

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

А. Г. ДАНИЛКОВИЧ
О. Р. МОКРОУСОВА

**СТРУКТУРНО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ
РІДИННОГО ОЗДОБЛЮВАННЯ
ШКІРЯНО-ХУТРОВИХ МАТЕРІАЛІВ**

Монографія

2025

УДК 675.04:675.026

Д18

Рецензенти:

Злотенко Б. М. – д-р техн. наук, проф., декан факультету механотроніки та комп'ютерних технологій Київського національного університету технологій та дизайну;

Кузьмінський Є. В. – д-р хім. наук, професор кафедри біоенергетики, біоінформатики та екобіотехнології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

*Рекомендовано до видання Вченою радою
Київського національного університету технологій та дизайну
(протокол № 1 від 26 березня 2025 р.)*

Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р.

Д18 Структурно-технологічні особливості рідинного оздоблювання шкіряно-хутрових матеріалів: моногр. /за заг. ред. А. Г. Данилковича. Київ: КНУТД, 2025. 272 с.

ISBN 978-617-7763-62-7

У монографії викладено теоретичні основи і практичні аспекти процесів рідинного оздоблювання шкіряного та хутрового напівфабрикату – додублювання-наповнювання, фарбування та жирування. Наведено варіанти практичного їх виконання.

Рекомендовано студентам денної та дистанційної форм навчання першого рівня вищої освіти (бакалаврського), магістрам, аспірантам та науковим працівникам відповідної галузі. Може бути корисна для працівників шкіряних і хутрових підприємств.

Іл. 32. Табл. 49. Додатків 3. Бібліогр. 63.

УДК 675.04:675.026

ISBN 978-617-7763-62-7

© А. Г. Данилкович,

О. Р. Мокроусова, 2025

© КНУТД, 2025

THE MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

KYIV NATIONAL UNIVERSITY
OF TECHNOLOGIES AND DESIGN

Anatolii DANYLKOYCH

Olena MOKROUSOVA

**STRUCTURAL AND TECHNOLOGICAL FEATURES
OF LIQUID FINISHING OF LEATHER
AND FUR MATERIALS**

Monograph

2025

UDC 675.04:675.026

Da18

Reviewers:

B. Zlotenko – Doctor of Technical Sciences, Professor, Dean of the Faculty of Mechatronics and Computer Technologies at Kyiv National University of Technologies and Design;

Ye. Kuzminskyi – Doctor of Chemical Sciences, professor of the Department of Bioenergy, Bioinformatics and Environmental Biotechnology of the National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”.

*Monograph has been recommended by Scientific Council
of Kyiv National University of Technologies and Design
(Protocol No 1 from 26.03.2025)*

A. Danylkovych, O. Mokrousova

Da18 Structural and Technological Features of Liquid Finishing of Leather and Fur Materials: Monograph / edited by A. Danylkovych. Kyiv: KNUTD, 2025. 272 p.

ISBN 978-617-7763-62-7

The monograph presents the theoretical foundations and practical aspects of liquid finishing processes for leather and fur semi-finished products – retanning-filling, dyeing, and fatliquoring. Practical implementation options are provided.

Recommended for full-time and distance learning students of the first level of higher education (Bachelor's), Master's, postgraduate students, and researchers in the relevant field. It may be useful for employees of leather and fur enterprises.

Fig. 32. Tbl. 49. App 3. Ref. 63.

UDC 675.04:675.026

ISBN 978-617-7763-62-7

© A. Danylkovych, O. Mokrousova, 2025

© KNUTD, 2025

ЗМІСТ

ВСТУП	9
1 ДОДУБЛЮВАННЯ ТА НАПОВНЮВАННЯ	
НАПІВФАБРИКАТУ	11
1.1 Особливості використання реагентів при додублюванні-наповнюванні напівфабрикату	13
1.2 Органічно-мінеральні реагенти	23
1.2.1 Хромгідроксокомплексний монтморилоніт/ лігносульфонат	23
1.2.2 Нанокремнеземна композиція	29
1.3 Технології додублювально-наповнювальних процесів	38
1.4 Ресурсоефективні технології додублювання- наповнювання шкіряного напівфабрикату	45
1.4.1 Лігносульфонатмонтморилонітна технологія.....	46
1.4.2 Модифіковано-монтморилонітні технології	54
1.4.3 Нанокремнеземна технологія	64
2 ФАРБУВАННЯ	76
2.1 Класифікація і номенклатура барвників	78
2.2 Взаємодія барвників з білковими волокнами	93
2.3 Особливості взаємодія азобарвників з сполуками титану та білковими волокнами	109
2.4 Передфарбувальне оброблення і методи фарбування напівфабрикату	119
2.5 Технології фарбування напівфабрикату	134
2.5.1 Технологічні особливості фарбування шкіряного напівфабрикату	135
2.5.2 Екологічно орієнтована технологія фарбування шкіряного напівфабрикату	143
2.5.3 Технологічні особливості фарбування хутрового напівфабрикату	147

2.5.4 Екологічно орієнтована технологія фарбування хутрового напівфабрикату	159
3 ЖИРУВАННЯ ШКІРЯНОГО ТА ХУТРОВОГО НАПІВФАБРИКАТУ	166
3.1 Асортимент і властивості жирувальних реагентів	168
3.1.1 Природні жирувальні реагенти	168
3.1.2 Модифікація природних жирувальних реагентів.....	177
3.1.3 Синтетичні жирувальні реагенти	184
3.1.4 Жирувальні композиції та препарати	189
3.1.5 Взаємодія жирувальних реагентів з напівфабрикатом	200
3.1.6 Фізико-хімічні особливості процесів жирування напівфабрикату	207
3.2 Гідрофобізуюче жирування шкіряного і хутрового напівфабрикату	221
3.2.1 Жирування шкіряного напівфабрикату	222
3.2.2 Жирування хутрового напівфабрикату	237
ПІСЛЯМОВА	258
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	259
Додаток А. ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАЙБІЛЬШ ВИКОРИСТОВУВАНИХ БАРВНИКІВ	265
Додаток Б. ХАРАКТЕРИСТИКА БАРВНИКІВ ДЛЯ ФАРБУВАННЯ ХУТРА	267
Додаток В. ХАРАКТЕРИСТАКА БАРВНИКІВ АНІОННОГО ТИПУ	268

CONTENT

INTRODUCTION.....	9
1 RETANNING AND FILLING OF SEMI-FINISHED PRODUCTS ..	11
1.1 Features of Reagent Use in Retanning-Filling of Semi-Finished Products.....	13
1.2 Organic-Mineral Reagents	23
1.2.1 Chromium Hydroxo-Complex Montmorillonite/Lignosulfonate.....	23
1.2.2 Nanosilica Composition.....	29
1.3 Technologies of Retanning-Filling Processes	38
1.4 Resource-Efficient Technologies of Retanning-Filling of Leather Semi-Finished Products.....	45
1.4.1 Lignosulfonate-Montmorillonite Technology.....	46
1.4.2 Modified-Montmorillonite Technologies.....	54
1.4.3 Nanosilica Technology.....	64
2 DYEING	76
2.1 Classification and Nomenclature of Dyes	78
2.2 Interaction of Dyes with Protein Fibers.....	93
2.3 Features of Azo Dye Interaction with Titanium Compounds and Protein Fibers.....	109
2.4 Pre-Dyeing Treatment and Dyeing Methods of Semi-Finished Products.....	119
2.5 Technologies of Dyeing Semi-Finished Products.....	134
2.5.1 Technological Features of Dyeing Leather Semi-Finished Products	135
2.5.2 Environmentally Oriented Technology of Dyeing Leather Semi-Finished Products	143
2.5.3 Technological Features of Dyeing Fur Semi-Finished Products.....	147
2.5.4 Environmentally Oriented Technology of Dyeing Fur	7

Semi-Finished Products	159
3 FATLIQUORING OF LEATHER AND FUR SEMI-FINISHED PRODUCTS	166
3.1 Range and Properties of Fatliquoring Reagents.....	168
3.1.1 Natural Fatliquoring Reagents.....	168
3.1.2 Modification of Natural Fatliquoring Reagents.....	177
3.1.3 Synthetic Fatliquoring Reagents.....	184
3.1.4 Fatliquoring Compositions and Preparations.....	189
3.1.5 Interaction of Fatliquoring Reagents with Semi-Finished Products	200
3.1.6 Physico-Chemical Features of Fatliquoring Processes of Semi-Finished Products	207
3.2 Hydrophobizing Fatliquoring of Leather and Fur Semi-Finished Products	221
3.2.1 Fatliquoring of Leather Semi-Finished Products.....	222
3.2.2 Fatliquoring of Fur Semi-Finished Products.....	237
AFTERWORD	258
REFERENCES	259
Appendix A. MAIN CHARACTERISTICS OF THE MOST USED DYES.....	265
Appendix B. CHARACTERISTICS OF DYES FOR FUR DYEING.....	267
Appendix C. CHARACTERISTICS OF ANIONIC DYES	268

ВСТУП

Шкіряна і хутрова сировина характеризується значною нерівномірністю структури і властивостей за топографічними ділянками, що виражені в різній мірі залежно від виду та статі тварини. Натуральний шкіряний матеріал повинен мати високі експлуатаційні властивості та відповідати технологічним вимогам щодо його розкроювання на вироби різного функціонального призначення. В зв'язку з цим виникає необхідність в проведенні процесів рідинного оздоблювання – додублювання-наповнювання, фарбування-жирування, що забезпечують формування структури і властивостей відповідного матеріалу. При цьому після виконання такого комплексного процесу зменшується тягучість периферійних ділянок шкіряного і хутрового напівфабрикату, підвищується їх щільність і товщина. Водночас підвищується термостійкість напівфабрикату, що сприяє ефективному його фарбування за підвищеної температури.

З цією метою використовується широкий асортимент різнофункціональних реагентів природного і синтетичного походження, однак екологічна безпечність останніх не завжди враховується. При цьому склад робочих композицій реагентів, що застосовуються, суттєво залежить від призначення шкіряного і хутрового матеріалу. Сучасними технологіями передбачено використання композицій різного хімічного

складу, що включають їх суміші. Для додублювання-наповнювання напівфабрикату хромового дублення рекомендується застосовувати композиції синтетичних і природних дубильних реагентів. Для отримання необхідних пружно-пластичних властивостей шкіряного напівфабрикату у фарбувально-жирувальних процесах ці властивості після дубильно-наповнювальних процесів коригуються. При цьому одночасно матеріал набуває відповідного кольорового забарвлення. Високі вимоги до хімічних реагентів, що використовуються в процесах рідинного оздоблювання напівфабрикату, вимагають проведення систематичних досліджень в напрямку розроблення нових ефективних композицій і технологій їх використання для отримання якісних шкіряних і хутрових матеріалів.

1 ДОДУБЛЮВАННЯ ТА НАПОВНЮВАННЯ НАПІВФАБРИКАТУ

Формування дерми, незалежно від виду сировини, відбувається головним чином у процесах дублення і рідинного оздоблювання. У виробництвах шкіряних та хутрових матеріалів процеси додублювання-наповнювання широко використовують і залежно від їх призначення мають різну мету:

- додаткове формування структури дерми та зменшення тягучості напівфабрикату;
- підготовка шкіряного напівфабрикату до вакуумного сушіння та сушіння в наклею;
- підвищення термостійкості дерми хутрових шкірок перед їх фарбуванням;
- ущільнення поверхневих шарів напівфабрикату і підготовка його до шліфування;
- вирівнювання товщини і щільності пухких периферійних ділянок шкіри та шкірної тканини хутра;
- підвищення стійкості шкіри та шкірної тканини хутра до зовнішніх впливів (води, хімічних реагентів, поту, різних видів деформацій, стирання та ін.).

При цьому, додублювальні реагенти виконують перші чотири функції, тоді як наповнювальні – дві останні. Слід відзначити, що існують реагенти, які виявляють одночасно додублювальні та наповнювальні властивості.

У 1960-х роках широкого розвитку набула теорія і практика додублювання-наповнювання – освоєння технології перероблення на хромові шкіри для верху взуття шкір великої рогатої худоби (ВРХ) середніх та важких мас. При цьому регулюванням

параметрів технологічних процесів і використанням хімічних матеріалів потрібно було звести до мінімуму дефекти готових шкір, зумовлені гістологічними структурними особливостями шкіур ВРХ підвищених мас – зниженою цінністю дерми, суттєвими відмінностями властивостей топографічних ділянках шкіри та їх товщини, присутністю воротистості, заполистості тощо, а також різноманітними сировинними дефектами прижиттєвого походження. Внаслідок цього вид додублювання й наповнювання, а також способи їх застосування стали важливими факторами, що визначають ефективність підготовки напівфабрикату до рідинного оздоблювання. З цим зв'язано підвищення здатності напівфабрикату до шліфування, відносне вирівнювання, в першу чергу, деформаційних властивостей різних топографічних ділянках, підвищення адгезії до захисної плівки, тощо. Процеси додублювання й наповнювання також суттєво впливають на формування структури дерми при сушінні напівфабрикату, на з'єднання шкір при оздоблюванні, вихід їх площі.

На даний час підвищеним попитом користуються м'які шкіри з натуральною лицьовою поверхнею, так звані еластичні, наповненість та щільність лицьового шару яких не має великого значення. Навпаки, навіть потрібна деяка пухкість сосочкового шару шкіри, яка полегшує її оздоблювання і дозволяє надати лицьовій поверхні різної фактури. Водночас ставляться високі вимоги до якості лицьової поверхні, витонченості її структури, здатності до фарбування барвниками.

Сучасні способи додублювання-наповнювання повинні відрізнятися надійністю, відтворюваністю, низькою вартістю,

12

простотою, порівняно невисокою трудомісткістю, витратою енергії та води. Для додублювання і наповнювання напівфабрикату застосовують реагенти мінерального та органічного походження. До мінеральних сполук належать комплексні сполуки хрому, цирконію й алюмінію, полімери кремнієвої кислоти, поліфосфати, монтморилоніт, каолін; до органічних додублювальних та наповнювальних сполук – рослинні та синтетичні дубителі, полімери та інші.

1.1 Особливості використання реагентів при додублюванні-наповнюванні напівфабрикату

Для ефективного проведення додублювально-наповнювальних процесів при формуванні шкіри і хутра використовувався широкий асортимент хімічних реагентів різного складу. Серед таких реагентів сполуки хрому (III) в основному застосовуються для додублювання шкіряного і хутрового напівфабрикату, а при сумісному використанні з іншими мінеральними і органічними сполуками – в процесах додублювання-наповнювання. При цьому найвищі наповнювальні властивості виявляють сполуки цирконію (IV). Специфічний вплив на комплекс фізико-хімічних властивостей напівфабрикату мають композиції рослинних дубителів з синтетичними (таблиця 1.1) [25] та композиції органічно-мінерального складу.

Таблиця 1.1 – Додублювально-наповнювальні композиції
органічних дубителів, мас. %

Органічний дубитель	Варіант								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Синтетичний:									
БНС	70	–	25	25	–	–	–	–	–
НБ	–	–	–	–	50	35	50	–	–
№ 2	–	50	25	50	25	35	50	70	70
№ 9	–	–	50	–	–	–	–	–	–
№ 12	–	50	–	–	–	–	–	–	–
Екстракт верби	–	–	–	–	25	30	–	30	–
Екстракт квебрахо	30	–	–	25	–	–	–	–	30

Примітка. Для білих шкір рекомендується варіант 7.

Оброблення напівфабрикату цими дубителями поліпшує шліфувальну здатність і незначно підвищує повноту шкіри. Синтетичні дубителі порівняно з рослинними мають меншу в'язучу здатність, тому їх негативний вплив на властивості шкір менший. Проте синтетичні дубителі надають напівфабрикату меншої повноти, щільності та шліфувальної здатності ніж рослинні. Разом з тим, зі збільшенням витрат рослинних дубителів при додублюванні напівфабрикату, хромові шкіри стають твердішими та жорсткішими, мереживка стає грубішою, знижується міцність та подовження, тобто вони набувають властивостей шкір танідного дублення. Рослинні дубителі сприяють збереженню малюнка на лицьовій поверхні шкіри після її тиснення й розбивання в барабані, що особливо важливо при виробленні спеціальних видів шкір.

Додублювання напівфабрикату проводять після його нейтралізації перед фарбуванням, а іноді після жирування чи

одночасно з цими процесами. Іноді додублювання виконують в дві стадії. Спочатку синтетичні дубителі вводять перед нейтралізацією напівфабрикату. Це є попередньою підготовкою до процесу додублювання-наповнювання. Синтетичний дубитель, що застосовується в кількості одного % дубильних речовин, зменшує катіонний заряд напівфабрикату й полегшує дифузію танідів у дерму. Витрати дубителів залежать від виду і повноти напівфабрикату. Зокрема для легких шкір їх використовують у меншій кількості, ніж для важких й пухких.

Суттєве значення при додублюванні має рН. При низьких значеннях рН робочого середовища додублювання-наповнювання носить поверхневий характер, оскільки у танідів спостерігають здатність до зв'язування. При рН 5,8–6,0 таніди проникають у об'єм напівфабрикату. Шкіри хромового дублення мають бути наповненими до межі сосочкового й сітчастого шарів.

Для додублювання та наповнювання шкіряного напівфабрикату використовують полімери різного хімічного складу і структури. Дисперсії полімерів сприяють вирівнюванню властивостей шкір за топографічними ділянками, ефективнішій підготовці напівфабрикату до вакуумного сушіння, шліфування й покривного фарбування, ущільненню лицьового шару, підвищенню експлуатаційних властивостей шкіри. Залежно від хімічної природи полімерів й способів введення їх у напівфабрикат можна підвищувати шліфувальну здатність та фізико-механічні показники шкір, регулювати їхні гігієнічні властивості. Синтетичні дубителі на основі акрилової та метакрилової кислот внаслідок взаємодії з комплексними сполуками хрому,

зв'язують дубитель з дермою й підвищують ступінь його вибирання із додублювального розчину.

Наповнювання одними дисперсіями полімерів не забезпечує підготовки напівфабрикату до покривного фарбування, особливо при наданні лицьовому шару необхідного ступеня гідрофільності та всмоктувальної здатності. При цьому таке наповнювання призводить до суттєвого зменшення виходу площі шкіри та погіршує її гігієнічні властивості. У зв'язку з цим наповнювання хромового напівфабрикату дисперсіями полімерів суміщують з додублюванням-наповнюванням синтетичними чи рослинними дубителями. Ефект наповнювання залежить від типу застосовуваних полімерів і дубителів.

Для наповнювання хромового напівфабрикату можуть застосовуватись синтетичні водорозчинні полімери: полівініловий спирт, поліакрилова чи поліметакрилова кислоти, кополімер стиролу та малеїнового ангідриду, епоксидні полімери, поліізоціанати й частіше амінополімери. Важливою перевагою водорозчинних полімерів є їх здатність реагувати з колагеном та дубильними речовинами й перетворюватись внаслідок цього на колагенових волокнах у водонерозчинні сполуки, що додатково структурує дерму.

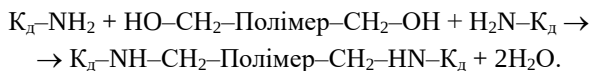
Найбільше практичне використання мають амінополімери, які відрізняються високою здатністю вибірково поглинатись напівфабрикатом і надавати шкірі необхідної щільності. З амінополімерів для додублювання-наповнювання застосовують діметилосечовину та її модифіковані похідні – мелаїноформальдегідні та діціандіамідні полімери [25], які отримують при конденсації альдегідів із сечовиною, мелаїном і діціандіамідом.

Вищу додублювальну й наповнювальну здатність мають мелаїноформальдеїдні полімери, які містять у своєму складі вільні метилольні групи. Вони реагують з колагеном аналогічно формальдеїду, зв'язуючи поліпептидні ланцюжки колагену дерми. Реагування відбувається в нейтральному чи слабколужному середовищі за наявності в молекулах мелаїноформальдеїдного полімеру не менше двох метилольних груп і відсутності стеричних перешкод. При взаємодії метилольних сполук сечовини, зокрема діметилосечовини, з колагеном утворюються аналогічні зв'язки. Важливе значення метилольних груп полягає в утворенні хімічних зв'язків з функціональними групами колагену дерми.

Введення у напівфабрикат 1 % мелаїноформальдеїдного полімеру рівноцінно введенню 4–6 % танідів. Наповнювальна здатність сечовиноформальдеїдного полімеру майже удвоє менша. За наповнювальною дією діціандіамідні полімери поступаються мелаїноформальдеїдним. Температура зварювання голини, обробленої полімерами, на 13–17 °C вище ніж при обробленні формальдеїдом. У кислому середовищі, коли дубильна дія формальдеїду менш ефективна, оброблення голини діціандіамідним полімером при рН 2,5 підвищує її температуру зварювання на 20 °C.

Діціандіамідні полімери вводять в напівфабрикат у нейтральному чи слабколужному середовищі. За цих умов, оптимальних для взаємодії формальдеїду з колагеном, ефект дублення, що досягається, визначається зв'язуванням поліпептидних колагенових ланцюжків макромолекулами полімеру. Якщо дезаміновану голину обробляти діціандіамідними полімерами, то їх дубильна дія не проявляється. Отжс, зв'язки

здійснюються внаслідок взаємодії макромолекул полімеру з аміногрупами колагену дерми K_d , що можна навести наступною схемою:



Хімічне модифікування класичних катіонних діціандіамідних полімерів приєднанням до них різних речовин, зокрема лігносульфонових кислот, конденсованих нафталінсульфокислот тощо, знижує їх дубильну дію [25]. Це може бути обумовлено модифікацією за якої певна частина метилових груп полімеру блокується. Саме тому аніонні полімери порівняно з катіонними мають меншу дубильну здатність.

Слід відзначити деякі негативні властивості дисперсій полімерів. Зокрема, кополімери, одержані на основі дівінілу, додають наповненим шкірам хромового дублення гумоподібного грифу. Хлоропренові латекси, зокрема дисперсія МХ-30 та інші, знижують світлостійкість й стійкість покриття до старіння; малогідрофільні дисперсії знижують гігієнічні властивості шкір. Шкіри наповнені латексами на основі стирольних та нітрильних полімерів мають високе зсідання, в результаті цього площа таких шкір зменшується.

Відзначені недоліки можуть бути зменшені чи усунені при застосуванні комбінованих наповнювачів, що складаються з гідрофільних і гідрофобних полімерів. Зокрема, для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення рекомендується застосовувати дисперсії полімерів, синтетичні та рослинні дубителі тощо [45]. Однак при застосуванні цих матеріалів практично не враховується їх екологічна безпечність [58]. Екологічно безпечні наповнювачі

отримують на основі акрилових дисперсій та органічних дубителів або продуктів перероблення колагеновмісних вторинних ресурсів з дієновими похідними, прищепленою кополімеризацією акрилових полімерів та лігносульфонових кислот.

Водорозчинні полімери легко модифікуються, що дає змогу регулювати їх властивості та властивості оброблюваного ними шкіряного напівфабрикату. Отримані амінополімери сприятливо впливають на зменшення збіжистості, на одержання щільного й міцного лицьового шару напівфабрикату; сприяють підвищенню лицьової поверхні до шліфування, оптимальній глибині проникання просочувальних ґрунтів, отриманню напівфабрикату з менш вираженою пухлинуватістю, збереженню гігієнічних властивостей шкіри. Проте, внаслідок сильної наповнювальної дії зменшується м'якість й еластичність шкір, тому вони, в основному, використовуються при наповнюванні напівфабрикату для отримання жорстких шкір й обмежують використання амінополімерів у виробництві шкір для верху взуття, особливо для лицьових шкір.

Модифікований аніонний діціандіамідний полімер (ДДАМ-2с) – синтетичний дубитель є продуктом кополіконденсації діціандіаміду, формальдегіду і дінафтілметандисульфонату натрію (диспергатора НФ) в присутності бісульфіту натрію. Являє собою добре розчинний у воді порошок, який взаємодіє з хромовим дубителем, сполуками цирконію, алюмінію, титану, а також з різними катіонними сполуками. Морозостійкий дубитель ДДАМ-2с ефективно суміщується з барвниками, рослинними і синтетичними дубителями, жировими сполуками та ПАР. Водні розчини цього дубителя стійкі

до нейтральних солей. При взаємодії з кислотою перетворюється в сіль, яка у виді водонерозчинного високомолекулярного продукту осідає і зв'язується на волокнах дерми. Тим самим напівфабрикат одночасно додублюється і наповнюється видаленням кислоти.

На відміну від дисперсій полімерів водорозчинні полімери не погіршують гігієнічних властивостей напівфабрикату й не знижують вихід площі шкіри. Перевага амінополімерів полягає у тому, що шкіра отримується добре наповнена з щільним й міцним лицьовим шаром, який має високу здатність до шліфування. На практиці діціандіамідні полімери застосовують для сумісного використання з неорганічними, рослинними та синтетичними дубителями.

Карбамідно-уротропіновий препарат (кислотний сечовино-уротропіновий – КСУ [25] застосовують при наповнюванні напівфабрикату для жорстких шкір, зокрема для низу взуття. Процес наповнювання проводиться сумісно з алюмокалієвим галуном, внаслідок чого відбувається утворення сечовино-формальдегідного полімеру з метилольних похідних у структурі напівфабрикату на волокнах дерми. Модифікований фурфуролом сечовино-формальдегідний полімер вибірково поглинається топографічними ділянками напівфабрикату, підвищує їх товщину і щільність. При цьому знижується нерівномірність напівфабрикату.

Шкірам, додубленим й наповненим сечовино-формальдегідними чи меламіно-формальдегідними полімерами, властиві деякі недоліки, зокрема, підвищений вологовміст та зниження міцності в часі. Підвищений вологовміст шкіри пов'язаний з великою кількістю в ній вільних метилольних груп. Оскільки

конденсація подлімерів у структурі триває й після закінчення дублення, вміст вільних метилових груп зменшується, знижується й вологовміст шкіри. Однак з часом при конденсації виділяється вільний формальдегід, який знижує міцність шкіри. Є два шляхи зменшення й усунення шкідливого впливу формальдегіду – захист колагенових волокон й блокування частини метилових груп вихідних метилових сполук різними реагентами: спиртами, фенолами, ароматичними оксикислотами тощо. Колагенові волокна захищають від дії формальдегіду застосуванням комбінованого дублення з використанням полімерів і сполук хрому, алюмінію, цирконію, танідів чи синтетичних дубителів.

Ефективне додублювання-наповнювання напівфабрикату забезпечують полімеризаційні дисперсії з реакційноздатними функціональними групами, зокрема акрилові синтетичні дубителі. Вони знижують пухлинуватість шкір, надають їм м'якості, хороших гігієнічних та споживних властивостей. Такий вид полімерів при взаємодії з колагеном дерми хромового дублення утворює клішневидні цикли з фікса-ними комплексами й забезпечує результати додублювання-наповнювання, аналогічні синтетичним дубителям.

За останні роки зріс попит й випуск еластичних м'яких шкір, особливостями технології яких є інтенсивне розпуш-вання структури у відмочувально-зольних й переддубильних процесах [8, 9], підвищена витрата жирувальних речовин як гідрофільних, так і гідрофобних, відсутність чи нанесення надто тонкої покривної плівки. Тому поряд з необхідністю виклю-чення з процесу жорстких наповнювачів, випуск еластичних шкір вимагає спеціальних способів оброблень, які знижують

водопроникність та вологовміст шкір. Це досягається заповненням міжволоконних проміжків напівфабрикату гідрофільними реагентами, гідрофобізацією внаслідок обволікання елементів його структури плівкою водовіштовхувальних речовин – комплексних сполук хрому, цирконію, алюмінію з жирними кислотами, фторорганічними реагентами, силіконовими сполуками, тощо. Для цього напівфабрикат обробляють хімічними реагентами, здатними взаємодіяти з активними групами колагену та структуруватись при взаємодії із зв'язаними з колагеном сполуками хрому. До таких реагентів можна віднести полівініловий спирт, натрієву сіль карбоксиметилцелюлози, органічно-мінеральні наповнювачі, тощо.

Сульфітцелюлозний екстракт, характеристики якого наведено в [25], широко використовують у виробництві шубних овчин і хутрового велюру. Суміщення його з хромовим додублюванням сприяє поглинанню сполук хрому з розчину, надає шкірній тканині наповненості, високої шліфувальної здатності та рівномірного забарвлення в бежевий колір.

Білоквісні вторинні ресурси шкіряного виробництва, продукти їх модифікації різними реагентами сприяють наповнюванню пухких ділянок шкіри, зменшенню їх пухлинуватості, більш раціональному використанню шкіряної сировини. Поширення таких способів обмежується відсутністю стабільного складу білкових продуктів, зменшенням міцності шкір. Продукти ензимної деструкції міздрового клею індивідуально й модифіковані полімерними фосфатами не знижують міцності шкіри. Вони підвищують здатність поверхні напівфабрикату до шліфування, підвищують адгезію до неї

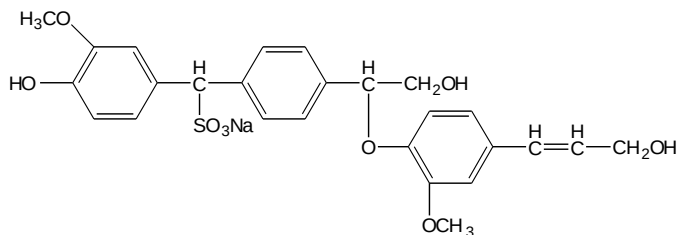
покриття, внаслідок чого отримують шкіри, менш схильні до пухлинуватості.

1.2 Органічно-мінеральні реагенти

В процесі розроблення технології додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату використано органічно-мінеральні реагенти, що включали Na-монтморилоніт і аеросіл А-300, та низку хімічних реагентів, широко застосовуваних в технологіях шкіряного виробництва. Для підвищення реакційної здатності монтморилоніту і аеросілу проводилась попередня їх хімічна модифікація і комплекс колоїдно-хімічних і структурних досліджень систем на їх основі.

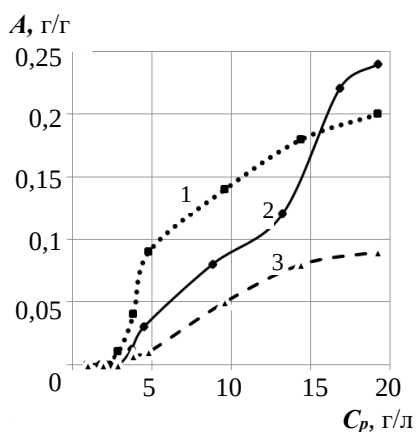
1.2.1 Хромгідроксокомплексний монтморилоніт/ лігносульфонат

Органічно-мінеральні реагенти отримуються з хромгідроксокомплексного монтморилоніту (ХГКМ), що був використаний для дублення шкіряного напівфабрикату [3, 15, 59], і аніонних ПАР – лігносульфонатів (ЛС) ММ 5000–100000, ТУ 2455-002-00281039-00:



Вибір ЛС обумовлений широким його використанням у шкіряній промисловості. З цією метою проведено комплекс колоїдно-хімічних досліджень взаємодії цих реагентів.

Завдяки наявності в складі макромолекул ЛС значної кількості гідрофобних конденсованих бензольних кілець, сульфота інших полярних гідрофільних груп, їх колоїдно-хімічні властивості суттєво залежать від рН середовища. Дійсно, як показали адсорбційні дослідження, наведені на рисунку 1.1, адсорбція ЛС на ХГКМ характеризується вищим рівнем при низькому рН середовища. Ймовірно, це пов'язано з тим, що за $\text{pH} < 4,5$ дисоціація сульфогруп молекул ЛС практично відсутня і тому в адсорбційному шарі досягається найбільш щільне упакування нейонізованих молекул. З підвищенням рН відбувається зменшення адсорбції ЛС, що пояснюється збільшенням негативного заряду як молекул ЛС внаслідок

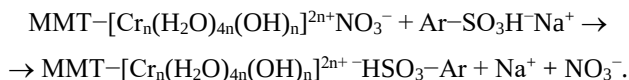


Примітка. рН середовища: 1 – 2,0; 2– 5,5; 3– 9,0.

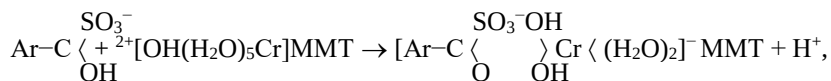
Рисунок 1.1 – Ізотерми адсорбції лігносульфонату натрію на гідроксокомплексному мантморилоніті

йонізації сульфогруп, так і поверхні ХГКМ внаслідок перезарядки. При $pH > 6$ відбувається також можливий розпад гідроксохромових полікатіонів та їх трансформація в $Cr(OH)_3$, після яких поверхня монтморилоніту набуває постійного негативного заряду. Це в подальшому призводить до зменшення адсорбції ЛС.

З урахуванням природи функціональних груп та стану лігносульфонатів у розчині можна передбачити наступні механізми їх взаємодії з позитивно зарядженою поверхнею ХГКМ. Через те, що молекули ЛС добре дисоційовані в розчині, взаємодія між ними і поверхнею модифікованого монтморилоніту (ММТ) здійснюється переважно за механізмом аніонного обміну:



Результатом такої взаємодії є часткова нейтралізація позитивного заряду ХГКМ і, як наслідок, дестабілізація дисперсної системи. Однак, через дію додаткових специфічних сил Ван-дер-Ваальса під час адсорбції, остання завжди відбувається надеквівалентно до ємності обміну мінералу, що й викликає перезарядку поверхні та стабілізацію дисперсії з протилежним знаком заряду. Цілком можливо, що додаткова сорбція ЛС обумовлена також механізмом лігандного обміну:

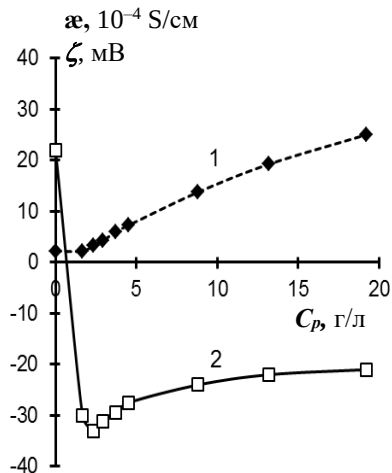


де Ar – арилрадикал молекул ЛС.

Це може бути обумовлено утворенням хелатних комплексів типу 1 : 1, в яких у взаємодії з йонами металу бере участь

тільки одна сульфогрупа [56]. Оскільки молекула ЛС приєднуючись до координаційно-ненасиченого йону Cr^{3+} на поверхні, витісняє з першої координаційної сфери хроміону молекули води, то може відбутись реакція обміну лігандів. Такий механізм підтверджується зниженням рН системи після контакту розчину ЛС з ХГКМ. Отже, адсорбція ЛС на ХГКМ відбувається одночасно за описаними реакціями.

Результати дослідження електро-поверхневих властивостей дисперсій ЛС на модифікованому ММТ (рисунок 1.2) показують подібний хід залежностей питомої електро-провідності і ζ -потенціалу починаючи з концентрації 2,5 г/л. При цьому адсорбція ЛС на полярній поверхні ХГКМ поступово зростає. Різке зниження – ζ -потенціалу дисперсії свідчить про перезарядку поверхні частинок модифікованого ММТ, а



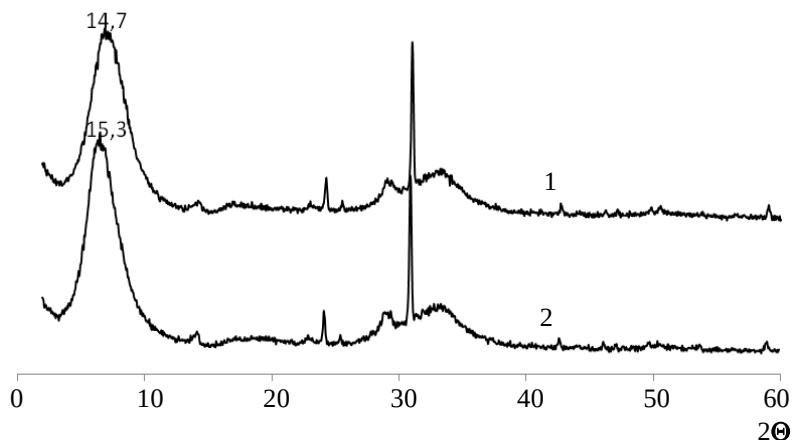
Примітка. 1 – питома електропрність, 2 – ζ - потенціал, рН дисперсії 5,5.

Рисунок 1.2 – Залежність електроповерхневих властивостей дисперсії лігносульфонату від концентрації

електропровідність практично лінійно зростає. Безумовно, негативний заряд та сильна гідратація функціональних груп ЛС створюють високий бар'єр на шляху зближення і взаємодії з полярною поверхнею адсорбенту. Різкому зростанню адсорбції ЛС на модифікованому ММТ відповідає помітне зростання електропровідності $\propto$ дисперсії. Це пояснюється стисненням подвійного електричного шару на поверхні частинок мінералу і зменшенням ступеня гідратації на фоні росту йонної сили розчину. Сумісно два ці фактори сприяють адсорбції.

Враховуючи зміну ζ -потенціалу, початкова йонообмінна адсорбція аніонів ЛС супроводжується перезарядкою поверхні частинок ХГКМ з позитивної на негативну. При цьому рівень ζ -потенціалу мінеральних частинок дисперсій після адсорбції ЛС становить $-20,0 \dots -25,0$ мВ, що задовольняє умови ефективної дифузії та розподілу аніонних матеріалів у структурі напівфабрикату хромового дублення.

З підвищенням концентрації ЛС адсорбція аніонів відбувається на однойменно зарядженій поверхні частинок мінералу. Отримані максимальні величини адсорбції ЛС 200–250 мг/г свідчать про участь в адсорбції як зовнішньої, так і внутрішньої поверхонь ХГКМ. Приймаючи до уваги, що середня площа, яку займає 1 мг адсорбованих аналогічних за будовою гумінових та сульфокислот, становить $1,5 \text{ м}^2$ [60], то згідно максимальної адсорбції ЛС за ізотермами адсорбції питома поверхня ХГКМ становить 300–375 $\text{м}^2/\text{г}$, а доступна його питома поверхня рівна 190 $\text{м}^2/\text{г}$. Отже ЛС проникає і в міжшаровий простір ММТ, що приводить до структурних змін мінералу. Цей висновок підтверджується рентгенографічними дослідженнями (рисунок 1.3) [13].



Примітка. 1 –вихідний ХГКМ; 2 – ХГКМ з 5 % розчином ЛС.

Рисунок 1.3 – Дифрактограми ХГКМ

Дійсно адсорбція ЛС супроводжується розширенням кристалічної решітки ММТ вздовж осі c , при цьому базальна міжшарова відстань d_{001} змінюється в межах 14,7–15,3 Å. Таким чином, енергія адсорбції молекул ЛС достатня для подолання сил взаємодії між структурними шарами ХГКМ, в результаті чого міжшаровий простір мінералу стає доступним для молекул лігносульфонатів.

В результаті проведених комплексних досліджень синтезовано органічно-мінеральний реагент – хромгідроксо-комплексний монтморилоніт/лігносульфонат натрію [34], схема отримання якого наведена на рисунку 1.4 [57].

Таким чином, на основі досліджень фізико-хімічних властивостей хромгідроксокомплексного монтморилоніту та його взаємодії з лігносульфонатами синтезовано органічно-мінеральний реагент – хромгідроксокомплексний монтмо-

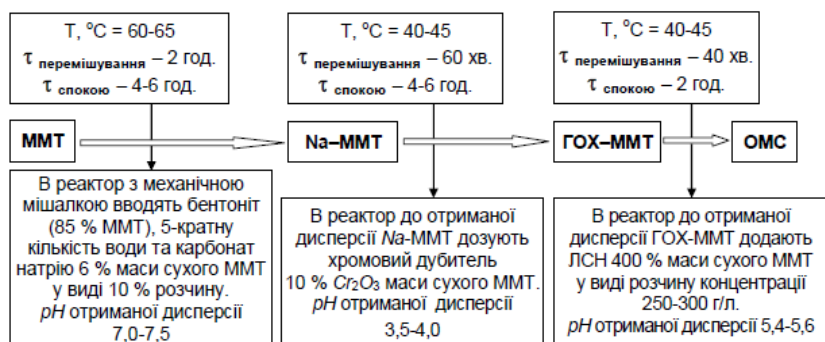


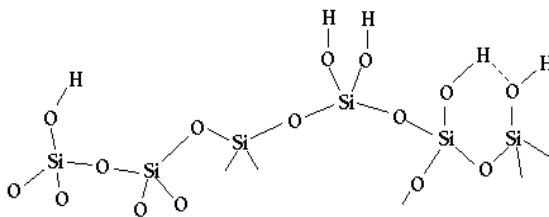
Рисунок 1.4 – Постадійна модифікація монтморилоніту при синтезі ХГКМ/ЛС

рилоніт/лігносульфонат натрію, що характеризується наявністю негативно заряджених дисперсних частинок. Отриманий продукт може бути використаний як технологічно ефективний реагент для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату при його формуванні.

1.2.2 Нанокремнеземна композиція

Додублювально-наповнювальна нанокремнеземна композиція (SiO₂-композиція) включає [31]:

– аеросил А-300 (ТУ U 24.1-31695418-002:2008) з вмістом 99,8 мас. % оксиду кремнію (IV)



розміром первинних частинок 4–50 нм та питомою поверхнею 300 м²/г [22]. Особливості частинок нанокремнезему А-300 обумовлені будовою поверхневого шару, зображення якої наведено на схемі. З наведеної схеми видно, що нанокремнезем містить силосанові містки $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ та силанольні групи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H}$, тому він має висока гідрофільність, від’ємний заряд та кислотні властивості;

- жирувальний реагент trupol RA як суміш сульфатованих і сульфітованих синтетичних та натуральних жирів аніонного типу з вмістом активної речовини 70 %, рН 10 % емульсії 7,5 виробництва фірми trumpler (Німеччина);

- полімерний наповнювач relugan D як продукт конденсації на основі меланіну фірми BASF (Німеччина);

- диспергатор танідів trupotan G – препарат на основі фенольних сполук фірми trumpler (Німеччина);

- конденсовані таніди екстракту квебрахо з вмістом активної речовини 80,5 % та доброякісністю 89,3 % (Китай);

- вода до 100 %.

Проведені колоїдно-хімічні дослідження інгредієнтів SiO₂-композиції (таблиця 1.2) [4] свідчать, що при підвищенні рН середовища з 4,7 до 7,1 розмір частинок А-300 та їх полідисперсність суттєво змінюються. При цьому від’ємний ζ -потенціал збільшується в 6,2 рази. За рН, при якому відбувається процес наповнювання напівфабрикату в присутності дисперсії relugan D дослідженої композиції, розмір частинок зменшується вдвічі, а її полідисперсність зростає у 1,5 рази. Ще в більшій мірі зменшується розмір частинок А-300 / trupol RA – у 2,5 рази при вищій їх полідисперсності у 2,1 рази. Одержані дані свідчать про

диспергуючий вплив акрилової дисперсії і жирувального реагента на розмір мінерального наповнювача.

Таблиця 1.2 – Фізико-хімічні властивості технологічних реагентів

Дисперсія	pH середовища	Середній гідродинамічний діаметр, нм	Коефіцієнт полідисперсності,	ζ-потенціал, мВ
Аеросил А-300	4,7	239	0,259	-7,1
	6,0	168	0,187	-31,7
	7,5	143	0,167	-43,8
relugan D	6,5	82,7	0,211	-39,2
trupol RA	7,2	9,5	0,299	-49,0
A-300 / relugan D	6,0	117,0	0,401	-35,2
A-300 / trupol RA	6,3	90,0	0,498	-42,2

Отже, на початковій стадії додублювання-наповнювання напівфабрикату хромового дублення в результаті взаємодії нано-SiO₂ з допоміжними інгредієнтами композиції відбувається зменшення розміру частинок А-300 та можливе підвищення їх хімічної активності. Цей ефект підтверджується ІЧ-спектроскопічними дослідженнями [4] результатами досліджень взаємодії нано-SiO₂ і полімерного інгредієнта з хромованим желатином, що свідчать на утворення в модельній системі донорно-акцепторних, водневих різної сили та йонних зв'язків.

При оптимізації складу додублювально-наповнювальної SiO₂-композиції шкіряного напівфабрикату хромового дублення досліджено вплив її інгредієнтів: x_1 – нанокремнезем А-300,

x_2 – relugan D / trupotan G у співвідношенні 2 / 3, x_3 – екстракт квебрахо на прогнозне значення технологічночутливих показників напівфабрикату. При цьому ефективність впливу складу композиції на технологічні властивості напівфабрикату оцінювали за такими показниками: y_1 – об’ємний вихід шкіряного напівфабрикату рівний об’єму, що містить 100 г колагену, см³/100 г голиної речовини (ГР); y_2 – пористість периферійних топографічних ділянок напівфабрикату, %; y_3 – жорсткість напівфабрикату, сН.

Для дослідження використаний шкіряний напівфабрикат хромового дублення для верху взуття після віджимання і стругання на товщину 1,3–1,5 мм. Властивості складу наповнювальної композиції досліджувались на 10 скомплектованих партіях по 8 зразків розміром 8×25 см за методом асиметричної бахроми [47].

Взаємодія інгредієнтів SiO₂-композиції з напівфабрикатом відбувалась у лабораторному барабані з внутрішнім діаметром 3 дм і об’ємом 18 дм³ за методикою [4]. Процес подублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату виконували після його наскрізної нейтралізації до рН 5,8–6,0 та дворазового промивання протягом 10–15 хв. SiO₂-композицію відповідного складу (таблиця 1.4) в кількості 11 % маси напівфабрикату дозували на віпрацьовану аніонну емульсію Trupol RA при витраті 1 % за температури 53–55 °С і РК¹ = 1,2. Водночас вміст барабана постійно перемішувався при його обертанні протягом 60 хв зі швидкістю 18–20 хв⁻¹. Реагент trupol RA використо-

¹Рідинний коефіцієнт – відношення об’єму робочого розчину до маси напівфабрикату, що відповідає 1,2 : 1,0.

увався і для основного жирування напівфабрикату в кількості 7 % після подублювання-наповнювання SiO_2 -композицією. Завершується рідинне оздоблювання фіксацією інгредієнтів розчином алюмінієво-калієвих галунів при витраті 0,4–0,5 % Al_2O_3 і 0,3–0,4 % форміату натрію від маси напівфабрикату за рН розчину 4,0–4,2. Загальна тривалість процесів рідинного оздоблювання дорівнювала 2 год.

Для постановки експериментів було синтезовано спеціальний D -оптимальний план за процедурою, яка включала такі етапи [47]:

1) Визначення інтервальних обмежень на кожний інгредієнт;

2) Генерування в області інтервальних обмежень множини N теоретичних «точок-кандидатів» для майбутнього плану експерименту з використанням алгоритму Макліна-Андерсона [44] на основі максимального взаємного віддалення точок (одна від одної та від центру плану);

3) Власне синтез плану шляхом відбирання n кращих точок плану експериментів за критерієм D -оптимальності (1.1), тобто мінімального обсягу еліпсоїда розсіювання оцінок коефіцієнтів моделі, шляхом перебору всіх можливих комбінацій точок-кандидатів:

$$\det|D| \rightarrow \min, \quad (1.1)$$

де $D = (F^T F)^{-1}$ – дисперсійна матриця підмножини точок-кандидатів на даній ітерації синтезу плану експерименту; F – матриця плану експерименту розмірністю $n \times l$; l – кількість коефіцієнтів експериментально-статистичної моделі – матема-

тичного опису досліджуваної композиції; T – операція транспонування матриці.

Процедура синтезу плану вимагає значних витрат обчислювальних ресурсів: для відбору n найбільш бажаних варіантів складу композиції серед N точок – можливих кандидатів ($n < N$) необхідно перевірити $\tilde{n}_N^n$ комбінацій – поєднань з N по n точок:

$$\tilde{n}_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (1.2)$$

При комп'ютерній реалізації описаної вище процедури синтезу D -оптимального плану було застосовано алгоритми багатопотокових обчислень [62]. Необхідні для синтезу плану дослідження границі інтервальних обмежень симплексного експериментального простору, встановлені на основі попередніх досліджень [1, 4], наведені в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 – Інтервальні обмеження інгредієнтів
SiO₂-композиції

Інгредієнт	Обмеження інгредієнтів композиції	
	<i>min</i>	<i>max</i>
x_1	0	0,25
x_2	0,14	0,42
x_3	0,22	0,5

На основі описаної вище процедури з урахуванням наявних обмежень синтезовано D -оптимальний план в обмеженій ділянці симплексу – таблиця 1.4. При цьому експериментальні точки синтезованого плану, отримуються відсіюванням точок-кандидатів за критерієм D -оптимальності (1.1).

Таблиця 1.4 – Теоретичні й експериментальні точки плану

Інгредієнт	Точки плану (експериментальні точки позначені *)															
	1	2	3	4	5	6	7	8*	9*	10*	11*	12*	13	14*	15	16*
x_1	0,2	0,2	0	0,3	0	0,3	0,2	0,25	0,1	0,1	0,25	0	0,15	0,3	0,15	0,1667
x_2	0,2	0,5	0,4	0,4	0,5	0,2	0,35	0,2	0,3	0,5	0,45	0,45	0,4	0,3	0,35	0,3667
x_3	0,6	0,3	0,6	0,3	0,5	0,5	0,45	0,55	0,6	0,4	0,3	0,55	0,45	0,4	0,5	0,4667

Отже із 16 теоретичних точок, отриманих за методом Макліна-Андерсена і критерієм D -оптимальності, для подальших досліджень відібрано сім експериментальних точок. В результаті реалізації плану експерименту отримано значення технологічних властивостей напівфабрикату – таблиця 1.5.

Таблиця 1.5 – Реалізація плану експерименту

Властивості напівфабрикату	Склад композиції (експериментальна точка i)						
	1 (8*)	2 (9*)	3 (10*)	4 (11*)	5 (12*)	6 (14*)	7 (16*)
y_1	237	243	227	215	203	219	238
y_2	54	60	49	46	42	41	56
y_3	28	31	39	33	36	32	23

Для експериментально-статистичного оцінювання адекватності математичної моделі додатково поставлені досліди у «контрольних точках». Результати реалізації двох паралельних дослідів у трьох довільно вибраних контрольних точках з-поміж точок-кандидатів наведені в таблиці 1.6.

Очевидно, що при складанні композицій (таблиці 1.4, 1.6) незмінно зберігалася балансова умова нормування їх складу:

$$\sum_{i=1}^k x_i = 1 \quad (1.3)$$

де $k = 3$ – кількість інгредієнтів у SiO_2 -композиції.

Таблиця 1.6 – Результати експериментів у «контрольних точках» факторного простору

Контрольна точка	Склад композиції			Властивості напівфабрикату					
	x_1	x_2	x_3	y_1		y_2		y_3	
1	0,09	0,455	0,455	227	226	52	51	30	31
2	0,135	0,41	0,455	234	234	55	56	24	26
3	0,18	0,365	0,455	237	239	55	54	23	23

Параметричну ідентифікацію математичних моделей «склад композиції-властивості напівфабрикату» на основі експериментальних даних проводили для нелінійної поліноміальної моделі, що відповідає плану експерименту (таблиця 1.5):

$$\hat{y} = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3, \quad (1.4)$$

де $\hat{y}_i$ – прогнозне значення технологічного показника, $i = 1, 2, 3$. Коефіцієнти математичної моделі (1.4) визначалися шляхом апроксимації експериментальних даних (таблиця 1.5) методом найменших квадратів [47, 63].

На основі експериментальних і контрольних даних (таблиці 1.5 і 1.6) з використанням ЕОМ, отримано нелінійну математичну модель з трьох поліноміальних залежностей технологічних властивостей шкіряного напівфабрикату від складу SiO₂-композиції:

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{y}_1 = -111.8828211 x_1 + 323.0428301 x_2 + 344.450159 x_3 - 372.0384108 x_1x_2 + \\ \quad + 1.109933603 x_1x_3 - 532.5933776 x_2x_3 + 3198.150111 x_1x_2x_3; \\ \hat{y}_2 = -463.49878 x_1 - 11.12395548 x_2 + 63.98313724 x_3 + 888.5407893 x_1x_2 + \\ \quad + 701.6063908 x_1x_3 + 47.73759388 x_1x_2 - 336.0106514 x_1x_2x_3; \\ \hat{y}_3 = 899.6635109 x_1 + 443.9397886 x_2 + 265.4472965 x_3 - 2493.618612 x_1x_2 - \\ \quad - 1984.054048 x_1x_3 + 1251.59158 x_2x_3 + 3762.312302 x_1x_2x_3. \end{array} \right.$$

В результаті перевірки адекватності математичної моделі «склад наповнювальної композиції – властивості шкіряного напівфабрикату» у контрольних точках встановлено, що отримана математична модель є адекватною і може бути використана для оптимізації складу SiO_2 -композиції.

Для розв'язку задачі багатокритеріальної оптимізації складу SiO_2 -композиції застосована узагальнена функція бажаності Харрінгтона [47, 63], що складена за отриманими рівняннями математичної моделі в x -координатах при обмеженнях на вихідні змінні, які відповідають найгіршому і найкращому значенням технологічних властивостей напівфабрикату: y_1 – 230 і 243, y_2 – 55 і 60, y_3 – 30 і 23. За методом сканування [47] з кроком 0.01 визначено оптимальний склад композиції, мас. частин: $x_1 = 0,165$, $x_2 = 0,34$, $x_3 = 0,495$. При цьому технологічні властивості напівфабрикату набувають значень: $y_1 = 240,27 \text{ см}^3/100 \text{ г ГР}$, $y_2 = 57,27 \%$, $y_3 = 22,68 \text{ сН}$ при функції бажаності $D_f = 0,6706216$.

Отже, встановлено оптимальний склад додублювально-наповнювальної SiO_2 -композиції для виготовлення еластичних шкір. При цьому інгредієнти композиції набувають значень, мас. %: нанокремнезем А-300 – 16,5; продукт конденсації на основі меламіну – relugan D і диспергатор танідів на основі фенольних сполук – trupotan G у співвідношенні 2 : 3 – 34, з яких relugan D – 13,6, trupotan G – 20,4; екстракт квебрахо – 49,5. Використання розробленої SiO_2 -композиції забезпечує отримання шкіряного напівфабрикату з необхідним комплексом технологічних властивостей. Отриманий склад використаний при розробленні технології додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення.

1.3 Технології додублювально-наповнювальних процесів

Напівфабрикат хромової шкіри додублюють на різних стадіях технологічних процесів рідинного оздоблювання [14, 16, 25]. Додублювання сполуками хрому виконують за необхідності перед нейтралізацією струганого напівфабрикату. З цією метою використовують хромовий дубитель основністю 36–42 % при витраті 1,0–1,4 % оксиду хрому (III) маси струганого напівфабрикату. Дубитель додають у технологічний розчин за один раз. Процес проводять аналогічно хромовому дубленню за РК 0,8–1,0 протягом 1 год. Оброблення вже частково продубленого напівфабрикату надає змогу підвищити температуру процесу додублювання, яка може бути досить високою – 60–65 °С. При цьому підвищується ступінь фіксації сполук хрому, зменшується їх вміст у стічних водах. Якщо температура технологічного процесу нижча 30–35 °С, то після додублювання в апарат додають гарячу воду і проводять термооброблювання напівфабрикату.

Окремі технології передбачають зменшення втрат дубильних сполук хрому завдяки використанню великої кількості дубителя на другій стадії дублення, тобто додублювання після двоїння і стругання напівфабрикату. Якщо на першій стадії дублення використовують 0,8–1,0 % оксиду хрому (III) маси голини, то в процесі додублювання – дубильні розчини більш високої основності (42–45 %) в кількості 2,0 % маси струганого напівфабрикату. При цьому баланс втрат, тобто сумарна кількість оксиду хрому в стічних водах після дублення і

додублювання менша, ніж коли основна кількість сполук хрому використовується на стадії дублення.

Додублювання напівфабрикату рослинними й синтетичними дубителями здійснюють після нейтралізації перед фарбуванням, а інколи після жирування або одночасно з одним із розглянутих процесів [14]. Температура при додублюванні рослинними і синтетичними дубителями не повинна перевищувати 45 °С, тому що суттєво знижується міцність лицьового шару шкіри. При цьому рН робочого розчину рекомендують підтримувати в межах 6,5–6,8. Витрати дубителів залежать від маси сировини, ступеню повноти напівфабрикату, його товщини, способу сушіння та ін. Так, для напівфабрикату із шкур ВРХ підвищеної маси витрати дубителя становлять 5–6 % у перерахунку на таніди або дубильні речовини.

Перед додублюванням напівфабрикату рослинними чи синтетичними дубителями температуру робочого розчину після жирування знижують до 35–40 °С, а РК підвищують від 1,0–1,2 до 1,5–2,0. При обертанні барабана через порожнисту вісь заливають розчин дубителів чи засипають їх в барабан у виді порошку в кількості 2–5 % маси струганого напівфабрикату в розрахунку на дубильні речовини або таніди. Витрати дубителів збільшують при виробленні шліфованих шкір. Тривалість оброблення напівфабрикату складає 1,5–2,0 год.

Бажаний наповнювальний ефект досягається при додублюванні рослинними й синтетичними дубителями напівфабрикату, який нейтралізований форміатом кальцію чи натрію. У цьому випадку рН по всій товщині напівфабрикату

відносно рівномірний (4,7–5), тоді як при нейтралізації гідрокарбонатом натрію рН зовнішніх шарів значно вищий від внутрішніх. Аналогічний ефект проявляється при використанні синтетичного дубителя ДДАМ-2с. У цьому випадку наступні фарбувально-жирувальні процеси проводяться без нейтралізації напівфабрикату.

Одним з основних напрямків рідинного оздоблювання хромових шкір для верху взуття є суміщення фарбувально-жирувальних процесів, тобто проведення їх без проміжного промивання напівфабрикату. Здатність синтетичного дубителя ДЦАМ-2с взаємодіяти з кислотами і відкладатися при цьому в структурі дерми використовується у суміщеному способі проведення фарбувально-жирувальних процесів, тобто при одночасному фарбуванні, додублюванні та жируванні без нейтралізації. При цьому виключається традиційне промивання напівфабрикату після нейтралізації.

За цією технологією процес проводять після промивання за температури 60–65 °С, РК 0,9–1,0. У барабан завантажують сухий дубитель ДЦАМ-2с з витратою 4 % струганого напівфабрикату [25], через 5 хв оброблення при обертанні через порожнисту вісь додають розчин барвників, ще через 5 хв після початку жирування при обертанні барабана заливають розчин органічного дубителя (1,8 %) концентрацією 300 г/л і обертають барабан ще 50 хв. Після закінчення суміщеного фарбувально-жирувального процесу в барабан вводять хромовий дубитель основністю 36–42 %, у перерахунку на оксид хрому (III) – 1 % струганої маси. Через 1 год оброблення отриманий напівфабрикат промивають.

Методика комбінованого додублювання хромового напівфабрикату передбачає суміщене використання гексаметафосфату, алюмокалієвого галууну та хромового дубителя [25]. Процес проводять у барабані після стругання за РК 0,8–1,0 і температури 30–32 °С. Алюмінієвий галун додають у барабан разом з 25 %-вим розчином гексаметафосфату натрію в рівних кількостях (1,8–2 %) і хромовим дубителем основністю 36–42 % в кількості 1,0 % у перерахунку на оксид хрому (III). Через 1 год у барабан за 2 рази з інтервалом 10 хв додають 8–10 %-вий розчин форміату натрію з витратою 0,5–0,7 %. Завершують оброблення напівфабрикату при рН технологічного розчину 4,0–4,2. При додублюванні напівфабрикату світлих і білих шкір хромовий дубитель не використовується, а витрати алюмокалієвого галууну збільшують до 1,5–2,0 % оксиду алюмінію (III) маси струганого напівфабрикату.

Сполуки цирконію теж можна застосовувати для додублювання хромового напівфабрикату. При цьому напівфабрикат після стругання обробляють цирконієвим дубителем за РК 0,6 і температури 20–30 °С. Дубитель завантажують у сухому виді в кількості 0,75–1,5 % у перерахунку на оксид цирконію. Через 60 хв напівфабрикат промивають за температури води 40 °С, нейтралізують і додублюють синтетичними дубителями за РК 1,0–1,5, температури 40–50 °С, рН 4,8–5,5 протягом 1 год. При цьому витрати реагентів складають, мас. %: форміату натрію 1,5–2,0, гідрокарбонату натрію 1–2, синтетичного дубителя 1–6 у перерахунку на дубильні речовини.

Можливе суміщене додублювання напівфабрикату цирконієвим дубителем з катіонним жиром. У такому разі напів-

фабрикат зразу після стругання обробляють катіонним жиром з витратою 0,5–1,0 % струганого напівфабрикату протягом 10–20 хв за РК 0,5. Далі в барабан завантажують сухий цирконієвий дубитель. Перед додаванням дубителя рекомендується коригувати рН технологічного розчину мурашиною кислотою в кількості 0,2–0,4 % струганого напівфабрикату.

Хромовий напівфабрикат для верху взуття із сировини свиней наповнюють разом з жируванням [25]. Так, через 20–25 хв після емульсійного жирування в барабан за РК 1,0–1,2 додають дисперсію МХ-30 чи кополімерну емульсію МБМ-3, розведені водою у співвідношенні 1 : 1, рН доводять відповідно розчином аміаку до 7,5–8,5 чи 8,5–9,5. Витрати полімеру становлять 1–2 % струганого напівфабрикату. Процес проводять за температури 60–65 °С протягом 45–60 хв. Далі напівфабрикат можна додублювати рослинними чи синтетичними дубителями.

Для наповнювання напівфабрикату, призначеного для вироблення шкір білого кольору, застосовують емульсію МБМ-3. Після жирування і наповнювання емульсією відпрацьований розчин зливають і заливають в апарат воду температурою 50 °С до РК 0,3, завантажують 3 % каоліну маси струганого напівфабрикату і обертають протягом 1 год. Оброблення можна проводити суспензією титанового дубителя з витратою 1,5–2 % оксиду титану (IV) протягом 30–40 хв.

Шкіряний напівфабрикат для низу взуття, крім чепраків гвинтово-цвяхового методу кріплення, наповнюють для підвищення щільності, термостійкості, потостійкості та еластичності шкір, часткового їх освітлення і запобіганню

пересихання. Властивості наповненого напівфабрикату залежать від природи наповнювача. На практиці наповнювання проводять таким чином: у барабан з віджати́м напівфабрикатом подають нагрі́те до температури 75 ± 10 °С повітря, засипають 2–4 % сульфату мантию маси віджатого напівфабрикату і 1–2 % алюмокалієвого галу́ну. Через 20 хв заливають патоку в кількості 5–10 % температурою 65–70 °С і процес наповнювання проводять протягом 1,0–1,5 год. Наповнювання напівфабрикату такою композицією реагентів, за звичай, передує його жируванню.

Наповнювання препаратом КСУ можна суміщувати з жируванням. У такому разі напівфабрикат після віджимання розбивають у барабані протягом 20 хв, подаючи при цьому гаряче повітря температурою 80–100 °С. Потім вводять жирувальні реагенти в кількості 2,5–3,5 % маси віджатого напівфабрикату і ще через 40 хв – препарат КСУ в кількості 3–5 %. Після оброблення КСУ протягом 1 год додають алюмокалієвий галун (2–4 %), а ще через 30 хв заливають 1 % патоки. Процес жирування-наповнювання напівфабрикату триває 3,5 год.

Хутрові шкурки додублюють сполуками хрому за необхідністю з метою підвищення їх термостійкості перед фарбуванням деякими барвниками, наприклад кислотними. Шкірна тканина овчин для некритих виробів ущільнюється, особливо на полах, для поліпшення шліфувальної здатності та зменшення різниці товщин топографічних ділянок. Зокрема, шкурки кроля перед фарбуванням додублюють у баркасі за температури 42–44 °С, РК 15 в присутності 20 г/л хлориду

натрію. Витрати хромового дубителя основністю 35–40 % складають 3 г/л у перерахунку на оксид хрому (III). Через 1 год після початку додублювання коригують рН розчину додаванням карбонату натрію за 2 чи 3 рази по 0,15 г/л через 45 хв і доводять його до 3,8–3,9. Через 6 год після початку дублення перевіряють температуру зварювання, яка залежно від застосовуваних барвників повинна бути 85–90 °С. Якщо потрібна температура зварювання не досягнута, дублювання напівфабрикату продовжують. При цьому перемішування робочого розчину проводять під час завантаження шкурок і протягом перших трьох годин – безперервне, а далі – по 5 хв у кожен наступну годину.

Овчину для некритих (нагольних) виробів можна додублювати синтетичними дубителями після дублення їх сполуками хрому. Найбільший інтерес для хутрової промисловості становлять синтетичні замінники рослинних дубителів, які призначені для виробництва м'яких шкір: СПС, № 2, БНС, № 9, а також № 1, що містить лігносульфонові кислоти. При цьому оптимальна концентрація синтетичного дубителя становить 6–8 г/л при РК 8, температура – 40–42 °С, тривалість оброблення – 4–6 год. За таких умов оброблення глибина профарбовування шкірної тканини синтетичними дубителями становить понад 50 %. Вичинені овчини мають добре наповнену шкірну тканину рівного світло-бежевого кольору. Але при фарбуванні овчин, додублених синтетичними дубителями, забарвлення шкірної тканини менш інтенсивне порівняно з фарбуванням овчин хромового дублення.

Хромовий велюр додублюють сульфїтцелюлозним дубителем (12–16 г/л) в присутності 5 г/л хромового дубителя [25], у перерахунку на оксид хрому (III), і 40 г/л хлориду натрію. Через одну год після завантаження овчин рН дубильного розчину підвищують карбонатом натрію до 3,0. Через 3 год перевіряють температуру зварювання, яка повинна бути не нижче 93 °С.

Отже, для виробництва шкір певного призначення необхідно проводити науково-обґрунтований вибір хімічних реагентів та їх композицій для ефективного виконання додублювально-наповнювальних процесів шкіряного і хутрового напівфабрикату. При цьому технологічний режим їх проведення суттєво впливає на ефективне виконання цих процесів.

1.4 Ресурсоефективні технології додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату

Під час формування шкіряних матеріалів поліфункціонального призначення із різних видів сировини, яка відрізняється співвідношенням сосочкового і сітчастого шарів дерми та щільністю упаковки елементів фібрилярної структури за топографічними ділянками [2, 11, 24], напівфабрикат потребує відповідного наповнення. При цьому необхідно враховувати цільове призначення сировини і напівфабрикату хромового дублення та колоїдно-хімічні властивості наповнювача. Формування шкіряного матеріалу з високими пружно-пластичними властивостями вимагає диспергування фібрилярної структури колагену дерми, яке досягається використанням

насамперед жирувальних і високодисперсних реагентів, які мають високу дифузійну здатність. Ефективне наповнення шкіряного напівфабрикату також має забезпечити, в першу чергу, формування щільної лицьової поверхні шкіряного матеріалу та вирівняти фізико-хімічні властивості напівфабрикату на різних топографічних ділянках. На першій стадії процесу необхідно забезпечити мінімальну взаємодію частинок танідів з колагеном дерми і ефективну їх дифузію в структуру напівфабрикату.

Розроблення нових додублювально-наповнювальних реагентів для шкіряного виробництва на основі модифікованого монтморилоніту і нанокремнезему може розширити сировинну базу матеріалів для додублювання-наповнювання з широким спектром технологічних властивостей [26]. Здатність мінеральних дисперсій монтморилоніту змінювати в результаті модифікації заряд поверхні частинок та адсорбувати молекули реагентів з необхідними дубильними властивостями дає змогу отримувати технологічно ефективні сполуки для формування структури напівфабрикату при виробництві еластичних шкіряних матеріалів заданого цільового призначення. Аналогічним чином підвищується реакційна здатність високодисперсного оксиду кремнію (II).

1.4.1 Лігносульфонатмонтморилонітна технологія

Ефективність синтезованих органічно-мінеральних сполук (ОМС) в лігносульфонатмонтморилонітній (ЛСМ) технології додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату було

встановлено дослідженням фізико-хімічних властивостей одержаного шкіряного матеріалу [27, 28]. Для цього використано напівфабрикат хромового дублення після стругання на товщину 1,4–1,5 мм, з якого сформовано п'ять груп зразків розміром 50×120 мм по вісім у кожній групі. Зразки напівфабрикату після додублювання сполуками хрому – 4,0 % основністю 40 %, нейтралізували гідрокарбонатом та форміатом натрію з витратами, відповідно, 0,6 і 1,0 % маси струганого напівфабрикату та промивали. Додублювання-наповнювання зразків напівфабрикату здійснювали за варіантами 1–4 (таблиця 1.7) 2,5 %-ми ОМС у перерахунку на сухий мінерал з відповідним вмістом лігносульфонатів 200, 300, 400, 500 % маси сухого мінералу.

Таблиця 1.7 – **Фізико-хімічні показники формування структури шкіри**

Показник	Варіант оброблення				
	1	2	3	4	5к
Вміст, % на абсолютно суху масу:					
оксиду хрому	4,6	4,6	4,6	4,5	4,4
мінеральних речовин	7,2	7,5	7,7	7,8	6,6
РЕОР	6,4	6,3	6,3	6,5	6,5
Межа міцності при розтягуванні, МПа	22,1	23,8	24,5	23,9	22,5
Подовження при 10 МПа, %	26,6	29,2	29,9	27,5	27,8
Об'ємний вихід, см ³ /100 г білка	241,0	250,0	260,0	256,0	246,0
Уявна питома маса, г/см ³	0,638	0,621	0,611	0,615	0,645
Температура зварювання, °С	111	114	115	114	112
Жорсткість на ПЖУ 12М, Н	0,242	0,232	0,22	0,218	0,24
Вихід шкір, % контролю: за площею	100,8	104,9	106,5	105,6	100,0
за товщиною	96,5	100,5	102,5	101,9	100,0

Процес додублювання-наповнювання напівфабрикату виконували суміщено з додаванням акрилового наповнювача tergotan PMB фірми Clariant (Польща) з витратою 3,0 % маси струганого напівфабрикату. Фінішне фіксує оброблення напівфабрикату здійснювали алюмокалієвими галунами і форміатом натрію з витратами 1,5 та 0,5 % маси струганого напівфабрикату. Контрольним вважався п'ятий варіант, який виконувався за технологією [28].

За органолептичною оцінкою всі зразки шкіри були добре наповнені, м'які, пластичні, з чітко вираженою мережівкою лицьової поверхні. Застосування ОМС для додублювально-наповнювальних процесів шкіряного напівфабрикату з вмістом лігносульфонатів 400 і 500 % дозволило формувати структуру дерми шкіряного матеріалу з високими експлуатаційними властивостями. Спостерігається підвищення об'ємного виходу на 4,1–5,7 %, виходу шкіри за площею і товщиною відповідно на 5,6–6,5 і 1,9–2,5 % порівняно з контрольним варіантом. При цьому практично за однакового вмісту речовин, що екстрагуються органічними розчинниками (РЕОР) знижується жорсткість та отримується еластичніший, більш наповнений шкіряний матеріал.

Отже, враховуючи встановлені дубильні та наповнювальні властивості розроблених органічно-мінеральних сполук, можна спрогнозувати можливість виключення з існуючої технологічної схеми високовартісних рослинних дубителів та розширити асортимент використовуваних матеріалів.

З цією метою для дослідження впливу співвідношення інгредієнтів у додублювально-наповнювальній композиції на фізико-хімічні властивості шкіряного матеріалу використано

напівфабрикат ялівки легкої хромового дублення. Після стругання напівфабрикату на товщину 1,5–1,6 мм скомплектовано п'ять груп зразків розміром 120–170 мм по сім в кожній групі. Оброблення напівфабрикату проводили за типовою методикою [14]. Всі рідинні процеси виконувались однаково для всіх варіантів. Процес додублювання дослідних варіантів 1–4 включав оброблення синтетичним дубителем tergotan RX, акриловим полімером tergotan PMB і ОМС на основі лігносульфонатів та модифікованого монтмориленіту (таблиця 1.8).

Фінішне оброблювання виконували аналогічно наведеному раніше. Додублювання-наповнювання напівфабрикату контрольованого варіанту 5к виконували з додатковим використанням танідів квебрахо і мінерального наповнювача tanicor FTG фірми Clariant (Польща).

Підвищені витрати компонентів суміші для додублювання-наповнювання (варіант 3) супроводжуються збільшенням товщини шкіри і зниженням уявної питомої маси, що пов'язано зі збереженням розпушеної структури дерми напівфабрикату. При цьому знижується показник жорсткості напівфабрикату. Використання акрилових полімерних сполук у суміші (варіанти 1–3) ефективно впливає на формування структури дерми напівфабрикату, що приводить до збільшення виходу площі готових шкір. При цьому збільшення витрати акрилового наповнювача tergotan PMB до 3 % дещо знижує вихід площі. Оптимальним можна вважати 2 варіант технологічного оброблення напівфабрикату.

Отже, лігносульфонатмонтмориленітна технологія додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового

дублення з використанням хромгидрохсокомплексного монт-морионіту і лігносульфонату забезпечує ефективне формування матеріалу зі збільшеним виходом площі на 3,6 % з необхідним комплексом експлуатаційних властивостей. При цьому виключаються з технології додублювання-наповнювання високовартісні рослинні дубителі.

Таблиця 1.8 – Витрати реагентів для додублювання-наповнювання напівфабрикату та фізико-хімічні показники шкіри

Реагент / показник	Витрати реагентів, % маси напівфабрикату, за варіантом				
	1	2	3	4	5к
ХГКМ	2,5	2,5	2,5	2,5	—
Лігносульфонат натрію	8,0	10,0	12,0	10,0	—
Наповнювач tergotan PMB	2,0	2,5	3,0	—	3,0
Синтан tergotan RX	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Таніди квебрахо	—	—	—	—	4,0
Мінеральний наповнювач tanikot FTG	—	—	—	—	2,5
Показники готових шкір					
Товщина, мм	1,48	1,58	1,64	1,62	1,56
Температура зварювання, °С	107	109	107	109	108
Уявна питома маса, г/см ³	0,644	0,630	0,640	0,620	0,651
Межа міцності, МПа	22,5	23,6	23,1	23,0	26,8
Напруження при появі тріщин лицьового шару, МПа	18,7	19,0	18,2	20,1	17,5
Подовження при 10 МПа,%	29,6	29,8	28,7	30,4	30,2
Жорсткість на ПЖУ-12М, Н	0,285	0,274	0,29	0,258	0,325
Вихід площі шкір, %	99,7	103,6	102,9	102,8	100,0

В подальшому проведена апробація розробленої технології у виробничих умовах. З цією метою сформовано дві партії напівфабрикату хромового методу дублення з бичини легкої товщиною після стругання 1,5–1,6 мм. Для додублювання дослідної партії використовували хромгідроксокомплексний монтморилоніт з 420 % лігносульфонату натрію маси мінералу. Витрати ОМС в розрахунку на технічний продукт складали 14 %, що відповідає 2,5 % монтморилоніту маси струганого напівфабрикату. Це сприяє високому ступеню формування структури дерми отриманих шкір при практично однаковій їх гідротермічній стійкості. При цьому кількість структуруючих сполук в лігносульфонатах становить близько 40 %, що відповідає 4,2 % органічних дубильних сполук і це аналогічно витратам танідів квебрахо в контрольній партії. Технологічна схема подальших оброблень дослідної партії наведена на рисунку 1.5 [57].

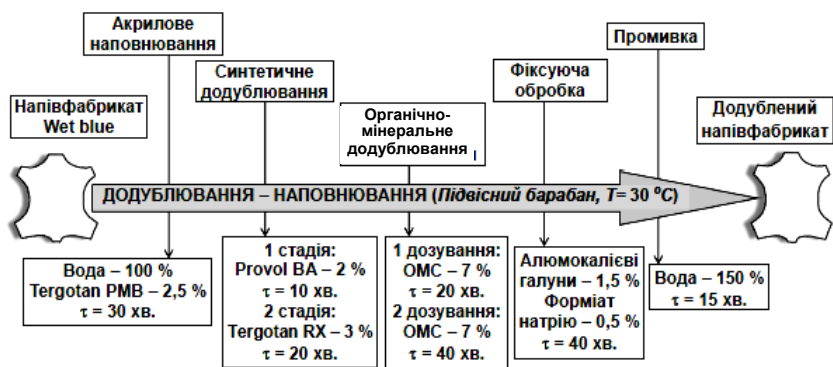


Рисунок 1.5 – Технологічна схема додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату ОМС

Подальші фарбувально-жирувальні, сушильно-зволожувальні та оздоблювальні процеси виконувались однаково для дослідної і контрольної партій за технологічною схемою виробництва еластичних шкір для верху взуття з сировини великої рогатої худоби діючою на ТОВ СлаВа м. Васильків (Україна).

За органолептичною оцінкою отримані шкіри дослідної і контрольної партій були добре наповненими, м'якими, без пухлинуватості, з приємним грифом. Показники якості та сортності готових шкір (таблиця 1.9) вказують на високу наповнювальну дію і формувальну здатність ОМС. Це дозволяє підвищити рівномірність товщини шкіряного матеріалу по топографічним ділянкам порівняно з контрольними на 1,6 % і досягти при цьому збільшення виходу їх площі.

Таблиця 1.9 – Якість отриманого шкіряного матеріалу з використанням ОМС

Показник		Технологія	
		нова	діюча
Зміна товщини шкір за топографічними ділянками, Вихід струганого напівфабрикату, %, на ділянці	воротка	86	84
	пол	94	93
	огузку	94	92
	Середнє значення	91,3	89,7
Витрати сировини на 100 м ² шкіри, % нормативу		88,2	91,2
Сортність шкіри, % першосортних одиниць		91,2	91,1

Отримані дані комплексної оцінки експлуатаційних властивостей (таблиця 1.10) свідчать, що за хімічним складом та фізико-механічними властивостями дослідні шкіри аналогічні

одержаним за існуючою технологією, яка передбачає використання імпортованих матеріалів. При цьому адгезія покриття для шкір отриманих за розробленою технологією є вищою на 32–48 Н/м.

Таблиця 1.10 – Фізико-хімічні властивості шкіряних матеріалів подвійних-наповнених ОМС

Показник	Технологія	
	нова	діюча
Товщина, мм	1,55	1,52
Температура зварювання, °С	115	115
Вміст, % на абсолютно суху речовину:		
– оксиду хрому	4,85	4,62
– мінеральних речовин	7,84	6,59
– РЕОР	8,4	8,7
Межа міцності при розтягуванні, 10 МПа	2,11	1,99
Напруга при появі тріщин лицьового шару, МПа	17,7	16,4
Подовження при напруженні 10 МПа, %	36,0	34,5
Жорсткість на ПЖУ 12М, Н	0,257	0,272
Паропроникність, мг/см ² за год	1,63	1,54
Пароємність за 1 год, %	0,53	0,49
Гігроскопічність, %	13,9	14,1
Вологовіддача, %	11,7	10,8
Намокання, %, через год: 2	69,7	76,2
– 24	76,5	81,4
Стійкість покриття до згинання, бали	4	4
Стійкість покриття до мокрого тертя, оберти	736	728
Адгезія покривної плівки, Н/м:		
– в сухому стані	415	367
– в мокрому стані	257	225
Товщина покривної плівки, мг/дм ²	197	197

Одержані результати проведених досліджень вказують на ефективність використання ОМС в технологічних процесах рідинного оздоблювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення. Виключення з технології рідинного оздоблювання дубителя квебрахо і мінерального наповнювача tanikor FTG та оброблення напівфабрикату розробленою органічно-мінеральною сполукою підвищує вихід площі та сортність шкіри. Крім того застосування розробленої технології позитивно впливає на ефективність використання шкіряної сировини.

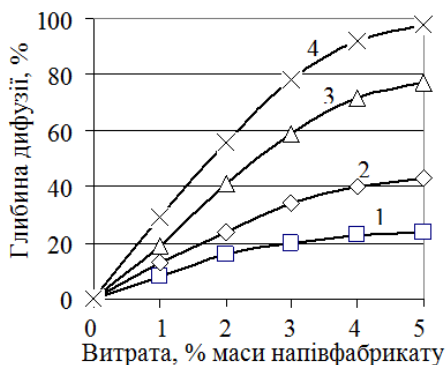
Отже, розроблена лігносульфонатмонтморилонітна технологія додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату з використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту та модифікованих лігносульфонатів порівняно з існуючою технологією передбачає використання тільки вітчизняних хімічних реагентів. Розроблена технологія дає можливість розширити асортимент хімічних реагентів для рідинного оздоблювання напівфабрикату та підвищити ефективність використання шкіряної сировини на три %. При цьому забезпечується отримання наповнених шкір з ефективним формуванням структури, які відповідають вимогам стандарту ДСТУ 2726-94 «Шкіра для верху взуття. Технічні умови», мають високі експлуатаційні властивості.

1.4.2 Модифіковано-монтморилонітні технології

В процесі формування шкіряного напівфабрикату додублювально-наповнювальні композиції включали крім модифікованої дисперсії монтморилоніту (МДМ), таніди мімози, 2-нафтолсульфокислоти-діоксидіфенілсульфон (БНС) та інші

інгредієнти. При розробленні технології проведено комплекс досліджень впливу складу додублювальні-наповнювальної композиції на фізико-хімічні властивості напівфабрикату хромового дублення з шкір овець і ВРХ.

Результати дослідження дифузії танідів мімози і БНС в напівфабрикат хромового дублення (НХД) свідчить про прискорення процесу наповнювання при їх сумісному використанні (рисунок 1.6) [53]. Цей ефект спостерігається як в пухких, так і в щільних ділянках напівфабрикату. При цьому глибина дифузії реагентів в пухких ділянках досягає майже 100 % за їх витрати 5 % маси напівфабрикату, тоді як у щільних ділянках навіть при більших витратах – тільки 80 % товщини напівфабрикату.



Примітка. Наповнювальний реагент: 1, 3 – таніди мімози і 2, 4 – таніди мімози/БНС у співвідношенні 1/1; топографічна ділянка: 1, 2 – чепрака і 3, 4 – поли.

Рисунок 1.6 – Залежність глибини дифузії танідів мімози в НХД від їх витрат

Поряд з цим спостерігається збільшення вмісту наповнювача в дермі напівфабрикату мінерального дублення (таблиця 1.11), який забезпечує подальше формування його структури. Збільшення кількості речовин екстрагованих органічними розчинниками (РЕОР) змінюється симбатно із вмістом наповнювача в структурі напівфабрикату. Одночасно підвищуються його деформаційні властивості.

Таблиця 1.11 – Фізико-хімічні властивості НХД, наповненого комплексним танідним дубителем

Показник	НХД	мімоза, % маси НХД	Співвідношення мімоза/БНС, % маси напівфабрикату			
			1:1		1:2	
		1,2	2,4	3,5	3,6	
Масова частка, %						
– голинної речовини (ГР)	82,2	78,8	74,4	71,7	71,1	
– сполук хрому, % Cr_2O_3	3,6/5,6	3,5/5,3	3,3/4,9	3,0/4,2	2,8/4,0	
– мінеральних речовин	5,4/6,9	5,3/6,7	4,9/6,3	4,6/5,7	4,4/5,3	
– РЕОР	5,6/9,4	6,1/9,9	6,7/10,4	6,9/11,2	7,6/11,8	
– органічних водовимивних речовин	0,94	0,81	1,23	1,5	1,38	
– дубильних зв'язаних	—	3,72	7,51	9,82	10,4	
Межа міцності шкіри, МПа	18,6	18,1	18,2	17,0	18,3	
– лицьового шару	17,4	17,1	15,4	15,7	17,4	
Подовження, %, при 9,8 МПа	38,0	34,0	38,0	36,0	29,0	
– при розриві	63,0	59,0	65,0	60,0	56,0	

Примітка. Дані до і після похилої лінії стосуються показників середнього і зовнішнього шарів напівфабрикату.

Враховуючи хімічну спорідненість олігомерного продукту кислотного гідролізу обрізі шкіряного НХД – білгиду та спорідненість за хімічною природою колагену, дає підстави вважати ефективним його використання в процесах напов-

нювання-пластифікації. Як видно з таблиці 1.12, збільшення вмісту білгиду в композиції супроводжується зменшенням пористості напівфабрикату та його скороченням після видалення вологи з одночасним збільшенням товщини.

Таблиця 1.12 – **Фізико-хімічні властивості НХД, наповненого таніднобілгідною композицією**

Показник	Варіант наповнення			
	дослідний		проми- словий	без напов- нення
	1	2		
Витрата матеріалів, %, вода	150	150	150	—
Білгид	2	4	—	—
Мімоза	1	1	3	—
БНС	3	1	3	—
Вміст Cr_2O_3 , мас. %	5,2	5,4	4,4	4,7
Товщина, мм, чепрака / поли	1,23/1,19	1,29/1,26	1,18/1,07	0,91/0,86
Скорочення площі / об'єму, %	5,2/11,0	5,9/10,0	8,2/17,0	13,0/28,0
Межа міцності, МПа, шкіри	19,0	21,0	17,0	14,0
– лицьового шару	17,0	19,0	14,0	13,0
Подовження при 9,8 МПа, %	48,0	45,0	43,0	39,0
Пористість ділянок пол, %	57,0	55,0	59,0	62,0
Жорсткість, сН	21,0	25,0	39,0	28,0

Примітка. Інгрєдїєнти композиції дозуютьєся вїд маси НХД.

Характер змїни стїввїдношення скорочення площї та зменшення об'єму напївфабрикату при збїльшеннї вмісту бїлгїду свїдчить про бїльшу втрату площї шкїряним матерїалом. Отже, наповнювальний ефект бїлкового гїдролїзату при формуваннї шкїряного напївфабрикату ефективно проявляєтьєся при порївняннї властивостей матерїалу, отриманого за розробленою технологїєю порївняно з промисловою. Поряд з цим при використаннї бїлгїду в композиції з танїдами

модифікованими БНС сприяє зниженню жорсткості готової шкіри.

Більш ефективно наповнення структури пухкого напівфабрикату овчини має спостерігатись при додатковому використанні високодисперсного монтморилоніту за більших витратах хімічних реагентів (таблиця 1.13).

Таблиця 1.13 – Фізико-хімічні властивості шкіри з овчини наповненої монтморилонітобілгідною композицією

Показник	Витрата МДМ, %			Технологія діюча	Без наповнення
	1	2	4		
Витрати матеріалів, %, вода	100	100	100	150	—
Білгід	4	4	4	—	—
Мімоза	2	2	2	3	—
БНС	2	2	2	5	—
Товщина, мм	1,23	1,28	1,21	1,17	1,03
Масова частка, %					
– мінеральних речовин	8,7	9,8	10,2	7,9	7,3
– сполук хрому, % Cr_2O_3	4,3	4,3	4,6	4,5	4,9
– РЕОР	8,7	8,5	8,1	8,3	7,8
Межа міцності, МПа	14,7	15,3	15,8	13,6	14,0
Подовження, %, при 9,8 МПа	33,8	31,5	32,3	32,0	29,0
– при розриві	68,6	72,0	69,4	66,7	63,0
Жорсткість, сН	16,0	15,3	15,7	21,5	25,0
Пористість, %	66,3	69,5	67,8	65,4	64,0
Об'ємний вихід, $cm^3/100$ г ГР	285	309	296	272	253
Вихід шкіри, %, за товщиною	102,6	103,9	104,8	100	83,0
– за площею	104,3	106,8	105,9	100	86,0

Як видно з наведених даних, зі збільшенням витрат дисперсії монтморилоніту за однакових витрат білгіду в наповнювальній композиції спостерігається екстремальна зміна фізико-хімічних властивостей шкіряного напівфабри-

кату. При цьому структурні й фізико-механічні його характеристики переважають показники напівфабрикату, отриманого за промисловою технологією наповнення овчини. Особливо це стосується пористості шкіряного матеріалу та його виходу за площею. Отже, така технологія з використанням монтморилонітобілгідної композиції може бути реалізована у виробництві шкір різного призначення.

МДМ-технологія додублювання-наповнювання НХД овчини виконується після його наскрізної нейтралізації форміатом і бікарбонатом натрію у співвідношенні 1/1. Технологією передбачено використання білкового гідролізату, танідів мімози, синтану БНС і дисперсії модифікованого монтморилоніту з витратами відповідно, мас. %: 4, 2, 2, і 2–4 при РК 1,0. Процес додублювання-наповнювання реалізується при рН робочого розчину 5,6–5,8 за оптимальної температурни технологічного розчину 40–45 °С та загальній тривалості оброблення 3,0 години. Для забезпечення ефективного фіксування інгредієнтів композиції у фібрилярній структурі рН технологічного розчину при завершенні процесу знижують до 4,2 додаванням алюмінієво-калієвих галунів. У подальшому отриманий напівфабрикат направляють на сушильно-зволожувальні процеси.

В процесі розроблення МДМ-технології для додублювання-наповнювання НХД з сировини ВРХ, яка порівняно з овчиною характеризується більш щільною упаковкою пучків колагенових волокон, особливо в ділянці чепрака, для отримання еластичної шкіри необхідна попередня пластифікація напівфабрикату. Для цього використано алкілкарбоксиетаноламін (АКЕА) – реагент з високою поверхневою активністю його

молекул, який синтезований при взаємодії моноетаноламіну і синтетичних жирних кислот фракції C₇₋₉ [55]. АКЕА забезпечує ефект дифузії інгредієнтів технологічної композиції, особливо на початковій стадії процесу і тим самим досягається вищий ступінь диспергування фібрилярної структури колагену і вирівнювання щільності матеріалу в різних топографічних ділянках.

При формуванні еластичної шкіри для верху взуття наповнювально-пластифікувальні процеси проводять за схемою наведеною в таблиці 1.14. При цьому зменшення взаємодії наповнювальних матеріалів з колагеновим напівфабрикатом хромового дублення за ефективного проведення процесу наповнення досягається завдяки використанню АКЕА і дисперсії модифікованого монтморилоніту.

Таблиця 1.14 – Схема наповнювально-пластифікаційного процесу при формуванні шкіри з сировини ВРХ

Наповнювання	Фіксування 1	Пластифікація	Фіксування 2
Реагент – витрата, % маси напівфабрикату / тривалість обробки, хв.			
Вода – 100 Акриловий полімер targotan 2MB – 1,2/40 АКЕА – 1,0 / 20 БНС – 4,0 / 60 Мімоза – 2,0 / 30 МДМ – 4,0 / 40	Форміат натрію – 0,4 + алюмінієво- калієві галуни – 2,5 / 30	Вода – 100 Жирувальна композиція – 6,0 + аміак 0,3 / 60	Мурашина кислота – 1,0 / 10

Примітка. Після фіксуючих оброблень 1 і 2 виконують промивання з витратою води 150 % відповідно за температур 54–56 і 23–25 °С протягом 15 і 10 хв.

Рациональне використання шкіряної сировини ВРХ може бути досягнуто завдяки збільшенню витрат вискодисперсного мінералу. Для оптимальної диспергувальної його дії на 60

структуру напівфабрикату застосовано АКЕА. Аналогічно процесу наповнення напівфабрикату овчини спостерігається вплив збільшення витрат монтморилоніту на властивості напівфабрикату, отриманого з сировини ВРХ при формуванні шкіри для верху взуття (таблиця 1.15).

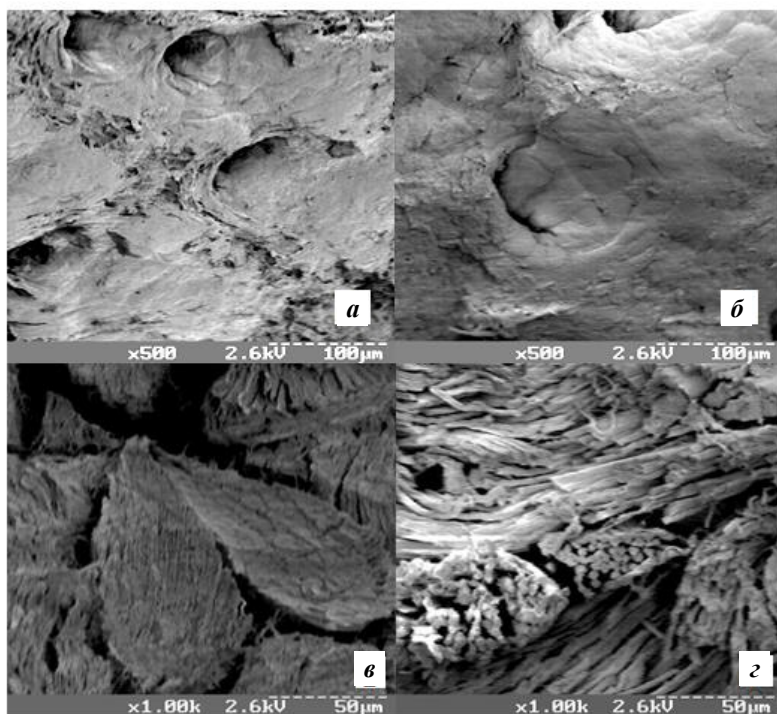
Таблиця 1.15 – Фізико-хімічні властивості напівфабрикату для верху взуття з сировини ВРХ

Показник	Витрата МДМ, %				Промислова технологія
	1	2	4	6	
Масова частка, %	8,7	9,3	10,1	11,3	7,7
– мінеральних речовин					
– сполук хрому, % Cr_2O_3	4,3	4,3	4,4	4,3	4,2
– голинної речовини	75,9	73,4	72,7	71,5	76,8
– речовин екстрагованих ОР	8,7	8,6	8,6	8,6	8,8
Межа міцності, МПа	20,3	21,7	22,0	20,1	23,0
Подовження, %, при 9,8 МПа	34,6	33,0	31,7	32,4	30,0
– при розриві	57,0	54,0	53,0	55,0	59,0
Жорсткість, сН	23,0	21,8	21,0	22,5	25,0
Пористість, %	55,3	56,8	57,7	56,4	54,0
Об’ємний вихід, $cm^3/100$ г ГР	255,0	268,0	276,0	264,0	245,0
Вихід шкіри, %, за площею	102,8	104,9	105,7	104,6	100,0
– за товщиною	102,3	103,6	104,5	104,2	100,0

Оброблення напівфабрикату емульсією АКЕА забезпечує збільшення витрат мінерального наповнювача до 4 %. При цьому досягаються максимальні значення виходу за об’ємом і площею готової шкіри відповідно на 31 $cm^3/100$ г білкової речовини і на 5,7 % порівняно з шкірами отриманими за промисловою технологією. Водночас вихід шкіри за площею досягає максимального значення.

Результати мікроскопічних досліджень шкір для верху взуття з сировини ВРХ отриманих за розробленою технологією

наведено на рисунку 1.7. Як видно з електронно-мікроскопічних зображень (рисунок 1.7, *а* і *б*) лицьова поверхня шкір, одержаних за розробленою технологією з використанням монтморилоніту, на відміну від зразків сформованих за промисловою технологією, характеризуються об'ємністю і рівномірністю розташування наповнювача. Це може свідчити про отримання шкіри з ущільненим сосочковим шаром.



Примітка. Наповнений НХД за технологією: *а, в* – промисловою; *б, з* – з використанням дисперсії МДМ; поверхня напівфабрикату: *а, б* – лицьова; *в, з* – поперечний зріз.

Рисунок 1.7 – Електронно-мікроскопічні зображення наповненого шкіряного НХД з сировини ВРХ

Електронно-мікроскопічні зображення внутрішньої структури дерми шкіряного напівфабрикату за відсутності мінерального наповнювача (рисунок 1.7, в) свідчать про щільну упаковку колагенових волокон у пучках, а міжпучкові проміжки дещо більші порівняно із зразками, отриманими з використанням монтморилоніту (рисунок 1.7, г). У цьому випадку спостерігається якісне розділення колагенових пучків на окремі волокна, що свідчить про рівномірність їх розташування в об'ємі шкіри. Отже, результати структурних досліджень свідчать про кореляцію отриманих даних з властивостями шкір, сформованих за розробленою технологією.

Розроблена МДМ-технологія додублювання-наповнювання НХД з сировини ВРХ для верху взуття, що включає попередню пластифікацію напівфабрикату емульсією алкілкарбокситаноламіна після його наповнювання 1,2 % дисперсії targotan 2MB і наступні процеси наведені в таблиці 1.14. При цьому температура технологічного оброблення напівфабрикату була 50–55 °С при рН робочого розчину 7,5–7,8. При фіксуючих обробленнях рН технологічного розчину знижували до 4,0–4,2. В подальшому напівфабрикат підлягав сушильно-зволожувальним обробленням.

Використання продукту кислотного гідролізу обрізі шкір хромового дублення дозволяє замінити 66 % природних танідів і синтетичних диспергаторів у процесі наповнювання шкіряного напівфабрикату й отримувати еластичні шкіри з якісно сформованими периферійними ділянками однорідної і стабільної структури. Розроблена технологія наповнювання-пластифікації напівфабрикату хромового дублення овчини з використанням продукту кислотного гідролізу обрізі шкір

хромового дублення і дисперсії модифікованого монтморилоніту забезпечує одержання еластичних шкіряних матеріалів для одягових і галантерейних виробів при більш ефективному використанні сировини порівняно з промисловою технологією.

Використання дисперсій модифікованого монтморилоніту і алкілкарбоксиетаноламіну в процесах наповнювання-пластифікації напівфабрикату хромового дублення дозволило удосконалити технологію виробництва еластичних шкір для верху взуття.

Електронно-мікроскопічними дослідженнями структури шкіряного напівфабрикату, наповненого органічно-мінеральною композицією з використанням високодисперсного монтморилоніту, встановлено високий ступінь розділення модифікованої фібрилярної структури колагену дерми, що забезпечує її мобільність в деформаційних процесах при формуванні і експлуатації шкіряних виробів.

1.4.3 Нанокремнеземна технологія

Технологія наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення з використанням розробленого оптимізованого складу SiO_2 -композиції (1.2.2) апробована у виробничих умовах при формуванні еластичних шкіряних матеріалів з сировини ВРХ – ялівки середньої. При цьому контрольною технологією була діюча [51]. Наступні сушильно-оздоблювальні процеси і операції проводили за технологією виробництва шкір для верху взуття. Слід відзначити, що склад наповнювальної композиції діючої технології відрізнявся від розробленої відсутністю високодисперсного оксиду кремнію

(IV), більшим вмістом та іншим співвідношенням інгредієнтів додублювально-наповнювальної композиції при зменшеному вмісті екстракту квебрахо на 5,1 %.

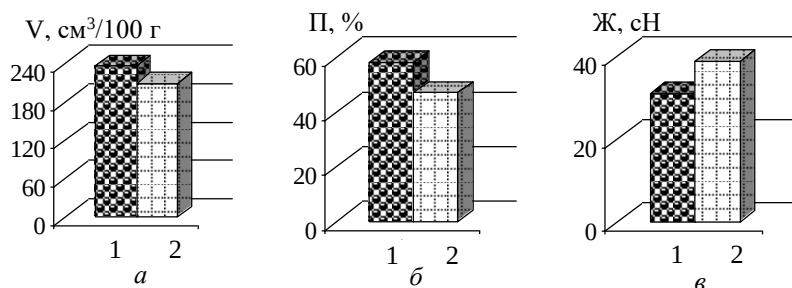
Фізико-хімічні властивості наповненого шкіряного матеріалу визначались за методиками [17]. Зокрема, об'ємний вихід матеріалу оцінювали за відношенням об'єму матеріалу, наповненого композицією, до об'єму добутку маси зразка на уявну питому вагу. Пористість визначали за об'ємом гасу після його контакту з досліджуваним матеріалом протягом 24 год; еластичність – за жорсткістю на приладі ПЖУ-12М.

Результати дослідження фізико-хімічних властивостей отриманих шкіряних матеріалів за розробленою технологією наведені в таблиці 1.16 і на рисунку 1.8 [5, 7, 51, 63]. Аналіз наведених даних порівняно з промисловою технологією свідчить про тенденцію підвищення міцності та подовження при навантаженні 10 МПа. Водночас підвищується об'ємний вихід натурального матеріалу, отриманого з використанням оптимізованого складу SiO_2 -композиції на $28 \text{ см}^3/100 \text{ г ГР}$. При цьому пористість дослідженого матеріалу збільшується на 11 %, а жорсткість знижується на 8 %.

Додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату SiO_2 -композицією аналогічно діючій технології супроводжується збільшенням товщини матеріалу при більшій однорідності волокнистої структури дослідного зразка (рисунок 1.9). Водночас зразок діючої технології характеризується більшими міжфібрилярними порами як результат агрегації структурних елементів у сушильно-зволожувальних процесах.

**Таблиця 1.16 – Фізико-механічні властивості
шкіряного матеріалу**

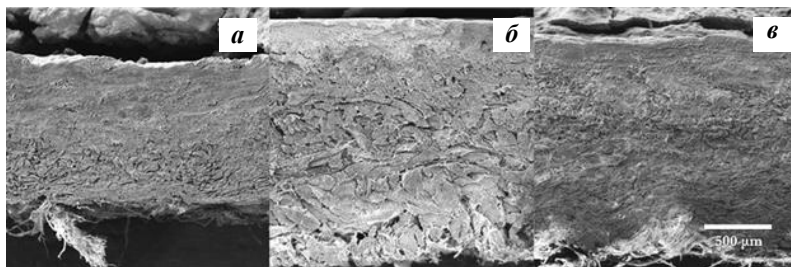
Показник	Технологія	
	нова	діюча
Товщина шкіри, мм	1,15	1,09
Температура зварювання напівфабрикату, °C	113,0	112,0
Межа міцності при розтягуванні, МПа	28,5	27,0
Відносне подовження при 10 МПа, %	30,0	27,0
Відносне подовження при розриві, %	62,5	58,0



Примітка. Композиція: 1 – оптимізована, 2 – діючої технології;
a – об’ємний вихід, *б* – пористість, *в* – жорсткість.

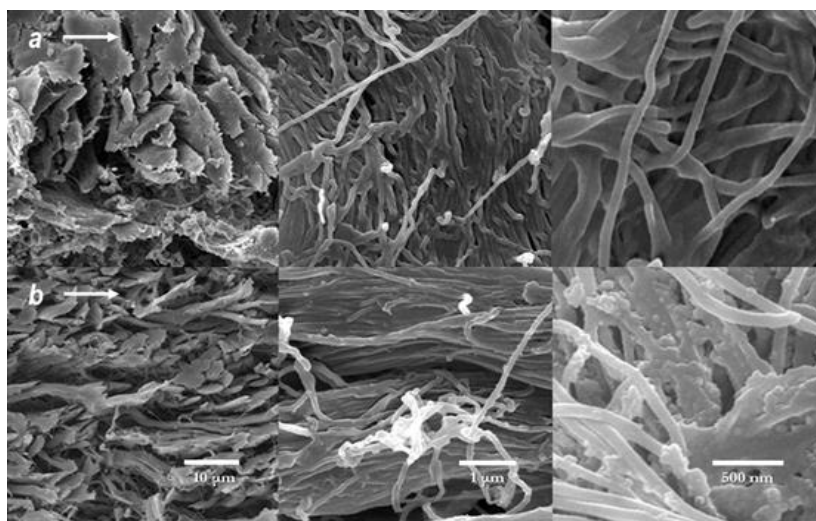
**Рисунок 1.8 – Залежності властивостей шкіряного
матеріалу від складу композиції**

При збільшенні поперечного перерізу напівфабрикату хромового дублення дуже добре проявляються в ньому між-фібрилярні пори (рисунок 1.10, *a*) [63], які після додублювання-наповнювання напівфабрикату SiO_2 -композицією суттєво зменшують свій об’єм. При цьому волокниста структура в отриманому шкіряному матеріалі зберігається добре дефібрилізованою, а його зразки характеризуються більшою структурною однорідністю. Водночас спостерігається рівномірний розподіл частинок SiO_2 -композиції в об’ємі матеріалу.



Примітка. Напівфабрикат: *а* – до наповнювання; *б, в* – після наповнювання відповідно за розробленою і діючою технологіями.

Рисунок 1.9 – Мікрофотографії СЕМ (181 ×) поперечного перерізу шкіряного напівфабрикату

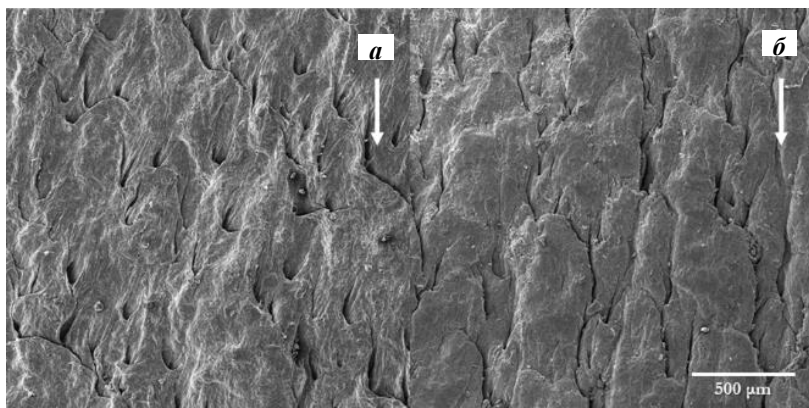


Примітка 1. Напівфабрикат: *а* – до наповнювання; *б* – після наповнювання за розробленою технологією.

Примітка 2. Збільшення: 7 220 ×, 90 300 ×, 120 000 × відповідно стовпці зліва, середній та праворуч.

Рисунок 1.10 – Мікрофотографії СЕМ поперечного перерізу шкіряного напівфабрикату

Одержаний ефект обумовлений легкою дифузією частинок SiO_2 у об'єм шкіряного напівфабрикату разом з жировою емульсією. При цьому забезпечується рівномірний розподіл інших інгредієнтів SiO_2 -композиції в середніх шарах мікроструктури матеріалу (рисунок 1.10, б). Частинки SiO_2 -композиції разом із жирувальним реагентом trupol RA забезпечують рухливість всієї волокнистої структури, що сприяє підвищенню еластичності матеріалу. Водночас лицьова поверхня матеріалу характеризується наявністю чистих отворів від видалених коренів волосу (рисунок 1.11).

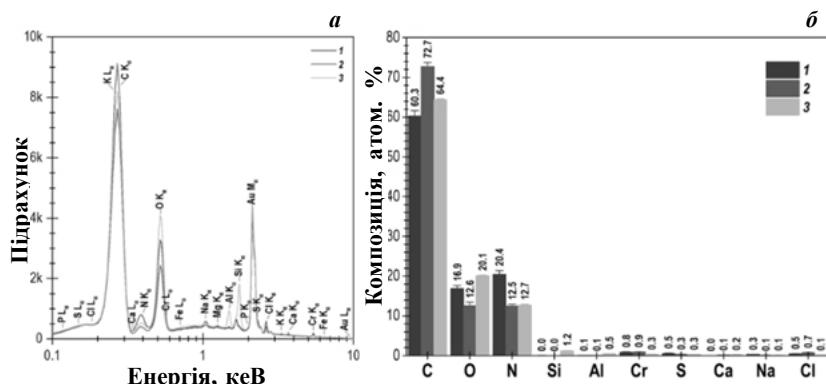


Примітка. Напівфабрикат: а – до наповнювання; б – після наповнювання за розробленою технологією.

Рисунок 1.11 – Мікрофотографії СЕМ (181 ×) лицьової поверхні шкіряного напівфабрикату

Зміни елементного складу шкіряного матеріалу хромового дублення, додубленого-наповненого з використанням розробленої нанокомпозитної технології, яка передбачає фіксацію інгредієнтів алюмокалієвими галунами, наведені на рисунку

1.12. Присутність SiO_2 -композиції у структурі матеріалу виражена зміною атомного співвідношення вуглецю, кисню і азоту, збільшенням у п'ять раз вмісту алюмінію і на 3,2 % кисню. Зменшення вмісту хрому може бути пов'язано з активною взаємодією йонізованих гідроксильних груп модифікованих частинок SiO_2 з незв'язаними з колагеном сполуками хрому та їх подальшим видаленням з структури матеріалу при наступному промиванні.



Примітка 1. Напівфабрикат: 1 – хромового дублення; 2 і 3 – наповнений відповідно за діючою і розробленою технологіями.

Примітка 2. Збільшення 1810 ×, поле зору 200 мкм.

Рисунок 1.12 – Енерго-дисперсійний рентгенівський спектр наповненого напівфабрикату SiO_2 -композицією

Отже, високодисперсний нанокремнезем у йонізованому стані може бути використаний у складі SiO_2 -композиції для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату, як частковий замітник імпорتنих інгредієнтів. Використання SiO_2 в рекомендованій технології додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату забезпечує підвищення фізико-хіміч-

них і гігієнічних характеристик еластичного матеріалу, зокрема забезпечується підвищення його пористості та властивостей топографічних ділянок. Результати проведених досліджень указують на можливість використання йонізованого SiO_2 в композиції для формування еластичних шкіряних матеріалів з підвищеним об'ємним виходом на 13 % порівняно з матеріалом отриманим за діючою технологією. Це забезпечує економію шкіряної сировини на одиницю площі матеріалу.

Отримані результати можуть бути обумовлені глибокою міжфібрилярною дифузією наночастинок аеросилу в структуру шкіряного напівфабрикату, що сприяє більш рівномірному розподілу інгредієнтів наповнювальної композиції в мікроструктурі матеріалу. Після видалення з шкіряного напівфабрикату вологи при сушильно-зволожувальних процесах присутність частинок SiO_2 сумісно з пластифікуючою дією жирувального реагенту в міжфібрилярних проміжках забезпечує збереженість мобільності всієї структури волокнистого матеріалу та підвищення його еластичності.

Отже, промислова апробація розробленої технології подублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату оптимізованим складом SiO_2 -композиції дозволяє скоротити витрати природних танідів на 5,1 % і формувати шкіряний матеріал з підвищеним його об'ємним виходом і еластичністю відповідно на 13 і 25 % порівняно з діючою технологією. За фізико-механічними показниками отриманий матеріал відповідає вимогам до шкіряних матеріалів для швейних виробів за ДСТУ 3115-95 та систем управління якістю ISO 9001:2008.

Для підвищення еластичності шкіряного матеріалу за розробленою технологією з попередньою пластифікацією

напівфабрикат хромового дублення обробляли високотермостабільними ензимами гідролітичної дії (таблиця 1.17) [6, 48] за температури 75 °С. Зокрема, використані модифікатори біокаталітичної дії (БKM) з культур *Bacillus subtilis* і *Aspergillus awamori* відповідно БKM-1, БKM-2 та їх суміш 1/1 – БKM-3. Для дослідження впливу модифікатора на структуру напівфабрикату вибрана чепрачна ділянка шкур бичка з температурою зварювання 109 °С після стругання на товщину 1,4 мм. Зразки чепрака розміром 10×18 см підібрані в групи по вісім штук для кожного варіанту оброблення за методом асиметричної бахроми.

Таблиця 1.17 – Фізико-механічні показники
пластифікованого напівфабрикату

Реагент	Витрата модифікатора, % маси напівфабрикату				
	0	0,1	0,2	0,3	0,5
БKM-1	41,0 / 19,4	30,0 / 19,0	28,0 / 21,0	27,0 / 20,3	27,0 / 17,5
БKM-2	40,0 / 19,0	33,0 / 18,8	32,0 / 20,0	32,0 / 19,8	31,0 / 18,0
БKM-3	40,0 / 19,2	23,0 / 19,7	19,0 / 21,5	18,0 / 19,6	18,0 / 17,2

Примітка. Чисельник і знаменник відповідають показникам жорсткості, сН, і межі міцності, МПа, напівфабрикату.

Пластифікацію зразків виконували після їх нейтралізації форміатом і гідрокарбонатом натрію до рН 5,4, промивання при РК 1,5 з поступовим підвищенням температури води до 65–85 °С протягом 10–15 хв. За необхідної температури в реакційне середовище додавали відповідний БKM і процес пластифікації напівфабрикату тривав 3–5 хв. При збільшенні тривалості еластичні властивості зразків не змінювались.

Подальшу пластифікацію напівфабрикату проводили емульсією тигрол RA з витратою п'ять % маси напівфабрикату протягом 30–40 хв. При цьому температуру робочого розчину знижували до 53–55 °С додаванням води з температурою 19–21 °С. Завершували оброблення зразків при зниженні рН робочого розчину алюмінієво-калієвими галунами до 4,0–4,2. Після розшарування жирової емульсії на структурних елементах напівфабрикату зразки промивали протягом 10 хв. Ефективність процесу пластифікації напівфабрикату визначали порівнянням його властивостей з показниками контрольних зразків, пластифікованих тільки жирувальним реагентом.

З наведених даних (таблиця 1.17) видно, що жорсткість пластифікованого напівфабрикату знижується уже при витраті будь-якого БКМ в кількості 0,1 % маси напівфабрикату. Це може бути обумовлено додатковою пластифікуючою дією ензимів на колагенову структуру дубленого напівфабрикату. Ефект зниження жорсткості та підвищення еластичності шкіряного напівфабрикату в найбільшій мірі проявляється для БКМ-3 і найменший – для БКМ-1. При цьому за абсолютною величиною жорсткість модифікованого напівфабрикату реагентом БКМ-3 знижується в 1,7 і 2,1 рази відповідно при його витратах 0,1 і 0,2 % порівняно зі зразками діючої технології. Водночас межа міцності пластифікованих зразків біокаталітичним модифікатором дещо підвищується і лише за витрати модифікаторів 0,5 % проявляється її зниження. Отже, використання біокаталітичного модифікатора з культур *Bacillus subtilis* і *Aspergillus awamori* у співвідношенні 1/1 при витраті 0,2 % маси напівфабрикату хромового дублення забез-

печує отримання шкіряного напівфабрикату з підвищеними еластичними властивостями.

Вплив температури біокаталітичної модифікації напівфабрикату при встановленій витраті реагенту БKM-3 0,2 % його маси на фізико-механічні властивості наведено в таблиці 1.18. З таблиці видно, що жорсткість напівфабрикату додатково пластифікованого реагентом БKM-3 знижується, а його еластичність підвищується за температури 81–85 °C відповідно на 230 % і 35 % порівняно із контрольними зразками. Слід відзначити, що зниження температури пластифікації до 71–75 °C практично не змінює ці показники. Поряд з цим підвищується міцність і розривне подовження напівфабрикату відповідно на 17 % і 23 % (рисунок 1.13).

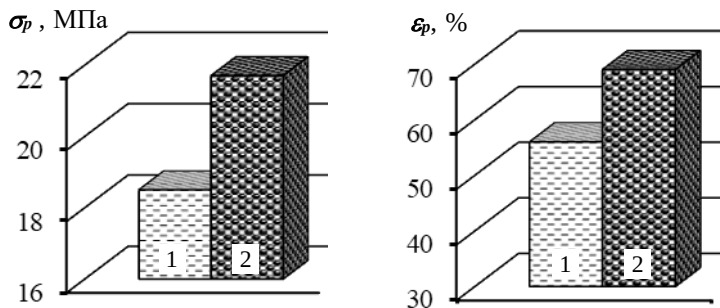
Таблиця 1.18 – Фізико-механічні показники пластифікованого напівфабрикату за різної температури

Температура, °C	Модифікатор	
	Відсутній	БКМ-3
61–65	40,0 / 26,6	24,3 / 32,0
66–70	39,0 / 26,2	23,0 / 33,5
71–75	39,0 / 27,4	20,0 / 34,3
76–80	40,3 / 27,0	19,0 / 34,0
81–85	41,0 / 26,0	17,0 / 35,0

Примітка. Чисельник і знаменник відповідають показникам жорсткості, сН, і відносного подовження при напруженні 9,81 МПа, %.

Ефект додаткової пластифікації напівфабрикату хромового дублення добре проявляється після його додублювання-наповнювання [53]. З цією метою пластифікований напівфабрикат реагентом БKM-3 був оброблений оптимізованим складом SiO₂-композиції. При цьому контрольним варіантом технології при додублюванні-наповнюванні не пластифікованого

напівфабрикату була композиція діючої технології, мас. %: жирувальний реагент trupol RA – 7, полімерний наповнювач relugan D – 2, диспергатор – truproten G – 3, екстракт квебрахо – 6.



Примітка. Напівфабрикат: 1 – без пластифікації, 2 – пластифікований.

Рисунок 1.13 – Вплив пластифікації на міцність і еластичність шкіряного напівфабрикату

Результати визначення хімічного складу, фізико-механічних і технологічних властивостей одержаного шкіряного матеріалу наведені в таблиці 1.19. З наведених даних видно, що додаткова пластифікація напівфабрикату реагентом БКМ-3 і подублювання-наповнювання SiO_2 -композицією характеризується збільшенням вмісту золи і оксиду хрому (III) відповідно на 13,4 % і 7,5 % порівняно з діючою технологією. Водночас отриманий шкіряний матеріал відзначається зменшенням жорсткості та підвищенням відносного подовження при напруженні 9,81 МПа на 25,0 % і 73,0 % відповідно. При цьому пористість збільшується на 12,0 %, а об'ємний вихід шкіри на 5,3 %. Отримані результати свідчать про вищий ступінь орієнтації структурних елементів шкіряного матеріалу при його фіксації після термомеханічного оброблення, що сприяє підвищенню вихода плащі готового матеріала.

Таблиця 1.19 – Фізико-хімічні властивості шкіряного матеріалу хромового дублення

Показник	Технологія	
	дослідна	діюча
Масова частка, %: вологи	14,1	13,9
– голинної речовини	68,1	67,7
– золи	7,6	6,7
– оксиду хрому (III)	4,0	4,3
– РЕОР	6,7	7,4
– органічні зв'язані дубильні речовини	13,9	14,7
Температура зварювання напівфабрикату, °C	113,0	111,0
Об'ємний вихід шкіри, см ³ /100 г ГР	239,0	227
Пористість зразків, %	55,0	49,0
Повітропроникність, см ³ /(см ³ /см ² -год)	249,0	237,0
Межа міцності при розтягуванні, МПа	22,5	21,3
Відносне подовження при 9,81 МПа, %	36,3	21,0
Відносне подовження при розриві, %	60,0	57,0
Жорсткість шкіряного напівфабрикату, сН	21,0	28,0
Вихід шкіряного матеріалу, %	105,1	100,0

Отже, за комплексом фізико-хімічних і технологічних властивостей попередньо пластифікований напівфабрикат біокаталітичним модифікатором і додублений-наповнений SiO₂-композицією переважає шкіряний матеріал отриманий за діючою технологією. Особливо слід відзначити збільшення виходу площі шкіряного матеріалу, що дає змогу ефективно використовувати шкіряну сировину. Біокаталітична технологія виробництва еластичних шкіряних матеріалів може бути використана при пластифікації-наповнюванні шкіряного напівфабрикату безхромового дублення за нижчих температурних режимів його формування.

2 ФАРБУВАННЯ

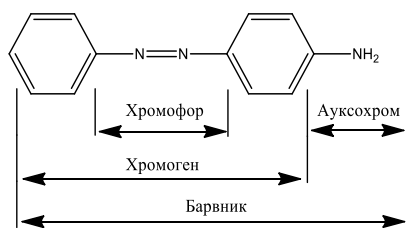
Для зміни зовнішнього виду шкіряного і хутрового напівфабрикату, підвищення товарної вартості готових виробів технологіями виробництва передбачається його фарбування. Колір – одна з якісних характеристик шкіри та хутра, що змінюються під впливом моди. Шляхом фарбування шкіряному та хутровому напівфабрикату надають забарвлення, імітують цінні види хутра, зокрема шкурки кроля фарбують під котик, соболь, норку; виправляють та поліпшують натуральне забарвлення хутра; усувають недоліки природного забарвлення шкурок – плямистість, різнобарвність, матовість. Для цього використовують широкий спектр барвників.

Барвники чи фарбувальні речовини – це органічні сполуки, які надають забарвлення іншим матеріалам і містять у собі носії кольору [25] – хромофори та підсилювачі кольору – ауксохроми, а також безбарвні барвники, що набувають кольору при збільшенні молекулярної маси внаслідок їх взаємодії з іншими сполуками. При цьому безбарвні сполуки є напівпродуктами. Для забарвлення матеріалів застосовують також деякі неорганічні речовини, до складу яких входять перехідні метали, що утворюють комплекси, зокрема хрому, заліза, кобальту та ін. Здатність інтенсивно поглинати і перетворювати енергію світла у видимій ділянці спектра барвники надають матеріалам забарвлення.

Функцію хромофора виконують ненасичені групи – азогрупи $-N=N-$, азинові групи $=N-N=$, іміногрупи $=NH-$, нітро $-NO_2$, нітрузо $-NO$, кетогрупи $=C=O$, тіокетогрупи $=C=S$, етиленові $-CH=CH-$ та інші. До ауксохромів відносяться групи: аміно –

NH_2 , гідрокси $-\text{OH}$, сульфо $-\text{SO}_3\text{H}$, сульфгідратні $-\text{SH}$ та інші. У шкіряно-хутровому виробництві використовують переважно азобарвники, в яких носіями кольору є азогрупи, а також хінонімінові – похідні хіноніміну і хініндімінові – нітрозини, рідше антрахінонові – похідні антрахінону.

Зафарбовані хромофорами сполуки є хромогенами. Це ще не барвники, тому що не мають спорідненості до колагенових або інших волокон, які підлягають фарбуванню. Для перетворення хромогену в барвник в його молекули вводять ауксохроми. Принципову схему барвника можна показати на прикладі азобарвників, до яких належить найбільша кількість барвників майже всіх кольорів:



За сучасною теорією колірності при фарбуванні потрібно враховувати не окремі групи, які відіграють роль кольороносіїв або кольоропідсилювачів, а єдину систему досить довгого ланцюга сполучених подвійних зв'язків з приєднаними до нього електронофільними групами. Існують безбарвні та слабкозабарвлені сполуки яким властива флуоресценція. Такі барвники є люмінофорами або білофорами. Барвники, які не розчиняються у воді – кубові та ін., попередньо переводять у розчинний стан.

Різноманітність сировини, яка використовується для виготовлення барвників, і способів їх синтезу сприяють

збільшенню різновидів та їх асортименту. У зв'язку з цим для ефективного використання барвників спеціалістами в технології виготовлення шкіри та хутра необхідна інформація щодо їх класифікації і номенклатури.

2.1 Класифікація і номенклатура барвників

Залежно від походження барвники поділяють на природні – рослинні, які останнім часом майже не використовуються та синтетичні. Синтетичні барвники мають дві системи класифікації [25] – хімічну і технічну. За хімічною системою класифікації барвники можна поділити на класи, враховуючи хімічну будову, наявність характерних хромофорних груп та способів синтезу. Ця класифікація важлива для спеціалістів, які вивчають і використовують при синтезі властивості та закономірності будови сировини і готової продукції, але малоприматна для спеціалістів-технологів, які використовують барвники безпосередньо для фарбування матеріалів. Для них важливою є технічна класифікація, тобто відношення до волокон різної природи, що потребують забарвлення, розчинність їх та інші фізичні й хімічні властивості. За хімічною класифікацією барвники, що використовуються у шкіряно-хутровому виробництві поділяють на класи:

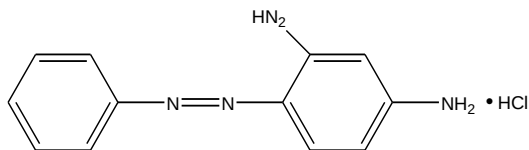
азобарвники – фарбувальні речовини, функцію хромофора в яких виконують азогрупи $-N=N-$. Переважну більшість синтетичних барвників, які використовують в шкіряно-хутровій промисловості, відносять до азобарвників;

хінонімінові барвники – похідні хіноніміну і хінондіміну. До них належать найпоширеніші в шкіряній промисловості нігрозини;

антрахінонові барвники – продукти сульфування діоксиантрахінонів або сульфопохідні амінооксиантрахінонів та імінооксиантрахінонів. Використовують для фарбування напівфабрикату хромового дублення і замші.

Відповідно до технічної класифікації барвники, що застосовують у виробництві шкіри та хутра, поділяють на наступні класи.

Лужні – катіонні барвники, в молекулярній структурі яких є групи лужного характеру – аміногрупи, алкільовані аміногрупи. Ці барвники є солями ароматичних лугів з мінеральними або органічними кислотами $R-NH_2 \cdot HX$ і мають катіонний характер. Як компенсуючий аніон X молекула барвника найчастіше містить хлоридйон. Він мало впливає на фарбувальні властивості барвника, але має важливе значення для його розчинення у воді, зокрема це стосується лужного оранжевого барвника:

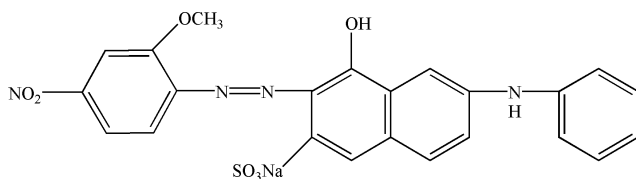


У водних розчинах лужні барвники дисоціюють, утворюючи кольорові катіони. Маючи катіонний характер, вони добре фарбують дерму напівфабрикату танідного дублення, а напівфабрикат хромового дублення, майже не фарбують. Для такого напівфабрикату потрібне додаткове оброблення, під час якого в нього вводяться слабкокислі

функціональні групи – таніди, синтетичні дубителі та полімери. Таке фарбування називають фарбуванням по протравлюванню.

Лужні барвники дають яскраві відтінки, мають добру фарбувальну здатність, але низьку світлостійкість. Інколи їх використовують для поглиблення забарвлення велюрових шкір, але практичне значення їх у шкіряно-хутровій промисловості поступово знижується.

Кислотні барвники. Функцію ауксохрому у цих барвників виконує одна або кілька сульфогруп, що надають їм розчинності. Ці барвники являють собою натрієві солі сульфокислот ароматичного ряду $R-SO_3Na$, добре розчинні у воді, високодисперсні, внаслідок чого легко проникають у товщу напівфабрикату і надають йому рівномірного забарвлення. Із збільшенням кількості сульфогруп у молекулах барвника його розчинність збільшується. В більшості це азобарвники, інші – похідні антрахінону, зокрема кислотний коричневий К:

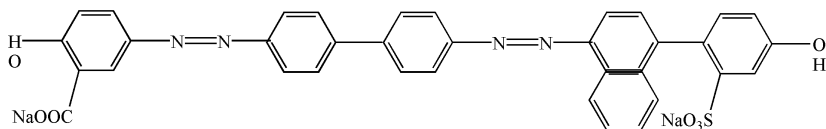


Назва класу барвників пов'язана з переважним їх використанням з мінеральними чи органічними кислотами, тобто в кислому середовищі. Практично, при застосуванні малої кількості барвника кислоти, яка є в напівфабрикаті хромового дублення, достатньо для якісного фарбування, але при дозуванні понад 1,0 % барвника маси струганого напівфабрика-

ту, потрібна додавання кислоти. Слід відзначити, що кислотні антрахінонові барвники поділяють на дві підгрупи: барвники, що фарбують з кислого розчину, і барвники, що фарбують з нейтрального розчину. Відомо також, що кислотні барвники використовують у слабколужному середовищі. Зокрема, при фарбуванні шкірної тканини шубної овчини технологія на початку процесу передбачає рН розчину 8,5–9,3 [25].

За кількістю марок кислотні барвники посідають перше місце серед барвників всіх класів. Маючи високу спорідненість до білкових волокон, кислотні барвники міцно на них фіксуються, особливо в кислому середовищі за рН 4,5–5,0. При цьому вони найповніше поглинаються напівфабрикатом. Забарвлення такими барвниками чисті та яскраві, стійкі до вологих оброблень і мають задовільну світлостійкість. Кислотні барвники випускають всіх кольорів і їх широко використовують для фарбування напівфабрикату хромового дублення, що фарбується безпосередньо. Основні характеристики найважливіших барвників наведені в додатку А.

Прямі барвники. За хімічною природою вони аналогічні кислотним і є натрієвими солями сульфокислот $R-SO_3Na$, але молекулярна маса їх більша, ніж в кислотних. Всі прямі барвники добре розчинні у воді. Вони є менш дисперсними, мають складнішу будову. Із загальної кількості прямих барвників понад 70 % становлять діазобарвники і поліазобарвники, зокрема це стосується прямого коричневого 2ЖХ:



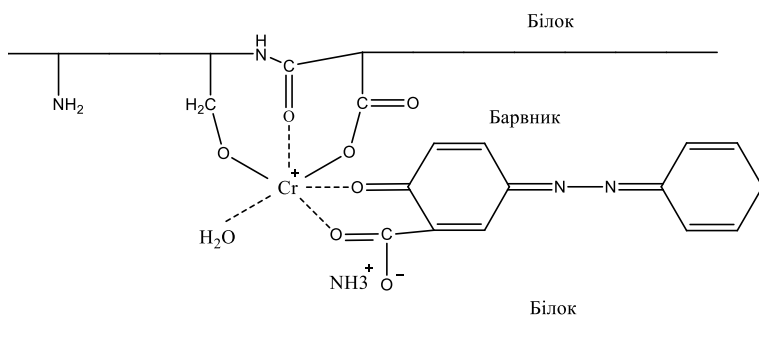
Більшість таких барвників чутлива до жорсткої води і при взаємодії з солями утворюють нерозчинний осад або змінюють відтінок та інтенсивність забарвлення. Прямі барвники, як і кислотні, здатні до дисоціації з утворенням кольорових аніонів, мають високу спорідненість до білкових волокон, однак, велику здатність до асоціації і це зменшує їх дифузію в напівфабрикат. Вони повільніше проникають у товщу дерми, ніж кислотні, але міцніше фіксуються. Прямі барвники добре забарвлюють бавовну і напівфабрикат хромового дублення за рН дерми 5,0–5,5 [25]. При цьому забарвлення шкіряного напівфабрикату рівномірні. Слід відзначити, що більшість таких барвників не забузпечують глибокого забарвлення напівфабрикату (додаток А), водночас неякісно фарбують напівфабрикат танідного дублення. При фарбуванні шубної овчини деякі барвники утворюють малостійкі до тертя забарвлення шкірної тканини, іноді фарбують і волосяний покрив.

Прямі барвники утворюють рівну, насичену поверхню шкіри, але більшість їх чутлива до кислого середовища. При фарбуванні кислого напівфабрикату знижується дисперсність, і барвник не дифундує у його об'єм. Здатність самостійно утворювати насичені забарвлення поверхні сприяє широкому використанню прямих барвників для фарбування напівфабрикату, особливо чорного кольору – прямий чорний 3, прямий чорний С. Найціннішими прямими барвниками є поліазо-барвники, тому такі барвники, завдяки лінійній структурі та

великій кількості активних груп, здатних до утворення міжмолекулярних зв'язків, забезпечуючи міцне і стійке фарбування, ніж барвники з меншими розмірами молекул.

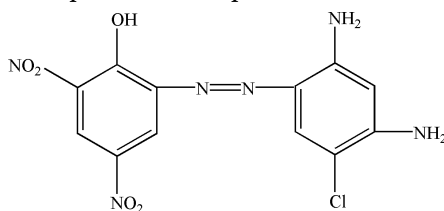
Протравні барвники – розчинні у воді сполуки, які містять замінники, здатні до комплексоутворення з атомами металів, зокрема хрому, міді, заліза та ін. [25]. Фарбування барвниками цього класу проводять після попереднього, наступного або одночасного оброблення напівфабрикату солями металів, переважно дихроматом натрію чи калію. Хром (VI) у кислому середовищі відновлюється на білкових волокнах в хром (III), тому процес протравлювання називають хромуванням, а протравні барвники – хромовими.

Хромові барвники здатні глибоко дифундувати у об'єм дерми і взаємодіяти з білком, утворюючи як йонні зв'язки безпосередньо з волокном, так і координаційні зв'язки барвник–метал–білок. Зв'язок з білковими волокнами здійснюється через атом металу, який утворює комплексну сполуку з барвником і білком. Координаційні основні й побічні зв'язки атому хрому з групами білка і барвника показані на схемі відповідно суцільними і пунктирними лініями:



Внаслідок комплексоутворення барвник втрачає розчинність і міцно зв'язується з білком, що забезпечує високу стійкість забарвленого матеріалу до сухого і мокрого тертя. Разом з тим, під час оброблення сполуками хрому (III) відбувається подублювання напівфабрикату, що надає йому порівняно високої наповненості.

До класу хромових барвників відносяться азобарвники, антрахінонові, однохромові та ін. Залежно від структури, призначення та способів використання групу хромових барвників складають протравні барвники для хутра і однохромові². Більшість хромових барвників відносяться до азобарвників. Для фарбування з одночасним хромуванням можна використовувати тільки барвники, що містять комплексоутворювальні замітники в орто-положенні до азогрупи. Такі барвники називаються однохромовими, зокрема це стосується однохромового коричневого:



За механізмом комплексоутворення з хромом однохромові барвники не відрізняються від хромових. Але комплексоутворення з участю однохромових барвників відбувається

²У зв'язку з цим утворюються їх торгові назви: хромовий коричневий 2К для хутра, хромовий зелений для хутра, хромовий темно-синій для хутра або однохромовий коричневий 3, однохромовий маслиновий Ж та інші.

повільніше, а їх спорідненість до білкових волокон вища, ніж у хромових барвників, тому комплексні сполуки не утворюються в фарбувальному розчині й не випадають в осад. Вибірання білковими волокнами однохромових барвників з розчину випереджає комплексоутворення їх з металом. При цьому комплексні сполуки утворюються на білкових волокнах.

Загальним для хромових барвників є можливість одночасного використання їх в композиції для одержання різних відтінків забарвлення при високій спорідненості барвників до волосяного покриву, ефективному їх поглинанню із розчину за рН 4,0–4,5. Однохромові барвники за своєю будовою мало відрізняються від хромових, але в них занижені кислотні властивості при відсутності сульфогрупи, або наявності тільки однієї в їх молекулах. У зв'язку з цим їх можна використовувати для фарбування волосяного покриву в слабкокислих чи нейтральних розчинах.

На ступінь поглинання барвників та відтінок забарвлення значно впливають умови фарбування. Тому при використанні протравних барвників важливо отримати колір, який би відповідав заданому зразку. Крім того, процес фарбування трудомісткий, вимагає порівняно високої температури – понад 60 °С, тому температура зварювання напівфабрикату має бути не нижче 90 °С. Це обмежує використання цих барвників для фарбування багатьох видів хутрового напівфабрикату. Фарбування хутра ускладнене і остювий волос шкірок не забарвлюється. Практичне значення цих барвників значно зменшилося з появою металовмісних барвників.

Металовмісні барвники – це комплексні сполуки барвників, які містять у молекулі атом металу – хром (III), залізо (III),

кобальт (III) та ін., тому їх ще називають металокомплексними. Залежно від кількості молекул барвника, що припадають на один атом металу, їх поділяють за складом 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. Найбільшого практичного значення набули металовмісні барвники на основі азобарвників. Такі барвники складу 1 : 1 мають у молекулі одну чи дві сульфогрупи, що надає їм високої розчинності у воді й вони належать до сильноокислотних барвників. Тому фарбування білкових волокон відбувається в кислому середовищі³ за рН 4,0–4,5. Ці барвники добре комбінуються між собою і утворюють широку гаму відтінків. Барвники 1 : 2 мають у молекулі метилсульфонільні SO_2CH_3 і сульфамідні SO_2NH_2 групи, а деякі й сульфогрупи, тому можуть фарбувати волокна в слабкокислому або нейтральному середовищах⁴. Барвники 2 : 3 є сумішшю барвників 1 : 1 та 1 : 2.

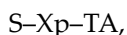
Металовмісні барвники – універсальні, тому що ними можна фарбувати напівфабрикат різного способу дублення: хромового, танідного, комбінованого та ін. У хутровому виробництві їх використовують для фарбування шкірної тканини і волосяного покриву; при більш простому способі фарбування вони зберігають всі позитивні властивості протравних барвників, дають стійкі забарвлення до дії світла та різних хімічних впливів порівняно з аналогічними металоневмісними барвниками. За чистотою та яскравістю забарвлення металовмісні барвники перевищують протравні. Широка кольорова

³У зв'язку з цим барвники мають такі торгові назви: кислотний чорний 3М, кислотний синій 23М, кислотний червоний 4ЖМ, кислотний синій КМШ, кислотний коричневий МШ та ін.

⁴Щоб відрізнити їх, у торгових назвах додають індекс Н, зокрема кислотний червоний НЖМ.

гама, висока якість забарвлення і технологічність роблять металовмісні барвники одним з найперспективніших класів фарбувальних сполук для шкіряного та хутрового напівфабрикатів.

Активні барвники – містять атоми або групи атомів, здатні реагувати з функціональними групами білка з утворенням міцних ковалентних зв'язків. Загальна формула цих барвників

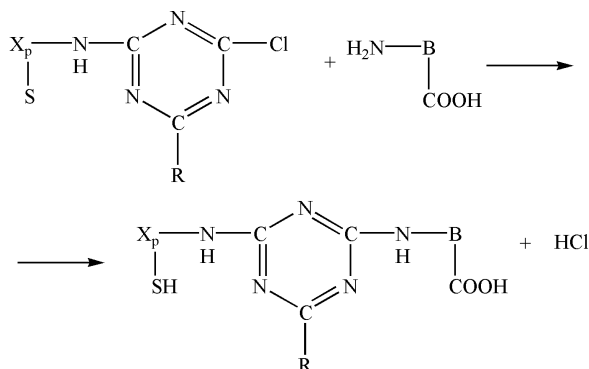


де S – групи, які надають їм розчинності у воді – сульфо-, карбоксильні, сульфоестерні та інші групи;

Xp – хромофорна частина молекули;

ТА – реакційноздатна група, в якій Т – носій активної групи, А – активний атом, здатний легко відокремлюватись від молекули при взаємодії барвника з білком.

Можлива взаємодія триазинового барвника з білком наведена на схемі:



У даному випадку носієм активності є атоми Cl, які взаємодіють з функціональними групами білка В. Активні барвники відрізняються природою реакційноздатних груп та їх кількістю. Найважливішими активними барвниками є триа-

зинові, в яких реакційноздатними групами є один або два рухомих атома хлору або бром у піридинових кільцях.

Майже всі активні барвники мають властивості, що відрізняють їх від інших класів: утворюють яскравий і чистий колір, добре розчиняються у воді, технологічно прості та універсальні, хоча залежно від їх природи потребують різних прийомів і способів використання. Застосування цих барвників сприяє проведенню процесу вичинювання, фарбування і оздоблювання волосяного покриву хутрових овчин та інших хутрових шкур за безперервним методом. Висока спорідненість барвників з білком може утруднювати вирівнювання забарвлення.

Дисперсні барвники відносяться до нейонних, тому що в їх молекулах відсутні сульфокарбоксильні та інші групи, які надавали б їм змоги дисоціювати у воді. Але в складі їх молекул є групи, які сприяють їхньому диспергуванню у воді – алкіловані ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$) і особливо оксиалкіловані ($\text{NHCH}_2\text{--CH}_2\text{--OH}$, тощо). Тому для фарбування їх застосовують у виді водних дисперсій. Для підвищення стійкості утворених дисперсій у реакційні середовища додавають ПАР.

Дисперсні барвники належать до різних хімічних класів – азобарвників, антрахінонових, хінонімінових. Розміри молекул барвників незначні: в азобарвниках є одна азогрупа (рідко дві), в похідних бензолу і антрахінону міститься не більше ніж одна молекула вихідної сполуки.

Дисперсні барвники поділяють на звичайні, діазотовані – в молекулах є вільні аміногрупи; активні й металовмісні складу 1 : 2 – використовують для фарбування хутра та шкіри. За будовою вони близькі до кислотних металовмісних барвників комплексу 1 : 2, але не містять гідрофільних груп.

Випускають їх у виді порошків, що мають 15–50 % фарбувальної речовини, диспергатор і ПАР, а також як вискодисперсні пасти з 10–20 % фарбувальної речовини, диспергатором, ПАР, водою та антифризом⁵. Таким пастам характерний високий ступінь дисперсності частинок, 85 % яких мають розмір менше ніж 0,5–2,0 мкм, і утворюють забарвлення глибокого кольору, стійке до впливу світла, сухого тертя і термомеханічних оброблень.

Кубові барвники – пігменти, нерозчинні у слабких лугах і кислотах, які при відновлюванні в лужному середовищі переходять у розчинний стан – сіль лейкосполуки або кубозолі⁶. Під час фарбування лейкосполуки поглинаються волокном і при окисненні киснем повітря легко переходять безпосередньо на волокні в початкову нерозчинну у воді сполуку. За хімічною будовою кубові барвники класифікуються на індигоїдні – індиго, бром індиго; тіоіндигоїдні та поліциклічні, що є похідними, в основному, антрахінону.

Кубові барвники можуть використовуватись для фарбування велюрових і галантерейних шкір, тобто можуть застосовуватись барвники, здатні відтворюватися в м'яких умовах – за низької температури та невисокої лужності. Такого самого типу барвники можна використовувати для фарбування хутра – це переважно індигоїдні барвники у виді спеціальних

⁵Інгредієнт, що запобігає замерзання.

⁶Водорозчинні солі сірчано-кислих естерів лейкосполук кубових барвників. Процес переходу цих барвників у розчинний стан раніше проводили в чанах кубічної форми. Тепер у техніці фарбування кубом називають лужний розчин лейкосполуки.

паст або порошків. Для того щоб пасти не висихали і не перемерзали за низьких температур, в них вводять гліцерин і, як антисептик, саліцилову кислоту.

Для фарбування хутра найчастіше використовують тіюіндиго чорний і тіюіндиго кубовий червоно-коричневий Ж, які можна комбінувати з іншими кубовими барвниками, а також з окиснювальними барвниками, що дозволяє одержувати різноманітні імітації хутра⁷. Кубові барвники утворюють, в основному, яскраві забарвлення, стійкі до різних фізико-хімічних впливів – світла, води, підвищених температур.

Окиснювальні барвники – майже безбарвні⁸, відносно прості за будовою органічні сполуки, які є похідними бензолу (додаток Б) – ароматичні аміни, амінофеноли і утворюють забарвлені сполуки за участю оксибензолу при окисненні безпосередньо на волокні. Раніше їх називали оксидаційними, урзолами, хутровими барвниками. Окиснювальні барвники здатні легко окиснюватись, переважно пероксидом водню, з утворенням продуктів хіноїдної структури. Подальша їх конденсація з фенолами – пірокатехін, резорцин і пірогалол утворює сполуки, що мають інтенсивне забарвлення. Такі феноли при окисненні здатні вступати в реакцію з іншими ароматичними сполуками – в основному з ароматичними амінами, забезпечує утворення інтенсивно забарвлених продуктів окиснення.

⁷Зокрема, спочатку фарбують волосяний покрив кубовими барвниками методом занурювання, а потім на його кінчики фарборозпилювачем наносять розчин окиснювального барвника.

⁸Не мають хромофорної групи.

Для розширення гами кольорів і відтінків використовують фарбувальні композиції, що включають одночасно кілька окиснювальних барвників, один з яких є основним – надає матеріалу насиченого кольору, а решта – для підфарбовування. Окиснювальні барвники фарбують волосяний покрив після протравлювання – найчастіше хромового, в слабколужному середовищі (рН 8–9) за температури близько 30 °С. При цьому колір і відтінки змінюються залежно від рН середовища. Зокрема, жовтий А для хутра в лужному середовищі має зеленувато-коричневий колір, в кислому – червоно-коричневий. За допомогою окиснювальних барвників можна отримати забарвлення, характерні для природного волосяного покриву хутрових шкурок, а також інтенсивні чорні, коричневі та жовті кольори. Але при фарбуванні окиснювальними барвниками погіршуються пластичні властивості шкірної тканини хутра і зменшується вихід їх площі. Для запобігання цього використовують намазний метод фарбування волосяного покриву хутрового напівфабрикату.

Білофори – оптичні вибілювачі. Як білофори найчастіше застосовують різні похідні стильбену (симетричного дифенілетилenu), піразоліну та деякі інші. Це своєрідний клас білих барвників, які застосовують для підсилення ступеня білизни незабарвлених матеріалів. Оптичні вибілювачі є безбарвними або блідно-жовтого кольору кристалічними порошками, добре розчинними у воді. Їх використовують у хутровому виробництві для видалення жовтизни на непігментованому волосяному покриві та при виготовленні білих шкір. Вибілювання виконують як і звичайне фарбування. Ефект вибілювання збільшується з підвищенням витрати оптичного вибілювача до

1–2 % маси оброблюваного напівфабрикату. Подальше збільшення концентрації оптичного вибілювача може зменшити білизну поверхні через утворення продуктів полімеризації.

Фарбувальні дубителі. Крім фарбувальних властивостей ця група барвників дозволяє одночасно додублювати, наповнювати і жирувати шкіряний напівфабрикат та шкірну тканину хутра. Такі барвники надають забарвленню напівфабриката підвищеної стійкості до дії світла, вологих оброблень, хімічного чищення і тертя. Дифузійна здатність барвника досить висока. При цьому забарвлення волосяного покриття практично відсутнє. Кольорову гаму барвників можна розширити шляхом введення в їх молекули спряжених подвійних зв'язків – носіїв кольору.

Номенклатура барвників також враховує технічні властивості, у тому числі колір, в деяких випадках відтінок, призначення та способи використання. Технічні властивості барвника у його назві позначено першим словом. Зокрема: лужний, кислотний, протравний тощо. Другим словом позначено колір барвника: блакитний, жовтий, сірий, коричневий, оранжевий, тощо. Для повної характеристики кольору барвника у деяких випадках перед його назвою ставлять допоміжне слово, яке уточнює відтінок: глибоко-, світло-, темно-, чисто-, яскраво- (чисто-голубий, яскраво-оранжевий і т. д.).

За останні роки підприємства, які випускають барвники, значно спростили торгові назви своїх барвників. При цьому видучені слова «яскраво», «темно» та ін., зменшено кількість літерних позначень. Інколи в назвах барвників третє слово чи

приставка до другого слова вказує на призначення барвника – для хутра, для шкіри і т. д.

Відтінок барвника, крім окиснювальних барвників для хутра, позначається після назви кольору літерами: Ж – жовтуватий, З – зеленуватий, С – синюватий, О – основний відтінок даного кольору. Літерою Ч позначено червонуватий відтінок. На різковиражений відтінок вказують цифри, які ставлять перед літерами, зокрема 2Ч, 4С, тощо.

Крім літер, які означають відтінок, можуть бути інші літери, які вказують на окремі властивості барвників, способи їх викорискання, тощо: Х – для прямих барвників, стійкість забарвлення яких може бути підвищена сполуками хрому, а у випадку активних і кубових – фарбування може проводитись так званим «холодним» способом; М – в назвах кислотних, прямих і дисперсних барвників означає, що вони є металомісними; Н – фарбує з нейтрального розчину; Ш – в назвах прямих барвників – для фарбування шубної овчини, в активних, кубових і білофорах – для фарбування вовни; Д – барвник високодисперсний.

Отже, відомості щодо інформації про класифікацію і номенклатуру барвників доповнюють одна одну.

2.2 Взаємодія барвників з білковими волокнами

Фарбування являє собою складний процес поглинання барвників волокнистим матеріалом з водних розчинів, в яких гідрофільні волокна, такі, як білкові, набухають. Це забезпечує розкриття внутрішньої білкової структури, тобто відстані між макромолекулярними ланцюжками збільшуються від 100 нм

до 140–160 нм. Після дублення ці відстані майже не змінюються, оскільки колагенові волокна містять у собі гідрофобні фрагменти, які не прореагували з дубителем. Дублення, звичайно, порушує деяку упорядкованість структури колагенових пучків і волокон, що ускладнює процес фарбування дубленого напівфабрикату порівняно з фарбуванням ізольованих білкових волокон. Шляхами дифузії частинок барвника можуть бути пори більше ніж 60 нм. У розчині барвник існує у виді окремих молекул та їх агрегатів, що складаються з трьох і більше молекул. Чим більші розміри агрегатів барвників, тим менша ймовірність їх проникнення в об'єм білкових волокон. У розчинах барвників за певних умов існує рівновага між кількістю мономолекулярних частинок барвника та їх агрегатами. Якість фарбувального розчину тим вища, чим більше це співвідношення.

Процес фарбування напівфабрикату умовно можна поділити на чотири стадії:

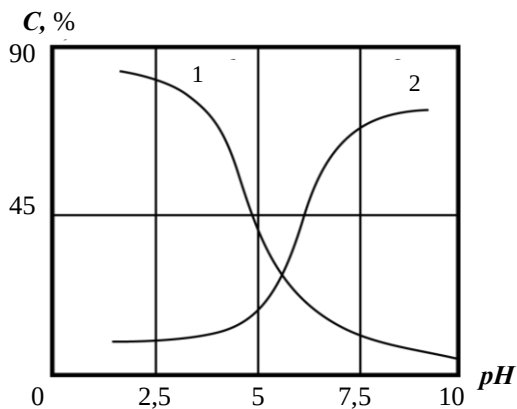
- дифузія барвника з розчину до поверхні волокнистого матеріалу (зовнішня дифузія);
- сорбція барвника поверхнею волокон;
- дифузія барвника в об'єм волокон (внутрішня дифузія);
- фіксація або закріплення барвника на волокнах.

Зовнішня дифузія барвників відбувається після заповнення їх розчином пор і капілярів напівфабрикату, по яких молекули барвника досягають центрів реагування. Ця стадія процесу значною мірою зумовлена наявністю в молекулах фарбувальних сполук ауксохромних груп і, в першу чергу, сульфогруп, які надають барвникам розчинності у воді та спорідненості до волокнистої структури напівфабрикату. При дисоціації таких

груп у воді молекула барвника набуває від'ємного заряду. При цьому між барвником і волокнами напівфабрикату виникають сили електростатичного відштовхування, які певною мірою знижують ступінь дифузії барвників. Але при зниженні заряду напівфабрикату чи зміні його на позитивний, утворюється граничний шар барвника вищої концентрації. При перемішуванні реакційної системи зовнішня дифузія прискорюється внаслідок руйнування граничного шару і вирівнювання концентрації барвника у робочому об'ємі.

Сорбція барвника поверхнею білкових волокон є результатом взаємодії сил електричної природи. Для того, щоб частинка барвника могла прореагувати з волокном, вона повинна подолати своєрідний потенціальний бар'єр, який створюється дією сил електростатичного відштовхування і взаємного притягання. Перші розповсюджуються на відстань близько 10 нм від від'ємно зарядженої поверхні. Сили ж взаємного притягання аніонів барвників і відповідних фрагментів або функціональних груп волокна починають впливати тільки в момент зближення речовин, що реагують, на відстань до 0,2–0,5 нм. Враховуючи таке співвідношення сил притягання й відштовхування, для ефективного перебігу процесу сорбції барвника волокном необхідно екранувати вплив сил електростатичного відштовхування. Для цього відповідним чином змінюють рН фарбувального розчину або додають до нього нейтральний електроліт. Кислотність середовища і кількість електроліту необхідно регулювати, оскільки частинки барвника, що позбавлені заряду, легко асоціюють в агрегати, не здатні безпосередньо брати участь у процесі фарбування.

Барвники аніонної природи сорбуються білковими волокнами в значних кількостях при значенні кислотності середовища – нижче від ізоелектричної точки білкових волокон, що відповідає рН 5 (рисунок 2.1) [25]. Це відбувається



Примітка. Барвник: 1 – аніонного типу; 2 – катіонний.

Рисунок 2.1 – Залежність сорбції барвника білковими волокнами від рН розчину

в середовищі, коли потенціальний бар'єр на границі волокно-розчин стрімко знижується і частинки барвника аніонного типу можуть наближатися до поверхні волокон, що відповідає відстаням, на яких вже починають діяти сили взаємного притягання і барвник поглинається напівфабрикатом. При підвищенні кислотності фарбувального розчину білкові волокна набувають позитивного заряду і сорбують барвник аніонного типу у великій кількості. Максимум сорбування більшості барвників колагеном досягається при рН 1,3–1,8. За цих умов карбоксильні групи колагена перебувають у нейонізованому стані й позитивний заряд його волокон набуває найвищого значення. Можна було б сподіватися, що така

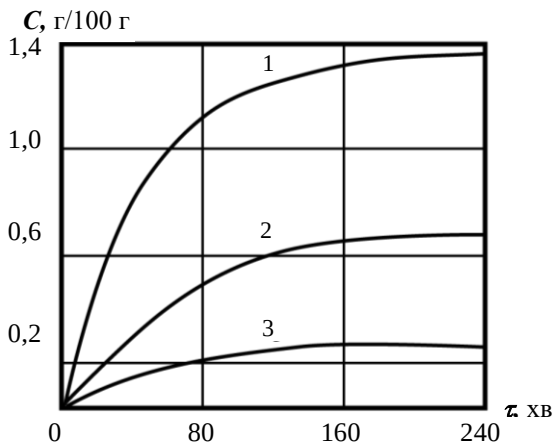
96

залежність сорбції від кислотності середовища характерна і для прямих барвників, однак вони дуже чутливі до зниження рН й випадають в осад при порівняно невисокій кислотності фарбувального розчину. У зв'язку з цим прямі барвники для фарбування напівфабрикату використовують у слабкокислому або нейтральному середовищі.

Катіонні барвники сорбуються білковими волокнами за рН фарбувального розчину, вищого від його ізоелектричної точки. Підвищення лужності середовища для більшості катіонних барвників неприпустимо, тому що вони при цьому переходять у нерозчинні лути.

Сорбції барвників волокном при їх концентраціях, що застосовуються на практиці, може сприяти хлорид натрію і тривалість процесу фарбування, як це видно з модельної системи барвник-целюлоза при сорбції прямого барвника (рисунк 2.2) [25]. У присутності хлориду натрію потенціальний бар'єр стрімко знижується і аніони барвника сорбуються волокном. При цьому потрапляючи на волокно, барвник підвищує його від'ємний заряд і тим самим стримує подальшу сорбцію. Для запобігання цього небажаного явища сорбція аніонів барвника повинна супроводжуватися поглинанням еквівалентної кількості протийонів, тобто катіонів натрію, що компенсують від'ємний заряд барвника. Тому за підвищення концентрації хлориду натрію в розчині збільшується кількість барвника, що сорбується волокном. Отже, компенсуючі йони стають частиною фарбувальної системи і без них ця система не може активно функціонувати. На практиці при фарбуванні шкіри застосовують такі

концентрації барвників й нейтральних солей, які сприяють повному вибиранню барвників із розчину.



Примітка. Хлорид натрію в розчині, %: 1 – 1,2; 2 – 0,5; 3 – 0,2.

Рисунок 2.2 – Залежність сорбції барвника волокнами целюлози від тривалості фарбування і концентрації

Ефективна сорбція барвників напівфабрикатом зумовлює рівномірності його забарвлення, у тому числі й волосяного покриву. Рівномірно фарбованим вважається такий шкіряний напівфабрикат або хутрова шкурка, колір всіх топографічних ділянок якої є однаковим. Нерівномірність забарвлення шкір, звичайно, є наслідком неоднакової сорбції барвників топографічними ділянками через різну їх щільність, недостатнє перемішування фарбувального розчину, швидку зміну його температури, властивостей самого барвника, недостатнього очищення лицьової поверхні напівфабрикату від бруду, наявності жирових плям на його поверхні,

використання жорсткої води, тощо, через що барвники коагулюють і можуть випасти в осад.

Інгредієнти суміші барвників повинні однаково сорбуватися топографічними ділянками напівфабрикату. Особливо важливо отримати однорідне забарвлення поверхні напівфабрикату на початку фарбування, тому що початкова нерівномірність забарвлення зберігається в готовій продукції. Для цього фарбування взагалі треба проводити за порівняно низької температури з підвищенням її до кінця процесу. Регулюванням рН фарбувального розчину можна знижувати спорідненість барвників до волокна на початковій стадії фарбування. Початкове значення рН розчину встановлюється залежно від природи барвника. Його слід знижувати зі зменшенням спорідненості барвника до волокна. На практиці рН регулюють додаванням до фарбувального розчину кислоти або солей амонію, які поступово виділяють кислоту в розчин.

Рівномірність забарвлення можна регулювати веденням у фарбувальний розчин допоміжних речовин, так званих вирівнювачів, механізм дії яких полягає у тому, що їх молекули сорбуються поверхнею білкових волокон і сповільнюють сорбцію молекул барвника волокном, забезпечуючи рівномірність забарвлення. Як вирівнювачі, звичайно, застосовують ПАР, які сприяють швидкому й повному змочуванню волокон фарбувальним розчином. Вибір ПАР залежить від виду напівфабрикату та природи барвника. Найефективнішими вирівнювачами є нейоногенні ПАР, вирівнююча дія яких зводиться до сповільнення вибирання барвників напівфабрикатом внаслідок укрупнення їх частинок,

утворення агрегатів, зовнішня дифузія й швидкість сорбування яких знижуються. В агрегованих частинках барвника більша частина когезійних сил є насиченими і тому їх спорідненість до напівфабрикату є незначною.

Дублений напівфабрикат при дії ПАР змінює свій рН. Аніоноактивні речовини можуть знизити рН напівфабрикату, що відповідає зміщенню ізоелектричної точки з 7 до 5. Завдяки цьому за постійного рН фарбувального розчину зменшується спорідненість напівфабрикату до барвників.

Вибір допоміжних речовин (таких, як ПАР) зумовлений природою волокна і барвника. Так, аніоноактивні речовини вирівнюючу дію виявляють при фарбуванні аніонними барвниками, а катіоноактивні – при фарбуванні катіонними барвниками. Ефект вирівнювання забарвлення хромового напівфабрикату може бути отриманий за допомогою аніонів, які не мають спорідненості до волокон, але здатні до координації з атомом хрому. Вирівнювання забарвлення напівфабрикату танідного дублення при фарбуванні катіонними барвниками досягається попереднім обробленням катіонами, які утворюють важкорозчинні сполуки з танідами.

Внутрішня дифузія барвників у водних розчинах проходить повільніше, ніж зовнішня, оскільки їй перешкоджає просторова решітка молекул білка, а також хімічна взаємодія між барвником й волокнами. При фарбуванні у водних розчинах, що добре перемішуються, барвники сорбуються білковими волокнами значно швидше, ніж дифундують в його об'єм. Сорбцію барвників волокнами можна розглядати як процес, що відбувається швидко, тому барвники на початковій

стадії фарбування розподіляються в структурі білкових волокон переважно нерівномірно. При цьому їх концентрація є найбільшою на поверхні волокон.

Дифузія барвників у об'єм волокнистої структури є визначальною стадією процесу фарбування. Для прискорення внутрішньої дифузії та досягнення ефекту наскрізної дифузії – профарбовуванню напівфабрикату, використовують барвники невисокої молекулярної маси, що позначається на якості фарбування. При цьому насиченість тону поверхні напівфабрикату знижується. Для підвищення внутрішньої дифузії і якості забарвлення напівфабрикату рекомендуються допоміжні реагенти. Зокрема трупон AP і трупофікс IS компанії Trumpler (Німеччина) [14]. Реагент трупон AP отриманий на основі етоксильованих амінів жирного ряду з вмістом активної речовини ~50 %, рН 10 % емульсії ~6. Він прискорює дифузію барвника і забезпечує рівномірність забарвлення. При цьому набуває від'ємного заряду у лужному й позитивного – у кислому середовищі. Трупофікс IS є катіонним полімерним матеріалом, проявляє стійкість до жорсткої води, розчинів оцтової кислоти, звичайних солей і сульфату натрію, а також до слабких лугів. Він містить активної речовини ~37 % і має рН 10 % емульсії ~3,5. Цей реагент значно підвищує спорідненість додубленого сполуками хрому напівфабрикату до аніонних барвників і, тим самим, підвищує яскравість й інтенсивність забарвлення. Трупофікс IS підвищує стійкість аніонних барвників до мокрого тертя на шкірах хромового дублення і шкірах додублених сполуками хрому. Відповідно суттєво підвищується стійкість шкіри до прання і дії поту.

На ефективність внутрішньої дифузії суттєво впливає розмір частинок барвника [25]. Це можна спостерігати на дослідженні модельної системи барвник-желатин (рисунк 2.3). За один і той самий проміжок часу – 24 год барвник вищої дисперсності з діаметром частинок 0,8 нм дифундує в 40 %-й гель желатину за температури 20 °С у два рази більшу глибину порівняно з барвником діаметр частинок якого у 2,5 рази більший. При цьому дифузія барвника відсутня при розмірі частинок барвника 3,4 нм. Дифузія в гель желатину розчину барвника з високою молекулярною масою залежить також і від взаємодії його частинок з білковою структурою гелю. Чим більша кількість дифундуючої речовини фіксується структурою гелю, тим в більшій мірі сповільнюється дифузія.

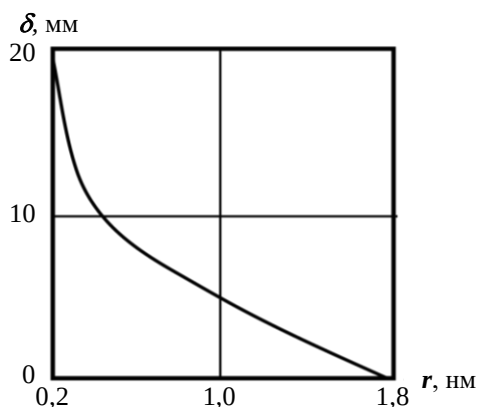


Рисунок 2.3 – Залежність глибини дифузії частинок барвника в гель желатину від їх радіуса

Дослідженнями дифузії барвників у напівфабрикат встановлено, що дифузійна здатність барвника визначається спорідненістю між його йонами та волокном. Чим більші сили,

що зв'язують барвник з білковим волокном, тим в меншій мірі барвник може дифундувати у об'єм дерми. При цьому барвники з близькими молекулярними масами, які відрізняються безперервністю подвійних зв'язків у молекулах, мають більшу спорідненість до білкових волокон і проникають повільніше у дерму, ніж барвники з перервними подвійними зв'язками і, відповідно, з меншою спорідненістю до білкових волокон. Так, дифузія другого типу барвників є у три рази вищою порівняно з барвниками, що мають безперервні подвійні зв'язки.

Барвники аніонного типу ефективніше проникають у напівфабрикат хромового дублення з концентрованих розчинів, ніж з розбавлених (рисунок 2.4) [25]. Це пояснюється тим, що за високої концентрації насичуються зв'язки молекул барвника в агрегованих частинках, внаслідок чого зменшується їх взаємодія з дубленим напівфабрикатом.

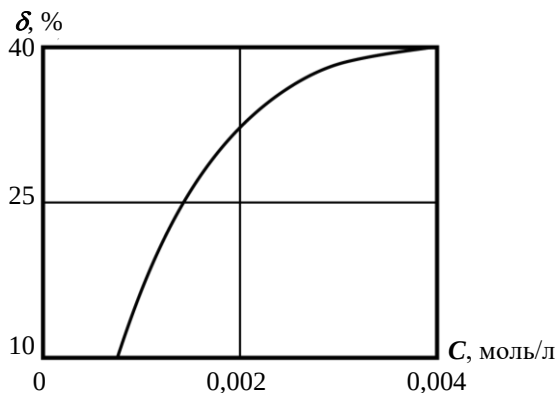


Рисунок 2.4 – Залежність глибини дифузії барвників аніонного типу в голину від концентрації їх розчинів

На внутрішню дифузію значно впливають: склад барвника, його дисоціація у водному розчині, концентрація, температура розчину, додавання допоміжних речовин. Для прискорення дифузії барвника в структуру напівфабрикату необхідно знижувати температуру фарбувального розчину, через що суттєво знижується спорідненість барвника до волокна і його молекули набувають більшої кінетичної енергії. Так, при фарбуванні шубної овчини активними барвниками встановлено, що з підвищенням температури фарбувального розчину на 20 °С дифузія барвника зменшується у два рази. При окиснювальному фарбуванні хутра на глибину профарбування волосу впливає ступінь його протравлювання. У перехромова-ного волосяного покриву продукти окиснення використаних барвників локалізуються у зовнішньому шарі волосу, що веде до недостатнього його профарбування.

Внутрішню дифузію аніонних барвників прискорюють аніоноактивні речовини: ПАР, синтетичні й рослинні дубителі. Катионоактивні сполуки прискорюють дифузію барвників. Механізм прискорення дифузії барвників дією ПАР зводиться до того, що молекули ПАР сорбуються на волокнах і тим самим знижують сорбцію молекул барвника.

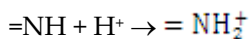
Фіксація барвника на волокнах є ознакою ефективного фарбування. При цьому барвник не може бути видаленим під час промивання водою. Інакше процес фарбування не можна вважати завершеним.

Природа взаємодії барвника з волокном визначає, в основному, міцність зв'язування барвника з напівфабрикатом. Цей процес досить складний, оскільки барвник взаємодіє не з

104

ізолюваними волокнами, а з комплексами колагену або кератину та зв'язаного з ними дубителя. Реакційна здатність дублених волокон по відношенню до барвника зміниться через те, що молекули дубителя одночасно можуть реагувати з кількома функціональними групами макромолекулярного ланцюжка білка, утворюючи між ними додаткові зв'язки. Проте, в напівфабрикаті є активні групи, які не реагували з дубителем і можуть вільно взаємодіяти з молекулами барвника, утворюючи при цьому зв'язки різних видів.

Частинки барвників фіксуються на волокнах внаслідок певних сил взаємодії. Підтвердженням утворення при фарбуванні міжмолекулярних зв'язків барвників із білковими дубленими волокнами може бути виділення енергії при їх взаємодії. Довгий час вважали, що зв'язування фарбуючих аніонів й катіонів з білковими волокнами ґрунтується на йонній реакції. Аніони барвників можуть зв'язуватись як вільними аміногрупами білка, так і іншими групами. Зокрема, за низького значення рН фарбувального розчину можлива сорбція барвників пептидними групами білкових волокон. У присутності сильних кислот вторинні аміногрупи пептидних груп йонізуються



і стають центрами взаємодії аніонів молекул барвників.

Зв'язування барвника з хромовим напівфабрикатом збільшується зі збільшенням присутніх в частинках барвника груп-акцепторів електронів. Чим вищий вміст оксиду хрому в шкіряному напівфабрикаті, тим більшу кількість барвника

аніонного типу він зв'язує (рисунок 2.5). У хромовому напівфабрикаті є гідрофобні ділянки великої довжини, на яких може сорбуватися барвник. Ймовірно вважати, що барвник зв'язується з білковими волокнами за допомогою різних зв'язків, але частка участі цих зв'язків неоднакова і залежить від виду дублення напівфабрикату та класу барвника. Під час фарбування шкіряного і хутрового напівфабрикату між активними групами барвника і дубленими білковими волокнами можуть утворюватися ковалентні, координаційні, йонні, водневі та фізичні зв'язки.

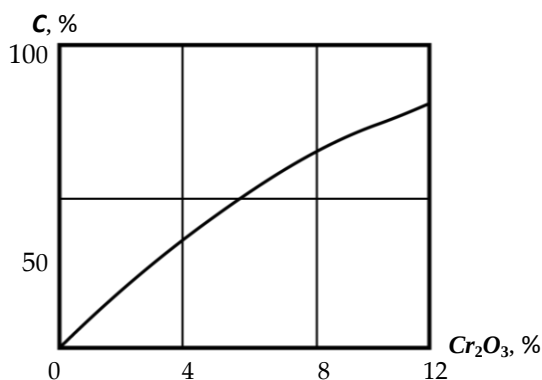


Рисунок 2.5 – Залежність кількості зв'язаного барвника від вмісту оксиду хрому в шкіряному напівфабрикаті

Характерною особливістю ковалентних зв'язків є те, що задіяні атоми ділять між собою одну чи більше спільних пар електронів, які й спричиняють їх взаємне притягування. Такі зв'язки можуть виникнути між атомами, що знаходяться на відстані 2–7 нм, енергія їх взаємодії досягає 418 кДж/моль. Ковалентні зв'язки утворюються між активними, лужними та іншими барвниками і активними групами як дублених так і

недублених білкових волокон. Зокрема, атоми хлору активного барвника здатні взаємодіяти з аміногрупами чи іміногрупами білка. Дуже міцним є фарбування напівфабрикату танідного дублення лужними барвниками. В даному випадку ковалентні зв'язки утворюються між аміногрупами барвника й фенольними групами танідів, фіксованих колагеном.

Координаційні зв'язки чи донорно-акцепторні утворюються внаслідок неподільної електронної пари одного із взаємодіючих атомів з іншими частинками, які мають на зовнішньому енергетичному рівні вільну орбіталь. Вони можуть виникати між атомами, розташованими на відстані, не більше ніж 5 нм, при фарбуванні барвниками аніонного типу, протравними й металовмісними. При цьому функціональні групи аніонних і протравних барвників входять у внутрішню сферу хрому, зв'язаного з білком. При застосуванні металовмісних барвників функціональні групи колагену ($-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_3^+$, тощо) утворюють комплексні сполуки з металом, зокрема хромом (Ш), що є в барвнику. Енергія цих зв'язків така сама, як і при утворенні ковалентних зв'язків. Координаційно зв'язані барвники надають забарвленню водостійкості.

Йонні зв'язки утворюються внаслідок притягання зарядженими йонами барвника і функціональними групами дублених білкових волокон, розташованими на відстані близько 1000 нм. Такі зв'язки, звичайно, нестійкі до вологи і сильно зміцнюються при її видаленні. Хромовий напівфабрикат зв'язує велику кількість барвників аніонного типу за рН нижче ізоелектричної точки білка. Під час взаємодії катіонних

барвників з напівфабрикатом за рН, вище ізоелектричної точки білка, утворюються йонні зв'язки.

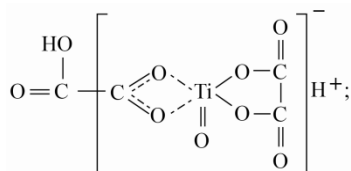
Водневі зв'язки утворюються між атомом водню з сильно електронегативними атомами – O, N, Cl, S тощо, розташованими на відстані менше ніж 50 нм. За величиною енергії ці зв'язки є на порядок слабшими за ковалентні. Енергія такого зв'язку становить 14,7–42 кДж/моль залежно від середовища, в якому виконували вимірювання. Сполучення барвника з білковими волокнами може бути міцним і незворотним, якщо молекули барвника багаторазово зв'язані з дубленими волокнами білка. При цьому сумарна енергія зв'язку збільшується до значних розмірів.

Фізичні зв'язки, що утворюються внаслідок дії сил Ван-дер-Ваальса⁹, виникають у тому випадку, коли одна електрично нейтральна молекула притягує або відштовхує іншу. Ці сили діють на відстані менше ніж 30 нм. Через велику кількість фізичних зв'язків, що утворюються між частинками барвника і дубленими волокнами білка, суттєво збільшується їх міцність. Вони існують між гідрофобними групами бічних ланцюжків колагену і молекул барвника. В недублених колагенових волокнах спостерігаються світлі й темні фрагменти. Світлі фрагменти не містять полярних атомів у бічних ланцюжках і не утворюють міцних зв'язків із сполуками хрому та іншими мінеральними дубителями. Зближення таких фрагментів дублених колагенових волокон з барвником до відстані появи сил Ван-дер-Ваальса відбувається при видаленні вологи.

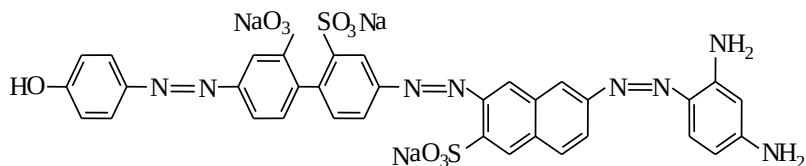
⁹Сили міжмолекулярної взаємодії з енергією 0,8–8,16 кДж/моль.

2.3 Особливості взаємодія азобарвників з сполуками титану та білковими волокнами

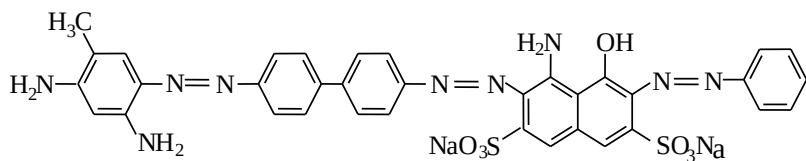
Враховуючи стійкість до ультрафіолету, здатність сполук титану розсіювати світло, їх білизну і нетоксичність, для фарбування шкіряних матеріалів були використані титанвмісні барвники. Причому такі барвники можуть бути продуктами їх взаємодії із такими сполуками титану, як титанілоксалова кислота (ТОК)



та її калієвою сіллю (КТОК). У зв'язку з цим проведено дослідження взаємодії барвників аніонного типу (рисунок 2.6) з голиним порошком ТУ 8670-020-05431555-95.



a



б

Примітка. Барвники: *a* – коричневий 345, *б* – чорний К.

Рисунок 2.6 – Азобарвники аніонного типу

Досліджувані барвники належать до тріс-азосполук – коричневого 345 (K345) і чорного К (ЧК) з молекулярними масами відповідно 867 і 795 [52]. Вони мають різну рівномірність розташування і концентрацію сульфатогруп та інших функціональних груп та довжину гідрофобної ділянки молекули, що обумовлює їх технологічні властивості. Досліджені азобарвники характеризуються стабільністю забарвлення при рН їх розчинів 2–7. Голинний порошок отриманий при лужному розволокненні середнього шару шкіри ВРХ – бичини масою 35–40 кг зеленої протягом 72 годин.

Взаємодію барвників з хромованим голинним порошком (ХГП) здійснювали в герметично закритій скляній ємності при температурі 18–22 °С і перемішуванні при обертанні мішалки з швидкістю 43–47 хв⁻¹ з наступним промиванням при 58–62 °С відповідно протягом 60 і 80 хв. Витрата барвника складала 8 мас. % ХГП, ТОК і КТОК – 75 % маси барвника, води щодо ХГП – 16 / 1,0. Вміст незв'язаного голинним порошком барвника визначали за його різницею після сорбування і відмивання дистильованою водою фарбованого порошка з витратою 32 / 1,0 при температурі 63–67 °С. Для цього використовували водяну баню зі струшуванням типу 357 (Польша) «Water bath Shahe» при частоті перемішування 150 хв⁻¹. Ступінь хемосорбції барвника структурою ХГП визначали за його відсутністю у промивній воді.

Сорбцію барвників на ХГП, мг/г, досліджували колориметричним методом за оптичною густиною D на фотоелектроколориметрі КФК-2М при 670 нм і товщині шару розчину 5 мм. Для цього використовували калібровочні залежності оптичної

110

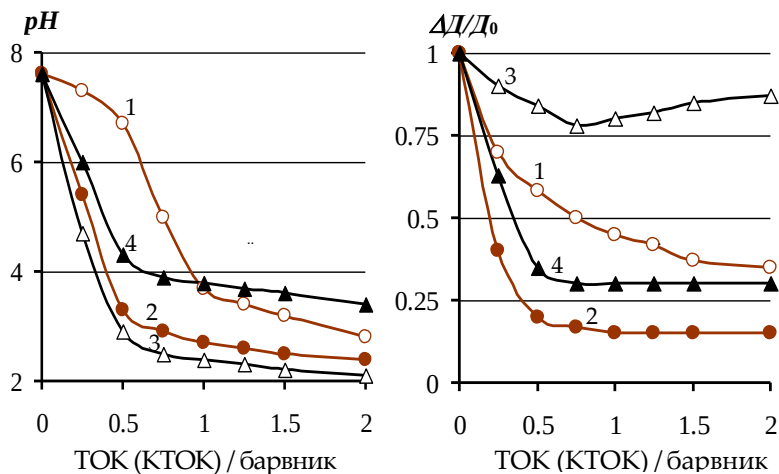
густини від концентрації барвника в інтервалі 0,05–2,5 г/дм³. Зміну рН робочого розчину при фарбуванні визначали потенціометричним методом з використанням універсального йонометра типу ЕВ-74 (Україна).

Результати дослідження впливу складу системи барвник / сполуки титану на рН і оптичну густина їх розчинів наведено на рисунках 2.7, 2.8.

Як свідчать одержані результати (рисунок 2.7), для всіх варіантів взаємодії барвників з сполуками титану при збільшенні вмісту титанового модифікатора в системі спостерігається зниження її рН. Після досягнення рН 2,9–3,9 інтенсивність цього ефекту зменшується.

Слід відзначити, що при суміщенні 0,2 М розчинів ТОК і КТОК, що мають рН відповідно 0,85 і 2,1, з барвниками, рН в меншій мірі знижується у випадку барвника коричневого 345 (К345) при взаємодії з ТОК, особливо при зниженні рН до 4,0. В той же час рН розчину барвника чорного (ЧК) в більшій мірі чутливий до дії ТОК. Проміжне положення займає крива залежності рН барвника К345 від вмісту КТОК в системі. При подальшому збільшенні вмісті сполук титану в системі характер зміни рН може свідчити про менш ефективну взаємодію кислотного барвника ЧК з КТОК.

Про взаємодію азобарвників з сполуками титану свідчать результати дослідження оптичної густини при зміні складу їх розчинів після суміщення компонентів (рисунок 2.8). Із збільшенням вмісту сполук титану в розчині барвника до співвідношення 0,5–0,75 спостерігається зменшення відносної оптичної густини робочого розчину. При цьому в більшій мірі



Примітка. Азобарвники аніонного типу: 1, 2 – К345; 3, 4 – ЧК; 1, 3 – барвник / ТОК; 2, 4 – барвник / КТОК.

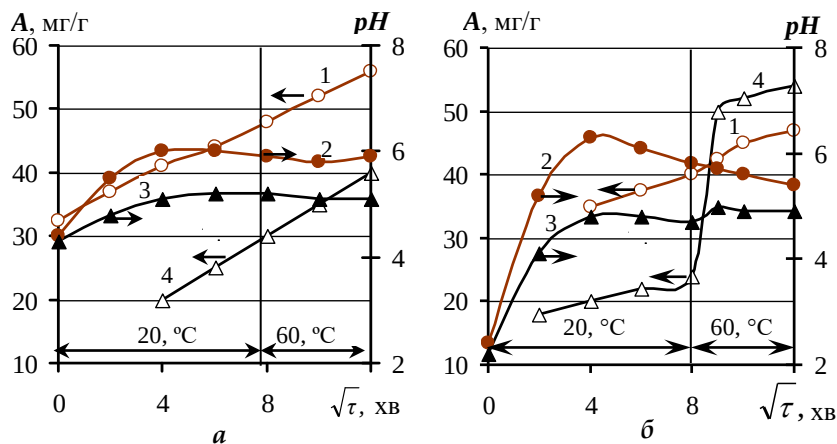
↑ Рисунок 2.7 – Залежність рН розчинів азобарвників від співвідношення барвник / сполука титану

Рисунок 2.8 – Залежність відносної оптичної густини від співвідношення барвник / сполука титану ↑

цей ефект виражається для системи КТОК / азобарвник К345. Після різкого зменшення оптичної густини інтенсивність цього ефекту суттєво сповільнюється за винятком розчину ТОК/ЧК. Перегин на кривих залежностей оптичної густини від складу системи «барвник-сполуки титан» і адекватність таких залежностей може свідчити про взаємодію їх компонентів, яка визначається хімічною структурою.

Отже найбільш активна взаємодія сполук титану з азобарвниками аніонного типу спостерігається при співвідношенні 0,5 / 1,0, причому найбільший ефект виявляється у системі титанілоксалова кислота / барвник чорний К.

Хімічна активність барвників аніонного типу та їх продуктів взаємодії з сполуками титану виявляється також при сорбції ХГП з доступними для взаємодії групами основного характеру. Результати сорбції азобарвників аніонного типу на ХГП, в яких активізовані функціональні групи основного характеру, наведені на рисунку 2.10. Відповідно до закону Фіка, одержані кінетичні залежності свідчать про їх відповідність кривим кінетики сорбції III типу і відсутність індукційного періоду. Як свідчать одержані дані (рисунок 2.10а), барвник К345 порівняно з барвником ЧК ефективніше сорбується на ХГП і практично не залежить від температури процесу.



Примітка 1. Позиція рисунка: а – без ТОК, б – в присутності ТОК.

Примітка 2. Азобарвники аніонного типу: 1, 2 – К345; 3, 4 – ЧК;

1, 4 – кінетика сорбції барвників; 2, 3 – рН розчинів.

Рисунок 2.10 – Кінетика сорбції азобарвників на хромованому голивному порошку і зміна рН їх розчинів

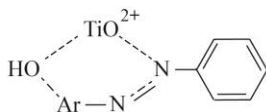
При сорбції барвників на ХГП рН системи на початку процесу підвищується в більшій мірі для барвника К345 протягом 30 хв з подальшою його практичною стабілізацією. Відсутність індукційного періоду і температурної залежності сорбції досліджених барвників аніонного типу на ХГП може свідчити про незначну роль дифузійного механізму процесу і доступність функціональних груп його поверхні до взаємодії з молекулами барвника.

Результати сорбції барвників аніонного типу, модифікованих сполуками титану при співвідношенні 1,0 / 0,5, на ХГП (рисунок 2.10б) свідчать про те, що модифіковані барвники сорбуються при 20 °С менш ефективно порівняно з вихідними барвниками. При підвищенні температури до 60 °С спостерігається різке підвищення сорбції кислотного барвника ЧК, що перевищує сорбцію прямого барвника К345. При цьому рН розчинів обох барвників протягом 30 хв взаємодії суттєво підвищується і досягає значення 5–6 при подальшій стабілізації процесу.

Отже сполуки титану суттєво впливають на сорбцію азобарвника кислотного чорного К на голинному порошку, при підвищенні температури процесу до 60 °С.

Аналіз результатів взаємодії азобарвників з сполуками титану може свідчити про утворення молекулярних і гетеромолекулярних асоціатів барвник-ТОК (КТОК) за участю йонізованих ауксохромних груп основного і кислотного характеру барвника. Активніша взаємодія азобарвника К345 з ТОК і КТОК може бути обумовлена також участю фенольних гідроксильних груп цього барвника та йонізованої азогрупи в інтервалі рН 3,9–2,2 з утворенням хелатних сполук з йонами

TiO^{2+} аналогічно Ti^{4+} за схемою:



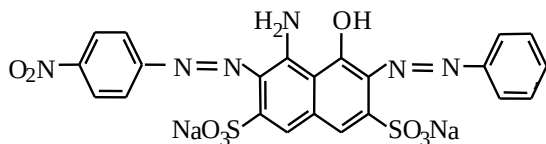
Менш активна взаємодія кислотного азобарвника ЧК з КТОК в значній мірі обумовлена наявністю в його молекулах гідрофобного радикалу і менш активною HO-групою нафтового кільця. При цьому мінімальні значення оптичної густини системи сполука титану / азобарвник при їх співвідношенні 0,5 / 1,0 обумовлені зниженням електронної густини спряжених зв'язків азогруп молекул барвника.

Результати сорбції азобарвників на структурованому голинному порошку сполуками хрому (III) свідчать про утворення зв'язків йонізованих сульфогруп азобарвників з аміногруппами та іміногруппами ХГП. При цьому карбоксильні групи білкових волокон координовані у комплексних сполуках хрому (III).

В процесі сорбції барвників ХГП суттєва роль належить процесу агрегування їх молекул. Менш активна взаємодія азобарвника ЧК за температури 20 °С у присутності ТОК можливо обумовлена меншим ступенем агрегування його молекул і, відповідно, меншою його участю у сорбційній взаємодії молекул з голинним порошком. При підвищенні температури середовища до 60 °С ступінь агрегування азобарвника ЧК різко збільшується порівняно з азобарвником К345 і його сорбція суттєво підвищується. В результаті цього на структурованих волокнах голинного порошку інтенсивніше сорбується продукт взаємодії азобарвника з ТОК.

Враховуючи активну взаємодію азобарвників з сполуками титану і колагеновими волокнами, важливу роль рН і темпе-

ратуру середовища використаний також промисловий реагент сульфатотитанілат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{TiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТА) ТУ 95.290-79 і азобарвник кислотний синьо-чорний (КСЧ):

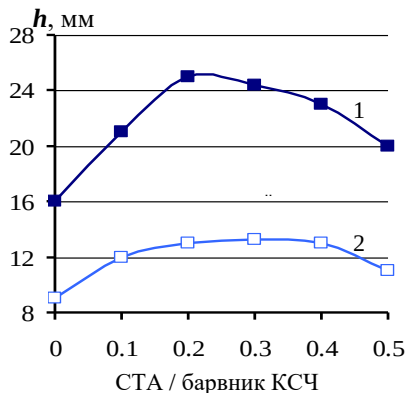


Використаний СТА містив 19,6 мас. % оксиду титану (IV) і має основність за Шорлемером 44,8 % у виді розчину концентрацією 0,66 моль/дм³, рН = 0,75. При цьому барвник КСЧ належить до діс-азосполук і відрізняється від азобарвника ЧК меншою молекулярною масою 614 і меншою концентрацією азо- та аміногруп.

Для визначення оптимального співвідношення СТА/барвник КСЧ проведено дослідження його впливу на глибину дифузії в гель желатину 4 % концентрації. Як показують отримані результати (рисунок 2.11) глибина дифузії збільшується при підвищенні концентрації барвника і співвідношення СТА/барвник. Причому, якщо за концентрації барвника 16 г/дм³ максимальне значення досягається в інтервалі співвідношень 1:6–1:4, то зі збільшенням концентрації барвника максимум проявляється за співвідношення 1 : 5.

Кінетика процесу забарвлення желатину барвником з меншою молекулярною масою обумовлена наявністю в системі двох процесів, пов'язаних із взаємодією СТА/азобарвник та зменшенням хімічної активності ауксохромних груп барвника, що полегшує його дифузії в гель желатину. Після дезактивації

цих груп підсилюється взаємодія желатину з СТА, що веде до додаткового його структурування внаслідок чого дифузія модифікованого азобарвника сповільнюється. Цей ефект в більшій мірі виражений при використанні розчину барвника вищої концентрації.



Примітка. Концентрація барвника КСЧ, г/дм³: 1 – 16, 2 – 8.

Рисунок 2.11 – Залежність глибини дифузії барвника в желатину від співвідношення СТА/барвник і його концентрації

Дослідження сорбції барвника КСЧ проведено на ХГП, модифікованому сумішшю дисперсій полімерів (СДП) складу: емульсія МБМ-3 ТУ6-01-186-89 і дисперсія МХ-30 ТУ6-01-289-82 у співвідношенні 1 : 1 (таблиця 1.15). При цьому співвідношення СТА / барвник було 1 : 5 за концентрації білка в системі 6 %.

Як видно з наведеної таблиці сорбція барвника КСЧ ХГП суттєво збільшується при його модифікації СДП в присутності СТА і залежить від стадії його введення в сорбційну систему. Водночас хемосорбція азобарвника особливо інтенсивно збільшується при додаванні СТА після модифікації ХГП. Якщо при додаванні СТА перед модифікацією колагену хемосорбція

барвника колагеновими волокнами збільшується на 44 %, то після його модифікації – на 120 %, що свідчить про фіксуючу роль СТА в процесі сорбції барвника в структурі ХГП. Це підтверджується підвищенням температури гідротермічної стійкості ХГП на 5 °С порівняно з варіантом оброблення без використання СТА. При цьому рН системи знижується на 1,5 одиниці. Отже ефективність сорбційної взаємодії барвника з колагеном суттєво збільшується після його модифікації СДП.

Таблиця 1.15 – Сорбція барвника КСЧ голиним порошком

Стадія додавання СТА	Сорбція барвника, %	Хемосорбований барвник, %	рН	T _{гс} , °С
Без СТА	81,0	36,0	5,1	78,0
Модифікація				
СДП перед	97,0	52,0	3,8	81,0
– після	99,0	79,0	3,6	83,0

В результаті комплексного дослідження взаємодії азобарвників різного хімічного складу з сполуками титану при їх сорбції ХГВ встановлено залежність цього процесу від хімічного складу отриманої сполуки взаємодії. При цьому сорбційна здатність азобарвників підвищується при їх взаємодії з сполуками титану. Дослідженням взаємодії сульфато-титанілату амонію з азобарвником при його дифузії в модельну систему «колаген дерми-гель желатину» встановлено особливу роль сполук титану, яка проявляється в додатковому його структуруванні.

Слід відзначити, що хемосорбція азобарвника при взаємодії з СТА підсилюється після оброблення колагенових

волокон сумішшю акрилових полімерів, що може бути підставою для більш ефективного проведення процесу фарбування шкіряного напівфабрикату після його наповнення. У зв'язку з цим СТА може бути ефективно використаним як фіксатор азобарвників та інших інгредієнтів комплексного процесу наповнювання-фарбування-жирування шкіряного напівфабрикату.

Отже результати колоїдно-хімічних досліджень взаємодії азобарвників аніонного типу із сполуками титану та хромованими колагеновими волокнами можуть бути використані при розробленні екологічно орієнтованих технологій фарбування шкіряного напівфабрикату з використанням титанвмісних фарбувальних композицій.

2.4 Передфарбувальне оброблення і методи фарбування напівфабрикату

Основна мета передфарбувального оброблення шкіряного і хутрового напівфабрикату – створення сприятливих умов для глибокої дифузії барвників у дерму чи волосяний покрив, їх рівномірної сорбції й міцного зв'язування з білковими волокнами. Рівномірність, інтенсивність, глибина забарвлення, його стійкість до світла, сухого та вологого тертя, дії водних розчинів відновників волосу і дерми суттєво залежать від ефективності підготовчих оброблень – шліфування шкірної тканини, знежирювання, нейтралізації та ін. Особливо це важливо у випадку термічного оброблення напівфабрикату, а

також його стійкості до дії зовнішнього середовища в процесі експлуатації.

Шліфування. За допомогою шліфування напівфабрикату, як шкіряного, так і бахтарм'яного боку хутрового, його поверхня набуває необхідної ворсистості. Особливо важливим є шліфування велюру для отримання низького бархатистого ворсу по всій площі напівфабрикату при фарбуванні шубних овчин безперервним способом. Це пов'язано з тим, що шліфування сприяє видаленню поверхнево-сорбованих дубильних і жирувальних речовин та інших хімічних реагентів, які в результаті проведення технологічних процесів у першу чергу сорбувались у поверхневому шарі бахтарм'яного боку дерми. При цьому в результаті розкриття пор дубленого напівфабрикату органічні барвники, навіть з великою молекулярною масою, проникають у дерму більш інтенсивно і глибоко, зв'язуючись із сполуками хрому.

Важливо шліфувати овчини при підготовленні їх до фарбування по прямому ходу, коли відсутні оздоблювальні операції. Для підготовки до фарбування велюру спочатку виконують вологе шліфування на міздрильній машині з гострими ножами, а потім на шліфувальному крузі з водостійким наждачним полотном. Вологе шліфування значно полегшує сортування, допомагає виявити овчини з прижиттєвими дефектами, а також з дефектами технологічного оброблення.

Знежирювання. Фарбуванню напівфабрикату із сировини свиней, шеврету, шевро, козлини, шубної овчини та інших хутрових шкурок, що характеризуються значною кількістю природного жиру, який перешкоджає рівномірному фарбуванню, повинно передувати його знежирювання. Шкіра

120

для одягу, на відміну від шкіри для верху взуття, повинна бути глибоко профарбована, мати стійке забарвлення до дії світла, тертя, поту, хімічного чищення тощо. Крім того, фарбований напівфабрикат одного кольору не повинен відрізнятися один від одного відтінком. Процес знежирювання волосяного покриву однаково необхідний при оброблюванні як шубної овчини, так і хутрових шкур.

Напівфабрикат з сировини свиней, шкур овчини і козлини знежирюють після дублення чи додублювання і промивання в барабані. При завершенні промивання температуру води поступово підвищують до 50–55 °С [14]. Початкове РК при знежирюванні має бути 0,5–0,6 за витрат нейоногенної ПАР 1,0–1,15 % маси струганого напівфабрикату і тривалості 1,0–1,5 год. Процес виконують при безперервному обертанні барабана. Перед закінченням знежирювання у барабан заливають воду температурою 50–55 °С до РК 2,5–3,0 і обертають його протягом 5–10 хв, потім зупиняють на 10–15 хв. Обережно зливають спочатку жир з поверхні відпрацьованого розчину, а потім його решту. Після знежирювання напівфабрикат промивають проточною водою за температури 45–50 °С і РК – 1,5 протягом 45–60 хв або при безперервному обертанні з 2–3 разовою зміною води за РК 2,5–3,0.

Шкірну тканину шубної овчини при наявності жирових плям після підсушування знежирюють [25] трихлоретиленом або тетрахлоретиленом в апараті для хімічного чищення чи в апараті з рекуператором за температури 20 °С протягом 3–5 хв і РК 12. При цьому витрата розчинника становить 3,5 л на 1000 дм². В подальшому овчини віджимають протягом 4 хв, висушують при 60 °С протягом 40 хв і провітрюють при 20 °С

протягом 30 хв. Операції віджимання, сушіння і провітрювання проводять без вивантаження шкур.

Волосяний покрив овчин можна знежирювати після пікелювання-дублення в баркасі за РК 5 і температури 40 °С протягом однієї години. Для цього в баркас наливають воду, додають 3 г/л нейоногенної ПАР і завантажують овчини при безперервному перемішуванні.

Нейтралізація¹⁰. Оскільки після хромового дублення напівфабрикат має високу кислотність, то для ефективнішого виконання наступних процесів – протравлювання, фарбування, жирування, його нейтралізують лужними реагентами до рН зовнішніх шарів 4,5–5,0. Для нейтралізації кислоти можна використовувати будь-які розчини лужних речовин, що мають рН понад 7. Однак, застосування лужних реагентів приховує в собі небезпеку роздублювання зовнішніх шарів, яке відбувається за рН 9, особливо лицьового шару. Так, найчастіше застосовуваний для нейтралізації розчин гідрокарбонату натрію має рН 8,2–8,3 за рН зовнішніх шарів близько 6 при дозуванні 1,2–1,5 % маси струганих шкір.

Для рівномірного проведення процесу нейтралізації використовують аміак, форміат, гідрокарбонат, ацетат, тартрат, тетраборат, тіосульфат, фосфат натрію та ін. Як показує досвід, застосування еквівалентної кількості різних нейтралізуючих речовин має великі відмінності в значенні рН зовнішніх шарів й основності хромових комплексів на волокні шкіряного напівфабрикату, яка значно збільшується (таблиця

¹⁰У сучасних технологіях нейтралізацію хутрових шкурок називають уморінням.

2.1). Використання для нейтралізації тісульфату натрію, який відноситься до високовартісних реагентів, не завжди оправдане, незважаючи на те, що всередині шкірної тканини створюється оптимальне рН (близько 5,5) для багатьох барвників.

Таблиця 2.1 – Фізико-хімічні особливості нейтралізації напівфабрикату хомового дублення

Нейтралізуючий реагент	Вміст у хромових комплексах, %, груп			Основність хромових комплексів на волокні, %	рН зовнішніх шарів
	нейтралізуючого аніона	SO_4^{2-}	OH^-		
Без нейтралізації	–	65	35	55	4,4
Натрію оксалат	33	6	61	–	–
– гідрокарбонат	20	6	74	82,7	5,8
– карбонат	16	3	81	70,6	6,4
– гідрофосфат	11	12	77	86,6	5,5
– тетраборат	10	5	85	67,4	6,4

Як видно з таблиці 2.1, найбільш ефективним нейтралізуючим реагентом є гідрофосфат натрію, а найменш ефективним є тетраборат натрію. При цьому основність хромових комплексів на білкових волокнах підвищується у першому випадку на 31,6 %, а рН зовнішніх шарів напівфабрикату підвищується до 5,5. Водночас у хромових комплексах суттєво знижується вміст сульфогруп – у 5,4 рази, що сприяє ефективному завершенню процесу дублення напівфабрикату.

В процесі нейтралізації відбувається подальше зміцнення зв'язків фіксованих хромових комплексів, яке обумовлюється координацією в них йоногенних карбоксильних і аміногруп

білка внаслідок нейтралізації кислоти, що знаходиться в електровалентному зв'язку з аміногрупами. Одночасно з цим змінюються зв'язані хромові комплекси внаслідок витіснення з їх внутрішньої сфери кислотних залишків функціональними групами колагену і часткового входження в комплекс аніонних залишків нейтралізуючого агента й гідроксильних груп.

У процесі нейтралізації підвищується фіксація хромового дубителя, з поверхні волосяного покриву і шкірної тканини видаляються забруднення, у тому числі жирові речовини. Внаслідок цього прискорюється дифузія барвника і жиру, які рівномірно розподіляються в товщі дерми і волосу, поверхня фарбується рівномірно, емульсія жиру легше поглинається. Цьому сприяє додавання в лужний розчин ПАР, які мають високі змочувальні, знежирювальні та вирівнювальні властивості.

Найбільш прийнятним лужним реагентом для нейтралізації еластичних шкір є суміш гідрокарбонату з форміатом натрію у співвідношенні 1 : 1 [14], яка забезпечує рівномірну нейтралізацію дерми до рН зовнішніх шарів шкіри 4,5–5,4. Щоб отримати м'яку й еластичну лицьову поверхню шкіри, її попередньо обробляють диспергатором НФ (3–4 %), а потім зменшеною кількістю нейтралізуючої суміші залежно від товщини й щільності напівфабрикату. Відомі способи нейтралізації синтетичними дубителями, сумішшю синтетичних дубителів і різних лужних реагентів.

Завершення нейтралізації визначається перевіркою забарвлення розрізу дерми в огузку шкіряного напівфабрикату або в шийній ділянці хутрових шкір одним з індикаторів:

- бромкрезоловим зеленим;
- бромкрезоловим пурпурним;
- бромфеноловим синім;
- метиловим червоним.

Надмірна нейтралізація може викликати дефект жерстеподібності та призвести до пошкодження волосу. Практично нейтралізацію напівфабрикату проводять після його промивання, для видалення з нього вільної кислоти, нейтральних солей і незв'язаних дубителів. Нейтральні солі, що залишилися в напівфабрикаті, кристалізуються після сушіння на поверхні у виді білих нальотів, а незв'язаний хромовий дубитель осідає в лицьовому шарі, що погіршує якість шкіри. Нейтралізуючу речовину вводять у барабан в 2–3 прийоми у виді 5–10 %-го розчину.

Нейтралізуючи еластичні шкіри для верху взуття, використовують по 0,6–0,8 % форміату і гідрокарбонату натрію або тільки гідрокарбонат натрію з витратою 1,2–1,5 % маси струганих шкір. Їх додають у виді 10 %-го розчину: спочатку форміат натрію в два прийоми з інтервалом 10 хв. При використанні тільки гідрокарбонату натрію його заливають в три прийоми з інтервалом 10 хв. Відпрацьований розчин повинен мати рН 5,0–5,5; зріз дерми з огузкової частини шкіри має забарвлюватись у синій колір при пробі індикатором бромкрезоловим зеленим з лицьового та бахтарм'яного боків на 25–30 %. Середина – жовто-зеленого забарвлення.

Нейтралізацію шкіряного напівфабрикату хромового дублення для верху взуття з шкір ВРХ у відповідності з методикою проводять 0,7–1,0 % карбонату натрію або 1,3–1,5 %

гідрокарбонату натрію маси струганого напівфабрикату, які додають в барабан у розчиненому виді (50 г/л) в 2 чи 3 прийоми з інтервалом 5–10 хв. Процес ведуть за температури 35–40 °С і РК 2,0–2,5 протягом 45–60 хв. На деяких заводах процес ведуть за більш низьких температур (близько 30 °С). При пробі індикатором метиловим червоним рН в середньому шарі огузка має бути 4,5–5,0. При цьому зріз забарвлюється в червоний колір на 40–50 %.

Хутрові шкіри часто нейтралізують одночасно з фарбуванням. При використанні окиснювальних барвників їх нейтралізацію виконують перед протравлюванням або перед фарбуванням. Хутровий велюр нейтралізують у баркасі карбонатом натрію (1 г/л) у присутності нейногенної ПАР (наприклад 2 г/л савенолу NWP) за температури 35 °С, РК 12 протягом 1,5–2 год. При цьому перемішування безперервне.

Шкурки кроля для підготовки до фарбування кислотними барвниками нейтралізують після хромового додублювання. Для цього використовують аміак 25 %-вий при витраті 5 мл/л за температури 40 °С і РК 15 протягом однієї години. У баркас із шкурками після додублювання наливають воду, додають аміак, а після аналізу розчину на вміст аміаку додають 1 г/л неіногенної ПАР. Обертання лопатей баркаса безперервне.

Для визначення завершення нейтралізації в шийній ділянці шкіри роблять розріз, на який наносять одну чи дві краплі індикатора бромфенолового синього або бромкрезолового пурпурного. Процес нейтралізації вважається закінченим, коли забарвлення індикатора червоно-фіолетове у випадку бромфенолового синього чи жовтозелене у випадку бром-

крезолового пурпурного займає не менше як 50 % товщини, що відповідає значенню рН 4,5–5,5.

Уморіння проводять для шкурок ондатри, нутрії, норки, песця та інших хутрових шкурок перед їх протравлюванням [10] для фарбування окиснювальними барвниками. Процес виконують за температури 30–32 °С (для шкурок нутрії – 40 °С) у присутності нейоногенної ПАР за витрати 25 %-го аміаку – 5 мл/л протягом 1,0–1,5 год.

Знебарвлювання – усунення натурального забарвлення пігментованого волосяного покриву і жовтих відтінків непігментованого волосу для підвищення ступеню його білизни. Знебарвлювання волосу пов'язане з видаленням пігментів, які містяться в його об'ємі.

Волос знебарвлюється при обробленні хутра в окиснювальних розчинах, у яких пероксидні сполуки, зокрема пергідроль, розкладаються з виділенням кисню, що викликає деструкцію пігментів. Внаслідок виконання цього процесу може зменшитись міцність шкірної тканини і волосу. Підвищена стійкість шкірної тканини до окиснювальної деструкції при знебарвлюванні проявляється внаслідок заміни хромового дублення формальдегідним з наступним пікелюванням алюмінієвим галуном і оцтовою кислотою.

Найефективнішим знебарвлюванням волосяного покриву є відновлюване, яке найчастіше здійснюється в розчині тіосульфату натрію. Розчини, які використовують, мають невелику концентрацію відновника і не викликають деструкцію волосу. Але при такому знебарвлюванні волос має сіруватий відтінок, тому хутрові шкурки додатково обробляють у розчині

оптичних вибілювачів. Концентрація білофору в знебарвлюючому розчині невелика – близько 0,2 г/л. Оброблення хутрових шкурок ведуть у присутності оцтової кислоти за температури 40 °С, рН 3,5–4,0 протягом 3–4 год. Для підвищення світлостійкості й експлуатаційних властивостей хутра в знебарвлюючий розчин додають тіосечовину – близько 7 г/л.

Шкурки кроля для підготовки їх до фарбування кислотними барвниками нейтралізують після хромового додублювання. Для цього використовують аміак 25 %-вий в кількості 5 мл/л за РК 15 і температури 40 °С протягом 1 год. У баркас, в якому містяться шкурки після додублювання, наливають воду, додають аміак, а після аналізу розчину на вміст аміаку додають 1 г/л ПАР при безперервному перемішуванні. Завершення нейтралізації контролюють наведеним вище індикаторним способом.

Напівфабрикат шкурок хутрового кроля перед його фарбуванням за необхідності знебарвлюють [10] у баркасі при температурі 30–32 °С і РК 15. У баркас додають 30 г/л хлориду натрію, 4 мл/л аміаку 25 %-го, 5 мл/л пергідролу 30 %-го і 1 г/л нейоногенної ПАР. Процес знебарвлювання волосяного покриву триває 2 год при безперервному перемішуванні.

Протравлювання – процес оброблення хутрових шкурок розчинами солей важких металів. Цей процес має суттєве значення для окиснювального фарбування: підвищує спорідненість волосу до барвників, збільшує інтенсивність та стійкість його забарвлення до світла, вологи і тертя. Забарвлення волосяного покриву хутрових шкурок змінюється залежно від виду протравлювання [25] (таблиця 2.2).

Таблиця 2.2 – Вплив виду протрави на колір волосу

Барвник	Колір волосу без протравлювання	Колір волосу з протравлюванням		
		хромовим	залізним	мідним
Чорний Д для хутра	Фіолетово-коричневий	Темно-коричневий	Фіолетово-чорний	Чорний з буруватим відтінком
Коричневий А для хутра	Жовто-коричневий	Червоно-коричневий	Сіро-коричневий	Темно-коричневий
Сірий ДА для хутра	Червоно-сірий	Сіро-коричневий	Червонувато-сірий	Темно-коричневий

Практичне використання для протравлювання знайшли солі хрому (VI) у виді дихромату калію або натрію. Через відновлення хрому (VI) до хрому (III) в процесі фарбування відбувається подублювання шкірної тканини, яка набуває водостійкості, наповненості, приємного грифу. Дихромовою кислотою, яка утворюється у розчині сірчаної кислоти, активно з'єднується з волосом. Процес поглинання дихромової кислоти протікає протягом першої години протравлювання, після чого настає рівновага між її концентрацією в розчині та у волоссі. Збільшення кількості зв'язаного дихромату спостерігається при підвищенні концентрації сірчаної кислоти в розчині до співвідношення 1,0 : 1,5 г/л.

Для протравних розчинів, які застосовуються у виробництві, максимальне поглинання дихромату калію або натрію становить близько 3 % маси волосу. Але такий волос забарвлюється незадовільно. Якісне забарвлення волосу можна

отримати при вмісті в ньому дихромату не більше ніж 1 %. Для хутрової овчини оптимальною концентрацією кожного компоненту в протравному розчині при фарбуванні в чорний колір вважається, г/л: дихромату натрію або калію – 2; сірчаної кислоти – 1,0. У цьому випадку розчини можуть використовуватися багаторазово після коригування їх концентрації до необхідної. При протравлюванні поглинається близько 80 % дихромату, якого достатньо для отримання світлостійкого чорного чи коричневого кольору волосяного покриву.

Протравлювання хутрової овчини для фарбування в чорний колір по прямому ходу без наступного облагороджування волосяного покриву [10] проводять після їх знежирювання, нейтралізації, стікання у баркасі протягом 1 год, промивання і стакання аналогічно попередньому. При цьому РК 8, температура процесу 30 °С протягом 3 год при безперервному обертанні лопатей з використанням наступних реагентів за концентрації, г/л: дихромат натрію – 3, сірчана кислота – 2, ПАР нейоногенний – 0,5, хлорид натрію – 20.

Протравлювання шкурок кроля хутрового для фарбування в чорний колір за безперервним методом проводять у баркасі за температури 30 °С, РК 8 і концентрації реагентів, г/л: хлориду натрію – 10; дихромату натрію – 2,5; ПАР нейоногенний – 1,0 протягом 3 год. Процес виконують при перемішуванні протягом занурювання шкурок, додавання реагентів – 30 хв, далі по 10 хв у кожную наступну годину оброблення.

На відміну від солей хрому (VI) солі заліза (II) поглинаються пуховим волосом значно у більшій мірі, ніж остьовим. Такий ефект використовують для імітації цінної хутровини,

130

зокрема при фарбуванні шкурок рудої лисиці під сріблясто-чорну. Для цього застосовують сульфат заліза (II), який розчиняють у воді у співвідношенні 1 : 10 за температури 35–40 °С у присутності 0,5 г/л оцтової кислоти. Процес протравлювання ведуть за температури близько 25 °С, РК 25 протягом 6–8 год. Залежно від насиченості та відтінку очікуваного забарвлення концентрацію сульфату заліза (II) змінюють від 2 до 8 г/л і рН від 5 до 6, який регулюють оцтовою кислотою. Шкурки занурюють у приготовлений розчин при постійному перемішуванні.

Протравні розчини на основі тільки солей міді поки не знайшли практичного використання у виробництві хутра. Це обумовлено отриманням шкірної тканини з підвищеною жорсткістю і недостатньою пластичністю.

Існує два методи фарбування шкіряного напівфабрикату і хутра – занурювальний, який може виконуватись у барабані, баркасі чи в чані-баркасі, та намазний. Різновидом намазного фарбування є покривне, коли на поверхні напівфабрикату формується полімерна покривна плівка, до складу якої входить і нерозчинний у воді барвник – пігментний концентрат.

Занурювальне фарбування на відміну від намазного передбачає оброблення напівфабрикату переважно у водному фарбувальному розчині. Цей спосіб найменш трудомісткий і найпродуктивніший, оскільки при його застосуванні використовується групове оброблення напівфабрикату. Занурювальне фарбування дозволяє без вивантаження підготовлювати напівфабрикат до фарбування, тобто проводити передфарбувальне оброблення напівфабрикату, промивні та фарбувальні проце-

си, а також вилучити процес пролежування, який виконують при намазному фарбуванні.

При занурювальному фарбуванні барвник дифундує в напівфабрикат значно глибше, ніж при намазному. Водночас забарвлення напівфабрикату отримують більш міцне й стійке до мокрого і вологого тертя, хімічного чищення тощо. Сучасні технології занурювального фарбування передбачають інтенсивне фарбування шкіряного й хутрового напівфабрикатів у широку кольорову гаму; при цьому волосяний покрив може бути не забарвленим або забарвленим у пастельні та насичені кольори.

Слід відзначити деякі недоліки занурювального фарбування. Це стосується досить великих витрат води, значного асортименту хімічних реагентів, необхідності очищення відпрацьованих розчинів, а при фарбуванні хутрових шкурок після оздоблювання виникає необхідність повторного сушіння та оздоблювання.

Намазне фарбування волосяного покриття передбачає нанесення концентрованого розчину барвника по всій площі шкурки чи по її окремих топографічних ділянках з наступним пролежуванням і сушінням. Ці операції повторюють два чи три рази. При намазному фарбуванні зберігаються пластичні властивості шкірної тканини і забезпечується найвищий вихід площі шкурок.

Різновидами намазного фарбування в хутровому виробництві є трафаретне і аерографне. *Трафаретне фарбування* передбачає фарбування за допомогою трафаретів – металевих чи полімерних листів з отворами, які відповідають бажаному малюнку. Після накладання трафарету на волосяний покрив

незакриті ділянки його фарбують розчином барвників за допомогою фарборозпилювача або щітки. Трафаретне фарбування здійснюється також фотофільмодруком. Відомі імітації з використанням одноколірних і двоколірних малюнків. Зокрема варіантом двоколірного малюнка може бути імітація шкури леопарда з хутрової овчини. Після занурювального фарбування овчин у жовтий колір, сушіння і оздоблювання на їхній волосяний покрив послідовно наносять трафаретним фарбуванням плями коричневого та чорного кольорів.

Аерографне фарбування здійснюють на обладнанні, яке складається з компресора для подачі в фарборозпилювач стиснутого повітря, камери з витяжною вентиляцією і аерографної машини. Воно виконується по верхній частині волосу після оздоблювання волосяного покриву та шкірної тканини. Цей спосіб використовується для імітації цінних видів хутровини, зокрема хутрової овчини під шкурки тхора.

Для розширення видів імітації цінної хутровини, намазне фарбування часто комбінують із занурювальним, яке вирівнює забарвлення волосяного покриву, а наступне намазне фарбування створює перехід забарвлення від основи волосяного покриву до його верхньої частини. Це дозволяє імітувати шкурки кроля під шкурки соболя або норки. Якщо занурювальне фарбування проводять після резервування волосу, яке передбачає нанесення на кінчики волосяного покриву спеціального захисного складу, то внаслідок оздоблювальних операцій кінчики волосу залишаються незабарвленими. Цей прийом використовується при фарбуванні смушки й хутрової овчини.

Фарбування хутрового напівфабрикату може здійснюватись:

- «тон в тон», коли шкірна тканина і волосяний покрив забарвлюються в однаковий колір;
- з повним або частковим резервуванням волосяного покриву;
- фарбуванням шкірної тканини та волосяного покриву в різні кольори.

2.5 Технології фарбування напівфабрикату

У шкіряному й хутровому виробництвах найчастіше використовують барвники, що являють собою солі ароматичних лугів з мінеральними або органічними кислотами – лужні барвники; натрієві солі сульфокислот ароматичних моноазосполук – кислотні й діазосполук, а також поліазосполук – прямі барвники. Ефективне використання барвників в рідинному оздоблюванні напівфабрикату суттєво залежить, в першу чергу, від властивостей реагентів, застосованих у передфарбувальних процесів, і допоміжних реагентів у складі фарбувальних композицій. При цьому також важливе значення має оптимальний режим виконання комплексної технології наповнювання-фарбування-жирування напівфабрикату. Слід відзначити, що барвники чи продукти їх дисоціації є техногенними інгредієнтами стічних вод, враховуючи той факт, що деякі з них, такі як похідні метилгліколів і етилгліколів, токсичні чи канцерогенні. Це вимагає проводити процес фарбування в умовах максимального зв'язування барвників з напівфабрикатом.

2.5.1 Технологічні особливості фарбування шкіряного напівфабрикату

Аналіз існуючих технологій виробництва шкір для верху взуття показує, що для фарбування використовуються одні й ті самі способи фарбування та склади барвників як під час попереднього оброблення напівфабрикату синтетичними дубителями, так і після наступного додублювання ними. Така сама послідовність технологічних процесів спостерігається при додублюванні напівфабрикату хромовим дубителем, його наповнюванню та жируванню. Зміна властивостей напівфабрикату при таких обробленнях суттєво змінює ступінь спорідненості його до того або іншого виду барвника. У випадку їх невідповідності знижується міцність фіксації барвника, збільшується його концентрація у відпрацьованому розчині, а при наступних промиваннях – в стічних водах.

Залежно від виду виробництва шкіри, при фарбуванні необхідно досягти:

- рівномірного насиченого забарвлення поверхні шкіри для верху взуття з натуральною і підшліфованою лицьовою поверхнею. При цьому використовують переважно прямі барвники, які слабо проникають у товщу дерми, адсорбуються на поверхні й за покривною здатністю перевершують кислотні барвники;

- глибокого профарбовування шкіряного напівфабрикату для одягу, рукавиць, з особливим видом оздоблення (дво-, трикольного) тощо. Використовують при цьому переважно

кислотні барвники, які мають високий ступінь дисперсності й добре дифундують в об'єм напівфабрикату.

Для таких видів шкір, як велюр і нубук, одночасно з глибоким профарбовуванням необхідне й рівномірне насичене забарвлення їх поверхні. При цьому застосовують суміші різних барвників для отримання забарвлення необхідного кольору.

У більшості випадків фарбування шкіряного напівфабрикату виконують після нейтралізації, коли напівфабрикат має помірну кислотність і створені умови для оптимального фарбування сумішшю кислотних та прямих барвників. Слід відзначити, що за великих витрат барвників, як це буває при виробництві шкір велюру і нубуку, для досягнення необхідної дисперсності, дифузії й міцного зв'язування барвника з напівфабрикатом потрібно коригувати рН фарбувального розчину на початковій стадії аміаком, потім поступовим чергуванням з дозуванням барвників, додаванням мурашиної або оцтової кислоти з їх витратою від 30 до 70 % маси барвників.

Варіанти фарбування шкіряного напівфабрикату передбачають використання сумішей барвників, у тому числі й тих, які самі складаються з різних фарбувальних інгредієнтів. Все це значно утруднює отримання шкір з необхідною інтенсивністю забарвлення і глибиною тону при значній відпрацьованості розчину. Підвищити якість фарбування можна досягти застосуванням катіонних і аніонних допоміжних реагентів. Як аніонні речовини можуть бути використані сульфопродукти, у тому числі на основі ПАР.

Слабокатионні реагенти сприяють глибокій дофузії барвників в об'єм дерми напівфабрикату і підвищенню рівномірності його забарвлення аніонними барвниками внаслідок тимчасового блокування активних груп молекул барвників з наступним руйнуванням агрегатів, що утворилися з молекул барвників і слабо катионного реагенту. У реагентів, які застосовуються для закріплення барвників на шкірі, допускається більш високий катионний заряд. Такими речовинами можуть бути такі ПАР, як алкамон ОС-2, етоній та деякі продукти компаній «Байєр» (Німеччина), «Сандоз» (Німеччина), «Циба-Гейгі» (Швейцарія) тощо.

Фарбування взуттєвих шкір проводять після нейтралізації й промивання напівфабрикату за РК 2,0 зі зміною води протягом 30–40 хв. При цьому температуру води поступово підвищують від 35–40 °С, що була при нейтралізації, до 55–65 °С, за витрати води 400 % маси напівфабрикату. При завершенні промивання вміст хлоридів у промивній воді не повинен перевищувати 0,3 г/л, а сульфатів мають бути лише сліди.

При фарбуванні напівфабрикату в чорний колір у барабан заливають воду до РК 2 і розчин барвників за два прийоми з інтервалом 10–15 хв. Для фарбуванні в світлі, яскраві та коричневі кольори РК має бути 2,5–3,0. За необхідності при обертанні барабана через його порожнисту вісь додають диспергатор НФ¹¹, розбавлений в 10–15-кратній кількості гаря-

¹¹Продукт, отриманий сульфуванням нафталіну сірчаною кислотою з наступною конденсацією з формальдегідом і нейтралізацією гідроксидом натрію – динафтіметандисульфонат натрію.

чої води. Через 15–20 хв від початку оброблювання додають профільтрований розчин барвників за два чи три прийоми з інтервалом 5–10 хв. При цьому початкова температура фарбувального розчину має бути не вище 65 °С. Процес фарбування напівфабрикату в чорний колір триває 50–60 хв, в світлі та яскраві кольори – 60–80 хв при безперервному перемішуванні. При фарбуванні шкір у світлі кольори диспергатор НФ додають разом з аніонною ПАР.

Фарбування шкіряного напівфабрикату для рукавичок з овчини проводять спочатку барвниками аніонного типу – кислотними та прямими, а після промивання і жирування барвниками катіонного типу – лужними. При фарбуванні кислотними і прямими барвниками в барабан заливають воду до РК 3,0 за температури близько 60 °С і при обертанні барабана додають розбавлений в 10-кратній кількості води розчин технічного аміаку (0,3–0,5 %). Через 10–15 хв за 2 рази з інтервалом 15 хв вводять розчин кислотних барвників, а ще через 1 год за 2 рази з таким самим інтервалом – розчин прямих барвників. Процес фарбування напівфабрикату виконують при обертанні барабана протягом 1–2 год до повного профарбовування, потім додають розбавлену водою 1 : 10 оцтову кислоту 60 %-ї концентрації в кількості 2–3 % маси струганого напівфабрикату. Після 30–40 хв обертання барабана відпрацьований розчин зливають.

Лужні барвники попередньо зтирають з оцтовою кислотою, потім розчиняють у воді за температури 50–55 °С. Оцтова кислота може бути замінена еквівалентною кількістю мурашиної кислоти. При фарбуванні лужними барвниками профільтрований розчин барвників разом з оцтовою кислотою

138

(0,5–1,0 % маси струганого напівфабрикату) заливають за один раз при обертанні барабана. При цьому температура фарбувального розчину має бути 50–55 °С за тривалості обертання – 30–45 хв.

Оскільки напівфабрикат хромового дублення після додублювання сумішшю рослинних і синтетичних дубителів неможливо якісно пофарбувати прямими барвниками, то для його фарбування використовують основні барвники або виробляють шкіри так званого «нейтрального» кольору – синтетичного дубителя одного або в суміші з іншими. Доцільність виробництва таких шкір очевидна з точки зору виключення застосування барвників, а також створення умов для гнучкого планування асортименту шкір.

Відомий раціональний спосіб виробництва шкір нейтрального кольору. Після додублювання струганого напівфабрикату хромовим дубителем (за необхідністю) і промивання виконують його нейтралізацію гідрокарбонатом з форміатом натрію за температури 30–35 °С, яку суміщують з додублюванням композицією рослинних і синтетичних дубителів. Через 1,0–1,5 год відпрацьований розчин зливають, виконують промивання і жирування. До переваг такого способу можна віднести:

- виключення необхідності зниження температури, оскільки нейтралізацію та додублювання проводять за однакових температур;
- буферна суміш нейтралізуючих агентів забезпечує оптимальну нейтралізацію напівфабрикату;
- додублювання проводять в умовах доступу танідів до пухких периферійних ділянок шкіряного напівфабрикату, не

заповнених при попередньому обробленні жирувальними реагентами;

– скорочується тривалість циклу і втрата води на технологічні потреби.

Колір лицьової й бахтарм'яної поверхні напівфабрикату можна регулювати видом додублювальних реагентів, їх комбінацією, застосуванням синтетичних егалізаторів. Спорідненість напівфабрикату, додубленого сполуками хрому, до барвників аніонного типу вища, ніж напівфабрикату, додубленого синтетичними або рослинними дубителями, тому ступінь профарбування буде меншим у напівфабрикаті, попередньо додубленому хромовим дубителем. При цьому фіксація барвників та інтенсивність забарвлення підвищуються. У виробництві лицьових шкір анілінового оздоблювання, для яких інтенсивність і міцність забарвлення поверхні має суттєве значення, оброблення дубильними сполуками хрому при фарбуванні супроводжується одночасним підкисненням фарбувального розчину до рН. Це забезпечує найвище зв'язування таких барвників з шкіряним напівфабрикатом.

Використання сполук цирконію для додублювання сприяє ефективному фарбуванню напівфабрикату барвниками аніонного типу. Слід відмітити, що сорбція цих барвників підвищується у напівфабрикат, додублений сполуками алюмінію, що застосовуються перед нейтралізацією. Це сприяє отриманню добре зафарбованої м'якої шкіри, у тому числі в яскраві кольори.

Застосування барвників активного типу для фарбування велюру із шкур свиней, попередньо підготовленого сильним хромальдегідним додублюванням забезпечує отримання шкір

з високою стійкістю до вимивання барвників з напівфабрикату і навіть до прання. Процес фарбування напівфабрикату виконували за температури 65 °С, РК 0,5, рН 7,7–8,0 при витраті барвників 2–3 % маси струганого напівфабрикату. Отримані за даною технологією шкіри мали забарвлення, стійке не тільки до прання, але й до хімічного чищення в органічних розчинниках.

В технологіях фарбування шкірного і хутрового напівфабрикату широко використовуються барвники аніонного типу. Такі барвники характеризуються різною молекулярною масою, високою розчинністю, обумовленою наявністю в їх структурі гідрофільних груп, дифузійною та вирівнювальною здатністю та високою сорбцією на білкових волокнах, що забезпечує якісне фарбування шкіряного напівфабрикату з різних видів сировини, шубної й хутрової овчин та інших видів хутрового напівфабрикату. За швидкістю сорбції напівфабрикатом протягом 15 хв барвники поділяють на три групи [25]. Перша група об'єднує барвники, які сорбуються білковими волокнами повільно – до 45 %. До другої групи належать барвники з величиною сорбції – до 60 %, а третя група включає барвники з величиною їх сорбції – понад 65 %.

Асортимент барвників включає як індивідуальні, так і їх композиції, що складаються з близьких за тоном й властивостями марок. Це забезпечує їх вирівнювальну здатність. Технологічні характеристики барвників аніонного типу, які найчастіше використовуються для фарбування шкіри, шубних овчин, хутрового велюру й хутра наведені в додатку В.

Класичні способи фарбування передбачають оброблення напівфабрикату до жирування за температури розчину 55–60

°C і РК 1,5–2,0. При цьому барвників аніонного типу витрачають у широкому діапазоні, залежно від призначення шкіри. За технологією фарбування велюру барвниками аніонного типу зворотним ходом дублений напівфабрикат відмочують у розчині при обертанні барабана з додаванням 2 % сухої маси напівфабрикату аміаку і 0,2 % ПАР протягом 2 год за РК 2,5–3,0, температури 50–60 °C. В подальшому напівфабрикат промивають водою при температурі 40 °C протягом 15–20 хв. Процес фарбування виконують за температури 60 °C протягом 1 год. При цьому витрати аніонних барвників залежно від кольору і виду велюру складають 2–8 % маси шкір за РК 2,5–3,0. Для завершення фарбування у робочий розчин додають 50 % маси барвника оцтової або мурашиної кислоти, попередньо розбавленої 10-кратним об'ємом води і оброблення напівфабрикату продовжують ще 30–40 хв. Потім напівфабрикат промивають 15 хв водою за температури 35–40 °C і виконують його жирування звичайним способом.

Часто відпрацьований після фарбування розчин використовують для наступного жирування. Але при виробництві шкір білих, світлих і яскравих кольорів, сріблястого велюру, одягової та рукавичної шкіри передбачено промивання після фарбування. Його виконують у барабані проточною водою з температурою 35–40 °C (для одягової і рукавичної шкіри 50–60 °C) протягом 20–30 хв до чистої води при РК 1,5–3,0 і безперервному обертанні. При цьому витрати води складає 400 % маси струганого напівфабрикату.

2.5.2 Екологічно орієнтована технологія фарбування шкіряного напівфабрикату

Процеси фарбування шкіряного напівфабрикату вимагають врахування його стану і суттєво залежать від хімічного складу барвників, допоміжних реагентів, які забезпечують їх дифузійну здатність, профарбованість напівфабрикату, рівномірність та насиченість забарвлення його поверхні, рН середовища тощо. Це дає можливість зменшити товщину покривної плівки і виготовляти шкіри високої якості, особливо з аніліновим покриттям. Слід відзначити, що для досягнення рівномірного і насиченого забарвлення напівфабрикату в сучасних технологіях після суміщеного процесу фарбування-жирування може використовуватись додаткове фарбування з фіксацією барвника сполуками хрому.

Для інтенсифікації процесу фарбування напівфабрикату аніонними барвниками при його наповненні акриловими полімерами суміщення фарбувально-жирувальних процесів в технології виробництва рекомендується для їх стабілізації використовувати алкіларилсульфати. При цьому ефективність використання барвників суттєво підвищується. У зв'язку з цим актуальним є розроблення нових фарбувальних композицій та умов їх ефективного використання для розроблення ресурсоощадних екологічно орієнтованих технологій.

Враховуючи активну взаємодію азобарвників з сполуками титану і колагеновими волокнами, важливу роль рН і температуру середовища в подальшому для розроблення технології фарбування шкіряного напівфабрикату хромового

дублення був використаний промисловий продукт сульфатотитанілат амонію і азобарвник КСЧ. Використання барвника меншої молекулярної маси модифікованого СТА і підвищеної концентрації в технологічному процесі фарбування шкіряного напівфабрикату може забезпечити високу насиченість тону забарвлення його поверхні, а також стійкість до тертя і світла.

Для об'ємної взаємодії колагенового напівфабрикату, структурованого сполуками хрому (III) з азобарвниками з використанням як фіксуючого агенту сполук титану процес фарбування необхідно проводити після наповнення напівфабрикату. При цьому сульфатотитанілат амонію доцільно вводити в систему після такого оброблення шкіряного напівфабрикату та підвищення температури середовища до 60 °С. Результати дослідження процесу фарбування шкіряного напівфабрикату наведені в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Колористичні й фізико-механічні властивості фарбованого шкіряного напівфабрикату

Витрата СТА, % маси барвника	Співвідно- шення СТА/КСЧ, моль/моль	Стійкість забарвлення, бали, до			σ _p , МПа	ε _p , %	Ж, сН
		тертя		світла			
		сухого	мокрого				
0	0	3	2	3	18,9	59,0	24,0
5	1 : 10	4	3	3	19,1	59,0	24,0
10	1 : 5	5	4–5	4	19,3	58,0	25,0
20	1 : 2,5	5	5	5	19,7	57,0	26,0
25	1 : 2,0	5	5	5	20,0	55,0	28,0

З наведених даних видно, що ефективність фарбування напівфабрикату за його колористичними характеристиками

зростає при збільшенні вмісту СТА в робочому розчині й досягає максимального значення при співвідношенні СТА/барвник 1:5–1:2,5. При цьому спостерігається суттєве підвищення стійкості забарвлення до сухого і мокрого тертя та світлостійкості. Водночас відбувається деяке підвищення міцності й жорсткості зразків. Отримані результати фарбування шкіряного напівфабрикату використані при розробленні комплексної технології фарбування шкіряного напівфабрикату.

Апробація комплексної технології фарбування шкіряного напівфабрикату з використанням барвника КСЧ і СТА проводили в умовах публічного АТ «Возко» (Україна). При цьому напівфабрикат попередньо наповнювали полімерними реагентами. З цією метою у рухомому апараті при постійному його обертанні напівфабрикат нейтралізували форміатом і гідрокарбонатом натрію, промивали, наповнювали акриловими полімерами і фарбували при витраті барвника КСЧ 4 % маси напівфабрикату, співвідношенні вода/напівфабрикат – 0,5 і температурі 18–22 °С. Після цього підвищували температуру робочого розчину до 60 °С додаванням гарячої води. Водночас співвідношення вода / напівфабрикат збільшували до 1,5 і додавали емульсію жирувального реагенту. Потім через 40 хв. дозували розчин СТА з розрахунку 0,4–1,6 % маси напівфабрикату і систему перемішували ще 30 хв. Отримані зразки напівфабрикату після промивання при температурі води 18–20 °С, висушували і піддавали механічному обробленню на витягувально-вібраційній машині.

За контрольною технологією напівфабрикат після наповнювально-фарбувально-жирувального процесу підлягав заклю-

чному фарбуванню при витраті барвника 1 % і сухого хромового дубителя 4 % маси напівфабрикату, співвідношенні вода/напівфабрикат 1,5 і температурі 38–42 °С. Загальна тривалість оброблення складала 60 хв.

Результати фарбування напівфабрикату хромового дублення з використанням барвника КСЧ і фіксатора СТА наведені в таблиці 2.5. Висока насиченість забарвлення як лицьової, так і бахтарм'яної поверхні напівфабрикату досягається при витраті 0,6 % СТА маси напівфабрикату. При цьому насиченість забарвлення поверхні напівфабрикату перевищувала контрольні зразки на 2,1–2,9 %. Порівняно з контрольним варіантом технології досягається економія 1 % азобарвника і зменшення у п'ять раз маси СТА порівняно з сполуками хрому, що використовувались у промисловій технології фарбування шкіряного напівфабрикату.

Таблиця 2.5 – Забарвлення поверхні шкіряного напівфабрикату, стабілізованого СТА

Бік напівфабрикату	Витрата СТА, % маси віджатого напівфабрикату				Контрольна технологія ПАТ «Возко»
	0,4	0,6	1,0	1,6	
сосочковий	<u>96,5</u> –	<u>97,2</u> 97,7	<u>96,9</u> 96,3	<u>96,2</u> –	<u>96,0</u> 94,8
бахтарм'яний	<u>96,1</u> –	<u>97,8</u> 97,2	<u>96,8</u> 96,9	<u>95,8</u> –	<u>95,5</u> 95,1

Примітка. В чисельнику і знаменнику наведено отримані результати відповідно лабораторних і виробничих випробувань.

Отже, за комплексом колористичних і фізико-механічних властивостей отриманий напівфабрикат хромового дублення

за розробленою технологією переважає фарбований напівфабрикат, отриманий за промисловою технологією і відповідає вимогам вимогам стандарту України на еластичний шкіряний матеріал з сировини ВРХ. Розроблена комплексна технологія наповнювання-фарбування-жирування шкіряного матеріалу на відміну від промислової технології передбачає виключення з процесу сполук хрому та економію 1 % азобарвника. Заміна екологічно шкідливих сполук хрому, як фіксатора азобарвника, незв'язаних наповнювальних та дубильних сполук, на сульфатотитанілат амонію дає можливість суттєво зменшити техногенність технології фарбування шкіряного напівфабрикату. В свою чергу розроблена технологія забезпечує формування шкіри з тонким полімерним покриттям анілінового оздоблення, яке підкреслює натуральний рисунок лицьової поверхні, характерний для певного виду шкіряної сировини.

2.5.3 Технологічні особливості фарбування хутрового напівфабрикату

Для фарбування шкірної тканини хутрового напівфабрикату, зокрема хутрової та шубної овчин, хутрового велюру, використовують ті самі барвники, що й для фарбування шкіряного напівфабрикату. Для глибокого проникання, рівномірного розподілу і міцного зв'язування барвників із шкірною тканиною і волосяним покривом перед фарбуванням виконують підготовчі процеси, які описані раніше.

Шкірну тканину хутрового напівфабрикату найчастіше фарбують у розчині для нейтралізації. Це суміщення дозволяє

скоротити тривалість виробничого циклу і заощадити водні ресурси. Умови фарбування шкірної тканини хутрових шкурок залежать від природи і властивостей барвників, а також від призначення готових виробів. Прямі барвники використовують для отримання глибоких і насичених забарвлень шкірної тканини. Кислотні барвники дають яскраві забарвлення всього спектра кольорів і відтінків. Фарбування прямими і кислотними барвниками проводять у баркасах за концентрації барвників у розчині 0,5–0,6 г/л і високої температури 55–60 °С. Підвищення температури фарбувального розчину збільшує вибирання барвників, надає глибокого та інтенсивного забарвлення шкірній тканині. Але слід мати на увазі, що гідродинамічна стійкість колагену хутрових шкурок, вичинених різними дубителями, обмежена температурою 80–90 °С.

Фарбування виконують спочатку в слабколужному середовищі, що приводить до глибокого і рівномірного розподілу забарвлення шкірної тканини без забарвлення волосяного покриву. При завершенні фарбування напівфабрикату рН знижують будь-якою органічною кислотою, що підвищує сорбцію барвників. При цьому інтенсивність забарвлення шкірної тканини збільшується, а волосяний покрив зафарбовується лише незначно, оскільки основна маса барвників поглинається шкірною тканиною напівфабрикату. Адсорбовані волосом барвники не утворюють міцних зв'язків і видаляються в процесі промивання та оздоблювальних операцій.

Тривалість фарбування (3,5–5,0 год) залежить від бажаних інтенсивності та глибини профарбовування шкірної тканини напівфабрикату і вибирання барвника. Глибина дифузії

барвника зумовлена способом оброблення хутрового напівфабрикату. За умови проміжного сушіння і оздоблювальних операцій слід профарбовувати 10–15 % товщини шкірної тканини, а при сушінні, шліфуванні та оздоблюванні після фарбування – 30–35 % її товщини.

В процесі фарбування РК повинен забезпечити вільне обмивання шкір технологічним розчином для їх рівномірного зафарбовування. При збільшенні РК зменшується кількість шкір із зваленим волосом. Водночас при високому РК барвники використовуються нерационально. Звичайно, РК підтримують таким, як на процесах підготовки напівфабрикату до фарбування.

Для фарбування шубної овчини за прямим ходом, на нейтралізуючий розчин додають аміак у відповідності з технологією (1,5–3 мл/л) і через 5 хв перемішування – барвники в розчиненому виді. Для розчинення кислотних і прямих барвників використовують воду температурою 50–60 °С при співвідношенні барвників і води – 1 : 30. В подальшому цей розчин нагрівають до 85–90 °С і розчиняють барвники протягом 5–7 хв. Для розчинення барвників використовують реактор, бочки із нержавіючої сталі, емальовані або дерев'яні при відсутності деталей із заліза. Перед використанням розчин барвників фільтрують і охолоджують до 65 °С.

На початку технологічного процесу фарбування значення рН робочого розчину має бути 8,5–9,3. Через 4 год після заливання розчину барвників визначають закінчення процесу за глибиною профарбовування шкірної тканини в шийній ділянці шкіри, яка повинно бути не менше як 33 % її товщини.

Якщо потрібної глибини профарбовування не досягнуто, процес продовжують. При цьому переміщування напівфабрикату виконують періодично: після завантаження овчин і при заливанні розчину барвників – 30 хв, в подальшому – по 10 хв протягом кожної наступної години оброблювання.

Намазне фарбування шубної овчини є трудомістким, не забезпечує достатню глибину профарбовування і рівномірність, тому його рідко використовують. Воно застосовується лише тоді, коли необхідно зберегти природне забарвлення волосяного покриву. Для цього в шкірну тканину, попередньо зволожену водою або розчином нейоногенної ПАР, ретельно втирають волосяною щіткою фарбувальний розчин від середини шкури до її крайових ділянок. При цьому температура фарбувального розчину має бути сталою – не нижче 40 °С. Для підвищення глибини і рівномірності забарвлення шкірної тканини у фарбувальний розчин додають нейоногенне ПАР. Після нанесення на шкірну тканину фарбувального розчину для рівномірнішого розподілу барвників у об'ємі шкірної тканини шкури витримують за температури близько 40 °С протягом 0,5–1,0 год, потім повторно наносять фарбувальний розчин.

Широке використання при фарбуванні як шкірної тканини хутра, так і його волосяного покриву знаходять *металовмісні* барвники, які є різновидом кислотних. Вони добре розчинні у воді, зафарбовують напівфабрикат за температури 35–50 °С, при якій забезпечується рівне насичене забарвлення напівфабрикату. Металовмісні барвники складу 1 : 1 використовують у кислому середовищі. Оскільки при високих рН

фарбувального розчину можна отримати нерівномірні забарвлення, з пониженою стійкістю до мокрого оброблення. Такі барвники складу 1 : 2 зафарбовують шкірну тканину в слабкокислих чи нейтральних середовищах. Фарбування виконують на нейтралізуючому розчині за концентрації барвників 0,5–5,0 г/л залежно від їх якості, потрібної інтенсивності та глибини забарвлення. В кінці фарбування рН розчину знижують органічною кислотою для підвищення вибирання барвників і ступеню їх фіксації.

Металовмісні барвники застосовують для фарбування шкірної тканини хутрового велюру в різні кольори. Завдяки пухкій шкірній тканині барвники легко дифундують у її об'єм і легко зв'язуються з білковими волокнами. Фарбування хутрового велюру має свої особливості, пов'язані з будовою шкірної тканини хутрової овчини, яка вироблена під велюр. Шкірна тканина такої овчини більш пухка, містить значно більше природних жирових включень у виді замкнених жирових клітин. Тому хутрова овчина, яка призначена на велюр, перед фарбуванням проходить цикл сушильно-оздоблювальних операцій. Знежирювання виконується органічними розчинниками, що дозволяє видалити жирові включання, а також незафіксовані дубильні й наповнювальні речовини. При цьому шліфування шкірної тканини напівфабрикату виконують дрібнозернистим полотном у два прийоми.

При фарбуванні активними барвниками кількість ковалентно зв'язаних барвників може змінюватись залежно від тривалості фарбування, температури та концентрації барвників. З підвищенням концентрації збільшується кількість

сорбованих і ковалентно фіксованих барвників. В основному, барвники сорбуються і фіксуються у перші дві години фарбування, чим забезпечується інтенсивне забарвлення напівфабрикату. Для отримання забарвлення шкірної тканини, стійкого до дії води і органічних розчинників, необхідно фарбувати після нейтралізації в слабколужному розчині, в який додають 0,5–5 г/л барвників. При цьому тривалість фарбування складає 2 год за температури 50–55 °С.

У хутровому виробництві використовують також барвники з дубильними властивостями (барвники-дубителі) і синтетичні дубителі для фарбування, додублювання, наповнювання та гідрофобізації шкірної тканини. Можна отримати наповнену і пофарбовану шкірну тканину з високими водовідштовхувальними властивостями при використанні танідів. Зокрема, широко відомі технології фарбування хутрового напівфабрикату з додублюванням екстрактами дуба, верби, вільхи, мімози, кампешу та ін. Але використання їх хімічних компонентів пов'язано з трудомістким і тривалим технологічним циклом.

Фарбування барвниками-дубителями проводять після нейтралізації напівфабрикату лужними реагентами у тому самому розчині за витрати 1–5 г/л барвника і температури 20–40 °С протягом 1,5–4,5 год. Найінтенсивніше забарвлення при максимальному вибиранні може бути досягнуто за рН 6–8, тому для поглиблення тону забарвлення і збільшення вибирання барвників з технологічного розчину значення рН знижують будь-якою органічною кислотою. Наведений режим фарбування характерний для всіх барвників з дубильними властивостями.

Фарбування кислотними барвниками волосяного покриву залежить, як і за інших видів фарбування, від підготовчих процесів, а також від виду і дозування допоміжних засобів. На хімічну активність і гідрофобність волосяного покриву впливає структура зовнішнього шару волосу, яка полягає у тому, що кутикула покрита щільною плівкою – епікутикулою, товщина якої 5–10 мкм. Крім того, змочуваність волосяного покриву зменшується через надмірний вміст жиру і механічних забруднень. Тому для подолання труднощів при фарбуванні волосяного покриву хутрових шкур доцільно застосовувати ефективні допоміжні засоби, які підвищують спорідненість барвників до волосу. Такі продукти, які забезпечують якість фарбування, має ПрАТ «ЗТОС «Барва». Це насамперед, ПАР нейноногенний «Савенол NWP», катіонний «Барвамід К».

У технологіях фарбування волосяного покриву хутрової овчини використовуються барвники: кислотний чорним С і аніонний жовтий К, червоний і синій. При фарбуванні хутрових овчин з температурою зварювання шкірної тканини не нижче 80 °С напівфабрикат обробляють у розчині, що містить, г/л: савенолу NWP – 2,0; карбонату натрію – 1,0 за температури 40–50 °С і РК 15–20 маси сухого вичиненого напівфабрикату протягом 1 год. Після промивання овчин проточною водою з температурою 30–35 °С протягом 10–20 хв шкури обробляють у розчині барвамиду К концентрацією 1,5 і 0,5–1,0 г/л відповідно для кислотного та аніонних барвників за температури 60–65 °С. Через 1 год до розчинів додають ще 1,5 г/л барвамиду К і концентровану оцтову кислоту з витратою 0,5–1,0 г/л до рН 4,5–4,8 і обробляють ще 20–30 хв. Потім

додають попередньо розчинені у гарячій воді барвники з витратами відповідно 3,0 г/л і 1–2 г/л, а через 30 хв додають по 1 мл/л 85 %-вої мурашиної кислоти до рН розчинів 2,7–3,0 і фарбують напівфабрикат протягом 30–45 хв до повного поглинання барвників.

Після закінчення фарбування овчин шкіри промивають при температурі 30–35 °С протягом 10–15 хв у розчині савенолу SWP для чорного пофарбування і савенолу NWP для кольорових пофарбувань з витратою реагентів 1–2 г/л. Завершують фарбування промиванням овчин протягом 10–15 хв проточною водою.

Фарбування кубовими барвниками хутрового напівфабрикату в світлі кольори виконують за температури 35–40 °С, в інтенсивні кольори – 48–50 °С. Хутрові шкірки перед фарбуванням обробляють у розчині карбонату натрію з витратою 1,5–2 г/л. Рівномірна нейтралізація сприяє повільному сорбуванню волосом лейкосполуки барвників. Однією із обов'язкових умов фарбування є відсутність доступу повітря, тому фарбування рекомендують проводити в закритому апараті, в який додають барвники, відновлені до утвореної лейкосполуки, завантажують попередньо підготовлені хутрові шкірки і фарбують їх 1,5 год. Потім проводять окиснення сорбованої волосом лейкосполуки в розчині пероксиду водню (2 мл/л). Через 30 хв розчин зливають, промивають шкіри теплою водою і виконують оздоблювальні операції.

Окиснювальне фарбування хутрового напівфабрикату проводять після його протравлювання, від вибору якого залежить колір волосяного покриву хутрових шкірок (таблиця 2.6). До складу фарбувального розчину в основному входять:

154

окиснювальні барвники, двоатомні чи триатомний феноли, окиснювач, лужний реагент, а також нейоногенна ПАР.

Таблиця 2.6 – Фарбувальні композиції окиснювальних барвників для шкурок кроля

Реагент	Концентрація, г/л, при фарбуванні під			
	соболя	байбака	золотистої нутрії	алеутської норки
Чорний Д для хутра	3,5	0,2	–	0,4
Жовтий Н для хутра	–	–	1,0	0,06
Коричневий А для хутра	–	1,6	–	–
Пірокатехін	0,15	–	–	0,4
Резорцин	1,5	–	1,2	–
Пірогалол	–	1,4	–	–
Аміак 25 %-вий, мл/л	1,2	1,5	–	1,0
Пергідроль 30 %, мл/л	5,0	2,5	2,0	0,6
Початкове рН	9,5–10,2	9,5–10,2	6,8–7,4	9,5–10,0

Примітка. Температура процесу 35 °С, РК 15.

Вибір складу фарбувальної композиції визначається кольором волосяного покриву, який необхідно отримати. При цьому один із барвників забезпечує насичене забарвлення, а інші інгредієнти композиції виконують роль підфарбовуючих реагентів. Зокрема, при фарбуванні хутрових шкурок у чорний колір основним барвником є чорний Д для хутра, який можна застосовувати в таких композиціях: чорний Д для хутра + пірокатехін; чорний Д для хутра + сірий ДА для хутра + жовтий Н для хутра. Друге сполучення барвників дає нестійке забарвлення. При цьому як окиснювач застосовують 30 %-вий пергідроль у співвідношенні з барвниками 1 : 1.

Для утворення слабколужного середовища до фарбувального розчину додають аміак до рН 8,5–9,0. У цьому випадку процес окиснення протікає найінтенсивніше. Додавання до фарбувального розчину змочувальних речовин сприяє ефективнішій дифузії барвника у товщу волосу і зниженню мазкості фарбованого напівфабрикату. Окиснювальне фарбування шкурок кроля проводять за температури 30–40 °С; при цьому утворюється інтенсивне і глибоке забарвлення за тривалості процесу 2–3 год.

Для трафаретного фарбування волосяного покриву хутрового напівфабрикату використовують фарбувальні композиції, що містять крім окиснювальних барвників та інших інгредієнтів, крохмаль і льняне насіння для підвищення її в'язкості (таблиця 2.7). Для приготування намазної композиції барвники змішують у розчиненому виді, додають воду до необхідного об'єму за температури 25–30 °С. Потім додають пергідроль, аміак і крохмаль у розчиненому виді. Фарбувальну суміш наносять напівжорсткою щіткою на волосяний покрив і залишають їх на пролежування при температурі 20–25 °С протягом 6–8 год. Таку фарбувальну композицію можна використовувати і без трафарету.

В процесі фарбування барвники сорбуються поверхню дерми та волосяного покриву і деяка їх частина залишається незафіксованою або у виді ануруювальних продуктів. Це викликає мазкість напівфабрикату, погіршує блиск і ускладнює оздоблювальні операції волосяного покриву. Для усунення цих недоліків хутрові шкурки після фарбування промивають. Крім

того, для хутрових шкурок технологією передбачено відкатування з використанням тирси твердої деревини.

Таблиця 2.7 – Композиції барвника для трафаретного фарбування волосяного покриття

Реагент	Концентрація реагента, г/л, для отримання забарвлення		
	чорного		темно- коричневого
	№ 1	№ 2	
Чорний Д для хутра	12,0	40,0	2,0
Жовтий Н для хутра	–	–	3,0
Коричневий А для хутра	8,0	–	6,0
Сірий для хутра ДА	–	1,0	–
Резорцин	–	1,0	1,2
Аміак 25 %-вий, мл/л	6,0	–	–
Пергідроль 30 %, мл/л	20,0	42,0	15,0
Крохмаль	20,0	20,0	20,0
Льняне насіння	–	20,0	20,0

Для промивання використовують воду та ефективні, в основному, нейоногенні ПАР – синтанолу, синтаміди, неоноли та інші. Перші два промивання проводять у присутності ПАР, а третє – чистою водою. Причому перше промивання хутрових шкурок проводять після стікання з них фарбованого розчину протягом 0,5 год. При кольоровому фарбуванні хутра друге промивання з ПАР замінюють промиванням чистою водою. Тривалість промивань з ПАР – 0,5–1,0 год, чистою водою – 0,5 год за температури 30–38 °С при постійному перемішуванні.

В процесі занурювального фарбування із дерми вимивається сіль, жири і незв'язані дубителі, тому шкірна тканина

втрачає пластичність, м'якість, наповненість. Для поповнення вимитих реагентів і відновлення м'якості та пластичності шкурок хутра і шубної овчини проводять їх *соління* занурювальним чи намазним методом у тому самому обладнанні, що й виконували фарбування та промивання. Для соління використовують хлорид натрію, який надає наповненості шкірній тканині та підтримує необхідну вологість. Надмірна кількість хлориду натрію може спричинити загрузіння шкірної тканини і збільшення маси хутрового напівфабрикату. Оптимальна концентрація хлориду натрію в розчині для соління 20–40 г/л.

Для наповнювання шкірної тканини у розчин при солінні хутрового напівфабрикату додають, г/л: хромовий галун – 0,5–1,0 чи алюмінієвий галун – 1,0–1,5 у перерахунку на оксид металу. Чим вища продубленість дерми, тим меншою повинна бути концентрація галуну. Часто в сольовий розчин замість галуну додають 5–10 г/л оцтової кислоти, інколи 5 мл/л гліцерину, які підвищують блиск волосу, а гліцерин – гігроскопічність шкірної тканини. В деяких випадках соління суміщують з жируванням.

Оскільки волога є пластифікатором шкірної тканини, то хутрові шкурки після соління стають більш м'якими і пластичними. Продублений хутровий напівфабрикат не завжди потребує соління після фарбування. Зокрема, після фарбування напівфабрикату барвниками з дубильними властивостями його соління не виконується.

2.5.4 Екологічно орієнтована технологія фарбування хутрового напівфабрикату

Актуальною проблемою при фарбуванні хутрового напівфабрикату з використанням окиснювальних барвників є заміна синтетичних двоатомних фенолів у складі фарбувальних композицій на реагенти природного походження. Для цього найбільш ефективним є застосування екологічно безпечних поліфенолів рослинного походження – танідів, що використовуються також на стадії додублювання-наповнювання напівфабрикату хромового дублення. При цьому для фарбування волосяного покриву хутрового напівфабрикату в чорний колір використовується парафенілендіамін – чорний Д для хутра, в результаті окиснення якого з участю танідів утворюється чорний колір. Враховуючи особливості структури волосяного покриву, ефективність технології фарбування апробована на широко розповсюджених видах хутрової сировини – шкурках кроля і хутрової овчини. Слід відзначити суттєвий вплив на колір і якість забарвлення волосяного покриву напівфабрикату мають умови його протравлювання (с. 121).

В процесі розроблення технології фарбування шкурок кроля і хутрової овчини проведено комплекс досліджень впливу складу фарбувальної композиції на фізико-хімічні властивості фарбованого хутра в умовах кафедри біотехнології, шкіри та хутра Київського національного університету технологій та дизайну. Для лабораторних досліджень використані режими виробничих технологій фарбування шкурок кроля і хутрової овчини, діючих на ВАТ «Хутрофірма «Тисмениця» Івано-Франківської області, Україна.

Технологія фарбування шкурок кроля передбачає використання, в першу чергу, окиснювального барвника чорного Д для хутра і танідів квебрахо. Після протравлювання шкурок хутрового кроля виконують їх віджимання у центрифугі протягом 1 год [10] і розтріпування у барабані протягом 0,5 год при його завантаженні із розрахунку 20–22 кг шкурок на м³ об'єму барабана.

Процес фарбування шкурок хутрового кроля проводять при температурі 30 °С у баркасі, в який додають 25 % аміак з витратою 1,2 мл/л води. При цьому початкове рН робочого розчину має бути 9,5–10,2. Потім у баркас додають барвник чорний Д для хутра з розрахунку витрат 3,5 г/л розчину після його розчинення у десятикратному об'ємі води за температури 80–90 °С. Одночасно у баркас додають таніди з витратою 1,65 г/л розчину в розчиненому 1:10 виді за температури води 60–70 °С і при перемішуванні завантажують шкурки. Процес фарбування й наступні процеси виконують при РК 8. У подальшому через 0,5 год додають 30 % пергідроль з витратою 5 мл/л розчину попередньо розбавлений водою 1:5. Процес фарбування триває 3 год при перемішуванні протягом 0,5 год при завантаженні шкурок та по 10 хв кожен наступну годину технологічного процесу.

У подальшому після зливання відпрацьованого розчину шкурки залишають у баркасі на 1,0 годину для їх стікання. Потім виконують два промивання при температурі води 35 °С протягом відповідно 1,0 і 0,5 год при неперервному перемішуванні та з додаванням у першу промивну воду 1,0 г/л води нейногенного ПАР. Промивання завершується стіканням

відпрацьованого розчину протягом 1,0 години. Після цього фарбовані шкурки хутрового кроля підлягають жируванню-солюванню при температурі 38–40 °С протягом 3,0 годин. Для цього у баркас з шкурками наливають воду і при перемішуванні додають електролітостійку жирову емульсію, а через 1,5 год хлорид натрію з витратами відповідно 15 г/л і 20 г/л робочого розчину. Процес виконують при перемішуванні протягом 0,5 год при додаванні реагентів і по 5 хв у кожную наступну годину.

Завершується процес жирування-солювання віджиманням шкурок у центрифугі протягом 1,0 год з наступним виконанням розтріпування у барабані – 0,5 год, розбиванням на розбивній машині по всій площі шкурок та сушінням у вільному стані за температури 22–25 °С протягом 24–36 годин. У подальшому виконують оздоблювання фарбованих шкурок за методикою [10].

Технологія фарбування хутрових овчини стриженої без облагороджування волосяного покриву відбувається в тих же умовах, що й шкурок хутрового кроля. При цьому склад робочого розчину відрізняється меншою витратою барвника чорного Д для хутра на 14 %, більшою витратою аміаку у 2,5 рази та відсутністю пергідролу. Замість останнього використовується 85 % підросульфїт при витраті 0,8 г/л розчину.

На стадії жирування-солювання технологією передбачено менші витрати електролітостійкої жирувальної емульсії у 1,5 рази, додаткове використання алюмокалієвого галуну з витратою 2 г/л, оцтової кислоти – 0,5 г/л і хромового дубителя у розрахунку на Cr_2O_3 – 0,2 г/л. При цьому після процесу

солювання-жирування збільшена тривалість стікання відпрацьованого розчину до 2–3 годин. Наступні сушильно-оздоблювальних операцій проведуть за методикою [10].

При фарбуванні шкурок кроля і хутрової овчини досліджені різні фарбувальні композиції окиснювального барвника чорного Д для хутра, що відрізняються реакційною здатністю синтетичних двоатомних фенолів і натуральних поліфенолів (таблиця 2.8). Слід відзначити, що в складі фарбувальних композицій для обох видів хутра вміст двоатомних фенолів зменшується при збільшенні витрат танідів квебрахо до повної заміни ними синтетичних фенолів.

Таблиця 2.8 – Композиції барвника чорного Д для хутра

Реагент	Шкури кроля, г/л				Хутрова овчина, г/л			
	1	2	3	К	1	2	3	К
Чорний Д для хутра	2,6				4,0			
Резорцин	1,9	1,3	–	3,1	–			
Пірокатехін	–				0,9	0,6	–	1,8
Таніди квебрахо	1,2	1,8	3,1	–	0,9	1,2		–
Дихромат натрію	2,0				2,0			
Аміак 25 %-вий, мл/л	0,8				2,0			
Пергідроль 30 %, мл/л	3,7				5,5			
Гідросульфід 85 %	–				0,8			

Результати дослідження впливу складів фарбувальної композиції барвника чорного Д для хутра на фізико-хімічні властивості фарбованих шкурок кроля і хутрової овчини наведені в таблиці 2.9.

Таблиця 2.9 – Фізико-хімічні властивості фарбованого хутра

Показники якості	Хутровий кріль				Хутрова овчина			
	1	2	3	К	1	2	3	К
Шкірна тканина: гідротермостійкість, °С	76	77	78	75	72	74	77	71
– масова частка Cr_2O_3^* , %	1,3	1,31	1,32	1,24	1,82	1,83	1,85	1,85
– межа міцності при розтягуванні, МПа	7,2	7,3	7,5	7,1	11,2	11,4	11,8	10,8
– подовження при 4,9 МПа, %	33,5	33,2	32,5	34,7	34,5	34,0	33,8	35,0
– відносне подовження при розтягуванні, %	65	63	60	70	68	67	66	70
– вихід за площею, %	78	80	81	76	82	84	86	80
– об'ємний вихід, см^3	289	292	297	283	333	335	342	326
– щільність, г/см^3	0,49	0,47	0,45	0,52	0,38	0,37	0,35	0,41
– вміст води, %	10,8	10,8	10,6	11,3	12,0	11,7	11,4	12,4
Волосяний покрив: масова частка Cr_2O_3^* , %	0,25	0,26	0,27	0,24	0,40	0,43	0,45	0,43
– стійкість забарвлення до тертя, бали:								
сухого	3	4	5	3	6	7	8	5
мокрого	2	3	4	2	5	6	7	4
– світлостійкість, бали	5	5	6	4	7	8	9	6

Примітка. * Напівфабрикат фарбований кислотними барвниками містить, %: у шкірній тканині кроля і овчини відповідно 2,1 і 2,9, у волосяному покриві – 0,42 і 0,67.

Як свідчать отримані результати в обох випадках фарбування хутрового напівфабрикату із зменшенням вмісту синтетичних фенолів та збільшенням витрат танідів у композиції підвищується стійкість забарвлення волосяного покриву, як до сухого, так і до мокрого тертя. Водночас також підвищується світлостійкість фарбованого волосу та гідротермічна стійкість шкірної тканини хутра. Слід відзначити, що при цьому суттєво збільшується вихід його площі.

Порівняльний аналіз властивостей фарбованого хутра, отриманого за розробленими і контрольними технологіями свідчить про те, що за комплексом фізико-хімічних показників зразки, отримані за розробленими технологіями, уже при заміні 66 % фенолів на таніди переважають контрольні зразки. Цей ефект ще в більшій мірі виявляється при повній заміні фенолів на таніди і за стійкістю забарвлення волосяного покриву до мокрого тертя і світлостійкістю відповідно досягає 75 % і 50 %. При цьому вихід площі збільшується на 5,0–6,0 %.

Зменшення вмісту синтетичних фенолів, як екологічно шкідливих реагентів (таблиця 2.10) у фарбувальних композиціях, може свідчити про зменшення техногенності досліджених технологій. При цьому слід відзначити високу токсичність синтетичних фенолів порівняно з сполуками хрому, що використовуються в технологічних процесах виробництва хутра і, зокрема, в процесах протравлювання хутрового напівфабрикату та жируванні-солюванні хутрової овчини.

**Таблиця 2.10 – Техногенність реагентів, використаних
при фарбуванні хутрового напівфабрикату**

Забруднювач	ГДК, мг/дм ³			
	у повітрі ¹	скидів у міську каналізацію ²	у воді для населення ³	в ґрунті ⁴
Фенол	0,003	0,001	0,001	–
Хром (III)	–	0,5	0,5	–
Хром (VI)	0,0015	0,05	0,05	0,05

Примітки. Затверджено: ¹Наказ МОЗ України 14.01.2020 р. № 1325;

²Наказ Держбуду України 19.02.2002 р. № 37;

³Наказ МОЗ України 02.05.2022 р. № 721;

⁴Постанова Кабінету Міністрів України 15.12.2021 р. № 1325.

У цьому відношенні повна заміна фенолів на таніди дає підстави розглядати розроблені технології фарбування шкур кроля і хутрової овчини з використанням барвника чорного Д для хутра є перспективними в екологічному відношенні при виробництві хутрових матеріалів різного призначення.

З ЖИРУВАННЯ ШКІРЯНОГО ТА ХУТРОВОГО НАПІВФАБРИКАТУ

Для жирування різних видів напівфабрикату використовується широкий асортимент хімічних реагентів різної природи, які надають йому комплекс пластифікаційних властивостей. При цьому підвищується гнучкість, м'якість і тягучість напівфабрикату.

Сушіння нежированого напівфабрикату внаслідок високої когезійної взаємодії між колагеновими волокнами призводить до підвищення жорсткості та утворення ламкого напівфабрикату з низьким його виходом площі та товщини. У зв'язку з цим шкіряно-хутровий напівфабрикат жирують перед сушінням. Видалення вологи в процесі сушіння підвищує концентрацію дубильних речовин, а їх частинки збільшуються, через що утворюються в напівфабрикаті додаткові зв'язки. Ізолюючи частинки дубителя, зв'язаного з дермою напівфабрикату, а часто і вступаючи з ними у взаємодію, жирувальні речовини перешкоджають склеюванню колагенових волокон і, таким чином, зменшують зсідання напівфабрикату.

У шкірній тканині деяких видів сировини, зокрема шкур свиней, овець, морського звіра та інших, є велика кількість природних жирів, які містяться у жирових клітинах, захищених малопроникною оболонкою. У зв'язку з цим природні жири не мають пластифікаційного впливу на колагенові волокна і при виробництві шкіряно-хутрових матеріалів вони видаляються, а при жируванні напівфабрикат пластифікують жирувальними реагентами, які розподіляються на елементах його фібрилярної структури.

Дуже важливо в процесі жирування розподілити жирувальні реагенти у об'ємі напівфабрикату як можна рівномірніше. Це зменшує структурні відмінності сосочкового і сітчатого шарів напівфабрикату, який набуває підвищеної еластичності та міцності. Слід відзначити, що розподіл жирувальних реагентів у об'ємі напівфабрикату не закінчується після процесу жирування, і продовжується під час наступних оздоблювальних операцій, особливо при пролежуванні та сушінні.

В основному в технологіях шкіряно-хутрового виробництва використовуються суміші жирувальних реагентів, що обумовлено різним їх жирувальним ефектом. При цьому склад жирувальної композиції, витрата і співвідношення жирувальних інгредієнтів залежать від виду напівфабрикату, що підлягає жируванню, та його призначення. Оптимальний вміст жирів у шкірній тканині хутра становить 10–20 %. Особливо велику кількість жирувальних речовин вводять у напівфабрикат комбінованого дублення, зокрема взуттєву юхту. Щоб юхта мала характерні для неї пластичні властивості та високу водостійкість, вона має містити не менше як 26 % жирових речовин у розрахунку на масу абсолютно сухої шкіри. В той час як у шкірі хромового дублення міститься 3–10 % жирових речовин. Підвищення вмісту пластифікуючих речовин в межах оптимальної величини збільшує тягучість шкіряно-хутрового напівфабрикату, але надмірний їх вміст, особливо в цінних хутрових шкурках, обважнює готові вироби та погіршує зовнішній вид шкірної тканини хутра. У зв'язку з цим вміст жирових речовин регламентується для кожного виду напівфабрикату відповідним стандартом.

3.1 Асортимент і властивості жирувальних реагентів

Для жирування шкіряного і хутрового напівфабрикату використовують жирувальні реагенти, що поділяються на три групи: природні жирувальні речовини, продукти їх модифікації, синтетичні жирувальні реагенти.

Хімічні, фізичні й технологічні властивості натуральних жирів визначаються тригліцеридами жирних кислот, що входять до їх складу, і в першу чергу довжиною вуглеводневого ланцюжка, ступенем ненасиченості жирних кислот та їх розташуванням. До складу жирів входять в основному нерозгалужені жирні кислоти з парним числом атомів вуглецю – від 4 до 24. Молекули жирів містять у собі як насичені, так і моно- та поліненасичені вуглеводневі радикали. В основному це стосується стеаринової, пальметинової та олеїнової кислот.

Для підвищення технологічних властивостей, хімічної активності та розчинності у воді природні жири модифікують. Поряд з використанням модифікованих натуральних жирів досить широко в шкіряному та хутровому виробництвах застосовують синтетичні жирувальні реагенти. Великою їх перевагою є дешева сировинна база та можливість регулювати з їх допомогою в широких межах хімічний склад і властивості жирувальних композицій та готових препаратів з їх участю.

3.1.1 Природні жирувальні реагенти

Природні жирові речовини входять до складу організмів тварин і рослин. В свою чергу, тваринні жири поділяють на

жири наземних тварин, жири морських тварин та риб. Жири наземних тварин – свинячий, яловичий, баранячий та інші мають, в основному, тверду консистенцію, характеризуються високим вмістом гліцеридів насичених кислот – пальметинової, стеаринової і незначним вмістом гліцеридів ненасичених кислот – олеїнової.

У шкіряному виробництві з жирів наземних тварин застосовують яловиче сало – жир, витоплений з кліткової тканини тварин, та сало свиней. Вони використовуються для загустіння жирувальних сумішей, наповнювання та імпрегнування шкіряного напівфабрикату. Для загустіння жирувальної композиції чи імпрегнування слід застосовувати сало з високою точкою загустіння. Якщо сало є безпосередньо жирувальним реагентом, то для цього слід застосовувати сало з низькою температурою застигання.

У світовій практиці широко застосовують високоякісні жирувальні реагенти – натуральні та сульфовані з кісткового та копитного масла, які мають низьку температуру плавлення, не окиснюються, безколірні й особливо придатні для виробництва високоякісної шкіри для верху взуття, одягу та галантереї.

Відомо три групи жирів морських тварин:

- власне ворвані, що отримуються шляхом холодного чи гарячого пресування сала китів, дельфінів, тюленів, моржів;
- печінкові, добуті з печінки тріски, акул чи прісноводних риб;
- риб'ячі, отримані пресуванням, виварюванням або екстрагуванням з цілих туш риб – оселедців, сардин.

Характерною особливістю жирів морських тварин і риб є наявність гліцеридів високоненасичених жирних кислот з 4–6 подвійними зв'язками. Вони легше дифундують в об'єм напівфабрикату. Для жирування шкіряного напівфабрикату рекомендують використовувати технічні жири з кислотним числом не більше за 25. Йодне число жирів морських тварин та риб становить 60–190.

Жири морських тварин і риб мають велике значення в шкіряно-хутровому виробництві не тільки як жирувальні реагенти. Вони застосовуються при жировому структуруванні у виробництві замші. Структуруюча дія жирів обумовлена їх здатністю окиснюватися та зв'язуватися з колагеном напівфабрикату. Продуктом окиснення жирів морських тварин та риб є дегра. Розрізняють натуральну і штучну дегру. Натуральну дегру отримують як побічний продукт при жировому дубленні замші, штучну – внаслідок окиснення ворвані гарячим повітрям (окиснена ворвань). Вона не відрізняється від натуральної дерги і може повністю її замінити. Дегра має сильні емульгуючі властивості відносно інших жирів і є ефективним жирувальним реагентом.

Раніше для жирування шкіри та хутра в значних кількостях використовували ячний жовток, який добре емульгується з водою, поглинається шкірою та шкірною тканиною, знімає засаленість і надає повноту та м'якість і тому не втратив цього значення при жируванні особливо цінних видів хутра та лайки. Головною складовою частиною жовтка є ячне масло, емульговане в 13 %-му розчині білка. Білок утримує масло в емульгованому стані й може відігравати роль емульгатора інших натуральних жирів та олій. За хімічним складом ячне

масло є в основному гліцеридом олеїнової кислоти. Свіжі жовтки містять близько 8–9 % лецитинів, в яких один із залишків жирної кислоти в молекулі гліцериду заміщений групою, що містить фосфор. Лецитин подібно жирам омилюється, легко емульгується у воді і сам є емульгатором жирів.

Рослинні олії – продукти, які добувають з насіння та м'якоті плодів різних рослин. Складаються вони, в основному, з естерів гліцерину з насиченими та ненасиченими вищими жирними кислотами. Зокрема, отримана пресуванням насіння рицини – рицинова олія, в основному містить рицинову кислоту, маслинова – переважно маслинову, бавовняна – суміш пальмітинової, стеаринової, олеїнової та лінолевої кислот.

За звичайних температур рослинні олії перебувають у рідкому стані. У промисловому виробництві широко використовують рицинову олію та продукт її сульфатування – алізаринове масло.

Рицинова олія технічна є невисихаючим реагентом. При зберіганні на повітрі вона густішає і поступово переходить у в'язку масу; неомилених речовин міститься не більше як 1 %. Залежно від способу оброблення рицинову олію поділяють на три види: рафіновану вибілену і невибілену та нерафіновану. Жирні кислоти рицинової олії є відходами масло-жирового виробництва. Вони стійкі до окиснення, застосовуються при жируванні шкір для низу взуття з метою підвищення їх міцності та щільності.

Ріпакова олій добувається з насіння ріпаку. В її складі переважають мононенасичені кислоти олеїнового ряду і є незначний вміст дво- та три-ненасичених. Вона важко

гідрогенізується, що пов'язано з наявністю в ній важколетких естерових олій, а також деяких пігментів. Жирні кислоти ріпакової олії використовують для виготовлення олеїнової кислоти. В шкіряній промисловості ріпакова олія може бути використана у виді нейтральної та емульгованої речовини після оброблення концентрованою сірчаною кислотою.

Льняну, бавовняну, маслинову, кукурудзяну та інші олії обмежено використовують у шкіряній промисловості. Зокрема, льняна олія використовується, в основному, для змащування лицьової поверхні напівфабрикату танідного дублення, кукурудзяна – для жирування напівфабрикату хромового дублення.

До складу жирів входять насичені та ненасичені жирні кислоти, залежно від їх природи – як низькомолекулярні кислоти – оцтова, масляна, так і високомолекулярні насичені – капронова, пальмітинова, стеаринова та ненасичені з одним чи кількома подвійними зв'язками – олеїнова, лінолева, ліноленова тощо. Так, в копитній та оливковій оліях переважають тригліцериди олеїнової кислоти, в рициновій – тригліцериди рецинолевої, в бавовниковій олії – суміш тригліцеридів пальмітинової (до 20–22 %), стеаринової (2 %), олеїнової (30–35 %) та лінолевої (41–45 %). Поряд з тригліцедами до складу жирів входять так звані супровідні речовини: вільні жирні кислоти, моно- і дигліцериди, фосфоровмісні – фосфатиди, неомильні речовини нейтрального характеру – стеарини, барвні речовини – хлорофіли, каротиноїди та інші.

Фосфатиди містяться в деяких органах тварин – у мозку, печінці, нирках; в насінні рослин – соєвих, льняних,

172

бавовняних. Неомильні речовини більшою чи меншою мірою є складовою частиною кожного жиру. В тваринних жирах їх міститься 0,2–0,5 %, в жирах риб та морських тварин значно більше і вони можуть погіршувати властивості жирувальних реагентів.

Барвні речовини – пігменти і незабарвлені речовини містяться в клітинах насіння деяких рослин. Незабарвлені речовини при взаємодії з киснем повітря чи з деякими реагентами стають забарвленими – хромогени, що надають сирій олії відповідного забарвлення. На ці особливості необхідно звертати особливу увагу при первинному обробленні олій та їх практичному застосуванні, оскільки колір і запах є важливими критеріями оцінки якості жирувальних реагентів.

Від властивостей та хімічного складу жирних кислот та інших продуктів, що входять до складу жирів і олій, залежать їх кількісні показники. Зокрема розчинність, температура плавлення (краплепадіння), прогріткість, питома вага тощо.

Розчинність. Практично всі жири та олії розчинні в таких органічних розчинниках, як бензин, етиловий етер, бензол, хлороформ. Тільки рицинова олія розчиняється в спирті. Кислоти та луки за певних умов надають їм розчинності.

Температура плавлення (краплепадіння) індивідуальних тригліцеридів, що входять до складу жирів, залежить від молекулярної маси, ступеню насиченості жирних кислот та їх розташування в молекулах тригліцеридів. Більшість довголанцюжкових тригліцеридів можуть кристалізуватися в декількох полімерних формах – поліморфізм. Температура

плавлення та застигання дозволяють оцінювати природу і жирувальні властивості реагента.

При поступовому охолодженні рідкі жири кристалізуються і набувають форми пластичного твердого тіла. У пластичних жирах кристали твердих тригліцеридів утворюють ґратки, всередині яких знаходиться значна кількість рідкої фази. Пластичність характерна для жирів, які містять 10–30 % кристалічної фази.

Прогіркість жирів свідчить про часткове розщеплення тригліцеридів на гліцерин і більш низькі жирні кислоти, внаслідок чого поступово підвищуються кислотне число та число омилення при зниженні йодного числа. При цьому прогіркість жирів, поява неприємного запаху й смаку обумовлено утворенням низькомолекулярних карбонільних сполук. Розрізняють два види прогіркості – біохімічна та хімічна.

Біохімічна прогіркість характерна для жирів із значною кількістю води й залишком білків та вуглеводів. Під впливом ензимів – ліпаз, які містяться в білках, відбувається гідроліз жирів з утворенням вільних жирних кислот. Мікроорганізми, що розвиваються в жирах, виділяють інші ензими – ліпооксидази. Під їх впливом жирні кислоти окиснюються до β -кетокислот. Алкілкетони, що утворюються при розпаді останніх, є причиною зміни смаку й запаху жирів. Для усунення цих ефектів жири ретельно очищають від домішок білкових речовин, зберігають в умовах, що виключають попадання мікроорганізмів, за низьких температур, а також додають консервант – хлорид натрію, бензойну кислоту та інші.

Хімічна прогірклість (альдегідна та кетонна) – результат окиснення жирів під впливом кисню повітря (автоокиснення). На першій стадії утворюються вільні радикали – пероксиди, перехідні метали – при окисненні молекулярним киснем вуглеводних залишків як насичених, так і ненасичених кислот. Ця реакція прискорюється при дії світла, тепла, сполук, що утворюють пероксидні радикали. Утворені радикали прискорюють нерозгалужені та розгалужені ланцюжкові реакції, а також самі розпадаються з утворенням вторинних продуктів – гідроксикислот, епоксидів, кетонів та альдегідів. Останні й змінюють смак та запах жирів. Альдегідна прогірклість характерна для жирів з високим вмістом ненасичених кислот, а кетонна прогірклість – для жирів, в яких переважають насичені жирні кислоти.

Для сповільнення й запобігання хімічної прогірклості використовують інгібітори радикальних реакцій, суміші 2,3-третбутил-4-гідроксиланізолу (БОА), 3,5-третбутил-4-гідрокситолуолу (БОТ), естери галової кислоти, а також сполуки, що утворюють комплекси з важкими металами. Прогірклі жири не придатні для жирування шкір. Для жирування використовують тваринні жири та рослинні олії з кислотним числом не більше як 25.

Питома вага залежить від молекулярної маси жирних кислот та ступеню їх ненасиченості. Жири й олії через сильну міжмолекулярну взаємодію жирнокислотних ланцюжків мають високий показник в'язкості. Поверхневий натяг більшості жирів та олій на межі жир–повітря становить 30–35 мН/м. Питома вага характеризує чистоту жирів та олій і повинна бути в межах 0,91–0,97 г/см³.

Коефіцієнт заломлення характеризує чистоту та колір жирувальних реагентів, який знаходиться в межах 1,450–1,520.

Кислотне число визначається кількістю міліграмів гідроксиду калію, необхідного для нейтралізації вільних кислот в 1 г жиру. Від їх кількості в жирі залежить вік продукту та його чистота. З підвищенням кислотного числа збільшується здатність жиру утворювати емульсії.

Естерне число відповідає кількості міліграмів гідроксиду калію, необхідного для омилення гліцеридів, що містяться в 1 г жиру. Це свідчить про кількість зв'язаних жирних кислот у жирі.

Число омилення характеризує вміст гліцеридів у 1 г жиру. Цей показник визначається кількістю міліграмів гідроксиду калію, необхідного для нейтралізації всіх кислот, як вільних, так і зв'язаних з гліцерином в цій масі жиру.

Йодне число свідчить про наявність подвійних зв'язків у кислотах жиру, характеризує його фізичний стан жиру і визначається кількістю грамів йоду, що зв'язується з 100 г жиру. За величиною йодного числа рослинні олії поділяють на три види за здатністю до висихання:

- висихаючі з йодним числом 150–200 (льняна, тунгова, конопляна, горіхова);
- напіввисихаючі – з йодним числом близько 130–150 (кукурудзяна, соняшникова, бавовняна та інші);
- невисихаючі – з йодним числом понад 100, але не більше 130 (арахісова, маслинова).

Слід відзначити, що висихання жирів є процес окиснювальної кополімеризації з участю кисню повітря, що проходить по місцях подвійних зв'язків чи за рахунок взаємодії

гідроксильних та карбоксильних груп різних жирних кислот. Здатність жиру до висихання визначається співвідношенням насичених і ненасичених жирних кислот, що входять до складу жиру, та ступенем ненасиченості останніх.

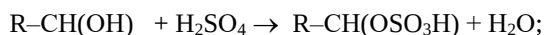
Для жирування не рекомендується застосовувати сльно висихаючі олії – льняна, тунгова та ін., тому що вони можуть спричинити осмолення поверхні шкіри чи хутра.

3.1.2 Модифікація природних жирувальних реагентів

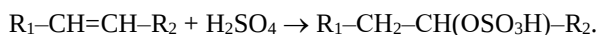
Для підвищення жирувальної та емульгуючої здатності жирувальні реагенти модифікують сульфатуванням, сульфуванням, гідрогенізацією та окисненням. У більшості випадків жирування шкіри та хутра проводять в присутності води, тому жири необхідно емульгувати у водному середовищі чи зробити їх розчинними в ній. Цього можна досягти введенням в молекули того чи іншого жиру групи $-O-SO_3H$ або $-SO_3H$. Такі процеси модифікування природних жирів називають відповідно сульфатуванням та сульфуванням.

Реакція сульфатування жирів може проходити в двох напрямках:

– при взаємодії спиртового гідроксилу жиру з концентрованою сірчаною кислотою

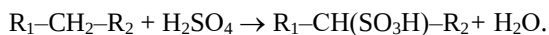


– приєднання сірчаної кислоти в місцях подвійних зв'язків жирної кислоти



Сульфування відрізняється від сульфатування тим, що під час його проведення в молекулу жиру вводять сульфогрупу

–SO₃H, яка приєднується безпосередньо до вуглецевого атома жирної кислоти.



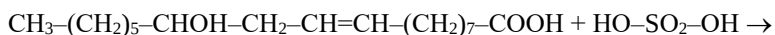
Залежно від ступеня сульфатування чи сульфування жири стають розчинними у воді або такими, що емульгуються. При дії на жири концентрованої сірчаної кислоти залежно від умов реакції отримують різні емульговані продукти. У більшості випадків за температури не вище 60 °C і з додаванням великого надлишку сірчаної кислоти відбувається її взаємодія з молекулами жиру з утворенням сульфоестеру. Цей процес відомий під назвою сульфатування жирів. Але якщо реакція перебігає за температури не нижче як 30 °C і не вище 40 °C, то утворюється сульфожирна кислота в процесі сульфування жирів.

При звичайному сульфуванні сульфогрупа в молекули жиру вводиться в незначній кількості. Більшу кількість цих груп можна ввести в молекулу жирних кислот при обробленні олеумом чи хлорсульфоновою кислотою. Це зумовлює розчинність продукту реакції у воді. Сама сульфогрупа не гідролізується в кислому та лужному середовищах й зумовлює високу кислотність (pH < 2).

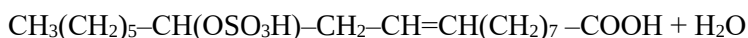
Ступінь сульфатування чи сульфування залежить від кількості зв'язаних груп –OSO₃H і –SO₃H, що, в свою чергу, обумовлює якісні показники жирувальних реагентів, найважливішими з яких є довжина вуглеводного ланцюжка та його йодне число. Аналітично ступінь сульфатування чи сульфування визначається за вмістом у продукті реакції сірчаного ангідриду. Для надання жирувальному реагенту високої емульгуючої здатності кількість сірчаного ангідриду в

реагенті має бути 5–6 %. При нейтралізації високосульфурованих масел утворюються солі сульфокислот. На відміну від солей алкілсірчаної кислоти у водних розчинах вони не гідролізуються ні лугом, ні кислотою.

Першим сульфатованим маслом, яке широко застосовується, було алізаринове, одержане сульфатуванням рицинової олії. Свою назву воно отримало через використання спочатку при алізариновому фарбуванні. Ця назва збереглася за ним до цього часу, хоча тепер його використовують і для інших цілей, зокрема для приготування розчинних у воді масел, апретур та ін. При дії концентрованої сірчаної кислоти на рицинову олію, основною складовою частиною якої є рицинолева кислота, сірчана кислота може реагувати як з гідроксильними групами рицинолевої кислоти, так і в місцях подвійних зв'язків



варіант I



варіант II



В обох варіантах утворюються сульфоестери рицинолевої кислоти. Однак, при сульфатуванні олій сірчаною кислотою за температури 30 °С основною реакцією є етерифікація по гідроксильних групах. Одночасно з основними реакціями перебігають й побічні, що призводить до конденсації, полімеризації, утворення лактонів тощо.

Сульфатування жирів та олій у виробництві проводять у сульфураторах, обладнаних механічними мішалками,

оболонкою чи змійовиком для охолодження маси, що сульфатується. В сульфуратор завантажують відміряну кількість олії, запускають мішалку і дуже повільно додають до олії сірчану кислоту. При сульфатуванні підтримують температуру в межах 30–35 °С, застосовуючи за необхідністю охолодження реакційної маси. Підвищення температури веде до окиснення та осмолення олії.

У процесі взаємодії та нагрівання реакційна маса темніє і стає в'язкішою. Після введення всієї кількості сірчаної кислоти продукт реакції перемішують ще протягом 3–4 год, підтримуючи вказану температуру. Коли сульфатування проведено задовільно, то проба сульфопродукту після нейтралізації аміаком розчиняється без залишку в дистильованій воді. Сульфатована рицинова олія, навіть при сульфатуванні концентрованою сірчаною кислотою в кількості 40 % маси олії та вмісті в сульфатопродукті 10 % зв'язаних груп $-\text{SO}_3$, не утворює прозорих розчинів. При сульфатуванні льняної олії прозорі розчини не утворюються, навіть якщо використовувати концентровану сірчану кислоту в кількості 70 % маси олії. Під час сульфатування повинен відчуватись легкий запах сірчаного газу. Надто сильний його запах вказує на безперервне ведення процесу сульфатування. У цьому випадку необхідно сповільнити подачу сірчаної кислоти.

Для промивання сульфатованого продукту використовуються розчин хлориду чи сульфату натрію. У апарат, аналогічний сульфуратору, завантажують розчин хлориду натрію, який за масою дорівнює масі олії, узятій для сульфатування, або з деяким надлишком. До розчину солі, попередньо підігрітому до 50–60 °С, додають сульфатоване

180

масло і енергійно переміщують до отримання емульсії. Після цього масу залишають у спокої до розшарування. Кислий водяний розчин відділяється і збирається внизу апарата, а сульфопродукт – зверху. У разі необхідності промивання повторюють до появи слабкокислої промивної води.

Після видалення водяного шару сульфопродукт нейтралізують аміаком або розчином карбонату натрію. Сульфатована рицинова олія містить 3–7 % зв'язаних груп $-SO_3$. Внаслідок того, що сульфатна група сприятливо впливає на стабільність сульфатованих масел до жорсткої води, то намагаються отримати сульфопродукт з більшим вмістом зв'язаних груп $-SO_3$. При промиванні сульфатованого масла відбувається частковий гідроліз сульфоетеру, внаслідок чого знижується кількість зв'язаних груп $-SO_3$. Щоб уникнути цього, сульфатоване масло інколи не промивають, а відразу після закінчення сульфатування нейтралізують лугом. Сульфат натрію, що отримується після нейтралізації, відокремлюють від масла. Такі продукти відомі під назвою мила «Монополь», «Авіроль КМ». Вміст зв'язаних груп $-SO_3$ у цих продуктах досягає 10–12 %.

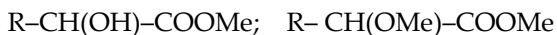
Змочувальна здатність сульфатованого масла вище, ніж у мил, але піноутворювальна та мийна здатність нижчі. Сульфатовані масла мають високу емульгуючу здатність. Сульфатована рицинова олія гірше змішується з жирними та мінеральними маслами, ніж сульфатована маслинова олія. При повній нейтралізації сульфатованого масла зменшується його здатність змішуватись з нейтральними жирами. Це зумовлено наявністю функціональних груп в сульфатованому маслі.

Наявність карбоксильної групи в молекулах масла зумовлює незначну його кислотність – рН близько 5. Вона є активною групою вільних жирних кислот, що втрачають розчинність у воді зі збільшенням молекулярної маси. Внаслідок нейтралізації карбоксильних груп отримуються солі жирних кислот – мила, з яких найбільш розчинними є натрієві, калієві та амонієві. Вони емульгують у воду нерозщеплені гліцериди та нейтральні жири. Вільні жирні кислоти з високою молекулярною масою розчиняються в гарячому спирті та етиловому етері. Мила лауринової $C_{11}H_{23}COOH$ та миристинової $C_{13}H_{27}COOH$ кислот найбільш розчинні порівняно з іншими, мають високу змочувальну здатність. Мила з більшою молекулярною масою гірше розчинні у воді. Це стосується, зокрема, стеарату натрію, що слабо розчинний у холодній воді. Солі, отримані заміщенням водню карбоксильної групи лужними металами, сильно гідролізовані у водних розчинах, що зумовлює лужне середовище.

Оксижирні кислоти з вищою молекулярною масою – рицинолева, діоксистеаринова не розчинні у воді, але розчинні в спиртах. Якщо гідроксильна група знаходиться відносно карбоксильної групи в молекулах оксижирних кислот в α -положенні, то легко виникають лактидні зв'язки, в β - та γ -положенні утворюються лактони. Ненасичені зв'язки підвищують текучість та розчинність жирних кислот.

Оксижирні кислоти отримують з ненасичених кислот тоді, коли в процесі сульфатування відбувається окиснення чи вторинне відщеплення сульфозв'язків при омиленні сульфоестерів. Такі продукти реакції мають темне забарвлення, вони є

енергійними емульгаторами і утворюють з водою емульсії другого роду «вода в маслі». Оксикислоти, присутні в дегрі, здатні утворювати солі типу:



Групи $-OSO_3H$ вводять в жир сульфатуванням сірчаною кислотою і тому вони є основною частиною так званих слабкосульфатованих жирів. Ця функціональна група зумовлює розчинність масла у воді й надає продукту реакції властивостей сильної кислоти ($pH = 2$). Солі алкілсірчаної кислоти розчинні у воді (навіть барієві та кальцієві), тому сульфатовані жири не висаджуються в осад з розчину навіть солями важких металів. Їх розчини стійкі на холод, але при кип'ятінні легко розщеплюються, особливо в кислому середовищі. Слід відзначити, що алкілсірчані кислоти є ефективними емульгаторами і менш ефективні як змочувальні речовини.

Сульфатоване масло являє собою складну суміш кислот та їх солей – натрієвих, калієвих та амонієвих. Кількісне співвідношення цих складових частин визначає властивості продукту сульфатування, особливо його розчинність, стійкість відносно кислот та лугів, здатність емульгуватись та змочувати поверхню. Важливим є не тільки відносна масова кількість цих складових але й їх розташування у вуглецевих ланцюжках молекул жирних кислот. Крім того, кожний продукт містить сірчаноокислі чи соляноокислі солі, зокрема калію, амонію, що утворюються при нейтралізації вільної сірчаної або соляної кислоти.

Слабкосульфатовані продукти містять в основному алкілсірчані кислоти, а сильносульфатовані – солі сульфокислот.

Залежно від кислотності сульфатовані масла можна поділити на дві групи:

- нейтралізовані сульфатовані масла, що мають у водних розчинах рН більше як 4;
- кислі сульфатовані масла, водні розчини яких мають рН менше за 4.

Відмітною ознакою сульфатованих жирувальних речовин є їх висока емульгуюча здатність і стійкість емульсій в присутності електролітів обумовлені наявністю в їх молекулах зв'язки вуглець–сірка. В той час як у молекулах сульфатованих масел зв'язки С–О–S можуть відносно легко руйнуватись електролітом. Отже сульфатовані реагенти утворюють жирувальні емульсії високої стійкості в присутності мінеральних кислот, дубильних сполук хрому, алюмінію та інших.

Слід відзначити, що в результаті гідролізу суттєво змінюється хімічний склад і структура природних жирів та олій. При цьому кінцевими продуктами реакції можуть бути жирні кислоти та гліцерин. У промислових умовах гідроліз здійснюють нагріванням жирів з водою до 200–225 °С при тиску 2,0–2,5 МПа (безреактивний спосіб) або нагріванням за нормального тиску в присутності сульфокислот – каталізатор Твитчела¹² і контакт Петрова¹³.

3.1.3 Синтетичні жирувальні реагенти

Основною сировиною для отримання різного роду синтетичних жирувальних реагентів є нафта та продукти її

¹²Являє собою алкіларилсульфову кислоту.

¹³Технічна суміш нефтяних сульфокислот.

перероблення. В останні роки розроблено і використано у виробничих технологіях широкий асортимент синтетичних жирувальних реагентів та різних продуктів на їх основі.

Порівняно з натуральними, синтетичні жирувальні сполуки мають ряд переваг. Це стосується стабільності хімічного складу, їх фізичних властивостей, у тому числі при тривалому зберіганні жирів та готових шкір. Слід відзначити, що при наявності в їх складі вільних жирних кислот, які сприяють отриманню стабільного і міцного ефекту жирування й тим самим дозволяють регулювати їх технологічні властивості. Висока температура плавлення синтетичних реагентів сприяє підвищенню утримання їх дермою шкіри. Водночас, вони є дешевшими від природних жирувальних реагентів. Нижче наведені лише основні синтетичні реагенти, що широко застосовуються у промисловості.

Олива індустріальна являє собою прозору нейтральну рідину, яку отримують при фракційній дистиляції нафти після відгонки легких її фракцій – бензин, уайт-спірит, гас тощо. При 15 °C олива має густину 0,880–0,905 г/см³ з температурою спалаху не нижче 163 °C та кислотним числом не більше за 0,14 мг КОН/1 г оливи. Випускають індустріальні оливи під номерами I-12 та I-20 та ін., що відрізняються в'язкістю, яка за Енглером при температурі 50 °C відповідно складає 1,86–2,26 і 2,6–3,31.

Враховуючи гідрофобність індустріальних олив, вони застосовуються у жирувальних композиціях для жирування різних видів шкіряного і хутрового напівфабрикату. Застосування їх у суміші з натуральними жирами значно збільшує дифузійну здатність жирувальної композиції,

перешкоджає її поверхневому сорбуванню, запобігає окисненню та омиленню тваринних жирів і рослинних олій. Присутність мінеральних масел у жирувальній композиції сприятливо впливає на м'якість напівфабрикату, особливо висушеного у фіксованому стані.

Парафіни – суміш твердих насичених вуглеводів загальної формули C_nH_{2n+2} , яку отримують з висококиплячих дистилятів парафінових і високопарафінових нафт, бурого вугілля, горючих сланців чи синтетичним способом. Це прозорі білі та жовтуваті плити. Залежно від температури плавлення парафіни поділяють на м'які (38–42 °С), середні (44–46 °С), тверді (50–52 °С). Пропусканням гарячого повітря через розплавлений парафін отримують окиснені парафіни. Як і парафіни їх використовують в складі жирувальних композицій при жируванні шкір для низу взуття, надаючи їм стійкості до дії різних хімічних реагентів та води. Сульфовані сірчанним ангідридом, окиснені парафіни (сульфопар) застосовують для шкір хромового дублення.

Хлоровані парафіни являють собою насичені вуглеводні, в яких один або кілька атомів водню заміщені атомом хлору. В шкіряній та хутровій промисловості використовують хлоровані вуглеводні з вмістом 10–90 % хлору. Залежно від вмісту хлору в продукті, природи вуглеводню (довжини вуглецевого ланцюжка тощо) й технологічного режиму можна отримати хлоровані парафіни рідкої, в'язкої та твердої консистенції. Рідкі продукти хлорування одержують на основі натуральних жирів та естерів жирних кислот.

Хлоровані парафіни можуть розчиняти тверді жири й жирні кислоти, бути морозостійкими до –30 °С, стійкими до дії

світла й бактерій. Рідкі продукти хлорування на відміну від хлорованих парафінів не кристалізуються, мають підвищену світлостійкість й жирувальну здатність. Міграція хлорованих вуглеводнів із товщі шкіри назовні до лицьової поверхні відсутня.

Треба пам'ятати, що хлоровані вуглеводні, які мають будову молекул з розгалуженим ланцюжком, є дуже нестійкими (при зберіганні жированої ними шкіри розкладаються з утворенням соляної кислоти), тому в жирувальних композиціях застосовують вуглеводні з нерозгалуженим ланцюжком молекул. Досліди показали, що введення в молекули вуглеводнів хлору значно підвищує спорідненість таких молекул до колагену шкір. Хлоровані парафіни ХП-470 й ХП-13 відрізняються вмістом хлору – містять відповідно 47 й 13 %. Продукт ХП-470 добре суміщується у різних співвідношеннях з натуральними й синтетичними жировими реагентами, а також з дисперсіями полімерів. Він нерозчинний у воді, але добре емульгується в ній навіть при кімнатній температурі.

Синтетичні жирні кислоти (СЖК) отримують шляхом каталітичного окиснення парафінів киснем повітря з наступним фракціонуванням на кислоти з різною молекулярною масою. При окисненні парафінів у присутності катализаторів поряд з СЖК одержують синтетичні жирні спирти та альдегіди.

СЖК різноманітні, проте для жирування придатні лише з певною довжиною вуглецевого ланцюжка, оскільки хімічні та фізичні властивості жирних кислот і продуктів їх перетворення змінюються залежно від довжини радикала. Як правило, чим

довший вуглеводневий радикал жирних кислот, тим твердішою буде їхня консистенція, вища температура краплепадіння, вищий і жирувальний ефект, але вони гірше дифундують у товщу шкіри та розподіляються в ній. Консистенція СЖК стає рідкішою зі збільшенням вмісту ненасичених радикалів.

СЖК і синтетичні жирні спирти як продукт їх окиснення застосовують при емульсійному жируванні як компоненти, що емульгуються. Вони є найпоширенішою сировиною для випуску різних жирувальних препаратів.

Синтетичний жир являє собою продукт етерифікації СЖК із вуглеводневим ланцюжком у межах C_{10-23} двоатомним спиртом (етиленгліколем). Реакція етерифікації перебігає в присутності каталізаторів, таких як сірчана кислота, арилсульфо кислота, оксид цинку та ін. Наявність в складі жиру вільних насичених кислот, альдегідів та жирних спиртів і відповідно високе кислотне число не погіршує його властивостей. Навпаки, вони надають жиру більшої полярності, полегшують його проникнення в шкіру, перешкоджають розвитку гнилісних процесів.

Синтетичний жир широко використовують у жирових композиціях практично для всіх видів шкір. Регулювати його властивості можна етерифікацією різних за складом СЖК, синтетичних жирних спиртів чи додаванням інших компонентів.

Шкіряна паста – продукт окиснення петролатуму, тобто суміші високомолекулярних твердих вуглеводнів (парафінів, церезинів, циклічних вуглеводнів з довгими бічними ненасиченими радикалами). Основними складовими частинами

петролатуму є: натрієве мило СЖК – 35–40 %, неомилений залишок окисненої маси – 15 % і веретенне масло – 15–20 %.

Шкіряну пасту застосовують у промисловості як ефективний емульгатор, що замінює сульфовану ворвань. Оскільки шкіряна паста є активним емульгатором значної кількості твердих жирувальних сполук типу яловичого жиру, парафінів та ін., то це дає змогу при жируванні одержати водостійку шкіру.

Шкіряна і хутрова промисловість використовують широкий асортимент препаратів різного хімічного складу. Переважна більшість синтетичних жирувальних реагентів – це препарати на основі побічних продуктів нафтохімічної промисловості, отримані внаслідок хімічної взаємодії чи простого сполучення окремих інгредієнтів. Дані компоненти складного, інколи не відомого хімічного складу. Це негативно відображається на якості жирувальних реагентів та шкір, виготовлених з їх використанням. Природа та властивості деяких з них дозволяють вважати їх нешкідливими для зовнішнього середовища. Тому подальші роботи в галузі створення жирувальних препаратів повинні направлятись на пошук шляхів синтезу екологічно чистих продуктів, максимальне використання природних жирів та продуктів їх модифікації, що вже робиться в багатьох Європейських країнах.

3.1.4 Жирувальні композиції та препарати

Для жирування напівфабрикату хромового дублення, деяких видів комбінованого дублення, зокрема юкти та

хутрових шкурок з метою запобігання забруднення їх поверхні, а також волосяного покриву використовують не самі жирувальні реагенти, а їх водні емульсії. В цих емульсіях дисперсійним середовищем є вода, а дисперсійною фазою – органічна речовина, що не змішується з водою: масло, бензол, гас та інші.

Крім води й жирувальної основи стійкі емульсії обов'язково містять ще й третій компонент, який надає їм агрегативної стійкості – емульгатор або стабілізатор. Жирові емульсії першого роду являють собою дисперговані у воді частинки жиру, які залишаються в такому стані внаслідок зниження поверхневого натягу на межі вода–жир за допомогою емульгатора. Молекули емульгатора гідрофільними полярними групами зорієнтовані до води, а гідрофобними радикалами адсорбовані поверхнею крапельок жиру.

У емульсіях другого роду вода–масло дисперсійною фазою є вода, а дисперсійним середовищем – масло, тобто вода міститься в маслі у виді окремих крапельок. Обидві емульсії не змішуються через надлишок вільної поверхневої енергії на міжфазних поверхнях і є агрегативно нестійкі. Агрегативна нестійкість емульсій виявляється в спонтанному утворенні агрегатів молекул жиру з наступною коалесценцією їх в крапельки.

На агрегативну стійкість емульсій найбільше впливає природа та вміст емульгатора в системі. Підвищення до певної межі концентрації емульгатора в системі сприяє стійкості емульсії, тому що він, зосереджуючись на поверхні поділу двох рідких фаз, що утворюють емульсію, знижує їх поверхневий натяг і тим самим перешкоджає коалесценції крапель масла,

які утворилися при диспергуванні масла у воді. Поряд з полярними групами емульгатори містять і неполярні вуглеводневі радикали, які в більшості випадків мають 12–18 атомів вуглецю. Для утворення емульсії важливо, щоб гідрофільна частина молекули мала перевагу над гідрофобною або перевага гідрофобної частини над гідрофільною була незначна.

Природа емульгатора визначає не тільки стійкість, але й тип емульсії. Гідрофільні емульгатори ефективно розчиняються у воді, що сприяє утворенню емульсії типу масло–вода. Гідрофобні ж емульгатори чи олеофільні краще розчинні у вуглеводнях, що сприяє утворенню емульсії типу вода–масло. Як емульгатори можуть застосовуватися різні ПАР – йоногенні (аніонні та катіонні), амфотерні та нейоногенні. У шкірячному і хутровому виробництві широко застосовують нейоногенні ПАР, такі як савенол NWP, неоноли¹⁴, ДС-10 та ін., а також сульфатовані та сульфовані реагенти. Нейоногенні емульгатори як стабілізатори, нарівні з йоногенними мають велике значення для забезпечення необхідної стійкості емульсії до впливу різних речовин у складних умовах оброблення напівфабрикату при жируванні.

Електричний заряд, що виникає на поверхні крапельок емульсії, стабілізованих йонними ПАР [25], внаслідок адсорб-

¹⁴Оксиетильовані алкілфеноли на основі тримерів пропілену являють собою технічну суміш поліетиленгліколевих етерів моноалкілфенолів загальної формули $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$, де C_9H_{19} – алільний радикал, приєднаний до фенолу переважно в пара-положенні до гідроксильної групи;

n – усереднене число молей оксиетилену, приєднаних до одного молю алкілфенолів.

ції їх йонів і утворення подвійного електричного шару, аналогічний тому, який існує на поверхні частинок типових гідрофобних золів. Цей подвійний шар і зумовлює стійкість емульсій, тому емульсії першого роду, стабілізовані ПАР, характеризуються всіма властивостями, притаманними типовим гідрозолям. Для того щоб відбувалась адсорбція органічних йонів, вони повинні бути достатньо поверхнево-активними і мати певної довжини вуглеводневий радикал. Це пояснює, чому емульсії типу масло-вода можуть бути стабілізовані тільки порівняно високомолекулярними жирними милами.

Другий фактор стійкості концентрованих емульсій типу масло-вода зводиться до утворення на поверхні їх крапельок структурованих гелеподібних шарів емульгатора, які мають високу структурну в'язкість і міцність при одночасній сульфатованості зовнішньої поверхні таких оболонок дисперсійним середовищем. Одним з показників якості емульсій є їх агрегативна стійкість у динамічних умовах, що характеризується швидкістю розшарування жирувальної емульсії або тривалістю існування окремих крапельок в контакті одна з одною або ж з міжфазною поверхнею.

Прямим способом знаходять об'єм дисперсної фази, що відшаровується чи дисперсійного середовища за певний час і виражають його у відсотках від об'єму всієї емульсії. Якщо кількість виділеної фази при руйнуванні емульсії пропорційна часу, стійкість емульсії можна також охарактеризувати часом її існування, який можна визначити за рівнянням

$$x = h/v,$$

де h – висота стовпчика емульсії, см; v – швидкість виділення фази, см/с.

Витрата емульгатора повинна бути мінімальною і достатньою для утворення стійкої емульсії. При цьому в емульсіях встановлюють орієнтовне співвідношення емульгатора і жиру 1 : 10 для занурювального жирування. За наявності у композиції жирів, здатних емульгуватися – сульфітованих, сульфованих, кількість емульгатора зменшується або він зовсім відсутній. Для намазного жирування, коли потрібно досягти легкого поглинання жиру і неприпустимим є утворення жирової плівки на поверхні напівфабрикату, рекомендується збільшити кількість емульгатора до 40 % маси жирової основи. Оптимальну витрату емульгатора для намазного і занурювального жирування встановлюють дослідним шляхом до досягнення необхідної стійкості емульсії.

Для надання м'якості шкірі та високої тягучості шкірній тканині хутра жирувальні реагенти повинні утворювати стійкі емульсії, що глибоко проникають у об'єм напівфабрикату і рівномірно розподіляються на колагенових волокнах. До реагентів для жирування хутрового напівфабрикату, порівняно зі шкіряним висуваються підвищені вимоги:

- білий чи світло-кремовий колір, для жирування фарбованих шкурок – коричневий колір;

- однорідність за консистенцією, яка зберігає гомогенність протягом 6 міс;

- вміст жиру в реакторі має бути не менше як 60 %;

- знак заряду – аніонний чи катіонний;

- точка плавлення – не вище 40 °С;

- розчинність – за температури не вище 60 °С;

- емульсії препаратів мають бути стійкими за будь-якого розведення;

- витрати емульгатора – не більше 10 % маси жирової основи;

- не повинні мати різкого неприємного запаху.

До жирувальних емульсій у хутровому виробництві ставляться наступні вимоги:

- значення рН емульсії 1 %-вої концентрації має бути не менше ніж 6;

- стійкість 1 %-, 25 %- і 50 %-вих емульсій повинна бути не менше 2 год;

- стійкість за температури 60 °С – не менше ніж 1 год;

- розмір часточок має бути не більше як 3 мкм;

- глибина проникання емульсії в шкірну тканину протягом 2 год повинна бути не менше ніж 75 % її товщини;

- волосяний покрив без утруднення має очищуватись від частинок емульсії.

При занурювальному жируванні чи при суміщенні його з дубленням жирувальні емульсії крім перелічених вимог повинні мати високу стійкість до електролітів – хлориду натрію, дубителів і кислот. Агрегативну стійкість емульсії характеризує тривалість існування окремих крапель в контакті одна з одною чи з міжфазною поверхнею до моменту розшарування.

Стійкість до розшарування емульсії залежить від дисперсності частинок. Емульсії, що складаються з частинок однієї величини дисперсності, більш стійкі, ніж полідисперсні емульсії, в яких переважають великі частини, утворені внаслідок злипання дрібніших.

Жирувальні емульсії для шкіряного напівфабрикату готують у спеціальних емульгаторах з механічною мішалкою та змішувиком для підігрівання. Для приготування жирової емульсії інгредієнти жирувальної композиції, за необхідністю нагріті до рідкого стану, в заданих об'ємах (таблиця 3.1) завантажують в емульсатор.

Таблиця 3.1 – Жирувальні композиції для шкіряного напівфабрикату хромового дублення

Реагент	Варіанти жирувальних реагентів										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Алізаринове масло	–	–	–	10	–	24	–	–	–	–	60
Індустріальна олива	–	–	10	–	10	–	10	20	–	30	–
Риб'ячий жир сульфітований	–	–	–	30	–	–	–	–	30	30	30
сульфований	40	40	–	–	15	–	60	–	–	–	–
Окиснені метилові етери	–	60	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Оксиетильоване сало свиней	–	–	30	–	–	–	–	30	–	–	–
Синтетичний жир	50			60	60	70	–	50	50	40	–
Риб'ячий жир	10	–	10	–	–	–	30	–	20	–	–
Рицинова олія	–	–	–	–	–	6	–	–	–	–	10
Нейногенна ПАР	–	–	–	–	15	–	–	–	–	–	–

Примітка. У разі проведення жирування з використанням жорсткої води допускається додавати до жирувальної композиції ПАР у кількості 3 % маси жирів.

Після ретельного перемішування і при обертанні мішалки поступово додають дво- чи трикратну кількість води з температурою 65–70 °С. Значення рН емульсії за потреби коригують розчином аміаку до 7,8–8,2. Слід зауважити, що при

використанні електростабільних жирувальних реагентів рН не коригують. Жирувальна емульсія має бути стійкою протягом однієї години.

Емульсії для намазного жирування хутрового напівфабрикату готують за температури 40–45 °С, але відповідні жирові реагенти до складу композиції, а також емульгатор завантажують в емульсатор і розігрівають до 65–70 °С. Потім при безперервному перемішуванні додають необхідну кількість води температурою 30 °С. Завдяки інтенсивному перемішуванню жирувальної композиції, жирові реагенти диспергуються до найдрібніших крапельок і обволікаються емульгатором. Це забезпечує змочування водою частинок емульсії жиру у воді.

Підсилення механічної дії при перемішуванні приводить до збільшення дисперсності жирових крапель, що підвищує стійкість емульсії та її здатність дифундувати в напівфабрикат. За температури 40–45 °С в емульсатор для коригування рН до 8,5–9,0 додають аміак і перемішування продовжують ще протягом 30 хв.

У хутровому виробництві часто використовують емульсії індустриальних олив І-12А, І-5А, жирів наземних і морських тварин, а також імпорتنі реагенти, зокрема ліподерм лікер Е-ХН або Е-ХР, РН та інші.

Приготування емульсії для занурювального жирування хутрових шкурок передбачає введення після розігрівання жирувальної основи композиції 50 % нейоногенного ПАР як емульгатора концентрацією 5 %. Після перемішування розігрітої суміші в емульсатор додають решту емульгатора, розчиненого в 10–15-кратній кількості води підігрітої до 70 °С.

Температура емульгування підтримується в межах 65–70 °С. Перемішування вмісту емульгатора продовжують протягом 3–5 хв до отримання стійкої сметаноподібної емульсії. При цьому коригують рН емульсії до 8,0–8,4.

Стійкість емульсії визначають розведенням однієї її частини в 50 частинах дубильного розчину чи води, залежно від способу жирування. У хутровому виробництві використовують емульсії, які не розшаровуються протягом 2 год. При утворенні нестійкої емульсії її необхідно підігріти до 65–70 °С і для підвищення її агрегативної стійкості додати ПАР до отримання стійкої емульсії.

Відомі жирувальні препарати утворюються в результаті хімічної взаємодії різних жирувальних реагентів чи їх суміщення. Такі препарати характеризуються комплексом функціональних властивостей, які ефективно використовують для жирування напівфабрикату з метою забезпечення необхідних, насамперед фізико-механічних властивостей шкіри та хутра.

Аніонні жирувальні препарати під торговими назвами Ліподерм лікер, Дензодрін і катіонактивні – Ліпамін виробляє концерн «BASF» (Німеччина) [14]. Аніонні препарати випускаються в основному на синтетичній основі з вмістом жирувальних речовин 60–70 %. Водночас частину продуктів отримують на основі модифікованої натуральної сировини – на основі ворвані, риб'ячого жиру, спермацетового масла шляхом їх сульфування чи сульфатування, широко використовують також препарати комбінованого складу на основі натуральних і синтетичних реагентів. Препарати серії дензодрін містять силікон чи полісахариди без розчинників і емульгаторів мають

гідрофобізуючі властивості. Деякі препарати мають високу світлостійкість, зокрема дензодрін S, що виключає можливість зміни кольору або відтінку забарвлення шкіри та хутра і використовувати їх для виробництва шкір світлих кольорів. Характерною особливістю препаратів є їх виробництво у рідкому виді, що забезпечує легке дозування та розбавлення.

Препарати під торговими назвами трупозоли [14], трупולי, трупони на основі сульфатованих і сульфітованих естерів СЖК і натуральних жирів та комбінованого складу компанії «Trumpler» (Німеччина). В основному це аніонактивні продукти з вмістом активної речовини 55–73 %. Вони стійкі до дії розчинів сполук хрому, кислот, нейтральних солей. Слід відзначити, що катіонні препарати отримані на основі натуральних реагентів і естерів СЖК та восків з вмістом активної речовини 47–60 % мають гідрофобні властивості.

Відомі жирувальні препарати компанії «Henkel» (Німеччина) [25], які отримуються на основі натуральних тваринних жирів та рослинних олій. Зокрема препарат Грасан містить сульфонові натуральні жири, в основному морських тварин; Ледеролікер отримується на основі сульфатованих натуральних жирів з добавками спеціальних емульгаторів, нейтральних жирів та інших продуктів; Пелан – з використанням комплексноактивних емульгаторів, при цьому деякі з них є гідрофобізуючими жирувальними засобами.

Препарати марки Хромсульфіт хімкомбінату Хромос (Югославія) [25] отримують модифікуванням натуральної сировини – спермацетового і копитного масел, риб'ячого жиру та ін., сульфатування жирової сировини. Низка препаратів цієї

фірми має спеціальне призначення, зокрема кутрізол 613 – для гідрофобізації шкір, сільванол – для жирування лакових шкір.

Препарати типу полікс [25] являють собою композиції, які містять продукти хлорованих парафінів фракцій C_{10-18} з вмістом хлору 25–34 %. Композиції цієї групи полікс 2, 2А, М, Н, синатур 2 між собою відрізняються видом емульгатора, до складу якого можуть входити різні сульфопродукти – алкілсульфонати, сульфований риб'ячий жир, продукти оксиетилювання та ін. Водні емульсії, композицій типу полікс стійкі в широкому діапазоні рН середовища і до дії електролітів, у тому числі дубильних сполук хрому. Це дозволяє застосовувати його при фазному жируванні шкіряного напівфабрикату, починаючи ще зі стадії хромового дублення чи на стадії додублювання. Препарати типу полікс за кімнатної температури мають рідку консистенцію, легко емульгуються, добре суміщуються з іншими жирувальними реагентами, застосовуються для емульсійного жирування всіх видів шкір автономно чи з добавкою інших жирувальних препаратів.

Біжирсин – синтетичний жирувальний препарат, отриманий шляхом етерифікації СЖК і суміші жирних спиртів. Внаслідок наступної нейтралізації вільних кислотних груп лугом утворюються мила, наявність яких надає препарату здатності емульгуватися. Цей препарат випускають у виді мазеподібної маси від світло- до темнокоричневого кольору, що містить не менше 80 % жирувальних речовин. Водна 10 %-ва його емульсія має рН 7,0–8,5.

Ефасол¹⁵ являє собою суміш на основі алкілфосфатів і вторинних спиртів фракції C₁₀₋₂₀. Він має консистенцію в'язкої рідини з масовою часткою жирувальних речовин не менше як 85 %. Водна 10 %-ва емульсія має рН 6,5–8,5 є стійкою в широкому інтервалі рН (до 2). Препарат застосовують автономно або в композиції з іншими жирувальними реагентами для всіх видів еластичних шкір.

При виборі препаратів для жирування шкіряного і хутрового напівфабрикату пред'являються різні вимоги, що враховують, насамперед, призначення шкіри і хутра. Зокрема у виробництві хутра важливо, щоб жирувальна емульсія зв'язувалась зі шкірною тканиною напівфабрикату, щоб мінімізувати масо- і енерговитрати при оздобленні волосяного покриву.

3.1.5 Взаємодія жирувальних реагентів з напівфабрикатом

При емульсійному жируванні суттєвий вплив на властивості шкіри і хутра має склад жирувальної композиції, в тому числі співвідношення емульгатора і нейтральних масел. Для високоякісного жирування використовують різноманітні за структурою, величиною заряду йоногенні емульгатори – аніонні, катіонні, амфотерні, високоефективні нейногенні

¹⁵Відомі також: синтаф – суміш моно- і діестерів алкілфосфорних кислот на основі первинних жирних кислот фракції C₁₀₋₁₈; поліфос – суміш синтетичних первинних спиртів C₇₋₁₂ і фосфорного ангідриду.

емульгатори як стабілізатори емульсій і в певних кількостях диспергуючі нейтральні масла. Кожний з цих типів ПАР відіграє певну, властиву йому, роль в процесі емульсійного жирування шкіряного і хутрового напівфабрикату та наданні йому необхідних товарних властивостей.

Іоногенні реагенти утворюють відносно міцні та стійкі зв'язки з функціональними центрами структури напівфабрикату та волосу і тому мають велике значення під час формування в сушильно-оздоблювальних процесах найважливіших властивостей для пружно-пластичного та м'якого матеріалу. Це стосується, насамперед, фізико-механічних і гігієнічних властивостей, які залишаються стійкими і при подальших обробленнях напівфабрикату, його зберіганні та експлуатації. При цьому нейтральні масла відіграють важливу роль в заповненні міжструктурних проміжків жирувальним реагентом, наявність якого в структурі шкіри чи хутра сприяє ослабленню взаємодії та зменшенню сил тертя між її елементами та створенню умов для орієнтації волокон під дією деформаційних зусиль. При цьому ступінь полярності жирувального реагенту проявляється в здатності змочувати поверхню шкіряного напівфабрикату, а ступінь змочування цієї поверхні є мірою його жирувальних властивостей.

При емульсійному жируванні шкіряного і хутрового напівфабрикату, завдяки емульгатору здатність волокон змочуватися водою змінюється на змочуваність жирувальним реагентом, тобто відбувається зміна гідрофільних властивостей напівфабрикату на гідрофільно-гідрофобні. Ці властивості залежать від природи емульгатора, зокрема ПАР, меншою мірою, ніж сульфовані масла, впливають на зменшення змочу-

ваності шкір водою та підвищення її змочуваності мінеральними оливами.

При жируванні напівфабрикату частинки емульгованого жиру з оболонкою ПАР займають місце води [63], зв'язаної з полярними групами колагену. При цьому емульговані частинки жиру проникають у капіляри структури напівфабрикату і утворюють на їх стінках кільця, розташовані на деякій відстані одне від одного. Витискання води пов'язане з процесом вибіркового змочування колагенових волокон. Поряд з цим відбувається поділ більшого діаметра волокон під впливом ПАР на волокна меншого діаметра. При цьому, чим більша поверхнева активність жирувального реагенту, тим тонші волокна отримуються, що забезпечує відповідний ефект процесу жирування, зокрема міцність та еластичність шкіряного матеріалу.

При жируванні напівфабрикату реагентами з активними полярними групами розклинювання структурних елементів дерми збільшує не тільки її сумарну поверхню, але й поверхню зчеплення між активними полярними групами реагенту та структурними елементами напівфабрикату. Це, в свою чергу, пов'язане з утриманням жирувальної речовини в місцях контакту при взаємному переміщенні поверхонь. При підсиленні когезійної взаємодії збільшується сила, яка витрачається на руйнування зв'язків між структурними елементами шкіряного напівфабрикату, і відповідно підвищується міцність натурального матеріалу. Слід мати на увазі, що властивості жированої шкіри та шкірної тканини хутра залежать, в основному, не від загальної кількості витраченого жирувального реагенту, а лише від тієї його частини, яка знаходиться на граничних шарах між

202

тонкими волокнами і утримується на поверхні структурних елементів напівфабрикату. Разом з тим, надлишкова кількість сульфованих жирів гідротропно діє на структурні елементи шкіряного напівфабрикату і не виключено зворотний ефект – зменшення міцності, навіть може проявлятися відшаровування сосочкового шару від сітчастого.

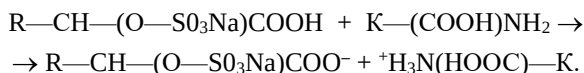
Деякі жирувальні реагенти за ступенем зменшення полярності можна розташувати в такій послідовності [25]:

сульфовані жири > насичені СЖК > ненасичені СЖК >
> нейтральні гліцериди > мінеральні оливи.

Для ефективного жирування має значення міцність взаємодії жирувальних реагентів з шкіряним і хутровим напівфабрикатом, зумовлена хімічною будовою і ступенем полярності жирів та олій, значенням рН середовища та умовами попередніх оброблень. Полярність жирів визначається присутністю в їх складі реакційноздатних груп. Зокрема, мінеральні оливи не містять активних груп, тому не можуть зв'язуватися зі структурними елементами шкіряного та хутрового напівфабрикату. Сульфатовані, сульфовані та модифіковані іншими способами нейтральні жири мають полярні групи – OSO_3H , $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOMe}$, що зумовлює їхню здатність незворотно зв'язуватися з колагеном напівфабрикату, зокрема з його основними групами з утворенням йонних зв'язків.

Карбоксильні групи жирних кислот сульфатованих жирів, що знаходяться у вільному стані або у виді солей, мають здатність утворювати комплексні сполуки з дубильними сполуками хрому, алюмінію та ін. Вони ефективно взаємодіють з шкіряним і хутровим напівфабрикатом хромового та алюмінієвого дублення. Міцність таких зв'язків збільшується з підви-

щенням ступеню сульфатування чи сульфування внаслідок утворення більшої кількості активних груп жирувальної речовини та із збільшенням вмісту сполук хрому в напівфабрикаті. Взаємодію жирів з колагеном (К) можна навести схематично реакцією



Оскільки ізоелектрична точка колагену змінюється в межах рН 4,9–5,2, то напівфабрикат на різних стадіях технології має такий поверхневий заряд (ζ -потенціал), який він набуває в останньому процесі. Залежно від природи жирових речовин, що застосовуються, заряд поверхні волокон напівфабрикату може змінюватися від позитивного після хромового дублення до негативного після додублювання чи наповнювання. Використовуючи при жируванні реагенти різної природи, можна збільшити міцність зв'язків жирувальних речовин з структурою напівфабрикату.

При емульсійному жируванні в об'єм напівфабрикату дифундує емульсія, яка за певних умов, при взаємодії емульгатора зі структурними елементами напівфабрикату і дубильними сполуками, руйнується, тобто розшаровується, і звільнена жирова основа композиції сорбується волокнами напівфабрикату. Оскільки жир відкладається не суцільним шаром на волокнах напівфабрикату, то вони не склеюються, а змащуються ним й ізолюються, що сприяє взаємному ковзанню колагенових волокон та підвищенню орієнтації структурних елементів напівфабрикату та його еластичності.

Швидкість проникнення емульсії в напівфабрикат залежить від його попередньої підготовки – ζ -потенціалу та розпу-

шеності структури, пористості, стійкості емульсії та її складу, будови жирувальних композицій і умов жирування. Сорбція колагеновими волокнами жирових речовин, що виділяються з емульсії, залежить від природи використаної жирової основи та її спорідненості до колагенових волокон. Найбільшу спорідненість до волокон напівфабрикату мають жирувальні речовини з реакційноздатними полярними групами: сульфато, сульфо, карбоксильною і гідроксильною.

Ефект жирування залежить не стільки від кількості зв'язаного жиру, скільки від його розподілу в об'ємі напівфабрикату і міжструктурних проміжках. Вміст жиру у внутрішніх шарах напівфабрикату може бути значно меншим, ніж у його зовнішніх шарах. Вибірково поглинається жирова емульсія також різними топографічними ділянками. Найбільша нерівномірність розподілу жирових речовин характерна для намазного методу жирування внаслідок відкладення більшої їх кількості у поверхневих шарах, зниження температури емульсії з самого початку жирування і відсутності механічних впливів. Рівномірнішому розподілу жирових речовин в об'ємі шкіряного та хутрового напівфабрикату сприяє правильний вибір емульгатора.

Отже, жирування шкіряного і хутрового напівфабрикату слід розглядати як фізико-хімічний процес, що складається з наступних етапів:

- дифузія частинок емульсії жирової композиції в об'єм напівфабрикату, їх розшарування та сорбція жирових реагентів на структурних його елементах внаслідок достатньої їх змочуваності;

- хімічна взаємодія жирувальних реагентів з колагеном напівфабрикату за наявності в їх складі полярних груп та

утворення комплексних сполук з дубильними сполуками хрому, алюмінію тощо. При цьому не виключаються інші види взаємодії жиру-вальної композиції з напівфабрикатом, якою він обробляється.

У виробництві деяких видів шкір та хутра застосовують жирування мокрого напівфабрикату розплавленими жировими речовинами. Фізико-хімічні особливості такого методу жирування полягають в тому, що полярні жири, в першу чергу вільні жирні кислоти, які є в розплавах жирів, сорбуються полярними групами на гідрофільній поверхні напівфабрикату (рисунок 3.1, *а*) [25]. При цьому гідрофобні радикали жирового реагенту орієнтуються в протилежний бік від напівфабрикату, що гідрофобізує його поверхню. Під впливом механічних напружень відбувається зсув сорбованих молекул орієнтованих жирних кислот у капіляри (рисунок 3.1, *б*). Така гідрофобізована поверхня легко змочується розплавами жирів, які можуть без перешкод проникати в капіляри напівфабрикату (рисунок 3.1, *в*), гідрофобізуючи його поверхню.

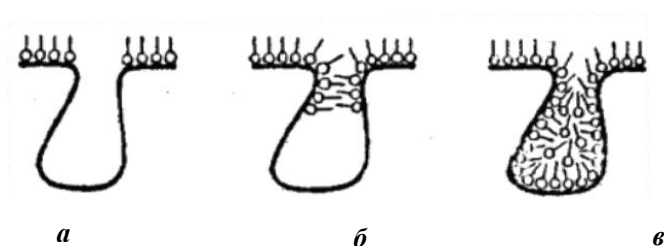


Рисунок 3.1 – Схема жирування шкіряного напівфабрикату розплавами

Таке явище можна розглядати як змочування доступної внутрішньої поверхні мокрого напівфабрикату неполярною

частиною розплавленої жирувальної композиції, що сприяє проникненню жирових речовин у структуру напівфабрикату. При повній відсутності полярних жирових речовин (хоча в практиці таке зустрічається рідко) явище змочуваності досягається через підвищення гідрофобності шкіряного напівфабрикату максимальним видаленням з нього вологи – віджиманням, підсушуванням, дуттям гарячого повітря. Слід зауважити, що зі збільшенням кількості ненасичених жирних кислот процес гідрофобізуючого змочування внутрішньої поверхні підсилюється.

Гідрофобізуюче змочування шкіряного напівфабрикату відіграє велику роль у процесі його жирування, оскільки від нього залежить дифузія жирувальних речовин у напівфабрикат, рівномірність їх розподілу в об'ємі дерми і міцність зв'язування з волокнами шкіри та шкірної тканини хутра. Змочуваність поверхні шкіри та шкірної тканини хутра, може бути значно підвищена, якщо в технологічний розчин додати ПАР, яка знижує поверхневий натяг на межі тверде тіло–рідина зменшуючи крайовий кут змочування напівфабрикату.

3.1.6 Фізико-хімічні особливості процесів жирування напівфабрикату

У технології виробництва шкіри та хутра відомо два основних методи жирування напівфабрикату: жировими емульсіями та неемульгуючими жирувальними речовинами. При цьому найбільш поширеним методом є емульсійне жирування. Цей метод використовується при обробленні шкіряного напівфабрикату для верху взуття, одягового,

галантерейного, а також хутрових шкурок. Розрізняють занурювальне і намазне жирування напівфабрикату вручну щіткою чи з використанням намазної машини. Після контакту емульсії з напівфабрикатом концентрація жирувальних речовин на її поверхні буде значно вищою, ніж в об'ємі напівфабрикату, внаслідок цього частинки емульсії дифундують до середніх шарів його структури. В об'ємі дерми частинки емульсії звільнюються від емульгатора при взаємодії з елементами фібрилярної структури напівфабрикату і емульсія розшаровується. При цьому жирові речовини переривисто відкладаються на колагенових волокнах. Цей процес залежно від товщини напівфабрикату триває 2–3 год.

При занурювальному жируванні хутрового напівфабрикату, з розбавленими емульсіями взаємодіє не лише шкірна тканина, але й волосяний покрив, який може поглинати більшу частину жиру, що збільшує його витрати. При рН менше 6 волосяний покрив поглинає значно більше жирів, ніж шкірна тканина.

Не рекомендується використовувати емульсії жирувальних композицій, які сильно зажирюють волосяний покрив оскільки максимальний вміст жиру в ньому не повинен перевищувати 2 %. При застосуванні жирових паст, стійких до електролітів, волосяний покрив поглинає невелику кількість жирових речовин з емульсії, яка легко змивається в наступних рідинних оробленнях напівфабрикату. Правильно проведене емульсійне жирування сприяє очищенню волосяного покриву від побічних домішок, незв'язаних барвників та інших забруднень, надає волосу чистоти і блиску.

Емульсійне жирування дає можливість суміщувати процес жирування з пікелюванням і дубленням, знижує тривалість і трудомісткість вичинювання хутра. У цьому випадку в оброблюваному розчині містяться неорганічні солі, кислоти та дубителі, тому жирувальні емульсії повинні бути стійкими до електролітів протягом 2 год. При застосуванні в технології для пікелювання хутрових шкур сірчаної кислоти такий спосіб їх оброблення називають «суміщене пікелювання-дублення-жирування», а якщо передбачено використання суміші сірчаної та оцтової кислот спосіб оброблення є комбінованим.

Занурювальне жирування застосовують залежно від виду напівфабрикату і призначення шкіри. Шкіряний та хутровий напівфабрикат хромового дублення, що має катіонний заряд на поверхні, жирують аніонними емульсіями, в яких емульгаторами є модифіковані жири та олії, ПАР, мила або готові препарати. При інтенсивному додублюванні напівфабрикату хромового дублення рослинними дубителями жирування необхідно проводити емульсіями з використанням емульгаторів катіонних ПАР.

Попередні оброблення напівфабрикату значно впливають на зміну заряду поверхні його структурних елементів. Чим менше різниця потенціалу між цією поверхнею і частинками жирової емульсії, тим глибше проникають жирові речовини в об'єм напівфабрикату. Залежно від товщини напівфабрикату з врахуванням асортименту шкір слід регулювати ступінь проникнення частинок жирувальних речовин в об'єм напівфабрикату. При цьому враховуються зміни кислотності та заряду поверхні й внутрішніх шарів напівфабрикату. Ці

показники напівфабрикату регулюються процесом нейтралізації та коригуванням рН жирувальної емульсії.

Жирування аніонними емульсіями проходить поступово і рівномірно за умов, якщо після хромового дублення напівфабрикат нейтралізований і промитий. За відсутності нейтралізації частинки емульсії будуть коагулювати на поверхні позитивно зарядженої шкіри. Для забезпечення ефективної дифузії жирових речовин в об'єм напівфабрикату жирування рекомендується проводити за рН напівфабрикату, близькому до його ізоелектричної точки (4,9–5,2), хоча при інших обробленнях – додублюванні та фарбуванні, ізоелектрична точка може зміщуватися в той чи інший бік.

У виробництві існує багато способів занурювального жирування напівфабрикату:

- однофазне, коли жирувальний препарат дозується на різних стадіях технологічного процесу;
- в дві чи три фази з проміжним додублюванням синтетичними чи рослинними дубителями, в різній рухомій апаратурі та ін.

Найбільшого поширення набув спосіб емульсійного жирування в рухомій апаратурі, в основному у підвісних барабанах на відпрацьованому фарбувальному розчині або чистій воді за РК 0,5–2,5 залежно від способу жирування, температури 55–65 °С і частоті обертання $25 \pm 1 \text{ хв}^{-1}$ протягом 40–60 хв. При цьому витрати жирових речовин становлять 5–8 % (інколи до 16 %) маси струганого напівфабрикату і залежать від цільового призначення та способу сушіння напівфабрикату.

Зниженням РК підсилює поглинання напівфабрикатом жирувальних речовин, які нерівномірно розподіляються в

товщі напівфабрикату. При цьому з підвищенням температури процесу жирування підсилюється поглинання і зв'язування жирувальних реагентів напівфабрикатом.

Розраховану кількість жирової емульсії заливають при обертанні барабана через порожнисту вісь за один прийом. Для закінчення жирування та остаточного розшарування емульсії у відпрацьований після жирування розчин додають розбавлену водою у співвідношенні 1 : 10 органічну кислоту – мурашину, оцтову в кількості 0,6–1,0 % маси напівфабрикату. Водночас барабан додатково обертають 15–20 хвилин.

У таблиці 3.2 наведені варіанти технологічних способів жирування шкіряного напівфабрикату отриманого з сировини ВРХ і свиней. Жирувальні речовини наведено в розрахунку на чисті жири, % маси голини, якщо препарати рекомендовано застосовувати на стадії додублювання, то від маси струганого напівфабрикату – у всіх інших випадках.

Таблиця 3.2 – Способи жирування шкіряного напівфабрикату

Спосіб жирування	Препарат	Витрата, %	Стадія введення
	Шкіри з сировини ВРХ		
1	2	3	4
Односта-дійний	поліс;	8	Основне жирування ¹
Те саме	ефасол і біжирсин у співвідношенні 1 : 1;	5–7	Основне жирування
– «–	полікс та сульфований риб'ячий жир 3 : 1;	8	Те саме
Двоста-дійний	ефасол	2,5–3	Одночасно з подублюванням

Продовження таблиці 3.2

1	2	3	4
Триста- дійний	ефасол або його суміш з біжирсином 1 : 1 чи сульфо- ваннм риб'ячим жиром 2 : 1;	2,5–4	Основне жиру- вання
	поліс;	1	Хромове дублення Жирування
	– «–	3	перед нейтралізацією
	композиції жирувальних реагентів за методикою	4–5	Основне жиру- вання
<i>Еластичні шкіри з сировини свиней</i>			
Односта- дійний	полікс	10	Основне жиру- вання
Двоста- дійний	– «–	3	Попереднє жирування
	полікс або його суміш з іншими реагентами (напр., %: полікс – 30, синтетичний жир – 40, сульфований риб'ячий жир – 20, мінеральне масло – 10)	7–9	Основне жиру- вання
	ефасол або полікс	3	3
	ефасол	7–9	додублюванням Основне жиру- вання

Примітка. ¹Після нейтралізації.

Перспективними є способи фазного жирування, при яких введення необхідної кількості жиркових речовин у напівфабрикат здійснюється за два чи три прийоми на різних стадіях технологічного процесу. Перша фаза може проводитись суміщено з пікелюванням або дубленням. Це сприяє рівномірному жируванню і дубленню напівфабрикату, полегшує оздоблювання, надає шкірам підвищеної еластичності, м'якості, міцності. Таке попереднє жирування можливе тільки при використанні жиркових емульсій, стійких до дії електролітів. Особливо перспективним є суміщення жирування зі всіма післядубильними процесами: нейтралізацією, додублюванням, наповнюванням, фарбуванням.

Хутровий напівфабрикат з овчини жирують у виробничих умовах в баркасах способом суміщеного чи комбінованого пікелювання-дублення-жирування за РК 5 для шубних овчин віносно парної маси шкіур і за РК 7 для хутрових овчин і хутрового велюру щодо прісно-сухої маси сировини. При цьому широко використовують жирову емульсію індустріальної оливи I-I2A з неіоногенним емульгатором у кількості 10 % маси індустріальної оливи.

Жирову емульсію вводять в пекельний розчин за температури розчину 40–42 °С для хутрової овчини та хутрового велюру на початку процесу пікелювання, а для шубної овчини через 1,0–1,5 год після переведення оброблення овчин в стадію дублення. Вміст жирової емульсії в розчині відповідає, г/л: для шубної овчини – 3; хутрового велюру – 5; хутрової овчини – 10 у розрахунку на індустріальну оливу. Перемішують по 20 хв при завантаженні овчин, додаванні реагентів і в кожен наступну годину оброблення.

При обробленні шкурок лисиці та песця проводять суміщене пікелювання-дублення-жирування, при якому використовується неіоногенні ПАР в кількості 1 г/л і жирувальний препарат грасан А – 5 г/л, розведений в 2–3-кратній кількості води за температури 60 °С. Тривалість пікелювання-жирування складає 8 год за температури 35 °С.

Шкурки каракулевої групи жирують занурювальним способом суміщено з дубленням за температури 38 °С і РК 8. Для цього через 30 хв після дозування хромового дубителя при рН 3,5–3,6 вводять жирувальний реагент у кількості 10 г/л, розчинений в 3–кратній кількості води за температури 60–65 °С з додаванням 10 % маси жиру нейоногенної ПАР. Найчастіше використовують препарат грасан А або хромополь UFW. Процес жирування при суміщеному обробленні закінчують через 5 год після досягнення необхідної температури зварювання.

Суміщено з дубленням жирують шкурки ондатри, нутрії, норки дрібного і середнього розмірів та ін. Режим перемішування реакційної системи такий самий, як і при обробленні овчини.

У виробництві можна використовувати роздільне емульсійне жирування – занурювальне чи намазне. Температура жирувального розчину має бути 35–40 °С. При цьому тривалість процесу і РК залежать від виду хутрових шкурок, властивостей волосяного покриву та призначення напівфабрикату.

Занурювальне жирування шкіряного і хутрового напівфабрикату емульсіями постійно удосконалюється. Зокрема роз-

роблено спосіб попереднього жирування овчин перед пікелюванням. Перспективним є застосування емульсій дубильних речовин із жирувальними властивостями.

Намазне жирування хутрового напівфабрикату здійснюють концентрованою емульсією (30–50 %) з використанням щітки чи намазної машини. У першому випадку хутрові шкурки кладуть волосяним покривом до столу і на шкірну тканину щіткою наносять підігріту до 40 °С емульсією (таблиця 3.3), розмазуючи її від середини шкурки до країв, більш густо – на хребтовій ділянці. Емульсію наносять у такій кількості, щоб вона не стікала і не забруднювала волосяний покрив. Зокрема на одну шкурку кроля особливо великого розміру витрачається до 40 мл емульсії, на овчину – 150–180 мл.

**Таблиця 3.3 – Жирувальні композиції для
намазного оброблення хутрового напівфабрикату**

Інгредієнти	Концентрація речовин, г/л, за варіантом			
	1	2	3	4
жир морських тварин і риб (технічний)	160	–	–	–
дегрін М	–	120	–	–
шкіряна паста	160	80	80	–
олеїнова кислота	40	–	20	–
сульфований жир морських тварин і риб	40	80	80	–
технічний жир	–	–	100	–
олива І-12А	–	120	12	400
ПАР (нейоногенна)	–	10	–	10
аміак 25 %-вий, мл/л	10	7	10	7

Жировані шкіри складають одна на одну, перегнутими по хребтовій лінії чи складеними попарно волосняним покривом назовні на стелаж. При машинному жируванні витрати емульсії збільшують на 10 %. Остаточний розподіл і зв'язування жирувальних інгредієнтів композиції досягається при висушуванні хутрового напівфабрикату.

Рівномірність розподілу жирувальних реагентів у структурі шкірної тканини при намазному жируванні підвищується з додаванням до жирувальних композицій органічних розчинників – трихлоретилену або скипидару. Витрати жирів у цьому випадку зменшуються на 20–25 %. Цей спосіб використовують при жируванні хутрових чи шубних овчин великих розмірів з ущільненою шкірною тканиною, зокрема шкурок кроля та ін., оскільки при невеликих витратах жирів можна отримати м'який і пластичний напівфабрикат, а інколи для додаткового жирування напівфабрикату після жирування розплавами. Після нанесення жирувальної композиції напівфабрикат потребує пролежування протягом 2–3 год. В подальшому напівфабрикат поступає на сушильно-зволожувальні процеси.

Слід відзначити, що перевагою намазного жирування є економічність, повне використання жирових реагентів, підвищення рівня механізації виробництва при застосуванні прохідного обладнання та виключення попадання шкідливих речовин у стічні води. Розом з тим до недоліків цього методу жирування належать: забруднення волосняного покриву, поява на шкірній тканині жирових нальотів, що погіршує якість напівфабрикату, велика трудомісткість процесу, а також нерівномірний розподіл жиру в об'ємі напівфабрикату

внаслідок зниження температури емульсії та підвищення її в'язкості при нанесенні на поверхню шкірної тканини хутрових шкур та їх пролежування.

Жирування напівфабрикату в молотковій м'ялці полягає в переминанні шкурок і механічному втиранні жиру, який при цьому розігрівається, що сприяє окисненню і зв'язуванню жирів з шкірною тканиною – замішування. При цьому відбувається підвищення м'якості і пластичності шкірної тканини навіть для шкурок, які важко піддаються вичинюванню. Це стосується шкурок морського котика, норки, ондатри, жеребка, опойка. Волосяний покрив при цьому за жирюється і набуває жовтооранжевого забарвлення. Жирування в молотковій м'ялці інколи застосовують при вичинюванні шкурок морських тварин та хутровини, які обробляють трубою і без збереження натурального кольору волосяного покриву.

Жирування напівфабрикату в молотковій м'ялці здійснюють за температури 35–40 °С. Для цього використовують м'ялковий жир (валкопол L-124 чи валкол 58S) або його суміш 9:1 з іншими жирами – пелланом 316 або хромополом UFW. Витрата жиру залежить від розмірів шкур, зокрема для норки особливо великих розмірів – 50 г. Розминання напівфабрикату триває 1–6 год залежно від виду жиру, густини і товщини шкурок. Під час оброблення та після неї при пролежуванні контролюють температуру, оскільки внаслідок окиснювального процесу, наприклад при використанні ворвані, може відбутися саморозігрівання шкурок. Незв'язані жирові речовини видаляють лужним промиванням – розчином карбонату натрію.

Жирування у молотковій м'ялці застосовують у виробництві хутровини, хутра та шкіур морських тварин. Жирування розплавами жирових речовин повинно виконуватись таким чином, щоб не знижувати їх пружно-пластичні властивості та жорсткість шкіряного напівфабрикату. При цьому жирові речовини повинні оберігати лицьову поверхню шкіри від надмірного висихання в сушарці, яке спричиняє її ламкість. При експлуатації юhti велике значення має здатність жиру утримуватись у шкірі, оскільки пил і бруд витягують його під час носіння взуття. Утримування жирових речовин шкірами залежить від їх консистенції та хімічного складу. При цьому способі жирування ефективнішими реагентами є ворвань, синтетичний жир, шкіряна паста та ін. При жируванні юhti для підвищення водонепроникності до жирувальної композиції додають синтетичний жир, технічне сало, риб'ячий жир, шкіряну пасту, дьоготь.

Метод жирування розплавами жирових речовин характеризується рядом особливостей. Цей метод використовується при жируванні мокрого напівфабрикату у виробництві шкір для низу взуття, технічних і юhti.

Жирування розплавами жирових речовин мокрого шкіряного напівфабрикату виконується в спеціальних жирувальних барабанах з повітроводом, через який нагнітається нагріте повітря до температури 70 ± 5 °C. Напівфабрикат, віджатий до вмісту води 35–50 %, завантажують у розгорнутому виді в барабан і прогрівають при обертанні протягом 15–20 хв. Потім через порожнисту вісь у барабан заливають розплавлену жирувальну суміш температурою 65–70 °C за два рази з

218

інтервалом 15–20 хв. При цьому обертання барабана безперервне з частота 6–10 хв⁻¹.

Дозування жиру виконують залежно від необхідного його вмісту в готовій шкірі, % віджатої маси у розрахунку на 100 %-вий жир, зокрема для шкір:

низу взуття гвинтового методу кріплення – 1,5–2,0;

клейового і ниткового методів кріплення – 2–3;

рантових – 7–8;

технічних – 10–12;

юкти лимарно-сідельної 6–8;

юкти взуттєвої – 20–23.

Склад жирувальних композицій наведено в таблиці 3.4 у розрахунку на 100 %-вий жир. Процес жирування і властивості шкіри залежать від температури плавлення жирувальної композиції. Це впливає на стійкість ефекту жирування при експлуатації виробів, коли частина жирувальних реагентів композиції може видалитись з шкіри під впливом різних зовнішніх факторів.

Жирувальні композиції готують у баках з мішалкою, які обігріваються перегрітою парою. Інгрєдєнти композиції переміщуються протягом 30 хв за температури 85 ± 5 °С і рН 7,5–8,0. При використанні жирувальної композиції для взуттєвої юкти № 1 у її склад вводять 1,0–1,5 % ПАР маси жирувальних реагентів. При тривалому збереженні та при виробництві шкіри для виробів, які будуть експлуатуватись за підвищених температур, у всі композиції додають, як антисептик оксидифеніл 1,0–1,5 % маси віджатоного напівфабрикату або його замінник трихлорфенол, які попередньо розчинюють у жирах, підігрітих до 70 °С. При

використанні цих реагентів як фунгіцидів, слід дотримуватись спеціальної інструкції з техніки безпеки. Зокрема, оксидифеніл використовують за наявності в приміщенні припливно-втяжної вентиляції. Шкіряний напівфабрикат, оброблений оксидифенілом, у подальшому обробляють на розвідній машині без підігрівання її валів.

Таблиця 3.4 – Жирувальні композиції для оброблення розплавами шкір різного призначення

Інгредієнти	Шкіра для		Юхта		
	низу взуття	рантів	взуттєва		лимарно -сідельна
			№ 1	№ 2	
ворвань (риб'ячий жир і жир морських тварин)	0–20	0–50	10–20	30–40	10–20
дьоготь	–	–	5	5	–
жирабол	0–50	–	0–20	0–20	0–20
синтетичний жир	50–80	0–60	60–80	–	60–80
сульфатована ворвань чи шкіряна паста	0–20	30–50	15–20	15–20	10–20
технічне сало (яловиче, свиняче, міздряне)	0–30	0–20	0–10	20–40	0–10

Необхідно зауважити, що обов'язковою умовою при жируванні шкіяного напівфабрикату розплавами жирових речовин є наявність у ньому води. При жируванні напівфабрикату в сухому виді шкіра отримується нерівномірно прожированою й жорсткою. Тривалість жирування для напівфабрикату жорстких шкір 45–69 хв, шкір для рантів – 2 год, юхтових шкір – 1,3–1,5 год.

Процес імпрегнування здійснюють шляхом введення в об'єм напівфабрикату розплавлених твердих жирувальних реагентів для надання технічним шкірам необхідної стійкості та стабільності розмірів при зміні її відносної вологості. Імпрегнування використовують для підвищення водопроникності у виробництві деяких видів шкір, зокрема технічних, для низу взуття і юхти із сировини свиней, що має наскрізні отвори після видалення щетини. Для заповнення цих отворів застосовують жирувальні композиції різного хімічного складу, найчастіше всього – суміші з яловичого сала і стеарину; парафіни, інколи каучук. При цьому суха шкіра ефективно вбирає жир.

Підготовка до імпрегнування напівфабрикату зводиться до висушування до вологості близько 12 %. Висушений і прогрітий напівфабрикат завантажують у розплавлену суміш жирів, яка має температуру 60 ± 10 °С. Процес здійснюється в спеціальному чані з удаваним дном, під яким розташовані змійовики для підігрівання гострою парою протягом 5 хв.

3.2 Гідрофобізуєuche жирування шкіряного і хутрового напівфабрикату

До шкіряних і хутрових матеріалів, що використовуються в умовах комплексного впливу зовнішнього середовища і, в першу чергу, високої вологості підвищуються вимоги до їх експлуатаційних властивостей. Для цього застосовують спеціальні жирувальні реагенти чи їх композиції. При цьому особливе значення для таких матеріалів має збереження комплексу їх фізико-хімічних і гігієнічних властивостей при експлуатації в динамічних умовах. Разом з тим під час розроблення

наповнювально-гідрофобізуючих технологій необхідно враховувати особливості структури сировини. При цьому гідрофобізуюче жирування напівфабрикату має бути завершальним процесом в технології його рідинного оздоблювання.

3.2.1 Жирування шкіряного напівфабрикату

В процесі розроблення жирувально-гідрофобізуючої технології формування шкір для верху взуття проведено низку досліджень впливу складу алкенмалеїнової композиції і товщини на комплекс фізико-хімічних властивостей отриманого матеріалу. Для цього використано зразки ВРХ, отримані з чепрачної ділянки яловиці середньої озміром $1,8 \times 3,0$ дм за методом симетричних смуг. Всі оброблення виконували в лабораторному барабані об'ємом 10 дм^3 при перемішуванні реакційної системи зі швидкістю обертання $12\text{--}14 \text{ хв}^{-1}$. Перед гідрофобізацією зразки напівфабрикату нейтралізували і наповнювали з використанням 6 % танідів квебрахо від маси напівфабрикату. У подальшому дослідні зразки напівфабрикату оброблялись алкенмалеїновою композицією [40] за температури $55\text{--}60^\circ\text{C}$ протягом $40\text{--}60$ хв залежно від їх товщини. При цьому дослідні зразки отримані товщиною 1,2; 1,8 і 2,4 мм відповідно Д-1,2; Д-1,8; Д-2,4 оброблялись алкенмалеїновою композицією (АМК), що містить алкенмалеїнатний полімер (АМП) [30], олеїнову кислоту (ОК) і риб'ячий жир (РЖ). Завершується гідрофобізаційне оброблення зразків фіксацією інгредієнтів на колагенових волокнах алюмокалієвим галуном.

Для порівняльного аналізу отримані контрольні зразки напівфабрикату немодифіковані (КН-1,8) з використанням

композиції складу риба́чий жир / сульфітований риба́чий жир / синтетичний жир при співвідношенні 1 / 4 / 5 і модифіковані (КМ-1,8) – тільки АМП. Всі отримані зразки напівфабрикату після пролежування протягом 48 год і сушильно-зволожувальних процесів – віджимання, сушіння, зволоження, розминання, підсушування, розтягування, кондиціонували ексикаторним методом за нормальних умов протягом 24 год.

Дослідження хімічного складу і фізико-хімічних властивостей отриманих зразків шкір здійснювали за методиками [17]. Зокрема, золу визначали шляхом спалювання наважок у фарфорових тиглях за температури не вище 600 °С. Незв'язані жирові речовини (ЖРН) в шкірі, визначали екстрагуванням тетрахлорметаном в апараті Зайченка і висушуванням за температури 128–130 °С відповідно протягом 1,5 та 1,0 год. Зв'язані жирові речовини – після видалення з наважки ЖРН гідролітичним її руйнуванням спиртовим розчином гідроксиду натрію з наступним екстрагуванням жирних кислот діетиловим етером. Голину речовину визначали за азотом методом К'ельдаля шляхом руйнування білка концентрованою сірчаною кислотою.

При визначенні водопомокання шкір в динамічних умовах (ВДУ), хв, використані прилади «ПВД-2» і «IG/IUP 10» фірми Giuliani (Італія) за швидкості деформування відповідно 24, 70, 120 і 52 хв⁻¹. Властивості шкір при сферичному деформуванні оцінювали на приладі ПОВШ (Україна) з використанням пуансону з радіусом півсфери 5 мм. Фізико-механічні властивості шкір вихідних, після контакту їх з водою за температури 20–22 °С протягом 24 год, їх висушування у

вільному стані та кондиціювання такої ж тривалості оцінювали на машині РТ-250М при швидкості деформування $90 \text{ мм} \cdot \text{хв}^{-1}$. При цьому визначали: межу міцності σ , МПа; подовження при навантаженні 9,81 МПа $\varepsilon_{9,8}$, %, та інші показники. Визначення показників жорсткості, сН, і пружності, %, (відповідно Ж і П) проводили на приладі «ПЖУ-12М» при циклічному обводненні-висушуванні зразків шкір розміром $0,2 \times 1,6 \text{ дм}$. Відносна похибка визначення сорбційно-дифузійних показників складала 3–4 %, фізико-механічних характеристик – 5–7 %.

Результати дослідження складу жирувально-гідрофобізуючої композиції на фізико-хімічні властивості зразків товщиною 1,8 мм наведені в таблиці 3.5 [47]. З наведених даних видно, що зі збільшенням вмісту АМП і ОК в жирувально-гідрофобізуючій композиції спостерігається спочатку підвищення межі міцності, а потім деяке її зниження. При цьому подовження при навантаженні 9,81 МПа і жорсткість практично не змінюються.

Таблиця 3.5 – **Фізико-хімічні властивості гідрофобізованої шкіри з сировини ВРХ**

Склад композиції	Інгредієнти, %			Показники			
	АМП	ОК	РЖ	σ	$\varepsilon_{9,8}$	Ж	ВДУ-24
1	3,75	0,9	5,5	22,0	29,0	26,0	187
2	4,25	1,2	4,5	23,5	30,0	25,8	317
3	4,75	1,4	3,5	22,8	25,0	29,5	290
КМ-1,8	4,5	–	–	20,5	26,0	35	240

Примітка. Витрати інгредієнтів композиції передбачені від маси напівфабрикату.

Слід відзначити суттєве збільшення опору зразків водопромоканню за швидкості деформування 24 хв^{-1} при концентрації АМП 4,25 % і ОК 1,2 %. Введення в склад композиції олеїнової кислоти обумовлено підвищенням ступеня диспергування РЖ і, відповідно, гідрофобізуючого ефекту. При цьому значення цього показника стабілізується для композиції варіанту 2 і порівняно з контрольним варіантом є більшим на 32 %.

Отже при обробленні напівфабрикату хромового дублення алкенмалеїновою композицією за співвідношення інгредієнтів, мас. %: АМП / ОК / РЖ як 4,25 / 1,2 / 4,5 досягається гідрофобний ефект максимальної величини. При цьому можна отримати еластичну шкіру з мінімальною жорсткістю і максимальним подовженням при навантаженні 9,81 МПа.

При експлуатації взуттєвих виробів зі шкіри, особливо гідрофобізованої, суттєве значення має її товщина і пошарова структура, від яких залежить ефективність процесу гідрофобізації і, відповідно, експлуатаційні властивості таких виробів в екстремальних умовах. При цьому реакція структури гідрофобізованої шкіри, в значній мірі, залежить від умов її деформування, ефективності оброблення, взаємодії з фібрилярною структурою шкіряного напівфабрикату інгредієнтів гідрофобізуючої композиції та їх розподілу в його об'ємі.

Отримані дані зразків гідрофобізованого шкіряного напівфабрикату свідчать про підвищення опору водопромоканню зі збільшенням його товщини (таблиця 3.6). При цьому, тривалість водопромокання гідрофобізованої шкіри порівняно з контрольними зразками КМ і КН є суттєво більшою, особливо порівняно зі зразком КН. При цьому опір водопромоканню дослідних зразків є відповідно більшим в 1,2–1,3 і 35–47 раз

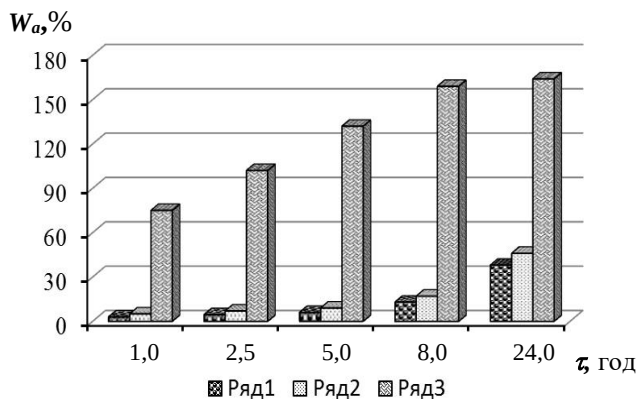
залежно від швидкості їх деформування. Тобто, ефективність гідрофобізації структури шкіри виявляється в зменшенні тривалості водопомокання зі збільшенням швидкості деформування її зразків. При цьому прискорення деформування у п'ять разів супроводжується зменшенням тривалості водопомокання в 1,6–1,7 рази.

Таблиця 3.6 – **Водопомокання гідрофобізованої шкіри в динамічних умовах**

Шкіра	Водопомокання шкіри, хв, за швидкості деформування зразків, хв ⁻¹			
	24	52	70	120
Д-1.8	315	276	243	190
Д-2.4	337	298	265	207
КМ-1.8	240	226	200	158
КН-1.8	9	7	5,5	4

Додаткову інформацію про взаємодію гідрофобізованої шкіри з водою можна отримати при дослідженні намокання в статичних умовах. Кінетика намокання дослідних зразків шкіри Д-1,8 (рисунок 3.2) свідчить про суттєве збільшення їх маси тільки після п'ятигодинного контакту з водою, а після 24 год їх маса збільшується до 38 %. Зразки КН уже через 1 год збільшують масу до 75 %, досягаючи через добу 160 %. Дослідний зразок порівняно зі зразком КМ має менший ступінь намокання через 5 год і 24 год відповідно на 33 % і 17 %.

Отже, використання алкенмалеїнової композиції в присутності олеїнової кислоти дає можливість суттєво знизити гідрофільність структури шкіри.



Примітка. Зразки шкіри в ряду: 1 – гідрофобізовані, 2, 3 – контрольні відповідно КМ і КН.

Рисунок 3.2 – Кінетика намокання гідрофобізованої шкіри

Дослідження впливу товщини гідрофобізованої шкіри на комплекс її сорбційно-дифузійних характеристик наведено в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 – Сорбційно-дифузійні властивості гідрофобізованої шкіри для верху взуття

Показник	Шкіра		
	Д-1,8	Д-2,4	КН-1,8
Пористість, %	55,0	57,0	51,0
Об'ємний вихід, %	243,0	256,0	217,0
Паропроникність, мг/см ² ·год, з боку			
– бахтарм'яного	11,2	7,1	14,0
– лицьового	2,3	1,9	3,9
Повітропроникність, см ³ /см ² ·год, з боку			
– бахтарм'яного	790,0	540,0	370,0
– лицьового	630,0	370,0	290,0
Гігроскопічність, %	12,1	13,3	11,7
Вологовіддача, %	5,7	5,1	2,6

Підвищення пористості гідрофобізованої шкіри порівняно з контрольними зразками може свідчити про формування більш розвиненої фібрилярної структури. Це зумовлює збільшення об'ємного виходу шкіри на 12–18 % і збереження її високодисперсної волокнистої структури після виконання сушильно-зволожувальних процесів і операцій.

Суттєве збільшення повітропроникності зразків дослідної шкіри товщиною 1,8 мм і 2,4 мм порівняно з контрольним варіантом відповідно в 2,1–2,2 і 1,3–1,5 рази може свідчити про наявність значної кількості наскрізних пор. Більш висока відносна повітропроникність гідрофобізованих шкір з бахтарм'яного боку порівняно з контрольним зразком указує на підвищену пористість їх бахтарм'яного боку.

Ефект паропроникності гідрофобізованої шкіри порівняно з контрольною може бути зумовлений складнішим механізмом транспортування парів води, в основі якого лежать послідовні процеси їх сорбції та десорбції. Це може свідчити про наявність значної кількості пор менших розмірів у шкірі Д-1,8, які полегшують процес конденсації парів води і утруднюють їх транспортування через об'єм шкіри. Особливості пористої структури дослідних зразків пояснюють характер зміни гігроскопічності та вологовіддачі гідрофобізованої шкіри, які залежать від товщини і складу гідрофобізуючо-жирувальної композиції. Так, вологовіддача шкіри, жированої алкенмалеїновою композицією з додаванням олеїнової кислоти в 2,0–2,2 рази перевищує її контрольні зразки.

Отже, проведені дослідження свідчать про суттєвий вплив процесу гідрофобізації як на характер пористої структури шкіри – співвідношення мікро- і макропор, так і гідрофільність,

обумовлену взаємодією інгредієнтів АМК з поверхнею фібрилярної структури напівфабрикату хромового дублення. Встановлено неадекватність зміни показників гідрофобізованих шкір порівняно з тільки жированою їх структурою, які за показниками повітропроникності, вологовіддачі та об'ємного виходу суттєво перевищують контрольні зразки шкіри.

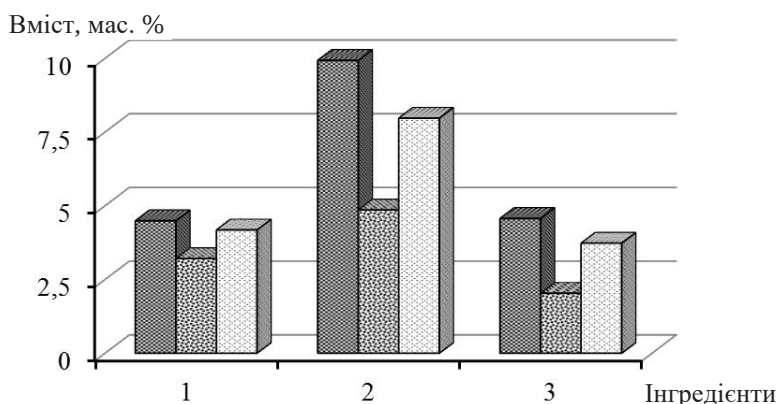
Аналізуючи вплив товщини шкіри на її хімічний склад (таблиця 3.8) можна відзначити, що гідрофобізовані шкіри порівняно з контрольними характеризуються більшим вмістом зв'язаних жирових речовин. При цьому слід відзначити, що кількість хімічно зв'язаних жирових речовин структурою шкіри більший у випадку меншої її товщини.

Таблиця 3.8 – **Хімічний склад гідрофобізованої шкіри**

Показник	Шкіра		
	Д-1.8	Д-2.4	КН-1.8
Масовий вміст, %, води	11,26	11,98	12,32
– оксид хрому (III)	4,38	4,32	4,43
– золи	6,53	6,36	6,18
– РЕОР	9,12	8,27	8,34
– зв'язаних жирових речовин	4,18	3,98	1,32
– голинної речовини	61,57	62,69	65,38

При пошаровому дослідженні гідрофобізованої шкіри Д-2,4 (рисунок 3.3) встановлено, що вміст як зв'язаних, так і незв'язаних жирових речовин в найбільшій кількості міститься у лицьовому шарі шкіри. Такий розподіл жирових речовин зумовлений структурними особливостями лицьового шару після видалення волосного покриву та руйнування луковичь волосу, розташованих у сосочковому шарі. Водночас необхідно

зауважити, що вміст зв'язаних жирових речовин в сосочковому і бахтарм'яному шарах є більшим порівняно з середнім шаром в 2,2 і 1,6 рази. Отриманий результат може бути зумовлений ефективною взаємодією інгредієнтів гідрофобізуючої композиції з структурою шкіряного напівфабрикату. При цьому зменшується вмісту оксиду хрому (III) в середньому шарі шкіри порівняно із зовнішніми шарами на 30–40 %.



Примітка 1. Шари шкіри: ліворуч – лицьовий, центральний – середній, праворуч – бахтарм'яний.

Примітка 2. Інгредієнти: 1 – оксид хрому (III), 2 – РЕОР, 3 – зв'язані жирові речовини.

Рисунок 3.3 – Пошаровий вміст інгредієнтів у шкіряному матеріалі

Отже, найбільш рівномірний пошаровий розподіл в гідрофобізованій шкірі спостерігається для оксиду хрому (III), а найменш рівномірним є розподіл зв'язаних жирових речовин, причому найбільший їх вміст у лицьовому шарі. При цьому абсолютні значення кількості зв'язаних жирових речовин у

гідрофобізованій шкірі є у три рази більшими порівняно з негідрофобізованими.

Комплекс фізико-хімічних характеристик шкір, в основному, визначає їх експлуатаційні властивості. Результати дослідження фізико-механічних показників гідрофобізованих шкір різних товщин до і після їх контакту з водою наведено в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9 – **Фізико-механічні властивості шкіри при одновісному деформуванні**

Показник	Шкіра		
	Д-1.8	Д-2.4	КН-1.8
Межа міцності при растягуванні, МПа	22,0/21,3	25,0/24,0	23,2/ 20,5
Поява тріщини лицьового шару, МПа	22,0/21,3	25,0/24,0	21,0/20,5
Подовження, %, при 9, 81 МПа	36,0/39,0	34,0/37,8	37,0/42,0
– разрывне	46,0/54,0	43,0/52,0	53,0/63,0
– залишкове	8,7/12,1	9,9/12,9	9,2/22,1
– пружне	37,3/42,9	33,1/39,1	42,8/40,9

Примітка. Чисельник і знаменник відповідають показникам шкір у сухому і мокрому стані.

Із отриманих даних видно, що зразки гідрофобізованої шкіри після контакту з водою виявляють незначне зниження міцності при практично однакових значеннях показників появи тріщин лицьового шару порівняно зі значеннями вихідних зразків. Водночас пружна деформація гідрофобізованих зразків Д-1,8 і Д-2,4 зростає щодо вихідних, відповідно, на 15 % і 18 % при збільшенні залишкового подовження на 39 % і 30 %. Слід відзначити, що зразки негідрофобізованих шкір характеризуються зниженням міцності на 13 %, підвищенням деформаційних показників на 17–21 %, а пружного подовжен-

ня лише на 7,0 % при суттєвому збільшенні (на 81 %) залишкового подовження.

Отже, шкіри гідрофобізовані алкенмалеїновою композицією у мокрому стані порівняно з контрольними зразками мають підвищені пружно-пластичні властивості.

При циклічному обводненні-висушуванні аналогічним чином змінюються міцнісні показники як гідрофобізованих, так і контрольних шкір при сферичному їх деформуванні після контакту з водою (таблиця 3.10). При складному деформуванні гідрофобізованих зразків у мокрому стані, показники міцності шкір, лицьового шару та подовження змінюються аналогічним чином. При цьому меридіональне подовження збільшується на 13–15 %, а після висушування як і їх міцність, так і подовження практично відповідають значенням фізико-механічних показників для вихідних шкір. Міцність контрольних зразків шкір дещо збільшується при зменшенні їх меридіонального подовження.

Таблиця 3.10 – **Фізико-механічні властивості шкіри при сферичному деформуванні**

Показник	Шкіра					
	вихідна			після висушування		
	Д-1.8	Д-2.4	КН-1.8	Д-1.8	Д-2.4	КН-1.8
Межа міцності, Н, шкіри	580/565	730/705	540/475	575	710	570
– лицьового шару шкіри	580/565	720/705	430/380	575	710	420
Подовження, %, при						
– появи тріщини	59/67	52/60	32/35	60,0	53,0	30,0
– прориві шкіри	59/67	52/60	43/49	60,0	53,0	41,0

Примітка. Чисельник і знаменник відповідають показникам шкір у сухому і мокрому стані.

Відповідно після контакту з водою змінюються показники жорсткості і пружності зразків шкіри при більших абсолютних їх значеннях у другому випадку (таблиця 3.11). За відновлення вмісту води в шкірі при висушуванні, жорсткість і пружність гідрофобізованих зразків майже не змінюються, а контрольні зразки проявляють збільшення жорсткості й пружності відповідно на 24 і 10 %. Слід відзначити, що зі збільшенням товщини гідрофобних шкір у два рази показник жорсткості підвищується в 1,7 рази.

Таблиця 3.11 – Жорсткість і пружність шкіри після циклічного обводнення-висушування

Шкіра	Шкіра			
	вихідна		після висушування	
	Ж, сН	П, %	Ж, сН	П, %
Д-2.4	36 / 24	56 / 31	38	59
Д-1.8	27 / 21	53 / 29	29	57
Д-1.2	21 / 16	51 / 26	20	55
КН-1.8	29 / 15	58 / 20	36	64

Примітка. Чисельник і знаменник відповідають показникам шкір у сухому і мокрому стані.

Отже, відповідно змінам пружно-пластичних властивостей в процесі циклічного обводнення-висушування гідрофобізованих шкір відбувається ефективне відновлення їх структури.

На основі проведеного комплексу сорбційно-дифузійних і фізико-хімічних досліджень властивостей гідрофобізованих шкір з використанням АМК різного хімічного складу розроблена технологія формування гідрофобних властивостей еластичних шкір для верху взуття (таблиця 3.12) [47].

**Таблиця 3.12 – Параметри гідрофобізації напівфабрикату
хромового дублення з шкіур ВРХ**

Процес	Реагент	Витрати, %	Тривалість, хв	Температура, °С
Промивання	Вода	200	10–15	32–36
Нейтралізація	Вода	120		32–36
	Форміат натрію	1		
	Бікарбонат натрію	1	60	
Промивання	Вода	200	10–15	40–42
Наповню- вання	Вода	70–80	60–80	40–42
	Екстракт квебрахо	6–7		
	Сульфід натрію	0,6–0,7		
Жирування	Вода	100–110		55–60
	Алкенмалеїновий полімер	4,0–4,5	40–60	
	Олеїнова кислота	1,2–1,3		
	Риб'ячий жир	6,0–7,0		
Фіксація	Алюмокалійовий галун	0,4–0,5	20–30	55–60
	Форміат натрію	0,3–0,4		
Промивання	Вода	200	10–15	22–25

Примітка. Тривалість процесу залежно від товщини струганого напівфабрикату.

Відповідно до розробленої технології напівфабрикат хромового дублення, отриманий за технологією [16] після віджимання і стругання на необхідну товщину нейтралізують до рН відпрацьованого розчину 5,8–6,0. Наступне наповнювання виконують з використанням танідів квебрахо при коригуванні робочого розчину сульфідом натрію до початкового рН 5,8–6,0. Гідрофобізацію-жирування напівфабрикату проводять на відпрацьованому розчині після підвищення його

температури до необхідної додаванням відповідного об'єму води температурою 90–95 °С. Потім у барабан додають розраховану кількість необхідних реагентів. В кінці процесу знижують рН робочого розчину до 4,0–4,2 алюмокалієвим галуном для фіксації інгредієнтів у напівфабрикаті. При цьому утворюється алюмінат олеїнової кислоти, який забезпечує підвищення ефекту гідрофобізації структури напівфабрикату. Наступні сушильно-зволожувальні процеси і операції: віджимання, розведення, сушіння, зволоження, витягування, пресування отриманих шкір виконують за технологією [16].

Отже, з урахуванням результатів дослідження властивостей отриманого шкіряного напівфабрикату на стадії наповнювання-жирування, розроблена технологія формування гідрофобних шкір, яка може бути рекомендована для впровадження в технологічний цикл промислового виготовлення еластичних шкір для верху взуття, що будуть використовуватись в умовах підвищеної вологості.

Розроблена технологія формування гідрофобізованих шкір з використанням композиції на основі алкенмалеїнового полімеру [40] була апробована в промислових умовах ПрАТ «Чинбар» (Україна). Для цього використаний напівфабрикат хромового дублення із шкур бичка, струганий на товщину 2,2 мм загальною масою 2,5 т, що оброблявся за технологічними параметрами ідентичними наведеним в таблиці 3.12. Всі подальші сушильно-зволожувальні та оздоблювальні процеси і операції виготовлення готової шкіри виконуються за діючою технологією підприємства.

Контрольні зразки шкіри відрізнялись від дослідних жируванням у якому використано емульсію матеріалу trupol

DL як суміш сульфатованих і сульфітованих синтетичних та натуральних жирів аніонного типу з вмістом активної речовини 70 % і рН 10 % емульсії 7,5 виробництва фірми Trumpler (Німеччина).

Результати визначення фізико-хімічних властивостей отриманої гідрофобізованої шкіри наведені в таблиці 3.13 і на рисунку 3.4 [12]. Як видно з таблиці 3.13 зразки гідрофобізованої шкіри відрізняються від контрольних підвищеним вмістом на 15 % речовин екстрагованих органічними розчинниками, а за комплексом деформаційних показників – вищою еластичністю та міцністю.

Таблиця 3.13 – Фізико-хімічні властивості гідрофобізованої шкіри

Показник	Шкіра	
	гідрофобі- зована	жирована Trupol DL
Вміст, мас. %, води	11,58	13,37
– оксиду хрому (III)	4,21	4,33
– золи	6,31	6,49
– РЕОР	9,98	8,67
– голинної речовини	61,26	62,86
Межа міцності, МПа	25,0	22,3
Подовження при напруженні 9,81 МПа, %	29,4	25,3
Жорсткість на ГЖУ-12М, сН	27,5	30,7

Слід відзначити, що гідрофобізована шкіра за умов динамічного деформування характеризується високим опором дифузії води. При цьому за мінімальної швидкості деформування гідрофобізованої шкіри цей показник досягає 218 хв (рисунк 3.4), тоді як матеріал звичайного жирування про-

кає за 1,5 хв. Водночас при збільшенні швидкості деформування зразків гідрофобізованої шкіри у 5 разів цей показник зменшується лише у 2,2 рази.

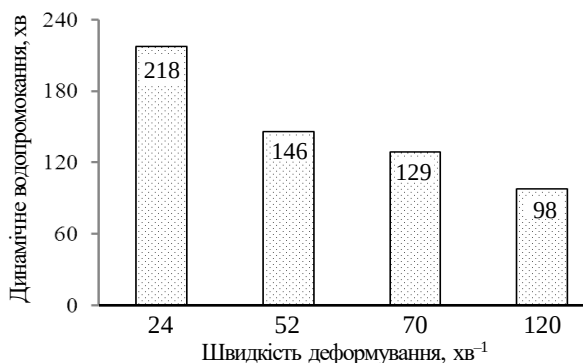


Рисунок 3.4 – Залежність динамічного водопоглинання гідрофобізованої шкіри від швидкості деформування

Отже технологія наповнювання-жирування хомового напівфабрикату великої рогатої худоби з використанням розробленої алкенмалеїнової композиції забезпечує формування гідрофобної шкіри для верху взуття, що може ефективно експлуатуватись в умовах підвищеної вологості. Водночас отриманий матеріал за комплексом фізико-хімічних показників задовільняє вимоги стандартів ДСТУ 2726-94 і ДСТУ 3115-95 на шкіри відповідно для верху взуття і швейних виробів.

3.2.2 Жирування хутрового напівфабрикату

Сучасне хутрове виробництво передбачає виготовлення широкого асортименту хутрових матеріалів, у тому числі велюрових. Для виробництва хутрового велюру, в основному, використовують овчину з врахуванням її структурних особли-

востей. При цьому, зважаючи на умови експлуатації виробів з хутрового велюру, суттєве значення має комплекс фізико-механічних, гігієнічних і теплозахисних властивостей. Хутровий велюр отримують з шубних овчин після їх вологого шліфування і відсорткування непридатного напівфабрикату для виготовлення велюру [10]. У зв'язку з дефіцитом овчинно-шубної сировини в Україні [41] існує об'єктивна необхідність в пошуках інших видів хутрової сировини з наданням їй відповідного комплексу споживних властивостей [22, 42]. У цьому відношенні значний інтерес має сировина із самців нутрії, що мають неякісний остьовий волос і не можуть бути використаними для виготовлення хутра. Для ефективного їх використання у хутровому виробництві перспективним може бути отримання хутрового велюру після проведення операції епілювання остового волосу. При цьому підвищення фізико-механічних властивостей шкірної тканини шкур нутрії досягається шляхом застосування нових хімічних реагентів-наповнювачів при їх гідрофобізації.

Ефективним методом гідрофобізації хутрового напівфабрикату є його наповнення-жирування з використанням композиційних реагентів. При цьому отримання натурального хутра з підвищеною водостійкістю шкірної тканини суттєво залежить від хімічної складу і структури реагентів, розроблення нових композицій та технологій їх застосування. Слід відзначити, що при встановленні водостійкості шкірної тканини, а отже і теплозахисних властивостей хутра виникають об'єктивні методичні труднощі при визначенні цих показників.

Для підвищення водостійкості та інших споживних властивостей шкірної тканини натуральних хутра із її шліфованою

ворсовою поверхнею використовують об'ємне і поверхневе оброблення із застосуванням широкого асортименту хімічних реагентів. При цьому об'ємну гідрофобізацію напівфабрикату виконують в процесах наповнювання, додублювання, жирування і покривного фарбування. Враховуючи неоднорідну і відносно низької щільності шкірну тканину шкірок нутрії як за об'ємом, так і за топографічними ділянками, виникає необхідність, насамперед, в наповненні її структури. Це дає змогу значно підвищити щільність шкірної тканини та її фізико-механічні властивості. Для підвищення теплозахисних і гігієнічних властивостей та збереження форми виробів під час їх експлуатації в умовах підвищеної вологості виникає необхідність в гідрофобізації напівфабрикату. Слід відзначити суттєві переваги об'ємного оброблення напівфабрикату по прямому ходу [10] при реалізації технологічного циклу виготовлення хутрового велюру нутрії (ХВН).

При дослідженні процесу формування гідрофобного хутрового велюру використано наповнювально-жирувальну композицію різного хімічного складу (таблиця 3.14) [19]. Для ефективного наповнювання шкірної тканини шкірок нутрії використано поліакрилову емульсію сумісно з синтином БНС. При цьому гідрофобізаційне жирування шкірної тканини шкірок нутрії здійснено алкенмалеїновим полімером, який додавали в технологічний розчин у два прийоми – до і після процесу наповнювання.

Варіанти наповнювально-жирувальної композиції для шкірок нутрії характеризуються різними витратами її інгредієнтів при семикратній витраті води щодо маси шкірок. Причому третій варіант оброблення відрізняється від першого

більшими значеннями витрат реагенту АМП та акрилсинтанного інгредієнту відповідно в 1,7 і 3 рази. Контрольним був хутровий велюр овчин (ХВО-К), напівфабрикат якого отриманий з напівгрубошерстних шкур прісно-сухого консервування після додублювання хромовим дубителем основністю 35–40 % з додаванням синтану БНС за діючою технологією [10]. Для фіксації наповнювально-жирувальних інгредієнтів у структурі шкірної тканини шкурок нутрії проведено зниженням рН мурашиною кислотою з витратою 0,5 г/дм³ до 3,8–4,0. При цьому відпрацювання технологічного розчину у всіх досліджених технологіях переважало діючу на 5–15 %.

Таблиця 3.14 – **Склад наповнювально-жирувальної композиції для шкурок нутрії**

Варіант оброблення	Витрати матеріалів, г/дм ³				Відпрацювання розчину, %
	АМП	поліакрилової емульсії	синтану БНС	АМП	
1	2	4	3	5	86
2	5	9	6	7	80
3	5	12	9	7	76

Результати дослідження впливу хімічного складу наповнювально-жирувальної композиції на фізико-хімічні властивості хутрового велюру нутрії (ХВН) наведені в таблиці 3.15 [50]. Як видно з таблиці 3.15, зі збільшенням витрат гідрофобізатора і наповнювача фізико-хімічні властивості ХВН змінюються екстремально. Зокрема при витратах реагентів за другим варіантом опір динамічному водопромоканню і всмоктування краплі води підвищуються відповідно в 2,8 і 2,65 рази порівняно з першим варіантом. Відносно

контрольного варіанту ці показники зростають у 17,7 і 106 раз. Слід відзначити, що при цьому повітропроникність шкірної тканини ХВН досягає максимального значення у варіанті 3, яка збільшується в 1,8 рази, при незначному зниженні показника паропроникності порівняно з варіантом 1.

Таблиця 3.15 – Фізико-хімічні властивості хутрового велюру нутрії

Показник	Варіант			
	1	2	3	ХВО-К
Температура зварювання, °С	63	64	64	61
Динамічне водопомокання, с	360	1020	720	60
Всмоктування краплі води, с	1200	3180	2940	30
Крайовий кут змочування, град., через 1 хв	110	130	130	–
– через 30 хв	–	120	120	–
Намокання, %, через 2 год	142	123	131	197
– через 24 год	184	160	172	213
Паропроникність: абсолютна, 10^{-6} кг/(м ² ·с)	5,28	4,72	4,44	5,83
– відносна, %	54	48	45	59
Повітропроникність: абсолютна, с	11	13	16	9
– відносна, 10^{-6} м ³ /(м ² ·с)	0,16	0,13	0,11	0,19
Приріст площі, %	3,2	5,8	6,3	0

Отримані дані свідчать про ефективний вплив на структуру і фізико-хімічні властивості шкірної тканини хутрового велюру гідрофобізуючих і наповнювальних інгредієнтів шляхом їх взаємодії з фібрилярної структурою шкірної тканини ХВН і відповідним зниженням міжфібрилярних взаємодій. Такий ефект супроводжується приростом площі відповідно в 1,8 і 1,97 разів порівняно з мінімальною витратою наповнювального інгредієнту.

Початкове оброблення напівфабрикату ХВН алкен-малеїновим полімером забезпечує його глибоку дифузію у міжмікрофібрилярну структуру шкірної тканини і сприяє диспергуванню поліакрилового полімеру з наступною їх сорбцією. Повторне додавання АМП після наповнення міжфібрилярних проміжків структури напівфабрикату шкурор нутрії забезпечує його сорбцію на уже модифікованій поверхні елементів фібрилярної структури шкірної тканини ХВН і досягнення гідрофобного ефекту. Адекватно цьому змінюється пористість шкірної тканини гідрофобізованого ХВН, яка виражається у відповідних змінах паропроникності та повітропроникності. З підвищенням вмісту наповнювача при оптимальному вмісті АМК збільшується ефект диспергування елементів структури напівфабрикату. В свою чергу це сприяє збільшенню його повітропроникності. Відміна характеру паропроникності від повітропроникності обумовлена механізмом дифузії парів води через пористу структуру шкірної тканини ХВН. Зокрема, різним вклад величини і форми пор та характером їх розподілу за розмірами і гідрофобно-гідрофільною природою поверхні стінок пор при сорбції-десорбції молекул води та їх транспортуванні через структуру шкірної тканини ХВН.

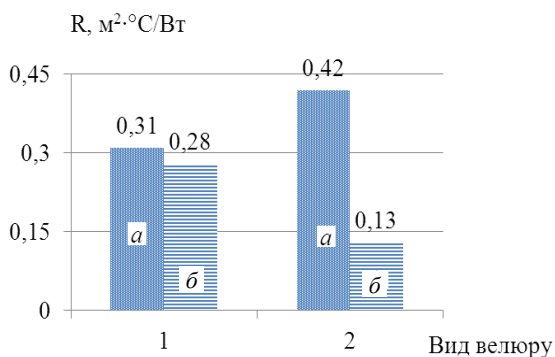
Отже, одержані результати фізико-хімічних досліджень дали можливість встановити оптимальний склад інгредієнтів напонювально-гідрофобізуючої композиції для виготовлення хутрового велюру зі шкур нутрії з комплексом підвищених фізико-хімічних властивостей.

У подальших дослідженнях для встановлення найважливіших експлуатаційних і естетичних властивостей гідрофобізованого ХВН отриманого за розробленою технологією, проведено апріорне ранжування [43] споживних показників хутра [22], що визначають його якість. В результаті проведеного ранжування встановлено 10 суттєвих показників при коефіцієнті конкордації 0,894, статистична значущість якого підтверджена χ^2 -критерієм рівним 136,8 за критичного його значення 27,6 при рівні значущості 0,05.

Ефект від використання алкенмалеїно-акрилсинтанної (АМ-АС) композиції за оптимального складу при виготовленні ХВН добре виявляється при порівняльному дослідженні комплексу споживних властивостей після його гідрооброблення. Результати проведених експериментальних досліджень впливу гідрооброблення протягом 10 хв на споживні властивості ХВН наведено в таблиці 3.16 і на рисунках 3.4, 3.5. Оброблення ХВН алкенмалеїновим полімером супроводжується різким підвищенням (у 24 рази) опору динамічному водопомоканню ХВН (таблиця 3.16) порівняно з ХВО-К, що свідчить про суттєвий гідрофобізуючий вплив АМП на гідрофільну структуру шкірної тканини хутра. Відповідно цьому, змінюються теплозахисні властивості хутра встановлені на приладі ПТС-225 за показником сумарного теплового опору (СТО) [17]. Якщо гідрофобізований ХВН у вихідному стані виявляє дещо менші значення СТО порівняно з ХВО-К (рисунок 3.5), то після гідрооброблення цей показник підвищується у 2,1 рази.

Таблиця 3.16 – Споживні властивості велюру нутрії і овчини до та після гідрооброблення

Показник шкірної тканини	ХВН		ХВО-К	
	гідрооброблення			
	до	після	до	після
Межа міцності при розтягуванні, МПа	0,69	0,63	0,94	0,82
Динамічне водопромокання, с	1380	870	57	0
Подовження при 4,9 МПа, %, повне	21	23	22	29
– пружне	12	12	10	8
– залишкове	9	11	12	21
Естетичність, бали	1,00	0,85	0,95	0,61
Якість оздоблення, бали	1,00	0,85	0,90	0,60



Примітка 1. Вид хутра: 1 – ХВН, 2 – ХВО-К.

Примітка 2. Стан хутра: а і б – відповідно до і після гідрооброблення.

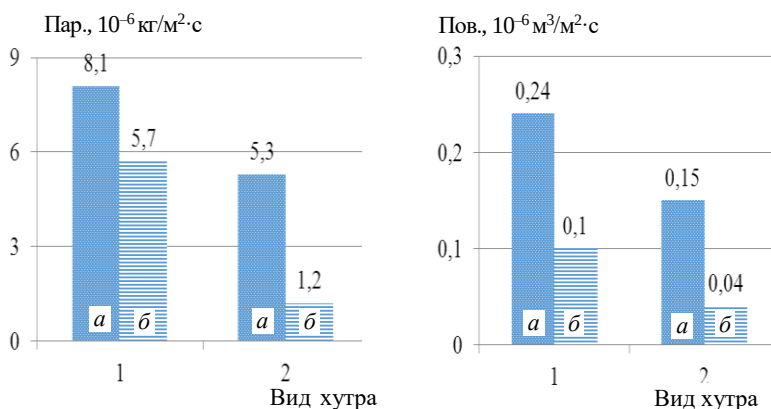
Рисунок 3.5 – Залежність сумарного теплового опору від виду та стану хутрового велюру

Суттєво більша величина намокання ХВО-К обумовлює низьке його значення сумарного теплового опору. В той час як цей важливий споживний показник в меншій мірі знижується

у випадку гідрофобізованого ХВН, що може свідчити про його вищі теплозахисні властивості. При цьому деформаційні властивості після гідрооброблення ХВН характеризуються суттєво більшою стабільністю порівняно з ХВО-К, який відповідно має майже в два рази більші значення залишкового подовження. Гідрофобно-гідрофільний характер структури шкірної тканини гідрофобізованого велюру нутрії виражається в практичній стабільності її пружного подовження при напруженні 4,9 МПа та незначному підвищенні повного подовження за практично незмінності міцності. Разом з тим, значно більші зміни деформаційних показників шкірної тканини ХВО-К і особливо залишкового подовження зумовлені більшою її чутливістю до дії води, що пов'язано з підвищеною гідрофільністю структури. Це відображається і на суттєво вищому опорі динамічному водопромоканню гідрофобізованого ХВН щодо велюру овчини.

Отримані результати свідчать про те, що вироби з гідрофобізованого ХВН навіть після 10 хв дії води будуть забезпечувати високу стабільність форми виробу.

Проведені дослідження гігієнічних властивостей гідрофобізованого ХВН також свідчать про переваги отриманого ХВН порівняно з ХВО-К (рисунок 3.6). Зокрема, вихідні зразки ХВН характеризуються вищими значеннями показників паропроникності й повітропроникності на 53 і 60 %. Після гідрооброблення різниця цих показників суттєво збільшується відповідно до 4,7 і 2,5 разів. Слід зауважити, що після гідрооброблення гідрофобізований ХВН також має явну перевагу за естетичними показниками (таблиця 3.16). Це виражається у меншій втраті якості оздоблення та колористичного оформлення шкірної тканини.



Примітка 1. Вид хутра: 1 – ХВН, 2 – ХВО-К.

Примітка 2. Стан хутра: а і б – відповідно до і після гідрооброблення.

Рисунок 3.6 – Вплив виду та стану хутра на паропроникність і повітропроникність його шкірної тканини

Отже, оброблення хутрового велюру зі шкурок нутрії розробленим складом наповнювально-жирувальної композиції забезпечує формування гідрофобізованого матеріалу з комплексом підвищених споживних властивостей порівняно з хутровим велюром шубної овчини. Цей ефект в значній мірі зберігається після їх гідрооброблення.

В результаті комп'ютерної багатокритеріальної оптимізації складу АМ-АС композиції [20, 23, 54] встановлено, що для наповнювання-гідрофобізації 100 кг додубленого і епільованого напівфабрикату нутрії після видалення з нього вологи шляхом центрифугування має бути витрачено алкенмалеїново-акрилсинтанної композиції 19.6 кг оптимального складу. У тому числі, кг: ПА-емульсії – 3.7, синтану НС-ДС – 5.3 і АМ-полімеру – 10.6. При цьому на початку процесу оброблення необхідно витратити 2,92 кг алкенмалеїнового полімеру.

Оптимізований склад алкенмалеїново-акрилсинтанної композиції апробований в дослідному цеху ПрАТ «Чинбар» при виготовленні гідрофобізованого велюру нутрії з сировини прісно-сухого консервування масою 19 кг. Епільований напівфабрикат шкур нутрії після хромалюмінієвого додублювання до температури зварювання 90 °С обробляли композицією АМ-АС при співвідношенні мас робочого розчину і напівфабрикату 7/1. При цьому для отримання гідрофобізованого велюру нутрії в систему робочий розчин-напівфабрикат за температури 40–43 °С послідовно дозуються інгредієнти композиції АМ-АС. Спочатку вводили реагент АМП, через 15–20 хв – наповнювальна суміш: емульсія Melio Resin A-821 і синтан БНС. Ще через 1,0 год – решту гідрофобізуючого реагенту АМП. Загальна тривалість процесу наповнювання-гідрофобізації складала 2,5 годин. Потім напівфабрикат обробляли за технологією [10], що включає сушильно-зволожувальні та оздоблювальні процеси і операції, до готового матеріалу.

За контрольним варіантом технологія оброблення велюру нутрій ХВН-К відрізняється від розробленої відсутністю процесів наповнювання-гідрофобізації, а жирування виконується електролітостійкою емульсією продукту tigrorl RA фірми Trumpler (Німеччина) за температури 38–40 °С з витратою жирувального реагенту 2,5 г/дм³ протягом 1 години.

Результати визначення фізико-хімічних властивостей гідрофобізованого велюру нутрії наведені в таблиці 3.17 [50]. Ефективність процесу гідрофобізації велюру нутрії композицією АМ-АС полягає у суттєвому підвищенні опору шкірної тканини динамічному водопомоканню, порівняно з ХВН-К.

При цьому збільшується ефективність використання композиції АМ-АС, а також вихід площі хутра. Разом з тим спостерігається підвищення товщини шкірної тканини гідрофобізованого ХВН і, відповідно, його однорідності за топографічними ділянками, що сприяє ефективнішому використанню площі отриманого велюру при виготовленні виробів. Водночас за деформаційними властивостями гідрофобізований ХВН переважає матеріал, отриманий за контрольною технологією.

Таблиця 3.17 – Фізико-хімічні властивості гідрофобізованого хутрового велюру нутрії

Показник	Велюр нутрії, отриманий за технологією	
	розробленою	ХВН-К
Динамічне водопромокання, с	1800	25
Ефективність використання композиції, %	87,2	79,3
Межа міцності при розтягуванні, МПа	1.2	1.09
Подовження при розриванні, %	62.0	59.0
Подовження при 4,9 МПа, %, повне	28.0	22.0
– пружне	17.5	13.0
– залишкове	10.5	9.0
Пористість шкірної тканини, %	62.0	65.0
Товщина шкірної тканини, мм	1.22	1.06
Вихід площі, %	105.6	100.0

На основі проведених випробовувань технології наповнювання-жирування велюру нутрії з використанням алкен-

малеїново-акрилсинтанної композиції можна вважати, що розроблена технологія формування гідрофобізованого велюру нутрії може бути використана для розширення асортименту хутрової сировини і велюрових матеріалів для виготовлення виробів, що експлуатуються в умовах підвищеної вологості.

Враховуючи структуру шкірної тканини овчин без наскрізних отворів від остьового волосу і високу трудоемність методу об'ємного жирування для оброблення напівфабрикату овчини використано метод розпилювання жирувально-гідрофобізуючої композиції. У процесі розроблення технології гідрофобного жирування ХВО проведено комплекс досліджень впливу витрат дисперсії АМП на фізико-хімічні властивості отриманого хутрового матеріалу.

Для отримання хутрового велюру овчини підвищеної водостійкості застосовано метод розпилення дисперсії алкен-малеїнової композиції на основі алкенмалеїнового полімеру, що дало можливість спростити технологію його гідрофобізації [18, 21]. Отриманий напівфабрикат овчини після сушильно-зволожувально-деформаційних процесів і операцій обробляється розпиленням водно-органічної дисперсії гідрофобізуючої композиції 10 % концентрації з наступною її фіксацією алюмокалієвим галуном 1 % концентрації у перерахунку на Al_2O_3 з витратами відповідно 0,3–2 г/дм² і 0,2 г/дм². Після цього зразки отриманого велюру овчини залишають на 12 год під поліетиленовою плівкою для пролежування. Потім зразки овчини деформують розтягуванням, підсушують за температури 40–45 °С до вологості 12–15 %.

Результати дослідження фізико-хімічних властивостей гідрофобізованого хутрового велюру овчини наведені в таблицях 3.18, 3.19. Як видно з таблиці 3.18 спостерігається підвищення водостійкості велюру зі збільшенням витрат алкенмалеїнової композиції до 1,0 г/дм², яка в подальшому залишається незмінною. Це виражається у зменшенні величини намокання шкірної тканини овчини, підвищенні крайового кута змочування і тривалості всмоктування краплі води. При цьому намокання шкірної тканини гідрофобізованої овчини порівняно з контрольним варіантом через 2 і 24 год є меншим в 1,7–1,9 рази. Водночас опір динамічному водопромоканню шкірної тканини гідрофобізованого велюру овчини більше ніж в 50 раз перевищує відповідний його показник, отриманий за діючою технологією.

**Таблиця 3.18 – Фізико-хімічні властивості
гідрофобізованого хутрового велюру овчини**

Показник	Витрата, г/дм ² , композиції					
	алкенмалеїнової					Grupol RA
	0,3	0,6	1,0	1,5	2,0	2,0
Пористість, %	58	65	69	62	59	56
Всмоктування краплі води, хв	58	65	86	84	85	0,5
Крайовий кут змочування, град, через хв: 1	116	128	137	136	138	—
30	103	112	122	120	—	—
Динамічне водопромокання, хв	18	22	28	28	29	0,5
Намокання, %, через год: 2	146	135	130	127	130	248
24	193	166	162	168	171	270
Паропроникність відносна, %	31,0	37,0	32,5	27,0	20,0	43,0
Повітропроникність, см ³ /(см ² ·год)	56,0	60	64	68,0	57,0	63,0

Екстремальна залежність пористості від концентрації використаної композиції може бути зумовлена зниженням взаємодії між гідрофільними ділянками, що модифіковані молекулами алкенмалеїнового полімеру після видалення вологи, і збільшення внаслідок цього міжструктурних відстаней. Надмірна витрата композиції спричиняє її відкладання в порах, що знижує цей показник. Аналогічним чином змінюється і повітропроникність.

Характер зміни паропроникності взагалі корелює із пористістю, що відповідає механізму проходження вологи через товщу шкірної тканини зразка велюру овчини шляхом сорбції-десорбції молекул води під дією градієнта тиску. Максимальне значення паропроникності спостерігається за витрати алкенмалеїнової композиції $0,6 \text{ г/дм}^2$, що свідчить про неадекватність впливу гідрофобності й пористості структури хутрового велюру на цей показник.

Гідрофобізація шкірної тканини велюру овчини виявляє пластифікаційну дію алкенмалеїнової композиції на фізико-механічні властивості напівфабрикату (таблиця 3.19). При збільшенні концентрації гідрофобізуючої композиції спостерігається підсилюючий конформаційно-орієнтаційний вплив сорбованих молекул модифікатора на структуру напівфабрикату, що виявляється в підвищенні межі міцності й подовження при витраті композиції до $1,0 \text{ г/дм}^2$. Це обумовлено ослабленням міжфібрилярних взаємодій над орієнтаційним впливом молекул модифікатора, що супроводжується стабілізацією цих показників. При цьому відносно залишкове подовження виявляє подібну залежність.

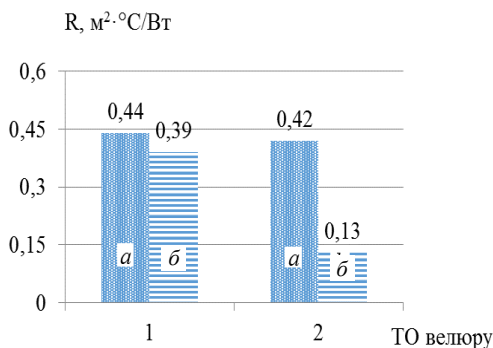
**Таблиця 3.19 – Фізико-механічні властивості
гідрофобізованого хутрового велюру овчини**

Показник шкірної тканини	Витрата, г/дм ²					
	алкенмалеїнової композиції					Trupol RA
	0,3	0,6	1,0	1,5	2,0	2,0
Межа міцності при розриванні, МПа	11,2	11,9	12,6	12,2	12,5	10,4
Подовження при 4,9 МПа, %	33,0	35,0	38,0	36,0	33,0	35,0
Подовження відносне, %						
– при розриванні	64,0	66,0	72,0	69,0	60,0	58,0
– залишкове	15,0	18,0	19,0	21,0	17,0	16,0

Отже, отриманий хутровий велюр овчини характеризується комплексом підвищених фізико-механічних властивостей і водостійкості порівняно з хутровим велюром отриманим за діючою технологією.

Суттєвий вплив на теплозахисні властивості хутрового велюру має стан волосяного покриву. Про це свідчить незначна різниця сумарного теплового опору гідрофобізованого хутрового велюру овчини до і після гідрооброблення [21]. В той час як хутровий велюр овчини, отриманий жируванням напівфабрикату емульсією I-12A, характеризується зменшенням цього показника в 3,2 рази (рисунок 3.7).

Теплозахисний ефект гідрофобізованого хутрового велюру зумовлений суттєвим вкладом в теплоізоляційні властивості модифікованого хутрового велюру гідрофобізації шкірної тканини, яка захищає волосяний покрив від намокання. Такий хутровий матеріал при використанні для одягових виробів надає їм підвищених теплозахисних властивостей під час їх експлуатації.



Примітка 1. Технологія оброблення (ТО) велюру: 1 – АМП, 2 – емульсія І-12А+ПАР.

Примітка 2. Стан хутрового велюру: а і б – відповідно до і після гідрооброблення.

Рисунок 3.7 – Залежність сумарного теплового опору хутрового велюру від технології та стану оброблення

Отже, завдяки гідрофобізації хутрового напівфабрикату овчини розпиленням алкенмалеїнової композиції встановленого складу можна отримати хутровий велюр овчини з підвищеною стійкістю до водопомокання.

Технологія гідрофобізації хутрового велюру овчини апробована на сировині напівгрубошерстних овчин прісно-сухого консервування в умовах дослідного цеху ПрАТ «Чинбар». Отриманий дублений напівфабрикат овчин за діючою технологією після 12 год пролежування і вологого шліфування на міздрильній машині з тупими ножами додатково обробляється хромовим дубителем основністю 35–40 % у перерахунку на оксид хрому (III) – 4 г/дм³ та алюмокалієвим галуном – 7 г/дм³, який додається через 1 год від початку процесу. Додублювання овчин завершується за досягнення температури

зварювання напівфабрикату 90 °С. Подальші процеси і операції до повітряно-сухого матеріалу виконуються за діючою технологією [10].

Гідрофобізуюче жирування хутрового напівфабрикату овчин на велюр виконують аналогічно наведеним вище складом за технологією [21]. При цьому передбачається зволоження напівфабрикату шляхом послідовного розпилювання 10 % водно-органічної дисперсії алкенмалеїнової композиції та алюмокалієвого галуну 1% концентрації у перерахунку на Al_2O_3 з витратами відповідно 60 і 20 г/м² на шкірну тканину овчини. Отриманий напівфабрикат овчин після їх пролежування у штабелі протягом 12–24 год підлягає низці фізико-механічних оброблень – відкатуванню, розбиванню на машині РМ-2 та витягувально-м'якшильній машині «Mollisana» фірми Svit (Чехія), розчісуванню, стриженню, підсушуванню, знежирюванню, шліфуванню абразивною шкуркою зернистості № 4. Потім хутровий велюр знепилюють у протрушувальному барабані та укладають ворс жорсткою щіткою у напрямку від огузку до воротка. У контрольному варіанті технології при жируванні застосовано емульсію ttirol RA.

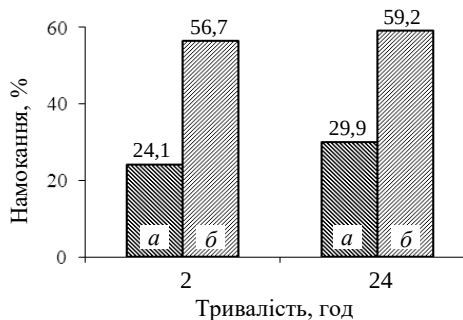
Для визначення фізико-механічних властивостей хутрового велюру використані цілі шкури овчин та спеціальні затискачі до розривної машини [17]. Фізико-хімічні властивості гідрофобізованого хутрового велюру наведені в таблиці 3.20 і на рисунку 3.8. Гідрофобізований велюр порівняно з отриманим за діючою технологією, має більший на 16 % вміст речовин екстрагованих органічними розчинниками (таблиця 3.20). При цьому водопоглинання у статичних умовах шкірної тканини ве-

**Таблиця 3.20 – Фізико-хімічні властивості
гідрофобізованого хутрового велюру овчин**

Показник	Велюр	
	гідрофобі- зований	за діючою технологією
Вміст інгредієнтів, мас. %, води	11,35	13,12
– оксиду хрому (III)	3,67	3,43
– золи	7,16	6,18
– РЕОР	13,69	14,31
– голинної речовини	64,30	65,18
Динамічне водопомокання, хв, за швидкості деформування, хв ⁻¹ , 70	27	0,4
Навантаження при розриванні цілої овчини площею понад 40 дм ² , Н	227	204
Подовження повне цілих овчин при напруженні 9,81 МПа, %	36	31
Паропроникність, 10 ⁻⁶ кг/(м ² ·с)	4,67	5,78
Пористість, %	59	56

Примітка. Вміст інгредієнтів наведено у перерахунку на абсолютно суху масу.

люру через 2 год зменшується у 2,3 рази (рисунок 3.8) порівняно з негідрофобізованим ХВО, а через 24 год маса зразків зростає відповідно на 24 % і 4,4 %. Це свідчить про ефективну гідрофобізацію структури шкірної тканини хутрового велюру, отриманого за розробленою технологією. Водночас паропроникність отриманого ХВО в деякій мірі зменшується, що може бути обумовлено складним механізмом адсорбції-десорбції молекул води при їх дифузії через шкірну тканину хутра, пов'язаним з гідрофобністю і пористістю гідрофобізованого хутрового велюру.



Примітка. Хутровий велюр овчини: а – гідрофобізований; б – отриманий за діючою технологією.

Рисунок 3.8 – Залежність намокання шкірної тканини хутрового велюру від тривалості його контакту з водою

Зі збільшенням швидкості деформування тривалість промокання шкірної тканини гідрофобізованого велюру, як і шкіри (рисунок 3.4), зменшується, але у меншій мірі порівняно зі шкіряним матеріалом. Це може бути обумовлено підвищеною мобільністю гідрофобізованих елементів шкірної тканини. За комплексом міцнісно-деформаційних властивостей гідрофобізований хутровий велюр овчини характеризується підвищеними значеннями показників відповідно на 11 і 16 %. Слід відзначити, що отриманий гідрофобізований велюр овчини має вищу міцність на 27 Н порівняно з технічними вимогами до хутрового матеріалу для виготовлення зимових головних уборів військового призначення [42].

Таким чином, розроблена і апробована технологія гідрофобізації хутрового велюру овчини з використанням технології розпилення алкенмалеїнової композиції у напіввиробничих умовах забезпечує виготовлення велюру стійкого до зовнішніх впливів, властивості якого за фізико-хімічними показниками відповідають технічним вимогам до хутрових матеріалів.

Одержані результати гідрофобізації хутрового велюру з комплексом необхідних споживних властивостей свідчать про можливість розширення асортименту матеріалів з овчинно-шубної сировини. Розроблені технології виготовлення водостійких хутрових матеріалів із сировини шкур овчини і нутрії з використанням алкенмалеїнового полімеру забезпечують формування велюрового хутра з комплексом теплофізичних, гігієнічних та фізико-механічних властивостей, які відповідають вимогам відповідних стандартів. Виготовлені хутрові вироби з гідрофобізованого велюру нутрії будуть придатні для експлуатації в умовах підвищеної вологості. Проведена оптимізація складу наповнювально-жирувальної композиції шкірної тканини нутрії та апробація технології виготовлення гідрофобізованого хутрового велюру в промислових умовах. Впровадження розроблених технологій гідрофобізації хутрового велюру сприятиме суттєвому розширенню асортименту водостійких хутрових матеріалів.

ПІСЛЯМОВА

Враховуючи широкий асортимент виробів із шкіряних і хутрових матеріалів з комплексом самих різноманітних експлуатаційних властивостей, особлива роль в технології їх виготовлення належить рідинно-оздоблювальним процесам. Саме на цій технологічній стадії формуються специфічні потенційні властивості з використанням великої кількості реагентів різного хімічного складу і структури. При цьому особлива увага приділяється формуванню необхідних пружно-пластичних властивостей від еластичних до жорстких шкіряних матеріалів. Це в деякій мірі стосується шкірної тканини хутрових матеріалів, зокрема шубної овчини.

При розробленні інноваційних технологій виготовлення шкіряних і хутрових матеріалів важливе значення належить багатокритеріальній оптимізації композиційного складу хімічних реагентів та технологіям їх ефективного використання. При цьому суттєве значення має вибір математичної моделі експерименту, яка повинна адекватно описувати отримані експериментальні дані в технологічній системі «склад-властивості» і «технологія-властивості». Враховуючи екологічну небезпечність деяких хімічних реагентів, що використовуються в процесах рідинного оздоблювання, зокрема сполук хрому, фонолвмісних реагентів, тощо, суттєва увага приділяється їх виключенню з технологічного процесу чи мінімізації витрат. Ефективне проведення рідинно-оздоблювальних процесів забезпечує якісне подальше виконання сушильно-зволожувальних і оздоблювальних оброблень при фінішному формуванні необхідного комплексу структури та властивостей шкіряних і хутрових матеріалів широкого асортименту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Білінський С. О., Данилкович А. Г. Виготовлення шкір світлих кольорів з напівфабрикату хромового дублення. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2018, № 4. С. 102–107.
2. Грищенко І, М., Данилкович А. Г., Зварич І. Т. Ефективні екологоорієнтовані технології виробництва хутрових і шкіряних матеріалів: монографія / за ред. І. М. Грищенка. Київ : Світ Успіху, 2018. 352 с.
3. Грищенко І, М., Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р. Поліфункціональні шкіряні матеріали : монографія / за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2013. 268 с.
4. Білінський С. О., Данилкович А. Г. Застосування нано-SiO₂ в технології виробництва еластичних шкір. *Наукові праці НУХТ*. 2019, т. 25, № 2. С. 48–57.
5. Данилкович А. Г., Білінський С. О., Кудзієва А. Ю. Використання високодисперсного оксиду кремнію в технології виготовлення шкіряного напівфабрикату. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2016, № 6. С. 112–116.
6. Данилкович А. Г., Білінський С. О. Інноваційні технології виробництва еластичних шкіряних матеріалів. *Наукові праці НУХТ*, 2018. Т. 24, № 6. С. 32–41.
7. Данилкович А. Г., Білінський С. О. Особливості додублювання-наповнювання в технології формування шкір світлих кольорів. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2018, № 3. С. 124–129.
8. Данилкович А. Г., Ліщук В. І. Колоїдно-хімічні особливості відмочувально-переддубильних процесів шкіряно-хутрового виробництва / заг. ред. А. Г. Данилковича. Рига, Латвія : “Baltija Publishing”, 2024. 268 с.
9. Данилкович А. Г., Ліщук В. І., Охмат О. А. Біотехнологічні процеси в технології формування шкіряних матеріалів. *Наукові праці НУХТ*. 2018, Т. 24, № 5. С. 14–24.
10. Данилкович А. Г., Ліщук В. І., Стрембулевич Л. В. Сучасне виробництво хутра : навч. посібник / за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2015. 320 с.

11. Данилкович А. Г., Ліщук В. І. Технологія і обладнання шкіряно-хутрового виробництва : навч. посіб. : 2 вид., перероб. і допов. Київ : Фенікс, 2007. 310 с.

12. Данилкович А. Г., Ліщук В. І. Формування гідрофобізованих шкіряних і хутрових матеріалів. *Наукові праці НУХТ*. 2020, Т. 26, № 5. С. 32–40.

13. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р. Екоефективні технології формування еластичних шкіряних матеріалів : монографія. Київ : Фенікс, 2017. 277 с.

14. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посібник / під ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2009. 580 с.

15. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р. Структурування колагену дерми шкіряно-хутрової сировини: монографія / заг. ред. А. Г. Данилковича. Рига, Латвія : “Baltija Publishing”, 2024. 286 с.

16. Данилкович А. Г. Основні матеріали і технології виробництва шкіри : навч. посіб. Київ : Фенікс, 2016. 175 с.

17. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра: 2-ге видання, перероб. і доп. : навч. посібник. Київ : Фенікс, 2006. 340 с.

18. Данилкович А. Г., Романюк О. О., Ліщук В. І. Екологічно орієнтована технологія виготовлення гідрофобізованого хутрового велюру : колект. монографія «Персп. матер. та іннов. технології : біотехнологія, прикладна хімія та екологія». Київ : Світ успіху, 2020. С. 334–351.

19. Данилкович А. Г., Романюк О. О. Формування шкіряних і хутрових матеріалів спеціального призначення / за ред. А. Г. Данилковича. Рига, Латвія : “Baltija Publishing”, 2021. 198 с.

20. Данилкович А. Г., Сангінова О. В., Шахновський А. М. Комп'ютерне моделювання та оптимізація складу гідрофобізуючої композиції. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2023, № 2, С. 100–109.

21. Данилкович А. Г., Хлебнікова Н. Б. Модифікація колагенвмісних матеріалів для формування водостійких виробів. *Наукові праці НУХТ*. 2019. Т. 25, № 5. С. 7–14.

22. Данилкович А. Г., Хлебнікова Н. Б., Омельченко Н. В. Визначення показників споживних властивостей водостійкої шубної овчини. *Зб. наук. праць «Товарознавчий вісник», Луцьк. 2011. Вип. 3. С. 73–78.*

23. Данилкович А. Г., Шахновський А. М. Розроблення наповнювально-гідрофобізуючої композиції у виробництві велюру зі шкурок нутрії: досвід багатопараметричної оптимізації. *Зб. наук. статей 8 міжнар. науково-практ. конф. "Комп'ют. моделюв. в хімії, технологіях і системах сталого розвитку", травень 19–22, 2020. С. 161–168.*

24. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів / за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2011. 438 с.

25. Журавський В. А., Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. Технологія шкіри та хутра. Київ : ДАЛПУ, 1996. 744 с.

26. Мокроусова О. Р., Морару В. Н. Поліфункціональні матеріали для рідинного оздоблення шкір. Вплив модифікування монтморилоніту сполуками Cr (III) на електроповерхневі та структурні властивості дисперсій. *Вісник КНУТД. 2011. № 1. С. 84–93.*

27. Мокроусова О. Р. Органо-мінеральний склад на основі бентоніту та лігносульфонатів для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату. *Вісник КНУТД. 2008. № 6. С. 67–73.*

28. Мокроусова О. Р. Технологічні особливості застосування ОМС у рідинному оздобленні шкір. *Вісник КНУТД. 2009. № 1. С. 34–40*

29. Основи колоїдної хімії: фізико-хімія поверхневих явищ і дисперсних систем / М. О. Мchedlov-Петросян В. І., Лебідь, О. М. Гладкова та ін. Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2004. 300 с.

30. Пат. 38472 Україна, МПК C14C 9/00. Композиція для гідрофобізації ворсової шкіри, хутрового велюру, шубної овчини і виробів з них / Данилкович А. Г., Хлебнікова Н. Б., Мокроусова О. Р., Петко К. І.; опубл. 12.01.2009. Бюл. 1.

31. Пат. 116990 Україна, МПК С14С 9/00. Композиція для наповнення шкіряного напівфабрикату / Данилкович А. Г., Ліщук В. І., Білінський С. О.; опубл. 12.06.2017. Бюл. 11.

32. Пат. 108737 Україна, МПК D06L 3/00. Спосіб обробки шкіряного напівфабрикату / Данилкович А. Г., Ліщук В. І.; опубл. 25.07.2016. Бюл. 14.

33. Пат. 115609 Україна, МПК D06L 3/00. Спосіб обробки шкіряного напівфабрикату хромового дублення / Данилкович А. Г.; опубл. 27.11.2017. Бюл. 22.

34. Пат. 62714 Україна, МПК D06L 3/00. Спосіб обробки шкіряного напівфабрикату / Мокроусова О. Р., Данилкович А. Г., Олійник М. М.; опубл. 12.09.2011. Бюл. 17.

35. Пат. 20230 Україна, МПК D06L 3/00. Спосіб обробки шкіряного напівфабрикату / Мокроусова О. Р., Данилкович А. Г., Охмат О. А.; опубл. 15.01.2007. Бюл. 1.

36. Пат. 39928 Україна, МПК С14С 9/00. Спосіб обробки шкіряного напівфабрикату / Мокроусова О. Р., Олійник М. М., Данилкович А. Г.; опубл. 25.03.2009. Бюл. 6.

37. Пат. 33010 Україна, МПК С14С 9/00. Спосіб жирування-гідрофобізації шкіряного напівфабрикату / Мокроусова О. Р., Олійни М. М., Данилкович А. Г.; опубл. 10.06.2008. Бюл. 11.

38. Пат. 11908 Україна, МПК С14С 9/00, В65G 67/42. Спосіб обробки шкіряного напівфабрикату / Мокроусова О. Р., Олійник М. М., Данилкович А. Г.; опубл. 16.01.2006. Бюл. 1.

39. Пат. 11909 Україна, МПК G05D 23/01, D06L 3/00. Спосіб обробки шкіряного напівфабрикату / Мокроусова О. Р., Олійник М. М., Данилкович А. Г.; опубл. 16.01.2006. Бюл. 1.

40. Пат. № 134919 Україна, МПК С14С 3/00. Спосіб гідрофобізації-жирування еластичних шкір / Данилкович А. Г. ; опуб. 10.06.2019, Бюл. № 11.

41. Ринок хутряних товарів України : монографія / І. М. Грищенко, А. Г. Данилкович та ін.; за ред. І. М. Грищенка. Київ : Світ Успіху, 2016. 280 с.

42. Технічні вимоги на виготовлення шапки зимової парадно-вихідної та шапки зимової повсякденної / Затв. командувач
262

національної гвардії України генерал-полковник Аллеров Ю. В. 31.01.2018. Київ. 17 с.

43. Хлебнікова Н. Б., Данилкович А. Г. Виготовлення водостійкого хутрового матеріалу. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2020. Вип. 3. С. 209–214.

44. Anderson V. L., McLean R. A. *Design of experiments: a realistic approach*. Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong, 1974. 363 p.

45. A novel water dispersible bentonite-acrylic graft copolymer as a filler cum retanning agent / Y. Lakshmiarayana, S. N. Jaisankar, S. Ramalingam, G. Radakrishnan. *JALCA*. 2002. № 1. Vol. 97. P. 14–22.

46. Danylkovych A. and Romaniuk O. Formation of hydrophobized leather of special purpose. *Vlakna a textil (Fibres and Textiles)*. 2020. V. 27. Is. 2. P. 24–31.

47. Danylkovych A. H., Bilinskii S. A., Lishchuk V. I. Optimization of the filling-greasing process of the leather semi-finished products with the use of nano-silica [Електронний ресурс]. *Der Chemica Sinica*. 2018. V. 9, Is. 1. P. 560–569. Режим доступу:

48. Danylkovych A., Bilinskiy S., Potach Yu. Plasticification of leather semifinished chrome tanning using biocatalytic modifier. *EUREKA: Physics and Engineering*. 2018, 1. P. 12–18.

49. Danylkovych A., Khliebnikova N. A comprehensive analysis of consumer properties of nutria velour hydrophobicized with alkenmalein-acrylsyntane composition. *EEJET*. 2019, 3/6 (99). P. 31–36.

50. Danylkovych A. H., Khliebnikova N. B. Formation of hydrophobized nutria velour. *News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan series Chemistry and technology*. 2020, № 5 (443). P. 46–54.

51. Danylkovych A. H., Korotych O. I. Optimization of leather filling composition containing SiO₂ nanoparticles. *JALCA*. 2019. Vol. 114. P. 333–343.

52. Danylkovych A., Lishchuk V., Zhygotsky A. Process improvement dyeing leather semi-finished titanium compound. *EEJET*. 2016. 6/6 (84). P. 29–35.

53. Danylkovych A., Lishchuk V. An improvement of the technology of manufacturing supple leather through elastic enzymatic plasticizing of a structured semi-finished products. *EEJET*. 2016. 10. 4/6(82). P. 18–22.
54. Danylkovych A., Lishchuk V. and Shakhnovsky A. Improvement of structure determining qualitative characteristics of hydrophobized velour. *Vlákna a textil (Fibres and Textiles)*. 2020. V. 27. Is. 3. P. 41–48.
55. Danylkovych A., Mokrousova O., Zhygotsky A. Improvement of the filling and plasticization processes of forming multifunctional leather materials. *EEJET*. 2016. 2/6(80). P. 23–31.
56. Greenland D. J. Interaction between humic and fulvic acids and clays. *J. Soil. Sci.* 1971. Vol. 111. № 1. P. 34–41.
57. Gryschenko I. M., Danylkovych A., Zvarych I. T. New effective ecology-oriented technologies of leather and fur materials production: monograph / under general editorship I. M. Gryschenko, I. T. Zvarych. Kyiv : Svit Uspichu, 2019. 304 p.
58. Kleban M. Ecological aspects of retanning agents. *JALCA*. 2002. № 1. Vol. 97. P. 8–13.
59. Mokrousova O., Danylkovich A., Palamar V. Resources-saving Chromium Tanning of Leather with the Use of Modified Montmorillonite. *Revista de Chimie*. 2015. 66. N 3. P. 353–357.
60. Molecular weight and shape of humic acid from sedimentation and diffusion measurements on fractionated extracts / R. S. Cameron, B. K. Thornton, R. S. Swift, A. M. Posner. *J. Soil. Sci.* 1972. Vol. 23, № 3. P. 398–408.
61. Cornell J. A. *Experiments with mixtures: Designs, models, and the analysis of mixture data*. 3rd ed. New York : Wiley, 2002. 27 p.
62. On parallel push-relabel based algorithms for bipartite maximum matching / J. Langguth, A. Azad, M. Halappanavar, F. Manne. *Parallel Computing*. 2014, vol. 40(7). P. 289–308.
63. Resource-saving technologies of the formation of elastic leather materials: *collective monograph* / Edited by A. Danylkovych and O. Korotych. Rsga, Latvia: “Baltija Publishing”, 2020. 420 p.

Таблиця – Основні характеристики найбільш використовуваних барвників

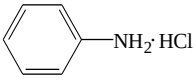
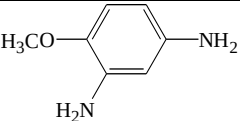
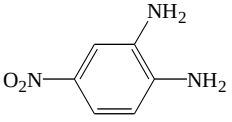
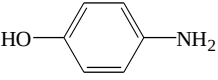
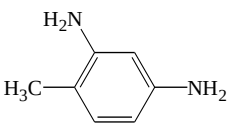
Барвник	Концентрація, %	Розчинність, бали, при °С		Глибина профарбування, клас	Стійкість забарвлення, балів, до дії									
		20	60		жорсткої води	тертя		жирів	кислот	лугів	хімічного чищення	органічних розчинників	світла	дистильованої води
						сухого	мокрого							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Кислотний жовтий К і М	100	2	2	III	4	4	4	4	5	5	5	5	5	5
– жовтий 3М	–	4	4	III	5	4	3	3	5	5	–	–	5	4
– зелений М	–	2	2	I	5	4	3	3	5	5с	–	–	5	4
– коричневий	100	2	3	III	5	4	3	3	5ч	5	–	4	3	4
– коричневий К	150	4	5	II	4	4	3	3	5	5	–	–	3	4
– коричневий 2к	–	4	5	II	4	4	3	3	5	5	–	–	3	4
– коричневий 4 Ж	–	5	5	V	5	4	3	3	5	5	4	3	3	3
– темно-коричневий К	–	3	3	II	5	4	3	3	5ч	5ч	–	–	3	4
– чорний С	100	5	5	II	3	3	1	2	2	5	–	–	–	–
Прямий жовтий К	200	5	5	I	5	4	3	3	5	3	4	3	4	5
– діазотемносірий Х	100	4	4	I	2	4	1	3	1	5	4	4	1	4
– діазочорний С	200	5	5	I	–	4	2	3	–	–	–	5	3	4

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
– коричневий К	100	3	3	I	5	4	3	3	5	5	–	4	–	4
– коричневий 2ЖХ	100	3	3	IV	–	4	3	4	–	–	–	5	4	4
– оранжево-коричневий	100	2	2	I	5	4	2	3	5	5	4	3	–	4
– яскраво-коричневий	100	1	2	I	3	4	3	3	5	1	4	3	2	4
Протравний (хромовий)														
– жовтий К	100	5	5	II	5	4	4	3	5	5	4	4	4	5
– маслиновий Ж	200	–	–	II	5	4	4	–	–	–	5	5	–	5
– оранжевий К	150	2	3	II	5	4	3	1	5	4	3	5	4	–
– коричневий К	120	5	5	II	5	4	4	4	3	5	5	4	3	5
Металомісткий														
– кислотний зелений ЖМ	100	2	3	I	5	4	3	3	5	5	4	4	3	3
– оранжевий КМ	100	5	5	III	5	5	4	4	5	5	5	4	4	4
– чорний М	100	–	–	I	5	4	3	4	5	5	4	4	3	3
Активний оранжевий ЖТ	–	5	5	–	–	5	4	–	–	–	5	4	5	5
– яскраво-блакитний КХ	–	5	5	–	–	5	5	–	–	–	5	5	5	5
– яскраво-червоний 6С	–	5	5	–	–	5	4	–	–	–	5	5	5	5

Примітки: 1 Розчинність барвника в балах відповідно дорівнює, г/л: 1 – 10 і менше; 2 – 11–20; 3 – 21–30; 4 – 31–40; 5 – понад 40; 2 Оцінка глибини профарбування, клас: I – поверхневе; III – середнє; V – глибоке; II та IV – проміжне; 3 Літери с, ч вказують на зміну кольору при дії кислоти чи лугу: с – синій, ч – червоний.

Таблиця – Характеристика барвників для фарбування хутра

Назва		Структурна формула	Молекулярна маса	Температура плавлення, °C
технічна	хімічна			
Анілінова сіль	Хлоргідрат		129,6	193,06
Чорний Д для хутра	Парафенілендіамін		108,0	147,0
Сірий ДА для хутра	Метадіаміноанізол		183,0	55,0
Жовтий Н для хутра	4-нітро-ортофенілендіамін		153,6	198,0
Коричневий А для хутра	Пара-амінофенол		109,0	186,0
Коричневий Т для хутра	Метатолуілендіамін		122,0	99,0

Таблиця – Характеристика барвників аніонного типу

Барвник	Властивості барвника			Призначення
	Розчинність	Компонентність	Якість забарвлення	
1	2	3	4	5
Аніонний жовтий К	4	Сумішний	Насиченість забарвлення хороша.	Для фарбування всіх видів шкір. Може застосовуватись для фарбування хутра.
– оранжевий	5	Індивідуальний	Має високу вирівнювальну здатність і міцність забарвлення. Фарбування з використанням оцтової кислоти більш інтенсивні, ніж мурашиної.	Для фарбування всіх видів шкір.
– червоний	4	Сумішний	Забарвлення хорошої насиченості, світлостійкі, має особливо яскраві відтінки на велюрі. Добре і рівномірно профарбовує шкіру.	Застосовується для фарбування всіх видів шкір, а також волосяного покриву.
– рубіновий С	5	– «–	Забарвлення хорошої насиченості, має хороші вирівнювальні й профарбовувальні властивості. Обмежено стійкий до вологих оброблень.	Для індивідуального фарбування. Разом з коричневими марками для отримання різних відтінків. Для рукавичної шкіри не рекомендується.
– синій	5	Індивідуальний	Має хороші вирівнювальні властивості й насиченість забарвлення.	Для фарбування взуттєвого опойка шкіри-велюр, хутрової овчини.

1	2	3	4	5
Аніонний темно- зелений – коричне- вий 5Ж	3	Індивіду- альний	Профарбовувальна здатність обмежена. Вирівнювальні властивості та насиченість забарвлення хороші.	Використовують переважно для фарбування взуттєвого опойка.
– коричне- вий 2Ж	3	Сумішний	Має хорошу стійкість забарвлення.	Рекомендується індивідуально для всіх видів шкір і в комбінації для світлих і середньо-коричневих відтінків.
– коричне- вий Ж	5	– «–	Забарвлення насичені з добре вирівнювальними й профарбовуваль- ними властивостями.	Придатний для всіх видів шкіри індиві- дуально і в комбінації для світло-корич- невих і середньокоричневих відтінків.
– коричне- вий 3Ж	4	– «–	Має хороші профарбовувальні й вирівнювальні властивості, добре маскує дефекти шкіри.	Придатний для отримання різних корич- невих забарвлень при фарбуванні всіх видів шкір.
– коричне- вий 5«3»М	5	Мстало- комплекс- ний	Висока вирівнювальна властивість, стійкість забарвлень до вологого оброблення, світла і хімічного чищення. Фарбує лицьові шкіри в інтенсивний темно-коричневий колір із зеленим відтінком.	Рекомендується для фарбування всіх видів шкір та шубної овчини.
– коричне- вий	4	Сумішний	Фарбує шкіри в середньо-коричневий колір з червоним відтінком, має стійкі забарвлення. Добре профарбовує шкіру, дає рівні забарвлення.	Те саме

1	2	3	4	5
Аніонний коричневий 5K	4	Сумішний	Фарбує шкіру у вишнево-коричневий колір.	Для фарбування всіх видів шкір. Може застосовуватись для підфарбовування інших коричневих кольорів. Для рукавичної шкіри не рекомендується.
– темно-коричневий	3	– «–	Має високу насиченість тону.	Для всіх видів шкір індивідуально або в комбінації для поглиблення інтенсивності забарвлень коричневих марок барвників. Може застосовуватись у комбінації з чорним барвником для розширення гам темно-коричневих відтінків.
– темно-коричневий 2K	3	– «–	Фарбує шкіру в темно-коричневий колір з червоним відтінком. Добре комбінується з аніонним темно-коричневим барвником.	Для всіх видів шкіри як індивідуально, так і в комбінації з іншими коричневими марками барвників.
– сірий М		Метало-комплексний	Має дуже хорошу вирівнювальну здатність і високу стійкість забарвлення.	Для фарбування всіх видів шкір, шубної овчини, хутрового велюру.
– чорний	5	Індивідуальний	Фарбує шкіру в чорний колір з зеленуватим відтінком, має хорошу вирівнювальну здатність. Розширює гаму коричневих тонів при комбінації з темно-коричневими барвниками.	Для хромових шкір з натуральною та шліфованою поверхністю, ворсових шкір індивідуально або в комбінації з темно-коричневими марками барвників.

1	2	3	4	5
Кислотний жовтий КМШ	рідкий	Метало-комплексний	Для розширення гама коричневих відтінків комбінують його з іншими і барвниками.	Для фарбування шубної овчини й додублювання хутрового напівфабрикату. Застосовується також для фарбування лицьових, велюрових й рукавичних шкір індивідуально і в комбінації з іншими барвниками.
– коричневий КМШ	– «–	– «–	Розширює гаму коричневих відтінків у комбінації з іншими барвниками. Від коричневого МШД відрізняється більш червонуватим відтінком.	Те саме
– коричневий МШД	розчин 12 %	Сумішний	Стійкий до зберігання навіть за підвищеної температури. Не втрачає властивостей після замерзання і відтаювання. Розчин барвника не диструктує і не окиснюється. Вміст танідів 52 % у перерахунку на суху речовину.	Для фарбування й додублювання шкірної тканини хутрового напівфабрикату.
– маслиновий МШ	рідкий	Метало-комплексний	Дає рівномірне забарвлення. Містить 120 г/л пігменту і не менше за 50 % танідів у перерахунку на суху масу.	Для фарбування й додублювання шкірної тканини хутрового напівфабрикату як індивідуально, так і в комбінації з іншими барвниками.

Наукове видання

*Данилкович Анатолій Григорович
Мокроусова Олена Романівна*

**СТРУКТУРНО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ
РІДИННОГО ОЗДОБЛЮВАННЯ
ШКІРЯНО-ХУТРОВИХ МАТЕРІАЛІВ**

Монографія

Редактор *А. Г. Данилкович*
Відповідальний за поліграфічне виконання *Л. Л. Овечкіна*

Підп. до друку 26.03.2025 р. Формат 60х84 1/16.
Ум. друк. арк. 15,80. Облік. вид. арк. 12,37. Наклад 300 пр. Зам. 2299.

Видавець і виготовлювач Київський національний університет
технологій та дизайну.
вул. Мала Шияновська 2, м. Київ-11, 01011.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного
реєстру видавців, виготовників і розповсюджувачів видавничої
продукції ДК № 993 від 24.07.2002.