

**ПЕРСПЕКТИВНІ МАТЕРІАЛИ
ТА ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ:
БІОТЕХНОЛОГІЯ, ПРИКЛАДНА
ХІМІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ**

Колективна монографія

Київ
«Світ Успіху»
2020

УДК 60+54+675.6.01](02)

П27

*Рекомендовано до видання
Вченою радою Київського національного університету
технологій та дизайну МОН України
Протокол № 7 від 29.05.2020 р.*

Рецензенти:

Чумак Віталій Лукич — доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімії і хімічної технології Національного авіаційного університету.

Кузьмінський Євген Васильович — доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри екобіотехнології та біоенергетики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігора Сікорського».

П27 Перспективні матеріали та інноваційні технології: біотехнологія, прикладна хімія та екологія : колективна монографія / за заг. ред. О. Р. Мокроусової. Київ : Світ Успіху, 2020. 492 с.

ISBN 978-617-7324-38-5

Колективна монографія відображає результати актуальних наукових досліджень, розроблень, апробацій та практичного застосування у галузі біотехнології, хімічної технології шкіри та хутра, екології та товарознавства шкіряно-хутрової продукції.

Розглянуто питання розроблення та створення нових речовин та матеріалів для хімічних і біотехнологій, удосконалення процесів перероблення сировини біогенного походження, започаткування принципів раціонального природокористування та ресурсозбереження у технологіях виробництва шкіри та хутра, екологічних аспектів виробництва різнофункціональних матеріалів, удосконалення методів очищення промислових стоків, розширення асортименту та підвищення якості натуральних і синтетичних шкір.

Колективна монографія рекомендується для студентів, аспірантів, дослідників, науковців та експертів, що спеціалізуються у галузі біотехнології, хімічної технології та екології.

ISBN 978-617-7324-38-5

© КНУТД, 2020

© Світ Успіху, 2020

*Recommended for publication
by the Academic Council of Kyiv National University
of Technologies and Design of Ministry
of Education and Science of Ukraine
Protocol № 7 dated May 29 2020.*

Reviewers:

Chumak Vitaly Lukich — Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Chemistry and Chemical Technology of National Aviation University

Kuzminskiy Yevgeniy Vasylyovych — Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of Ecobiotechnology and Bioenergy of National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

Advanced materials and innovative technologies: Biotechnology, Applied Chemistry and Ecology : collective monograph / edited by Olena Mokrousova. Kyiv : Svit Uspichu, 2020. 492 p.

ISBN 978-617-7324-38-5

The collective monograph summarizes the results of current scientific research, development, testing and application in the fields of biotechnology, chemical technology of leather and fur, ecology and commodity science of leather and fur products. It is discussed the issues of development of new substances and materials for chemical and biotechnologies as well as improvement of biogenic raw materials processing along with the principles of rational environmental management and resource conservation in leather and fur technologies. Moreover, the ecological aspects of production of various functional materials, improvement of industrial wastewater treatment methods, expansion range and increasing the quality of natural and synthetic leathers were also considered.

Collective monograph is recommended for undergraduates and graduated students, researchers, scientists and experts in biotechnology, chemical technology and ecology.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1. БІОТЕХНОЛОГІЯ.....	21
1.1 Розробка біотехнологічних продуктів на основі відходів колагенвмісної сировини.....	22
Ціла О. О., Ракша Н. Г., Галенова Т. І., Вовк Т. Б., Савчук О. М., Мокроусова О. Р., Остапченко Л. І.	
1.2 Alkaline and enzymatic keratin hydrolysates obtained from sheep wool.....	37
Mariana Daniela Berechet, Carmen Gaidau, Maria Stanca, Demetra Simion, Cosmin Alexe, Dana Gurau, Maria Râpă, Marius Becheritu	
1.3 The influence of surfactants in the context of novel biotechnologies, for elastin membrane preparation	54
Demetra Simion, Carmen Gaidau, Gabriela Paun, Daniela Berechet, Olga Niculescu, Maria Stanca	
1.4 К вопросу о возможности использования краевой обрезки лап северного оленя для получения белкового гидролизата...63	
Шалбуев Дм. В., Раднаева В. Д., Советкин Н. В.	
1.5 Отримання продуцента рекомбінантного фактора росту ендотелію судин.....	74
Окунев О. В., Горбатюк О. Б., Похолоenko Я. О., Іродов Д. М., Кордюм В. А.	
1.6 Біоактивні пептиди молозива як складові компоненти потенційного поліфункціонального парафармацевтика	80
Лич І. В., Моцар А., Волошина І. М.	
1.7 Регуляція клітинного циклу GC-1 spg I GC-2 spd	105
Шемедюк Н. П.	

1.8 Тіосульфонати: шляхи їх синтезу та перспективи застосування.....	116
Монька Н. Я., Василюк С. В., Баранович Д. Б., Стадницька Н. Є., Паращин Ж. Д., Хоміцька Г. М., Шиян Г. Б., Комаровська-Порохнявець О. З., Гавриляк В. В., Швед О. В., Мартирисян І. А., Бочарова О. В., Новіков В. П., Лубенець В. І.	
1.9 Біотехнологія калусної біомаси як метод збереження біорізноманіття лікарських рослин.....	137
Петріна Р. О., Загородня Д. С., Ільків Б.-В. В., Суберляк С. А., Князева К. С., Гавриляк В. В.	
1.10 Нанокосметика: плюси та мінуси	146
Гавриляк В. В., Федорова О. В., Петріна Р. О.	
1.11 Бактериоцини, синтезируемые <i>Lactobacillus</i>	158
Волошина І. Н., Красинько В. О., Бойко Т. О., Льч І. В., Шкотова Л. В.	
1.12 Основні ресурси хітину і хітозану грибного походження...178	
Нікітіна О. О., Нікіфорова Д. О.	
1.13 Біолюмінесцентне тестування та особливості тест-систем на основі люмінесцентних бактерій	188
Кондратюк О. О., Сидоренко Д. В., Грецький І. О.	
1.14 Сучасні біотехнологічні методи отримання колагену...198	
Шидловська О. А.	
1.15 Особливості виділення колагену біомедичного призначення зі шкір ссавців	212
Майстренко Л. А.	
1.16 Особливості функціонування колагену в процесі загоєння ран	224
Юнгін О. С.	
1.17 Біотехнологічні аспекти розробки вірусних вакцинних препаратів	232
Жолобак Н. М.	

РОЗДІЛ 2. ПРИКЛАДНА ХІМІЯ	243
2.1 Articles made of sheep fur with therapeutic properties	244
Olga Niculescu, Carmen Gaidau, Demetra Simion, Mariana Daniela Berechet, Dana Gurau	
2.2 Бесхромовое дубление в присутствии солей цинка	254
Чурсин В. И.	
2.3 О возможности укрепления кожной ткани пушно-мехового сырья соединениями олигомерного характера	264
Островская А. В., Латфуллин И. И., Шагивалиева Р. Р., Щелокова В. С.	
2.4 Исследование влияния анионного ПАВ на подготовительные процессы обработки шкур кролика	275
Лутфуллина Г. Г., Петрова С. А., Хайрутдинова Р. И.	
2.5 Обработка меха высокочастотной плазмой пониженного давления	282
Балдыев С. Б., Шарифуллин Ф. С., Вознесенский Э. Ф.	
2.6 Оценка смачивающей способности композиций ПАВ	289
Лутфуллина Г. Г., Хайрутдинова Р. И., Петрова С. А.	
2.7 Исследование влияния плазменной модификации на гигиенические свойства кожи из шкур камбалы	296
Шорохов А. А., Тихонова В. П., Рахматуллина Г. Р., Туканова С. Х., Осетрова И. А.	
2.8 Підвищення ефективності рідинного оздоблення велюру шляхом застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту	305
Охмат О. А., Бондарева А. О., Мокроусова О. Р.	
2.9 Застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту у хромзбережному дубленні шкір	314
Жалдак М. П., Мокроусова О. Р.	

2.10 Екологічно орієнтована технологія виготовлення гідрофобізованого хутрового велюру	334
Данилкович А. Г., Романюк О. О., Ліщук В. І.	
2.11 Вплив старіння на властивості шкір, виготовлених із використанням полімерних матеріалів на основі ненасичених карбонових кислот під час рідинного оздоблення	352
Майстренко Л. А., Андреева О. А., Мережко Н. В.	
РОЗДІЛ 3. ЕКОЛОГІЯ ТА ТОВАРОЗНАВСТВО ШКІРИ І ХУТРА ..	371
3.1 Технологія очищення стічних вод фармацевтичних підприємств від антибіотиків.....	372
Саблій Л. А., Жукова В. С.	
3.2 Біологічне очищення висококонцентрованих стічних вод шкіряного виробництва	384
Ребрикова П. А., Мокроусова О. Р.	
3.3 Вдосконалення методів очищення стічних вод від іонів хрому	393
Сакалова Г. В., Василінич Т. М., Петрук Г. Д.	
3.4 Товарознавча експертиза півпальто з хутряного велюру, що перебувало в експлуатації.....	407
Омельченко Н. В., Браїлко А. С., Лисенко Н. В.	
3.5 Модифіковані волокнисто-сітчасті матеріали типу «шкіркартон» на основі колагену та целюлози.....	422
Фордзюн Ю. І., Андреева О. А.	
3.6 Дослідження пластичності та формостійкості шкір, виготовлених за різних умов рідинного оздоблення.....	432
Первая Н. В., Андреева О. А.	
3.7 Стан ринку дитячого взуття та натуральних шкір для його виготовлення.....	441
Жалдак М. П., Мокроусова О. Р.	
3.8 Екошкіра: фейки та реальність	459
Касьян Е. Є.	

2.9 ЗАСТОСУВАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ДИСПЕРСІЙ МОНТМОРИЛОНІТУ У ХРОМЗБЕРЕЖНОМУ ДУБЛЕННІ ШКІР

Жалдак М. П., Мокроусова О. Р.

Київський національний торговельно-економічний університет, Україна
maryna070992@ukr.net, olenamokrousova@gmail.com

Досліджено властивості модифікованих дисперсій монтморилоніту для їх застосування у хромзбережному способі дублення шкір. Запропоновано модифікацію монтморилоніту сполуками алюмінію та суміщеного застосування отриманих дисперсій із хромовими сполуками під час дублення шкір. Модифікація дисперсій монтморилоніту сполуками алюмінію з витратами в межах 5,0–7,0 % Al_2O_3 від маси мінералу сприяє отриманню максимально стійких позитивно заряджених дисперсій монтморилоніту. Використання отриманих дисперсій монтморилоніту є ефективним для стабілізації структури білка та підвищення температуростійкості колагену. Застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту суміщено із хромовим дубителем сприяє впровадженню хромзбережного способу дублення. Оптимальними витратами хромового дубителя можна вважати 0,75 % Cr_2O_3 та 3,0 % модифікованої дисперсії монтморилоніту від маси голени в перерахунку на масу мінералу.

Ключові слова: дублення, монтморилоніт, алюмокалієві галуни, модифікація, дисперсія, колаген, властивості шкір

Процес дублення має важливе значення у стабілізації колагенової структури дерми [1]. Для дублення шкіри використовують різнофункціональні мінеральні та органічні дубителі. Традиційним варіантом є хромове дублення. У виробництві 80 % шкір застосовують основний сульфату хрому. Це комплексна сполука, яка ефективно формує структуру дерми. Стабілізація структури колагену сполуками хрому відбувається через утворення координаційних зв'язків з карбоксильними групами білка [2]. Особливістю хромового дублення є неефективне використання сполук хрому, тому що майже 40 % дубильних

сполук залишається у відпрацьованих рідинах [3]. Враховуючи недоліки використання хромових сполук, давно проводяться наукові дослідження щодо заміни та застосування більш екологічних речовин. Незважаючи на те, що в цій галузі написано багато робіт [4–6], цей вид досліджень залишається актуальним завдяки широкому асортименту шкіряних матеріалів. Тому саме екологічна складова і визначає необхідність розроблення хромзбережного способу дублення.

Одним із напрямів екологізації виробництва шкіри є використання модифікованих дисперсій монтморилоніту на різних технологічних процесах: дублення, наповнювання, фарбування, жирування тощо [7–9]. Це обумовлено особливими колоїдно-хімічними властивостями монтморилоніту як основного мінералу бентонітових глин. Так, у роботах [10, 11] доведено покращення стану стічних вод шкіряних підприємств та підвищення екологічності виробництва [10], підвищення фізико-механічних показників готових шкір [11], що свідчить про перспективність застосування монтморилоніту для оброблення шкір. У роботі [12] досліджено ефективність дублення шкір із суміщеним використанням композицій на основі модифікованих дисперсій монтморилоніту та основним сульфатом хрому. Для отримання дубильної композиції [12] здійснювали модифікацію водної дисперсії монтморилоніту карбонатом натрію та основним сульфатом хрому. Зазначений спосіб суміщеного дублення сприяє зменшенню на 20–25 % витрат хромового дубителя. Позитивний ефект використання хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту для дублення [13] свідчить про доцільність їх застосування для часткової заміни дубильних сполук хрому під час дублення. Для удосконалення хромзбережного способу дублення шкір у даній роботі запропоновано модифікацію дисперсій монтморилоніту сполуками алюмінію, що дозволить більшою мірою зменшити витрати хромового дублення та забезпечити вищий рівень екологічності процесу дублення. Для розв'язання цієї задачі в роботі [14] проведені дослідження взаємодії сульфату алюмінію з колагеном дерми. За результатами попередніх досліджень [15] встановлено, що

модифікація монтморилоніту сполуками алюмінію сприяє зміні структурних та зарядних характеристик дисперсій мінералу, забезпечує утворення стійких комплексів Al (III) з карбоксильними групами колагену.

Мета роботи — дослідження ефективності застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту у хромзбережному дубленні шкір.

Об'єкт дослідження — модифіковані сполуками алюмінію дисперсії монтморилоніту та показники якості шкір хромзбережного способу дублення.

Предмет дослідження — властивості модифікованих сполуками алюмінію дисперсій монтморилоніту та закономірності їх взаємодії з колагеном дерми у формуванні показників якості натуральних шкір.

Матеріали та методи. Для дослідження використано бентонітові глини Дашуківського родовища (Черкаська обл., Україна). Уміст монтморилоніту в бентонітових глинах становив 85 %.

Для модифікації монтморилоніту використано алюмокалієві галуни $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (м. Дніпро, Україна) та основний сульфат хрому $Cr_2(SO_4)_n(OH)_{6-2n}$, — (Казахстан, Актюбінський завод хромових сполук).

Модельним препаратом для досліджень хімічних взаємодій модифікованих дисперсій монтморилоніту з функціональними групами колагену використано желатин кислотного способу, амінокислотний склад якого близький до колагену (Україна, ТДВ Лисичанський желатиновий завод).

Модифікацію дисперсій монтморилоніту здійснювали послідовно. На першому етапі водну дисперсію монтморилоніту концентрацією 100 г/л обробляли карбонатом натрію. Витрати карбонату натрію становили 6 % від маси сухого мінералу. рН дисперсії монтморилоніту натрієвої форми (MMT_{Na}) становила 7,0–7,5. Далі до дисперсії монтморилоніту натрієвої форми додавали алюмокалієві галуни від маси сухого мінералу в перерахунку на Al_2O_3 . Дисперсії монтморилоніту, оброблені сполуками алюмінію, ретельно перемішували та залишали на

24 год для завершення іонообмінних процесів. рН модифікованих дисперсій монтморилоніту (MMT_{Al}) — 3,5–4,0.

Реологічні вимірювання мінеральних дисперсій виконано на ротаційному коаксіальному віскозиметрі Rheotest-2 (Німеччина) в інтервалі швидкостей зсуву $\gamma = 0\text{--}1312 \text{ c}^{-1}$ за температури $20 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Для досліджень були приготовлені дисперсії монтморилоніту, модифікацію яких здійснювали алюмокалієвими галунами при витратах Al_2O_3 від маси мінералу, мас. % : 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 7,0; 10,0. Структурні зміни дисперсій MMT_{Al} оцінювали за зміною пластичної в'язкості.

Адсорбцію сполук алюмінію на MMT_{Na} вивчали за допомогою спектрофотометра ULAB102UV (Китай). До однакових наважок (0,5 г) MMT_{Na} у вигляді пасти додавали по 50 мл розчинів алюмокалієвих галунів. Витрати алюмокалієвих галунів становили, мас. % : 1,0; 2,0; 4,0; 7,0; 10,0; 20,0 % Al_2O_3 від маси мінералу. Дисперсні системи періодично струшували протягом 24 год. Тверду фазу відокремлювали від рідкої за допомогою центрифуги ОПН-8 при швидкості 8000 об/хв. Далі визначали рівноважну концентрацію Al_2O_3 в розчині, використовуючи попередньо одержану калібрувальну криву. Величину адсорбції (А) обчислювали за формулою (1):

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \times V}{m}, \quad (1)$$

де C_0 і C_p — вихідна і рівноважна концентрації Al_2O_3 , г/л; V — об'єм розчину, л; m — маса монтморилоніту, г.

Вплив MMT_{Al} на структурні перетворення дерми досліджено за показником температури плавлення 5 % розчину желатину для зразків:

- желатину після оброблення алюмокалієвими галунами (G+Al);
- желатину після оброблення алюмокалієвими галунами та форміатом натрію для фіксації дубильних сполук алюмінію (G+Al+HCOONa);
- желатину після оброблення модифікованими дисперсіями монтморилоніту (G+MMTAl).

Витрати алюмокалієвих галунів в перерахунку на Al_2O_3 для дослідів G+Al та G+Al+HCOONa становили від маси желатину, мас. % : 0; 1,0; 2,0; 4,0; 7,0; 10,0; 20,0. Для дослідів G+MMT_{Al} витрати MMT_{Al} (в перерахунку на сухий мінерал) становили 2,5 % від маси желатину. При цьому витрати алюмокалієвих галунів для модифікації дисперсії монтморилоніту становили від маси мінералу в перерахунку на Al_2O_3 , мас. % : 0; 1,0; 2,0; 4,0; 7,0; 10,0; 20,0.

ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили на Фур'є — ІЧ-спектрометрі TENSOR-37 (BRUKER, Німеччина) в межах 4000–400 cm^{-1} . Характер і ефективність взаємодій функціональних груп монтморилоніту з активними групами желатину оцінювали за зміною інтенсивності світлопоглинання відповідних характеристичних смуг поглинання [16–19]. Ідентифікацію характеристичних смуг проводили для желатину (G); желатину, обробленого модифікованими дисперсіями монтморилоніту (G+MMT_{Al}); желатину, обробленого хромовим дубителем та модифікованими дисперсіями монтморилоніту (G+Cr+MMT_{Al}).

Для дублення та визначення ефективності використання модифікованого монтморилоніту MMT_{Al} було сформовано 4 групи (4 варіанти оброблення) по 4 зразки голини козлини розміром 8×15 см. Досліджувані групи зразків формували за методом асиметричної бахроми. Оброблення голини виконували на відпрацьованій пікельній рідині (густина — 1,035 g/cm^3 , рН — 2,8).

Варіант оброблення 1 вважали контрольним. Дублення для контрольної групи проводили за типовою технологією [20]. Застосовували тільки основний сульфат хрому, витрата — 1,5 % Cr_2O_3 від маси голини.

Варіант оброблень 2, 3, 4 вважали дослідними і виконували поетапно. На першому етапі оброблення застосовували основний сульфат хрому з витратами: 1,0 % ; 0,75 % та 0,5 % Cr_2O_3 від маси голини козлини відповідно до варіантів оброблень. Протягом 60 хв ретельно перемішували. На другому етапі дублення до розчину додавали дисперсію MMT_{Al} із витратою 2,5 % ; 3,0 % ; 3,5 % в перерахунку на масу сухого мінералу відповідно до варіантів обробок 2, 3, 4. При цьому витрати алюмокалієвих

галунів для модифікації монтморилоніту складали 5,0 % Al_2O_3 від маси мінералу.

Уміст дубильних сполук за рівнем Cr_2O_3 у відпрацьованих рідинах визначали за допомогою спектрофотометра ULAB102UV (Китай). Для цього оцінювали початкову (C_0) та кінцеву (C_p) концентрацію Cr_2O_3 у робочій рідині, використовуючи попередньо одержану калібрувальну криву. Ступінь поглинання сполук хрому (%) під час дублення розраховували за формулою (2):

$$x = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \times 100, \quad (2)$$

де C_0 — початкова концентрація Cr_2O_3 , г/л;

C_p — рівноважна (кінцева) концентрація Cr_2O_3 , г/л.

Аналіз шкіри проводили за допомогою стандартних методів [21]. Вплив дисперсії MMT_{Al} на стабілізацію колагенової структури дерми оцінювали за виходом готових шкір за площею, товщиною, уявною питомою вагою та гідротермічною стійкістю (температурою зварювання), а також за показниками хімічного складу, фізико-механічних та гігієнічних властивостей.

Результати дослідження. Для оцінювання можливої ефективності використання модифікованих дисперсій монтморилоніту MMT_{Al} були проведені реологічні дослідження, згідно з якими виявлені зміни в'язкості та рівні рН від витрат модифікаторів (рис. 1).

Результати пластичної в'язкості дисперсії монтморилоніту вказують, що зі збільшенням витрат Al_2O_3 до рівня 4,0 % відбувається повне насичення обмінної ємності мінералу. Подальше збільшення концентрації Al_2O_3 до рівня 7,0 % характеризується різким спадом в'язкості, що свідчить про розрідження дисперсії та повну її пептизацію. Враховуючи це, можна зазначити, що при низьких концентраціях Al_2O_3 на поверхні частинок монтморилоніту відбувається поетапна адсорбція (рис. 1). Катіони алюмінію спочатку нейтралізують заряд поверхні мінеральних частинок (витрати 0,5–4,0 % Al_2O_3), а потім — здійснюють перезарядку поверхні на катіонну форму (витрати 4,0–10,0 % Al_2O_3).

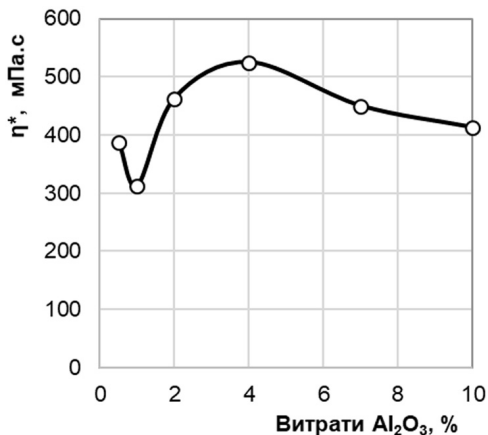


Рисунок 1 — Крива залежності пластичної в'язкості від концентрації оксиду алюмінію, мас. % : 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 7,0; 10,0

Отримання максимально стійких розріджених дисперсій монтморилоніту відбувається за витрат сполук алюмінію в межах 5,0–7,0 % Al_2O_3 . Збільшення витрат сполук алюмінію до 10,0 % Al_2O_3 призводить до суттєвого розрідження дисперсій та до зниження в'язкості модифікованих дисперсій. Водночас модифіковані дисперсії характеризуються стабільним рівнем рН у межах 3,0–3,5 за відповідних витрат Al_2O_3 . Такі позитивно заряджені розріджені дисперсії MMT_{Al} будуть використані в подальших дослідженнях.

Модифікація дисперсій монтморилоніту сполуками алюмінію не лише змінює реологічну поведінку, але й впливає на адсорбційні властивості мінералу. За результатами досліджень (рис. 2, 3) виявлено, що при витратах сполук алюмінію до 7,0 % Al_2O_3 спостерігається стрімке зростання адсорбції на поверхні монтморилоніту. Крім того, особливістю адсорбції алюмінієвих сполук є відповідність ізотермі Ленгмюра [22].

Можна припустити, що спочатку відбувається іонообмінне заміщення Na^+ -іонів у дисперсії на гідроксокатіони Al^{+3} на поверхні частинок мінералу. Унаслідок цього відбувається

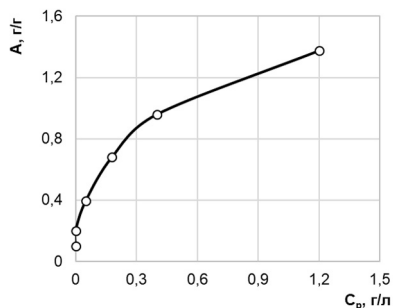


Рисунок 2 — Рівень адсорбції модифікованих сполуками алюмінію дисперсій монтморилоніту за різних витрат Al_2O_3

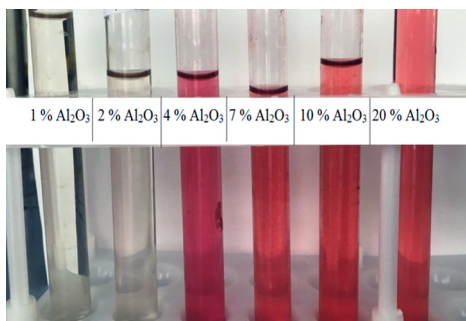


Рисунок 3 — Стан модифікованих дисперсій монтморилоніту залежно від витрат оксиду алюмінію

нейтралізація заряду та катіонування поверхні частинок монтморилоніту та подальша адсорбція сполук алюмінію.

Подальше підвищення витрат сполук алюмінію до 10–20 % Al_2O_3 обумовлює незначне підвищення адсорбції, що може бути підтвердженням посилення комплексоутворення на поверхні модифікованого монтморилоніту і в розчині.

Візуальний аналіз модифікованих дисперсій монтморилоніту з різними витратами сполук алюмінію (рис. 3) свідчить, що при концентрації 1,0–2,0 % Al_2O_3 забезпечується повне насичення обмінної ємності монтморилоніту. Забарвлення розчинів при додаванні індикатора алюмініону в яскраво червоний колір при витратах 7,0–20,0 % Al_2O_3 вказує, що досягнуто повне насичення обмінної ємності монтморилоніту і сполуки алюмінію знаходяться навіть у надлишку. Присутність надмірної кількості сполук алюмінію в дисперсії монтморилоніту може сприяти додатковій дубильній дії на колаген дерми під час дублення.

Отримані дані вказують на доцільність здійснення модифікації монтморилоніту алюмокалієвими галунами при витратах 5,0–7,0 % Al_2O_3 від маси мінералу. За таких умов отримують розріджені позитивно заряджені дисперсії монтморилоніту, які можна ефективно застосувати в процесі дублення.

Аналіз впливу модифікованих дисперсій монтморилоніту на температуру плавлення желатину виявив зростання рівня показника після оброблення дубильними сполуками алюмінію (рис. 4) та модифікованою дисперсією монтморилоніту (рис. 5), що свідчить про зміну стану внутрішньої структури желатину.

Аналіз результатів температури плавлення для дослідів G+Al та G+Al+HCOONa вказує на дві характерні особливості. При витратах 1,0–4,0 % Al_2O_3 від маси желатину для дослідів G+Al температура плавлення підвищується до рівня 45,6 °C (рис. 4). Однак подальше збільшення витрат Al_2O_3 в інтервалі 7,0–20,0 % від маси желатину призводить до поступового зменшення показника до рівня 40,8–37,8 °C, що на 17 % менше від максимального значення. При цьому температура плавлення желатину до обробки дубильними сполуками алюмінію становила 36,7 °C.

Для дослідів G+Al+HCOONa спостерігалось підвищення рівня температури плавлення желатину порівняно з дослідом G+Al, що вказує на посилення комплексоутворення у білковій

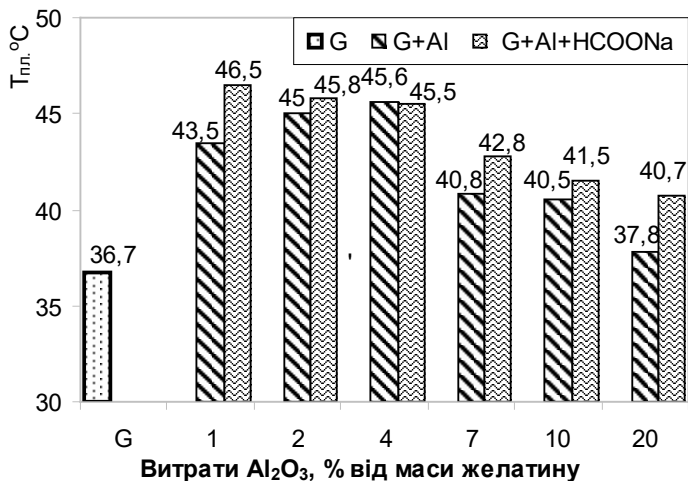


Рисунок 4 — Температура плавлення желатину після оброблення дубильними сполуками алюмінію та фіксацією форміатом натрію

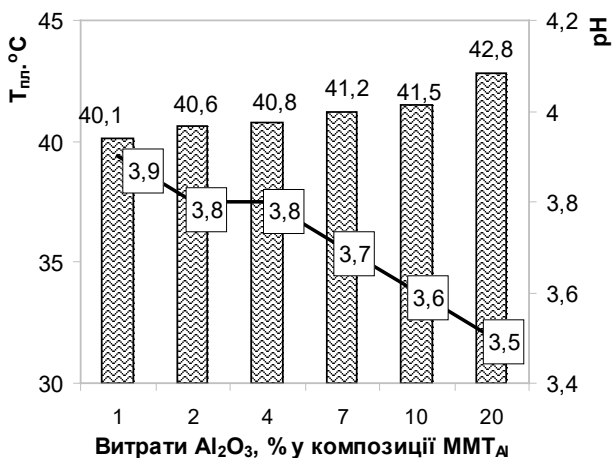


Рисунок 5 — Залежність температури плавлення $\text{G}+\text{MMT}_{\text{Al}}$ та рівня pH від витрат сполук алюмінію

системі [16]. Загалом збільшення витрат сполук алюмінію більше 7,0 % Al_2O_3 від маси желатину не доцільно, оскільки відбувається у всіх випадках зниження температури плавлення желатину. Це може бути обумовлено дестабілізацією структури желатину та зниженням pH середовища через присутність значної кількості сульфогруп у складі алюмокалієвих галунів, що викликає розрідження желатинової системи.

Дослідження температури плавлення дослідів $\text{G}+\text{MMT}_{\text{Al}}$ (рис. 5), свідчить, що використання дисперсії MMT_{Al} сприяє підвищенню температури плавлення желатину. Відбувається структурування желатину при витратах 1,0–7,0 % Al_2O_3 від маси мінералу. Враховуючи, що для оброблення желатину було використано 2,5 % дисперсії мінералу в перерахунку на масу мінералу, а витрати для модифікації монтморилоніту становили 1,0–20,0 % Al_2O_3 , то в результаті розрахунку витрати Al_2O_3 від маси желатину становили всього 0,025–0,5 %. Отже, навіть при таких мінімальних витратах сполук алюмінію вдається підвищити температуру плавлення желатину на 10–14 % порівняно з нативним желатином. Можна передбачити, що присутність монтморилоніту

створює додаткові активні центри для структурування білка та покращує його взаємодію із дубильними сполуками. При цьому рН знаходиться на рівні 3,5–3,9, що є оптимальним для дублення шкір. Отже, результати аналізу температури плавлення желатину після оброблення дисперсіями MMT_{Al} вказують на можливість їх застосування для дублення голини. Для більш ефективного структурування та підвищення рівня температуростійкості колагену дерми в технологічному процесі доцільно суміщено застосовувати дисперсії MMT_{Al} із іншими дубильними сполуками. Враховуючи, що алюмінієве дублення не забезпечує високої гідротермічної стійкості колагену дерми [20], доцільно застосовувати суміщене дублення із використанням хромових сполук.

Наступні дослідження спрямовані на комплексне вивчення хімічних взаємодій модифікованих дисперсій монтморилоніту з колагеном дерми. Унаслідок дослідження встановлено, що спектри зразку $\text{G}+\text{MMT}_{\text{Al}}$ (рис. 6) фіксують зміни в межах валентних $-\text{NH}$ коливань азотовмісних груп желатину та валентних коливань структурних гідроксильних груп $\text{Al}(\text{OH})_3$. Смуга 3462 cm^{-1} пов'язана з OH -коливаннями молекул адсорбованої води, що беруть участь у водневих зв'язках. Поява середнього піку 3387 cm^{-1} та більш інтенсивного при 3354 cm^{-1} для зразка $\text{G}+\text{MMT}_{\text{Al}}$ вказує на міжшарові обмінні катіони, що підтверджує максимуму при 3080 cm^{-1} .

Смуги валентних коливань Амідів I, II і III для зразка $\text{G}+\text{MMT}_{\text{Al}}$ виявляють вплив на структуру желатину. При цьому площа під піками 1663 cm^{-1} , 1532 cm^{-1} та 1241 cm^{-1} зменшується порівняно з максимумами у спектрі зразку G.

У спектральному діапазоні $1161\text{--}1016\text{ cm}^{-1}$ для зразка $\text{G}+\text{MMT}_{\text{Al}}$ проявляються валентні коливання CN -груп, сульфогруп та NH_3^+ коливання желатину, валентні $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$, а також коливання вільних поверхневих деформаційних OH -груп SiO -коливань. В діапазоні спектру $780\text{--}615\text{ cm}^{-1}$ для зразка $\text{G}+\text{MMT}_{\text{Al}}$ присутні смуги валентних та деформаційних коливань пептидів (Амід V і Амід VI) та алюмінієвого комплексу. У спектрі зразка $\text{G}+\text{MMT}_{\text{Al}}$ широка смуга поглинання розділена на чотири максимуми: 780 cm^{-1} , 699 cm^{-1} , 659 cm^{-1} і 615 cm^{-1} . Це

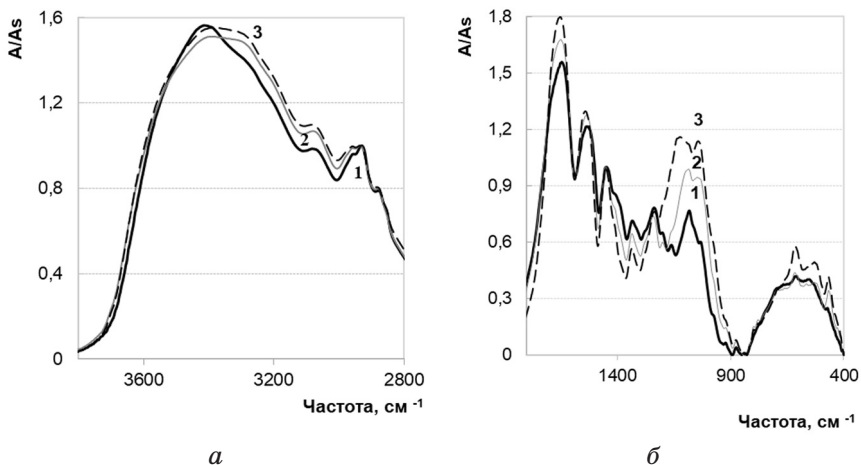


Рисунок 6 — Спектри поглинання в інтервалах частот 3900–2400 см^{-1} (а) та 1900–400 см^{-1} (б) для зразків G (1), G+MMT_{Al} (2) та G+Cr+MMT_{Al} (3)

може свідчити про участь ОН-груп в утворенні водневої взаємодії Si–OH...O–C.

Поява піків 525 та 426 см^{-1} для зразка G+MMT_{Al}, що характеризують деформаційні коливання C=O-груп, O–Si–O та валентні Al–O можливо свідчить про утворення водневих зв’язків між функціональними групами желатину та MMT_{Al} типу Si–O... H–N з NH — групами білка та Si–O... H–C з CH-групами білка [16].

Для спектра зразка G+Cr+MMT_{Al} (рис. 6) найбільш «чутливими» до присутності водневих зв’язків є валентні коливання ОН-груп в межах 3400 см^{-1} , розташування яких залежить від концентрації води, умов отримання спектрів, які добре відокремлюються від смуг поглинання інших груп [19].

В ІЧ-спектрі зразка G+Cr+MMT_{Al} адсорбційна волога характеризується широкими смугами поглинання в інтервалі частот 3500–3000 см^{-1} . Широка смуга поглинання з двома піками, при 3391 і 3379 см^{-1} зсунутими в низькочастотну область порівняно із зразком G+MMT_{Al}, зумовлена валентними коливаннями

Н-зв'язаних ОН-груп та їх ущільненням. Цей факт підтверджує зменшення у зразку слабозв'язаної вологи, яку характеризує максимум піку при 3077 см^{-1} (рис. 6-а).

Попередньо хромований желатин у спектрі зразка $G+Cr+MMT_{Al}$ має більше активних координаційних зв'язків між хромом та ОН-групами протеїну. Це підтверджено також інтервалом спектру $1667-1242\text{ см}^{-1}$, який характеризує присутність валентних груп Амідів I, II і III (рис. 6-б). Водночас смуги $1119-1041\text{ см}^{-1}$ відповідають коливанням C-N валентних груп, NH та NH_3^+ деформаційних коливань, а також сульфогрупам хромового та алюмінієвого комплексів. Смуга при 1119 см^{-1} і зсунута на 42 см^{-1} в низькочастотну область порівняно зі зразком $G+MMT_{Al}$.

Зміщення піку 1041 см^{-1} на 25 см^{-1} в високочастотну область, а також зсув смуг 754 та 609 см^{-1} , характерних для груп COO^- , Me-O. Це може свідчити про утворення координаційних зв'язків переважно між іонами хрому і карбоксильними групами -COOH бокових ланцюгів желатину. Також прогнозоване зміцнення структури обробленого желатину може бути проявом збільшення силосанових груп, яке викликано гідросокомплексними іонами Cr(III) та Al(III), що розташовуються між силікатними шарами мінералу внаслідок стиснення ОН-груп. Унаслідок комплексного вивчення хімічних взаємодій модифікованих дисперсій монтморилоніту з колагеном можна стверджувати про доцільність використання дисперсій MMT_{Al} для дублення голини.

Проведені дослідження щодо практичного застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту для дублення голини козлини встановили позитивний вплив на ефективність відпрацювання дубильних сполук під час суміщеного дублення (табл. 4). При цьому найвищий рівень поглинання сполук хрому, характерний для варіанта оброблення 3 і становить $86,9\%$. Водночас для контрольного варіанта оброблення 1 характерним є менший ступінь поглинання, лише $65,8\%$. Крім того, порівняно з контролем для варіанта 4 спостерігається ступінь поглинання $82,2\%$ з урахуванням у 3 рази менших початкових витрат для дублення сполук хрому.

Таблиця 4 — Аналіз відпрацьованих дубильних рідин

Показник	Варіант оброблення			
	1 контроль	2	3	4
Ступінь поглинання сполук хрому, %	65,8	81,5	86,9	82,2

Для зразків шкір контрольного та дослідних варіантів оброблення було здійснено органолептичний аналіз. Встановлено, що всі дослідні зразки (2–4 варіантів оброблень) порівняно з контрольними зразками відрізнялись більшою повнотою, еластичністю та підвищеною м'якістю.

Показники формування структури отриманих шкір представлені в таблиці та оцінені за рівнем виходу товщини, площі, уявної питомої ваги та температури зварювання (табл. 5).

Таблиця 5 — Показники формування структури дерми

Показник	Варіант оброблення			
	1 контроль	2	3	4
Вихід шкіри, % від контролю				
– площі	100,0	104,4	105,9	102,6
– товщини	100,0	105,6	108,5	108,4
Уявна питома вага, г/см ³	0,462	0,497	0,511	0,485
Гідротермічна стійкість (T _{зв}), °C	103	102	102	101

Аналіз показників формування структури дерми (табл. 5) показує, що всі дослідні зразки мають підвищений вихід за площею та товщиною. Найбільшим приростом товщини відповідають варіанти оброблень 3 та 4. При цьому для зразків варіанту оброблення 3 виявлено характерне підвищення на 8,9 % виходу площі. Це може бути пов'язано з використанням дисперсії ММТ_{Al} та її впливом на формування структури колагену дерми.

Крім того, для всіх дослідних варіантів оброблення при менших витратах сполук хрому під час процесу дублення

досягається майже ідентична контролю гідротермічна стійкість — 110 °С. Витрати хромового дубителя у дослідних зразках на 33–67 % менші, що сприяє раціональному використанню сполук хрому та екологізації виробництва шкір за умови хромзбережного дублення.

Результати показників хімічного складу зразків (табл. 6) свідчать, що всі дослідні зразки відповідають вимогам стандарту за вмістом води (табл. 3). Через використання під час процесу дублення дисперсій монтморилоніту вміст мінеральних речовин у дослідних зразках вищий і становить 11,0–11,6 % порівняно з контрольними. Крім того, для контрольних зразків вміст показника голинної речовини на 2,4–3,1 % більший, ніж у дослідних зразках. Це може бути підтвердженням кращого структурування та формування дерми при використанні модифікованого монтморилоніту.

Таблиця 6 — Показники хімічного складу готових шкір

Показник	Варіант оброблення			
	1 контроль	2	3	4
Вміст у шкірі, % :				
– води*	14,5	14,2	13,8	14,1
– мінеральних речовин*	10,7	11,6	11,1	11,0
– Cr ₂ O ₃ *	4,4	4,1	3,8	4,2
– голинної речовини*	64,7	62,3	61,6	62,0
– речовин, що екстрагуються органічними розчинниками*	6,7	6,8	6,5	6,4

* У перерахунку на абсолютно суху речовину

Аналіз вмісту Cr₂O₃ в готових шкірах свідчить, що всі зразки відповідають вимогам стандарту. При цьому зразки контрольного варіанту оброблення містять 4,4 % оксиду хрому та мають низький рівень відпрацювання сполук хрому при дубленні (табл. 6). Як наслідок, у структурі дерми сполуки хрому краще зв'язуються і менша кількість потрапляє у стічні води.

Крім того, була проведена оцінка фізико-механічних показників отриманих шкір. За результатами випробувань

(табл. 7) шкіри контрольної і дослідних варіантів оброблення відповідали вимогам [23].

Таблиця 7 — Показники фізико-механічних властивостей натуральних шкір

Показник	Варіант оброблення			
	1 контроль	2	3	4
Межа міцності при розтягуванні, $\times 10$ МПа	1,85	1,95	2,01	1,92
Відносне видовження, %				
– при навантаженні 9.8 МПа	35,6	29,4	31,5	31,3
– при розриві	57,4	49,0	51,8	54,4
Умовний модуль пружності, Н/м ²	0,43	0,32	0,26	0,29
Жорсткість, Н	5,1	4,9	4,8	4,9

Аналіз даних табл. 7 свідчить, що рівень межі міцності зразків дослідних варіантів 2–4 більший на 3,8–8,7 % порівняно з контролем. Крім того, застосування дисперсії ММТ_{Al} під час процесу дублення впливає на зменшення відносного видовження при навантаженні 9.8 МПа на 11,5–17,4 % та при розриві на 5,2–14,6 % для дослідних зразків порівняно з контролем. Зразки дослідних варіантів оброблення мають нижчий рівень жорсткості та умовний модуль пружності порівняно з контролем, що підтверджує ефективність застосування дисперсії ММТ_{Al}.

Встановлено, що застосування модифікованої дисперсії монтморилоніту під час процесу дублення впливає також на формування гігієнічних властивостей готових шкір (табл. 8). Унаслідок введення модифікованої дисперсії дещо підвищується стійкість до намокання (крім 2 варіанту). Усі зразки мають високий рівень повітропроникності.

Унаслідок аналізу показників якості готових шкір встановлено, що ефективним хромзбережним способом дублення з використанням модифікованих дисперсій монтморилоніту

Таблиця 8 — Гігієнічні властивості натуральних шкір

Показник	Варіант оброблення			
	1 контроль	2	3	4
Намокання, %:				
– через 2 год	182,3	188,6	175,1	169,3
– через 24 год	191,3	191,6	179,8	177,9
Відносна повітропроникність, см ³ /см ² × год	1570	1390	1450	1430

ММТ_{Al} є варіант оброблення 3. При цьому оптимальними витратами хромового дубителя можна вважати 0,75 % Cr₂O₃ та 3,0 % модифікованої дисперсії монтморилоніту в перерахунку на вміст мінералу від маси голини. Застосування модифікованого монтморилоніту ММТ_{Al} суміщено із дубленням основним сульфатом хрому (III) дозволяє отримати шкіри з підвищеним виходом за площею та товщиною, достатнім рівнем структурування, необхідними показниками фізико-механічних властивостей та хімічного складу, зменшеною жорсткістю та підвищеною стійкістю до намокання.

Висновки. Робота присвячена дослідженню закономірностей ефективного застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту у хромзбережному способі дублення шкір. Запропоновано здійснювати модифікацію монтморилоніту сполуками алюмінію та суміщено застосовувати отримані дисперсії із хромовими сполуками під час хромзбережного дублення.

Встановлено, що модифікація дисперсій монтморилоніту сполуками алюмінію з витратами 5,0–7,0 % Al₂O₃ від маси мінералу сприяє отриманню максимально стійких позитивно заряджених дисперсії монтморилоніту. Отримані дисперсії характеризуються стабільним рівнем рН у межах 3,5–4,0, що прогнозовано дозволить ефективно провести процес дублення.

Аналіз температуростійкості желатину свідчить, що використання дисперсій монтморилоніту є ефективним для стабілізації структури білка. Для підвищення рівня температуростійкості колагену дерми в технологічному процесі доцільно

застосовувати модифіковані дисперсії монтморилоніту суміщено з іншими дубильними сполуками.

Проведеними дослідженнями хімічних взаємодій між колагеном дерми та модифікованими дисперсіями монтморилоніту виявлено утворення хімічних зв'язків за участю алюмінію між боковими ланцюгами колагену і гідроксильними групами молекул вже зв'язаних пептидів попередньо хромованого желатину. Сукупність хімічних взаємодій забезпечує утворення водневих, іонних і ковалентних зв'язків, що підвищує ефективність структурування колагену.

Підтверджено, що застосування модифікованого сполуками алюмінію монтморилоніту для дублення голини сприяє ефективному структуруванню дерми та формуванню необхідних показників якості отриманих шкір. Використання модифікованих сполуками алюмінію дисперсій монтморилоніту суміщених із хромовим дубителем дозволяє здійснити хромзбережний спосіб дублення. При цьому оптимальними витратами хромового дубителя можна вважати 0,75 % Cr_2O_3 та 3,0 % модифікованого монтморилоніту від маси голини. За розробленим хромзбережним способом дублення отримано м'яку шкіру з підвищеним виходом за площею, зменшеною жорсткістю, достатньою стійкістю до намокання та підвищеною гідротермічною стійкістю. Водночас зменшуються витрати сполук хрому для дублення та їх вміст у відпрацьованих рідинах орієнтовно на 20 % менше. Зазначене вказує, що застосування модифікованих сполуками алюмінію дисперсій монтморилоніту підвищує ефективність використання хромового дубителя та сприяє заходам екологізації виробництва шкіри.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Zhongkai Z., Guoying L., Bi S. Physicochemical properties of collagen, gelatin and collagen hydrolysate derived from bovine limed split wastes. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2006. Vol. 1(90), P. 23–29.
2. Zhaldak M., Mokrousova O. Stabilization of collagen structure with montmorillonite dispersions, *Baltic Polymer Symposium 2019: Proceedings International Symposium*: Vilnius. 2019. P. 93.
3. Covington T. *Tanning chemistry: The science of leather*: RSC publishing. 2009. 315 p.

4. Ludvik J. Chrome balance in leather processing. United Nations Industrial Development Organization (UNIDO). 2000. 18 p.
5. Zhou J. Release of Chrome in Chrome Tanning and Post Tanning Processes. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. 2012. Vol. 4. № . 96. P. 157–162.
6. Zhao Y. T., Wang X.-C. Chinese developments in chrome-free and low-chrome tanning materials. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. 2007. Vol. 91, P. 246–251.
7. Danylkovych A., Mokrousova O., Zhegotsky A. Improvement of the filling and plasticization processes of forming multifunctional leather materials. Eastern European Journal of Enterprise Technologies. 2016. T. 2 № 6(80), P. 23–31. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.65488>.
8. Min L., Jianzhong M., Bin L., Dangge G., Jing Z. Enhancement of chromium uptake in tanning process of goat garment leather using nanocomposite. Journal of Cleaner Production. 2016. Vol. 133, P. 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.156>.
9. Jean Serge E., Alla J. P., Belibi P. D. B., Mbadcam K. J., Fathima N. Clay/polymer nanocomposites as filler materials for leather. Journal of Cleaner Production Volume. 2019. Vol. 237. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117837>
10. Chen Y., Shi F., Shi B. Nanotechnologies for leather manufacturing: A review. Journal of the American Leather Chemists Association. 2011. Vol. 106. № 8. P. 260–273.
11. Sanchez-Olivares G., Sanchez-Solis A., Calderas F. Sodium montmorillonite effect on the morphology, thermal, flame retardant and mechanical properties of semi-finished leather. Applied Clay Science. 2014. Vol. 102. P. 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.10.007>.
12. Marukhlenko M., Mokrousova O., Okhmat O. New tanning agent with montmorillonite for leather manufacturing. State Phenomena. 2017. Vol. 267. P. 52–57. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.267.52>.
13. Mokrousova O., Danylkovich A., Palamar V. Resources-saving Chromium Tanning of Leather with the Use of Modified Montmorillonite. Revista de chimie. 2015. Vol. 66. № 3. P. 353–357.
14. Brown E. M., Dudley R. L. Approach to a tanning mechanism: Study of the interaction of aluminum sulfate with collagen. Journal of the American Leather Chemists Association. 2005. Vol. 100(10). P. 401–409.
15. Zhaldak M., Mokrousova O. Studying chemical transformations of the modified derma collagen. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2019. Vol. 4. № 6 (100). P. 1–15. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.176006>.
16. Gaidau C. Applicative Chemistry of Tanning Metallic Heterocomplexes Benthane, Science Publishers. 2013. P. 188.
17. Stuart B., Editor D. J. Ando, Biological application of infrared spectroscopy: University of Greenwich. 1997. P. 212.

18. Sarver R. W., Krueger W. C. Protein secondary structure from fourier transform infrared spectroscopy: A data base analysis, *Analytical Biochemistry*. 1991. Vol. 194, P. 89–100. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(91\)90155-M](https://doi.org/10.1016/0003-2697(91)90155-M).

19. Derrick M. R., Dusan S., Landry J. M. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. 1999. P. 236.

20. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. *Технологія і матеріали виробництва шкіри: навч. посіб.* Київ: Фенікс, 2009. 580 с.

21. Данилкович А. Г. *Практикум з хімії та технології шкіри та хутра: навч. посіб.* Київ: Фенікс, 2006. 338 с.

22. Termatee P., Siriphannon P. Effect of preparation method on structure and adsorption capacity of aluminium pillared montmorillonite *Materials research bulletin*. 2013. Vol. 48(11). P. 4856–4866. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.06.066>.

23. ДСТУ 2726-94 (ГОСТ 939-94): *Шкіра для верху взуття. Технічні умови.* [Чинний від 01-01-1996]. Київ: Держспоживстандарт України, 1996. 19 с.