khmelnytskyi National University*, 2009, Issue 4(137), pp. 208–211.
15. A. V. Nikonova, L. A. Maistrenko, O. A. Andreieva, *Tekhnolohichni vlastyvosti khimichnykh materialiv dlia obrobky shkiry. Naukovi rozrobky molodi na suchasnomu etapi: Tezy dopovidei XIII Vseukr. nauk. konf. molodykh uchenykh ta studentiv*, (Kyiv, 24-25 kvitnia 2014 r.), *M-vo osvity i nauky*, Kyivskiy natsionalnyi universytet tekhnolohii ta dyzainu, Kyiv, KNUVD, 2014, pp. 254.
16. A. H. Danylkovich, O. R. Mokrousova, O. A. Okhmat, *Tekhnolohiia i materialy vyrobnytstva shkiry*, Feniks, Kyiv, 2009, 580 p.

Рецензія/Peer review : 22.06.2015 р.

Надрукована/Printed : 29.8.2015 р.

Рецензент: д.т.н., професор Панасюк І. В.