

УДК 675.026

ПЛАВАН В.П.<sup>1</sup>, ОХМАТ О.А.,<sup>1</sup> КАЧОРОВСЬКА О.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет технологій та дизайну

<sup>2</sup>Національний технічний університет України «КПІ»

### ЗАСТОСУВАННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК ХРОМУ ДЛЯ УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ФАРБУВАННЯ ХУТРОВОЇ ОВЧИНИ

**Мета.** Створення і застосування нових технологій для виробництва хутрової овчини з комплексом спеціальних властивостей, що може використовуватись для виготовлення виробів медичного (пов'язки для суглобів, підстилки тощо) і побутового призначення (ковдри, килими, дитячі «конверти», предмети інтер'єру тощо).

**Методика.** За основу обрана типова методика фарбування шкур кролика хромового методу дублення кислотними барвниками для хутра. Визначали стійкість забарвлення волосяного покриву до прання, користуючись методикою визначення стійкості забарвлення до прання рукавичних, галантерейних і одягових шкір.

**Результати.** Запропонований спосіб фарбування хутрового напівфабрикату безхромового дублення із застосуванням аніонних барвників і додаткової обробки сполуками хрому (III) замість сполук хрому (VI), що забезпечує отримання яскравого немазкого забарвлення, стійкого до прання протягом 3-х циклів.

**Наукова новизна.** Вперше для фарбування використали бітрисоксиметиламінометанохромат (III) натрію для додаткової обробки сполуками хрому перед фарбуванням аніонними барвниками.

**Практична значимість.** Отриманий напівфабрикат хутрової овчини може використовуватись для виготовлення виробів медичного і побутового призначення.

**Ключові слова:** хутрова овчина, фарбування, сполуки хрому, стійкість забарвлення, стійкість до прання.

**Вступ.** В наш час асортимент виробів з хутрової овчини дуже різноманітний. При цьому на споживчому ринку сьогодні користуються попитом хутрові вироби побутового та медичного призначення [1]. До них відносяться: килими, ковдри, чохли для сидіння в автомобілі, а також комплекти для новонароджених, постільна білизна для лежачих хворих, підстилки для домашніх тварин. Згідно з вимогами міжнародного екологічного стандарту Екотекстиль-100 (Öko-Tex Standard-100 General condition) і гармонізованого з ним ДСТУ 4239:2003[2] стійкість забарвлення до дії різних фізико-хімічних чинників (води, світла, прання, поту, тертя та ін.) є одним з основних показників, який регламентується в екобезпечних текстильних матеріалах і виробках одягового та інтер'єрного призначення.

Досить стійке забарвлення вдається отримати на волокнах, попередньо оброблених солями важких металів [3]. В деяких випадках обробка хутрового напівфабрикату солями важких металів, які являються каталізаторами окислювального руйнування білкових волокон волосу, призводить до погіршення якості хутрового напівфабрикату, і як наслідок, до нерівномірного забарвлення волосу. В результаті протравного фарбування утворюється комплексна сполука метал-барвник. Утворене забарвлення відрізняється високою стійкістю до хімічного чищення, сухого і мокрого тертя.

Зазвичай, одержання не мазкого забарвлення, стійкого до сухого і мокрого тертя забезпечується шляхом додаткової обробки сполуками хрому. Обробку солями хрому можна проводити трьома способами: до фарбування (попереднє хромування), після фарбування (з наступним хромуванням) або під час фарбування (одночасне хромування) [4]. Традиційно використовуються сполуки хрому (VI). Однак, враховуючи підвищену екологічну небезпеку солей шестивалентного хрому, представляло інтерес визначити можливість застосування комплексних сполук трьохвалентного хрому для протравного фарбування овчини.

**Постановка завдання.** *Мета роботи* – створення і застосування нових технологій для виробництва хутрової овчин з комплексом спеціальних властивостей, що може використовуватись для виготовлення виробів медичного (пов'язки для суглобів, підстілки тощо) і побутового призначення (ковдри, килими, дитячі «конверти», предмети інтер'єру тощо).

**Результати дослідження.**

*Проведення експерименту.*

За основу обрана типова методика фарбування шкурок кролика хромового методу дублення кислотними барвниками для хутра (табл.1).

Таблиця 1.

**Параметри проведення фарбувальних процесів**

№	Назва процесу	РК	t, С	T, год.	Послідовність виконання
1	2	3	4	5	6
1	Уморіння	10-15	35-40	45хв.- 1,0	Наливають воду, додають лужний реагент та загрузають напівфабрикат. Витрати бікарбонату натрію – 5 г/л
2	Промивка	10-15	35	0,5	Чиста вода, безперервне обертання
3	Фарбування	10-15	55-60	2,0	Наливають воду, додають оцтову кислоту в кількості 2 мл/л, через 30 хв. додають барвник у розчиненому вигляді в кількості 5 г/л.
					Ще через 30 хв. в розчин додають оцтову кислоту в кількості 5 мл/л й перевіряють рівень рН (не вище 4,5). Обертання періодичне. Фарбування продовжують ще 45-60 хвилин.
4	Промивка	10-15	35	0,5	Чиста вода, безперервне обертання

Для протравлювання були використані комплексні сполуки Cr(III)  $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}]_2\} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  бітрисоксиметиламінометанохромат(III) натрію 1), для синтезу яких використано трисоксиметиламінометан. Як барвники використали аніонний «Рубіновий С» і «Аніолен бордо». В якості поверхнево-активних речовин (ПАР) використано марки «Савенол» (неіоногенна ПАР) та «Барвамід» (катіонактивна ПАР). Варіанти фарбування зразків овечої шерсті, за умови застосування ПАР різної природи представлено в табл. 2 та 3.

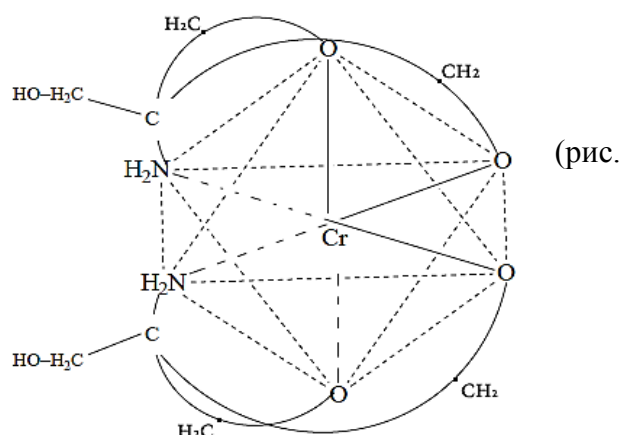


Рис.1. Комплексна сполука бітрисоксиметил-амінометанохромат (III) натрію

Таблиця 2.

**Варіанти фарбування зразків овечої шерсті (ПАР «Савенол»)**

Хромування	Варіант для барвників марки	
	Рубіновий С	Аніолен Бордо
Перед фарбуванням Cr (III) – 3 г/л	1	1'
Під час фарбування Cr (III) – 3 г/л	2	2'
Після фарбування Cr (III) – 3 г/л	3	3'
Без хромування	4	4'
Під час фарбування Cr (III) – 5 г/л	5	5'
Під час фарбування Cr (VI) – 3 г/л	6	6'

Таблиця 3.

**Варіанти фарбування овечої шерсті з одночасним хромуванням (ПАР «Барвамід»)**

Витрата сполук хрому, г/л	Варіант для барвників марки	
	Рубіновий С	Аніолен Бордо
Cr (III) – 3	7	7'
Cr (III) – 5	8	8'
Cr (VI) – 3	9	9'

Стійкість забарвлення волосяного покриву до прання визначали, користуючись методикою визначення стійкості забарвлення до прання рукавичних, галантерейних і одягових шкір (ГОСТ 13310-78) [5]. Для дослідження використали по два зразки фарбованої овечої шерсті та бавовняної тканини розміром 3,6x5,0 см; розклали їх таким чином: один зразок шерсті між двома зразками бавовняної тканини. Розкладені зразки зшивали по периметру, зважували з похибкою не більше 0,01 г, поміщали кожен в окрему склянку з розчином прального порошку концентрації 0,5 г/см<sup>3</sup>, що має температуру 40±2°C. Співвідношення маси випробовуваного зшитого зразка до об'єму розчину – 1:50. Прання зшитих зразків виконували при безперервному перемішуванні протягом 30 хв. Потім зразки промивали холодною водою протягом 5...10 хв., віджимали, шви розпорювали і сушили.

Стійкість забарвлення до прання оцінювали за шкалою сірих еталонів у балах окремо для кожного зразка: оцінюванню підлягав ступень зафарбовування бавовняної тканини і овечої шерсті.

Результати фарбування зразків овечої шерсті представлено в табл. 4 та 5. Після фарбування визначали ступінь відпрацювання ( $St_{Cr_2O_3}$ , %) сполук хрому з розчину для хромування (табл. 6):

$$St_{Cr_2O_3} = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100,$$

де  $C_n$  – концентрація сполук хрому початкова, в перерахунку на  $Cr_2O_3$ , г/л;

$C_k$  – концентрація сполук хрому кінцева, в перерахунку на  $Cr_2O_3$ , г/л.

*Обговорення отриманих результатів.*

Як видно з даних табл. 4, яскраве та інтенсивне забарвлення отримали при фарбуванні з одночасним хромуванням. Для визначення впливу витрати сполук хрому і природи поверхнево-активних речовин проводили також фарбування в присутності «Барваміду».

Таблиця 4.

**Результати фарбування зразків овечої шерсті (ПАР «Савенол»)**

Варіант фарбування			
1	2	3	4
1'	2'	3'	4'

Таблиця 5.

**Результати фарбування овечої шерсті з одночасним хромуванням (ПАР «Барвамід»)**

Варіант фарбування		
7	8	9
7'	8'	9'

Таблиця 6.

**Визначення ступеня відпрацювання протравного розчину**

Варіант	Концентрація сполук хрому у відпрацьованих протравних розчинах, г/л		Ступінь відпрацювання протравного розчину, %
	початкова	кінцева	
7	2,4	0,5	79
7'	2,5	0,4	84
8	1,5	0,5	67
8'	2,0	0,6	70
9	2,9	1,6	45
9'	3,0	1,5	50

Як видно з наведених даних, підвищення витрати сполук хрому для хромування призводить до зниження ступеня відпрацювання протравного розчину. Ступінь відпрацювання сполук хрому (III) в середньому вища ніж сполук хрому (VI) і становить від 67 до 84 %.

Для дослідження процесу фарбування використали видублений і прожирований напівфабрикат хутрової овчини [6], отриманий за витрати дубителів, г/л: глутаровий альдегід – 4, алюміній – 4, таніди мімози – 10, мета силікат Na – 1. В табл. 7 наведені результати фізико-механічних випробувань і хімічного аналізу видубленого напівфабрикату хутрової овчини.

Фарбування хутрового напівфабрикату проводили з одночасним хромуванням. Витрату сполук хрому (III) збільшили до 5 г/л з урахуванням можливого поглинання їх шкірною тканиною. Хромування з використанням сполук хрому (VI) використали як контрольний варіант. В табл. 8 наведені варіанти фарбування хутрового напівфабрикату з одночасним хромуванням (ПАР «Барвамід»), в табл. 9 – результати фізико-механічних випробувань і хімічного аналізу фарбованого хутрового напівфабрикату.

Таблиця 7.

**Результати фізико-механічних випробувань і хімічного аналізу видубленого хутрового напівфабрикату**

№	Назва показника	Значення
1	Вміст, %: – речовин, які екстрагуються органічним розчинником	11,0
2	– вологи	12,0
3	– мінеральних речовин	5,6
4	Середня товщина, мм	2,1
5	Відносне видовження, %:	
	– при напруженні 0,5 кг/мм <sup>2</sup>	32
6	– при розриві	46
7	Навантаження при розриві, Н	9,8
8	Межа міцності при розтягуванні, МПа	11,3
9	Температура зварювання, °С	85

Таблиця 8.

**Варіанти фарбування хутрового напівфабрикату з одночасним хромуванням (ПАР «Барвамід»)**

Витрата сполук хрому, г/л	Барвник марки	
	Рубіновий С	Аніолен Бордо
Cr (VI) – 3	10	10'
Cr (III) – 5	11	11'

Таблиця 9.

**Результати фізико-механічних випробувань і хімічного аналізу фарбованого напівфабрикату**

Показники	Варіанти обробки			
	10	10'	11	11'
Відносне видовження, %:				
– при напруженні 0,5 кг/мм <sup>2</sup>	31	41	38	45
– при розриві	43	54	49	57
Навантаження при розриві, Н	6,7	9,9	7,2	8,3
Межа міцності, МПа	9,9	13,4	9,5	9,6
Вміст, %:				
– речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	12,0	11,8	12,2	12,0
– вологи	12,0	12,5	12,2	12,4
– мінеральних речовин	6,5	6,6	6,8	6,7
– оксиду хрому в шкірній тканині хутра	0,5	0,6	0,8	1,0
Температура зварювання, °С	85	86	96	93

Як видно з наведених даних, додаткова обробка сполуками хрому призводить до додаткового структурування колагену дерми в результаті хімічної взаємодії сполук хрому з функціональними групами білка, дубильних речовин і барвників за участю OH– і NH<sub>2</sub>– груп хромового комплексу, груп SO<sub>3</sub>H– чи SO<sub>3</sub>Na– барвника, аміно- чи карбоксильних груп колагену дерми, гідроксильних груп дубильних речовин. Про це свідчить підвищення температури зварювання дерми при одночасному зниженні межі міцності при розтягуванні. Вища температура зварювання спостерігається для зразків овчини, оброблених комплексними сполуками хрому (III) одночасно з процесом фарбування. Для цих же зразків спостерігається вищий вміст сполук хрому в шкірній тканині.

Стійкість забарвлення до прання визначали протягом 3-х циклів послідовного прання і висушування хутрового напівфабрикату. Визначили, що найбільша кількість барвника вимивається з волосу протягом першого циклу прання. Варіант 11 в першому циклі прання виявився найменш стійким (2 бали – незадовільно). При фарбуванні за цим варіантом використовували сполуки Cr (III) з витратою 5 г/л, одночасно при фарбуванні барвником «Рубіновим С».

В другому циклі прання найменшу стійкість також виявив 11 варіант. Найбільшу стійкість в другому і третьому циклі прання виявили варіанти 10 і 11' (4 бали). При фарбуванні за цими варіантами використовували барвники «Рубіновий С» і «Аніолен бордо», відповідно, з одночасним хромуванням сполуками Cr (III) (варіант 11') і Cr (VI) (варіант 10) з витратою 5 і 3 г/л, відповідно.

Ймовірно, це пояснюється тим, що барвник «Аніолен бордо» містить більшу кількість функціональних груп, здатних до взаємодії з комплексними сполуками хрому (III) з утворенням міцних зв'язків різних типів за участю гідроксильних і аміногруп хромового комплексу і сульфогруп барвника.

**Висновки.** Таким чином, застосування комплексних сполук хрому (III) для хромовання одночасно з фарбуванням аніонним барвником марки «Аніолен бордо» забезпечує отримання яскравого забарвлення, стійкого до прання протягом 3-х циклів, при підвищенні ступеня відпрацювання протравного розчину за сполуками хрому щонайменше у півтора рази.

#### Список використаної літератури

1. Leather and furskin – reliable fibrous materials for medical use / С. Gaidau, L. Miu, V. Bratulescu and others // Proceeding of International Scientific Conference «Light industry – fibrous materials», Radom, 17-18 nov. 2005, p. 152-155.
2. Матеріали та виробы текстильні і шкіряні побутового призначення. Основні гігієнічні вимоги : ДСТУ 4239:2003 [Чинний від 01.10.2004]. – К. : Держспоживстандарт України, 2008. – 23 с. – (Національні стандарти України).
3. Високотехнологічні конкурентоспроможні і екологічно орієнтовані волокнисті матеріали та виробы з них : Монографія / [ П.А. Глубіш, В.М. Ірклеї, Ю.Я. Клейнер, Н.М. Резанова, М.В. Цебрєнко, С.М. Кернер, В.Д. Омельченко, Ю.Т. Турчаненко ]. – К. : Арістей, 2007. – 264 с.
4. Андросов В.Ф. Синтетические красители в легкой промышленности: Справочник / В. Ф. Андросов, И. Н. Петрова. – М.: Легпромбытиздат, 1989. – 368 с.
5. Красители органические. Методы испытаний красителей для натуральной кожи : ГОСТ 13310-78– [Чинний від 1978-05-26]. – К. : Держспоживстандарт України, 2008. – 11 с. – (Національні стандарти України).
6. Плаван В.П. Хутрова овчина підвищеної термостійкості. Розробка технології органо-мінерального дублення / В.П. Плаван, А.Г. Данилкович, Кармен Гайдо // Вісник КНУТД. – 2006. – №4. – С. 79-84.

#### ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА ДЛЯ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ КРАШЕНИЯ МЕХОВОЙ ОВЧИНЫ

ПЛАВАН В.П., ОХМАТ Е.А., КАЧОРОВСКАЯ О.П.

*Киевский национальный университет технологий и дизайна*

*Национальный технический университет Украины «КПИ»*

**Цель.** Создание и применение новых технологий для производства меховой овчины с комплексом специальных свойств, которая может использоваться для изготовления изделий медицинского (повязки для суставов, подстилки и т.д.) и бытового назначения (одеяла, ковры, детские «конверты», предметы интерьера и т.д.).

**Методика.** За основу выбрана типовая методика крашения шкурок кролика хромового метода дубления кислотными красителями для меха. Определяли устойчивость окраски волосяного покрова к стирке, пользуясь методикой определения устойчивости окраски к стирке перчаточных, галантерейных и одёжных кож.

**Результаты.** Предложен способ крашения мехового полуфабриката безхромового дубления с применением анионных красителей и дополнительной обработкой соединениями хрома (III) вместо соединений хром (VI), что обеспечивает получение яркой немаркой окраски, устойчивой к стирке в течение 3-х циклов.

**Научная новизна.** Впервые для крашения использовали битрисоксиметиламинометанохромат (III) натрия для дополнительной обработки соединениями хрома перед крашением анионными красителями.

**Практическая значимость.** Полученный полуфабрикат меховой овчины может использоваться для изготовления изделий медицинского и бытового назначения.

**Ключевые слова:** меховая овчина, крашение, соединения хрома, устойчивость окраски, устойчивость к стирке.

## APPLICATION OF THE COMPLEX CHROMIUM COMPOUNDS FOR IMPROVEMENT OF THE DYEING TECHNOLOGY FOR SHEEPSKIN FUR

PLAVAN V., OKHMAT O., KACHOROVSKAYA O.

*Kiev National University of the Technology and Design  
National Technical University of Ukraine «KPI»*

**Purpose.** The creation and application of new technologies for the production of sheepskin fur with special properties which can be used for the manufacture of medical products (bandages for joints, bedding, etc.) and household purpose (blankets, carpets, children's «envelopes», home furnishings, etc. d.).

**Methodology.** Conventional method of dyeing for rabbit skins with chrome method of tanning by acid dyes for fur has been selected as basis. The color fastness of hair to wash was determined, using the method of determining the color fastness to washing for glove, haberdashery and leather wardrobe.

**Findings.** A method for dyeing the fur skins non-chromium method of tanning using anionic dyes and additional processing by chromium compounds (III) instead of chromium compounds (VI), which provides a non-marking bright color, resistant to washing during 3 cycles.

**Originality.** For the first time битрисоксиметилминметанохромат (III) sodium was used for dyeing with additional processing by chromium compounds before dyeing with anionic dyes.

**Practical value.** The resulting semi-finished sheepskin fur can be used for the manufacture of products for medical and household use.

**Keywords:** sheepskin fur, dyeing, chromium compounds, color fastness, resistance to washing.